

03;07

## Гидродинамические эффекты, вызывающие модификацию полисахаридов при облучении их водного раствора лазерным лучом

© Г.А. Баранов, А.А. Беляев, С.Б. Оникиенко,  
С.А. Смирнов, В.В. Хухарев

Научно-исследовательский институт электрофизической аппаратуры  
им. Д.В. Ефремова, С.-Петербург  
E-mail: laser@mail.rcom.ru  
Российская Военно-медицинская академия, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 28 декабря 2001 г.  
В окончательной редакции 2 апреля 2002 г.

Предпринята попытка определения причин разрушения молекул полисахаридов при облучении водного раствора этих веществ лазерным лучом. С этой целью проведены эксперименты по облучению свободно падающей капли воды и построена гидродинамическая модель. Лазерное облучение капли воды, содержащей полисахариды, применялось для получения олигосахаридов, перспективных для применения в медицине.

В [1] экспериментально показано, что при облучении свободно падающей капли воды, содержащей полисахариды, излучением  $\text{CO}_2$ -лазера происходят деполимеризация крупных молекул и образование низкомолекулярных фракций, высоко эффективных в иммунотерапии инфекционных и онкологических заболеваний. Для определения причин лазерной деградации крупных молекул в данной работе проведены эксперименты и гидродинамические расчеты.

**Эксперимент.** Экспериментальная установка включала в себя непрерывный  $\text{CO}_2$ -лазер мощностью излучения до 220 W ( $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$ ). Диаметр капли составил  $d = 2.6 \text{ mm}$  ( $\pm 12\%$ ). Скорость капли в зоне взаимодействия была равна  $v = 0.485 \text{ m/s}$ , диаметр луча  $d_l = 1.6 \text{ mm}$ , а время взаимодействия излучения с каплей  $r = 8.7 \text{ ms}$ .

Ниже дан анализ каналов перераспределения энергии и излучения, падающего на каплю. Энергия, поглощенная в капле, равна  $E_2 = E_1 -$

$-(E_3 + E_4)$ , где  $E_1$  — энергия, падающая на каплю,  $E_3$ ,  $E_4$  — отраженная и рассеянная энергии. Расчет по формулам Френеля [2] показал, что для капли воды отраженным излучением с  $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$  можно пренебречь, т.е.  $E_3 = 0$ . Измерение мощности излучения, прошедшего облако испаренной воды, показало отсутствие ослабления сигнала в пределах чувствительности измерительных систем (менее 5%),  $E_4 = 0$ . Следовательно, можно положить  $E_2 = E_1$ . Величина  $E_1$ , измеренная по сигналу с ИК-датчика, связана с мощностью излучения лазера зависимостью  $E_1 = 7 \cdot 10^{-3}Q$ . Вся энергия луча поглощается в узком слое капли, так как в соответствии с законом Ламберта–Бугера ослабление мощности излучения в слое воды определяется уравнением  $K = \exp(-\alpha L_2)$ , где  $L_2$  — глубина поглощающего слоя (см);  $\alpha = 4\pi\chi/\lambda$  — коэффициент линейного поглощения Бугера,  $\chi$  — показатель поглощения ( $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.091$  [3]). При  $K = 0.001$  глубина поглощения равна  $L_2 = 64 \mu\text{m}$ . Поглощенная каплей энергия расходуется на нагрев ( $E_4$ ), испарение ( $E_5$ ) и на отброс капли от вертикали  $E_1 = E_4 + E_5$ . Оценки, выполненные с использованием экспериментально измеренной скорости отброса, показали, что энергия отброса значительно меньше  $E_4$  и  $E_5$ . Определение  $E_4$  осуществлялось прямым измерением температуры воды в теплоизолированном сборнике. В диапазоне мощностей падающего излучения  $50 \div 216 \text{ W}$  получено соотношение  $E_4 = 2.1 \cdot 10^{-3}Q$ . При этом  $\Delta T = 5.5 \cdot 10^{-2}Q$ , где  $\Delta T = T_k - T_0$  — изменение температуры воды, осредненное по всему объему ( $T_0 = 288 \text{ K}$ ). Предполагая, что испарение идет при температуре  $100^\circ\text{C}$ , энергию испарения запишем в виде  $E_5 = m[c_p(373 - T_0) + r]$ , где  $r$  — теплота парообразования,  $m$  — масса испаренной воды. Рассчитанная по этим формулам масса испаренной воды даже при максимальной мощности луча составляла менее 5% массы капли. Это согласуется с экспериментальными данными по измерению разности объемов воды до и после облучения капли.

Полученные данные говорят о том, что наблюдаемое в [1] разрушение полисахаридов не может быть объяснено электромагнитным воздействием лазерного луча (малая глубина проникновения и малая доля испаренной воды), нагрев капли тоже не является причиной этого процесса из-за небольшого приращения температуры капли ( $\Delta T = 2.75 \text{ K}$  при  $Q = 50 \text{ W}$ ). Остается гидродинамическое воздействие, обусловленное объемным расширением, давлением отдачи испаряющегося пара и взрывным кипением поверхностного слоя. Для определения

гидродинамического воздействия на молекулы полисахаридов построена одномерная модель.

**Расчеты.** Проведен анализ состояния воды вдоль линии, параллельной направлению луча, исходящей из центра фронтальной поверхности капли, подверженной максимальному облучению. Использовались осредненные параметры. При диаметре луча 1.6 mm время облучения центральной точки на поверхности равно 3.2 ns. Средняя плотность излучения равна  $I_1 = 0.25 \cdot 10^8 \text{ W/m}^2$  при  $Q_1 = 50 \text{ W}$  и  $I_2 = 1 \cdot 10^8 \text{ W/m}^2$  при  $Q_2 = 200 \text{ W}$ . Расчет температуры проведен с использованием уравнения (5), записанного в системе координат, движущейся со скоростью испарения ( $v_s$ ) [4]:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} - \rho c_p v_s(T_s) \frac{\partial T}{\partial y} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \alpha I e^{-\alpha y}, \quad (1)$$

с граничным условием  $\lambda \partial T / \partial y = \rho h v_s(T_s)$ , где  $t$  — время,  $y$  — координата, направленная по нормали к поверхности;  $\lambda$  — теплопроводность;  $c_p$  — теплоемкость;  $h$  — удельная теплота парообразования воды;  $\rho$  — плотность;  $T_s$  — температура поверхности. Для расчета  $v_s$  использовались формулы, приведенные в [4], для двух коэффициентов конденсации ( $\gamma = 0.04$  и 1), заметный разброс которых отражает неопределенность данных о процессе испарения. Для момента окончания облучения центральной зоны получены следующие величины: при ( $Q_1 = 50 \text{ W}$ ,  $\gamma = 0.04$ ) —  $T_s = 605 \text{ K}$ ,  $T_{\max} = 632 \text{ K}$  ( $T_{\max}$  — максимум температуры внутри поглощающего слоя); при ( $Q_1 = 50 \text{ W}$ ,  $\gamma = 1$ ) —  $T_s = 389 \text{ K}$ ,  $T_{\max} = 437 \text{ K}$ ; при ( $Q_2 = 200 \text{ W}$ ,  $\gamma = 0.04$ ) —  $T_s = 705 \text{ K}$ ,  $T_{\max} = 790 \text{ K}$ ; при ( $Q_2 = 200 \text{ W}$ ,  $\gamma = 1$ ) —  $T_s = 418 \text{ K}$ ,  $T_{\max} = 475 \text{ K}$ . Данные оценки показывают, что скорость нагрева заметно зависит от коэффициента конденсации. Возможен как испарительный режим, так и взрывное вскипание (начинающееся практически мгновенно при  $T = 600 \text{ K}$ ), обладающее большим силовым воздействием.

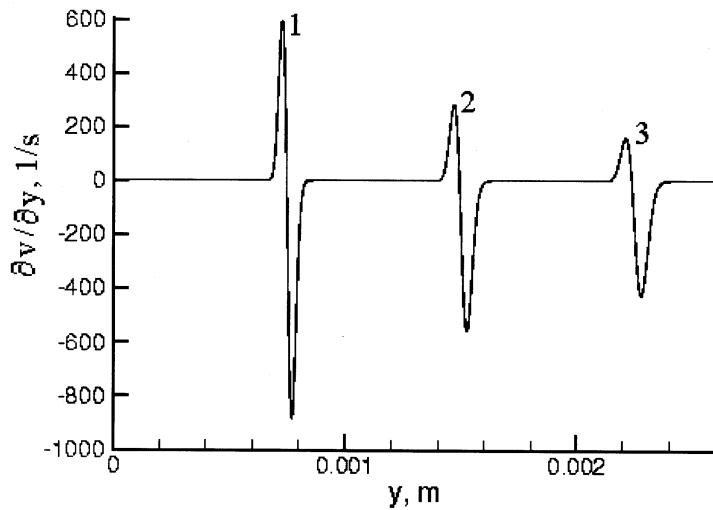
Оценка параметров акустического импульса, вызванного объемным расширением, проведены для начального промежутка времени. Этот процесс определяет, вероятно, минимальный уровень воздействия акустического сигнала на макромолекулы до начала взрывного кипения или интенсивного испарения. Предполагалось, что неравновесный перегрев слоя толщиной  $L = 20 \mu\text{m}$  (на этой длине поглощается около 90% энергии) определяется величиной  $\delta T = \tau (dT/dt)$ , где  $\tau$  — время

прохождения звуком в воде поглощающего слоя ( $c = 1500 \text{ m/s}$ ,  $\tau = L/c = 1.33 \cdot 10^{-8} \text{ s}$ ),  $dT/dt$  — средний по слою темп нагрева. При  $Q_1 = 50 \text{ W}$  по (5) получена величина  $dT/dt = 1 \cdot 10^5 \text{ K/s}$ , т.е.  $\delta T \sim 1.33 \cdot 10^{-3} \text{ K}$ . При  $20^\circ\text{C}$  коэффициент теплового расширения равен  $\alpha = 2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ , откуда следует, что в начальный момент времени при мощности излучения  $Q_1 = 50 \text{ W}$  всплеск давления в поверхностном слое будет порядка  $\delta P \sim 1.3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ . Он порождает импульс возмущения параметров воды, расчет которого выполнен с использованием уравнений:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho v}{\partial y} = 0, \quad (2)$$

$$\frac{\partial \rho v}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v^2 + p)}{\partial y} = \mu \frac{\partial^2 v}{\partial y^2}, \quad (3)$$

где  $t$  — время,  $v$  — скорость,  $p$  — давление,  $\mu$  — вязкость. Рассчитывалось движение изотермической жидкости (в неподвижной системе



Скорость деформации воды,  $L = 20 \mu\text{m}$ ,  $\delta P = 1.3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ . 1 —  $t = 0.5 \mu\text{s}$ , 2 —  $1 \mu\text{s}$ , 3 —  $t = 1.5 \mu\text{s}$ .

координат), так как скорость распространения волны сжатия значительно больше скорости распространения тепла от поверхностного слоя. Взаимосвязь плотности и давления воды описывалась уравнением Тейта. На свободной поверхности задавались условия  $\partial u/\partial y = 0$ ,  $\partial p/\partial y = 0$ . Конечной целью данного расчета является оценка скорости деформации воды ( $\partial v/\partial y$ ), по величине которой можно определить условия начала деформации макромолекул.

На рисунке приведены расчетные распределения скорости деформации воды в различные моменты времени. Скачок давления  $\delta P$  в поверхностном слое задавался только в начальный момент времени. Видно, что скорость распространения импульса порядка 1500 m/s, что соответствует скорости звука в воде. Амплитуда импульса уменьшается по мере удаления от поверхности. Согласно [5], изменение формы макромолекулы мало до тех пор, пока абсолютная величина скорости деформации окружающей среды по порядку величины меньше

$$(\partial v/\partial y)_{cr} = kT/(\mu\langle h^2 \rangle^{3/2}), \quad (4)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $\langle h^2 \rangle^{1/2}$  — среднеквадратичное расстояние между двумя свободными концами макромолекулы. Для молекулы амилопектина взято  $\langle h^2 \rangle^{1/2} = 0.214 \mu\text{m}$  [6], чему соответствует критическая скорость деформации  $(\partial v/\partial y)_{cr} = 500 \text{ s}^{-1}$ , что по порядку величины равно скорости деформации воды, полученной в расчете при мощности излучения  $Q_1 = 50 \text{ W}$  (см. рисунок). При  $Q_2 = 200 \text{ W}$  и  $t = 0.5 \mu\text{s}$  максимум скорости сдвига равен  $\partial v/\partial y = 6825 \text{ s}^{-1}$ , что на порядок больше  $(\partial v/\partial y)_{cr}$ . Таким образом, при мощностях лазера, использованного в эксперименте, достигается пороговая скорость деформации воды, при которой начинается изменение формы молекулы амилопектина, чем и объясняется процесс модификации полисахаридов, описанный в [1].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 01-01-00325.

В обсуждении работы на различных этапах ее выполнения принимали участие сотрудники Института проблем машиноведения РАН — Н.Ф. Морозов, Д.А. Индейцев, А.Б. Фрейдин и Б.Н. Семенов. В создании установки и проведении на ней экспериментальных работ приняли участие сотрудники НИИЭФА — А.К. Зинченко, П.Г. Ляшедько и Г.В. Цветков. Всем им авторы выражают искреннюю благодарность.

## Список литературы

- [1] *Баранов Г.А., Оникиенко С.Б., Хухарев В.В.* и др. // Тезисы докладов 8-го Международного конгресса Европейской Медицинской лазерной ассоциации и 1-го Российского конгресса медицинской лазерной ассоциации. 23–26 мая 2001 г. М., 2001. С. 15–16.
- [2] *Сивухин Д.В.* Общий курс физики. Оптика. М.: Наука, 1980.
- [3] *Золотарев В.М., Морозов В.Н., Смирнова Е.В.* Оптические постоянные природных и технических сред. Л.: Химия, 1984.
- [4] *Корнеев В.В.* // Теплофизика высоких температур. 1990. Т. 28. № 3. С. 536–539.
- [5] *Бэтчелор Дж.* // Труды XIV Международного конгресса IUTAM. М.: Мир, 1979. С. 136–187.
- [6] *Ĺiedorowicz M., Tomasik P.* // Carbohydrate Polymers. 2001. V. 45 (1). P. 79–87.