

Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского
Серия «Биология, химия». Том 18 (57). 2005 г. № 1. С. 22-39.

УДК 577.1

СВЕРХ-СЛАБОЕ СВЕЧЕНИЕ ВЛАЖНОГО ВОЗДУХА, ИНДУЦИРОВАННОЕ УФ-ФОТОНАМИ СВЕРХ-НИЗКОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ

Воейков В.Л., Чалкин С.Ф., Нилов С.Н.

В ходе исследований собственного излучения различных биологических и других объектов сверх-низкой интенсивности с использованием высокочувствительных фотоэлектронных умножителей, мы в ряде случаев наблюдали, что значения темнового тока ФЭУ на одном и том же приборе, находящемся в первом приближении в одних и тех же физических условиях, могут меняться от одного дня к другому на десятки и сотни процентов. Попытки выявить причины этой нестабильности привели нас к выводу, что одним из факторов, который может оказывать влияние на значения темнового тока является влажность воздуха окружающей среды. В некоторые дни с повышенной влажностью атмосферы высокие значения темнового тока наблюдались значительно чаще, чем в более сухие дни. Удовлетворительного объяснения этой зависимости мы в тот период дать не смогли.

С другой стороны, при исследовании сверх-слабого свечения, сопровождающего протекание амино-карбонильной реакции в водном растворе метилглиоксали и глицина, при котором развивается автоколебательный режим излучения, продолжающийся в течение многих часов [1], мы обнаружили, что характер излучения (регулярность волн люминесценции, их периодичность) зависит от того, включен или выключен фотоумножитель, регистрирующий излучение [2]. Это указывало на возможность возникновения обратной связи между ФЭУ и объектом, излучение которого регистрируется этим ФЭУ. Удовлетворительного объяснения механизму возникновения такой обратной связи в тот момент времени нам предложить не удалось.

Возможность понимания, каким образом ФЭУ может реагировать на состояние воздуха, с которым контактирует его входное окно, а также причин возникновения обратной связи между ФЭУ и объектом, излучение которого он регистрирует, появилась при изучении особенностей работы нового сконструированного нами детектора одиночных фотонов. Этот детектор оснащен двумя фотоумножителями, окна которых обращены друг к другу и смотрят в камеру, состав воздуха в которой может контролироваться. В известных приборах, оснащенных двумя ФЭУ и предназначенных для регистрации вспышек излучения из объекта (например, в жидкостных сцинтилляционных счетчиках радиоактивности), подбирают ФЭУ, максимально близкие по своим характеристикам. Новый прибор, названный нами «Биотокс 7с» [3], оснащен двумя разными ФЭУ. Один из них чувствителен лишь к

СВЕРХ-СЛАБОЕ СВЕЧЕНИЕ ВЛАЖНОГО ВОЗДУХА, ИНДУЦИРОВАННОЕ УФ-ФОТОНАМИ СВЕРХ-НИЗКОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ

видимой области спектра (Вид-ФЭУ), другой, так называемый «солнце-слепой», регистрирует фотоны только в ультрафиолетовой и вакуумной УФ-области спектра (УФ-ФЭУ). При испытаниях этого прибора было обнаружено, что при включении УФ-ФЭУ и только при наличии оптического контакта между двумя ФЭУ интенсивность счета фотонов Вид-ФЭУ возрастает, причем интенсивность роста зависит от влажности воздуха в помещении. Помимо этого выяснилось, что и при отсутствии оптического контакта между двумя ФЭУ показания УФ-ФЭУ существенно возрастают, если в камеру помещена вода в открытом для испарения сосуде.

Целью настоящей работы было выяснение природы нового явления – влияния ФЭУ, чувствительного только в ультрафиолетовой области спектра на показания ФЭУ, чувствительного к фотонам в видимой области спектра. Было обнаружено, что это влияние является не прямым, а опосредовано парами воды в воздухе, заполняющем пространство между двумя ФЭУ, в которых развивается разветвлено-цепной зависимый от кислорода процесс с высоким квантовым выходом.

Материалы и методы.

Блок-схема прибора «Биотокс 7с» представлена на рис. 1. Прибор оснащен двумя фотоэлектронными умножителями – ФЭУ-101, обладающим максимальной чувствительностью в области 380-490 нм и практически нечувствительным к фотонам с $\lambda < 300$ нм и ФЭУ-142, предназначенным для исследований в вакуумной ультрафиолетовой (до $\lambda = 112$ нм) и ультрафиолетовой областях спектра. Относительная спектральная чувствительность ФЭУ-142 к фотонам с $\lambda \geq 400$ нм менее 0,1%. Максимальная чувствительность (~10%) этого ФЭУ лежит в диапазоне 200-250 нм. Окна ФЭУ направлены друг на друга и расположены на расстоянии 5 см. Окно ФЭУ-101 выполнено из стекла (пропускание $\lambda > 320$ нм), а ФЭУ-142 – из MgF₂ (пропускание $\lambda > 110$ нм). Диаметр окон обоих ФЭУ равен 1 см. Рабочее напряжение на ФЭУ-142 составляло 1700 в (допустимое напряжение – до 1700 в), а на ФЭУ-101 – 800 в (допустимое напряжение – до 880 в). Фотокатоды обоих ФЭУ заземлены.

Камера для образцов представляет собой выполненную из дюралиюминия цилиндрическую гильзу с двумя отверстиями на противоположных стенках. В режиме регистрации излучения от образца, помещенного во внутреннюю полость гильзы, она повернута отверстиями к окнам ФЭУ; для смены образца гильзу поворачивают на 90° так, что окна ФЭУ закрываются сплошной стенкой гильзы для предотвращения их засветки. Поворот гильзы осуществляется светонепроницаемой крышкой, закрывающей камеру для образцов.

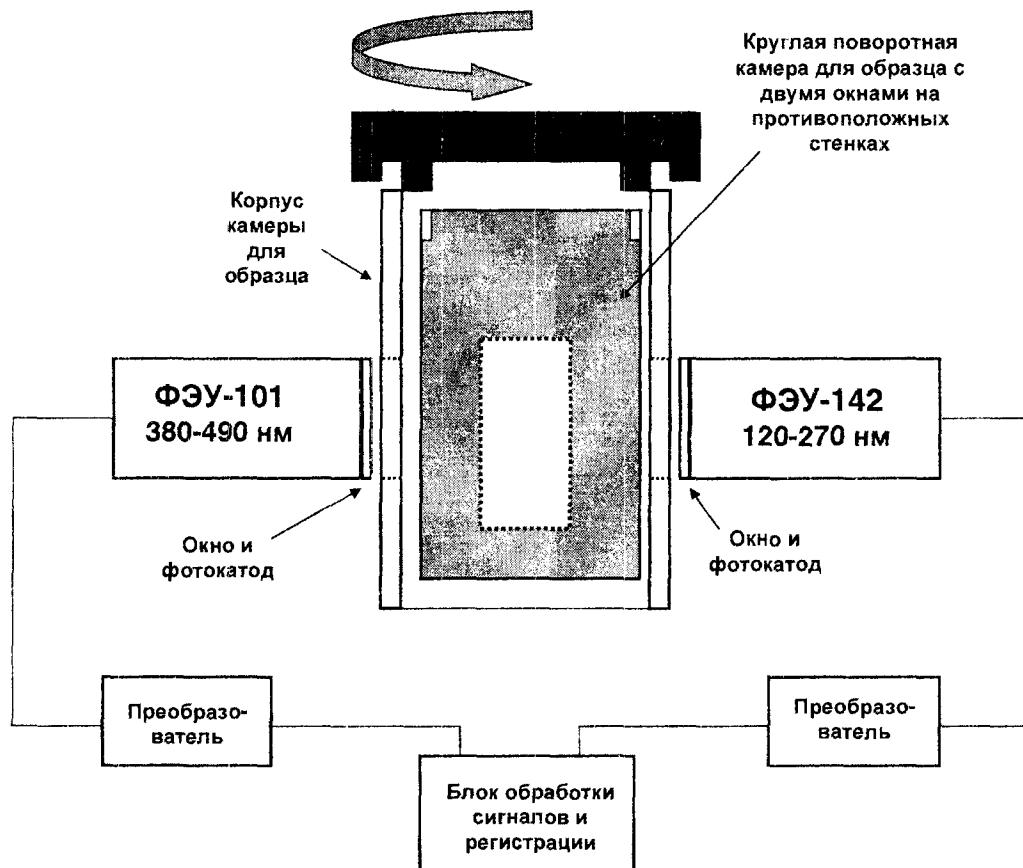


Рис. 1. Блок-схема прибора «Биотокс 7с».

Для измерения влажности и температуры воздуха в камере для образцов использовали светонепроницаемую крышку, в которую встраивали комбинированный зонд, присоединенный к сетевому микропроцессорному измерителю относительной влажности и температуры ИВТМ-7 МК-С (ОАО «Практик-НЦ», Москва, Зеленоград). В крышке также имеются отверстия для светонепроницаемых шлангов. Через шланги камеру продували газами, либо осушеными при их предварительном пропускании через колонну, заполненную 1 литром сухого силикагеля, либо увлажненными при пропускании через заполненную водой промывалку. В качестве газов использовали лабораторный воздух, либо баллонные газы азот, аргон или гелий (категории не ниже «высокой чистоты») по отдельности или в смеси с воздухом.

В ряде экспериментов на дно камеры вне поля видимости ФЭУ устанавливали чашечку с дистиллированной водой и регистрировали сигнал, одновременно снимаемый с обоих ФЭУ в течение длительного времени.

Результаты.

Как видно на Рис. 2, при включении УФ-ФЭУ счет фотонов Вид-ФЭУ возрастает более, чем в 3 раза при влажности воздуха в камере около 20%. Далее через камеру

СВЕРХ-СЛАБОЕ СВЕЧЕНИЕ ВЛАЖНОГО ВОЗДУХА, ИНДУЦИРОВАННОЕ УФ-ФОТОНАМИ СВЕРХ-НИЗКОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ

стали пропускать сухой воздух. Снижение влажности воздуха сопровождается одновременным уменьшением счета фотонов как Вид-ФЭУ, так и УФ-ФЭУ, причем интенсивность счета фотонов УФ-ФЭУ снижалась быстрее. При выключении тока сухого воздуха (отсчет времени 1500 сек), когда в камеру начал диффундировать более влажный лабораторный воздух, счет фотонов обоими ФЭУ стал возрастать.

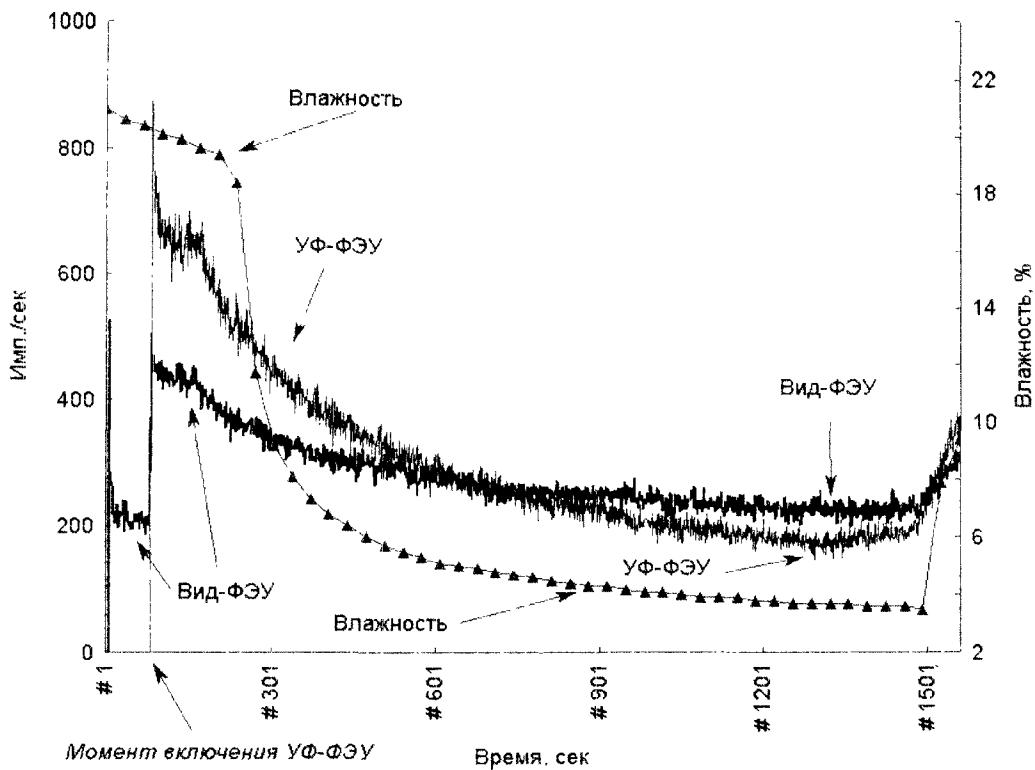


Рис. 2. Влияние влажности воздуха в камере для образцов на интенсивность счета фотонов Вид-ФЭУ и УФ-ФЭУ при наличии между ними оптического контакта. При выключенном УФ-ФЭУ влияния влажности воздуха на показания Вид-ФЭУ зарегистрировано не было.

При включении УФ-ФЭУ, находящегося в оптическом контакте с Вид-ФЭУ в условиях постоянной и умеренной (~20%) влажности воздуха в камере выход счета фотонов как УФ-ФЭУ на стационарный уровень, так и Вид-ФЭУ на новый уровень происходит не мгновенно (Рис. 3). При временном разрешении 30 мсек можно видеть, что после включения УФ-ФЭУ счет фотонов на нем выходит на стационарный уровень примерно через 300 мсек, а счет фотонов Вид-ФЭУ повышается до нового стационарного уровня примерно за 100 мсек (Рис. 3). При выключении УФ-ФЭУ счет фотонов Вид-ФЭУ возвращается к прежнему уровню за время не более 30 мсек (счет фотонов УФ-ФЭУ прекращается, естественно, немедленно).

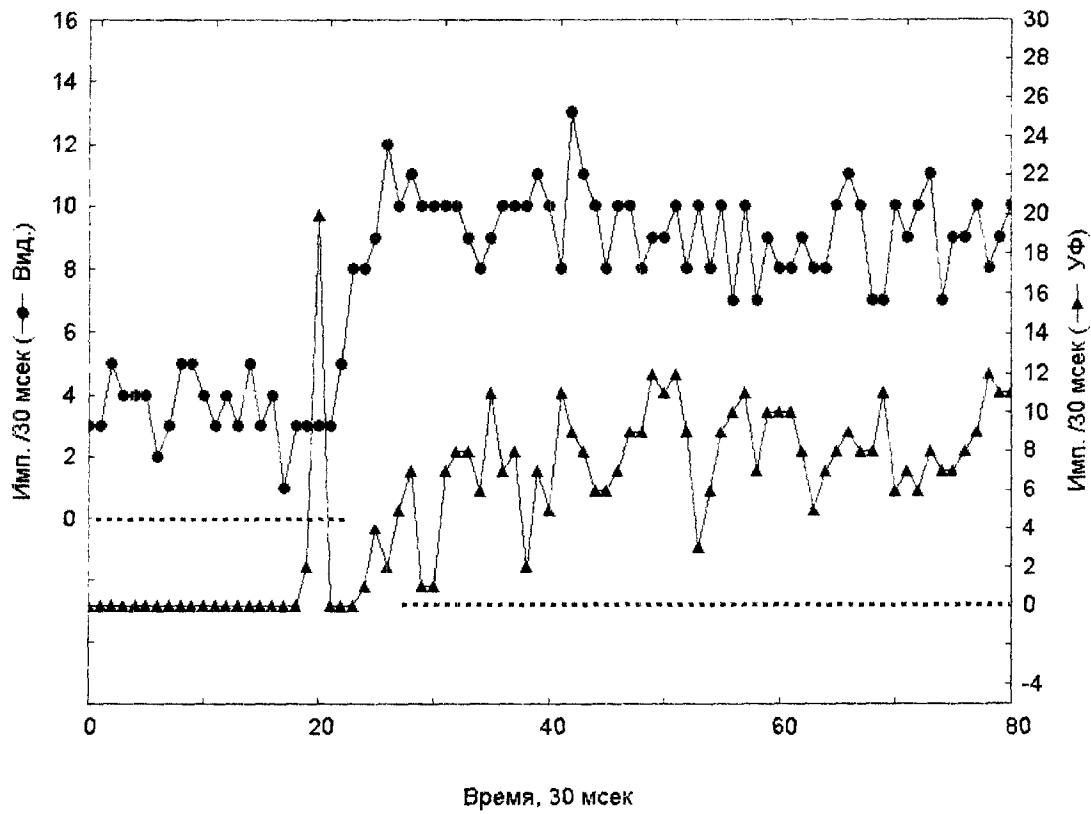


Рис. 3. Кинетика роста фотонов ФЭУ при включении УФ-ФЭУ при временном разрешении 30 мсек.

Счет фотонов Вид-ФЭУ возрастает как при включении УФ-ФЭУ (при открытом окне между ними), так и если УФ-ФЭУ уже включен, и между двумя ФЭУ устанавливают оптический контакт (Рис. 4). При открывании окна между двумя работающими ФЭУ происходит также заметное снижение счета фотонов УФ-ФЭУ. Это снижение связано с изменением оптических условий вблизи окна УФ-ФЭУ. Положение внутренней дюралюминиевой гильзы с отверстиями (Рис. 1) относительно окна ФЭУ при закрытой шторке таково, что на расстоянии ~ 1 мм против окна ФЭУ располагается обладающая высокой отражательной способностью поверхность. При повороте гильзы, когда шторка открыта, окно УФ-ФЭУ «смотрит» в свободное пространство камеры для образцов. Дополнительные эксперименты показали, что если вблизи окна УФ-ФЭУ установить зеркало, то интенсивность счета фотонов может возрастать в зависимости от влажности воздуха на 200-300%. На расстоянии 1 см от окна ФЭУ зеркало уже не оказывает такого влияния. Если отверстие в гильзе закрыть черной бумагой, то это существенно не сказывается на счете УФ-фотонов в сравнении с открытым окном.

СВЕРХ-СЛАБОЕ СВЕЧЕНИЕ ВЛАЖНОГО ВОЗДУХА, ИНДУЦИРОВАННОЕ
УФ-ФОТОНАМИ СВЕРХ-НИЗКОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ

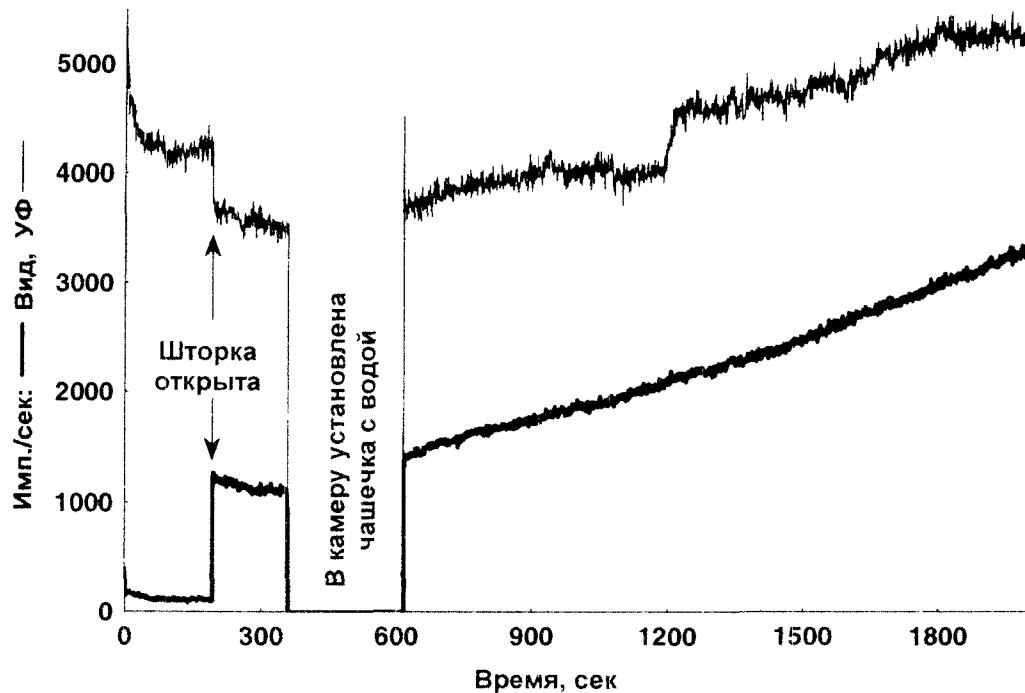


Рис. 4. Изменение счета фотонов Вид-ФЭУ и УФ-ФЭУ при установлении оптического контакта между ними. Нарастание счета фотонов при повышении влажности в камере.

На рисунке 4 показано также, что если на дно камеры установить чашечку с водой (вне поля «видимости» обоих ФЭУ), счет фотонов начинает возрастать. Была поставлена серия экспериментов, в которой влажность воздуха в камере быстро увеличивали, продувая через нее влажный воздух, пропущенный через промывалку с дистиллированной водой. В этих опытах камеру предварительно осушивали до значений влажности 1-2%. Результаты типичного эксперимента представлены на Рис. 5.

Видно, при глубоком осушении воздуха в камере интенсивность счета фотонов УФ-ФЭУ превышает таковую Вид-ФЭУ (ср. Рис. 2). Однако при повышении влажности скосрость счета импульсов Вид-ФЭУ возрастает быстрее, чем УФ-ФЭУ и при влажности, превышающей 22-25%, когда счет фотонов обоими ФЭУ сравнивается, наблюдается заметное замедление нарастания счета фотонов УФ-ФЭУ при сохранении той же скорости роста счета фотонов Вид-ФЭУ. В результате интенсивность счета фотонов в видимой части спектра превышает таковую УФ-фотонов в 10 и более раз. Обращает на себя внимание, что при достижении определенной влажности воздуха в камере начинается период существенной нестабильности счета фотонов. В серии из 4-х опытов эта нестабильность возникала в диапазоне влажности от 65 до 75%. Особенно ярко нестабильность проявляется в видимой области спектра, где размах колебаний счета фотонов достигает десятков тысяч импульсов/сек. Интенсивность счета фотонов как в УФ- так и видимой области спектра достигает максимума при максимальной влажности и далее

начинает снижаться, даже если влажность в течение некоторого времени не меняется. При варьировании влажности воздуха в камере счет фотонов обоими ФЭУ реагирует соответствующими изменениями интенсивности, и быстро снижается при осушении камеры.

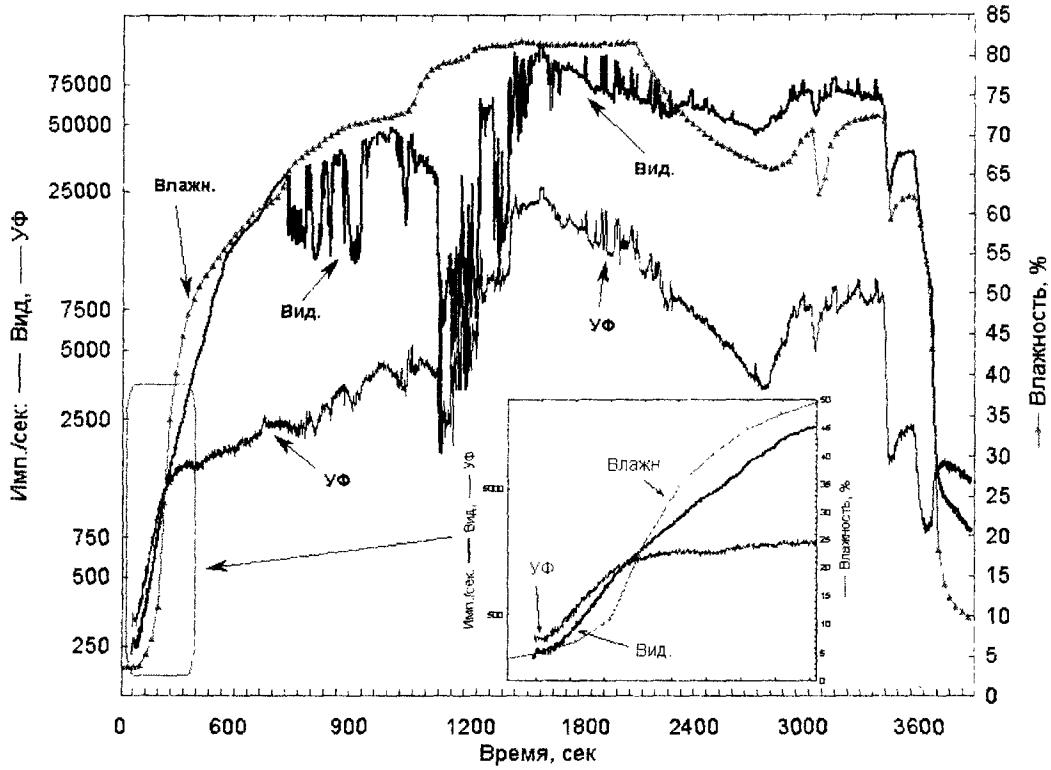


Рис. 5. Динамика изменения счета фотонов Вид-ФЭУ и УФ-ФЭУ при быстром увеличении влажности в камере продуваемой воздухом, пропущенным через промывалку с дистилированной водой.
Врезка – изменение счета фотонов на начальном этапе продувки камеры.

Относительные изменения счета фотонов Вид-ФЭУ и УФ-ФЭУ существенно зависели от состава газовой фазы при продувке камеры различными влажными газами. Так, с началом продувки камеры влажным азотом после ее предварительной просушки наблюдался резкий всплеск интенсивности счета фотонов как Вид-ФЭУ, так и УФ-ФЭУ, причем примерно через 5 мин после начала продувки, когда в камере установилась стабильно высокая влажность воздуха, произошло существенное снижение счета Вид-ФЭУ при сохранении высокого счета импульсов УФ-ФЭУ (рис. 6).

При последующей замене влажного азота на влажный воздух наблюдалось быстрое падение счета УФ-ФЭУ и резкий всплеск счета Вид-ФЭУ, что характерно для счета фотонов во влажном воздухе (ср. рис. 5). Повторная замена воздуха на азот и азота на влажный воздух сопровождалась теми же характерными

СВЕРХ-СЛАБОЕ СВЕЧЕНИЕ ВЛАЖНОГО ВОЗДУХА, ИНДУЦИРОВАННОЕ УФ-ФОТОНАМИ СВЕРХ-НИЗКОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ

изменениями счета фотонов этими двумя ФЭУ – снижение разницы в значениях счета УФ-ФЭУ и Вид-ФЭУ в атмосфере, обогащенной влажным азотом при повышении счета УФ-ФЭУ и снижении счета Вид-ФЭУ и обратная картина при продувке камеры обычным влажным воздухом.

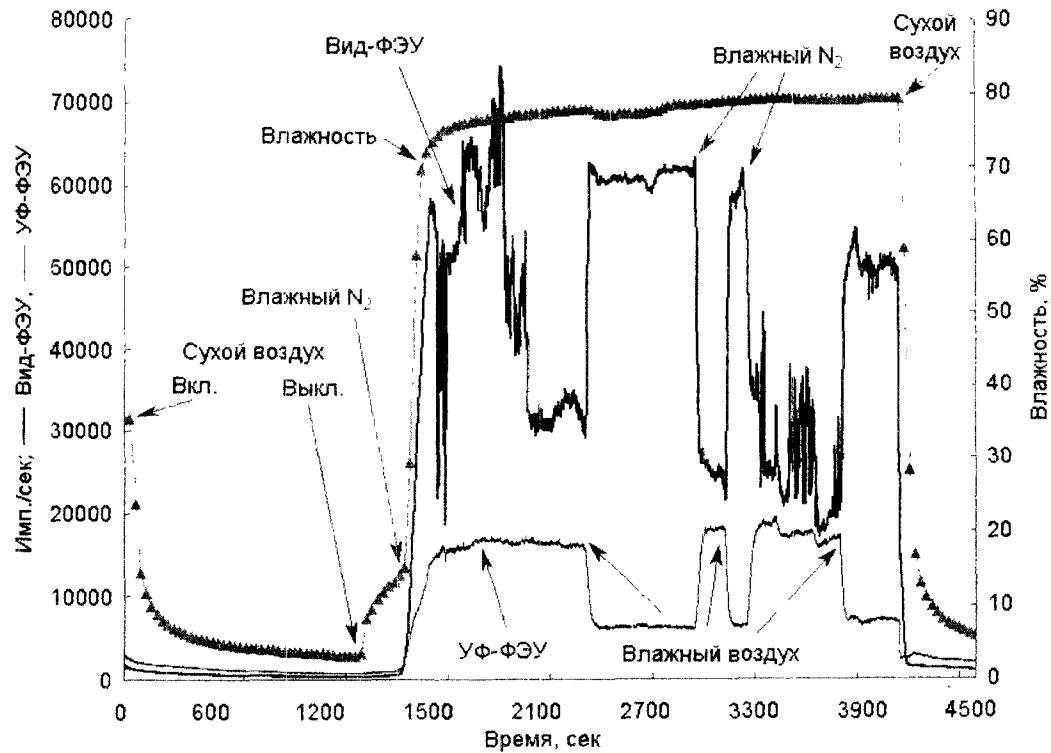


Рис. 6. Влияние перемежающейся продувки камеры влажным азотом и влажным воздухом на счет фотонов Вид-ФЭУ и УФ-ФЭУ.

Другая картина наблюдалась при продувке камеры гелием. При подаче в камеру гелия произошла чрезвычайно резкая вспышка УФ-фотонов, и счет импульсов УФ-ФЭУ достиг за 1,5 мин значений, превышающих 200 000 имп./сек с выбросами, достигавшими 3-3,5 сотен тысяч имп./сек (Рис. 7). При этом счет фотонов Вид-ФЭУ был существенно ниже, чем счет фотонов УФ-ФЭУ; его максимальные значения не превышали 70 000 имп./сек. Примерно через 2 мин после начала продувки камеры гелием возникла чрезвычайно сильная нестабильность счета фотонов. В течение 2-3 сек счет фотонов УФ-ФЭУ мог варьировать от 0 до 250 тысяч имп./сек. Столь же резкие вариации счета фотонов отмечались и для Вид-ФЭУ, хотя их амплитуда была в несколько раз меньше (см. врезку на Рис. 7).

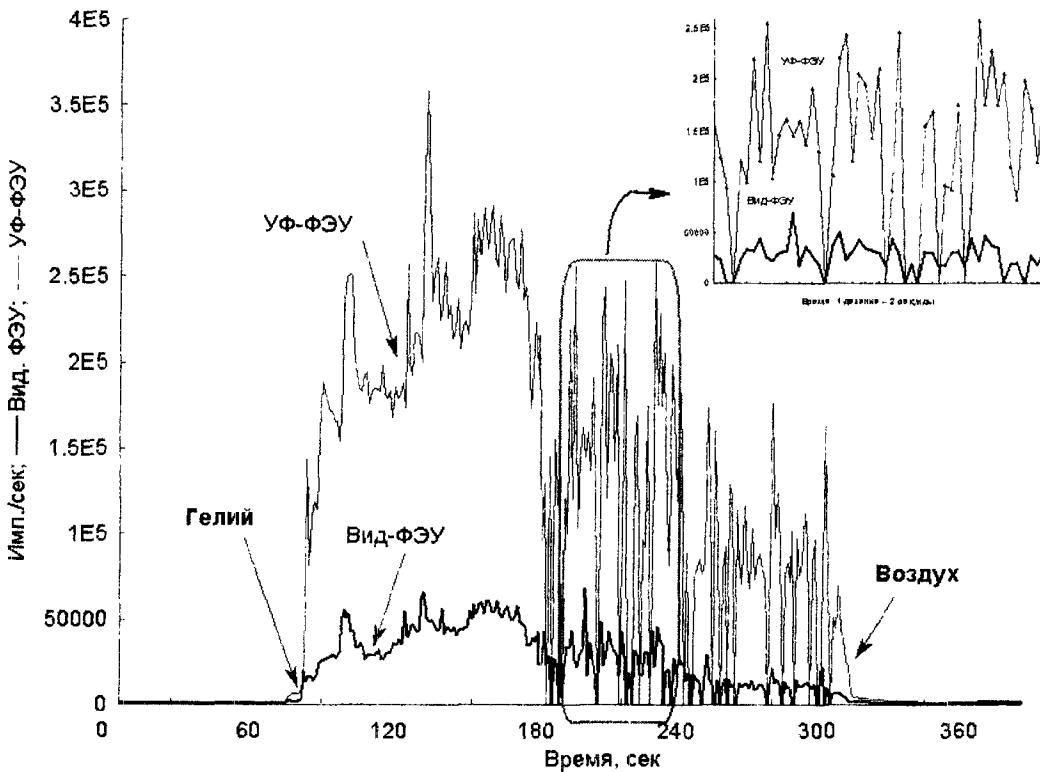


Рис. 7. Влияние продувки камеры гелием на счет фотонов УФ-ФЭУ и Вид-ФЭУ.
Врезка – фрагмент временного ряда между 180 и 240 сек с растянутой шкалой времени.
При выключенном УФ-ФЭУ повышение содержания в воздухе гелия
не оказывало влияния на показания Вид-ФЭУ.

При продувке камеры аргоном наблюдалась картина, сходная с той, что и при продувке ее гелием – интенсивность счета УФ-ФЭУ повышалась до очень больших значений и существенно превышала интенсивность счета Вид-ФЭУ. В обоих случаях последующая продувка камеры сухим воздухом приводила к быстрому снижению счета фотонов обоими ФЭУ, а последующая ее продувка влажным воздухом сопровождалась развитием картины, сходной с той, что иллюстрирует Рис. 5.

Таким образом, при разном составе газов в камере для образца наблюдается совершенно разные картины счета фотонов УФ-ФЭУ и Вид-ФЭУ. Эффект газов обратим, однако полная обратимость наблюдалась только после тщательной продувки камеры сухим воздухом до того момента, когда счет фотонов УФ-ФЭУ и Вид-ФЭУ снижался до минимальных значений.

Представляло интерес исследовать динамические характеристики процессов, развивающихся и протекающих в течение длительного времени в газовой фазе камеры для образцов без дополнительных воздействий, таких как потоки воздуха при принудительном продувании камеры, изменение температуры и т.д. Результаты типичного эксперимента, в котором высокая влажность в камере поддерживалась за-

СВЕРХ-СЛАБОЕ СВЕЧЕНИЕ ВЛАЖНОГО ВОЗДУХА, ИНДУЦИРОВАННОЕ УФ-ФОТОНАМИ СВЕРХ-НИЗКОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ

счет испарения воды из чашечки, установленной на дно камеры для образца, а запись счета Вид-ФЭУ и УФ-ФЭУ с разрешением 1 сек проводилась в течение более 20 часов, представлены на Рис. 8 А.

Процесс состоит из нескольких этапов. После открытия шторки между двумя ФЭУ (36 мин от установки в камеру чашечки с водой и начала регистрации) наблюдается резкий скачок интенсивности счета Вид-ФЭУ и небольшое первоначальное снижение счета УФ-ФЭУ (Рис. 8Б), как это было уже отмечено ранее (см. Рис. 4). Далее в течение 6-8 часов в среднем наблюдается рост интенсивности счета обоими ФЭУ, сопровождаемый появлением колебаний интенсивности счета Вид-ФЭУ и резкими непредсказуемыми скачками счета УФ-ФЭУ. Осцилляции интенсивности счета Вид-ФЭУ представлены в более крупном масштабе на рис. 8В, из которого видно, что несмотря на сильно нелинейный характер колебаний интенсивности счета, они в значительной мере упорядочены. На этом фрагменте видно, что импульсные вспышки излучения в видимой области спектра (длительность 1-2 сек) за короткий период времени превращаются во вспышки с релаксацией. На этом участке осцилляторный характер счета фотонов УФ-ФЭУ еще не столь очевиден, но он становится таковым на следующей стадии, которая начинается через 10-12 часов после начала эксперимента и характеризуется очень интенсивными и регулярными колебаниями счета Вид-ФЭУ.

Стабильность этого режима излучения видна на рис. 8Г. На этом этапе УФ-ФЭУ выключали на различные промежутки времени, начиная от 1 минуты (около отметки времени 63710 сек) и до 30 мин (около отметки времени 69800 сек). Выключение УФ-ФЭУ сопровождалось немедленным падением интенсивности счета фотонов Вид-ФЭУ, но после включения УФ-ФЭУ интенсивность счета фотонов Вид-ФЭУ не только скачкообразно возрастила, но и быстро восстанавливался тот же колебательный режим счета фотонов, который предшествовал выключению УФ-ФЭУ. Следует отметить, что время, которое требовалось для восстановления этого режима, не слишком сильно зависело от длительности периода, в течение которого УФ-ФЭУ был выключен. Т.е. состояние системы, включающей в себя газовую среду в камере для образцов вместе с другими элементами измерительного устройства (адсорбция субстанций на стенки камеры, окна ФЭУ) перешло в новое состояние в ходе сопровождающегося излучением процесса.

Обсуждение.

В настоящей работе показано, что в детекторе одиночных фотонов, оснащенном двумя ФЭУ с разной спектральной чувствительностью, расположенных так, что окна УФ-ФЭУ и Вид-ФЭУ находятся на расстоянии 5 см друг против друга, наблюдается 2 необычных эффекта: влияние оптического контакта между двумя работающими ФЭУ на показания счета Вид-ФЭУ и сильная нестабильность счета УФ-ФЭУ. Оба эффекта существенно зависят от влажности воздуха, заполняющего пространство между двумя ФЭУ. При минимальной влажности первый эффект слабо выражен, а второй практически отсутствует, а с увеличением влажности воздуха степень их выраженности становится очень яркой. В доступной нам литературе сведений о подобного рода явлениях обнаружить не удалось.

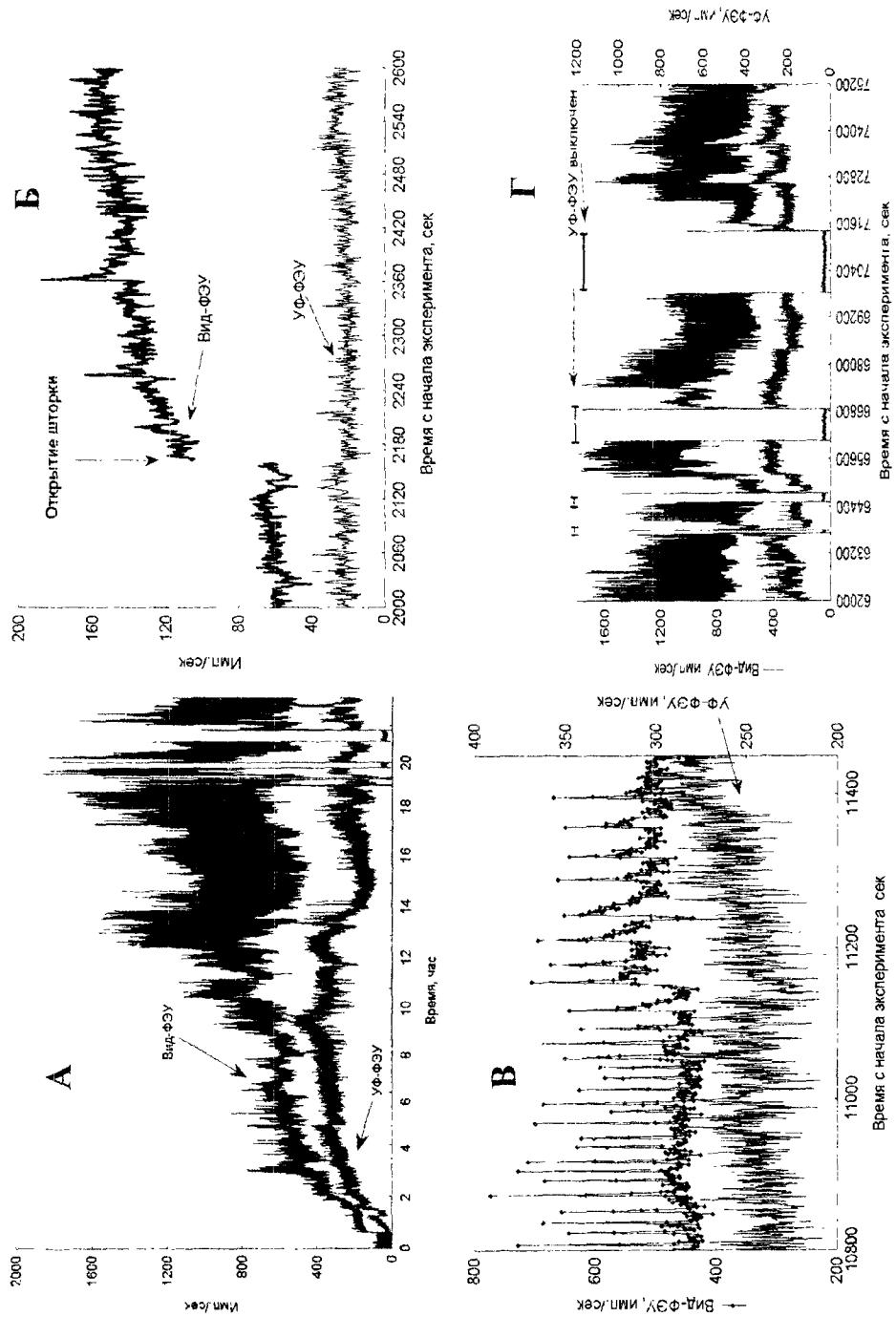


Рисунок 8. А. Регистрация счета фотонов УФ-ФЭУ и Вид-ФЭУ при установке на дно камеры пластииновой чашечки с 200 мкг дистилированной воды в течение 21 часа с разрешением во времени 1 сек. Б. Момент открытия шторки между ФЭУ. В. Одни из участков временного ряда с резкими колебаниями счета фотонов Вид.-ФЭУ. Г. Развившийся процесс, на котором в разные промежутки времени выключали УФ-ФЭУ

СВЕРХ-СЛАБОЕ СВЕЧЕНИЕ ВЛАЖНОГО ВОЗДУХА, ИНДУЦИРОВАННОЕ УФ-ФОТОНАМИ СВЕРХ-НИЗКОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ

Анализ условий, при которых возникают указанные эффекты, позволяет утверждать, что это явление не может быть обусловлено простым аппаратным артефактом, например, возникновением каких-либо наводок в электронных схемах, обслуживающих разные ФЭУ, или влиянием влажности воздуха на работу электронных схем. Во-первых, влияние УФ-ФЭУ на скорость счета фотонов Вид-ФЭУ обнаруживается только при наличии оптического контакта между ними. Этого влияния нет, не только когда УФ-ФЭУ выключен, но и когда он включен, но оптический канал отсутствует за счет закрытой шторки или просто установки между двумя ФЭУ оптически плотной преграды. Последний факт позволяет также отвергнуть предположение о том, что между двумя ФЭУ возникает какого-то рода электромагнитное поле. Электростатические эффекты можно также исключить не только потому, что оба фотокатода заземлены, а напряжение подается только на аноды, но и потому что эффекты растут с увеличением влажности, тогда как статические заряды накапливаются при пониженной влажности воздуха. Объяснить эффекты влиянием влажности на электронные схемы также трудно по нескольким причинам. Во-первых, при высокой влажности воздуха, продуваемого через камеру, небольшие и быстрые его вариации и быстрая замена влажного воздуха на сухой сразу же (за секунды) сказывается на скорости счета фотонов обоими ФЭУ (Рис. 5, правая часть графика). Учитывая габариты прибора трудно предположить, что эти вариации влажности воздуха в камере, достаточно хорошо изолированной от отсека прибора, в котором расположена электронная схема, так быстро скажется на влажности ее компонентов, контактов, поверхностей электронных плат и т.д. Исключают такое объяснение наблюдаемых эффектов также и результаты эксперимента с пропусканием через камеру влажного азота и быстрой его заменой на влажный воздух, когда скорость счета фотонов обоими ФЭУ быстро и обратимо меняется при сохранении почти постоянной влажности газа в камере (Рис. 6). Влияние на электронные компоненты прибора изменения содержания кислорода в воздухе, заполняющем камеру для образцов при постоянной его влажности, представить себе, по нашему мнению, невозможно.

Таким образом, объяснение наблюдаемым эффектам следует искать исходя из того, что УФ-ФЭУ, находящийся под рабочим напряжением, оказывает влияние на газовую фазу, с которой контактирует его окно. Что касается Вид-ФЭУ, то этот прибор мы можем рассматривать как чистый регистратор событий, происходящих в газовой фазе, на которую оказывает влияние УФ-ФЭУ, поскольку достоверного влияния изменения влажности и состава газов в воздухе на его показания при выключенном УФ-ФЭУ мы не наблюдали.

Хорошо известно, что все фотоумножители характеризуются наличием так называемой обратной связи – переноса возбуждения в сторону фотокатода. Обратная связь возникает вследствие ионизации молекул остаточных газов, либо возбуждения люминесценции поверхностей или остаточных газов электронным ударом. Обратная связь проявляется в «послеимпульсах» – импульсах, которые возникают спустя несколько сотен-тысяч наносекунд после импульса, свидетельствующего о регистрации фотона [4, 5]. Однако на работе самого ФЭУ обратная связь сказывается, лишь когда рабочее напряжение повышается до области

неустойчивости. В нашем случае рабочее напряжение на УФ-ФЭУ составляло 1700 в при допустимом согласно его паспортным данным – 2200 в, т.е. обратная связь в том смысле, в каком его рассматривают в практике использования фотоумножителей, отсутствовала. Тем не менее, вероятность переноса возбуждения из колбы ФЭУ в сторону фотокатода даже при этом режиме работы ФЭУ, очевидно, не может быть нулевой. Каковы же могут быть последствия этих редких событий?

Окно УФ-ФЭУ (ФЭУ-142), предназначенногодля регистрации фотонов вакуумной УФ-области спектра, выполнено из кристалла MgF₂. Этот анизотропный кристалл обладает высокой прозрачностью вплоть до 110 нм. Его недостатком считается относительно высокая гигроскопичность, хотя MgF₂ почти нерастворим в воде [6]. Другими словами, на поверхности окна ФЭУ-142 при наличии в воздухе паров воды образуется водяная пленка, причем ее толщина, очевидно, тем больше, чем выше влажность воздуха. Как отмечалось выше, фотоэлектроны, попадающие на первый динод, могут индуцировать люминесценцию его материала. На этом эффекте построена, например, электрон-фotonная спектроскопия металлов, основанная на том, что спектры излучения металлов при попадании на них электронов с энергией от нескольких десятков до 200 эВ довольно устойчивы. В них представлены фотоны с энергией в несколько электрон-вольт, соответствующие энергии ближнего и среднего ультрафиолета [7, 8]. Интенсивность генерации этих фотонов, по-видимому, недостаточна для того, чтобы вызвать послеимпульсы при нормальных условиях работы ФЭУ. Но они легко проникают через прозрачное для них окно MgF₂ и попадают в пленку воды, покрывающую окно снаружи при достаточной влажности воздуха в камере.

Что из себя представляет водная пленка, формирующаяся на поверхности кристалла MgF₂ и служащая мишенью для УФ-фотонов, поступающих из колбы ФЭУ? Еще в 1965 г. Гилбертом Лингом была предложена теория поляризованной многослойной клеточной воды [9]. Согласно этой теории, у гидрофильной поверхности, особенно если положительные и отрицательные заряды на ней регулярно перемежаются (например, на поверхности полимерной молекулы), а тем более расположены в шахматном порядке (если это двумерная поверхность), молекулы воды выстраиваются послойно. При этом вода в каждом слое, особенно в слоях, непосредственно прилегающих к поверхности, поляризована – дипольные моменты у соседних молекул воды направлены в противоположные стороны. Все это ограничивает подвижность молекул воды, обеспечивая ее квазикристаллическое состояние. Согласно теории Линга, поляризация молекул воды позволяет обеспечить значительное дальнодействие, т.е. формирование многослойной, объемной водной структуры около поляризующей воду поверхности.

В современной литературе, посвященной организации прилегающей к гидрофильным поверхностям воды, накопилось достаточно большое количество экспериментальных данных, подтверждающих теорию Линга (напр., [10, 11, 12]). В ряде исследований показано, что упорядоченные слои воды могут простираться на расстояние, достигающее сотен нанометров, что соответствует многим сотням и даже тысячам прилежащих друг к другу слоев воды [13, 14]. Очевидно, что

СВЕРХ-СЛАБОЕ СВЕЧЕНИЕ ВЛАЖНОГО ВОЗДУХА, ИНДУЦИРОВАННОЕ УФ-ФОТОНАМИ СВЕРХ-НИЗКОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ

дальнодействие поверхности, на которой адсорбируется вода, зависит от свойств этой поверхности. Недавно Гилберт Линг выдвинул новую теорию поляризованных полислоев воды, являющуюся дальнейшим развитием его более ранних представлений [15]. Он доказал, что поверхность идеального кристалла, на которой в шахматном порядке располагаются центры положительного или отрицательно заряда при условии, что расстояние между этими центрами равно 3,1 Å (среднее расстояние между двумя молекулами воды в жидкой воде) способны поляризовать и ориентировать бесконечное число слоев воды. Вода, поляризованная этой идеальной поверхностью, не замерзает вплоть до 0° К и кипит при температуре не ниже, а, возможно, и выше, чем 451° С при нормальном атмосферном давлении.

К счастью, таких идеальных поверхностей в природе не бывает, но поверхности некоторых твердых тел обладают свойствами, приближающимися к свойствам поверхности идеального кристалла. Так, расстояние между соседними ионами Ag⁺ и Cl⁻ на полированной поверхности кристалла AgCl составляет по разным оценкам от 2,77 до 3,07 Å. Оказалось, что пленка воды толщиной 10 мкм, заключенная между двумя полированными пластинками AgCl не замерзает при температуре жидкого воздуха [16]. Имеются также данные о том, что слой воды толщиной 1 мкм, заключенный между двумя полированными стеклянными или кварцевыми поверхностями не замерзает даже при температуре -90° С, а вода из него не испаряется при температуре, достигающей 300° С (цит. по Ling, 2003).

Прямые исследования структурных особенностей пленочной воды на поверхности кристалла MgF₂ нам неизвестны, но учитывая, что по рекомендациям производителя ФЭУ-142 для удаления водной пленки после хранения фотоумножителя на воздухе его следует прокалить, прочность этой пленки достаточно высока. Хорошо известно, что под действием коротковолновой радиации в оптической полосе Шумана-Рунге: 100<λ<190 нм (12,3-6,5 эВ) на пары воды в атмосфере происходит фотодиссоциация воды на атом водорода и гидроксильный радикал [17, 18]. Недавно Ю.В.Новаковская выдвинула и теоретически подтвердила гипотезу о принципиальной роли воды в рассеянии УФ излучения. Ею показано, что микрокапли и кристаллы чистой воды, включая поверхностные слои микрочастиц льда и воды способны поглощать ультрафиолет с энергией

около 4,7 до 6,1 эВ, что должно сопровождаться гомолитической диссоциацией воды на атомы водорода и гидроксил-радикалы (H—O—H → H• + •OH), а, возможно, и ее фотоионизацией [19]. Установлено также, что вероятность гомолитической диссоциации воды в жидкой фазе даже под действием механической энергии (текущее воды) резко возрастает в потоках воды, омывающих твердую стенку за счет механохимического механизма диссоциации воды как динамически нестабильной полимерной системы [20].

Основываясь на всем вышесказанном можно предположить, что пленка воды, сорбированная на поверхности окна ФЭУ-142 является эффективным экраном, поглощающим УФ-фотоны, приходящие из глубины ФЭУ, для которых окно из MgF₂ прозрачно. Описанные выше эффекты влияния УФ-ФЭУ на повышение скорости счета фотонов Вид-ФЭУ при наличии оптического контакта между ними и

неустойчивость счета УФ-фотонов УФ-ФЭУ, существенно зависящие от влажности воздуха в камере, свидетельствуют о том, что пленка воды выступает в роли трансформатора энергии УФ-фотонов в химическую энергию свободных радикалов, возникающих при фотодиссоциации воды. Усиление сигналов, регистрируемых УФ-ФЭУ с увеличением влажности воздуха говорит также и о том, что возникающие в пленке свободные радикалы и, возможно, возбужденные ионы не рекомбинируют безрезультатно, а являются стартом новых реакций, которые выступают в роли чрезвычайно эффективных усилителей начальных редких импульсов.

К реакциям, при протекании ходе которых свободная энергия системы, а, следовательно освобождаемая энергия растет, относятся цепные реакции с разветвлениями, в которых участвует кислород [21, 22]. Как известно, молекулярный кислород, являясь бирадикальной частицей, способен легко вступать в реакции со свободными радикалами, образуя пероксиды или их радикалы, а те, в свою очередь, способны при наличии достаточной энергии активации диссоциировать, порождая новые активные центры (новые свободные радикалы) во все возрастающем количестве до тех пор, пока скорость их продукции не сравняется со скоростью их исчезновения в результате рекомбинации. Для инициации такой реакции в достаточно адекватного импульса, энергия которого достаточна для появления в реакционной системе свободно-радикальных частиц, и их возбуждения или возбуждения кислорода. При благоприятных условиях (преодоление определенных пороговых концентраций реагентов, определенной степени упорядоченности реакционной системы) реакция далее развивается спонтанно и на начальном этапе – по экспоненциальному закону. Ранее нами было показано, что такие реакции могут протекать в водных растворах простых органических и даже неорганических соединений [23, 24, 25]. Полученные в настоящей работе данные являются первым указанием на то, что подобного рода процессы могут начинаться в тонкой пленке воды, а затем распространяться на газовую фазу, содержащую пары воды.

Каким же образом возбуждение, порождаемое в тонкой пленке воды, может распространяться с усилением в газовой фазе на расстояние до 5 см (расстояние между окном УФ-ФЭУ и Вид-ФЭУ)? Наиболее возможный, по нашему мнению, вариант – это распространение возбуждения от пленки на поверхности УФ-ФЭУ по парам воды, где это возбуждение способствует образованию и размножению новых активных центров. Перенос возбуждения от УФ-ФЭУ к Вид-ФЭУ на расстояние 5 см осуществляется за время порядка 0,1 сек (Рис. 3). При этом после включения УФ-ФЭУ выход на стабильный режим счета УФ-фотонов протекает медленнее (~0,3 сек), поскольку в первый момент времени часть энергии, освобождающейся в пленке воды, уходит, по-видимому, на «разжигание» процесса в камере счетчика. О том, что энергия, освобождающаяся в пленке воды, может расходоваться по двум каналам – на поддержание окислительных процессов в парах воды в камере счетчика и на усиление окислительных процессов в самой пленке, свидетельствуют данные о существенном повышении счета УФ-ФЭУ, когда на расстоянии до 5 мм от окна установлена отражающая поверхность (напр., Рис 4 и данные, полученные с

СВЕРХ-СЛАБОЕ СВЕЧЕНИЕ ВЛАЖНОГО ВОЗДУХА, ИНДУЦИРОВАННОЕ УФ-ФОТОНАМИ СВЕРХ-НИЗКОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ

алюминиевой фольгой). В то же время установка зеркальной поверхности на расстоянии более 1 см от окна УФ-ФЭУ уже не приводит к повышению им счета фотонов. По нашему мнению, результаты по продувке камеры влажным азотом и особенно гелием, когда содержание кислорода в камере падает, также свидетельствуют о том, что УФ-фотоны, излучаемые пленкой воды могут по принципу автovозбуждения усиливать порождающие их процессы в самой пленке. В обоих случаях соотношение счета УФ-фотонов и фотонов в видимом диапазоне спектра смещается в пользу УФ-фотонов (относительно их соотношения в камере с влажным воздухом). Следует отметить, что при продувке камеры гелием (а также аргоном) это соотношение становится обратным тому, что наблюдается в камере с воздухом за счет громадном роста скорости счета УФ-фотонов. Не исключено, что гелий каким-то образом модифицирует пленку воды так, что окислительные процессы в ней начинают идти чрезвычайно энергично.

Особый интерес представляет возникновение режима квази-периодических колебаний счета фотонов Вид-ФЭУ, возникающего при длительном протекании процесса. Следует отметить, что в течение длительных периодов времени можно наблюдать следующие друг за другом через 10-15 сек всплески излучения, длиющиеся 2-3 сек, амплитуда которых может вдвое (а в других экспериментах и больше) превышать базовый уровень излучения. Такие вспышки в некотором отношении напоминают разрядки энергии, накопленной в системе (в данном случае – всего лишь во влажном воздухе!), что говорит о чрезвычайно высокой степени возбуждения этой среды.

Таким образом, представленные в данной работе результаты свидетельствуют о регистрации нового явления – возможности переводить обычный воздух в высоко неравновесное электронно-возбужденное состояние, которое распространяется на макроскопические расстояния за счет воздействия на воздух энергии, порождаемой кислород-зависимыми окислительными процессами в сверх-тонкой, но, по-видимому особым образом упорядоченной пленке воды. В самой же пленке эти окислительные процессы инициируются первоначально очень редкими УФ-фотонами, автоматически и неизбежно возникающими при работе ФЭУ.

Можно предположить, что такого рода явления реализуются и во многих природных системах, как косых, так и живых, где существуют упорядоченные пленки воды, имеющие контакт с кислородом и возбуждаемые время от времени импульсами энергии, вызывающими расщепление воды. В косной природе к таким системам могут относиться водяные кластеры и микрочастицы льда, находящиеся в верхних слоях атмосферы (где, между прочим, должно быть повышенено содержание гелия), пленки воды на гигроскопичных кристаллах, в состав которых входят такие природные радиоизотопы, как, например, ^{40}K . В живой природе это явление может быть распространено еще в большей степени, учитывая, что значительная часть клеточной воды, воды на поверхностях раздела клетка-среда, поверхностях раздела живая ткань-воздух в значительной мере структурирована и многослойна, а кванты энергии, достаточные для расщепления молекул воды в этих пленках регулярно генерируются в ходе метаболических процессов в виде так называемого митогенетического излучения [26]. Мы отдаляем себе отчет, что высказанные в

настоящей работе предположения о возможных механизмах этого нового явления весьма предварительны и, возможно, будут пересмотрены по мере его более глубокого изучения, однако роль, которую это явление может играть роль в возникновении целого ряда макроскопических эффектов под действием факторов сверх-низкой интенсивности, как нам кажется, заслуживает внимания.

Авторы признательны к. ф.-м. н. Н.Ф. Переvoщикову за плодотворные дискуссии.

Список литературы

1. Воейков В.Л., Колдунов В.В., Кононов Д.С.. Длительные колебания хемилюминесценции в ходе амино-карбонильной реакции в водных растворах // Журнал физической химии. – 2001. – Т. 75, №9. – С.1579-1585.
2. Koldunov V.V., Shchapin I.Yu., Voeikov V.L. Chemiluminescent and redox oscillations in the course of oxidation of some organic substances by molecular oxygen in aqueous solutions // Clinical Laboratory. – 2003. – V. 49, № 9-10. – P. 569.
3. Воейков В.Л., Чалкин С.Ф. Способ газового анализа и газоанализатор для его осуществления. Патент РФ на изобретение № 2235311, зарегистрирован 27 августа 2004 г
4. Бруданин В.Б. Последимпульсы ионной обратной связи в фотоумножителях ФЭУ-130 и ХР2020. – Дубна. 2003. – 22 с.: – (ОИЯИ; Р13-2003-242) [http://www.jinr.ru/publish/Preprints/2003/242\(P13-2003-242\).pdf](http://www.jinr.ru/publish/Preprints/2003/242(P13-2003-242).pdf)
5. Photomultiplier Tube: Principle to Application / In: Hamamatsu Photonics K.K., Japan, 1994.
6. Ristau D. Arens W., Bosch S., Duparre A., Masetti E., Jacob D., Kiriakidis G., Peiro F., Quesnel E., and Tikhonravov A., "UV-optical and microstructural properties of MgF₂-coatings deposited by IBS and PVD processes" / Proceedings of the conference on advances in optical interference coatings, SPIE - 1999. -Vol. 3738, pp.436-445
7. Woodruff D.P., Smith N.V. k-Resolved Inverse Photoemission from Cu(001) and Ni(001) // Phys. Rev. Lett. - 1982. – V. 48. – P. 283–285
8. Кобзарь Ю.М., Ковтун В.Г., Пащечко Н.И., Шаталов В.М. Обращенная фотоэмиссия и электронно-фотонная спектроскопия лития // Письма в ЖЭТФ. – 1991. – Т. 54, в. 10. – С. 586-588.
9. Ling G N. The physical state of water in living cell and model systems // Proc. N.Y. Acad. Sci. – 1965. – V.125. – P. 401-417.
10. Israelishvili J.N., McGuiggan p.M. Force between surfaces in liquids // Science. – 1988. – V. 241. – P. 795-800.
11. Granick S. Motions and relaxations of confined liquids // Science. – 1991. – V. 253. – P.1374-1379.
12. Antognozzi M., Humphris A.D.L., and Miles M.J. Observation of molecular layering in a confined water film and study of the layers viscoelastic properties // Appl. Phys. Lett. – 2001. – V.78. – P. 300-302.
13. Pashley R.M., Kitchener J.A. Surface forces in adsorbed multilayers of water on quartz // J.Colloid and Interface Sci. – 1979. – V. 71. – P. 4910-500.
14. Fisher J.R, Gamble R.A., Middlechur J. The Kelvin equation and the condensation of water // Nature. – 1981. – V. 290. – 575-576.
15. Ling G.N. A new theoretical foundation for the polarized-oriented multilayer theory of cell water and for inanimate systems demonstrating long-range dynamic structuring of water molecules // Physiol. Chem. Phys. & Med. NMR. – 2003. – V. 35. – P. 91-130.
16. Giguere P.A., Harvey K.B. // Canad. J. Chem. – 1956. – V.34. – (цит. по Ling, 2003).
17. Кальвин М. Химическая эволюция. – М.: Мир. 1971. -220 с.
18. Брасье Г., Соломон С. Аэронаомия средней атмосферы. – Л.: Гидрометеоиздат, 1987. -188 с.
19. Новаковская Ю.В. Ультрафиолетовое излучение и роль воды в озоновом слое земли // МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Ломоносовские чтения, 2002.
20. Домрачев Г.А., Диценкулов И.Н., Родыгин Ю.Л., Селивановский Д.А., Стунжас П.А. Диссоциация воды в пристеночных течениях // Химическая физика. – 2001. – Т.20. – С. 82-89.

**СВЕРХ-СЛАБОЕ СВЕЧЕНИЕ ВЛАЖНОГО ВОЗДУХА, ИНДУЦИРОВАННОЕ
УФ-ФОТОНАМИ СВЕРХ-НИЗКОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ**

21. Semyonov N.N. Chemical Kinetics and Chain Reactions. - Oxford University Press, 1935
22. Hinselwood C.N. The Kinetics of Chemical Change. - Clarendon Press, Oxford, 1940.
23. Воейков В.Л., Баскаков И.В., Кафкифис К., Налстов В.И. Инициация вырожденно-разветвленной цепной реакции дезаминирования глицина сверхслабым ультрафиолетом или перекисью водорода // Биоорган. химия. – 1996. – Т. 22. – С. 39-47.
24. Voeikov V.L., Naletov V.I. Weak Photon Emission of Non-Linear Chemical Reactions of Amino Acids and Sugars in Aqueous Solutions; In: «Biophotons». Jin-Ju Chang. Joachim Fisch. Fritz-Albert Popp. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht, The Netherlands. 1998. – P. 93-108.
25. Voeikov V.L., Asfaramov R., Koldunov V.V., Kononov D.S., Novikov C.N., Vilenskaya N.D. Chemiluminescent analysis reveals spontaneous oxygen-dependent accumulation of high density energy in natural waters // Clinical Laboratory. – 2003. – V. 49, 9+10. – P. 569.
26. Гурвич А.Г., Гурвич Л.Д. Митогенетическое излучение, физико-химические основы и приложения в биологии и медицине. – М., Медгиз. – 1945. – 283 с.

Поступила в редакцию 15.11.2004 г.