

Л.А. БУЛАВІН, Н.В. ГАЙДУК, М.О. РЕДЬКІН, А.В. ЯКУНОВ

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

(Вул. Володимирська, 60, Київ 01033; e-mail: yakunov@univ.kiev.ua)

СПЕЦИФІЧНА ДІЯ МІКРОХВИЛЬ НА ВОДНИЙ РОЗЧИН РОДАМІНУ 6G ЗА ДАНИМИ ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛІЗУ

УДК 535.37

Вивчено вплив мікрохвиль з частотою 2,45 ГГц на флуоресценцію водного розчину органічного барвника родаміну 6G. Зафіксовано відхилення в динаміці зміни відносної інтенсивності та пікової довжини хвилі під час поглинання мікрохвиль, а також під час подальшого охолодження розчину порівняно із контактним нагріванням. Результати інтерпретовано в рамках перколяційної моделі. Передбачається, що електрична складова електромагнітної хвилі може безпосередньо впливати на структуру перколяційного кластера, який формується сіткою водневих зв'язків.

Ключові слова: мікрохвильове нагрівання, флуоресценція, органічний барвник, перколяційна модель.

1. Вступ

Мікрохвилі – це електромагнітне випромінювання з довжиною хвилі у вакуумі від одного метра (що відповідає частоті 300 МГц) до одного міліметра (300 ГГц). Швидке та контрольоване нагрівання речовини, яка поглинає мікрохвилі, мінімізація небажаних побічних реакцій, висока енергоефективність, екологічна чистота – все це сприяє поширенню технологій мікрохвильового нагрівання у хімічній, харчовій, електронній та інших галузях [1].

Разом з тим неодноразово повідомлялося, що дія мікрохвиль на деякі речовини, зокрема, водні системи, може призвести до наслідків, які відрізняються від звичайного (контактного чи конвективного) нагрівання [2–7]. У таких випадках кажуть про “специфічні” та/або “нетеплові” мікрохвильові ефекти. Їх ідентифікація та пояснення є предметом жвавих дискусій [8–13].

Специфічні ефекти зумовлені низкою унікальних температурних явищ, які супроводжують мікрохвильовий нагрів. До них відносять: ефект перегріву розчинника, селективне нагрівання, виникнення “гарячих точок”, температурні градієнти на межі двох середовищ тощо. Окрім очевидних чи прогнозованих наслідків специфічної дії, які піддаються, принаймні, якісному поясненню, іно-

ді спостерігаються так звані феномени “пам’яті” – збереження опроміненим об’єктом протягом певного часу деяких властивостей, набутих під час мікрохвильового нагрівання [2, 6, 7]. Типові релаксаційні процеси у водних середовищах мають характерний час порядку пікосекунд, і залишається відкритим питання, за рахунок яких процесів може формуватися така повільна динаміка.

Терміном “нетеплові ефекти” описують наслідки дії мікрохвиль низької інтенсивності, коли тепловим ефектом можна знехтувати [4]. Їх пов’язують з можливістю прямої дії змінного електричного поля на речовину. Проте, напруженість молекулярних полів ($\sim 10^6$ В/см) набагато вища за амплітуду типових джерел мікрохвильового випромінювання, що робить прямий вплив мікрохвиль на молекули малоімовірним. До того ж, випромінювання мікрохвильового діапазону не здатне суттєво вплинути на рух іонів, через їх малий поперечний переріз поглинання, а також через наявність в’язкості у рідкому середовищі.

За умови дії мікрохвиль достатньо високої потужності потенційно можливі нетеплові ефекти маються на тлі специфічних ефектів та звичайного нагрівання. Зазвичай, для їх виявлення порівнюють властивості зразка до і після впливу мікрохвиль. Такий підхід вимагає точного контролю температури, як на макро-, так і на мікрорівні, а також дотримання однакових умов нагрівання та теплообміну. Однак при цьому він залишається не-

© Л.А. БУЛАВІН, Н.В. ГАЙДУК, М.О. РЕДЬКІН,
А.В. ЯКУНОВ, 2021

достатньо інформативним для з'ясування первинних механізмів впливу.

Оптичні методи забезпечують можливість паралельного моніторингу у режимі реального часу як температури, так і стану досліджуваної речовини. Зокрема, термометрія на основі флуоресценції має задовільні метрологічні параметри (чутливість, продуктивність, швидкість, просторове розділення), при цьому вона проста і безпечна [14], що робить її зручним інструментом для безконтактного контролю температури при мікрохвильовому нагріванні. З іншого боку флуоресценція розчину молекул барвників, які здатні до асоціації через водневі зв'язки, дуже чутлива до структури розчинника (зокрема, води) [15, 16].

У попередніх роботах [17, 18] з використанням температуро-чутливих органічних барвників досліджувалось поглинання електромагнітних хвиль міліметрового діапазону у водному розчині. Шляхом реєстрації в реальному часі зміни відносної інтенсивності флуоресценції було визначено локальне підвищення температури розчину у капілярі, розміщеному всередині прямокутного хвилеводу. При цьому спостерігались певні кількісні розбіжності між обчисленою температурою та вимірною радіотехнічними засобами потужністю міліметрових хвиль, які поглинулися у розчині. Такі розбіжності можуть свідчити про додаткові, окрім температурного, чинники впливу з боку електромагнітного поля на флуоресценцію водного розчину.

У даній роботі водний розчин органічного барвника родамін 6G (R6G), який має здатність до утворення асоціатів, використано для температурного контролю при швидкому нагріванні у побутовій мікрохвильовій печі. Вимірювання здійснювались шляхом моніторингу відносної інтенсивності та пікової довжини хвилі. Для виявлення можливих аномалій порівнювалась динаміка спектральних параметрів при звичайному контактному та мікрохвильовому нагріванні, а також при охолодженні.

2. Температурно-залежні параметри флуоресценції

Явище флуоресценції на якісному рівні пояснюється за допомогою класичної діаграми Яблонського [19]. Молекула в основному стані A^0 поглинає

квант світла $h\nu_{\text{abs}}$ і переходить у збуджений стан A^* . Найбільш вірогідними є два сценарії подальшого перетворення енергії: 1 – збуджена молекула повертається в основний стан з випроміненням кванта енергії $h\nu_{\text{emi}}$ (радіаційний перехід – власне, флуоресценція), 2 – збуджена молекула повертається в основний стан без випромінення кванта енергії, але з виділенням відповідного тепла ΔQ (безвипромінювальний перехід). Обидва сценарії характеризуються ймовірностями k_r та k_n , відповідно. Параметри, які використовуються для опису флуоресценції, часто залежать від температури [14, 20].

Абсолютний квантовий вихід – це ймовірність того, що поглинання фотона молекулою флуорофору призведе до флуоресцентного випромінювання:

$$\eta = \frac{k_r}{k_r + k_n}.$$

Будь-які фактори, що впливають на ймовірність безвипромінювальних процесів k_n , впливають також на абсолютний квантовий вихід. Зокрема, квантовий вихід залежить від хімічного складу та просторової структури молекули, розчинника, наявності домішок, температури, тощо.

У більшості випадків підвищення температури зменшує квантовий вихід флуоресценції. Зі збільшенням температури збільшується частота та енергія зіткнень молекул у розчині, а також амплітуда внутрішньомолекулярних коливань, що призводить до збільшення безвипромінювальної релаксації збуджених рівнів, і, відповідно, до гасіння флуоресценції.

Разом з тим, існують механізми, які збільшують вихід флуоресценції при збільшенні температури [21]. Зокрема, деякі органічні молекули в розчинах мають схильність до утворення зв'язаних комплексів: димерів, тримерів тощо, у яких квантовий вихід значно менший, ніж в окремих молекул (мономерів) [22]. За умови достатньо високої концентрації спектр флуоресценції формується як лінійна суперпозиція спектра мономерів молекул та їх асоціатів. У свою чергу, зі збільшенням температури розчину асоціати розпадаються на окремі молекули, що супроводжується відносним збільшенням виходу флуоресценції.

Зазвичай, замість абсолютного квантового виходу вимірюють відносну інтенсивність флуоресцен-

ції, яка прямо пропорційна до відносного квантового виходу.

Довжина хвилі, що відповідає максимуму спектрального контура, або пікова довжина хвилі (λ_{\max}) у спектрі флуоресценції залежить від температури. Таку залежність називають термохромним зсувом. Термохромний ефект є наслідком сольватохромного ефекту – впливу полярності розчинника на пікову довжину хвилі.

Емісія флуорофорів відбувається на частотах, нижчих за частоти, на яких відбувається поглинання. Втрати енергії між процесами поглинання та випромінювання характеризуються стоковим зсувом, який є різницею (в одиницях енергії або частоти) між положеннями максимумів спектрів поглинання та випромінювання одного й того самого електронного переходу. Стоксів зсув виникає внаслідок певних динамічних процесів, зокрема, дисипації коливальної енергії, перерозподілу електронів у молекулах розчинника, зміни дипольного моменту флуорофору, переорієнтації молекул розчинника тощо.

У більшості органічних флуорофорів зі збільшенням полярності стоксів зсув збільшується, що призводить до випромінювання при більш низьких енергіях (частотах). В першому наближенні ця різниця енергій (в см^{-1}) залежить від показника заломлення (n) та діелектричної проникності (ε) розчинника і описується рівнянням Ліпперта [19]:

$$\bar{\nu}_{\text{abs}} - \bar{\nu}_{\text{emi}} \sim \left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right),$$

де $\bar{\nu}_{\text{abs}} = \lambda_{\text{abs}}^{-1}$ та $\bar{\nu}_{\text{emi}} = \lambda_{\text{emi}}^{-1}$ – хвильові числа (см^{-1}) поглинання і випромінювання відповідно. З цього співвідношення випливає, що збільшення полярності розчинника зсуває спектр флуоресценції у низькочастотну (довгохвильову) область. Надалі для зручності будемо використовувати обернену до пікової довжини хвилі величину: $\bar{\nu}_{\max} = \lambda_{\max}^{-1}$.

Термохромний зсув спектра флуоресценції зумовлений зміною полярності розчинника з температурою. Якщо взяти до уваги типове температурну залежність діелектричної проникності та показника заломлення розчинників, то виявиться, що зі зростанням температури полярність зменшується. Таким чином, зі збільшенням температури спектр флуоресценції зазнає зсуву у високочастотну (короткохвильову) область.

Квантовий вихід та пікова довжина хвилі є відносно незалежними параметрами спектра. Їх можна використовувати для контролю температури одночасно чи окремо, залежно від можливостей експерименту, діапазону температур, а також від типу досліджуваного зразка. Характер температурної залежності кожного з параметрів зумовлений певними властивостями розчинника. Їх незалежний контроль та порівняння динамічних профілів може бути зручним інструментом для виявлення тонких ефектів, які супроводжують нагрівання середовища, зокрема, під дією мікрохвиль.

3. Матеріали та методи

Зразки готували на основі органічного барвника R6G та дистильованої води високого рівня очищення (HPLC) від компанії ALFARUS (Київ, Україна). Концентрація розчину становила $\sim 0,4$ г/л, яка відповідала оптимальному співвідношенню між температурною чутливістю та інтенсивністю флуоресценції [21].

В ролі джерела збудження було використано напівпровідникове лазерне випромінювання з довжиною хвилі 406 нм та вихідною потужністю 60 мВт. Лазерний промінь фокусувався лінзою всередині циліндричної скляної кювети ($d = 10$ мм, $h = 50$ мм) з розчином. Сигнал флуоресценції був спрямований на вхідну щілину низькодисперсного монохроматора, у вихідній площині якої було розміщено світлочутливу матрицю USB-камери КАУТОН з роздільною здатністю 640×360 . Кут між напрямками прямого та вторинного світлових променів становив 90° .

Для температурного калібрування спектральних параметрів флуоресценції кювету з розчином барвника розміщували всередині масивного мідного нагрівача, який забезпечував швидкий і майже рівномірний нагрів при контрольованому режимі. Температуру розчину контролювали за допомогою мініатюрної терморпари, встановленої поблизу області збудження та підключеної до цифрового мультиметра. Значення температури вимірювали кожні 0,5 с і передавали через USB-порт на ПК. Спектри записували з таким самим інтервалом і обробляли в пакетному режимі за допомогою програми ImageJ, для якої було створено необхідні плагіни.

Для контролю динаміки мікрохвильового нагріву використовували ту саму оптичну схему. Кю-

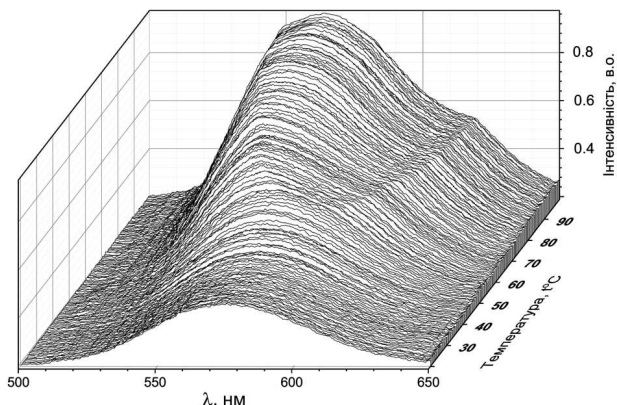


Рис. 1. Спектри флуоресценції водного розчину R6G, зафіксовані при підвищенні температури від 20 °С до 100 °С

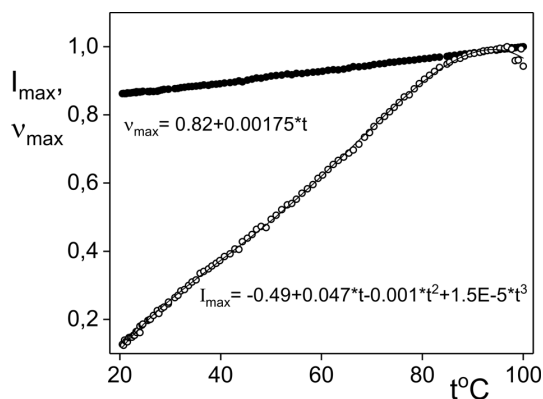


Рис. 2. Нормовані залежності відносної інтенсивності та пікової довжини хвилі від температури

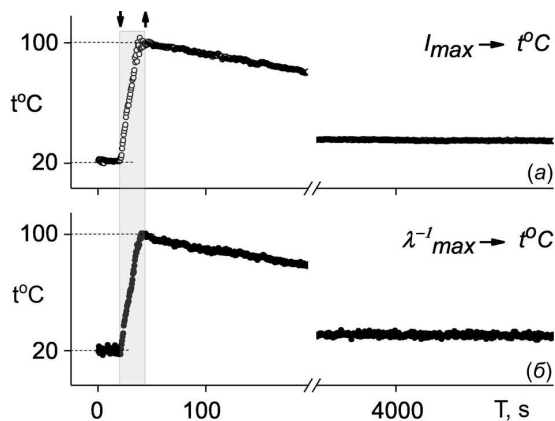


Рис. 3. Динамічні профілі температури при мікрохвильовому нагріванні та наступному охолодженні, реконструйовані по відносній інтенсивності (а) та піковій довжині хвилі (б). Стрілками показано моменти включення та виключення генератора мікрохвиль

вету з розчином розміщували усередині мікрохвильової печі Elenberg MS-1400M (потужність – 700 Вт) біля передньої стінки із захисною сіткою. Спочатку захисна сітка знижувала сигнал флуоресценції, але додаткове регулювання оптичної схеми дозволяло щоразу піднімати сигнал на прийнятний рівень.

4. Результати

Для температурного калібрування спектри флуоресценції водних розчинів R6G реєстрували з інтервалом 0,5 с, у той час як температура рівномірно зростала від 20 °С до 100 °С. На рис. 1 продемонстровано набір оцифрованих спектрів, де їх температурна залежність добре прослідковується.

На рис. 2 показані температурні залежності двох спектральних параметрів I_{\max} та λ_{\max} , нормованих до 100 °С. В інтервалі (20–80) °С відносна інтенсивність флуоресценції має високу температурну чутливість і тому є оптимальним параметром для контролю температури, далекої від точки кипіння. При $t > 80$ °С дається внесок температурного гасіння флуоресценції мономерів, і температурна чутливість суттєво знижується. Приблизно до 95 °С відносна інтенсивність флуоресценції характеризується низьким рівнем флуктуацій. Вище 95 °С він значно збільшується за рахунок впливу оптичних неоднорідностей, характерних для рідин поблизу температури кипіння. У всьому діапазоні температурна залежність відносної інтенсивності задовільно апроксимується кубічним поліномом: $I_{\max} = -0,49 + 0,047t - 0,001t^2 - 1,5E-5t^3$. Пікова довжина хвилі в діапазоні (20–100) °С лінійно залежить від температури ($\lambda_{\max}^{-1} = 0,8 + 0,00175t$) і супроводжується відносно слабкими флуктуаціями.

На рис. 3 показано типову динаміку зміни температури водного розчину R6G при мікрохвильовому нагріванні та при наступному охолодженні. Два графіки відповідають динамічним профілям, реконструйованим за допомогою калібрувальних кривих (рис. 2) по відносній інтенсивності (а) та піковій довжині хвилі (б). Динамічні профілі демонструють ідентичність за виключенням ділянки поблизу точки кипіння.

Порівняння температурних профілів (рис. 3) з аналогічними залежностями, отриманими на етапі калібрування для звичайного нагрівання, показує

ло їх відмінність, яка зумовлена різним перебігом та швидкістю процесів теплопередачі.

Для більш коректного порівняння динаміки спектральних параметрів із двох залежностей $I_{\max} = f_1(T)$ та $\lambda_{\max}^{-1} = f_2(T)$ було виключено час T (та, відповідно, температуру) і отримано залежність $I_{\max} = f(\lambda_{\max}^{-1})$. На рис. 4 продемонстровано типову пару таких залежностей для звичайного та мікрохвильового нагрівання. Для контактного нагрівання (а) залежність $I_{\max} = f(\lambda_{\max}^{-1})$ відповідає калібрувальним кривим (рис. 3), у той час, як мікрохвильове нагрівання супроводжується більш швидкою зміною λ_{\max}^{-1} у порівнянні з I_{\max} у першій фазі (20–50) °С процесу, і її уповільненням у другій фазі (50–100) °С.

Ще одна особливість дії мікрохвиль на флуоресценцію водного розчину R6G прослідковується при порівнянні залежностей $I_{\max} = f(\lambda_{\max}^{-1})$ під час нагрівання та наступного охолодження. У випадку контактної нагрівання (рис. 5, а) прямий і зворотний процес очікувано супроводжуються синхронною зміною обох параметрів спектра флуоресценції. У той самий час мікрохвильове нагрівання призводить до помітної розбіжності поведінки цих параметрів (рис. 5, б). При охолодженні від 100 °С до 50 °С λ_{\max}^{-1} зменшується швидше за I_{\max} , надалі прослідковується тенденція до повернення значень обох параметрів до початкових. Таку розбіжність можна тлумачити, як своєрідний ефект пам'яті розчину до впливу мікрохвиль.

5. Обговорення

Аномалії у динаміці параметрів спектра флуоресценції водного розчину R6G при мікрохвильовому нагріванні та наступному охолодженні свідчать про наявність додаткового до температурного впливу мікрохвиль на розчин. У випадку нагрівання цей вплив зумовлений прямою дією мікрохвиль на поточні процеси в опромінюваному зразку, натомість при охолодженні – певними властивостями речовини, набутими під впливом мікрохвиль. Розглянемо ці випадки окремо.

Для звичайного та мікрохвильового нагрівання (рис. 4) початкові (20 °С) та кінцеві (100 °С) параметри спектра флуоресценції співпадають, проте динаміка зміни спектральних параметрів дещо відрізняється. У випадку контактної нагрівання вона відповідає калібрувальній кривій (з урахува-

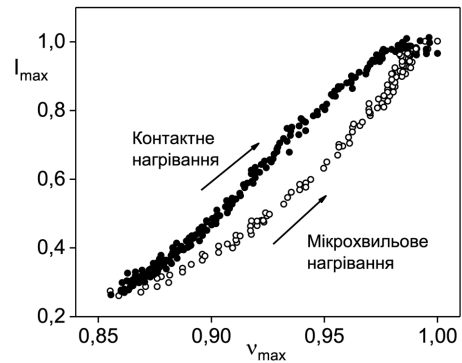


Рис. 4. Типові залежності відносної інтенсивності/пікової довжини хвилі при контактному та мікрохвильовому нагріванні

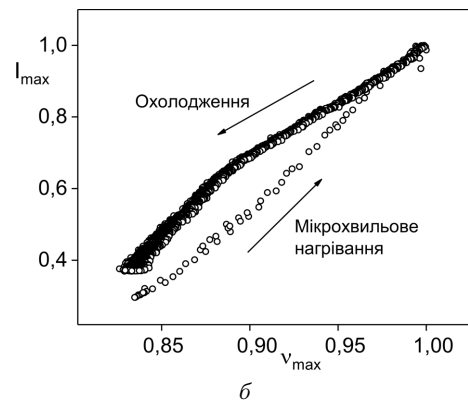
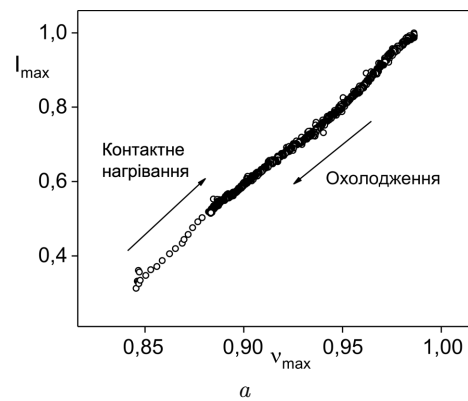


Рис. 5. Типові залежності відносної інтенсивності від пікової довжини хвилі при контактному (а) та мікрохвильовому (б) нагріванні/охолодженні

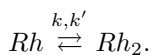
нням лінійної залежності $\lambda_{\max}^{-1} = f_2(t)$. Дія мікрохвиль на першому етапі (приблизно, до 50 °С) призводить до прискорення зростання λ_{\max}^{-1} у порівнянні з I_{\max} , а на другому (50–100) °С – зростання уповільнюється.

У рамках простих фізичних моделей нетепло-ву дію мікрохвиль на рідинні системи пояснюють одним із двох механізмів прямого впливу електричної компоненти: (а) зміну полярності розчинника внаслідок додаткового (надтеплого) розхитування молекулярних диполів; (б) – зміну орієнтації полярних молекул, що безпосередньо беруть участь у внутрішніх хімічних реакціях [13].

За даними наших експериментів, при мікрохвильовому нагріванні залишаються можливими обидва сценарії, які зумовлюють відмінну від суто температурної динаміку параметрів спектрів флуоресценції.

Так, при відносно низьких (до 50 °С) температурах електрична компонента мікрохвильового поля переорієнтовує полярні молекули і зменшує – на додачу до теплового чинника – полярність водної матриці, що призводить до більш швидкого зростання λ_{\max}^{-1} . При високій температурі може спостерігатися конкуренція двох чинників впливу на поляризацію: температурного (хаотичного) та електрично індукваного (частково упорядкованого), що зрештою (близько до 100 °С) призводить до домінування першого з них.

Відносна інтенсивність флуоресценції розчину R6G визначається співвідношенням концентрацій мономерів та димерів, які за будь-якої температури знаходяться у динамічній рівновазі:



Кінетичні параметри k, k' визначаються через закон Ареніуса:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{Rt}\right),$$

де стала A – залежить від частоти зіткнень молекул, E_a – енергія активації, яка залежить від відносної орієнтації молекул, що беруть участь у реакції, R – газова константа. Швидкість реакції, а відповідно і інтенсивність флуоресценції, може визначатись як температурою, так і прямим впливом електричного поля [12]. При відносно низькій температурі вплив останнього на енергію активації виступає домінуючим по відношенню до теплового впливу. Зі збільшенням температури ситуація змінюється на протилежну.

Отже, порівняння динаміки зміни параметрів флуоресценції водного розчину R6G при звичай-

ному та мікрохвильовому нагріванні дає підстави стверджувати наявність додаткового до температурного чинника впливу з боку мікрохвиль, але не дає можливості уточнити механізм цього впливу.

Розглянемо динаміку спектральних параметрів при охолодженні.

Розбіжність у залежності $I_{\max} = f(\lambda_{\max}^{-1})$ при мікрохвильовому нагріванні та охолодженні свідчить про те, що під дією мікрохвиль водний розчин R6G набуває нових властивостей, які зберігаються протягом, принаймні, $\Delta T \sim 10^3$ с. При $t \leq 100$ °С нетемпературний чинник, відповідальний за такі властивості, маскується на фоні температурного, оскільки для обох способів нагрівання параметри спектра флуоресценції на цій ділянці співпадають.

Під час охолодження прямий вплив мікрохвиль відсутній, тому слід відкинути “хімічний” (б) механізм. До того ж, енергія одиничних мікрохвильових фотонів (наприклад, частоти 3 ГГц відповідає енергія 10^{-3} eV) на декілька порядків менша за енергію хімічних зв'язків, тому процеси на кшталт фотохімічних перетворень можна не брати до уваги.

У роботах [2, 6, 7] розглядається можливість впливу мікрохвиль на структуру сітки водневих зв'язків, яка зберігається протягом тривалого часу після припинення дії зовнішнього чинника. В рамках перколяційної моделі [23, 24] структуру водної матриці можна кількісно описати за допомогою функції густини коливальних станів, яка пов'язана з фрактальною розмірністю D_F еквівалентного перколяційного кластера. В рівноважному стані D_F прямо залежить від температури, відповідно до аналогічної залежності середньої кількості водневих зв'язків n_H на одну молекулу H_2O . За умови впливу зовнішніх чинників величина n_H може достатньо швидко змінитись, при цьому D_F змінюється значно повільніше внаслідок об'ємних ефектів. Зокрема, модельні розрахунки для двовимірного перколяційного кластера, обмеженого в просторі квадратною ділянкою $N \times N$, дають для часу релаксації $\tau \sim \sqrt{N}$ [25].

В роботі [7] зроблено огляд механізмів впливу мікрохвиль, які б могли змінити структуру сітки водневих зв'язків. Зокрема, такі зміни можуть статися внаслідок індукваного зовнішнім електричним полем локального заряду групи молекул, що спричиняє і додаткову до температурної зміну полярності розчинника. Також допускається можли-

вість синхронного кумулятивного впливу когерентного електричного поля стоячої мікрохвилі на молекули середовища, завдяки чому відбувається перебудова водневих зв'язків, незважаючи на те, що амплітуда зовнішнього поля значно менша за напруженість молекулярних полів [26].

З іншого боку, ефективність процесів асоціації молекул R6G залежить від параметрів супрамолекулярної (кластерної) структури води [15, 27, 28]. Якщо припустити, що мікрохвилі руйнують чи деформують перколяційний кластер, то можна очікувати при цьому збільшення ефективної відстані між молекулами флуорофора, від якої залежать параметри формули Ареніуса. Як наслідок – зменшується кількість зв'язаних молекул-димерів, що приводить до збільшення інтенсивності флуоресценції, яка виступає своєрідним показником супрамолекулярної структури.

З огляду на характер залежності $I_{\max} = f(\lambda_{\max}^{-1})$ (рис. 5, б), на першому етапі (100–50) °С охолодження розчину R6G після мікрохвильового нагрівання релаксація структури відбувається повільніше за релаксацію полярності, що можна тлумачити, як прояв пам'яті перколяційного кластера до дії мікрохвиль. Проміжок часу $\Delta T \sim 10^3$ с, протягом якого спостерігається таке запізнення для водного розчину R6G, істотно менше величини аналогічних часових параметрів ($\Delta T > 10^5$ с), зареєстрованих при впливі мікрохвиль на чисту воду [2, 6, 7]. Це, ймовірно, зумовлено тим, що молекули барвника власними водневими зв'язками стабілізують кластерну структуру розчину, який стає менш сприйнятливим до зовнішніх впливів.

6. Висновки

Вивчено вплив мікрохвиль з частотою 2,45 ГГц на флуоресценцію водного розчину органічного барвника родаміну 6G. Зафіксовано відхилення у динаміці зміни відносної інтенсивності та максимальної довжини хвилі під час поглинання мікрохвиль у порівнянні зі звичайним контактним нагріванням. Також відмінності виявляються під час охолодження зразка, нагрітого двома способами. Результати інтерпретовано в рамках перколяційної моделі. Передбачається, що електрична складова електромагнітної хвилі може безпосередньо впливати на структуру перколяційного кластера, який формується сіткою водневих зв'язків.

1. A. Bekal, A.M. Hebbale, M. Srinath. Review on material processing through microwave energy. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **376**, 012079 (2018).
2. R. Walczak, J. Dziuban. "Microwave memory effect" of activated water and aqueous KOH solution. In: *Proceedings of the 15th International Conference on Microwaves, Radar and Wireless Communications, 17–19 May 2004, Warsaw* (IEEE, 2004).
3. A. Copty, Y. Neve-Oz, I. Barak, M. Golosovsky, D. Davidov. Evidence for a specific microwave radiation effect on the green fluorescent protein. *Biophysical J.* **91**, 1413 (2006).
4. Huang Kama, Xiaoqing Yang, Wei Hua, Guozhu Jia, Lijun Yang. Experimental evidence of a microwave non-thermal effect in electrolyte aqueous solutions. *New J. Chem.* **33**, 1486 (2009).
5. G. Morariu, M. Miron, A.-M. Mita, L.-V. Stan. Microwaves electromagnetic field influence on pH. Theoretical and experimental results. *Rev. Air Force Acad.* No. 1, 45 (2009).
6. H. Parmar, A. Masahiro, K. Yushin, A. Yusuke, P. Chi, P. Vishnu, E. Geoffrey. Influence of microwaves on the water surface tension. *Langmuir* **30**, 9875 (2014).
7. A. Yakunov, M. Biliy, A. Naumenko. Long-term structural modification of water under microwave irradiation: Low-frequency raman spectroscopic measurements. *Adv. Opt. Technol.* **2017**, 1 (2017).
8. J. Jacob, L. Chia, F. Boey. Thermal and non-thermal interaction of microwave radiation with materials. *J. Mater. Sci.* **30**, 5321 (1995).
9. D. Stuerga, P. Gaillard. Microwave athermal effects in chemistry: A Myth's autopsy: Part I: Historical background and fundamentals of wave-matter interaction. *J. Microwave Power and Electromagnetic Energy* **31**, 87 (1996).
10. N. Kuhnert. Microwave-assisted reactions in organic synthesis: Are there any nonthermal microwave effects? *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 1863 (2002).
11. C. Kappe, B. Pieber, D. Dallinger. Microwave effects in organic synthesis: Myth or reality? *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 1088 (2013).
12. Boon Wong. Understanding nonthermal microwave effects in materials processing – A classical non-quantum approach. *Proc. Prop. Adv. Ceramics Compos. VI: Ceramic Trans.* **249**, 329 (2014).
13. P. Bana, I. Greiner. Interpretation of the effects of microwaves. In: *Milestones in Microwave Chemistry* (Springer, 2016).
14. J. Lou, T.M. Finegan, P. Mohsen, T.A. Hatton, P.E. Laibinis. Fluorescence-based thermometry: Principles and applications. *Rev. Anal. Chem.* **18**, 235 (1999).
15. L. Levshin, A. Saletskii, V. Yuzhakov. Forms of aggregation of molecules of rhodamine dyes in mixtures of polar and nonpolar solvents. *Zh. Strukt. Khim.* **26**, 95(1985).
16. A. Vasylieva, I. Doroshenko, Ye. Vaskivskiy, Ye. Chernolevska, V. Pogorelov. FTIR study of condensed water structure. *J. Mol. Struct.* **1167**, 232 (2018).

17. N. Kuzkova, O. Popenko, A. Yakunov. Application of temperature-dependent fluorescent dyes to the measurement of millimeter wave absorption in water applied to biomedical experiments. *J. Biomed. Imaging* **2014**, 1 (2014).
18. D. Babich, A. Kulsy, V. Pobiedina, A. Yakunov. Application of fluorescent dyes for some problems of bioelectromagnetics. In: *Proc. SPIE 9887, Biophotonics: Photonic Solutions for Better Health Care V* **9887**, 988735 (2016).
19. J.R. Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy* (Springer US, 2006).
20. V. Degoda, A. Gumenyuk, I. Zakharchenko, O. Svechnikova. The features of the hyperbolic law of phosphorescence. *J. Phys. Studies* **15**, 1 (2011).
21. S. Viznyuk, P. Pashinin. The effect of temperature combustion luminescence in water solution of rhodamine 6G. *JETP Lett.* **47**, 190 (1988).
22. K. Kristinaityte, A. Marsalka, L. Dagys, K. Aidas, I. Doroshenko, Y. Vaskivskiy, Y. Chernolevska, V. Pogorelov, N.R. Valeviciene, V. Balevicius. NMR, Raman, and DFT study of lyotropic chromonic liquid crystals of biomedical interest: Tautomeric equilibrium and slow self-assembling in sunset yellow aqueous solutions. *J. Phys. Chem. B* **122**, 3047 (2018).
23. L. Bulavin, M. Biliy, A. Maksymov, A. Yakunov. Peculiarities of the low-frequency Raman scattering by supramolecular inhomogeneties of hydrogen-bonded liquids. *Ukr. J. Phys.* **55**, 966 (2010).
24. N. Kuzkova, A. Yakunov, M. Biliy. Low-frequency raman spectroscopic monitoring of supramolecular structure in H-bonded liquids. *Advan. Opt. Technol.* **2014**, 1 (2014).
25. A. Yakunov, P. Yakunov. Slow dynamics of water structure in cellular automata model. In: *Proceedings of the International Conference "Physics of Liquid Matter: Modern Problems"* (2004), p. 140.
26. H. Hinrikus, M. Bachmann, J. Lass. Understanding physical mechanism of low-level microwave radiation effect. *Intern. J. Radiation Biology* **94**, 877 (2018).
27. N. Domnina, A. Korolev, A. Potapov, A. Saletskii. Influence of microwave radiation on the association processes of rhodamine 6G molecules in aqueous solutions. *J. Appl. Spectr.* **72**, 33 (2005).
28. V. Pogorelov, I. Doroshenko, G. Pitsevich, V. Balevicius, V. Sablinskas, B. Krivenko, Lars G.M. Pettersson. From clusters to condensed phase—FT IR studies of water. *J. Mol. Liq.* **235**, 7 (2017).

Одержано 28.08.20

L.A. Bulavin, N.V. Gaiduk,
V.O. Redkin, A.V. Yakunov

SPECIFIC EFFECT OF MICROWAVES ON THE AQUEOUS SOLUTION OF RHODAMINE 6G ACCORDING TO FLUORESCENCE ANALYSIS

The effect of microwaves with a frequency of 2.45 GHz on the fluorescence of the aqueous solution of the organic dye rhodamine 6G has been studied. Deviations in the dynamics of the relative intensity and peak wavelength changes in the cases of microwave absorption and subsequent cooling of the solution, on the other hand, and contact heating and subsequent cooling, on the other hand, were registered. The obtained results are interpreted with the help of the percolation model. It is assumed that the electric component of the electromagnetic wave can directly affect the structure of the percolation cluster formed by the network of hydrogen bonds.

Keywords: microwave heating, fluorescence, organic dye, percolation model.