

Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Г.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра медицинской физики

Влияние электромагнитного излучения на характер автоколебательной реакции Бриггса- Раушера

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

Студентки 2 курса 205 группы
направления 03.04.02 «Физика», профиль подготовки «Медицинская физика»
факультета nano- и биомедицинских технологий

Бондаренко Анны Васильевны

Научный руководитель
доцент, к.ф.-м.н.



31.08.2017

А. Н. Рытик

Зав. кафедрой
профессор, д.ф.-м.н.



9.09.17

А. В. Скрипаль

Саратов, 2017

ВВЕДЕНИЕ

Автоколебания и автоволны очень разнообразны по своей природе, они встречаются как в механических, так и в других физических, химических, биологических средах и системах. Автоволновые процессы лежат в основе большинства процессов управления и передачи информации в биологических системах [1]. Из-за высокой распространенности автоколебательных процессов в системах различной природы становится актуальным вопрос управления автоколебаниями.

Для исследования был выбран осциллятор Бриггса-Раушера (БР), который очень чувствителен к внешнему воздействию [2], поэтому его актуально использовать для изучения механизма воздействия различных физических факторов на системы, схожие с биологическими, но менее сложными. Химическую реакцию БР можно использовать как упрощенную модель автоколебательных процессов в живых организмах. Таким образом, данная реакция может помочь выстроить модель влияния физических факторов на биологические объекты и системы.

Цель работы: исследование возможности управления электромагнитным излучением характером автоколебательной реакции Бриггса-Раушера. В связи с целью были поставлены следующие **задачи**:

1. Выявление механизма действия реакции БР и ее поведения при изменении условий, а также ознакомление с существующими работами по данной теме;
2. Исследование существующих математических и химических моделей описывающих поведение автоколебательных химических реакций, в частности, реакции БР. Определение чувствительности моделей к константам скорости или исходным концентрациям реагентов. Построение графиков колебаний БР и фазовых портретов. Проведение сравнения экспериментально полученных кривых колебаний с теоретически рассчитанной кривой по модели Буассонада;
3. Исследование воздействия температуры среды реакции БР на динамику протекания реакции;

4. Исследование динамики спектров пропускания продуктов-газов реакции БР на частотах, характерных для компонент реакции в инфракрасном диапазоне, и сравнение их с аналогичными спектрами при воздействии ЭМИ на раствор реакции в процессе автоколебательного режима;
5. Исследование воздействия переменного магнитного поля диапазона 1-20 Гц на среду реакции БР;
6. Исследование характера концентрационных колебаний реакции БР при периодическом воздействии белого света.

Таким образом, материалами исследования являются среда реакции БР и газы-продукты данной реакции. Для среды реакции использовались такие характеристики, как электрохимический потенциал реакции, полученный с помощью ионоселективного электрода иода, и цветность, данные которой получали с помощью обработки кадров реакции в графическом редакторе. Данные анализировались в MathCad v.14. Газы-продукты реакции исследовались с помощью инфракрасного спектрофотометра.

Работа включает две главы: «1. Многообразие автоколебательных режимов. Автоколебательные процессы в живых системах» и «2. Исследование влияния электромагнитного излучения на характер протекания автоколебательной химической реакции БР». Научная значимость и новизна работы заключается в проведении исследований воздействия ЭМИ на частоте СВЧ диапазона поглощения продукта реакции БР – молекулярного кислорода на характер осцилляций реакции БР, в проведении экспериментов по воздействию низкочастотного переменного магнитного поля, которое влияет на растворяющие способности воды [3], в построении математической модели реакции с учетом влияния внешнего физического фактора, включающей влияние температуры, а также в определении диапазонов синхронизации и затягивания частоты реакции БР при воздействии белого света.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Автоколебательная химическая реакция Бриггса-Раушера

Изменение цвета автоколебательной реакции Бриггса-Раушера происходит благодаря периодическому изменению концентрации иодид-крахмального комплекса. Особый интерес представляет применение колебательных химических процессов для установления механизма влияния электромагнитного излучения на частотах линий спектра поглощения и излучения. Атмосферный кислород имеет несколько зон поглощения электромагнитного излучения, одна из них – на частоте 129 ГГц. Можно предположить, что эффект влияния электромагнитного излучения на характер протекания химической реакции будет больше, если частота воздействия будет находиться в области максимума интенсивности излучения и поглощения.

Исследование возможности управления автоколебательным процессом химической реакции Бриггса-Раушера при помощи внешнего низкоинтенсивного ЭМИ.

Была исследована динамика спектров пропускания раствора реакции Бриггса-Раушера на частотах, характерных для компонент реакции в инфракрасном диапазоне, и сравнение их с аналогичными спектрами при воздействии электромагнитного излучения (ЭМИ) на раствор реакции в процессе автоколебательного режима.

Полученные экспериментальные спектры сравнивали с известными спектрами газообразных веществ: O_2 , H_2O , CO_2 , H_2 . В результате были получены следующие данные: на рис. 1. приведены начальные и конечные спектры, соответствующие началу и окончанию автоколебательного режима реакции. Возрастание амплитуды минимумов свидетельствует об увеличивающейся концентрации выделившихся газов.

Два из минимумов пропускания ИК излучения (2307 см^{-1} и 1628 см^{-1}) совпадают с минимумами, соответствующих атмосферным газам - O_2 и H_2O (2361 см^{-1} и 1625 см^{-1} по данным HITRAN [4]). Минимумы пропускания

спектра воды находятся в области $1300\text{--}2000\text{ см}^{-1}$. Кислороду O_2 соответствует минимум 1625 см^{-1} , очевидно, что он неярко выражен (95% пропускания в случае контроля). Минимумы 2168 см^{-1} , 3726 см^{-1} и 4992 см^{-1} соответствуют полосам поглощения воды и углекислого газа. Минимум пропускания со значением 671 см^{-1} также соответствует линии воды.

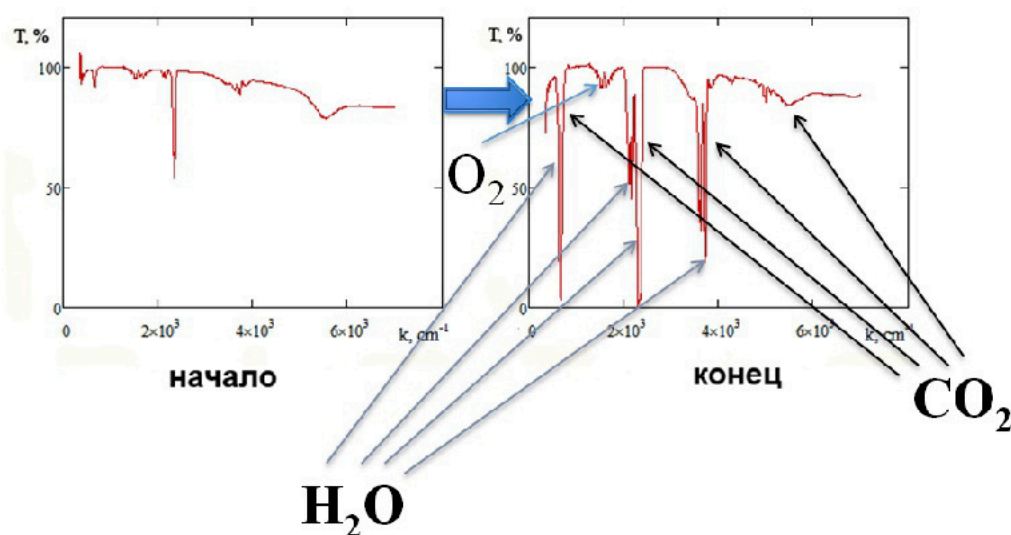


Рисунок 1. Спектры пропускания в начальный и конечный моменты времени. По горизонтали отложены значения волновых чисел k , по вертикали – соответствующие им значения коэффициента пропускания T , в процентах

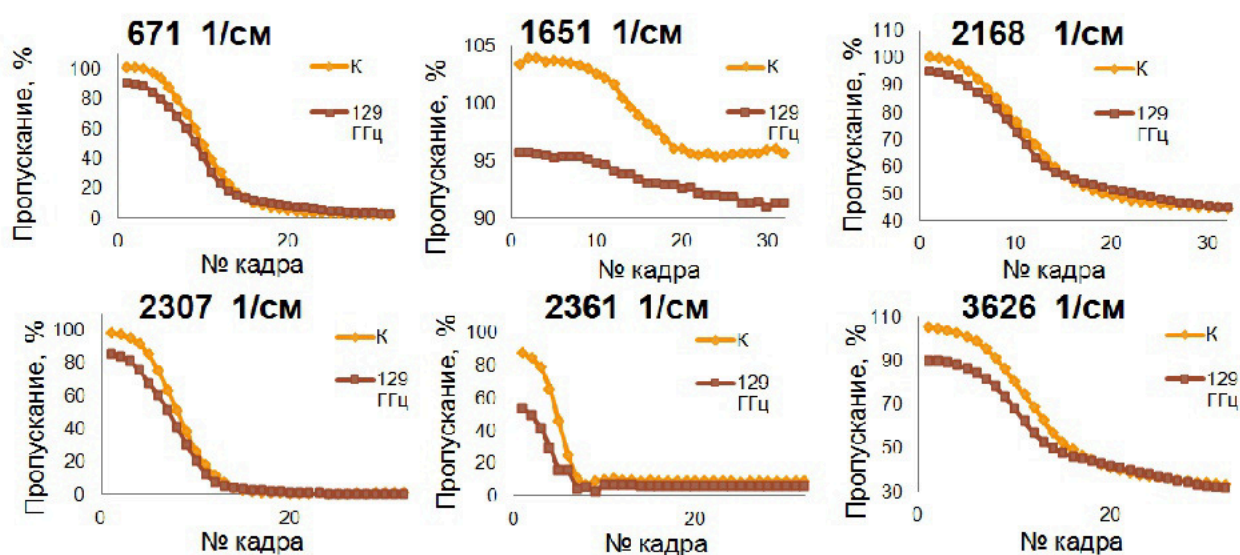


Рисунок 2. Сравнение динамики минимумов пропускания от номера кадра в случаях контроля и 129 ГГц

При сравнении динамики изменения интенсивности поглощения в случае контрольного опыта и эксперимента с воздействием ЭМИ 129 ГГц были получены следующие результаты (рис. 2). Из них видно, что для всех случаев кривые, соответствующие контролю, лежат выше кривых для случая излучения, то есть в процессе автоколебаний реакции при воздействии ЭМИ газообразные вещества выделяются немного интенсивнее, чем при контроле. Также следует отметить, что ЭМИ частоты 129 ГГц дает эффект увеличения общего времени колебательной фазы реакции.

Анализируя вышеперечисленные результаты, можно сделать вывод о том, что вклад паров воды в ИК-спектр реакции является наибольшим, а линии поглощения кислорода и остальных газов, выделяемых в процессе реакции Бриггса-Раушера, менее выражены. По данным рис. 2 ясно видно, что наиболее интенсивно идет выделение газов в ходе автоколебаний реакции после небольшого периода индукции, когда же реакция затухает, значения концентраций паров практически не изменяются. Также стоит отметить, что при воздействии ЭМИ частоты 129 ГГц выделение газов в процессе автоколебаний идет немного интенсивнее, что подтверждает его воздействие на реакционную среду и в аспекте изменения концентрации выделившихся веществ в газообразном состоянии. Это дает возможность управления с помощью ЭМИ автоколебаниями сначала химической реакции, а в перспективе и другими, происходящими в живых системах.

Влияние температуры на характер протекания автоколебательной реакции Бриггса-Раушера

Для выявления влияния температуры раствора реакции БР на параметры автоколебаний выполняли две серии экспериментов, в каждой из которых проводили не менее двух сравнений сред в контрольной колбе с экспериментальной: при охлаждении среды реакции ($9\pm 5^\circ\text{C}$); при нагреве среды реакции ($40\pm 5^\circ\text{C}$).

На рис. 3 показана динамика потенциала ионоселективного электрода иода от времени. Основные результаты: частота увеличивается в 2,6-7 раз в

нагретой среде по сравнению с охлажденной; амплитуда колебаний при охлаждении гораздо больше; время затухания реакции уменьшается: при нагреве в $\sim 2,8$ раза меньше, чем при охлаждении; количество осцилляций при охлаждении становится меньше почти в 2 раза; различный характер колебаний.

Влияние переменного магнитного поля низкой интенсивности на характер автоколебаний реакции Бриггса-Раушера

В случае воздействия переменным магнитным полем, например, на частоте 3 Гц происходит уменьшение периода и общего времени автоколебательного режима по сравнению с контролем. При одинаковых концентрациях растворов реакции: для контроля общее время автоколебательного процесса составило 273 с, для облучаемого раствора более 241 с. Характерной особенностью процесса является меньшее значение электрохимического потенциала по сравнению с контролем, даже когда автоколебательный режим заканчивается. Воздействие ПМП на среду приводило к уменьшению периода колебаний в среднем на 2.13 с во всем исследуемом диапазоне частот ПМП. В области частот ПМП 1-9 Гц наблюдалось уменьшение общего времени реакции БР. Это уменьшение в среднем составляло 43 секунды.

Влияние периодического освещения на параметры автоколебаний реакции Бриггса-Раушера

Реакция БР обладает высокой фоточувствительностью [2, 5, 6, 7]. В связи с этим интерес представляют исследования влияния периодического светового воздействия на химический автоколебательный процесс БР.

При проведении серии экспериментов обеспечивалось ограничение стороннего света, кроме лампы подсветки, емкость с реакцией была светонепроницаема только с боковой стороны. Использовалось три исходных раствора, приготовленных по методике, описанной в [8], которые смешивали с помощью автоматического дозатора. На штативе закреплялись электроды, которые находились в емкости с реакцией. Перемешивание среды реакции не проводилось.

В качестве источника света использовалась лампа накаливания (мощность не более 20 Вт), которая устанавливалась под прозрачное дно емкости с реакцией БР. В качестве контроля использовалась реакция, которая шла без освещения. Дополнительно был проведен эксперимент по протеканию реакции при постоянном сильном освещении. При этом ее осцилляции были выражены слабее, чем в контроле, и их количество было меньше, что согласуется с данными, приведенными в [2]. Анализ полученных данных производился в программе MS Excel 2007. Были проведены эксперименты с периодическим воздействием света период (Т) был равен 35, 30, 25, 20, 15, 10, 7, 6 с. При этом скважность одного импульса света – 5 с (рис. 3)

При воздействии освещения были выявлено, что в случае установления периода внешних периодических воздействий $T=25$ с и $T=20$ с увеличилось количество колебаний реакции по сравнению с контролем приблизительно в 2 раза. Одним из главных выводов из проведенной серии экспериментов заключался в том, что период колебаний БР совпадал с периодом внешнего светового воздействия, т.е. все стадии реакции изменяли свои скорости протекания и успевали за внешним воздействием света. Следующим шагом являлось установление границ диапазона такой синхронизации. При исследовании зависимости средней частоты осцилляций реакции БР при различной частоте освещения – рис.4, на котором отчетливо виден эффект захвата частоты – это частоты 0,029; 0,033; 0,039; 0,125 и 0,143 Гц (при периоде светового воздействия 30, 27, 25, 8, и 7 секунд соответственно). На частотах 0,04; 0,05; 0,07 и 0,10 Гц (что соответствует периоду света в 25, 20, 15 и 10 секунд) возникает эффект синхронизации, т. е. совпадение частоты света с частотой колебаний реакции БР. Таким образом, можно заключить, что диапазон синхронизации находится в промежутке от 10 до 25 секунд.

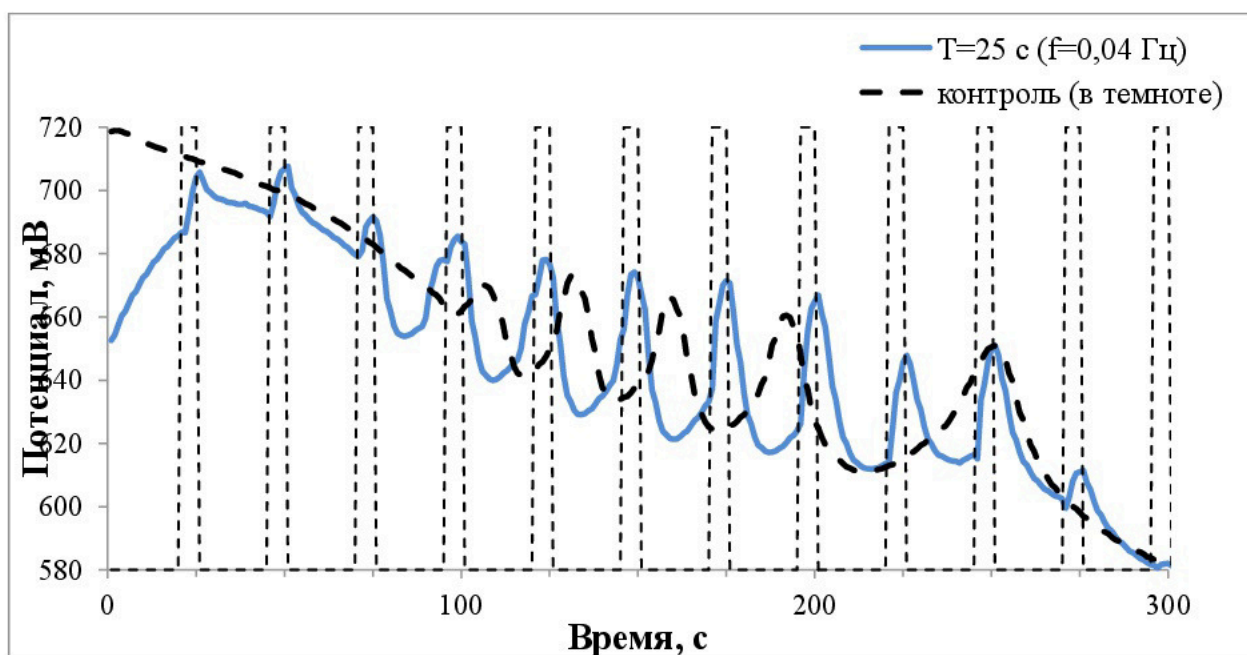


Рисунок 3. Изменение потенциала (мВ) во времени при внешнем периодическом воздействии света $T=25$ с (20 с - темнота, 5 с - свет).

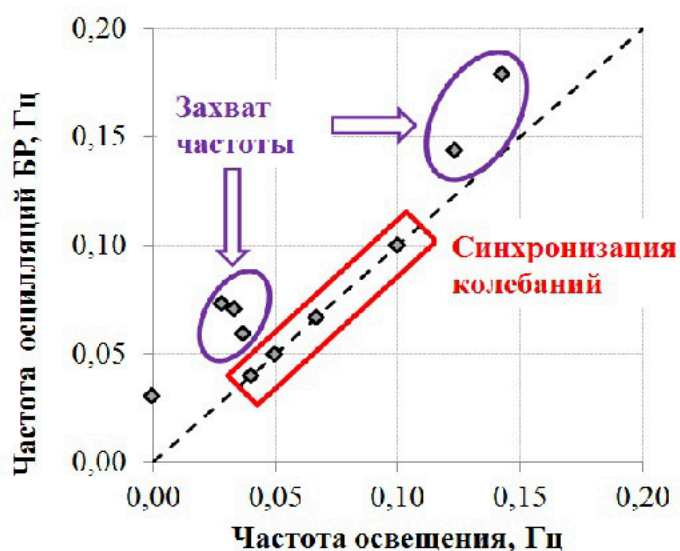


Рис. 4. Зависимость средней частоты осцилляций при различной частоте освещения

Важно отметить, что при включении света (скорость нарастания светового потока менее одной секунды) потенциал на ионоселективном электроде начинал возрастать, а при выключении резко спадал. Подобное навязывание реакции внешних колебаний с заданным периодом становилось возможным только в окрестности частоты собственных колебаний реакции.

Анализ полученных данных показал, что если период воздействия сопоставим или больше периода автоколебательного режима или меньше ($T = 35\text{с}, 30\text{с}, 8\text{с}, 7\text{с}$), то происходит явление затягивания частоты. При воздействии, близком к периоду собственных колебаний БР, например, 25 с ($0,04\text{ Гц}$), собственные колебания БР постепенно становятся равными по частоте вынужденным колебаниям. Для периода внешнего воздействия 10 и 30с ($0, 1$ и $0,03\text{ Гц}$) происходит полное прекращение собственных осцилляций БР. Скорее всего, внешнее воздействие мешает протеканию стадии реакции переключения фазы реакции БР.

Можно предположить, что при воздействии света образуются различные метастабильные химические формы кислорода, в том числе его активные формы, например, пероксид-анион. Это изменяет скорости отдельных стадий реакции и, в свою очередь, изменяет время переключения фазы реакции (синяя-желтая). Реакция Бриггса-Раушера показала высокую чувствительность к влиянию внешних факторов и изменению внутренней среды, в данном случае, к внешнему периодическому световому воздействию, что проявляется в эффектах синхронизации автоколебаний и затягивании частоты.

Построение математической модели Буассонада с учетом влияния физического фактора

На рисунке 5 представлена рабочая страницы пакета MathCad v.14 с графическим представлением решения этой системы уравнений, а на рисунке 13 – сравнение экспериментальных и расчетных данных.

Нас будет интересовать второе дифференциальное уравнение системы, которое отвечает за колебания концентрации пероксида водорода. Особое внимание следует обратить на константу скорости затухания колебаний k_2 , изменяя значения которой, можно сопоставлять расчетные данные с экспериментальными показаниями потенциала ионоселективного электрода (рисунок 6). При определенном значении k_2 мы видим хорошее совпадение модели Буассонада и опыта. Следовательно, данная константа может включать

в себя воздействие температуры, ЭМИ и других физических факторов на реакционную среду.

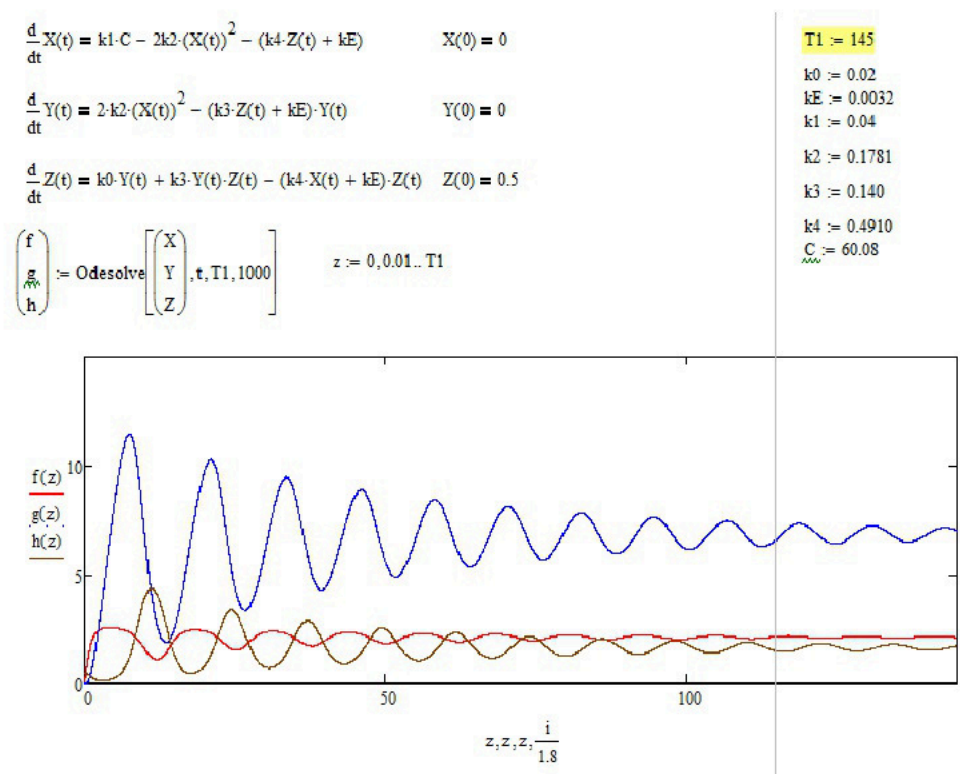


Рисунок 5. Теоретический расчет колебаний по модели Буассонада

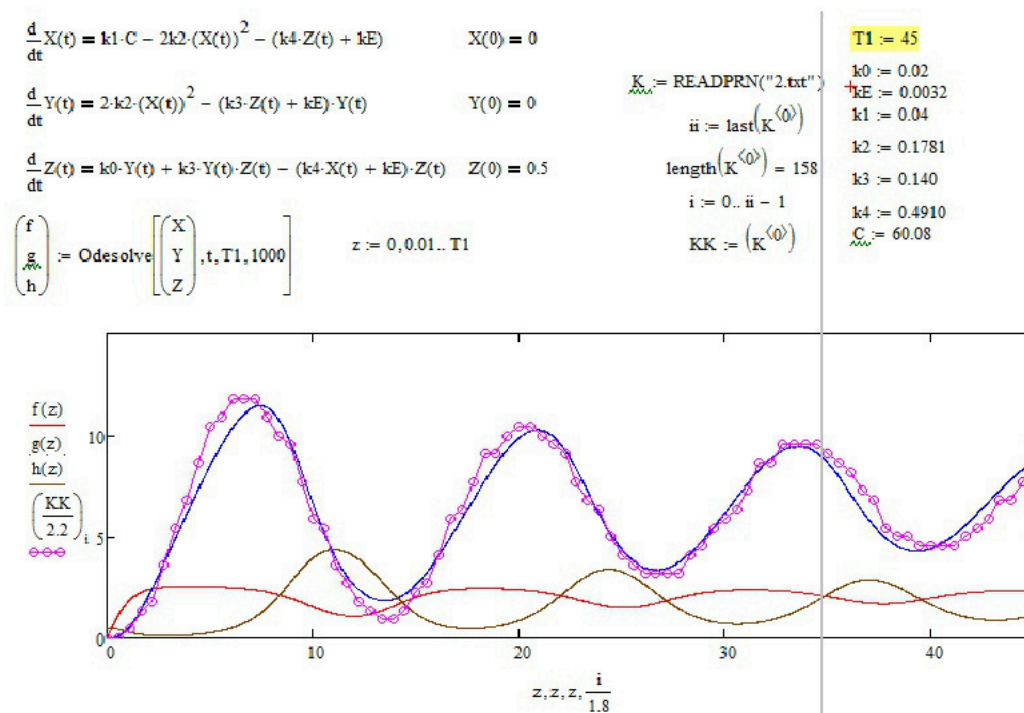


Рисунок 6. Сравнение экспериментальных и расчетных колебаний по модели Буассонада

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проделанной работы была изучена литература по воздействию физических факторов на химические реакции и механизм действия реакции Бриггса-Раушера и ее поведения при изменении условий. В процессе экспериментов был установлен характер влияния таких физических факторов, как ЭМИ и температура, на автоколебательную химическую реакцию Бриггса-Раушера. Было обнаружено, что в случае воздействия ЭМИ время реакции увеличивается по сравнению с необлученной колбой, то есть наблюдается эффект пролонгации химических автоколебаний.

Эксперименты, проведенные по исследованию влияния температуры, показали, что данный фактор обязательно должен быть учтен и стабилизирован во время проведения всех экспериментов, то есть необходим контроль нагрева среды излучателем ЭМИ.

При анализе спектров газов, выделяемых в процессе реакции Бриггса-Раушера, было установлено, что вклад паров воды в ИК-спектр реакции является наибольшим, а линии поглощения кислорода и остальных газов менее выражены. Стоит отметить, что при воздействии ЭМИ частоты 129 ГГц выделение газов в процессе автоколебаний идет немного интенсивнее, что подтверждает его воздействие на реакционную среду и в аспекте изменения концентрации выделившихся веществ в газообразном состоянии. При воздействии фактора ЭМИ 129 ГГц происходит влияние на стадии реакции Бриггса-Раушера с участием реактивной формы кислорода – пероксида.

При сравнении экспериментальных данных и теоретически рассчитанных по модели Буассонада было установлено, что предложенная модель удовлетворяет требованиям математической модели реакции Бриггса-Раушера и хорошо описывает ее в случае затухания. Константа скорости затухания k_2 может отражать воздействие ЭМИ, температуры и других физических факторов на реакционную среду. Изменение параметров колебаний (в нашем случае,

значений константы скорости k_2) отражено в динамике спектров пропускания, т. е. скорости образования газов, выделяющихся из раствора.

Предварительное воздействие низкочастотного ПМП на компоненты реакции БР оказывает влияние на характер ее автоколебаний. Практически во всем диапазоне исследуемых частот ПМП (1-14 Гц) наблюдалось как уменьшение среднего периода колебаний, так и общего времени автоколебательной реакции БР.

Установлен диапазон синхронизации колебаний при внешнем световом воздействии, он оказался равен от 0,04 до 0,10 Гц, затягивания частоты происходило при воздействии с частотами менее 0,04 Гц и более 0,10 Гц в диапазоне исследуемых частот 0,03-0,14 Гц.

Автоколебательный режим реакции Бриггса-Раушера демонстрирует высокую чувствительность к влиянию внешних факторов и изменению внутренней среды. Реакция Бриггса-Раушера показала высокую чувствительность к внешнему периодическому световому воздействию, где проявилась синхронизация автоколебаний и внешнего светового воздействия. Данные, полученные из проведенных экспериментов, показали возможность управления химическими осцилляциями, в частности, их пролонгацией, интенсификацией и частотой.

Таким образом, подвергая внешнему воздействию систему, в которой происходит химическая автоколебательная реакция, можно моделировать и в какой-то степени прогнозировать результат этого воздействия на биологические системы.

Результаты исследований были опубликованы в работах [8-18].

ЛИТЕРАТУРА

1. Автоволновые процессы в системах с диффузией / Под ред. М. Т. Грехова (отв. редактор), и др.. — Горький: Институт прикладной математики АН СССР, 1981. 287 с.
2. Жаботинский А. М., Огмер Х., Филд. Р. и др. Колебания и бегущие волны в химических системах: Пер. с англ. / Под ред. Р. Филда и М. Бургера. - М.: Мир, 1988, 720с.
3. Усанов А. Д., Ребров В. Г., Верхов Д. Г. Влияние переменного низкочастотного магнитного поля на растворяющую способность воды // Биомедицинская радиоэлектроника. 2013. №2. С. 55-58.
4. База данных спектров «The HITRAN Database» [Электронный ресурс]: [сайт]. URL: <http://hitran.iao.ru/gasmixture>.
5. Dulos E., De Kepper P. Experimental study of synchronization phenomena under periodic light irradiation of a nonlinear chemical system // Biophysical chemistry. 1983. Vol. 18, no. 3. P. 211-223.
6. Kumpinsky E., Epstein I. R., De Kepper P. Model study of synchronization and other phenomena in light perturbation of the Briggs–Rauscher reaction // International journal of chemical kinetics. 1985. Vol. 17, no. 3. P. 345-354.
7. De Kepper P., Epstein I. R. Mechanistic study of oscillations and bistability in the Briggs-Rauscher reaction // Journal of the American Chemical Society. 1982. Vol. 104, no. 1. P. 49-55.
8. Рытик А. П., Усанов Д. А., Гребенников В. А., Бондаренко А. В. Влияние терагерцового электромагнитного излучения на частоте поглощения молекулярного кислорода на автоколебательную реакцию Бриггса-Раушера // Бюллетень медицинских Интернет конференций. 2012. Т. 2, вып. 6. С.410-413.
9. Д. А. Усанов, В. Г. Ребров, А. П. Рытик, А. В. Бондаренко Роль кислорода в автоколебательной реакции Бриггса-Раушера// Изв. вузов «ПНД». 2013. Т. 21, № 5. С. 60-68.
10. Бондаренко А. В., Рытик А. П., Усанов Д. А. Влияние электромагнитного излучения на частотах, характерных для поглощения ЭМИ

атмосферным кислородом, на автоколебательную реакцию Бриггса-Раушера// XXX Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике, 2012.

11. *Бондаренко А. В., Рытик А. П., Усанов Д. А.* Роль кислорода в автоколебательной реакции Бриггса-Раушера// II-я Международная виртуальная интернет конференция "Биотехнология. Взгляд в будущее" 26 - 27.3.2013.

12. *Бондаренко А. В., Рытик А. П., Усанов Д. А.* Роль кислорода в автоколебательной реакции Бриггса-Раушера// Материали за 9-а международна научна практична конференция, «Новината за напредна наука», - 2013. Том 51.

Химия и химически технологии. URL: http://www.rusnauka.com/15_NPN_2013/Chimia/8_138519.doc.htm.

13. *Усанов Д. А., Рытик А. П., Бондаренко А. В., Гребенников В. А.* Влияние терагерцового электромагнитного излучения на частоте поглощения молекулярного кислорода на автоколебательную реакцию Бриггса-Раушера// 23-я Международная Крымская конференция «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии» (КрыМиКо'2013). Севастополь, 8—13 сентября 2013 г.: материалы конф. в 2 т. — Севастополь: Вебер. 2013. Т. 2. С. 1103-1104.

14. *A. V. Bondarenko, A. P. Rytik, D. A. Usanov*, The Role of Oxygen in Briggs-Rauscher Auto Oscillating Reaction // Представляем научные достижения миру. Естественные науки: материалы IV международной научной конференции молодых ученых "Presenting Academic Achievements to the World". – Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2013. – Вып. 4.

15. *Рытик А. П., Усанов Д. А., Бондаренко А. В.* Влияние электромагнитного излучения на частоте 129ГГц на характер автоколебательной реакции Бриггса-Раушера // 24-я Международная Крымская конференция «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии» (КрыМиКо'2014). Севастополь, 7—13 сентября 2014г.: материалы конф. в 2 т.

материалы конф. в 2 т. — Севастополь: Вебер. 2014. Т.2 —693с.: ил. — ISBN 978-966-335-414-9. С. 1053-1054.

16. *А. В. Бондаренко* Влияние электромагнитного излучения на частоте 129 ГГц на характер автоколебательной реакции Бриггса-Раушера// Научные исследования студентов СГУ: изд-во Саратов. Ун-та, 2014. — 124 с. : ил., с. 6-7.

17. *Усанов Д. А., Рытик А. П., Бондаренко А. В.* Автоколебательные процессы в химических системах при воздействии температуры и электромагнитного излучения: Учеб. пособие для студ. физ. фак. и фак. нано-и биомед. технологий, обучающихся по направлению 010400 «Физика», 014000 «Медицинская физика». - Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2015. — 54 с.: ил. ISBN 5-292-03602-1.

18. *А. Д. Усанов, А. П. Рытик, Н. С. Илюхина, А. В. Бондаренко* Влияние переменного магнитного поля на характер автоколебаний реакции Бриггса-Раушера//Биомедицинская радиоэлектроника, 2015, №8, с. 32-36.

31.05.17 *АВ* Бондаренко А.В.