

ВЛИЯНИЕ ТЕРАГЕРЦОВОГО ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ЧАСТОТЕ ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА НА АВТОКОЛЕБАТЕЛЬНУЮ РЕАКЦИЮ БРИГГСА–РАУШЕРА

Д. А. Усанов, А. П. Рытик

В работе приведено описание влияния электромагнитного излучения на процесс протекания в среде автоколебательной химической реакции Бриггса–Раушера на частотах, характерных для максимальной интенсивности поглощения и излучения атмосферного кислорода. Показано, что излучение приводит к продлению времени автоколебательного режима более чем на 20% по сравнению с необлученной средой вследствие интенсификации процесса выделения кислорода.

Ключевые слова: Автоколебательные процессы, реакция Бриггса–Раушера, терагерцовый диапазон.

Введение

Одним из предполагаемых механизмов действия терагерцового излучения на физические среды является механизм изменения реакционной способности веществ (в частности, газов-метаболитов) [1–4]. Например, в работе [4] авторы исследовали образование реактивных форм кислорода при воздействии электромагнитного излучения (ЭМИ) на частотах спектра поглощения и излучения кислорода. Было показано, что селективное воздействие на этих частотах изменяет коэффициент диффузии газа.

Известно, что в терагерцовом диапазоне лежат спектры многих важных органических молекул, включая белки и ДНК, а также фоновые резонансы кристаллических решеток, что позволяет развивать новые методы спектроскопии биологических и полупроводниковых образцов [5]. С помощью терагерцового излучения уже показана возможность управления химическими реакциями [6] и манипулирования электронными состояниями в квантовых ямах [7]. Все это свидетельствует о возможности эффективного управления реакционной способностью и, в конечном счете, характером автоколебательного процесса в химических системах.

В работах [8,9] в качестве объекта исследования влияния ЭМИ рассматривался автоколебательный режим химической реакции. Было показано, что селективное воздействие ЭМИ на частотах в диапазоне 0.04...0.06 ТГц изменяет характер протекания автоколебательных химических реакций. Авторы обнаружили уменьшение длины концентрационных волн и связали это с ускорением реакции и, в частности, с ускорением процесса восстановления окисленной формы катализатора. Однако следует заметить, что мощность используемого генератора составляла 6... 8 мВт, и в ходе эксперимента мог регистрироваться эффект теплового воздействия излучения на реактивную среду. Для выявления механизма действия излучения терагерцового диапазона на физические среды и химические реакции желательно исключить влияние тепловых эффектов.

Целью работы явилось исследование влияния электромагнитного излучения на характер протекания атоколебательной химической реакции Бриггса–Раушера на частотах, характерных для максимальной интенсивности поглощения и излучения атмосферного кислорода.

На рис. 1 показан участок спектра поглощения ЭМИ атмосферным воздухом [3]. Видно, что атмосферный кислород имеет несколько зон поглощения электромагнитного излучения, одна из них, например, на частоте 0.129 ТГц. Можно предположить, что эффект влияния ЭМИ на характер протекания химической реакции будет больше, если частота воздействия будет находиться в области максимума интенсивности излучения и поглощения. Кроме того, существует теория, объясняющая влияние терагерцового излучения на физические среды и биологические объекты, в основе которой находится именно опосредованное влияние ЭМИ на газы-метаболиты, стартовые молекулы и т.п. на частотах, характерных для максимальной интенсивности поглощения и излучения.

На рис. 1 показан участок спектра поглощения ЭМИ атмосферным воздухом [3]. Видно, что атмосферный кислород имеет несколько зон поглощения электромагнитного излучения, одна из них, например, на частоте 0.129 ТГц. Можно предположить, что эффект влияния ЭМИ на характер протекания химической реакции будет больше, если частота воздействия будет находиться в области максимума интенсивности излучения и поглощения. Кроме того, существует теория, объясняющая влияние терагерцового излучения на физические среды и биологические объекты, в основе которой находится именно опосредованное влияние ЭМИ на газы-метаболиты, стартовые молекулы и т.п. на частотах, характерных для максимальной интенсивности поглощения и излучения.

Был проведен анализ известных автоколебательных режимов с выбором в качестве основного критерия потребности химического процесса реакции в кислороде O₂. Выбор был остановлен на реакции Бриггса–Раушера, основанной на проявлении двойственной роли перекиси водорода H₂O₂ как окислителя и восстановителя [10].

В 1972 году Бриггс и Раушер (Briggs T.S., Rauscher W.C.) впервые сообщили о новом химическом осцилляторе, названном «иодными часами». Основными стадиями автоколебательного режима реакции Бриггса–Раушера являются:

- 1) $\text{IO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{HIO}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$,
- 2) $\text{IO}_3^- + \text{HIO}_2 + \text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{IO}_2 + \text{H}_2\text{O}$,
- 3) $\text{HIO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HIO} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$,
- 4) $\text{IO}_2 + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HIO}_2 + \text{Mn}(\text{OH})^{2+}$,

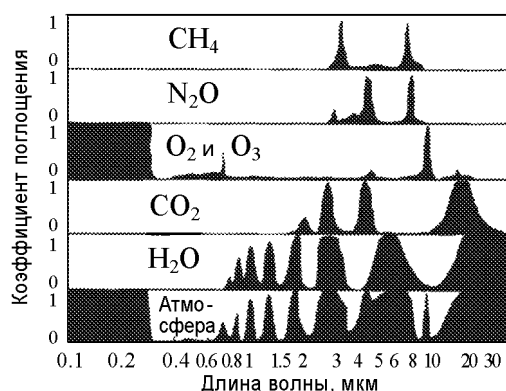


Рис. 1. Линии поглощения атмосферных газов

- 5) $2\text{HIO} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{I}^- + 4\text{H}^+$,
- 6) $4\text{Mn}(\text{OH})^{2+} + \text{I}^- + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{I} + 4\text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$,
- 7) $\text{HIO} + \text{I}^- + \text{H} \leftrightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$,
- 8) $2\text{HIO}_2 \rightarrow \text{IO}_3^- + \text{HIO} + \text{H}^+$,
- 9) $\text{RH} \leftrightarrow \text{enol}$,
- 10) $\text{HIO} + \text{enol} \rightarrow \text{RI} + \text{H}_2\text{O}$,
- 11) $\text{I}_2 + \text{enol} \rightarrow \text{RI} + \text{I}^- + \text{H}^+$.

Видно, что молекулярный кислород присутствует в реакции в основном в соединении с водородом H_2O_2 . Известно, что молекулы перекиси водорода сильно полярны [10], что приводит к возникновению водородных связей между ними. H_2O_2 – неустойчивое соединение, которое легко разлагается на компоненты



Следует отметить, что перекись водорода относится к реактивным формам кислорода благодаря наличию неспаренного электрона на внешнем электронном уровне. Все это позволяет предположить ключевую роль кислорода в реакции Бриггса–Раушера.

Также необходимо отметить, что третья и пятая стадия реакции имеют продуктом молекулярный кислород O_2 , который может кавитировать и осаждаться на стенках химической посуды.

Экспериментальная часть

Для воспроизведения химической реакции Бриггса–Раушера подготавливались три раствора [11]:

- 1) 100 мл раствора 30 % перекиси водорода в мерной колбе, доведенного по объему до 250 мл дистиллированной водой;
- 2) 1.1 мл концентрированной кислоты H_2SO_4 , смешанной с 50 мл воды с добавлением 3.52 г йодноватой кислоты, доведенной до 250 мл дистиллированной водой;
- 3) 0.08 г крахмала, растворенного при нагреве в 20 мл дистиллированной воды с добавлением 3.9 г малоновой кислоты $\text{C}_2\text{H}_2(\text{COOH})_2$ и 0.85 г сульфата марганца; после охлаждения раствор доводится добавлением дистиллированной воды до объема 100 мл.

После приготовления растворов их смешали в одной химической посуде и разделили в две одинаковые колбы по 20 мл (для точного разделения объемов использовали автоматические пипетки).

Для регистрации изменений в характере протекания реакции использовали схему экспериментальной установки (рис. 2).

Равно разделенный раствор реакции помещали в две колбы: колба *1a* подвергалась облучению; колба *1б* была контрольной; колбы были разделены электромагнитным экраном 2. С помощью видеокамеры 3 Sony HDR-220E производили видеорегистрацию в оптическом диапазоне хода автоколебательной реакции. Данные

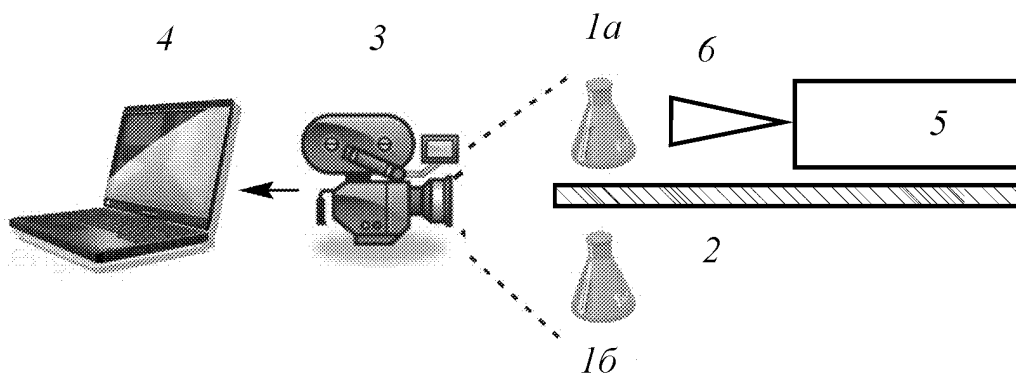


Рис. 2. Схема экспериментальной установки

в режиме реального времени поступали через порт USB в компьютер 4, где с помощью программной обработки производили запись видеокладов, обработку и вывод результатов. Перед анализом серии видеокладов проводили калибровку баланса белого цвета каждого кадра. Затем при помощи программ для обработки фотографий проводили определение суммарного вклада R-, G- и B-компонент цвета для среды реакции.

Колбу 1а облучали с использованием генератора электромагнитных колебаний на диоде Ганна 5, работающего на частотах первой зоны поглощения атмосферного кислорода (частота 0.129 ТГц). Мощность генератора составляла 100 мкВт. При помощи рупора 6 был сформирован пучок электромагнитных волн, полностью охватывающих исследуемую среду. Плотность мощности в области нахождения колбы с раствором составляла 0.012 мВт/см². Режим генерации – непрерывный.

Поскольку реакция Бриггса–Раушера сопровождается выделением кислорода, то окончание автоколебательного режима в нашем случае наступало уже через 180 с. В связи с этим экспериментальный материал представлял собой серию видеофайлов по 180 с, содержащих по 6300 видеокладов течения автоколебательной химической реакции.

Результаты и выводы

В ходе обработки полученных данных особое внимание было уделено ряду аспектов и артефактов: 1) количество адсорбированных пузырей; 2) диаметр адсорбированных пузырей в растворе; 3) время окончания реакции (полное затемнение раствора и отсутствие автоколебаний); 4) изменение характера автоколебательного режима (интенсивность затемнения раствора, период колебаний). На рис. 3 и 4 представлены результаты для облученной колбы и необлученной.

На рис. 3 представлена динамика диаметра пузырей, осажденных на стенке стеклянной колбы из раствора реакции. Из рисунка видно, что при наличии облучения диаметр пузырей возрастает к окончанию автоколебательного режима в два раза. Это, в свою очередь, может свидетельствовать об изменении реакционной способности кислорода и увеличении его диффузионной способности. В конечном счете, это приводит к интенсификации кавитации кислорода в среде реакции, его осаждению на стенках, слипанию пузырей.

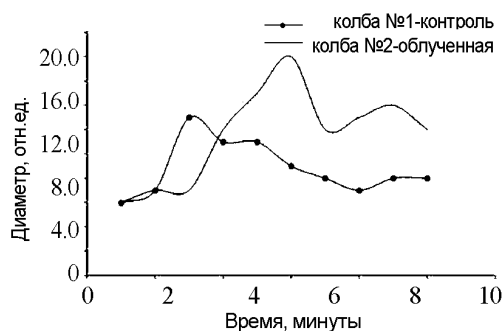


Рис. 3. Зависимость диаметра воздушных пузырей от времени

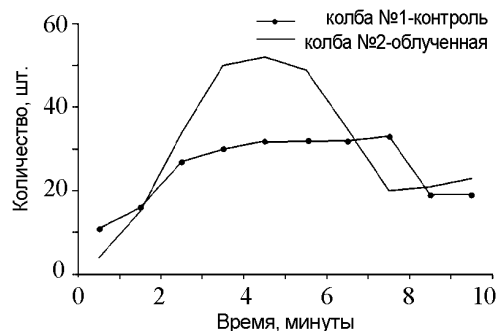


Рис. 4. Зависимость количества пузырей на стенке колбы от времени



Рис. 5. Зависимость суммарного вклада R-, G- и V-компонент среды реакции от времени для подверженной облучению колбы №2 и контрольной колбы №1. Облучение осуществлялось на частоте 0.129 ТГц; ось ординат в относительных единицах

На рис. 4 представлена зависимость количества пузырей от времени. Видно, что количество пузырей значительно больше в случае облучения среды реакции.

Из результатов, приведенных на рис. 5, видно, что время окончания реакции в случае воздействия электромагнитным излучением увеличивается на 1 мин – более 20 % общего времени автоколебательного процесса в необлученной среде. Возможным механизмом, объясняющим этот эффект, является увеличение числа молекул растворенного кислорода в среде реакции, способного к химическому взаимодействию [4,3]. Наиболее вероятно, что кислород в среде появляется при разрушении водородных связей перекиси водорода на третьей и пятой стадиях реакции Бриггса–Раушера. В пользу данного вывода говорит и тот факт, что после того, как раствор полностью стал непрозрачным (автоколебательный режим завершился), на поверхности облученной колбы продолжается процесс кавитации.

Таким образом показано, что внешнее воздействие электромагнитного излучения (на частоте линии спектра поглощения атмосферного кислорода) на автоколебательную реакцию Бриггса–Раушера приводит к продлению времени реакции вследствие интенсификации процесса выделения кислорода. В конечном счете, это может являться основой для создания теории, объясняющей механизм опосредованного воздействия низкоинтенсивного терагерцового излучения на биообъекты.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых-кандидатов наук МК-1382.2012.4.

Библиографический список

1. *Усанов Д.А., Майбородин А.В., Рытик А.П. и др.* Воздействие излучения терагерцового диапазона частот на функциональное состояние дафнии // Биомедицинские технологии и радиоэлектроника. 2005. № 8. С. 54.
2. *Бецкий О.В., Кислов В.В., Лебедева Н.Н.* Миллиметровые волны и живые системы. М.: Сайнс-Пресс, 2004. 272 с.
3. *Бецкий О.В., Майбородин А.В., Тупикин В.Д. и др.* Биофизические эффекты волн терагерцового диапазона и перспективы развития новых направлений в биомедицинской технологии: «Терагерцовая терапия» и «Терагерцовая диагностика» // Биомедицинские технологии и радиоэлектроника. 2003. № 12. С. 3.
4. *Поцелуева М.М., Пустовидко А.В., Евдотиенко Ю.В. и др.* Образование реактивных форм кислорода в водных растворах под действием электромагнитного излучения КВЧ-диапазона // Доклады академии наук. 1998. Т. 359, № 3. С. 415.
5. *Huber R., Tausert F., Brodschelm A. et al.* How many-particle interactions develop after ultrafast excitation of an electron-hole plasma // Nature. 2001. Vol. 414. P. 286.
6. *Dudovich N., Oron D., and Silberberg Y.* Single-pulse coherently controlled nonlinear Raman spectroscopy and microscopy // Nature. 2002. Vol. 418. P. 512.
7. *Cole B.E., Williams J.B., King B.T. et al.* Coherent manipulation of semiconductor quantum bits with terahertz radiation // Nature. 2001. Vol. 410. P. 60.
8. *Коваленко А.С., Тихонова Л.П.* Сложные колебательные режимы и их эволюция в реакции Белоусова–Жаботинского // Ж. физ. химии. 1989. Т. 63, № 1. С. 71.
9. *Коваленко А.С., Тихонова Л.П., Яцимирский К.Б.* Влияние молекулярного кислорода на концентрационные автоколебания и автоволны в реакциях Белоусова–Жаботинского // Теор. и exper. химия. 1988. Т. 24, № 6. С. 661.
10. *Ахметов Н.С.* Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 2001. 560 с.
11. *Briggs T.S., Rauscher W.C.* An oscillating iodine clock // J. Chem. Educ. 1973. Vol. 50, № 7. P. 496.

*Саратовский государственный
университет им. Н.Г. Чернышевского*

*Поступила в редакцию 12.03.2012
После доработки 12.04.2012*

INFLUENCE OF TERAHERTZ ELECTROMAGNETIC RADIATION ON THE FREQUENCY OF ABSORPTION OF MOLECULAR OXYGEN ON BRIGGS–RAUSCHER OSCILLATING REACTION

D. A. Usanov, A. P. Rytik

In the article the description of the influence of electromagnetic radiation on the frequencies characterizing the maximal absorption intensity and atmospheric oxygen radiation on the process of Briggs–Rauscher reaction has been provided. It has been shown that the radiation increases the time of the oscillation regime more than for 20 % in comparison to an unirradiated flask because of the intensification of the process of oxygen selection.

Keywords: Oscillation processes, Briggs–Rauscher reaction, terahertz electromagnetic radiation.



Усанов Дмитрий Александрович – родился в городе Менделеевске (1943), окончил Саратовский государственный университет (1965), куда после нескольких лет службы на предприятии электронной промышленности поступил на работу и где работает заведующим кафедрой физики твердого тела по настоящее время. Защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук (1972) в области физики полупроводников и диэлектриков и доктора физико-математических наук (1989) в области радиофизики, включая квантовую радиофизику. Профессор СГУ, заслуженный деятель науки РФ. Область научных интересов – твердотельная СВЧ-электроника, радиоволновые и оптические методы контроля, применение нелинейной динамики в полупроводниковой электронике СВЧ.

410012 Саратов, ул. Астраханская, 83
Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского
E-mail: UsanovDA@info.sgu.ru



Рытик Андрей Петрович – родился в Саратове (1980). Защитил диссертацию на соискание степени кандидата физико-математических наук (2006). В 2010 году присвоено ученое звание доцента по кафедре медицинская физика. Область научных интересов – биомедицинская физика, физика взаимодействия терагерцового излучения с физическими средами. Опубликовал более 70 статей в отечественных и зарубежных журналах.

410012 Саратов, ул. Астраханская, 83
Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского
E-mail: RA4CSZ@yandex.ru