

УДК 543.42.062:539.183.2

Временные изменения ИК-спектров дистиллированной и тяжелой воды после облучения потоком электронов наносекундной длительности

В.М. Орловский, В.А. Панарин, В.С. Рипенко*

*Институт сильноточной электроники СО РАН
634055, г. Томск, пр. Академический 2/3*

Поступила в редакцию 17.07.2019 г.

Исследуются спектры поглощения дистиллированной и тяжелой воды после облучения потоком электронов наносекундной длительности. Было зафиксировано их изменение при многократном облучении воды. Спектральный анализ в ИК-диапазоне показал отличие спектров поглощения необлученной и облученной воды и изменение последних со временем.

Ключевые слова: наносекундный поток электронов, спектр поглощения воды в ИК-диапазоне, проводимость воды; nanosecond electron flux, water absorption spectrum in infrared region, water conductivity.

Введение

Изменения структуры и свойств воды под действием внешних факторов остаются предметом многочисленных исследований [1–3]. Можно предположить, что изменение свойств воды при внешнем воздействии объясняется ее структурной перестройкой. Особенности химического строения молекул воды способствуют образованию направленных водородных связей между соседними молекулами и объединению их в пространственные кластеры. Кластеры воды играют важную роль в атмосферных, биологических и химических процессах, поэтому диагностика связей H_2O в жидкой фазе важна для решения многих технологических и биологических задач. В [4–7] проводились исследования воды и водных растворов, в том числе и в диффузном барьерном разряде, формируемом предыонизацией быстрыми электронами при коротком фронте импульса напряжения. Описаны изменения спектра ИК-излучения после облучения в разряде, которые связывают с изменением компоновки молекул воды в кластеры.

Цель настоящей работы — исследование временных изменений проводимости и ИК-спектров дистиллированной и тяжелой воды, представляющей собой смесь молекул H_2O , HDO и D_2O [8, 9], после облучения потоком электронов наносекундной длительности.

Экспериментальная аппаратура и методики измерений

Исследования проводились на той же экспериментальной установке, что и в работе [10], с радиа-

ционно-химическим реактором, созданным на базе стандартного рентгеновского аппарата НОРА. Импульс напряжения от генератора наносекундных импульсов рентгеновского аппарата подавался через передающую линию на отпаянный вакуумный диод ИМА-150Э. За фольгой вакуумного диода на площади диаметром 15 мм формировался поток электронов с площадью сечения $1,77 \text{ см}^2$, плотностью $\sim 150 \text{ А/см}^2$ и длительностью 2 нс. Частота повторения импульсов — 4 Гц. Распределение по энергиям электронов, выведенных из вакуумного диода, имело вид, характерный для ускорителей линейного типа с максимумом 90 кэВ. Суммарная энергия электронов за импульс, измеренная с помощью калориметра ИМО-2, достаточно хорошо совпадала с рассчитанной из распределения электронов по энергиям и составляла $\sim 0,084 \text{ Дж}$ за импульс. Облучение жидкостей производилось в кювете из нержавеющей стали в течение 10–30 мин. Доза облучения для воды [11] составляла $1\text{--}2 \cdot 10^6 \text{ Гр}$. Измерение ИК-спектров поглощения осуществлялось с помощью Фурье-спектрометра ФТ-801 с широкодиапазонным инфракрасным микроскопом МИКРАН-2. Проводимость воды измерялась прибором TDS&EC (hold).

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Реакционная способность воды и водных растворов может существенно изменяться после воздействия на них различных факторов (температуры, ультразвука, переменного и постоянного магнитного полей, электромагнитных волн, инфразвука, акустических волн и т.д.). К настоящему времени накопилось достаточно много экспериментальных данных, убедительно доказывающих эффективность применения магнитного поля для инициации различных физико-химических процессов.

* Виктор Михайлович Орловский (orlovskii@loi.hcei.tsc.ru); Виктор Александрович Панарин (panarin@yandex.ru); Василий Сергеевич Рипенко (vstkr91@mail.ru).

Молекулы воды, их ассоциаты, гидратированные ионы совершают непрерывные колебательные движения, которым соответствует определенный колебательный уровень. При воздействии на эту систему полем оптимальной частоты возможен резонанс с определенной группой молекул и ассоциатов с возникновением квантов энергии, способных деформировать связи, изменять структурные характеристики системы. Одним из наиболее информативных и простых в техническом исполнении методов обнаружения изменения структурных свойств воды являются ИК- и УФ-спектроскопические методы исследования. В [4, 5] показано, что под воздействием диффузного объемного разряда ИК-спектры воды и водных растворов изменяются, а полоса валентных колебаний ОН-групп расширяется. Такая ситуация обусловлена изменением компоновки воды в кластеры; при этом образование ассоциатов воды, упорядочение трехмерной сетки водородных связей происходит за счет образования сильных водородных связей. В [10] показано, что при многократном облучении питьевой воды, талой воды из снега и тяжелой воды потоком электронов наносекундной длительности наблюдается изменение спектров поглощения и увеличение проводимости.

Рассмотрим временные изменения проводимости и ИК-спектров дистиллированной и тяжелой воды после облучения потоком электронов (далее *e*-поток) наносекундной длительности. Спектры снимались при толщине слоя жидкости 10–15 мкм. На рис. 1, *a* представлен спектр поглощения дистиллированной воды до и после облучения *e*-потоком. Анализ Фурье-спектров поглощения в ИК-диапазоне показал отличия спектров поглощения облученного и необлученного образцов и их изменение во времени. Исследования данных ИК-спектров показали наличие частот валентной симметричной полосы, валентной асимметричной полосы и обертонов деформационной полосы молекулы H_2O в диапазоне 3734–2872 cm^{-1} , полосы, составленной из суммы деформационных и либрационных колебаний молекул воды, 2250–2000 cm^{-1} (максимум 2125 cm^{-1}), деформационной полосы воды с максимумом 1625 cm^{-1} и либрационной полосы с максимумом 731 cm^{-1} .

Изменения поглощения дистиллированной воды после облучения *e*-потоком состояли в том, что полоса валентных колебаний ОН-групп расширилась и стала 3744–2840 cm^{-1} ; максимумы полос, составленных из суммы деформационных и либрационных колебаний молекул воды и деформационной полосы воды, сместились в сторону более коротких частот; амплитуды этих полос увеличились при их незначительном уширении. Положение максимума (731 cm^{-1}) либрационной полосы при постоянстве амплитуды не меняется.

Проводимость дистиллированной воды (27 °С) после облучения увеличилась с 2 до 42 мкСм/см. Динамика изменения проводимости дистиллированной воды показана на рис. 1, *б*. Наибольшие изменения проводимости происходят в течение часа после обработки, в дальнейшем наблюдается ее линейный рост. Изменение проводимости хорошо согласуется с расширением полосы валентных колебаний ОН-групп молекулы H_2O .

В спектре тяжелой воды (рис. 2, *a*) наблюдаются частоты валентной симметричной и валентной асимметричной полос молекулы H_2O и валентного колебания ОН молекулы HDO – полоса поглощения ОН 3900–3110 cm^{-1} (максимум в районе 3400 cm^{-1}); обертонов деформационного колебания молекулы HDO – полоса поглощения ОН 3150–2880 cm^{-1} (максимум ~2940 cm^{-1}); суммы симметричной и асимметричной полос валентных колебаний молекулы D_2O и валентного колебания OD молекулы HDO – полоса поглощения OD 2800–2200 cm^{-1} (максимум ~2490 cm^{-1}); деформационных колебаний молекул H_2O 1778–1614 cm^{-1} (максимум ~1648 cm^{-1}), HDO 1615–1384,6 cm^{-1} (максимум ~1466,5 cm^{-1}), D_2O 1307,7–1100 cm^{-1} (максимум ~1204 cm^{-1}).

Изменения спектра поглощения тяжелой воды после облучения потоком электронов в течение разного времени (кривые 2–4) заключались в следующем: полоса валентных колебаний ОН-групп молекул H_2O и HDO расширилась и стала 4040–3040 cm^{-1} ; полоса поглощения ОН-обертонов деформационного колебания молекулы HDO стала более интенсивной при сохранении диапазона (3150–2850 cm^{-1}) и положения

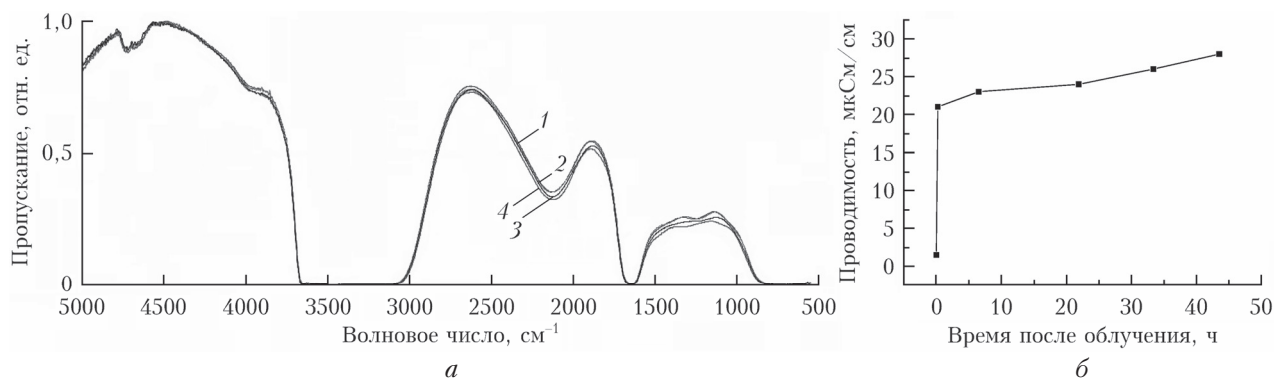


Рис. 1. ИК-спектр дистиллированной воды: 1 – до облучения; 2 – через час после облучения; 3 – 48 ч после облучения; 4 – 90 ч после облучения *e*-потоком (*a*); зависимость проводимости дистиллированной воды от времени после облучения наносекундным *e*-потоком (*б*)

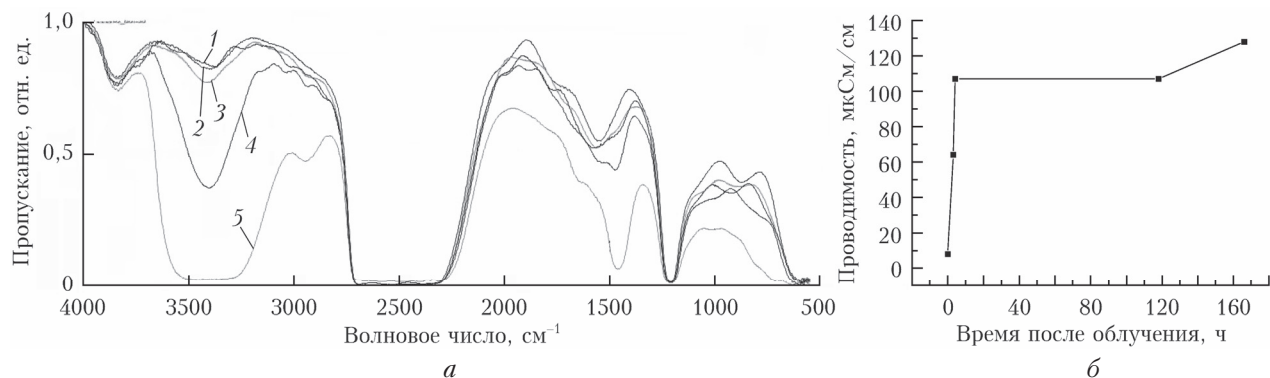


Рис. 2. ИК-спектр тяжелой воды: 1 – до облучения; 2 – через час после облучения; 3 – 4,2 ч после облучения; 4 – 118 ч после облучения; 5 – 166 ч после облучения e -потоком (а); зависимость проводимости тяжелой воды от времени после облучения наносекундным e -потоком (б)

максимума ($\sim 2935 \text{ см}^{-1}$); сумма симметричных и асимметричных валентных колебаний молекулы D_2O и валентного колебания OD молекулы HDO – полоса поглощения OD – не изменились ни по ширине, ни по положению максимума; максимум деформационных колебаний молекул H_2O и HDO сместился в сторону более высоких частот, а максимум деформационного колебания молекулы D_2O остался неизменным, поскольку изотопные эффекты стабилизируют водородные связи с дейтерием, что приводит к большей устойчивости ассоциатов, образованных из молекул D_2O . Проводимость тяжелой воды (27°C) увеличилась после облучения с 8 до 127 $\mu\text{См}/\text{см}$ (рис. 2, б). Наибольшие изменения проводимости происходят в течение часа (~ 8 раз) и в интервале 1–4,2 ч (~ 7 раз), далее наблюдается небольшой линейный рост.

На рис. 3 приведены зависимости от времени облучения полуширины частот валентной симметричной и валентной асимметричной полос молекулы H_2O и валентного колебания OH молекулы HDO – полосы поглощения OH (кривая 1), полуширины

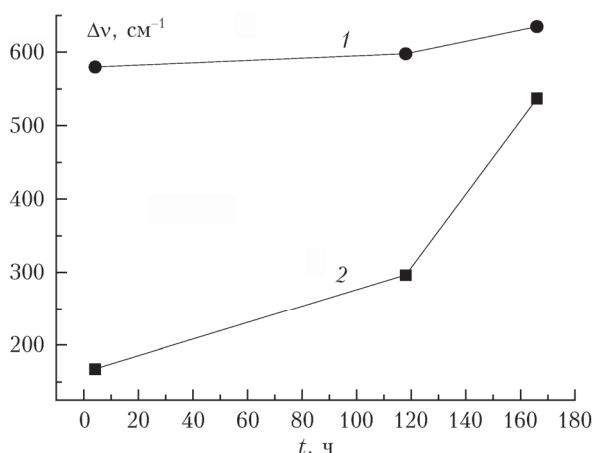


Рис. 3. Полуширина частот валентной симметричной полосы, валентной асимметричной полосы молекулы H_2O и валентного колебания OH молекулы HDO – полосы поглощения OH (1), полуширина валентного колебания OD молекулы HDO – полосы поглощения OD (2) в зависимости от времени после облучения

валентного колебания OD молекулы HDO – полосы поглощения OD (кривая 2), измеренные на полувысоте амплитуды спектров. Зависимости носят нелинейный характер; при увеличении времени облучения наблюдается рост кривых, который хорошо согласуется с изменением проводимости тяжелой воды.

Динамика проводимости дистиллированной и тяжелой воды при облучении потоком электронов наносекундной длительности в рамках исследуемого временного интервала имеет устойчивый характер.

Заклучение

Показано, что при многократном облучении дистиллированной и тяжелой воды потоком электронов наносекундной длительности наблюдается изменение спектров поглощения, увеличение проводимости воды со временем; процесс в рамках исследуемого временного интервала имеет устойчивый характер.

Для тяжелой воды зависимости полуширин частот валентной симметричной полосы, валентной асимметричной полосы молекулы H_2O и валентного колебания OH молекулы HDO – полосы поглощения OH, валентного колебания OD молекулы HDO – полосы поглощения OD от времени после облучения носят нелинейный характер, растут с увеличением времени облучения и хорошо согласуются с изменением проводимости тяжелой воды. Максимум деформационного колебания молекулы D_2O остался неизменным, поскольку изотопные эффекты стабилизируют водородные связи с дейтерием, что приводит к большей устойчивости ассоциатов, образованных из молекул D_2O .

Таким образом, облучение воды потоком электронов можно использовать для модификации свойств воды и водных растворов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИСЭ СО РАН по теме № 9.5.2.

1. Бессонова А.П., Стась И.Е. Влияние высокочастотного электромагнитного поля на физико-химические свойства воды и ее спектральные характеристики // Ползуновский вестн. 2008. № 3. С. 305–309.

2. *Класен В.И.* Омагничивание водных систем. М.: Химия, 1973. 239 с.
3. *Зенин С.В., Тяглов Б.В.* Гидрофобная модель структуры ассоциатов молекул воды // Журн. физич. химии. 1994. Т. 68, № 4. С. 636–641.
4. *Орловский В.М., Панарин В.А., Шулепов М.А.* Изменение воды, водных растворов и диэлектрических пленок в диффузном разряде, формируемом предыонизацией быстрыми электронами при коротком фронте импульса напряжения // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41, вып. 23. С. 81–88.
5. *Орловский В.М., Панарин В.А., Шулепов М.А.* Формирование диффузного разряда при коротком фронте импульса напряжения и возможность модификации диэлектриков в таком разряде // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40, вып. 14. С. 86–94.
6. *Орловский В.М., Алексеев С.Б., Тарасенко В.Ф.* Лазер на двуокиси углерода с разрядом инициируемым пучком электронов сформированным в рабочей смеси лазера давлением до 5 атм // Квант. электрон. 2011. Т. 41, № 11. С. 1033–1036.
7. *Луговской А.А., Поплавский Ю.А., Сердюков В.И., Синица Л.Н.* Экспериментальная установка для спектрофотометрического исследования кластеров воды в нанопорах // Оптика атмосфер. и океана. 2011. Т. 24, № 5. С. 418–424; *Lugovskoy A.A., Poplavskii Yu.A., Serdyukov V.I., Sinitsa L.N.* Experimental setup for spectrophotometric study of water clusters in nanoporous material // Atmos. Ocean. Opt. 2011. V. 24, N 5. P. 502–507.
8. *Воронина Т.В., Семенов В.Г.* Организация контроля изотопного состава тяжелой воды на реакторе пик методом ИК-спектрометрии // Научное приборостроение. 2012. Т. 22, № 1. С. 84–90.
9. *Воронина Т.В., Слободов А.А.* Спектроскопическое и термодинамическое исследование тяжелой воды // Оптический журн. 2011. Т. 78, № 3. С. 3–9.
10. *Орловский В.М., Панарин В.А.* Изменение ИК-спектров питьевой воды, талой воды из снега и тяжелой воды при облучении электронным потоком наносекундной длительности // Оптика атмосфер. и океана. 2018. Т. 31, № 3. С. 240–243; *Orlovskii V.M., Panarin V.A.* Changes in the IR spectra of drinking water, melt water from snow, and heavy water irradiated by a nanosecond electron beam // Atmos. Ocean. Opt. 2018. V. 31, N 3. P. 386–389.
11. *Пицаев А.К.* Современная радиационная химия. Радиолит газы и жидкостей. М.: Наука, 1986. 440 с.

V.M. Orlovskii, V.A. Panarin, V.S. Ripenko. Temporal changes in the IR spectra of distilled and heavy water after irradiation by a nanosecond electron flux.

The absorption spectra of distilled and heavy water after treatment by a nanosecond electron flux are examined. A change in the absorption spectrum of the substance was recorded after multiple treatment of water. The analysis of the IR absorption spectra of water showed the difference between the absorption spectra of non-irradiated and irradiated water and a change in the latter over time.