

УДК 537.868.3; 546.212; 541.12.03

## ДИССОЦИАЦИЯ ВОДЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СВЧ ИЗЛУЧЕНИЯ

*В.Л.Вакс, Г.А.Домрачев, Ю.Л.Родыгин,  
Д.А.Селивановский, Е.И.Спивак*

С помощью хемилюминесцентного способа измерены концентрации пероксида водорода  $c(H_2O_2)$ , появляющейся в воде, облученной э.-м. энергией на частотах 2500 МГц и 10000 МГц. Делается вывод о существовании диссоциации воды на радикалы  $H^{\cdot}$  и гидроксил радикал  $\cdot OH$ , как части механизма поглощения СВЧ излучения.

Известно, что СВЧ электромагнитная энергия эффективно поглощается толщей воды [1]. Общепринятый механизм этого явления объясняет поглощение как следствие возбуждения конформационных и вращательных степеней свободы молекул воды, возбуждение ее межмолекулярных водородных связей (энергия водородных связей в воде  $< 0,2$  э.в.). Таким образом, поглощение электромагнитной энергии приводит к увеличению кинетической энергии молекул воды, то есть к повышению ее температуры.

Однако следует заметить, что жидкая вода ( $0 - 65^{\circ}$ ) глубоко ассоциированная жидкость с двумя сильно различающимися типами связей: химическими, валентными связями  $O - H$  (энергия связи в газовой фазе — 5 э.в.) и межмолекулярными водородными связями [2]. Вода к тому же — сильно пространственно структурированная жидкость, имеющая различные типы неупорядоченности (ориентационная, позиционная, конформационная, ионная и др. [3]. По совокупности макропризнаков (существующие экстремумы температурных характеристик плотности, теплоемкости, поляризуемости, сжимаемости и т.д.) жидкую воду следует определить как динамически нестабильную (глубоко ассоциированную) полимерную систему. Для пространственных масштабов, сравнимых с размерами агрегатных образований (ассоциатов) вода уже не является изотропной средой.

Следует предположить, что относительные смещения при поляризации свойственны также и ассоциатам воды, и поглощение э.-м. энергии увеличивает также кинетическую энергию этих полимероподобных структур. В таком случае по крайней мере часть потерь э.-м. энергии в воде возможно трактовать как потери на вязкое трение, т.е. на процессы, связанные со сдвигами и деформациями ассоциатных структур воды.

С другой стороны из механохимии полимеров хорошо известно [4], что появление градиентов сдвига в полимерах или в растворах полимеров сопровождается так называемым "химическим течением". При этом в молекулах полимеров (для воды — аналог — ассоциаты) закономерно происходит разрыв как слабых межмолекулярных связей (для воды — водородные связи), так и сильных внутримолекулярных связей [5] (для воды — связь  $H - OH$ ).

При увеличении степени активации воды, например СВЧ э.-м. полем, увеличиваются градиенты сдвига структур воды, и закономерно должна нарастать доля разрывов внутримолекулярных связей [4].

Цель данной работы — экспериментальная проверка степени диссоциации молекул воды при поглощении СВЧ э.-м. энергии.

В опытах степень диссоциации воды оценивалась измерением концентрации появляющегося в результате в воде пероксида водорода ( $c(H_2O_2)$ ) — продукта реакции рекомбинации гидроксил-радикалов ( $OH + OH \rightarrow H_2O_2$ ). Концентрацию  $H_2O_2$  измеряли с помощью высокочувствительной хемилюминесцентной методики [6]. Вода активировалась СВЧ э.-м. излучением на двух частотах:  $f = 10$  ГГц ( $\lambda = 3$  см) и  $f = 2,5$  ГГц ( $\lambda = 12$  см). Для опытов использовалась деионизованная вода полупроводниковой чистоты (класс A, содержание атомов и ионов  $Fe$  и  $Cu < 2$  мкг/л), которая помещалась в кювету из чистого кварцевого стекла. Малое содержание переходных металлов в воде и в стенках кюветы способствовало при измерениях сохранности образующейся  $H_2O_2$ . Кювета имела форму параллелепипеда с длинами сторон  $28 \times 22 \times 9$  мм и толщиной кварцевых стенок 0,7 мм. Кювета могла быть вдвинута в волновод (для опытов с  $f = 10$  ГГц). Для опытов с  $f = 12$  ГГц эту же кювету с водой размещали в ультраволновой камере.

Кроме пресной воды испытывались два раствора:  $MgSO_4$  ( $c(MgSO_4 = 0,05$  М — аналог морской воды по содержанию  $Mg_{2+}$ ) и  $H_2O_2$  ( $c(H_2O_2) = 10^{-9}$  М).

Опыты на частоте  $f = 10$  ГГц проводились при излучаемой мощности  $P = 30$  мвт и  $P = 3$  вт. В этих опытах удельная поглощенная энергия определялась по измеренному К.С.В. и времени экспозиции непрерывного излучения. Температура образцов воды в кювете ( $\sim 20^\circ$ ) при облучении практически не менялась из-за хорошей теплоотдачи в металлические стенки волновода. Опыты на частоте  $f = 2,5$  ГГц проводились при излучаемой мощности 0,5 квт. Опыты проводились как при непрерывном излучении, так и при импульсном излучении (скважность 10, длительность импульса 1 мс). Удельная поглощенная энергия определялась калориметрически. Температура воды измерялась в момент окончания экспозиции пробы полем СВЧ. В опытах с частотой  $f = 2,5$  ГГц при удельных поглощенных энергиях  $> 400$  дж/мл вода нагревалась до температуры  $100^\circ$  и при продолжении облучения частично испарялась из

куветы, что также учитывалось при оценке поглощенной энергии.

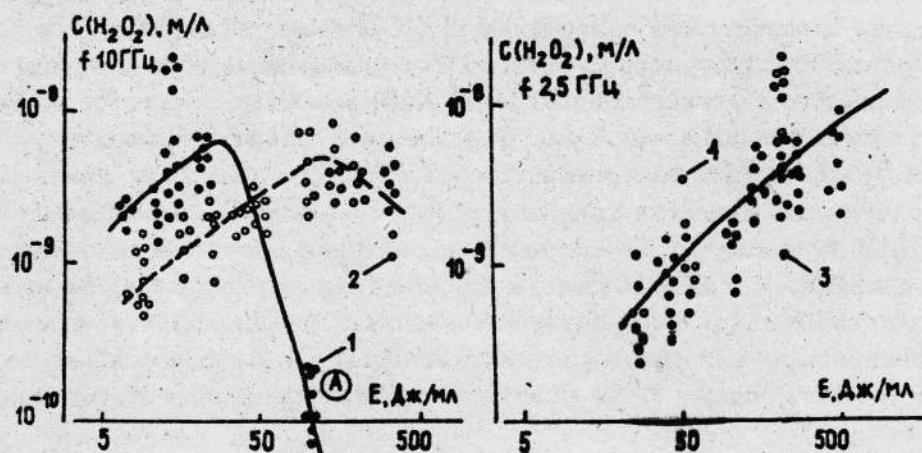


Рис.1, 2:

Все опыты показали накопление  $H_2O_2$  в экспонированной СВЧ э.-м. энергией воде: На рис.1 и рис.2 приведены результаты измерений  $c(H_2O_2)$ . Оси координат имеют логарифмический масштаб. На графиках соотносятся удельные поглощенные энергии СВЧ поля и получающиеся в воде концентрации  $H_2O_2$ . На рисунках нанесены все имеющиеся к настоящему времени результаты измерений  $c(H_2O_2)$  в экспонированных СВЧ полем образцах воды. Линиями указан характер изменения  $c(H_2O_2)$  для отдельного цикла измерений.

Для  $f = 10$  ГГц пропорциональность поглощенной энергии и  $c(H_2O_2)$ , начиная с некоторого уровня удельной поглощенной энергии претерпевает излом, прекращает возрастать и даже начинает уменьшаться. Для измерений с меньшей мощностью (1) это происходит для энергии  $> 40$  дж/мл (экспозиция для A (см. рис.1) 3 часа), для мощности 3 вт насыщение происходит при удельной поглощенной энергии  $> 150$  дж/мл (экспозиция 0,5 часа).

Эффект насыщения, а в дальнейшем и уменьшения  $c(H_2O_2)$  в измерениях пероксида водорода был известен авторам по предыдущим исследованиям механохимических диссационных процессов в воде при ее активации звуком и протеканием в капиллярах [7]. Суть наблюдаемого уменьшения  $c(H_2O_2)$  состоит в убыстрении процессов каталитического разложения  $H_2O_2$  на переходных металлах и других катализаторах разложения  $H_2O_2$ , постепенно заражающих воду в кювете. Процессы диссоциации воды продолжаются при этом с прежней эффективностью, но метка протекания реакции диссоциации воды ( $H_2O_2$ ) перестает работать. В опытах с частотой поля 10 ГГц происходит эффективное конвективное омывание

стенок кюветы водой и вымывание катализаторов разложения  $H_2O_2$ , т.к. поглощение энергии СВЧ поля в кювете происходило неравномерно — поглощение энергии происходило в переднем слое с толщиной  $\leq 4$  мм. Это к тому же означает, что измеренные  $c(H_2O_2)$  являются результатом разбавления продуцируемого  $H_2O_2$  во всем объеме кюветы, и можно считать, что в пределе истинные концентрации  $H_2O_2$  в опытах с частотой 10 ГГц могут быть больше в  $\sim 5,5$  раз. Высказанные соображения подтверждаются результатами измерений с полем с частотой 2,5 ГГц: изменение крутизны динамических кривых продуцирования  $H_2O_2$  выражены более ясно. В этом случае поглощение э.-м. энергии происходило практически равномерно в объеме кюветы и конвективные потоки вряд ли имели значительные скорости. Соответственно была меньше эффективность загрязнения воды катализаторами разложения  $H_2O_2$ . Авторы использовали во всех опытах одну и ту же кювету для уменьшения уровня артефактных помех.

Упоминаемые опыты с облучением растворов  $H_2O_2$  и  $MgSO_4$  показали, что:

- а) исходная концентрация  $H_2O_2(10^{-8} M)$  при облучении не уменьшается;
- б) в растворах  $MgSO_4$  различий в эффективности продуцирования  $H_2O_2$  в пределах чувствительности использованного метода измерений не найдено.

Полученные результаты являются свидетельством в пользу высказанной гипотезы: кинетическое возбуждение структур жидкой воды при поглощении СВЧ э.-м. поля хотя бы отчасти приводит к вязким потерям, которые из-за механохимических реакций заканчиваются частичным необратимым распадом воды. Подобные преобразования веществ в э.-м. поле известны для некоторых типов диэлектриков, особенно для полимерных материалов [8]; в этих случаях происходит "старение" диэлектриков. До сих пор в качестве механизма этого явления предполагалось, что это следствие накопления результатов микропробоев вещества диэлектрика и связанных с ними изменений уровней напряженности электрического поля. Возможно, однако, что в этом случае также имеет место и химическое перерождение вещества диэлектрика в результате механохимических реакций — следствия кинетического возбуждения сложных макромолекул полимеров в э.-м. поле.

Действие э.-м. поля на жидкую воду вследствие частичного поглощения, нагрева и возникновения интенсивных движений воды (вихри в локальных областях), приводят, в соответствии с высказанной гипотезой, к механохимической диссоциации ассоциированной воды с образованием сольватированных атомов водорода и гидроксил-радикалов:  $(H_2O)_{\text{ассоц.}} \rightleftharpoons H_{\text{aq}} + \cdot OH_{\text{aq}}$ . Эти образования возможно классифицировать как нейтральные дефекты в структурах воды. Наличие в воде по-

стоянно электролитической диссоциации:  $(H_2O)_{\text{аэсоп}} \rightleftharpoons H_3O_{\text{aq}}^+ + OH_{\text{aq}}^-$  — должно приводить к возможности установления локальных равновесий или стационарных состояний в обратимой реакции образования сольватированного электрона, которая почти термонейтральна: ( $\Delta H = +0,05$  эв [9]):  $H_{\text{aq}} + OH_{\text{aq}}^- \rightleftharpoons (H_2O)_{\text{liq}} + e_{\text{aq}}^-$ .

Наибольшая подвижность сольватированных электронов в э.-м. поле, приложенном к воде, по сравнению со всеми другими также сольватированными более массивными заряженными и незаряженными частицами в воде (атомами  $H$ , радикалами  $\cdot OH$ , ионами  $H^+$  и  $OH^-$ ), дает свой вклад в поглощение СВЧ э.-м. поля. Обычные концентрации  $e_{\text{aq}}^-$  и находящихся с ними в равновесии  $H_{\text{aq}}$  в экспериментах по получению и реакциям сольватированного электрона имеют порядок  $(5 - 10) \cdot 10^{-9} M$  [9], что попадает в диапазон измеренных нами концентраций  $H_3O_2$ .

Следует отметить, что появление в экспонированной э.-м. полем воде  $H_3O_2$  сопровождается гораздо более значительным (не менее, чем на порядок) распадом молекул воды — только часть  $H$ - и  $\cdot OH$  радикалов образуют  $H_3O_2$ . Знание соотношений скоростей реакций рекомбинации  $H + OH \rightarrow H_2O$ ,  $H + H \rightarrow H_2$  и  $OH + OH \rightarrow H_3O_2$  в условиях одновременного воздействия поля позволит определить долю процессов механохимических преобразований в воде. Предварительные оценки показывают, что этот путь потерь э.-м. энергии в воде может быть ответственным за  $10^{-4} \div 10^{-3}$  относительных долей от общих потерь энергии.

Особое значение, по мнению авторов, результаты этих исследований имеют для прикладного аспекта проблем взаимодействия СВЧ полей с биологическими средами. Поскольку все живые среды являются слабыми растворами различных веществ в воде, появление в них под действием поля радикалов открывает путь к протеканию реакций, которые, видимо, в настоящем не учитываются или трактуются как-то иначе, без учета обнаруженного механизма частичной диссоциации воды под действием СВЧ э.-м. полей.

Исследования проведены при поддержке РФФИ по проектам: 93158116, 9303476, 93058116.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Богородский В.В., Кослов А.И., Тучков Л.Т. Радиотепловое излучение земных покровов. — Л.: Гипрометеоиздат, 1977.
- Паулинг Л. Природа химической связи. — М.Л.: ГНТИ хим. лит-ры, 1947.
- Kroger F.A. The Chemistry of Imperfect Crystals. N.-Holland Publishing Com. Amsterdam, 1964.
- Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физико-химии поли-

- меров. – М.: Химия, 1967.
5. Watson W.F. The Mechano-chemical Reactions. In Chemical Reactions of Polymers. ed. E.M. Fettes. Intersci. Publ., John Wiley & Sons. N.Y., London, Sydney, 1964.
  6. Домрачев Г.А., Родыгин Ю.Л., Селивановский Д.А. // Высокочистые вещества. 1991. N 5. С.187–189.
  7. Домрачев Г.А., Родыгин Ю.Л., Селивановский Д.А. // ДАН. 1993. Т.329. Вып.2. С.186–188.
  8. Kockott D. // Polym. Degrad. and Stab. 1989. V.25. N 2–4. P.181–208.
  9. Schwarz H.A. // J.Phys.Chem. 1992. V.96. P.8337–8341.

Институт прикладной физики РАН  
Институт металлоорганической химии РАН

Поступила в редакцию  
28 июля 1993 г.

**DISSOCIATION OF WATER UNDER AN INFLUENCE OF THE  
MICROWAVE ELECTRO-MAGNETIC IRRADIATION**

*V.L. Vaks, G.A. Domrachev, Uy.L.Rodigin,  
D.A.Selivanovsky, E.I. Spivak*

Peroxide hydrogen concentrations  $c(H_2O_2)$  in water due to microwave electro-magnetic irradiation of frequencies 2500 MHz and 10000 MHz were measured by hemiluminescence method. A mechanism of microwave irradiation absorption based on water dissociation into radicals  $H\cdot$  and  $\cdot OH$  is discussed.