

АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

ІНСТИТУТ ФІЗИКИ

На правах рукопису

УДК 542.65:612.014.423

ВЕДМЕДЕНКО ОЛЕНА КРІЇВНА

ОСОБЛИВОСТІ КРИСТАЛІЗАЦІЇ І ЕЛЕКТРИЧНІ
ВЛАСТИВОСТІ ДЕЯКИХ МІЦЕЛЯРНИХ СТРУКТУР
БІОЛОГІЧНОГО ПОХОДЖЕННЯ.

01.04.07 - фізика твердого тіла

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

КИЇВ - 1992



Робота виконана в Інституті фізики АН України та Луганському медичному Інституті

- Наукові керівники: доктор фізико-математичних наук професор Кутрик М.В.
кандидат технічних наук доцент Кувичка І.М.
- Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук професор Петров Е.Г.
доктор фізико-математичних наук професор Чалий О.В.
- Провідна установа: Симферопільський медичний Інститут кафедра медфізики

Захист відбудеться 28 січня 1993 року о 15 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради К 016.04.01 в Інституті фізики АН України, 252650, МСП, Київ-22, проспект Науки, 46

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Інституту фізики АН України.

Автореферат розіслано "19" *Чуриш* 1992 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Піжонська О.В.



ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ.

Актуальність теми. Експериментально встановлено існування електронної провідності в біологічних макромолекулах /білках, ДНК, желатині/ та більш складних утвореннях – біліпідних мембранах [1]. Проте процеси переносу зарядів в суцільних біологічних структурах /БС/ невивчені в плані їх поведінки як реального об'єкта. Це обмежує інтерпретації фізичних явищ, які наслідуються в біологічних середовищах.

Одержані також дані про механізм кристалізації біоорганічних макромолекулярних утворень /білки, жовч /, але ціле – спрямованих розшуків взаємозв'язків між структурами конденсованої біоречовини і механізмом переносу в ньому зарядів не проводилось. Між тим, незважаючи на різницю в хімічному складі, більшість реальних БС мають амфіфільні та полімерні молекули, утворюючи впорядковані міцелярні комплекси.

Схожість фізико-хімічної будови зумовляє спільність процесів кристалізації та електропровідності в різних міцелярних структурах /МС/ біологічного походження.

Макромолекулярні утворення почутливі до умов, в яких вони знаходяться, і зміна фізико-хімічних параметрів /вміст води, температури, хімічного складу/ істотно позначається на упорядкуванні МС [2], наприклад, на співвідношенні міцелярної та неміцелярної фаз.

Отже актуальність теми обумовлена:

- необхідністю розвитку представлень про фізичні основи механізму кристалізації МС біологічного походження;
- необхідністю вивчення впливу зовнішніх полів на процеси кристалізації та електропровідності з метою виявлення особливостей їх структурно-функціональних властивостей;
- необхідністю виявлення взаємозв'язків між електрофізич-

ними, кристалооптичними властивостями та утворенням біологічних МС для створення нових методів діагностики.

Мета роботи. Метою роботи було дослідження електрофізичних властивостей мицелярних БС в різних фазових станах та виявлення особливостей їх кристалізації. Загальна задача передбачає такі напрямки досліджень:

- дослідження морфо-кінетичного механізму кристалізації мицелярних БС;
- вивчення впливу зовнішнього електричного поля на механізм кристалізації біологічних МС;
- дослідження механізму електропровідності названих речовин в нативному, рідкокристалічному /РК/ і твердому стані;
- вивчення впливу зовнішнього електричного поля на електрофізичні властивості мицелярних БС.

Об'єктами дослідження обрані сироватка крові, жовчі та слина, в яких присутні мицели схожої ліпопротеїдної будови.

Наукова новизна роботи.

1. Показано, що БС і їх розчини, концентрація мицел в яких вища за критичну концентрацію мицелоутворення /КМ/, кристалізуються у вигляді фракталів. При цьому механізм кристалізації зумовлений гетерогенним зародкоутворенням і подальшим ростом фрактала по моделі агрегації мицел, обмеженої їх дифузією.

2. Показано, що в результаті впорядкування ліпопротеїдних мицел під дією зовнішнього електричного поля відбувається фазовий перехід мицелярна рідина → конфокальна ліотропна мезофаза → кристалічні сфероліти. При кристалізації же розбавлених розчинів МС, в яких мицели зруйновані, мезофаза відсутня, а мицелотворні компоненти фракціонуються у вигляді анізотропних кристалів.

3. Встановлено, що кристалізація біологічних МС в зовнішньому електричному полі напруженістю понад 12 кВ/м дозволяє створити в них електретний стан, який обумовлений виникненням "замороженого" гетерозаряду.

4. При дослідженні впливу зовнішнього електричного поля на електрофізичні властивості МС встановлено, що зразки, які закристалізовані в полі, володіють різко-несиметричною вольт-амперною характеристикою /ВАХ/, типовою для бар'єрних структур. Бар'єр структури метал-МС-метал зумовлений градієнтом поля в середині препарата.

5. Кількісні дослідження температурних, кінетичних, частотних і полевих залежностей електропровідності, а також рухливості носіїв заряду в сироватці крові та жовчі дозволили зробити висновок про те, що механізм темної провідності МС в рідкому і РК станах змінюється електронним в твердому стані.

6. Встановлено, що різке короткочасне збільшення питомої електричної провідності МС при фазовому переході міцелярна рідина → ліотропний РК зумовлено термодіелектричним струмом; при переході мезофаза → твердий кристал - спільною дією термодіелектричного і поляризаційного струмів.

7. Показано, що рекомбінація фотоносіїв в твердих МС зумовлена подоланням нерівноважними зарядами набору потенціальних бар'єрів перед центрами рекомбінації.

Практична цінність роботи.

Одержані в роботі результати і висновки, витікаючи з досліджень механізмів кристалізації і електропровідності МС біологічного походження дозволили: розробити методику визначення величини ІСММ в МС по фрактальної розмірності кристалів, що утворюються; запропонувати методику створення біоорганічних

електретів, заснованому на кристалізації МС в зовнішньому електричному полі визначеної напруженості; розробити новий метод виявлення аномально високого вмісту ліпопротеїдів в МС, заснований на вивченні їх електричних властивостей і особливостей кристалізації, що може бути використано для діагностиці ішемічного захворювання серця; розробити новий метод та пристрій для визначення поверхнього натягу, заснований на лиміруванні електричних параметрів оригінального блока капілярів.

Положення, які захищаються.

1. Основний механізм кристалізації МС біологічного походження - флуктуаційно-зародковий. Включає такі етапи: розшарування міцелярної і неміцелярної фаз БС, гетерогенне зародкоутворення і ріст фрактала по моделі агрегації міцел, обмеженої їх дифузії.

2. Кристалізація МС в зовнішньому електричному полі у вигляді анізотропних сферолітів обумовлена впорядкуванням ліпопротеїдних міцел і фазовими переходами міцелярний розчин → конфокальна ліотропна мезофаза → твердий кристал.

3. Зразки МС, закристалізовані в зовнішньому електричному полі напруженістю понад 12 кВ/м, стають електретами. Механізм утворення "замороженого" гетерозаряду визначається дипольною орієнтацією ліпопротеїдних міцел і макроскопічним зменшенням вільних іонів.

4. У зв'язку з наявністю міцелярних комплексів в сироватці і крові і жовчі, механізм їх електропровідності в рідкому стані - іоний /по Френкелю для низькомолекулярних іонів та по Стоксу для міцел/; в рідкокристалічному стані - перескоковий, іоний; в твердому стані - електроний /перколяційний при температурах 293-307 К і тунельний при температурах 307-333 К/.

5.Різке збільшення електропровідності МС при фазовому переході рідина→мезофаза обумовлено термодіелектричним ефектом при переході мезофаза→твердий кристал - утворенням "замороженого" гетерозаряду і термодіелектричним ефектом.

6.Рекомбінація нерівноважних носіїв в fotocутливих міцелярних ЕС зумовлена подоланням зарядами набору різних по висоті рекомбінаційних бар'єрів.

Вірогідність результатів роботи зумовлена: застосуванням апробірованих методик вимірювання електричних і кристалофізичних величин; повторністю результатів експериментів; чітким розподілом електронної і іонної складових струму; контролем впливу зовнішніх дій; застосуванням методик, які виключають зміну структури речовини за час вимірювання.

Апробація роботи і публікації.

Матеріали роботи доповідались і обговорювались на: I республіканській конференції "Фізика-медицині" /Луганськ, 1990 р/ на наукових семінарах відділу молекулярної фотоелектроніки ІФАНі України. Результати досліджень викладені в публікаціях, список яких приведений в кінці автореферату.

Дисертація складається із вступу, п'яти глав, заключення списку літератури і прикладення.

Перша глава наведе собою огляд літератури по темі дисертації. У ній розглядаються основи ліотропного мезоморфізму органічних речовин. Описані сучасні методики дослідження структури ЕС, фазові діаграми і фазові переходи в системах амфіфіл-вода; полімер-амфіфіл-вода в зв'язку з тим, що вони грають значну роль в існуванні ліотропних мезофаз.

Доводяться сьогочасні відомості з фрактальної геометрії та кристалізації ряду МС у вигляді фракталів. Відзначено, що

фрактальна кристалізація реальних МС біологічного походження вивчена недостатньо. Узагальнені дані про процеси переносу зарядів в біоречовинах. Підкреслено, що процеси кристалізації МС вивчалися у відриві від їх електричних властивостей і не було цілеспрямованих досліджень питання впливу зовнішніх полів на процеси провідності та кристалізації. На основі проведеного аналізу сформульовані цілі і задачі дослідження.

В другій главі описана методика експерименту, проведена оцінка похибок вимірювання. Показано, що відносна похибка вимірювань рухливості не перевищує 10 %; провідності, струму – 6-7 %. Електропровідність МС вимірювалась мостовим методом, рухливість носіїв струму – по двох методиках: методу зворотнього поля і фотозбудження носіїв. З метою забезпечення вірогідності результатів провідність і рухливість визначались для тих самих зразків. При вивченні фоточутливості та ВАХ використовувались імпульсні методики.

Кристалізаційні дослідження проводились за допомогою поляризаційного мікроскопу МІН-10. Фрактальна розмірність і тонка структура кристалів вивчалися за методикою кліткової розмірності [3] за допомогою одержання мікрофотографій різного масштабу.

В третій главі наведені результати поляризаційно-оптичних досліджень закристалізованих МС і їх розчинів, проведено обговорення експериментальних результатів.

Вивчена радіальна кристалізація сироватки крові, слини, жовчі на твердій підложці, а також вплив розчинника на кристалізацію МС. Показано, що, починаючи з деякої концентрації МС в розчині, яка збігається з КССМ, кристалізація відбувається у вигляді фрактальних структур. Фрактальна розмірність кристалів d_f змінюється від 1,7 до 1,9 при зміні концентрації від КССМ

до суцільної МС. При тому у випадку затвердження солевих розчинів в центрі фракталу знаходиться солевий кристал з ознаками дислокаційного росту, при конденсації водних розчинів його немає. На підставі цих даних зроблено висновок про те, що в солевих розчинах МС механізм кристалізації змішаний і обумовлений дислокаційним ростом солевого кристалу і розшаруванням солевої та органічної компонент; при конденсації водних розчинів реалізується флукуаційно-зародковий механізм кристалізації, який містить два етапи: гетерогенне зародкоутворення, де роль зародка грають міцели, і ріст фракталу по моделі агрегації міцел, обмеженої їх дифузійсю. В реальних середовищах, де вміст солей високий, ці два механізми сполучені. Запропонована методика визначення КСМ, яка полягає в готуванні розчинів МС різної концентрації та визначенні фрактальної розмірності кристалів.

У главі аналізується вплив зовнішнього електричного поля на кристалізацію МС. Виявлено, що при конденсації суцільних ЕС в зовнішньому електричному полі виникає декілька фракцій анізотропних кристалів. При тому фракція ліпопротеїдів подає собі область ліотропного впорядкування з текстурою конфокальних доменів, що перейшли при кристалізації в сфероліти. Число і склад фракцій залежить від концентрації МС в розчині. При концентраціях менших за КСМ, коли міцели ліпопротеїдів зруйновані, ліотропна мезофаза відсутня. На підставі цих даних зроблений висновок про те, що поява сферолітів обумовлена електрофоретичним розподілом і впорядкуванням міцел ліпопротеїдів у полі. При кристалізації в полі МС з іншою будовою міцел текстура мезофази відрізняється від конфокальної, сфероліти не виникають. Через те утворення сферолітів може служити експериментальним підтвердженням ліпопротеїдної будови міцел.

Підкреслено, що полікристалічність МС у твердому стані в ба- гатьо визначає їх електрофізичні властивості.

У четвертій главі доведені результати електрофізичних до- сліджень і проведено їх обговорення.

Вивчені температурні залежності електропровідності МС на прикладі сироватки крові і жовчі в рідкому, мезоморфному та твердому стані. Показано, що в усіх випадках ця залежність має активаційний характер з двома рівнями енергії активації про- відності: ΔE_{G1} при температурах 293–307 К і ΔE_{G2} – при 307–333 К. В рідкому і рідкокристалічному станах ΔE_{G1} і ΔE_{G2} відріз- няються на 0,03+0,08 еВ. В твердому стані $\Delta E_{G1}=0,67$ еВ для си- роватки і 0,75 еВ для жовчі; ΔE_{G2} для обох МС близька до 0,10 еВ. Виявлено, що при переході від мезоморфного стану до криста- лічного відбувається різка зміна по величині показника ступе- ня в залежності стаціонарного струму скрізь зразок Іст від йо- го товщини. $I_{ст}=I/d$ в рідкому та РК стані і $I_{ст}=I/d^2$ в твер- дому. Це говорить про зміну механізмів провідності в РК і твер- дому станах /в рідкому та мезоморфному – іоний, в кристалічно му – електроний/. При вивченні температурних залежностей дрей- фової рухливості носіїв струму M_d в МС встановлено, що ве- личина M_d в твердих препаратах низька: $2+4 \cdot 10^{-3}$ см²/В.с. В усіх фазових станах спостерігається експоненціальна залежність M_d від температури з двома рівнями енергії активації ΔE_M , близькими по значенню відповідним рівням провідності. Близ- кість величин ΔE_M до значень ΔE_G каже про те, що темпера- турні зміни додаткової провідності міцеллярних ЕС визначаються, взагалі, характером поведінки рухливості, а концентрація носі- їв струму змінюється незначно. Низька рухливість і експоненцій- на залежність її від температури дозволяють виключити зоний механізм електропровідності в твердих сироватці та жовчі. Для

остаточного вибору механізму провідності в рідкому і РК ста-
нах МС необхідно розраховувати час перескоку іона τ_0 . Величина
 τ_0 оцінювалась по залежності [4]

$$M = C_1 \cdot \exp(-\Delta E_M / kT)$$

де $C_1 = \frac{q \delta^2 \nu}{6 k T}$; $\tau_0 = 1/\nu$; δ - середня довжина вільного
пробігу іону $/2 \cdot 10^{-9}$ м/.

У рідких зразках МС спостерігалось два значення M_d : M_1 -
для легких і рухливих іонів та M_2 - для масивних часток. Час τ_0 ,
що знайдений для рухливості M_1 біля 10^{-11} с/ корелює з харак-
теристичним часом, при якому структуру рідини можна вважати
незмінною. Аналогічні часи спостерігаються для РК стану. Для зна-
чень M_2 в рідкому стані одержуються занижені часи $\tau_0 / 10^{-8}$ с/
Зі зміною температури добуток $M_1 \cdot \eta$ і $M_{PK} \cdot \eta$ - константа,
 $M_2 \eta \neq const$, де η - в'язкість МС, тобто правило Вальдена ви-
конується для масивних часток і не виконується для легких. Ви-
ходячи з цих даних, зроблений висновок про те, що в рідкому
стані МС мають змішаний іоний механізм провідності: перескоко-
вий по Френкелю для вільних іонів і по Стоксу для заряджених
масивних міцел. У мезоморфному стані електропровідність іона,
перескокова. Низькі значення M_d в твердому стані МС характе-
рні для полікристалічних систем, які складаються із провідних
ділянок і діелектричних прошарок між ними, що корелює з дани-
м 3 глави.

ВАХ закристалізованих МС при температурах нижче за 307 К
омічна в малих полях $/ \leq 300$ В/см/. Починаючи з 300-400 В/см
спостерігається залежність $\sigma = \sigma_0 \exp(\beta \cdot E^{1/2})$, де $\beta = 0,05 + 0,07$
(см/В) $^{1/2}$. У цій ділянці помітні релаксаційні процеси встанов-
лення струму /часи порядку 10-15 хвилин/. Необхідно відзначити
що релаксація, яка спадає, зберігається і в змінливих полях .
Цей факт можна пояснити полікристалічністю будови речовини і

зміною висоти межкристалічних бар'єрів під дією поля. В зразках, які витримані при температурі понад 307 К, або підлягли освітленню, величина електропровідності та кут нахилу нелінійної частини графіку β , а також релаксаційні процеси зменшуються. Описані особливості ВАХ при низьких температурах не можуть бути пояснені тунельною провідністю і механізмом Пула-Френкеля, оскільки у рамках цих моделей нез'ясовна значна енергія активації та залежність коефіцієнту β від термообробки. Крім того, у випадку ефекта Пула-Френкеля енергія ΔE_G мусить змінюватися лінійно з \sqrt{U} , тоді як на практиці спостерігається залежність $\Delta E_G \sim U$, що справедливо для стрибкового механізму переносу зарядів. Проте ВАХ в перескоковій моделі мусить бути експоненційною, що не погоджується з експериментом.

Таким чином, процес переносу зарядів в конденсованих МС зумовлений подоланням енергетичних бар'єрів, але відрізняється від перескокового. ВАХ виду $b = b_0 \cdot \exp(\beta \sqrt{E})$ справедлива для нелінійного перколяційного механізму переносу зарядів крізь випадково розкинуті по висоті межкристалічні бар'єри. Основною умовою застосування цієї моделі видається велика амплітуда розкиду бар'єрів [5]. Експериментальні дані дозволяють оцінити цю величину, яка мусить перевищувати kT : $V_0 \gg kT$. V_0 оцінювалась по нерівності $V_0 \gg \beta \cdot E^{1/2}$, впливаючої із співвідношення $b(E) \sim \exp(\beta \cdot E^{1/2})$. Верхня і нижня межі E визначались експериментально по останім полям нелінійної частини ВАХ: $V_0 \gg \left(\frac{E_{max}}{E_{min}} \right)^{1/2}$ і склали для сироватки $6 \cdot 10^2$ В/см і $3 \cdot 10^4$ В/см. З цих розрахунків $V_0 = 0,35 \pm 0,50$ для різних МС при температурах 293-307 К і $0,03 \pm 0,05$ еВ при більш високих температурах.

Таким чином головна умова застосування теорії протікання до опису процесів переносу у мицелярних ЕС виконано тільки при низьких температурах і не задовільняється при високих.

Низькі значення ΔE_G при температурах більш 307 К дозволяють припустити наявність тунельного механізму струмопереносу в цьому інтервалі. Підтвердженням даного припущення може служити здійсненість закону компенсації. Експеримент показав симбатність зміни предекспоненційного множника в залежності $b = b_0 \cdot \exp(\Delta E_G/kT)$ і величини ΔE_G при температурах 307-333 К та відсутність симбатності при низьких температурах.

Низька енергія активації провідності при високих температурах, малий розкид бар'єрів по висоті, здійсненість закону компенсації $b_0 \sim \Delta E_G$ і залежність величини M_d від матеріалу розчинника кажуть про те, що в цьому інтервалі матеріал і величина бар'єрів між добре провідними ділянками чинять суттєвий вплив на характер провідності, що справедливо для тунельної моделі. Диференціювати перколяційну і тунельну моделі провідності можна також по вигляду частотної залежності провідності. Крім того функція $b = f(\omega)$ дає інформацію про структуру речовини. Спостерігасмий нелінійний ріст електропровідності МС з частістю $b \sim \omega^{0,6+0,7}$ при низьких температурах каже про обмеженість руху зарядів бар'єрами різноманітної форми і локалізації, що характерно для перколяційної моделі. При високих температурах $b \sim \omega$, що справедливо для тунельного механізму. Рівність предекспоненти b_0 і величини b_ω , вимірювана на високій частоті в ділянці насичення функції $b(\omega)$, показує на сильну просторову неоднорідність структури твердих МС пов'язану з варіаціями розміру і форми мікрокристалів, випадковою орієнтацією граней в місцях стику. Таким чином, механізм переносу зарядів у твердих МС може бути несуперечно описаний перколяційним механізмом провідності при температурах 293-307 К і тунельним при температурах понад 307 К. Зміна перколяційного струмопереносу тунельним зумовлена, певно, тим, що в МС знаходиться велика кількість вільних радикалів, в

яких є по неспареному електрону на сусідніх молекулах. Тому, починає з певної температури, теплова енергія, яка передається носієм, стає достатньою для тунельного просочування його скрізь потенціальний бар'єр.

Для фоточутливих МС в твердому стані показано, що процес зворотний, величина фотоструму I_{ϕ} лежить в межах $2 \cdot 10^{-3} + I \cdot 10^{-7}$ А при накладенні на зразок поля напруженості 1,7 кВ/см і величина спадаючої енергії порядку 6 мВт/см². При тому $\sigma_{\phi} / \sigma_{темн} > 10$. Спад фотоструму спочатку неекспоненційний $I/I_{\phi} = \ln t + B$ /часи порядку 10^{-5} с/, потім переходить в експоненційний з характеристичним часом $10^{-4} \dots 10^{-7}$ с. На кривій залежності максимального фотовідгуку від прикладеної напруги настає насичення, відповідає збиранню нерівноважних носіїв на тиловому електроді. Кінетика спаду фотоструму визначається процесами термічного визволення зарядів з неглибоких пасток та непрямої рекомбінації. Неекспоненційний початковий спад фотопровідності каже про те, що при рекомбінації нерівноважні носії подолають не один енергетичний бар'єр, а цілий ряд різних по висоті рекомбінаційних бар'єрів. При тому першими рекомбінують заряди, відділені від центру рекомбінації мінімальними потенціальними бар'єрами. Фотовідгук при освітленні аноду вже в омичній області в 4-5 разів більше, ніж при освітленні катода, що свідчить про монополярну фотопровідність з переваженням електронів.

П'ята глава присвячена вивченню впливу фазових переходів на електропровідність міцелярних ВС. Дослідження кажуть про те, що в закристалізованих під дією електричного поля зразках МС утворюється "заморожений" гетерозаряд, поляризація якого має знак, протилежний знаку електродів.

Утворений електрет характеризується залишковою різністю

потенціалів $U_{\text{ост}}$, що виявляється при напруженностях поляризувального поля $E > 1,2$ кВ/см. В неміцелярних БС електретний ефект виявити не вдалося. У процесі кристалізації спостерігається 2 різких збільшення струму: при фазовому переході міцелярна рідина — ліотропний рідкий кристал і при переході РК — твердий кристал. Ефективна густина поверхнього заряду $b_{\text{эф}}$, яка вимірювана по методу рухливого електрода складала від $2 \cdot 10^{-3}$ до $9 \cdot 10^8$ Кл/см². Час життя електретних МС коливається від 5 до 25 діб при нормальній вологості. При нагріванні $\epsilon_{\text{ж}}$ зменшується і по-являється термостимульований струм деполізації $I_{\text{дп}}$, його напрямок протилежний напрямку зовнішнього поля. Виходить, при зворотньому процесі, поляризації, I збігається по напрямку зі струмом в ланцюгу і може давати піки провідності.

Наявність "замороженого" гетерозаряду каже про те, що виникнення електретного стану в МС обумовлено дипольною орієнтацією власних, а не інжектованих зарядів. Переміщення по полю вільних іонів відбувається швидше, ніж переорієнтація масивних міцел.

На підставі цих даних зроблений висновок про те, що електретний стан в МС обумовлен дипольною орієнтацією ліпопротеїдних міцел і зменшенням вільних іонів, а накопичення заряду виникає спочатку на поверхні розділу МС — електрод, потім у середині речовини. Вплив температури на стабільність електрета зумовлена її впливом на швидкість зміни зарядів.

До піків провідності може приводити ще одне об'ємне явище — термодіелектричний ефект, котрий безпосередньо пов'язаний з фазовими перетвореннями в речовині. Термодіелектричний струм $I_{\text{тд}}$, який вимірний при фазових переходах складає $2 \cdot 10^{-9}$ А при переході рідина — РК /що збігається з відповідним значенням піка провідності/ і $5 \cdot 10^{-9}$ А при переході РК — твердий кри-

стал /що менше відповідного піка/. Напрямок $I_{\text{тд}}$ збігається з зовнішньою напругою. Виходячи з цього, зроблений висновок про те, що лік при фазовому переході рідина \rightarrow мезофаза обумовлений термодіелектричним ефектом, при переході РК \rightarrow твердий кристал - спільною дією струму поляризації при "замороженні" гетерозаряду і термодіелектричного струму.

У главі вивчені також ВАХ МС, закристалізованих в полі напруженість понад 1,2 кВ/см. Темнова ВАХ зразків різко не симетрична. Її анодна гілка описується залежністю $I \sim \exp U$. В замкнутому напрямку характеристика також нелінійна, але нелінійність слабка і починається в сильніших полях. Нелінійною є також залежність струму від товщини зразка. Ці дані кажуть про утворення бар'єрної випрямляючої структури в комірниці. Коefіцієнт випрямлення не перевищує 18-25 при незадовільному відтворенні характеристик. З ростом напруженості поля, при котрому проводилась кристалізація, коefіцієнт випрямлення кілька збільшується. Величина фотовідгуку в таких зразках не залежить від полярності освітленого електроду. Цей факт, а також те, що ефект не залежить від матеріалу електродів, дозволяє зробити висновок, що бар'єрна структура утворюється в об'ємі зразка. Відзначено, що подібна вентильна провідність у мембранах пов'язана з притягненням ефекту поля. Однак у цьому випадку матеріал повинен володіти високою рухливістю зарядів і широким забороненою зоною, що не погоджується з експериментом. Залежність $I \sim \exp U$ не відповідає інжекційним струмам. Виходить, вентильна провідність в структурах, що досліджуються, пов'язана з просторовим зарядом, який індукований градієнтом поля усередині зразка в результаті впорядкованого розташування структурних поляризованих одиниць.

У додатку наведена схема малогабаритного термостату оригінальної конструкції, що був застосований в експериментах. Описаний запропонований метод діагностики ішемічного захворювання серця, заснований на комплексному вивченні кристалооптичних і електричних властивостей МС досліджуваних хворих. Наводяться дані вивчення взаємозв'язку електрокінетичних явищ і міжфазових взаємодій на відкритій поверхні та їх вплив на кристалізацію.

У висновку сформульовані основні напрямки і істотні результати проведених досліджень.

Основні результати і висновки.

1. В результаті поляризаційно-оптичних досліджень встановлено, що величина концентрації мицелярних БС у водному розчині, при якій починається фрактальна кристалізація, збігається з КСМ. Показано, що механізм фрактального росту в МС обумовлений гетерогеним зародкоутворенням з огляду на те, що іде розшарування мицелярної і неміцелярної фаз і далі фрактал росте по моделі агрегації мицел, обмеженої їх дифузією. Розроблений метод визначення КСМ, оснований на розрахуванні фрактальної розмірності кристалів, що утворюються при конденсації водних розчинів МС.

2. Вивчений вплив зовнішнього електричного поля на кристалізацію МС і їх розчинів. Встановлено, в результаті електрофоретичного розділу і впорядкування компонентів МС виникає їх фракціонування та кристалізація у вигляді анізотропних кристалів. Ліпопротеїдна фракція зазнає фазовий перехід мицелярний розчин → конфокальна ліотропна мезофаза → кристалічні сфероліти.

3. Показано, що механізм утворення "замороженого" гетерозаряду в твердих зразках МС обумовлений дипольною орієнтацією

ліпопротеїдів та макроскопічним змінням вільних іонів у зовнішньому полі.

4. Встановлено, що МС, закристалізовані в зовнішньому полі мають різко-несиметричну ВАХ, характерну для бар'єрних структур. Показано, що бар'єр утворюється в об'ємі зразка, а несиметричність ВАХ обумовлена градієнтом поля у зразку в результаті впорядкованого розташування полярних структурних одиниць.

5. Експериментально доведено, що темновий перенос зарядів у рідких МС визначається стрибковою моделлю Френкеля для низькомолекулярних іонів і моделлю Стокса для міцел; темнова електропровідність у мезоморфному стані зумовлена перескоковим механізмом руху іонів; у твердому стані переважає електронна провідність з нелінійним механізмом переносу зарядів при низьких температурах і тунельним при високих.

6. Показано, що пік електропровідності при фазовому переході міцелярний розчин → РК в МС обумовлений термодіелектричним струмом; при переході мезофаза → твердий кристал — спільно діє термодіелектричного і поляризаційного струмів.

7. Температурна залежність електропровідності МС, а також механізм їх кристалізації відрізняються при концентрації міцелотворюючих речовин вище і нижче КММ.

8. Для фоточутливих МС в твердому стані показано, що рекомбінація фотоносіїв визначається подоланням нерівноважними зарядами набору рекомбінаційних бар'єрів, які характеризуються випадковим розкидом по висоті. При тому першими рекомбінують носії, відділені від центру рекомбінації найменшими енергетичними бар'єрами.

Цитована література.

І. Петров Э. Г. Физика переноса зарядов в биологических системах.

- Киев:Наукова думка, 1984.-364 с., ил.
- 2.Финейн Д. Биологические ультраструктуры.-М.:Мир, 1970.-325 с.
- 3.Федер Е. Фракталы:Пер.с англ.-М.:Мир, 1991.-254 с.,ил.
- 4.Френкель Я.И.Кинетическая теория жидкостей.-М.-Л.:АН СССР , 1945.
- 5.Винников А.Я., Мешков А.М., Савушкин В.Н.Теория нелинейной перколяционной проводимости неупорядоченной полупроводниковой системы с межкусталлическими барьерами//ЖТТ.-т.24 , вып.5.-1982.-с.13-1359.

Список опубликованных работ по темі дисертації.

- 1.Ведмеденко Е.Ю.,Кувичка И.Н.,Курик М.В.Влияние электрического поля на кристаллизацию жидких упорядоченных биологических структур//Письма в ЖТФ.-1991.-т.17, вып.1.-с.48-50.
- 2.Ведмеденко Е.Ю.,Кувичка И.Н., Курик М.В.Взаимосвязь мицеллярности биосред и их фрактальной кристаллизации//Письма в ЖТФ.-1992.-т.18, вып.5.-с.227-229.
- 3.Ведмеденко Е.Ю.,Лебедь А.Н.Термостат с малогабаритной камерой для проведения кристаллизации биологических сред//Лабораторное дело.-1991.-№6.-с.57-58.
- 4.Ведмеденко Е.Ю.,Кувичка И.Н.Некоторые физические свойства упорядоченных биологических структур при их кристаллизации в электрическом поле//Физика-медицине:Тез.докл. I Респ.науч. конф.25-29 апреля 1990 г.-Ворошиловград,1990.-с.138-139.
- 5.Ведмеденко Е.Ю.Электрофизические и кристаллографические методы исследования мицеллярных биологических структур.-Там же.-с.7-8.
- 6.Ведмеденко Е.Ю.,Кувичка И.Н.,Комнатная Л.И.,Тимохина О.И. Возможности изучения биохимических процессов физическими методами в медицинской практике.-Там же.-с.259-260.
- 7.Ведмеденко Е.Ю.,Курик М.В., Кувичка И.Н.Электропроводность

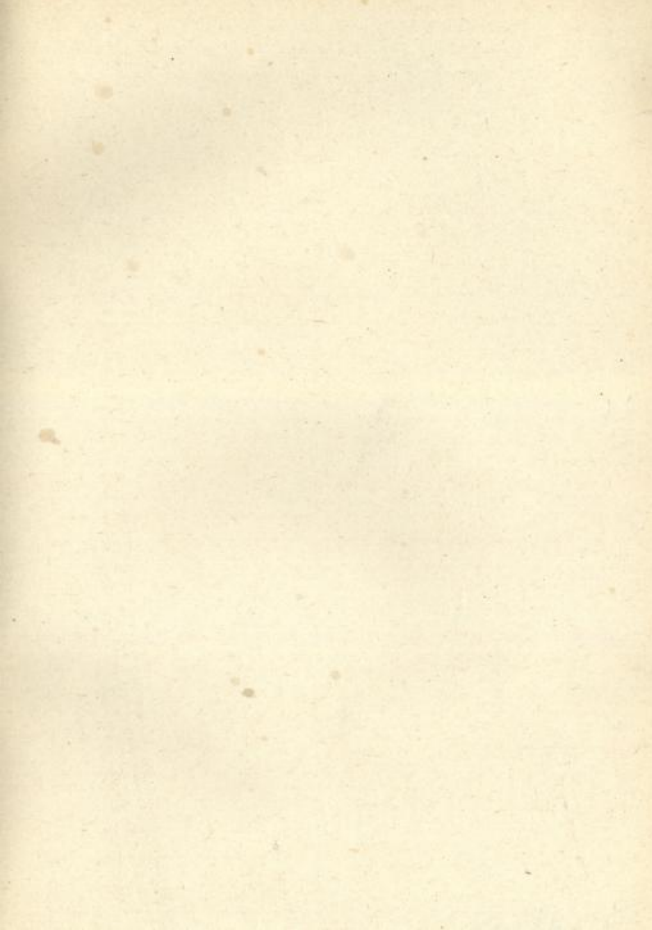
- сыворотки крови и ее диагностическое значение//Влияние факто -
ров внешней среды на реактивность организма:Тез.докл.рег.
конф. в 2х томах.-Киев-Ворошиловград, 1990, т.2-с.89-90.
- 8.Ведмеденко Е.Д., Куряк М.В., Кувичка И.Н., Комнатная Л.И.
Некоторые вопросы диагностики сердечно-сосудистых заболева-
ний человека на основе изучения электропроводности сыворот-
ки крови.-Там же.-т.2.-с.90-91.
- 9.Ведмеденко Е.Д.Исследование сыворотки крови больных ИВС экс-
пресс-методом кристаллизации в электрическом поле//Влияние
промышленных загрязнений на состояние организма.Труды инсти-
тута.Минздрав Украины, Луганский мединститут.-1991.-с.14-15.
- 10.Ведмеденко Е.Д.Электрические свойства сыворотки крови чело-
века в норме и при патологии//УІ конф.молодых ученых ВМИ:
Тез.докл.-Ворошиловград,1989.-с.5.
- 11.Патент 250503 СНГ, МКИ³G 01 N 5/05.Способ определения поверх-
ностного натяжения и устройство для его реализации/Ведмеден-
ко Е.Д.,Гаврищенко Д.В./.-4 с., ил.
- 12.Патент 25055 СНГ, МКИ³G 01 N 5/05.Способ определения повер-
хностного натяжения и устройство для его реализации/Ведме-
денко Е.Д., Гаврищенко Д.В./-5 с., ил.

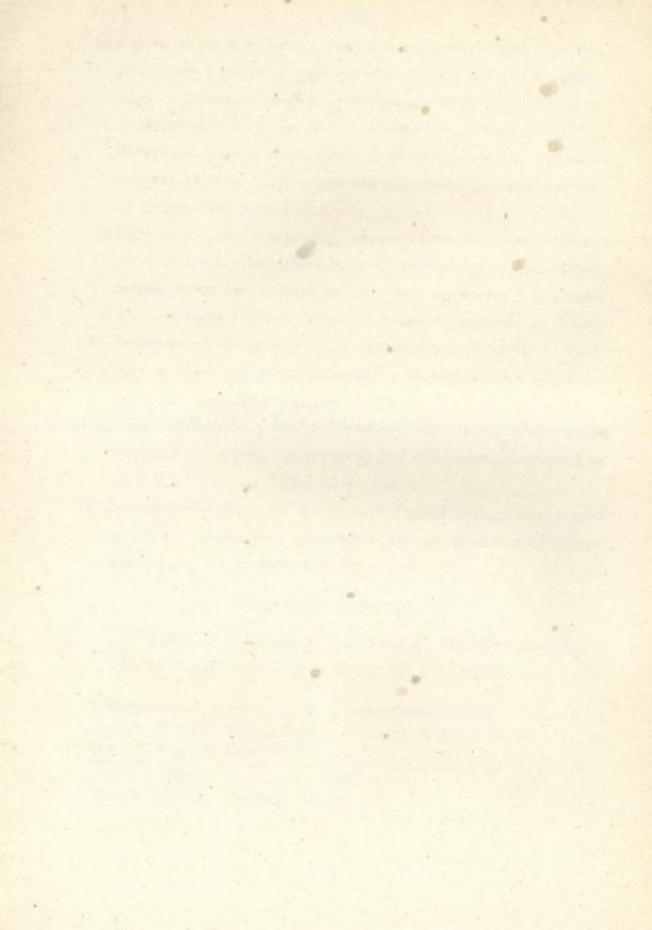
ВЕДМЕДЕНКО ОЛЕНА КРИВНА

ОСОБЛИВОСТІ КРИСТАЛІЗАЦІЇ І ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
ДЕЯКИХ МІЦЕЛЯРНИХ СТРУКТУР БІОЛОГІЧНОГО ПОХОДЖЕННЯ

Підписано до друку 16.12.92 р.Формат паперу 60x84/16.Папір оф-
сетний 72 гр/м².Офсетний друк.Ум.-друк.арк.1,3.Вид арк.1,0.Ти-
раж 100.Зам.235.Безкоштовно.

Інститут фізики АН України, ВНТІ.
252028 Київ-28, проспект Науки, 46.





1169605

БЕЗКОШТОВНО

АВ 26.460