

ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ВОДЫ И ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ СМЕСЕЙ

Дж. Д. ГРИГОРЯН, С. А. АПОЯН, Ж. Н. ЧОБАНЯН и А. О. МАКАРЯН

Ереванский государственный университет
Армения, 0025, Ереван, ул. А.Манукяна,1
E-mail: svaroyan @ ysu.am

Поступило 7 VI 2012

Изучено влияние неодимового лазерного излучения($\lambda=1060\text{нм}$) на физико-химические свойства воды и водно-этанольных растворов, приготовленных облученной водой. Показано, что при облучении меняется электропроводность, плотность, межфазное натяжение воды, обусловленные ее структурными изменениями. Возбуждение воды приводит к увеличению рН, к уменьшению электропроводности, межфазного натяжения и вязкости водно-этанольных растворов .

Рис.4, табл.1, библи. ссылок 18.

В научной литературе существует большое количество различных теорий и моделей, объясняющих структуру и свойства воды, исходя из способности ее молекул образовывать межмолекулярные ассоциаты за счет водородных связей, которые являются основным фактором, определяющим структуру и свойства типично ассоциированных жидкостей {1-2}.

Локальная гетерогенность воды и наличие кооперативных процессов подтверждаются как экспериментально, так и при моделировании {3}. В работе {4} методом спектроскопии в шумах исследованы процессы кластерообразования (ассоциация большого количества молекул в глобулы, а в случае воды – образовавшиеся за счет водородных связей), которым будут присущи определенные физические свойства. Обнаружены кластеры двух видов: кластеры, которые взаимодействуют с ударной волной спектрофотометра с выделением энергии, происходит уплотнение кластеров, их кристаллизация – это плотные кластеры, и с положительными значениями энергии, что приписывают процессам

плавления и разрушения кластеров – это рыхлые кластеры. Причем кластеры могут переходить из рыхлой формы в плотную и наоборот. По мнению этих же авторов, жидкости можно рассматривать как нанодисперсные эмульсии кластеров, т. е. как термодинамически устойчивые лиофильные коллоидные системы. Согласно (5-6), в воде формируются гигантские (по сравнению с нанометровыми кластерами) гетерофазные структуры с размерами вплоть до долей миллиметра со временем релаксации более 10 с. Такие кластеры отличаются от континуальной воды по величине диэлектрической проницаемости. Наличие разных молекулярных частиц, в том числе и заряженных, может способствовать образованию гигантских кластеров. Обсуждаются вопросы, относящиеся к взаимодействию заряда и размера ионов с кластерами воды, приводящему к разложению кластеров и изменению скорости испарения воды (7). Важнейшим свойством воды является ее необычно высокая чувствительность к различным физико-химическим воздействиям (давление, магнитное поле, лазерное излучение и т. д.) с последующей релаксацией исследованных физико-химических характеристик (8-11). Эффект спектральной памяти воды после лазерного облучения сохраняется до 10 сут (12).

Изменение электропроводности воды при облучении лазером объясняется изменением структуры водных молекулярных ассоциатов, константы диссоциации воды, а также количеством угольной кислоты, образовавшейся при гидратации растворенного атмосферного CO_2 в воде (13).

Нами было изучено влияние импульсного неодимового лазерного излучения на электропроводность (k) воды и водно-мицеллярных растворов анионного поверхностно-активного вещества пентадецилсульфоната натрия (14). Показано, что в зависимости от времени экспозиции излучения (t) меняются электропроводность воды и критическая концентрация мицеллообразования. Кривая зависимости k - t проходит через минимум. Предполагается, что это обусловлено структурными изменениями воды. При облучении воды могут изменяться и другие физико-химические свойства как воды, так и водных растворов этанола, что и нами изучено.

Экспериментальная часть

Дистиллированная вода облучалась импульсным неодимовым лазером с частотой повторения импульсов 10 Гц. Длина волны лазерного излучения составляла 1,06 мкм, энергия одного импульса 0,07 Дж при длительности импульса 100 нс.

Удельную электропроводность (κ) и pH системы измеряли с помощью прибора “Jenwey 4330”, а межфазное натяжение (γ) – “SITA

science line t 60", плотность воды – "ДМА 4500". Измерения проводились при 20(0.01(°C). Определение вязкости воды и растворов проводили капиллярным вискозиметром Убеллоде.

Выбран тот интервал времени (5 мин) облучения воды, при котором наблюдалась максимальная разница в значении электропроводности облученной воды по сравнению с необлученной ($\kappa_{\text{обл}} < \kappa_{\text{необл}} \approx 2$ раза) [14].

Растворы приготовлены добавлением облученной воды на этанол. Измерения параметров проведено несколько раз в течение одних суток. Закономерность изменения сохранялась.

Обсуждение результатов

Уменьшение электропроводности облученной воды обусловлено разрыхлением ее структуры согласно прототропной теории. Прототропная проводимость обусловлена решеточной структурой воды, что позволяет осуществлять эстафетный перенос протона между молекулами воды и ионами оксония вдоль водородных связей. Перенос протона происходит не между отдельными молекулами, а внутри комплекса молекул воды, объединенных водородными связями. Структурирование воды благоприятствует переносу протона, а разрушение решеточной структуры воды и сокращение размеров водных комплексов затрудняют проводимость по прототропному механизму [15]. Кроме электропроводности, могут изменяться и другие физико-химические параметры облученной воды.

В таблице приведены значения времени течения (τ), межфазного натяжения (γ), плотности(ρ) и электропроводности (κ) облученной и необлученной воды. Из данных таблицы следует, что плотность облученной воды больше плотности необлученной. По имеющимся в литературе данным об изменении плотности воды, это связано с ее структурными изменениями, приводящими к более тесной упаковке молекул воды, когда уменьшается ее упорядоченность [15]. Уменьшается и время течения воды через капилляр.

Таблица

Значения времени течения, межфазного натяжения и плотности облученной и необлученной воды

Вода	τ, c	$\gamma, мН/м$	$\rho, г/см^3$	$\kappa, s[14]$
необлуч.	226,0±0.5%	72.5±0.1	0.99825±5*10 ⁻⁵	5.7
облуч.	222.0	70.7	0.99831	3.6

Из данных таблицы следует также, что $\gamma_{\text{обл}} < \gamma_{\text{необл}}$. Уменьшение размеров кластеров приводит к изменению специфики гетерогенных реакций кластеров на границе раздела фаз жидкость-воздух и к умень-

шению межфазного натяжения, что в литературе отмечается для метанола(16(и воды {17}.

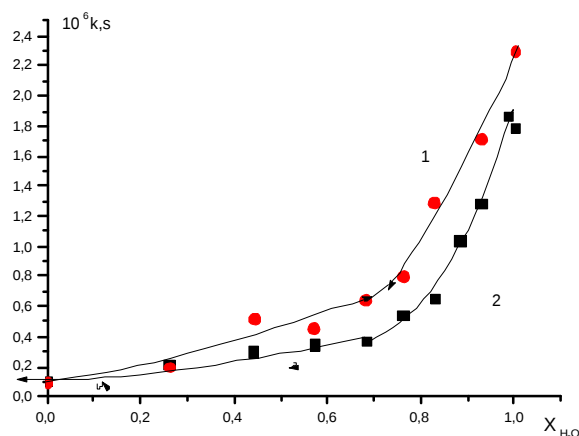


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности водно-спиртовых растворов от молярной доли воды: 1 – необлученная вода-этанол; 2 – облученная вода-этанол.

Предполагая, что эти изменения могут отражаться на свойствах водных растворов, нами изучено влияние облученной воды на физико-химические свойства водно-этанольных растворов. Чтобы сопоставить полученные нами данные с имеющимися в литературе, мы также параллельно измеряли параметры раствора необлученная вода–спирт.

На рис. 1 приведена зависимость электропроводности этих растворов от молярной доли воды, откуда следует, что значения электропроводности при увеличении соотношения вода/спирт резко уменьшаются. В системе облученная вода–этанол практически сохраняется закономерность уменьшения электропроводности, однако $k_{необ.} > k_{об.}$. Известна способность спиртов стабилизировать или разрушать структуру воды. При низких концентрациях (до 0.1 моль/л) спирты, занимая пустоты, искажают структуру воды, но не разрушают. При сравнительно высоких концентрациях более или менее упорядоченные образования в воде разрушаются при взаимодействии с молекулами неэлектролита, уменьшается возможность эстафетного переноса протона, обусловленная решеточной структурой воды. Происходит гидрофобизация системы по сравнению с чистой водой {15,18}.

Разница в значениях k , по-видимому, обусловлена образованием более мелких ассоциатов между водой и этанолом, приводящим к изменению как прототропной проводимости, так и вязкости (рис. 2), межфазного натяжения (рис. 3), pH (рис. 4) этих систем.

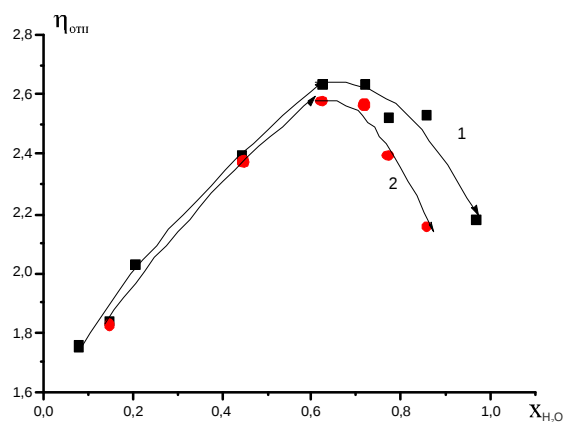


Рис. 2. Зависимость относительной вязкости водно-спиртовых растворов от молярной доли воды: 1-необлученная вода-этанол; 2-облученная вода-этанол.

Образование более мелких и подвижных кластеров в системе облученная вода-этанол уменьшает вязкость этих растворов, $\eta_{обл} < \eta_{необл}$ (рис. 2).

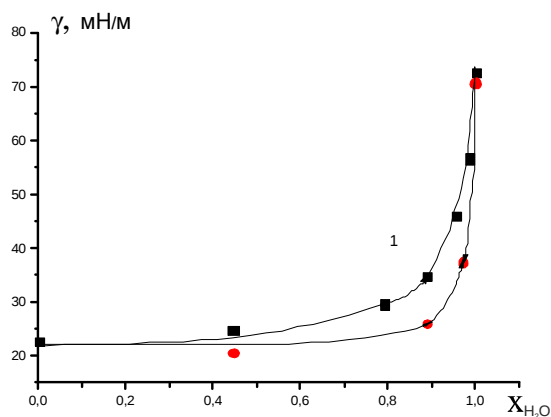


Рис.3. Зависимость межфазного натяжения водно-спиртовых растворов от молярной доли воды: 1-необлученная вода-этанол; 2-облученная вода-этанол.

В этом же концентрационном интервале, где наблюдаются резкое уменьшение электропроводности и увеличение вязкости растворов, снижается и поверхностное натяжение на границе раздела фаз раствор/воздух, причем $\gamma_{обл} < \gamma_{необл}$.

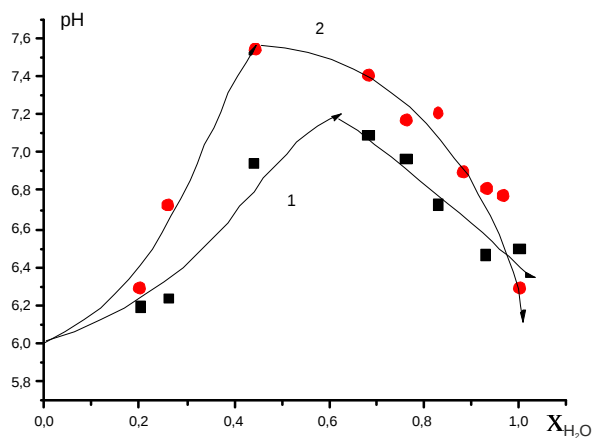


Рис.4. Зависимость рН водно-спиртовых растворов от молярной доли воды; 1 – необлученная вода-этанол; 2 – облученная вода-этанол.

Изучение pH водно-этанольных растворов показало, что зависимость pH от концентрации воды также имеет экстремальный характер. Значения pH системы облученная вода–этанол больше по сравнению с системой необлученная вода–этанол.

Таким образом, при взаимодействии лазерного излучения с длиной волны 1.06 Мкм (1.132 эВ) возможно резонансное поглощение энергии, если молекула воды находится на нижнем колебательном уровне с энергией 0.0649 эВ , $\Delta E \approx (1.1969 - 0.0649) \approx 1.132 \text{ эВ}$. Это может привести к изменению валентного угла Н-ОН связи, увеличению степени диссоциации а также к изменению нативной структуры воды. С увеличением степени диссоциации воды электропроводность должна увеличиваться. Однако уменьшение электропроводности облученной воды ($K_{\text{обл.}} < K_{\text{необл.}} \approx 2$ раза) и изменение других параметров (таблица) дают основание полагать, что изменения физико-химических параметров в большей степени обусловлены разрыхлением структуры воды. Возбуждение воды способствует также присоединению протона к молекуле спирта, вследствие чего pH водно-этанольных растворов увеличивается. При этом, по-видимому, происходит разрушение кластеров, что отражается на других физико-химических свойствах этих растворов.

**ԼԱԶԵՐԱՅԻՆ ՃԱՌԱԳԱՅԹՄԱՆ ԱՁԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԶՐԻ
ԵՎ ԶՈՒՐ-ԷԹԱՆՈԼ ԽԱՌՆՈՒՐԴԻ ՖԻԶԻԿԱԲԻՄԻԱԿԱՆ
ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ**

Ջ. Դ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ս. Հ. ԱՓՈՅԱՆ, Ժ. Ն. ՉՈԲԱՆՅԱՆ և Ա. Օ. ՄԱԿԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է լազերային ճառագայթման ազդեցությունը ջրի և ջուր-էթանոլ լուծույթների ֆիզիկաքիմիական հատկությունների վրա: Ցույց է տրվել, որ տեղի է ունենում ջրի կառուցվածքի փոփոխություն, որը ազդում է ջուր-էթանոլ լուծույթների էլեկտրահաղորդականության, մակերևութային լարվածության և pH-ի արժեքների վրա:

**EFFECTS OF LASER RADIATION ON THE PHYSICAL AND CHEMICAL
PROPERTIES OF WATER AND WATER-ETHANOL MIXTURES**

J. D. GRIGORYAN, S. A. APOYAN, J. N. CHOBANYAN and A. O. MAKARYAN

Yerevan State University
1, A. Manoukian Str., Yerevan, 0025, Armenia
E – mail: svapoyan@ysu.am

The effect of radiation neodimium laser ($\lambda = 1060 \text{ nm}$) on physico-chemical properties of water and water-ethanol solutions, prepared in the irradiated water was studied. It is shown that by irradiation the structure of water changes. When the water structure is destroyed the density increases, the surface tension and the viscosity decrease. In the water ethanol solutions the electrical conductivity, the surface tension and the viscosity decreases but pH increases. It is more noticeable at high water concentrations.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Петросян В.И., Синицин Н.И., Елкин В.А.* // Биомедицинская радиоэлектроника, 2001, т. 5-6, с. 62
- [2] *Pagliai M., Cardini G., Righini R., Schettino V.* // J. Chem. Phys., 2003, ¹¹³, p. 6655.
- [3] *Errington J.R., Debenedetti P.G., Torquato S.* // Phys. Rev Let., 2002, v. 89, ¹²¹, p. 215503.
- [4] *Зубова К.В., Зубов А.В., Зубов В.А.* // Журнал прикладной спектроскопии, 2005, т. 72, №3, с. 305.
- [5] *Сыроешкин А.В. Смирнов А.Н.* Электронный научный журнал «Исследовано в России» <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2006/088.pdf>
- [6] *Фесенко Е.Е., Терпугов Е.Л.* // Б и о ф и з и к а, 1999, т. 44, 1, с. 5.
- [7] *Caleman C., Van der Spoel D.* // Phys. Chem. Chem. Phys., 2007, v. 9, p. 5105.
- [8] *Братова А.А., Адамко И.В., Бочурина В.Л.* // Вестник Новгородского госунта, 1998, т. 7, с. 11.
- [9] *Санкин Г.Н., Тесленко В.С.* // Журнал технической физики, 2000, т. 70, вып. 3, с. 64.
- [10] *Бецкий О.В., Лебедва Н.Н., Котровская Т.И.* // Биомедицинская радиоэлектроника, 2003, т. 1, с. 37.
- [11] *Айрапетян С.Н., Бегларян П.А.* // ДАН Арм. ССР, 1986, т. 82, с. 184.
- [12] *Лукьянов И.Т., Инюшин В.М.* Успехи совр. биологии. М., Наука, 1987, с. 31.
- [13] *Якименко И.Л., Сидорик Е.П.* // Укр. биохим. журнал, 2001, т. 73, ¹¹. с. 16.
- [14] *Чалтыкян Р.О., Григорян Дж.Д., Макарян А.О., Апоян С.А., Чобанян Ж.Н.* // Ученые записки ЕГУ, 2010, т. 3, с. 3.
- [15] *Эрден Груз.* Явления переноса в водных растворах. М., Мир, 1976, с.40.
- [16] *Zakharov V.V., Brodskaya E.N., Laaksonen A.* // Mol. Phys., 1998, v. 95, p. 203.
- [17] *Van der Spoel D., Wensink E.J.W., Hoffmann A.C.* //Langmuir, 2006, v. 22, p. 5666.
- [18] *Арутюнян Р.С, Бейлерян Н.М.* // К о л л . ж у р н а л, 1982, т. 44, 3, с. 534.