

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр
«Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук»

На правах рукописи



Баймлер Илья Владимирович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В КОЛЛОИДАХ НАНОЧАСТИЦ
МЕТАЛЛОВ ПРИ ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННОМ ПРОБОЕ**

1.3.19. Лазерная физика

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель
доктор биологических наук, профессор,
профессор РАН Гудков С.В.

Москва – 2023

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Литературный обзор	10
1.1 Физико-химические явления, наблюдаемые при пробое коллоидов наночастиц.....	11
1.1.1 Плазма оптического пробоя	11
1.1.2 Акустические и ударные волны	13
1.1.3 Кавитационные пузыри	15
1.1.4 Изменение наночастиц в процессе пробоя	17
1.1.5 Изменения облучаемой среды.....	18
1.2 Факторы, влияющие на характеристики пробоя коллоидных растворов	20
1.2.1 Параметры лазерного излучения	21
1.2.2 Влияние наночастиц.....	22
1.2.3 Влияние внешних параметров и параметров облучаемой среды	25
Глава 2. Исследование физико-химических процессов, наблюдаемых при лазерно-индуцированном пробое коллоидов наночастиц.	29
2.1 Введение к главе 2.....	29
2.2 Изучение влияния концентрации наночастиц на распределение микропробоев, акустические сигналы и диссоциацию молекул воды при воздействии плазмы оптического пробоя.....	31
2.2.1 Техника эксперимента	31
2.2.2 Результаты.....	34
2.2.3. Обсуждение.....	45
2.3 Исследование ударных волн и кавитации пузырей при лазерном пробое коллоидных растворов наночастиц	53
2.3.1 Техника эксперимента	53
2.3.2 Результаты.....	55
2.3.3 Обсуждение.....	58
2.4 Исследование динамики развития плазмы лазерно-индуцированного пробоя при облучении коллоидных растворов наночастиц	60
2.4.2 Техника эксперимента	60
2.4.3 Результаты.....	62
2.4.4 Обсуждение.....	70
2.5 Исследование изменение распределения по размерам наночастиц в коллоидных растворах при лазерном пробое.	73
2.4.2 Техника эксперимента	73
2.4.3 Результаты.....	75
2.4.4 Обсуждение.....	82
2.6 Заключение к главе 2	87
Глава 3. Влияние материала наночастиц и их размера на лазерно-индуцированный пробой коллоидов наночастиц.....	90
3.1 Введение к главе 3.....	90
3.2 Техника эксперимента	91

3.3 Результаты.....	93
3.4 Обсуждение.....	100
3.5 Заключение к главе 3	101
Глава 4. Влияние типа растворителя и растворенных в нем газов на характеристики лазерно-индуцированного пробоя коллоидов наночастиц	103
4.1 Введение к главе 4.....	103
4.2 Техника эксперимента	105
4.3 Результаты.....	111
4.4 Обсуждение.....	116
4.5 Заключение к главе 4	120
Заключение.....	122
Список сокращений и условных обозначений	125
Список литературы	126
Приложение. Список публикаций автора по теме диссертации.....	137

Введение

Актуальность темы исследования

Оптический пробой различных сред начали исследовать практически со времени появления мощных импульсных лазеров [1]. Известно, что при оптическом пробое конденсированных сред образуется плазма [2], происходит генерация ультрафиолетового (УФ), видимого и инфракрасного (ИК) излучений [3], акустических волн [4], наблюдается интенсивное химическое изменение самой среды [5]. Известно, что эффективность индуцированного лазерным излучением пробоя конденсированных сред, например органических растворителей или воды, существенно возрастает при добавлении малых количеств наночастиц (НЧ), особенно наночастиц металлов [6]. Наночастицы служат затравками, на которых и происходит пробой, причем сами наночастицы, при оптическом пробое, также подвергаются модификации [7]. По сути, использование наночастиц для увеличения эффективности оптического пробоя позволило перейти от LIBS (от англ. Laser Induced Breakdown Spectroscopy) [8,9] к NELIBS (от англ. Nanoparticle-Enhanced LIBS technique) [10,11]. В настоящее время наиболее распространенными являются ИК-лазеры с длиной волны 1064 нм [12,13]. При их использовании, в наночастицах металлов практически всю электромагнитную энергию поглощают свободные электроны кристаллической решетки. В процессе поглощения и образования плазмы металлы наночастиц претерпевают различные превращения, как под действием физических, так и химических сил [14]. Большая часть работ в научной литературе посвящена исследованию плазмы, образующейся на индивидуальных наночастицах и химическим превращениям происходящих с наночастицами или на их поверхности. Информации о других процессах происходящих при оптическом пробое коллоидных растворов содержащих наночастицы, зачастую, недостаточно. На данный момент известно, что при оптическом пробое воды образуется большое количество окислителей и восстановителей. Основным восстановительным эквивалентом являются свободные электроны, можно ожидать, что локально их концентрация достигает $10^{20} - 10^{22} \text{ см}^{-3}$ [15]. Эти электроны сольватируются, их концентрация может достигать величины 0,1 М (концентрация сольватированных электронов уже измеряется в молях) [16]. Плазма оптического пробоя позволяет эффективно восстанавливать ионы металлов даже в насыщенных молекулярным кислородом растворах, где молекулярный кислород выступает в роли поглотителя электронов [17]. С другой стороны, при оптическом пробое перекись водорода и ряд радикальных соединений играют роль мощного окислителя [18,19]. В таких условиях наименьшие изменения будут наблюдаться у наночастиц из наименее реакционноспособных металлов таких, как золото, в

меньшей степени иридий, платина и палладий [20]. Наиболее часто коллоидные растворы наночастиц изготавливают на водной основе. Вода состоит только из атомов водорода и кислорода, поэтому при оптическом пробое и дальнейшей ионизации образуется только кислород-водородная плазма. Основными короткоживущим продуктами ионизации воды являются $\cdot\text{OH}$ (гидроксильный радикал), $\cdot\text{H}$ (атом водорода) и сольватированные электроны [21,22]. Стабильных продуктов всего три – это H_2 , O_2 и H_2O_2 , иногда выделяют еще квазистабильный озон [19]. Для сравнения при оптическом пробое любого органического растворителя, например этилового спирта, состоящего из углерода, водорода и кислорода, образуется уже несколько десятков продуктов с малыми выходами. Также, при оптическом пробое органических растворителей не происходит сольватирования электронов, в среде наблюдается только их кратковременное присутствие в свободном состоянии [23].

Процессы, происходящие при оптическом пробое, в общих чертах известны. Изучение пробоя на индивидуальных наночастицах в жидкости представляет собой особый интерес как с точки зрения практических применений (детектирование примесей в жидкости, лазерное фрагментирование), так и с фундаментальной точки зрения. В частности, сегодня не существует модели взаимодействия лазерного излучения с индивидуальными наночастицами, учитывающей возникновение лазерной плазмы на частицах. Накопление экспериментальных данных по этой тематике позволит приблизиться к построению такой модели.

В данной работе было исследовано, как некоторые физические и химические процессы, происходящие при оптическом пробое связаны друг с другом в количественном отношении, как зависят от концентрации наночастиц, их геометрии, размера, материала и степени окисленности. В работе также исследованы индуцированные оптическим пробоем физико-химические свойства плазмы (пространственное распределение, временное распределение, оптические характеристики), ультразвука, скорость генерация гидроксильных радикалов, молекулярного водорода, молекулярного кислорода, пероксида водорода и т.д.

Цель работы

Целью диссертационной работы являлось экспериментальное изучение физических и химических процессов, наблюдаемых при оптическом пробое коллоидных растворов наночастиц металлов при действии на них интенсивного лазерного излучения, а также выявление основных параметров, влияющих на изучаемые процессы.

Задачи диссертационной работы

Основными задачами работы являлись изучение влияния наночастиц различных металлов на физико-химические свойства плазмы индуцированной интенсивным лазерным

излучением, влияние свойств наночастиц (концентрации, морфологии, степени их окисленности и т.д.), влияние параметров лазерного излучения (энергия в импульсе, скорость сканирования лазерного пучка и т.д.) и/или влияние растворителя. Также целью работы являлось изучение влияния наночастиц различных металлов на физические свойства ультразвуковых колебаний индуцированных интенсивным лазерным излучением. Влияние на свойства ультразвуковых колебаний концентрации, морфологии, степени окисленности наночастиц и т.д., влияние параметров лазерного излучения (энергия в импульсе, скорость сканирования лазерного пучка и т.д.) и/или влияние растворителя. Изучение влияния наночастиц различных металлов на физико-химические превращения растворителей (образование стабильных и короткоживущих продуктов разложения) исследуемых коллоидных систем при воздействии интенсивного лазерного излучения.

Научная новизна

Описанные в диссертационной работе результаты описывают недостаточно освещенную ранее сторону такого явления как оптический пробой в жидкостях, а именно, изучается влияние примесей в виде металлических частиц, параметров, характеризующих частицы на физико-химические процессы, наблюдаемые при оптическом пробое жидких сред. Так, в работе впервые показано, что физические и химические процессы, сопряженные с оптическим пробоем, происходят с различной интенсивностью при различных концентрациях растворенных в облучаемой жидкости частиц, при этом существует значение концентрации, при котором наблюдаемые процессы происходят наиболее интенсивно. Впервые экспериментально продемонстрировано, что при высоких концентрациях наночастиц пробой может развиваться на близкорасположенных друг к другу центрах, при этом образующиеся с плазмой кавитационные области влияют друг на друга посредством ударных волн. Впервые показано, что присутствие в облучаемом коллоиде примесей различных концентраций может влиять на акустические и ультразвуковые сигналы при пробое, при этом при высоких концентрациях частиц динамика развития кавитационных пузырей значительно изменяется, что выражается в уменьшении времени жизни кавитационного пузыря. Показано, что интенсивность физико-химических процессов, помимо концентрации наночастиц, определяются типом материала частиц и их размерами. Также установлено, что другими факторами, влияющими на процесс пробоя коллоидных растворов наночастиц, являются тип растворенных в облучаемом коллоиде газов, а также тип жидкости, используемой в качестве растворителя.

Положения, выносимые на защиту

1. Наибольшая интенсивность физико-химических процессов при оптическом пробое коллоидов наночастиц наблюдается при оптимальной концентрации наночастиц 10^{10} НЧ/мл, при большей или меньшей концентрации наночастиц интенсивность процессов уменьшается.
2. Интенсивность физико-химических процессов при оптическом пробое коллоидов металлических наночастиц зависит от материала и размера наночастиц.
3. Интенсивность лазерно-индуцированного пробоя коллоидов наночастиц определяется типом жидкости и растворенными в жидкости газами.

Основные результаты работы

1. Обнаружено, что концентрация наночастиц определяет, насколько «интенсивно» будет происходить лазерный пробой. Наибольшая интенсивность свечения плазмы, акустических сигналов и скорость диссоциации молекул воды и образования новых химических продуктов наблюдается при концентрации наночастиц порядка 10^{10} НЧ/мл. При меньших концентрациях наночастиц интенсивность процессов может быть меньше на 2 порядка. При более высоких концентрациях наночастиц интенсивность процессов, сопровождающих оптический пробой, также снижается.
2. Установлено, что при облучении водных коллоидов наночастиц в течение 10 минут наблюдается тенденция к монотонному изменению основных физико-химических характеристик в диапазоне не более 3%.
3. Показано, что в зависимости от концентрации наночастиц процессы образования плазмы, генерации пероксида водорода и гидроксильных радикалов скоррелированы между собой ($R^2 > 0,83$). Интенсивность акустических сигналов при оптическом пробое водного раствора, содержащего наночастицы связана со скоростью образования молекулярных O_2 и H_2 с коэффициентом корреляции $R^2 > 0,84$.
4. Установлено, что при оптическом пробое жидкости содержащей порядка 10^{10} НЧ/мл давление на фронте расширяющейся кавитационной полости достигает средних значений приблизительно 1,5 МПа. Скорость движения стенки кавитационной полости в момент оптического пробоя имеет предельное значение в 15000 м/с.
5. Впервые экспериментально показано, что в коллоидном растворе наночастиц оптический пробой может происходить, как на индивидуальных центрах (~80%), так и на двух близко расположенных центрах (~20%). Образующиеся в процессе пробоя кавитационные полости, заполненные плазмой, могут удаляться друг от друга на расстояния до 30 мкм, при этом максимальная относительная скорость движения кавитационных полостей при разлете соответствует скорости движения ударной волны в воде и составляет

приблизительно 3000 м/с.

6. Обнаружено, что интенсивность процессов наблюдаемых при оптическом пробое коллоидных растворов наночастиц изменяется в зависимости от материала наночастиц и их размеров. Материалы наночастиц, в зависимости от эффективности образования продуктов разложения воды располагаются следующим образом: $Ni > Fe > Mo > Zr > Au$.
7. Показано, что газы, растворенные в коллоиде наночастиц, влияют на интенсивность акустических и оптических процессов, происходящих при оптическом пробое коллоидов, следующим образом: $H_2 > Ag > \text{Воздух}$. Присутствие в коллоидном растворе указанных газов может приводить к изменению акустических и оптических параметров, характеризующих оптический пробой не более чем в 2 раза.
8. Установлено, что скорость генерации водорода при оптическом пробое коллоидных органических систем при прочих равных условиях зависит от молекулярной структуры жидкости и коррелирует с отношением числа атомов водорода к атомам углерода (Этанол ($H/C=3$) $>$ изопропанол ($H/C=2,66$) $>$ диэтиловый эфир ($H/C=2,5$) \geq изобутанол ($H/C=2,5$)).

Апробация результатов работы

Результаты диссертационной работы были представлены и обсуждены на семинарах Центра Биофотоники Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН, а также на национальных и международных конференциях:

- 59-я научная конференция МФТИ с международным участием, Долгопрудный, 2017;
- 60-я научная конференция МФТИ с международным участием, Долгопрудный, 2018;
- Conference on Advanced Nanoparticle Generation and Excitation by Lasers in Liquids, Лион, Франция, 2018;
- International conference on Laser Advanced Material Processing, Хиросима, Япония, 2019;
- 3-я всероссийская конференция «Физика водных растворов», Президиум Российской академии наук, Москва, 2019;
- International Conference on Ultrafast Optical Science (UltrafastLight-2020), Moscow, 2020;
- 4-я всероссийская конференция «Физика водных растворов», Президиум Российской академии наук, Москва, 2021;
- 22th International Conference Laser Optics (ICLO 2022), Saint Petersburg, 2022;
- 5-я всероссийская конференция «Физика водных растворов», Президиум Российской

академии наук, Москва, 2022;

Личный вклад автора

Планирование и проведение измерений, обработка экспериментальных данных и интерпретация полученных результатов выполнены автором лично либо при его непосредственном участии. Написание и обсуждение текстов статей, тезисов конференций выполнено в соавторстве при непосредственном участии автора.

Практическая значимость работы

Полученные в работе результаты будут представлять интерес как с точки зрения практических применений (детектирование примесей в жидкости, лазерный химический синтез, лазерная абляция, лазерное фрагментирование), так и с фундаментальной точки зрения. Полученные в работе результаты интересны с точки зрения синтеза наночастиц методами лазерной абляции металлических мишеней в жидких средах. Для полученных частиц были разработаны протоколы синтеза, позволяющие избегать окисления и агрегации наночастиц переходных металлов при хранении в коллоидной форме. Описаны закономерности изменения наночастиц при действии интенсивного лазерного излучения в зависимости от материала наночастиц, их физико-химических свойств, концентрации, а также ключевых параметров лазеров, а именно плотности энергии лазерного пучка в среде, пиковой мощности, скорости сканирования и т.п.

Публикации

Результаты диссертационной работы опубликованы в 12 печатных работах в рецензируемых научных журналах, индексируемых в информационных системах Web of Science и Scopus, и в 8 тезисах конференций.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объем диссертационной работы составляет 138 страниц, включая 57 рисунков и 3 таблицы. Список цитируемой литературы содержит 247 наименований.

Глава 1. Литературный обзор

Исследование пробоя различных сред началось с исследования газового разряда между двумя электродами в конце XIX века. Одним из результатов исследования такого типа разрядов стал закон Пашена, связывающий напряжение на электродах, необходимое для пробоя, с атмосферным давлением и расстоянием между электродами [24]. Позднее было показано, что электрический пробой в газах достигается в сверхвысокочастотных электрических полях [25]. Изобретение рубинового лазера в 60-х годах и переход к источникам излучения с модулированной добротностью позволили добиться достаточно высоких напряженностей поля порядка 10^7 В/см для инициирования оптического пробоя в газовых средах [26–28]. Примерно в тоже время начинают появляться работы, посвященные лазерному пробоя водных растворов [29], органических жидкостей [30], поверхностей твердых тел [31] и внутри твердых диэлектриков [32].

Очередной пик интереса к теме лазерно-индуцированного пробоя в водных растворах пришелся на конец XX века [33,34]. Возросший интерес к этой области был связан с появлением новых лазерных источников с фемтосекундной длительностью импульса [35–37], характерным отличием которых являлось отсутствие значительного термического эффекта на окружающую среду [38]. Такой инструмент начал активно использоваться в медицине, тем самым сформировав новое направление лазерной офтальмологии. Живые ткани, с которыми взаимодействует излучение по своим свойствам эквивалентны водным средам, поэтому внимание исследователей было направлено на изучение лазерного пробоя в жидкостях, в первую очередь в воде и водных растворах.

Параллельно с исследованием лазерно-индуцированного пробоя различных сред интенсивно исследовалось взаимодействие лазерного излучения с веществом [39]. Интерес к этой области был обусловлен высокой практической значимостью исследований, результатами которых стало применение лазеров при обработке металлов [40–42] и синтезу новых функциональных материалов [43,44]. Результатом исследований в этой области стало создание технологии лазерной абляции и получения с ее помощью НЧ различных материалов [45].

Одним из других практических направлений в изучении пробоя индуцированного лазерным излучением стало развитие техники лазерно-индуцированной спектроскопии (LIBS), позволяющей проводить анализ материалов по спектрам плазмы индуцированной лазерным излучением на поверхности исследуемого материала [46–48].

На сегодняшний день феномен оптического пробоя лежит в основе множества технологий, применяемых в различных сферах. Среди таких технологий, помимо лазерной

абляции и методик LIBS стоит также упомянуть методику фотоакустической визуализации [49–51], лазерной хирургии [52–54], методику ультразвуковой неинвазивной диагностики [55–57], метод ударно-волновой обработки материалов и поверхностей [58–60]. Поэтому, в связи с растущим распространением методик, в основе которых лежит эффект оптического пробоя различных сред, необходимо более детальное понимание всех процессов, которые наблюдаются при пробое.

Большинство из наблюдаемых процессов при пробое в чистой воде было так или иначе описано. Однако в подавляющем большинстве работ не уделялось достаточного внимания влиянию растворенных в облучаемых жидкостях примесей, которые неизбежно будут присутствовать в жидкости. Такие примеси могут значительно влиять на процесс оптического пробоя, например, значительно понижая пороговую интенсивность излучения, изменяя свойства облучаемой среды, вступая в дополнительные реакции с окружающей средой и плазмой и т.п. поэтому изучение их влияния представляет интерес как с фундаментальной так и с прикладной точек зрения.

1.1 Физико-химические явления, наблюдаемые при пробое коллоидов наночастиц

Процесс оптического пробоя коллоидных растворов наночастиц в настоящее время интенсивно исследуется. Возникающий интерес к исследованию этого явления обусловлен в первую очередь практической потребностью. Например, сообщается, что техника LIBS может применяться для изучения образцов жидкостей [61] или для детектирования примесей в жидких образцах, например, тяжелых металлов [62,63]. Также установлено, что оптический пробой и как следствие, эффективность генерации наночастиц в процессе лазерной абляции подвержены влиянию концентрации наночастиц в рабочей жидкости после нескольких циклов облучения [64,65]. Другими отличительными особенностями оптического пробоя в коллоидных растворах являются процессы фрагментации частиц, формирования продуктов распада молекул жидкости в результате взаимодействия с плазмой пробоя, интенсивная генерация ударных волн, образование кавитационных пузырьков. Все эти процессы, а также недавние работы, посвященные их исследованию будут описаны в соответствующих разделах литературного обзора.

1.1.1 Плазма оптического пробоя

При облучении водных растворов лазерными импульсами инфракрасного диапазона длин волн (1064 нм), излучение проходит через жидкость, практически не поглощаясь, но при высоких пиковых мощностях внутри жидкости может произойти оптический пробой. В

деионизованной воде величина пороговой интенсивности составляет около 10^{11} Вт/см² и 10^{13} Вт/см² для нано- и фемтосекундных импульсов соответственно [66]. Взаимодействие лазерных импульсов с чистыми жидкостями изучалось практически с момента изобретения лазеров с модуляцией добротности [67], однако окончательно теория оптического пробоя в жидкостях еще не разработана. Обычно для жидкостей применяется теория, разработанная для прозрачных диэлектриков и полупроводников [68–70]. Жидкости рассматриваются как широкозонные полупроводники, в которых происходит плазмообразование.

В случае коллоидных растворов наночастиц лазерное излучение, пройдя сквозь растворитель доходит до наночастиц, где может как поглощаться, так и рассеиваться. Процессы поглощения и рассеяния зависят от величины диэлектрической проницаемости материала частицы, ее формы и размеров, и также параметров излучения [71,72]. Как правило, для наночастиц предполагается, что размер частицы намного меньше длины волны взаимодействующего света. Математическое уравнение, описывающее поглощение при взаимодействии коллоидной системы со светом, было решено Г. Ми [73], что обеспечило взаимосвязь между поглощением и рассеянием и наблюдением различных цветов растворов металлических наночастиц.

Момент образования плазмы во время оптического пробоя связан с взаимодействием различных процессов: фотоионизации, обратного тормозного поглощения и лавинной ионизации с образованием свободных электронов [66,74–76]. В результате происходит ионизация и диссоциация молекул жидкости, что, например, в воде приводит к образованию большого количества свободных электронов [77]. Генерация свободных электронов в зоне проводимости обеспечивается либо фотоионизацией (туннельной или многофотонной ионизацией), либо ударной ионизацией, либо термоэлектронной эмиссией. На основании полученных результатов в [76] показано, что когда в среде образуется свободный электрон, он может поглощать фотоны в нерезонансном процессе, называемом обратным тормозным поглощением. После нескольких последовательных актов поглощения обратного тормозного излучения электрон приобретает достаточно большую кинетическую энергию, чтобы произвести дополнительные электроны за счет ударной ионизации. Это приводит к лавинообразному росту числа свободных электронов, а полученная в результате поглощения фотонов энергия компенсирует потери энергии при столкновениях с тяжелыми частицами. Весь процесс называется лавинной (или каскадной) ионизацией. Для оптического пробоя число свободных электронов должно превышать определенное критическое значение. Поскольку количество свободных электронов в зоне проводимости металлической наночастицы $n_f \sim 10^{12}-10^{15}$ см⁻³, видно, что скорость достижения критического значения

концентрации электронов для иницирования пробоя будет больше для наночастиц, что и обеспечивает низкие значения пороговых интенсивностей и большую вероятность пробоя.

Процесс оптического пробоя и свойства плазмы зависят от длительности и энергии импульса лазерного импульса [70]. Отличительной характеристикой плазмы, возникающей при оптическом пробое в жидких средах является ее локализованный характер и высокое давление. Градиенты давления и температуры претерпевают резкий скачок по сравнению с плазмой, индуцированной лазерным излучением в газах [78]. В такой локализованной области происходит взаимодействие между парами металлов, парами растворителя, высокоэнергичными частицами плазмы, происходят процессы синтеза и фрагментации наночастиц, протекают окислительно-восстановительные реакции и процессы диссоциации.

Характеристики плазмы пробоя, такие как плотность, температура, давление, размеры области локализации изменяются с течением времени. Обычно выделяют три характерные стадии: стадию формирования плазмы, стадию расширения и нагрева и финальную стадию остывания.

Важным параметром, характеризующим плазму, является плотность электронов n_e . Этот параметр определяет количество свободных электронов в плазме, ответственных за динамику частиц в плазме и плазменную частоту, которая определяет взаимодействие плазмы с излучением. Концентрации электронов в плазме оптического пробоя обычно варьируются от 10^{17} до 10^{20} см⁻³ [78,79]

Температура также является одним из наиболее важных параметров, характеризующих плазму. Термодинамика плазмы строится на предположении, что вся система, состоящая из электронов и ионов плазмы находится в тепловом равновесии. Однако в плазме, находящейся в жидкости часто наблюдаются неравновесные условия. Температура свободных электронов, температура, связанная с каждой внутренней степенью свободы молекул (вращение, колебание), и температура ионов могут различаться [80]. Температуры плазмы, измеренные путем измерения спектра плазмы и сравнения с планковским спектром излучения черного тела [81], находятся в диапазоне от 4000 до 8000 К.

1.1.2 Акустические и ударные волны

Известно, что в результате лазерного пробоя в среде начинают распространяться ударные волны и высокоинтенсивные акустические сигналы [82,83]. Исследование этих явлений началось практически одновременно с появлением первых работ по исследованию оптического пробоя в газах [75,84,85]. Исследование ударных волн продолжилось и после начала исследования оптического пробоя в жидких средах [83,86,87]. Главной отличительной

особенностью оптического пробоя в жидких средах следует считать интенсивное взаимодействие плазмы пробоя с окружающей средой. На акустических спектрах это взаимодействие проявляется в виде сигналов кавитационных полостей и пузырей газа, образовавшихся после вскипания жидкости. В частности, моменты образования кавитационных пузырей и моменты их коллапса достаточно хорошо различимы на акустическом спектре. Процессы образования кавитационных пузырей и их распространения в жидкости при лазерном пробое также хорошо изучены [4,88,89]. В существующих моделях, описывающих динамику развития кавитационных пузырей, предполагается, что размер пузыря с момента его образования монотонно увеличивается до определенного момента, а затем резко уменьшается [90–92]. Времена жизни кавитационных пузырей, как правило, составляют десятки микросекунд, а их размеры колеблются в пределах нескольких микрометров. Известно, что на динамику кавитационных пузырей влияют различные параметры, в числе которых температура жидкости [93] и ее вязкость [94]. Однако до сих пор оставалось неизученным, каким образом растворенные в жидкости примеси влияют на образование и жизнь кавитационных пузырей.

В работе [95] при помощи метода теневого изображения исследовано распространение ударных волн в воде в процессе абляции золотой мишени наносекундным лазерным излучением. Показано, что на начальном этапе развития пробоя на мишени, на временах порядка 50 нс, ударная волна движется со сверхзвуковой скоростью. После 50 нс скорость распространения волны уменьшается до звуковых скоростей. Давление на фронте ударной волны составляет 50 ГПа при интенсивности лазерного излучения около 49 ГВт/см^2 . Также экспериментально было подтверждено аналитическое предсказание зависимости начального давления на фронте ударной волны от интенсивности лазерного излучения $P \sim \sqrt{I}$ подробно описанного в работах [3,96]. Подобной зависимости давления на фронте ударной волны от интенсивности стоит ожидать и в случае лазерного пробоя в коллоидных растворах, когда пробой среды происходит на одной наночастице. Заметное различие будет заключаться в форме фронта волн – он будет сохранять сферическую форму и распространяться во всех направлениях с одинаковой скоростью в отличие от рассмотренных ранее работ, где скорость распространения по нормали к поверхности аблируемой мишени была меньше, чем в перпендикулярном направлении.

Для сравнения, исследование физических параметров акустических сигналов при пробое водных растворов фемтосекундными лазерными импульсами проведено в работе [97]. Наблюдение формирования и эволюции ударных волн при помощи просвечивающего микроскопа с временным разрешением позволило установить, что сильная фокусировка

(несколько микрометров) в воздушной среде импульсного лазерного излучения длительностью 360 фс на длине волны 1,06 мкм с интенсивностью лазерного излучения до 5×10^{14} Вт/см² приводит к следующему сценарию: в течение первых нескольких сотен фемтосекунд происходит поглощение энергии лазерного импульса, примерно через 100 пикосекунд после лазерного облучения формируется ударная волна с эллипсоидальным фронтом. Максимальная скорость распространения составляет порядка 30 М. Начальное давление на фронте достигает нескольких ГПа, затем оно падает до десятков МПа спустя наносекунды после начала импульса.

1.1.3 Кавитационные пузыри

Основной отличительной особенностью лазерно-индуцированного пробоя в жидкостях является образование пузырей газа, формирующихся в результате остывания плазмы пробоя в кавитационной полости [98–100]. Это явление, при котором в жидкости образуются пузыри, заполненные паром, наблюдается, когда локальное давление в какой-либо точке жидкости оказывается ниже давления паров. Например, это может произойти в области, которая испытывает внезапное и большое ускорение, сильный нагрев, испарение и т.д. [101]. Рост кавитационного пузыря происходит относительно плавно, но схлопывание настолько быстрое и сильное, что в пузыре достигаются высокое давление и высокая температура с образованием ударной волны [102]. Эта стадия схлопывания пузыря называется коллапсом. Стоит отметить, что когда пузырек находится близко к твердой границе, в результате схлопывания пузырька возникает высокоскоростная струя, направленной к этой границе [103]. Высокоскоростная струя может быть причиной серьезного структурного повреждения лопастей гребных винтов кораблей, турбомашин и гидравлического оборудования. В медицине ударная волна или микроструя, генерируемая схлопывающимися пузырьками, используется для разрыва мембран близлежащих эндотелиальных клеток, что помогает лекарству пройти через мембрану и попасть в клетки-мишени [104]. Кроме того, пузырек чувствителен к свойствам окружающей среды, поэтому он может действовать как активный миниатюрный индикатор для определения упругих свойств среды [105].

Ранние исследования пузырьков газа в жидкостях начались с работ Рэлея [106]. В них приводилась оценка давления во время коллапса сферического пузыря, при этом жидкость считалась несжимаемой. Позднее Плессетом [107] была разработана одна из первых моделей, описывающая изменения размера пузырька пара. Модель описывает адиабатическое расширение газа внутри кавитационной полости и достаточно хорошо предсказывает осцилляцию размеров парогазового пузыря в жидкости в течение первых микросекунд с

момента появления [108]. Проблема данной модели заключается в том, что после нескольких стадий коллапса, предсказываемые размеры значительно отличаются от размеров полученных экспериментально [109]. Многие авторы, в частности Келлер–Миксис [110], предлагали усовершенствования этого уравнения для учета влияния сжимаемости жидкости на динамику пузырька и изучения распространения волны, излучаемой при схлопывании.

В недавней работе [111] авторами предложена новая модель, описывающая поведение кавитационных пузырей, образовавшихся в результате оптического пробоя с учетом процессов сжимаемости жидкости, теплопереноса, неравновесного испарения и конденсации. В основе модели лежит модифицированное уравнение Релея–Плессета описывающее динамику изменения радиуса кавитационного пузыря [112], к смеси воздуха и водяного пара внутри пузыря применялось уравнение Ван-дер-Ваальса, неравновесное испарение и конденсация описывалось модифицированным соотношением Герца–Кнудсена–Ленгмюра [113]. Авторы также предложили нелинейную аппроксимацию градиента температуры между поверхностью пузыря и окружающей жидкостью, вместо использовавшейся ранее линейной аппроксимации.

Полученная авторами модель достаточно хорошо описывает динамику изменения размера кавитационного пузыря с течением времени, рис. 1.1.1.

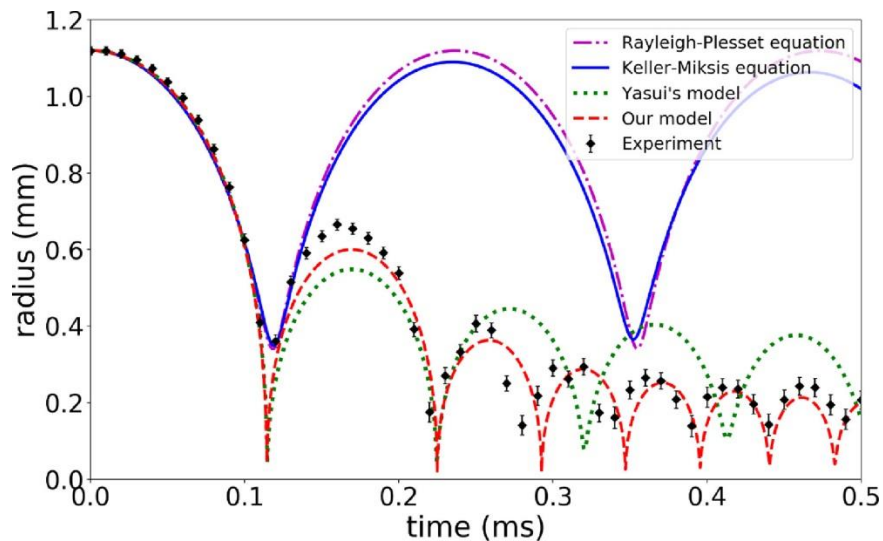


Рис.1.1.1. Динамика размеров кавитационных пузырей в рамках различных моделей и их сравнение с экспериментальными данными [111].

Показано, что рассеивание энергии кавитационного пузыря в основном происходит из-за уменьшения энергии, переносимой молекулами пара, что происходит при конденсации и, соответственно, уменьшении их количества. Авторы замечают, что полученное значение величины радиуса пузырька хорошо согласуется с экспериментальными данными во время нескольких циклов расширения в течение нескольких миллисекунд с момента образования

пузыря, однако далее наблюдается расхождение с моделью, что, как предполагается, может быть вызвано химическими реакциями внутри пузырька, неточностью соотношений Герца-Кнудсена-Ленгмюра, несферичностью кавитационных пузырей, зависимостью коэффициентов теплопроводности и испарения от температуры.

На текущий момент времени интенсивно исследуется вопрос взаимодействия и влияния друг на друга кавитационных пузырей и образования наночастиц при лазерной абляции. Например, в работах [114,115] показано, что размеры синтезируемых при абляции частиц подвержены влиянию кавитационных пузырей. Показано, что наночастицы могут формироваться внутри кавитационного пузыря и что на размеры частиц влияют на скорость схлопывания пузыря. В частности, было обнаружено, что частицы повторно осаждаются на поверхности мишени во время абляции и что они могут необратимо сливаться с образованием более крупных агрегатов при высокой температуре и давлении схлопнувшегося пузыря.

1.1.4 Изменение наночастиц в процессе пробоя

В процессе облучения коллоидных систем изменения претерпевают не только облучаемая среда, но и сами НЧ, на которых развивается плазма пробоя. Изменениям подвержены большинство параметров, характеризующих коллоидные растворы НЧ. Среди них можно выделить изменение размера и формы НЧ в результате фрагментации [116]. Стоит отметить, что изменение размеров НЧ может происходить также при достаточно малых плотностях энергии, при которых пробой среды не происходит [117].

В работах [118–120] разработана модель, описывающая эффект фрагментации НЧ при лазерном пробое водных коллоидных растворов НЧ золота. Установлено, что процессы фрагментации наночастиц золота могут происходить из-за термического воздействия лазерного излучения, причем оценка пороговой энергии, необходимой для инициирования процесса фрагментации оказывается на порядок ниже, чем величина пороговой энергии пробоя.

В работе [121] приводятся результаты моделирования процесса фрагментации золотых наночастиц при облучении водных коллоидов наночастиц пикосекундными импульсами с различной энергией. Результаты моделирования показывают, что процессы фрагментации наночастиц в зависимости от энергии в импульсе могут происходить по трем принципиально различным сценариям, рис. 1.1.2

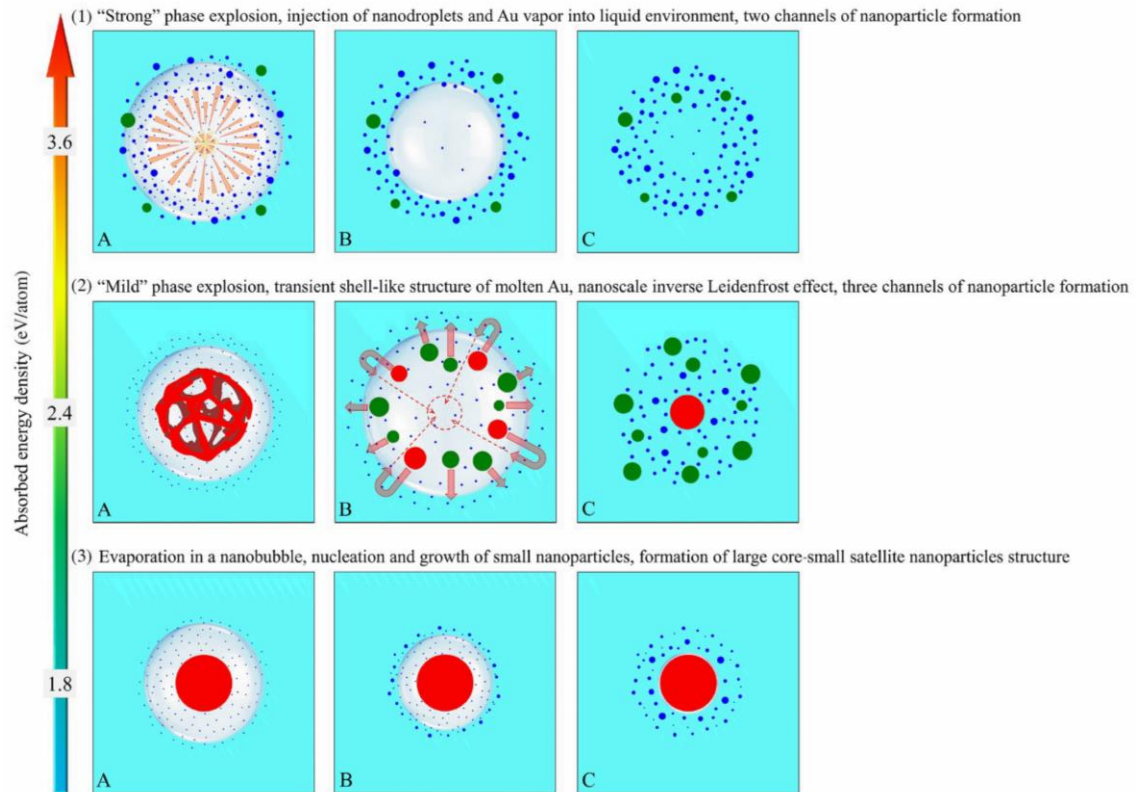


Рис.1.1.2. Схематическое изображение трех режимов лазерной фрагментации наночастиц, выявленных при моделировании. [121].

При высоких энергиях (3.6 эВ/атом) наблюдается «взрывной» характер фрагментации, когда отделяющиеся от основной наночастицы части почти мгновенно попадают в воду, окружающую образовавшийся вокруг наночастицы нанопузырек. При энергиях порядка 2.4 эВ/атом наблюдается образование крупной центральной наночастицы, окруженной более мелкими сателлитными фрагментами. Показано, что центральная наночастица образуется за счет отражения от границ нанопузырька части горячих капель металла, образующихся при взрывном распаде первичной частицы. Это отражение объясняется обратным эффектом Лейденфроста. Отраженные капли сходятся в центре нанопузырька и сливаются в единую каплю, которая затвердевает вскоре после схлопывания нанопузырька. При энергиях от 1.8 эВ/атом и ниже наблюдается образование сердцевинно-сателлитной структуры продуктов фрагментации за счет интенсивного испарения материала с поверхности облучаемой наночастицы, схлопывания нанопузырька и конденсация паров металла в кластеры, и малые наночастицы различных размеров.

1.1.5 Изменения облучаемой среды

Неотъемлемой частью лазерно-индуцированного пробоя жидких сред является физическая и химическая модификация облучаемой среды. Вследствие разложения молекул

окружающей жидкости под воздействием оптического пробоя может образовываться большое число новых соединений. Поскольку плазма пробоя находится в непосредственном контакте с окружающей жидкостью, это приводит к образованию тонкого слоя пара вокруг границы плазмы в течение первых нескольких сотен наносекунд во время пробоя [122]. Из-за своей сильной реактивной природы эта область считается местом, где происходят диссоциация молекул жидкости [123–126] и окисление частиц [80,127].

При оптическом пробое также может наблюдаться формирование молекулярных соединений. Так, в обзорной работе [128] применительно к технике LIBS обсуждается влияние параметров лазерного излучения и внешних условий на формирование органических молекулярных соединений типа C_2 , CN и т.п. в процессе взаимодействия лазерного излучения с веществом. Авторы замечают, что молекулярные соединения образуются спустя достаточно длительное время после начала лазерного импульса, когда температура плазмы значительно меньше изначальной. Для усиления молекулярных линий в спектре плазмы, т.е. для перехода к режиму при котором в большем количестве образуются молекулы веществ предлагается производить облучение при энергиях близких к порогу абляции, поскольку температура плазмы при таких энергиях будет достаточно низкой. Отмечается, что молекулярные соединения образуются чаще при использовании фемтосекундных источников излучения. Молекулярный спектр эмиссии также эффективнее возбуждается при использовании излучения с короткими длинами волн, что также не приводит к процессам рекомбинации с окружающим воздухом.

Также отмечено влияние на молекулярную эмиссию влияние внешней атмосферы. В работе [129] исследовалась молекулярная эмиссия CN и C_2 в окружающих атмосферах азота (N_2), воздуха, кислорода (O_2) и аргона (Ar) импульсом ns-лазера. Результаты показали, что интенсивность эмиссии молекул CN и C_2 уменьшилась из-за увеличения содержания O_2 . В среде N_2 интенсивность эмиссии молекул CN увеличивалась за счет рекомбинации C и N . В атмосфере инертного газа Ar колебательные температуры как CN , так и C_2 имели самые высокие значения.

Показано, что на молекулярную эмиссию влияет давление окружающей атмосферы. В [130] исследовались эмиссия молекул в диапазоне от высокого вакуума ($<10^{-1}$ мбар) до высокого давления (1000 мбар). Результаты показали, что в эмиссии преобладают ионные и атомные компоненты при высоком вакууме. Эмиссия C_2 и CN быстро увеличивались при повышении давления в диапазоне 10–100 мбар. Когда давление превысило 100 мбар, сигналы от C_2 и CN уменьшились. Авторы объяснили это наблюдение тем, что в плазме при низком давлении происходит меньше столкновений частиц, что приводит к меньшей скорости

физико-химических процессов в плазме.

Также стоит отметить роль поверхностно-активных веществ, которые могут образовываться в результате лазерного пробоя различных жидкостей, особенно органических растворителей. Такие вещества могут активно влиять на НЧ, например, в процессе лазерной фрагментации, когда частицы фактически пересобираются в новые структуры. Известно, что такие вещества используются для регулирования формы и размера НЧ [131,132].

Известно, что различные химические соединения (органические лиганды, полимеры, поверхностно-активные вещества и др.) являются основным компонентом в синтезе металлических НЧ с контролируемым размером и четко определенной формой [133,134]. В работе [131] представлен обзор ключевых характеристик межфазной поверхности, влияющих на каталитические характеристики, а также детализирована подборка соответствующих литературных примеров.

Стоит добавить, что изменения среды, в которой наблюдается лазерный пробой происходят не только во время существования плазмы, но могут наблюдаться на гораздо более поздних стадиях, с характерными временами порядка нескольких микросекунд, когда плазма пробоя затухает, а в среде находятся только кавитационные пузыри [135–137]. Так, в работе [138] обсуждаются химические процессы, происходящие внутри кавитационных пузырей, образующихся при распространении ультразвуковых волн в среде. Природа механизмов, стоящих за химическими реакциями различна. Во время осцилляций размера кавитационных пузырей компрессионный нагрев создает горячие точки внутри пузыря с высокими температурами, поэтому одним из возможных механизмов диссоциации оказывается пиролиз химических соединений. В случае нелетучих соединений, за химические преобразования в первую очередь ответственны активные соединения, образующиеся и диффундирующие из кавитационного пузыря. Для пузырьков, испытывающих устойчивые колебания, окислительный потенциал радикальных соединений зависит от двух процессов: образования радикалов внутри схлопывающегося пузырька и их диспергирования в объем раствора. Радикалы, образующиеся на первом этапе, определяют тип и количество окислителей, а их распределение на втором этапе влияет на вероятность взаимодействия с химическими соединениями. Еще одним путем контакта радикалов с различными веществами является разрыв пузыря. В этой ситуации радикалы высвобождаются непосредственно в раствор и вступают в реакции с молекулами растворителя.

1.2 Факторы, влияющие на характеристики пробоя коллоидных растворов

На текущий момент известно, что протекание лазерно-индуцированного пробоя

коллоидных растворов наночастиц, а также сопровождающих это явление физико-химических процессов, регулируется значительным числом параметров. В первую очередь, интенсивность физико-химических процессов регулируется параметрами лазерного излучения являются: длина волны лазера, длительность лазерного импульса, плотность энергии лазерного импульса, частота следования импульсов, распределение интенсивности в пучке лазерного импульса. Также протекание физических и химических процессов определяется свойствами НЧ в коллоиде (концентрация, размеры, форма, материал). Большую роль при пробое коллоидных растворов играют тип растворителя и его некоторые его свойства (вязкость, плотность). Дополнительно, стоит упомянуть роль внешних условий, таких как атмосферное давление и температура.

1.2.1 Параметры лазерного излучения

Многочисленные экспериментальные работы, направленные на изучение лазерно-индуцированного пробоя показывают, что ключевыми параметрами при пробое жидких сред являются длительность лазерного импульса, плотность энергии, частоты следования лазерных импульсов. Зависимость порога интенсивности оптического пробоя от параметров лазера дает информацию о механизме пробоя [69,139–141], а также о зонной структуре облучаемой среды [142,143].

Например, в работе [144] исследовалась зависимость пороговой интенсивности оптического пробоя от длины волны фемтосекундного излучения. Показано, что с увеличением длины волны порог пробоя постепенно уменьшается.

В работе [145] исследуется зависимость пороговой интенсивности оптического пробоя золотых наностержней от длины волны (в диапазоне от 700 до 1000 нм) во время пикосекундных и фемтосекундных оптических импульсов. Зависимость порога оптического пробоя в растворе наночастиц для пикосекундных импульсов от длины волны, как оказалось, определяется исключительно оптическими свойствами самих наночастиц. В этом режиме свободные электроны образуются за счет термоэлектронной эмиссии. Для фемтосекундных импульсов зависимость порога оптического пробоя от длины волны определяется процессом многофотонной ионизации и регулируется эффектом локального усиления поля на облучаемых наночастицах.

Комбинирование лазерных импульсов различной длительности, как показывают исследования, позволяют понизить пороговую интенсивность излучения, необходимую для инициирования пробоя [146]. Похожий эффект комбинирования импульсов различной длительности также используется в техниках LIBS для увеличения интенсивности

спектрального сигнала [147–150].

Отдельно стоит выделить недавнюю работу [151], в которой исследовано влияние частоты повторения лазерных импульсов на оптический пробой воды. Было установлено, что облучаемая среда сохраняет эффекты предыдущих импульсов, которые пропадают только после нескольких секунд. Эти эффекты изменяют последующие свойства пробоя, включая положение плазмы, пространственное расширение и общую интенсивность излучения. Также выделяются два возможных влияющих фактора; изменение концентрации включений частиц и появление микропузырьков на пути лазерного луча.

1.2.2 Влияние наночастиц

Известно, что пороговая интенсивность излучения, требуемая для инициирования оптического пробоя в жидкостях, содержащих примеси значительно ниже, чем величина интенсивности, необходимая для реализации пробоя в отчищенных от примесей растворителях. Влияние наличия примесей становится особенно заметным с увеличением длительности импульса – разница в пороговых значениях интенсивности заметно увеличивается для импульсов с длительностью 10^{-10} с [34]. При облучении коллоидных растворов наночастиц, оптический пробой развивается, как правило, на НЧ, находящихся в жидкости [152]. Учитывая, что главным фактором при пробое коллоидных растворов являются наночастицы, следует ожидать, что вариация параметров, характеризующих частицы и коллоидные растворы частиц, а именно, размеры, форма, материал, вид распределения по размерам и массе, а также концентрация будут оказывать влияние на характеристики пробоя, например, на пороговую интенсивность. На текущий момент в научной литературе существует значительное количество работ, посвященных изучению влияния характеристик наночастиц на их взаимодействие с излучением [153]. Поэтому характеристики наночастиц должны так или иначе изменять и динамику физико-химических процессов лазерного пробоя коллоидов наночастиц. Целью этой главы является систематизация и обобщение актуальных знаний, описывающих влияние различных параметров наночастиц на пробойные явления.

В работе [154] измерялась пропускающая способность плазмы, индуцированной наносекундным излучением в водных коллоидных растворах наночастиц различных металлов. Пропускание плазмы уменьшалось в зависимости от энергии накачки лазерного излучения, а также изменялось в зависимости от концентрации используемых наночастиц. Поскольку поглощение и пропускание излучения плазмы напрямую связано с концентрацией свободных электронов, то изменение энергии накачки лазерного излучения увеличивает

скорость их образования в плазме пробоя. Вместе с этим наночастицы, по всей видимости, выступают в виде дополнительного источника свободных электронов, что приводит к быстрому увеличению концентрации свободных электронов в плазме. Авторам удалось показать, что найденная зависимость пропускания зондирующего излучения плазмой находится в соответствии с концентрацией частиц, находящихся в фокальном объеме.

В дополнение к вышесказанному, интересно было бы отметить, что концентрационный эффект выражается не только при пробоях коллоидов НЧ. Так, например, в работе [155] при помощи техники LIBS и двух источников лазерного излучения, CO_2 и Nd:YAG лазеров, исследовались спектры различных металлов, растворенных в воде и нанесенных на подложку из фторопласта. Для усиления сигнала на подложку дополнительно наносился слой НЧ оксида меди различных концентраций. При использовании Nd:YAG лазера было установлено, что существует значение концентрации частиц меди на подложке, для которой сигнал от плазмы становился максимальным, рис.1.2.1.

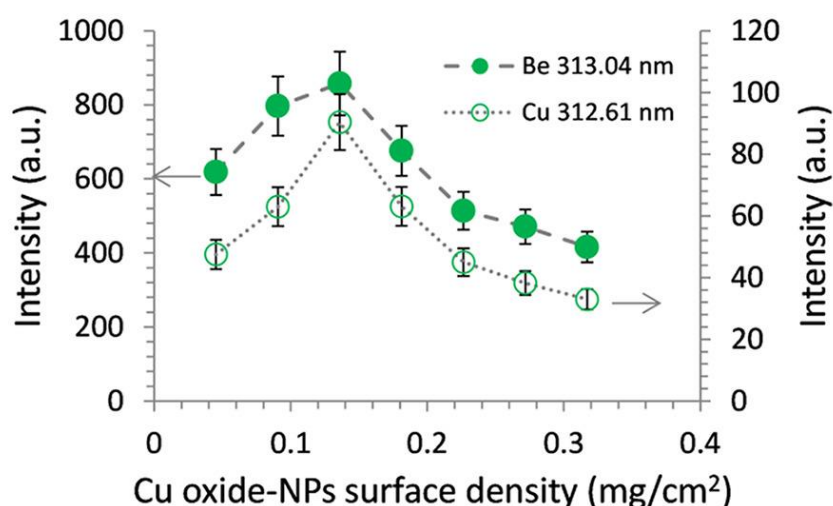


Рис.1.2.1. Интенсивность спектральных линий Be и Cu в зависимости от концентрации НЧ Cu, нанесенных на подложку [155].

При этом, для CO_2 -лазера концентрационный эффект оказался незначительным. Уменьшение величины сигнала LIBS при больших концентрациях частиц авторы объясняют агрегационными эффектами: «Увеличение поверхностной плотности НЧ может изменить способ расположения частиц на стадии осаждения, включая агломерацию НЧ. Такие изменения могут изменить теплофизические свойства облучаемого поверхностного слоя и повысить порог лазерного пробоя. Кроме того, увеличенная толщина осажденных НЧ может вызвать более слабые ударные волны, вызванные плазмой, и более низкие температуры во время процесса абляции. Кроме того, более крупные частицы, увлекаемые в объем плазмы, требуют большего количества энергии, которая расходуется на испарение и диссоциацию,

что уменьшает количество энергии, доступное для возбуждения свободных атомов. В этом случае эффективность возбуждения атомов будет уменьшаться, так как интенсивность сигнала излучения прямо пропорциональна массе возбуждаемого материала».

Материал наночастиц также играет важную роль при пробое коллоидных растворов и оказывает влияние на процессы, происходящие в результате пробоя. В [152] было исследовано влияние материала наночастиц, растворенных в водной среде на величину пороговой интенсивности возникновения пробоя при использовании наносекундных импульсов. Отмечается, что потенциал ионизации материала наночастиц в значительной степени коррелирует с величиной пороговой интенсивности – увеличение ионизационного потенциала материала частиц приводит и к увеличению пороговой интенсивности.

Влияние материала можно также косвенно проследить при рассмотрении процесса лазерной абляции в жидкостях. Так, в работе [156] исследовалась продуктивность абляции в зависимости от материала облучаемой мишени. Выполняя одноимпульсную наносекундную лазерную абляцию шести различных мишеней (Au, Ag, Cu, Fe, Ti и Al) в воде, было продемонстрировано, что характеристики абляции определяются термическими свойствами материала, температурами плавления и окислительно-восстановительным потенциалом. Как утверждают авторы, полученные ими результаты значительно отличаются от результатов, наблюдаемых при непрерывной лазерной абляции [157], где образование кавитационных пузырьков при пробое на наночастицах определяет эффективность абляции в долгосрочном масштабе. В работе [158] было показано, что скорость образования газа, а также состав газа определяются окислительно-восстановительными потенциалами облучаемых материалов. Например, лазерная абляция алюминия в воде приводит к массивному выделению газа со скоростью образования до $390 \text{ см}^3/\text{ч}$, в основном состоящего из водорода.

В недавней работе [159] на примере НЧ тербия, синтезированных при помощи методики LAL в различных средах, в том числе в органических растворителях, показано влияние эффекта окисления НЧ. Показано, что число окисленных НЧ в коллоиде может существенно влиять на интенсивность физико-химических процессов, протекающих при оптическом пробое в водных коллоидных растворах НЧ. Влияние степени окисленности коллоидного раствора, т.е. отношения окисленных атомов тербия к общему числу атомов тербия в наночастице, на физико-химические процессы, происходящие при оптическом пробое, главным образом определяется плотностью энергии в лазерном импульсе (флюенс). При флюенсе менее $100\text{--}110 \text{ Дж}/\text{см}^2$ процессы образования плазмы при оптическом пробое протекают значительно интенсивнее на менее окисленных (металлических) НЧ. При величине плотности энергии лазерного импульса более $100\text{--}110 \text{ Дж}/\text{см}^2$ физико-химические

процессы при оптическом пробое протекают значительно интенсивнее на более окисленных НЧ коллоидных растворов. При этом интенсивность регистрируемого процесса в зависимости от степени окисления НЧ может различаться в несколько раз. Показано, что зависимость скорости лазерно-индуцированного разложения воды от концентрации НЧ носит двухфазный характер. Скорость образования продуктов разложения воды увеличивается с увеличением концентрации НЧ до 10^9 НЧ/мл. При дальнейшем увеличении концентрации НЧ скорость образования продуктов разложения воды уменьшается. Показано, что при оптическом пробое более 99% продуктов разложения воды образуется за счет действия плазмы, а на долю ультрафиолета и ультразвука приходится по 0,5%. Все остальные факторы кажутся второстепенными и ответственны за образование долей процента продуктов распада воды.

Одним из параметров, характеризующих наночастицы и определяющих степень их взаимодействия с излучением является форма наночастиц. Поскольку большинство способов синтеза наночастиц приводит к образованию сферических кластеров, эта форма является наиболее исследованной.

1.2.3 Влияние внешних параметров и параметров облучаемой среды

Известно, что на характеристики оптического пробоя могут влиять и внешние факторы, такие как давление и температура. В частности, гидростатическое давление является ключевым фактором, влияющим на динамику лазерно-индуцированных пузырьков в воде, как это показано в работе [160], где исследовалась динамика лазерно-индуцированных пузырьков при высоких гидростатических давлениях до 53,2 МПа с использованием камеры высокого давления в сочетании с методом теневого изображения. Было показано, что при атмосферном давлении эволюция пузырька хорошо согласуется с моделью Келлера-Миксиса при расширении и схлопывании. Максимальный радиус пузырька, как и время схлопывания, нелинейно уменьшается с ростом давления. Стоит отметить, что при 40 МПа свечение плазмы регистрируется на несколько наносекунд раньше, из-за быстрого схлопывания пузырька объем плазмы быстро уменьшается, а плотность частиц внутри плазмы увеличивается, что приводит к увеличению интенсивности излучения, рис. 1.2.2.

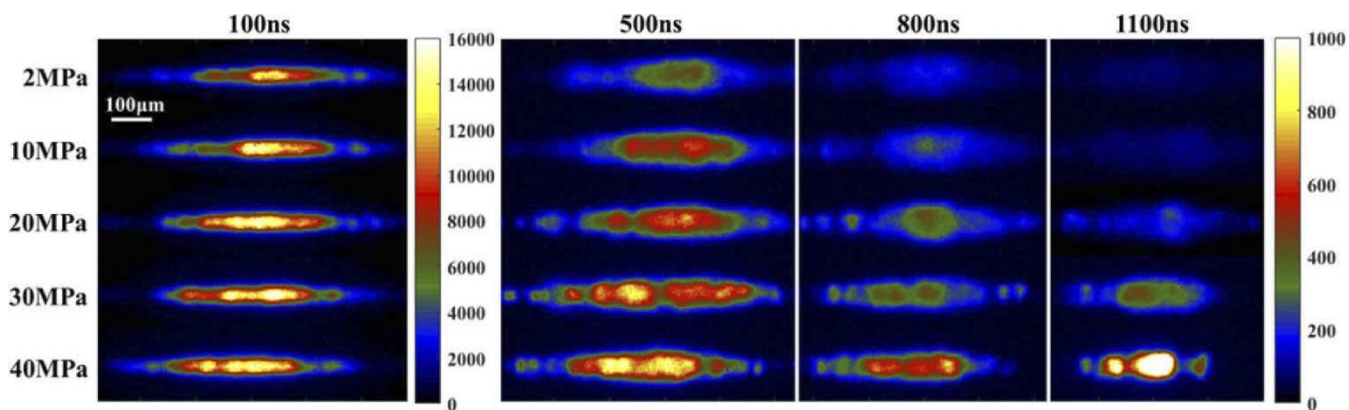


Рис.1.2.2. Изображения плазмы оптического пробоя с при различных гидростатических давлениях [160].

В работах [161,162] показано, что гидростатическое и внешнее атмосферное давление влияют не только на динамику кавитационных пузырьков, но и на распределение наночастиц золота, образующихся в процессе лазерной абляции в жидкости. Так, было установлено, что при увеличении атмосферного давления (от 20 до 200 кПа) наблюдается уменьшение размеров и времени жизни кавитационных пузырей, при этом распределения наночастиц также смещаются в сторону меньших размеров – средние размеры изменяются от 20 нм до 10 нм.

Некоторые характеристики пробоя зависят от температуры облучаемой среды. Так, в работах [163,164] было показано, что фотоакустический отклик оптического пробоя в несколько раз выше при облучении водных коллоидов золотых наночастиц при температуре 20 °С наносекундным лазерным излучением на длине волны 532 нм, чем тот же отклик, регистрируемый при пробое коллоидных растворов наночастиц при 4 °С. Разработанная авторами математическая модель показывает, что почти все тепло, полученное золотыми частицами в результате облучения передавалось от частиц в окружающую воду в течение нескольких наносекунд после окончания импульса как при 4 °С, так и при 20 °С, и что акустическое давление при 4 °С связано с малым количеством тепла запасенного золотой частицей, и не создается за счет нагрева слоя воды из-за теплового коэффициента объемного расширения для воды, близкого к 0. Для сравнения, при температуре 20 °С коэффициент теплового расширения для воды уже на порядок больше. Поэтому крайне низкая эффективность термоакустического преобразования при 4 °С объясняет пренебрежимо малые фотоакустические сигналы по сравнению со случаем 20 °С.

В работах [94,165,166] описывается влияние величины вязкости жидкости на характеристики и динамику кавитационных пузырей, сформировавшихся в результате пробоя. В частности, в работе [94] выводится уравнение динамики пузыря в жидкости с

учетом коэффициента вязкости и затем сравниваются две модели, одна из которых не учитывает вязкость жидкости. Показано, что влияние вязкости на динамику размеров пузырька, а также на максимальную температуру и максимальное давление внутри пузыря оказывается незначительным для малых значений коэффициента вязкости. Таким образом, в случае воды, влиянием вязкости можно пренебречь. Однако, влияние вязкости на характеристики кавитационного пузыря значительно уже при значениях $0.01 \text{ Па}\cdot\text{с}$ – величина максимальных температуры и давления выше на 10% и 35% соответственно, в сравнении с теми же параметрами в менее вязких средах. Таким образом, эффект вязкости будет заметен при исследовании поведения пузырьков, например, в изобутаноле, при низких температурах.

Свойства плазмы оптического пробоя также сильно меняются в зависимости от типа облучаемой жидкости. В работе [167] обсуждается влияние рабочей жидкости на эффективность лазерной абляции с использованием фемтосекундного излучения. Показано, что скорость абляции оказывается наибольшей для водных растворов, следующими рабочими жидкостями в порядке уменьшения эффективности абляции являются метанол, этанол, ацетон и толуол. Авторы замечают, что основной причиной изменения эффективности абляции является изменение глубины проникновения лазерного излучения в материал мишени. Однако они подчеркивают, что ни один макроскопический параметр используемых в экспериментах жидкостей (коэффициент вязкости, температура испарения, плотность, показатель преломления и др.) не коррелирует с наблюдаемыми в экспериментах эффектами.

Также стоит учитывать влияние ионов в коллоидных растворах наночастиц, поскольку присутствие концентраций ионов в растворе является одним из факторов, отвечающих за стабильность коллоидов [168] и регулирует скорость агрегации наночастиц [169,170]. Похожий механизм, судя по всему, задействован при синтезе сплавов наночастиц, как, например, это демонстрируется в работах [171]. Авторы описывают получение сплавных наночастиц PtCo с различной степенью легирования путем абляции мишени Co в водных растворах K_2PtCl_4 при различных значениях pH.

Изменение pH облучаемых растворов может также провоцировать агрегацию растворенных НЧ. В [172] показано, что увеличение показателя pH среды увеличивает степень абсорбции растворенных ионов Pb (II) в воде на поверхность НЧ CaCO_3 за счет создания положительного заряда на поверхности НЧ.

Таким образом, на данный момент в научной литературе представлено значительное количество работ посвященных взаимодействию лазерного излучения с жидкими средами, некоторые из которых тем или иным образом затрагивают вопрос о взаимодействии излучения с коллоидными системами металлических наночастиц. Сегодня накоплено

большое количество экспериментальных данных характеризующих взаимодействие лазерного излучения с наночастицами находящимися в жидкостях при этом общие принципы остаются неизвестными. Остаются неясными вопросы, касающиеся переноса энергии между наночастицами и молекулами жидкости, процессы испарения жидкости, формирования парогазовой кавитационной области, окислительно-восстановительные и химические реакции, происходящие с молекулами жидкости и химическими процессами с наночастицами, влияние параметров наночастиц на указанные процессы и др. Зачастую, не всегда удается объяснить те или иные результаты без рассмотрения всех процессов, происходящих при оптическом пробое коллоидов наночастиц целиком. Поэтому, для более глубокого понимания этих процессов в настоящей работе предлагается произвести всестороннее исследование этого явления.

Глава 2. Исследование физико-химических процессов, наблюдаемых при лазерно-индуцированном пробое коллоидов наночастиц.

2.1 Введение к главе 2

Как было сказано в предыдущей главе, оптический пробой в воде, водных средах и коллоидных растворах сопровождается образованием плазмы пробоя, интенсивными акустическими сигналами, образованием кавитационных пузырей, модификацией окружающей среды, изменением наночастиц [28,173,174]. Оптический пробой в жидких средах является довольно сложным процессом с точки зрения исследования, поскольку все вышеперечисленные процессы взаимосвязаны и так или иначе влияют друг на друга. Тем не менее, исследование оптического пробоя водных сред, в том числе водных коллоидов наночастиц в настоящее время не прекращается [124,175,176]. Перспективность этих исследований обусловлена довольно широким спектром потенциальных применений, например, методик спектроскопии LIBS [177] и NELIBS [178], техники лазерной абляции [179] и фрагментации для создания наночастиц различных материалов с заданными размерами [180], лазерной хирургии [144], биологии и биомедицины [181–183]. Однако, одним из основных недостатков множества работ, посвященных исследованию оптического пробоя в жидкости, является односторонний подход к изучению того или иного аспекта изучаемого явления, без учета влияния других процессов.

Как было сказано ранее, присутствие в жидкости примесей, особенно металлических наночастиц, приводит к увеличению вероятности пробоя и уменьшению пороговых значений энергий лазерного излучения [184]. Таким образом, концентрация наночастиц при изучении процессов оптического пробоя коллоидов будет, играет ключевую роль [158,185]. Некоторые физические свойства и процессы, сопровождающие оптический пробой, также могут изменяться в зависимости от типа и концентрации растворенных в жидкости наночастиц [186]. Все перечисленные выше процессы, как это было ранее показано, в силу их тесной взаимосвязи друг с другом будут напрямую либо косвенно влиять друг на друга, что будет в целом изменять характер оптического пробоя.

Присутствие в коллоиде наночастиц различных концентраций будет главным образом влиять на поглощенную при облучении коллоида энергию лазерного излучения [187,188]. Таким образом, большая доля поглощенного наночастицами излучения вероятно будет приводить к увеличению вероятности пробоя, т.е. к более раннему зажиганию плазмы и ее разогреву, что будет отражаться и на остальных процессах – генерации ударных волн и образованию в процессе диссоциации химических продуктов. С другой стороны, при

изменении свойств жидкости в присутствие наночастиц больших концентраций весьма вероятно будут наблюдаться изменения при генерации акустических сигналов, поскольку генерация ударных волн при оптическом пробое напрямую зависит от физических параметров среды в которой происходит пробой (плотность, теплоемкость, коэффициент теплопроводности, сжимаемость жидкости и т.д.). Изменения в генерации ударных волн при оптическом пробое в свою очередь, могут прямым образом влиять на процессы развития плазмы пробоя.

Приведенные выше примеры подчеркивают, что оптический пробой в жидкости является довольно сложным явлением, для изучения которого требуется всесторонний подход, откуда вытекает одна из основных задач этой главы – комплексное исследование пробоя с точки зрения физических и химических процессов. Стоит дополнительно отметить, что большая часть экспериментальных результатов охватывает довольно узкий диапазон энергий лазерного импульса – единицы и десятки микроджоулей [189–192]. В представленной работе приводятся исследования оптического пробоя для более широкого диапазона энергий лазерного импульса.

Отдельными задачами при исследовании оптического пробоя коллоидных растворов наночастиц являются исследования процессов, которые происходят на ранних этапах пробоя, т.е. на стадии зарождения плазмы и ее расширения (времена порядка нескольких наносекунд), и на более поздних этапах, к которым относится динамика развития кавитационных пузырьков (времена порядка нескольких десятков микросекунд). Здесь важно отметить, что ранее влияние концентраций наночастиц в коллоиде на эти процессы не изучалось. Тем не менее, изучение влияния наночастиц на эти физические процессы может значительно расширить и дополнить общую картину пробоя в коллоидах наночастиц.

Как было показано в предыдущей главе облучение коллоидов наночастиц лазерным излучением может приводить к изменению размеров наночастиц, т.е. будет наблюдаться лазерная фрагментация коллоида. Изначальное распределение наночастиц, полученных после лазерной абляции при лазерной фрагментации сдвигается в сторону меньших размеров и становится одномодальным [180]. Сдвиг распределения в сторону меньших размеров также приводит к значительному увеличению концентрации наночастиц в объеме, а так как частицы в коллоиде находятся в постоянном движении, то неизбежно будет происходить процесс формирования агломератов, обусловленных их взаимными соударениями. Иными словами после фрагментации коллоидный раствор наночастиц при слишком больших концентрациях частиц будет какое-то время находиться в неравновесном состоянии.

В случае стабильных коллоидных растворов наночастиц распределение практически не

изменяется во времени, т.к. частицы в коллоиде находясь в постоянном движении, взаимодействуют друг с другом, формируя устойчивые агломераты. Для нестабильных коллоидов распределение частиц по размерам с течением времени также перестает изменяться, т.к. процессы создания и распада агломератов начинают уравнивать друг друга [193–195], будет наблюдаться появление фракции наночастиц более крупных размеров. Очевидно, что процессы роста и распада агрегатов, которые влияют на динамику распределения наночастиц, должны зависеть от изначальной концентрации наночастиц в коллоиде, так как вероятность соударения частиц друг с другом, а значит и скорость образования агломератов напрямую зависят от количества частиц в единице объема коллоида.

Поэтому другой немаловажной задачей представленной работы является исследование динамики распределения наночастиц при облучении водных коллоидов, а также изучение влияния концентрации наночастиц на процессы фрагментации и агрегации.

Таким образом, целью настоящей главы является комплексное и всестороннее исследование процесса оптического пробоя при облучении водных коллоидов наночастиц. Это исследование подразумевает изучение физических и химических процессов, протекающих при оптическом пробое коллоидов, без отрыва от друг друга. Отдельными задачами являются изучение процессов происходящих на ранних и поздних стадиях пробоя, таких как образование плазмы и динамика кавитационных пузырей, характерные времена этих процессов составляют единицы наносекунд и десятки микросекунд соответственно.

2.2 Изучение влияния концентрации наночастиц на распределение микропробоев, акустические сигналы и диссоциацию молекул воды при воздействии плазмы оптического пробоя

2.2.1 Техника эксперимента

Экспериментальная установка, описанная в работе [196], за исключением источника лазерного излучения, использовалась для исследования плазмы оптического пробоя в воде. Лазерное излучение Nd: YAG-лазера ($\lambda = 1064$ нм, $\tau = 10$ нс, $\nu = 10$ Гц, $E_p = 650$ мДж, $J = 65$ Дж/см²) фокусировалось в центр стеклянной кюветы с помощью линзы с фокусным расстоянием 30 мм. Диаметр пятна на перетяжке пучка составлял примерно 550 мкм. Пиковая интенсивность лазерного излучения составляла примерно 10^{10} Вт/см². Кювета была заполнена водным раствором наночастиц Ni известной концентрации, объем кюветы 10 мл.

Наночастицы никеля были получены с помощью лазерной абляции твердой мишени в воде. На дно стеклянной кюветы помещалась никелевая мишень. Кювета заполнялась водой

так, чтобы мишень находилась под слоем жидкости толщиной 3-4 мм. Затем мишень облучали излучением иттербиевого волоконного лазера (плотность энергии 90 Дж/см^2 , длина волны 1064 нм, длительность импульса 100 нс, частота 20 кГц). Подробное описание установки для генерации наночастиц методом лазерной абляции можно найти в [190]. Коллоидный раствор наночастиц Ni, полученный лазерной абляцией, имеет в распределении, как крупные, так и мелкие частицы. Фильтрацию крупных частиц в коллоиде проводили центрифугированием на центрифуге LMC-4200R (Biosan). Таким образом, в экспериментах использовался раствор, не содержащий крупных ($> 100 \text{ нм}$) частиц. В настоящее время существуют альтернативные методы получения наночастиц никеля с помощью лазерной абляции [197,198]. Наночастицы никеля, полученные в процессе абляции, исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа Libra 200 FE HR (Carl Zeiss) и дисковой центрифуги CPS DC24000. Спектр поглощения водных коллоидов наночастиц никеля регистрировали с помощью спектрометра USB3000T (Ocean Optics). Поскольку распределение наночастиц никеля в используемом коллоиде является одномодальным, можно утверждать, что большинство частиц никеля имеют определенный размер. Измерение общего количества частиц довольно точно определяется дисковой центрифугой. Следовательно, при известном объеме жидкости можно утверждать, что концентрация наночастиц будет примерно равна отношению количества частиц к объему используемой жидкости. Итоговая концентрация варьировалась при добавлении дополнительного объема коллоидного раствора наночастиц с известной концентрацией к облучаемому объему воды. Окончательное значение концентрации пересчитывалось с учетом нового объема.

Регистрация светового сигнала излучения плазмы и лазерного импульса осуществлялась с помощью фотодиода DET10A/M (Thorlabs), подключенного к цифровому осциллографу. Изображения плазмы оптического пробоя получали с помощью цифровой камеры Canon 75D. Рассеянное лазерное излучение отсекалось диэлектрическими зеркалами. Детальный анализ полученных изображений проводился с помощью программы LaserImage, созданной в нашем коллективе. Описание и принципы работы программы подробно рассмотрены в [196].

Акустические сигналы, возникающие при оптическом пробое водных коллоидов наночастиц никеля, регистрировались с помощью мембраны из ПВДФ. Сигнал с мембраны передавался на цифровой осциллограф GWInstek GDS-72204 с частотой 300 МГц, который регистрировал и обрабатывал сигналы. Калибровка проводилась посредством механического воздействия металлического шара диаметром 7 мм, падающего с фиксированной высоты 5 см. Толщина мембраны 40 мкм, масса металлического шара 1,33 г. Оценка давления,

зарегистрированного мембранным датчиком, производилась путем сравнения расчетного давления шара на мембрану и сигнала, зарегистрированного цифровым осциллографом.

Концентрацию OH^\bullet измеряли с использованием кумарин-3-карбоновой кислоты (3-ССА) [199]. Готовили 0,5 мМ раствор 3-ССА в фосфатно-солевом буфере (Sigma, США) при рН 7,4. Наночастицы добавляли в раствор непосредственно перед воздействием лазерного излучения. После воздействия лазерного излучения с помощью спектрофлуориметра QEPRO (OceanOptics) измеряли сигнал флуоресценции молекулы 7-ОН-ССА, образованной реакцией 3-ССА с гидроксильным радикалом, длина волны возбуждения $\lambda_{\text{ex}} = 405$ нм, длина волны флуоресценции $\lambda_{\text{em}} = 470$ нм. Калибровку зарегистрированных сигналов флуоресценции проводили путем сравнения с сигналом флуоресценции от известной концентрации коммерческого 7-ОН-ССА (Sigma, США) после воздействия ионизирующего излучения в диапазоне доз 0–100 Гр, G для гидроксильных радикалов считали равным значению 2,4.

Сверхчувствительный метод усиленной хемилюминесценции в системе люминол/4-йодфенол/пероксидаза хрена использовался для определения концентрации пероксида водорода [200]. Интенсивность хемилюминесценции измерялась при помощи хемилюминометра Biotoks 7AM USE (сверхчувствительная версия). Концентрацию пероксида водорода рассчитывали с использованием калибровочных кривых, построенных по измеренным значениям интенсивности хемилюминесценции образцов, содержащих добавленный пероксид водорода известной концентрации. Исходную концентрацию пероксида водорода, использованную для калибровки, определяли спектрофотометрически на длине волны 240 нм с молярным коэффициентом экстинкции $43,6 \text{ (M}^{-1} \times \text{cm}^{-1})$. Образцы (3 мл) помещали в полипропиленовые флаконы с 0,2 мл «счетного раствора», содержащего 10 мМ буферный раствор Трис-НСl (рН 8,5), п-йодофенол (50 мкМ), люминол, пероксидазу хрена (10 нМ). «Счетный раствор» готовили непосредственно перед измерением. Благодаря чувствительности метода возможно определить H_2O_2 в концентрации 0,1 нМ.

Основными продуктами фотолиза воды являются молекулярный водород и молекулярный кислород [125]. Для измерения концентрации газообразных продуктов экспериментальная кювета герметизировалась таким образом, чтобы при образовании газов в момент превышения атмосферного давления избыточные газы выходили через капилляр с гидрозатвором. Концентрацию газообразного водорода и кислорода измеряли с помощью амперометрических датчиков, подключенных к портативным анализаторам АКПМ 1-02 и АВП-02 (Alpha Bassens). Анализатор кислорода был откалиброван по водным растворам разной температуры. Анализатор водорода калибровали с использованием чистого водорода, подаваемого через водородный генератор.

2.2.2 Результаты

Особенности морфологии наночастиц Ni, полученных в результате абляции металлической мишени в деионизованной воде, а также спектр поглощения водного раствора наночастиц Ni показаны на рис.2.1.1.

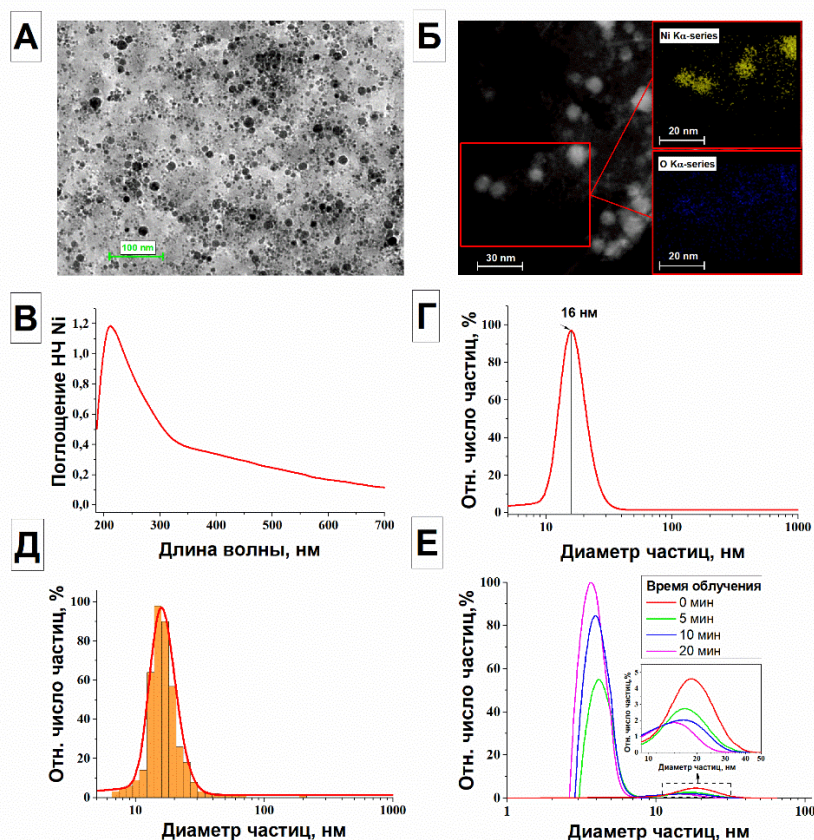


Рис.2.1.1. Характеристика наночастиц Ni. (А) ПЭМ-изображение наночастиц Ni, синтезированных с помощью лазерной абляции. (Б) EDX-анализ наночастиц Ni с элементным распределением атомов Ni и O (В) Спектр поглощения водного раствора наночастиц Ni. (Г) Распределение наночастиц Ni по размерам, полученное с помощью аналитической дисковой центрифуги. (Д) Распределение наночастиц Ni по размерам, построенное с помощью анализа изображений ПЭМ. (Е) Эволюция распределения наночастиц Ni по размерам во время лазерного облучения.

Изображение частиц Ni, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии, показано на рисунке 2.1.1А. Изображения, полученные с помощью просвечивающего микроскопа, позволяют предположить, что синтезированные наночастицы Ni имеют сферическую форму. Кроме того, был проведен EDX-анализ полученных наночастиц никеля. Рисунок 2.1.1Б показывает, что наночастицы в основном состоят из металлического никеля с низким содержанием кислорода, что позволяет предположить, что наночастицы никеля в основном металлические и, возможно, покрыты тонким оксидным слоем. Этот факт подтверждается данными спектроскопии (рис. 2.1.1В). Максимум спектра

поглощения водного раствора наночастиц Ni приходится на 210 нм (рис. 2.1.1В). Поверхностный плазмонный резонанс никеля расположен на длине волны 250 нм [201,202]. Наблюдаемый сдвиг в спектре поглощения в «синюю» область может быть связан с присутствием оксидного слоя на наночастицах никеля. Для изучения распределения наночастиц по размерам коллоидный раствор анализировали с помощью аналитической дисковой центрифуги. На распределении числа наночастиц, полученном с дисковой центрифуги, показано, что средний размер частиц в коллоиде составляет около 15 нм. Данные о распределении наночастиц никеля по размерам, полученные на дисковой центрифуге (рис. 2.1.1Г), согласуются с данными, полученными при анализе изображений с просвечивающего микроскопа (рис. 2.1.1Д). На рисунке видно, что средний размер частиц находится в диапазоне от 10 до 30 нм. На рис. 2.1.1Е показана эволюция распределения наночастиц Ni после облучения коллоидного раствора в течение 20 минут. Показано, что происходит фрагментация НЧ Ni - с увеличением времени облучения количество частиц исходной фракции размером 10-30 нм начинает постепенно уменьшаться, а максимум распределения постепенно смещаются в сторону меньших размеров. Кроме того, после 5 минут облучения коллоида в распределении появляется дополнительная фракция наночастиц размером от 2 до 6 нм.

Исследованы зависимости оптических характеристик плазмы лазерного пробоя от времени облучения коллоидных растворов наночастиц Ni постоянной концентрации (10^9 НЧ/мл). На рис. 2.1.2 представлены типичные изображения плазмы пробоя, полученные в процессе эксперимента. Было обнаружено, что за время около 20 минут характер пробоя изменяется, что следует из изображений, полученных в начале эксперимента (рис. 2.1.2А) и после 20 минут облучения. (рис. 2.1.2Б).

Вспышка, возникающая при лазерном пробое коллоидного раствора, имеет коническую форму, при этом она плотно заполнена более мелкими пробоями плазмы, возникающими на наночастицах. Плотность пробоя уменьшается у основания конуса, что связано с уменьшением плотности энергии и увеличением площади перетяжки лазерного излучения, что существенно снижает вероятность пробоя на наночастицах. При анализе изображений плазменных вспышек измерялось количество пробоев за одну вспышку, среднее расстояние между ближайшими пробоями, размер отдельного пробоя и яркость вспышки. Схематический вид плазменного образования с указанием измеренных характеристик показан на рис. 2.1.2В.

Зависимость числа пробоев в плазменной вспышке от времени облучения водного коллоида наночастиц Ni показана на рис. 2.1.2Г. Показано, что при указанных концентрациях

наночастиц в начальный момент наблюдается около 60 пробоев. С увеличением времени облучения происходит монотонный рост количества пробоев. За 25 минут облучения количество пробоев в плазменной вспышке достигает почти 90 пробоев, т.е. увеличивается в 1,5 раза. Среднее расстояние между ближайшими пробоями в одной вспышке в начальный момент времени составляет примерно 20 мкм. Затем это расстояние начинает уменьшаться почти линейно до значений около 15 мкм (уменьшение на 25%), рис. 2.1.2Д.

Средний размер пробоев в начальный момент времени составляет примерно 14 мкм в диаметре. Затем средний размер начинает уменьшаться с увеличением времени облучения. Через 25 минут после начала облучения средний размер достигает значений 12 мкм. Рисунок 2.1.2Е. Таким образом, размер вспышек уменьшается в среднем на 15% при длительном облучении коллоида. Общая светимость вспышки практически не меняется в течение всего времени экспозиции, рис. 2.1.2Ж. В начале облучения светимость составляет примерно 325 кд/см². Через 25 минут после начала облучения светимость плазмы пробоя составляет примерно 350 кд/см². Увеличение общей яркости вспышки можно объяснить тем, что концентрация наночастиц Ni в коллоиде при облучении не остается прежней. Известно, что при облучении коллоидных растворов наночастиц лазерным излучением средний размер частиц уменьшается, а концентрация частиц, наоборот, увеличивается - происходит лазерная фрагментация коллоидного раствора. Поэтому эффект дробления частиц на более мелкие, по-видимому, может наблюдаться и при облучении коллоидных растворов лазерным излучением с частотой на несколько порядков ниже, но с большей энергией импульса. Как видно из рис. 2.1.1Е, при длительности облучения более 5 мин наблюдается наличие более мелкой фракции частиц размером от 2 до 5 нм.

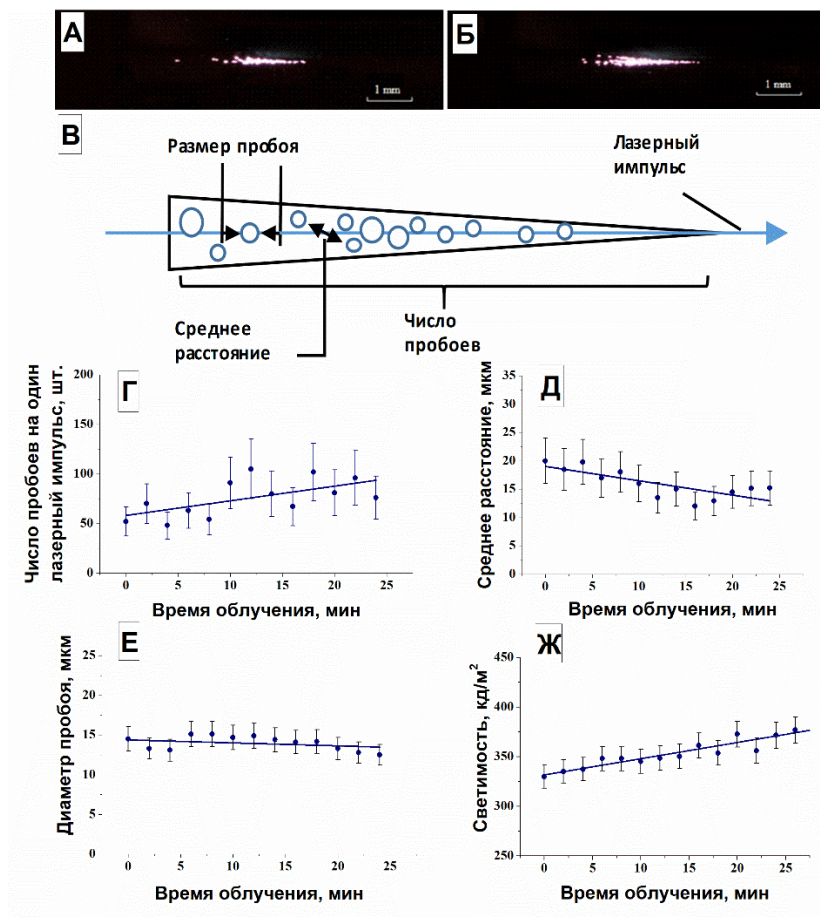


Рис. 2.1.2. Влияние времени лазерного облучения водных коллоидов, содержащих наночастицы Ni, на оптические характеристики вспышки плазмы оптического пробоя. (А) Изображение вспышки плазмы лазерного пробоя, сделанное в начале облучения водного раствора, содержащего наночастицы Ni. (Б) Изображение вспышки плазмы пробоя, полученное через 25 минут после начала облучения водного раствора, содержащего наночастицы Ni. (В) Схематический вид плазменной вспышки, показывающий измеренные величины. (Г) Изменение количества отдельных пробоев в вспышке в зависимости от времени облучения. (Д) Зависимость среднего расстояния между ближайшими отдельными пробоями во вспышке от времени облучения. (Е) Средний размер пробоя в зависимости от времени облучения. (Ж) Зависимость интегральной светимости вспышки от времени облучения. Аппроксимация данных выполняется методом наименьших квадратов. Данные представлены, как среднее значение пяти измерений и их стандартные ошибки.

Исследованы зависимости оптических параметров плазмы лазерного пробоя от концентрации наночастиц Ni в коллоидном растворе. Продолжительность облучения коллоидного раствора составляла 1 минуту. Показано, что концентрация наночастиц влияет на процесс лазерного пробоя коллоидных растворов. На рис. 2.1.3 показаны два изображения плазменных вспышек, полученных при облучении коллоидных растворов с концентрациями наночастиц 10^8 НЧ/мл и 10^{11} НЧ/мл (рис. 2.1.3А, Б).

Изучено изменение количества отдельных пробоев в одной вспышке от концентрации наночастиц Ni в коллоидном растворе. В диапазоне концентраций наночастиц Ni от 10^6 до 10^9 НЧ/мл количество пробоев остается неизменным - примерно 50 пробоев в одной вспышке (рис. 2.1.3В). При увеличении концентрации наночастиц выше 10^9 НЧ/мл количество пробоев начинает увеличиваться и достигает примерно 150 пробоев при концентрации наночастиц 10^{11} НЧ/мл. Среднее расстояние между отдельными пробоями остается практически неизменным во всем диапазоне концентраций и колеблется около значений в 20 мкм, рис. 2.1.3Г. Средний размер отдельного пробоя составляет приблизительно 14-15 мкм в диапазоне концентраций наночастиц от 10^6 НЧ/мл до 10^9 НЧ/мл (рис. 2.1.3Д). При более высоких концентрациях диаметр вспышки начинает уменьшаться и достигает значения 10 мкм при концентрации 10^{11} НЧ/мл.

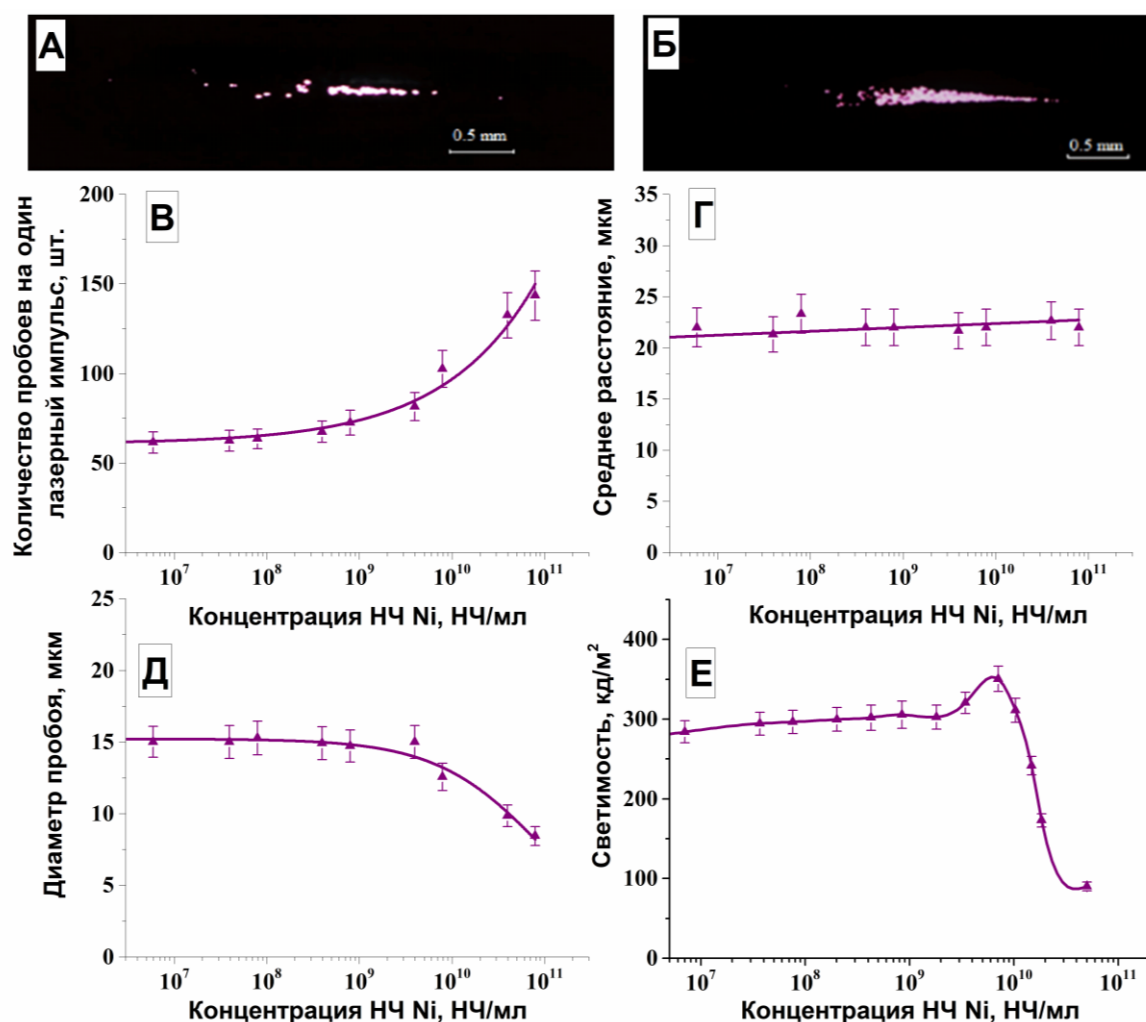


Рис. 2.1.3 Изменение оптических характеристик плазмы при лазерном пробое водных коллоидов наночастиц Ni в зависимости от концентрации наночастиц. (А) Изображения вспышки плазмы пробоя, сделанные во время облучения коллоидного раствора наночастиц Ni с концентрацией 108 НЧ/мл. (Б) Изображения вспышки плазмы пробоя, сделанные во время облучения коллоидного

раствора наночастиц Ni с концентрацией 10^{11} НЧ/мл. (В) Зависимость количества отдельных пробоев в вспышке от концентрации наночастиц Ni. (Г) Зависимость среднего расстояния между ближайшими отдельными пробоями во вспышке от концентрации наночастиц Ni. (Д) Зависимость среднего размера одного пробоя от концентрации наночастиц Ni. (Е) Зависимость интегральной яркости вспышки от концентрации наночастиц Ni. Для соединения экспериментальных точек использовался сплайн. Данные представлены, как среднее значение пяти измерений и стандартные ошибки среднего.

Интегральная светимость плазмы в выбранном диапазоне концентраций наночастиц изменяется немонотонно (рис. 2.1.3Е). Значения интегральной светимости около 300 кд/м^2 остаются постоянными при концентрациях наночастиц от 10^6 до 10^8 НЧ/мл. При дальнейшем увеличении концентрации наночастиц интегральная яркость начинает увеличиваться и достигает максимума в 350 кд/м^2 при концентрации наночастиц 10^{10} НЧ/мл. При последующем увеличении концентрации наночастиц интегральная светимость вспышки плазмы пробоя начинает монотонно уменьшаться до значений 120 кд/м^2 при концентрации, близкой к 10^{11} НЧ/мл.

На рис. 2.1.4А показаны акустические сигналы, зарегистрированные при облучении экспериментальной кюветы, заполненной коллоидным раствором наночастиц Ni излучением Nd: YAG-лазером. Концентрация наночастиц в облученном коллоидном растворе составляет 10^9 НЧ/мл. Показано, что генерация акустических колебаний происходит с интервалом 100 мс, эта частота совпадает с частотой следования лазерных импульсов. При каждом лазерном импульсе происходит пробой среды и генерация ударных волн. В этом случае разные акустические сигналы, соответствующие определенным лазерным импульсам, могут отличаться по амплитуде. На рис. 2.1.4Б показан одиночный акустический сигнал. Как видно из рисунка, акустический сигнал характеризуется наличием нескольких пиков общей длительностью около 2 мс. Аналогичная форма сигнала наблюдается при каждом оптическом пробое и существенно не меняется, за исключением амплитуд отдельных пиков. Можно утверждать, что такая форма сигнала связана с многочисленными отражениями акустических волн от стенок экспериментальной кюветы. Действительно, если учесть, что плазменная вспышка расположена в центре прямоугольной ячейки со стенками 3,5 см, то пики акустических сигналов, следующих друг за другом с интервалом около 50 мкс, соответствуют времени, необходимому, чтобы ударная волна преодолела расстояние от центра кюветы до стены и обратно.

Величина интеграла акустических сигналов, образующихся в результате лазерного пробоя в жидкости, изменяется в зависимости от времени и концентрации облучения, как показано на рис. 2.1.4В и 2.1.4Г соответственно.

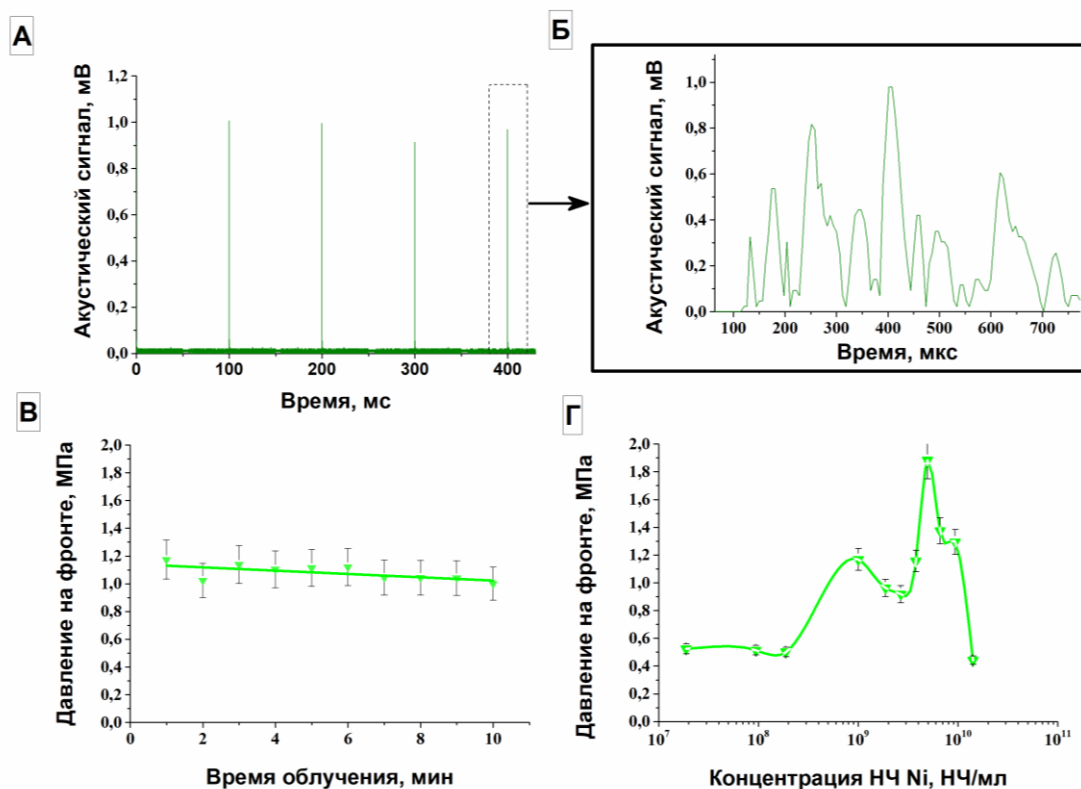


Рис. 2.1.4. Генерация акустических волн при лазерном пробое водных коллоидов наночастиц Ni. (А) Общий вид акустических сигналов (Б) Акустический спектр одиночного сигнала. (В) Зависимость давления на фронте акустического сигнала от времени облучения (концентрация наночастиц 10^9 НЧ/мл); (Г) Зависимость давления на фронте акустического сигнала от концентрации наночастиц. Для соединения данных использовался сплайн. Данные представлены, как среднее значение пяти измерений и стандартные ошибки среднего.

Показано, что зависимость давления на фронте волны от времени, соответствующая полученным акустическим спектрам, близка к линейной (рис. 2.1.4В). Давление фронта ударной волны при концентрации наночастиц 10^9 НЧ/мл в первые минуты воздействия лазерного излучения составляет 1,2 МПа. В процессе облучения давление на фронте ударной волны уменьшается и через 10 минут облучения достигает значения 1 МПа. Зависимость давления на фронте ударной волны от концентрации наночастиц в коллоиде имеет нелинейный вид, рис. 2.1.4Г. В этом случае выделяются два пика при концентрациях наночастиц примерно 10^9 НЧ/мл и 10^{10} НЧ/мл. Первый максимум соответствует среднему давлению на фронте порядка 1,1 МПа. Наиболее интенсивные колебания, соответствующие давлениям порядка 1,8 МПа, как видно из приведенных выше графиков, происходят при концентрациях 10^{10} НЧ/мл. При дальнейшем увеличении концентрации акустические колебания начинают затухать, амплитуда сигналов резко уменьшается.

Следует отметить, что основной максимум в спектре акустических колебаний наблюдаются при тех же концентрациях наночастиц, что и максимум параметров светимости плазмы. В обоих случаях два максимума соответствуют значениям концентрации наночастиц 10^{10} НЧ/мл.

Одновременно с регистрацией акустических сигналов и люминесценции плазмы пробы измеряли концентрацию продуктов реакции, образующихся при диссоциации молекул воды.

Генерация молекулярного водорода и кислорода в коллоидных водных коллоидах наночастиц Ni при оптическом пробое исследована экспериментально в зависимости от времени облучения и концентрации наночастиц (рис. 2.1.5). На рис. 2.1.5А и 2.1.5Б показаны зависимости изменения концентрации молекулярного водорода и молекулярного кислорода в коллоиде наночастиц от времени облучения. Представлены зависимости для нескольких концентраций наночастиц (10^9 , 10^{10} и 10^{11} НЧ/мл). Показано, что концентрация молекулярного кислорода и водорода нелинейно возрастает при облучении коллоида с течением времени. Из рис. 2.1.5А следует, что скорость изменения концентрации молекулярного водорода, зарегистрированная в экспериментальной ячейке, изменяется немонотонно. После 25 минут облучения концентрация водорода достигает максимального значения и не меняется, то есть наступает насыщение.

Изменение концентрации молекулярного кислорода, показанное на рис. 2.1.5Б происходит аналогично. Различие между процессами генерации наблюдается только в начале эксперимента, что объясняется вытеснением молекулярного азота и растворенного в воде кислорода молекулярным водородом. Для расчета скоростей генерации молекулярного водорода использовался наклон прямой, аппроксимирующий график зависимости концентрации от времени облучения в интервале от 10 до 15 минут. Таким же образом, наклон прямой линии, которая аппроксимировала график зависимости концентрации кислорода от времени облучения в диапазоне от 7 до 12 минут использовался для измерения скорости образования молекулярного кислорода.

Изменение скорости образования молекулярного кислорода и водорода показано на рис. 2.1.5В и 2.1.5Г. Как видно из представленных рисунков, скорость генерации водорода максимальна при концентрации наночастиц 10^{10} НЧ/мл. Максимальная скорость генерации молекулярного кислорода наблюдается при концентрациях наночастиц, равных 10^{10} НЧ/мл. Исследовано изменение концентрации и скорости генерации перекиси водорода и гидроксильных радикалов при лазерном пробое водных коллоидов наночастиц Ni от времени лазерного облучения и концентрации наночастиц. Установлено, что концентрация перекиси водорода и гидроксильных радикалов линейно зависит от времени воздействия лазерного

излучения (рис. 2.1.6).

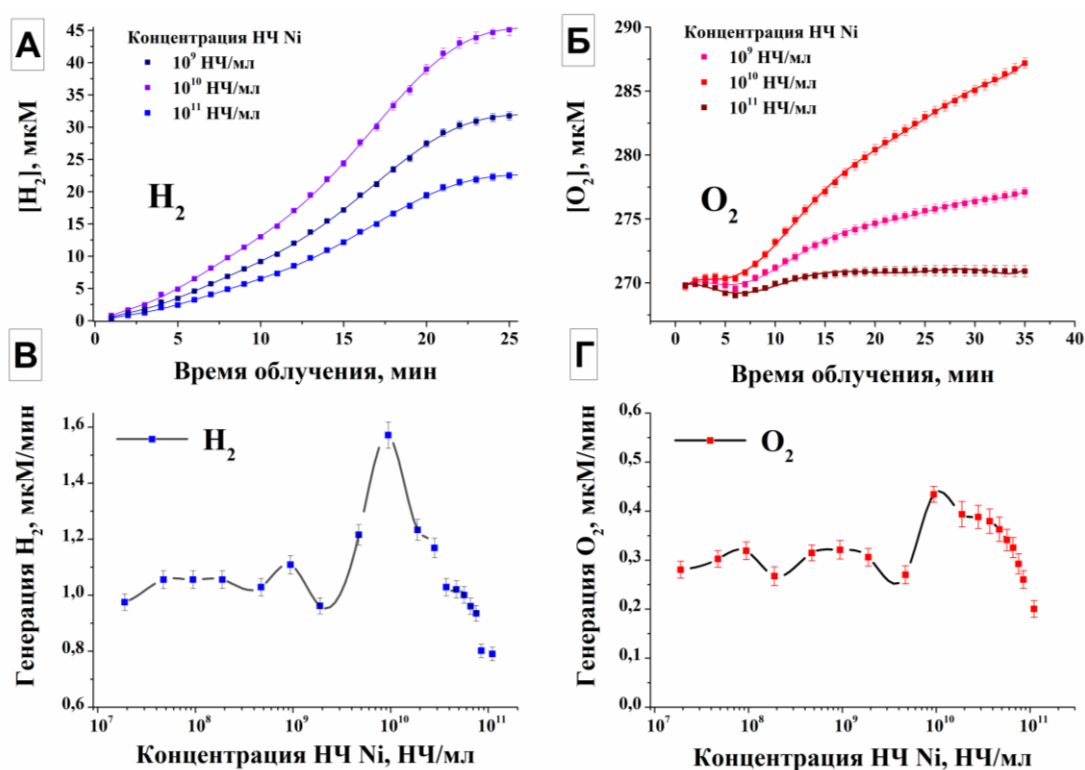


Рис. 2.1.5. Генерация молекулярного кислорода и водорода при облучении водных коллоидах наночастиц Ni Nd: YAG-лазером. (А) Зависимость концентрации молекулярного водорода, растворенного в водном коллоиде наночастиц, от времени облучения; (Б) Изменение концентрации молекулярного кислорода, растворенного в водном коллоиде наночастиц, от времени облучения. (В) Зависимость скорости генерации молекулярного водорода при оптическом пробое от концентрации наночастиц Ni; (Г) Зависимость скорости генерации молекулярного кислорода при оптическом пробое от концентрации наночастиц Ni. Данные представлены, как среднее значение пяти измерений и стандартные ошибки среднего.

Показано, что концентрация перекиси водорода и гидроксильных радикалов линейно увеличивается со временем облучения. Наклон прямых линий изменяется при облучении коллоидов наночастиц различной концентрации, рис. 2.1.6А, Б. Наклон кривой на графике зависимости концентрации пероксида водорода и гидроксильных радикалов соответствует величине генерации. Влияние концентрации на скорость образования пероксида водорода и гидроксильных радикалов продемонстрировано на рис. 2.1.6В, Г. Показано, что максимальная скорость образования пероксида водорода и гидроксильных радикалов наблюдается при концентрации 10¹⁰ НЧ/мл. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к быстрому уменьшению скорости генерации как скорости генерации пероксида водорода, так и скорости генерации гидроксильных радикалов.

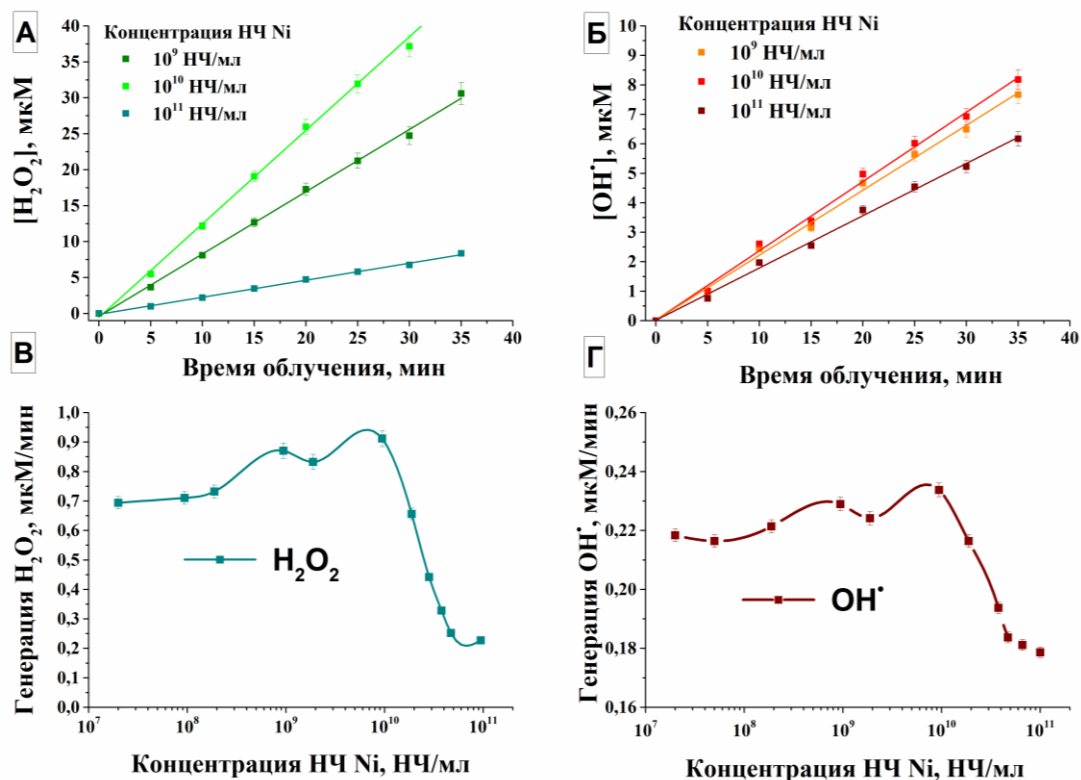


Рис.2.1.6. Генерация перекиси водорода и гидроксильных радикалов при оптическом пробое водных коллоидов наночастиц Ni. (А) Влияние времени облучения на образование перекиси водорода; (Б) Влияние времени облучения на образование гидроксильных радикалов. (В) Влияние концентрации наночастиц на скорость образования перекиси водорода; (Г) Влияние концентрации наночастиц на скорость образования гидроксильных радикалов. Для соединения данных использовался сплайн. Значения данных и ошибки измерений представляют собой среднее значение пяти измерений и стандартную ошибку среднего. Аппроксимация данных на рис. А и рис. Б выполнена методом наименьших квадратов.

Для количественного измерения влияния плазмы, ультрафиолетового излучения, ультразвука и инфракрасного излучения на процессы образования пероксида водорода была проведена серия дополнительных экспериментов, рис.2.1.7. Использовали то же оборудование и экспериментальные методики, что и в ранее описанных экспериментах по измерению скорости образования пероксида водорода при оптическом пробое коллоидных растворов наночастиц никеля. Концентрация наночастиц никеля в облученном водном коллоиде составляла 10^9 НЧ/мл.

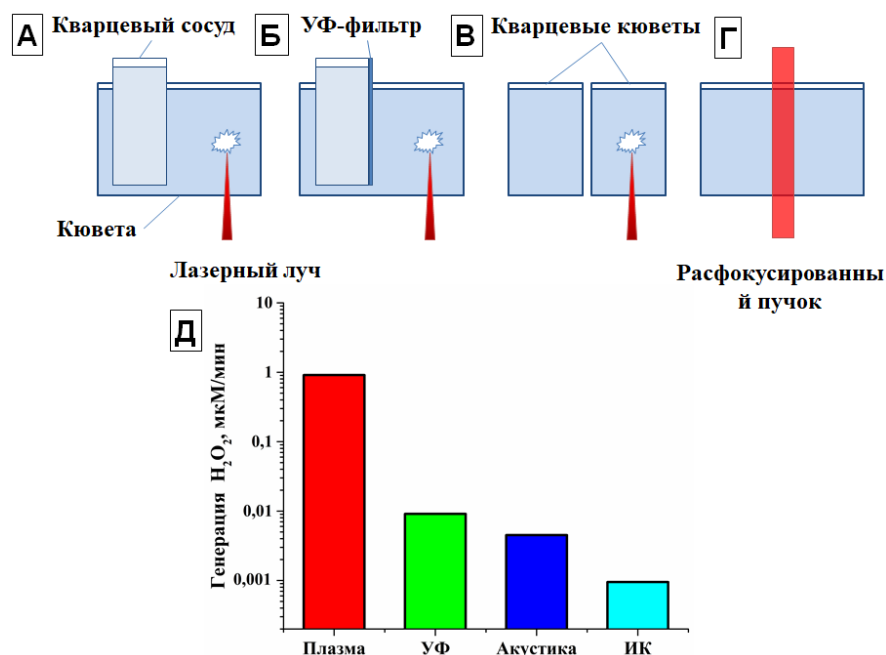


Рис. 2.1.7. Схема экспериментов по определению влияния различных эффектов на скорость образования пероксида водорода при облучении коллоидного раствора наночастиц Ni. (А) Влияние ультрафиолетового излучения и ультразвука. (Б) Воздействие только ультразвука без ультрафиолетового излучения. (В) Влияние только ультрафиолетового излучения. (Г) Влияние инфракрасного излучения при расфокусировке. (Д) Количественный вклад в образование пероксида водорода при оптическом пробое различных физических факторов.

На первом этапе измерялся суммарный вклад всех явлений в процесс образования пероксида водорода, причем сам процесс измерения не отличался от описанного ранее. Пероксид водорода выбран по двум причинам: крайне высокой чувствительности методов его измерения и способности пероксида водорода накапливаться в коллоиде благодаря длительному времени жизни (стабильное химическое соединение).

На втором этапе оценивалось влияние факторов, образующихся при оптическом пробое индуцированном лазерным излучением (УФ-излучение, ультразвук и ИК излучение лазера). Для этого кварцевый сосуд, содержащий водный коллоид наночастиц с концентрацией 10^9 НЧ/мл, помещали в экспериментальную кювету (рис.2.1.7А). Вода в этом сосуде не соприкасалась ни с плазмой, ни с водой, в которой происходил оптический пробой. Но на такой сосуд действовало ультразвуковое, ультрафиолетовое и инфракрасное излучение. Концентрацию пероксида измеряли в объеме этого сосуда.

На следующем этапе в кювету помещали сосуд с непрозрачным для ультрафиолетового излучения фильтром, чтобы исключить влияние ультрафиолета (рис.2.1.7Б). В результате этого эксперимента был определен вклад ультразвукового и инфракрасного излучения.

Для изоляции эффекта ультразвука были созданы кварцевые сосуды с двумя несмежными стенками (без акустического контакта) (рис.2.1.7В).

При воздействии на водные коллоиды расфокусированным лазерным излучением (оптического пробоя не наблюдается) пероксид водорода также образуется, но в следовых количествах (рис. 2.1.7Г).

В результате экспериментов было показано, что перекись водорода образуется в основном за счет действия лазерно-индуцированной плазмы (рис.2.1.7Д). Воздействие ультразвуковых колебаний и ультрафиолетового излучения оказалось на два порядка слабее, а воздействие ультразвука в целом менее эффективно, чем воздействие ультрафиолетового излучения. Показано, что воздействие инфракрасного излучения происходит почти на 4 порядка менее эффективно, чем при воздействии плазмы пробоя.

2.2.3. Обсуждение

Кроме работ с наночастицами никеля были проведены две серии работ с наночастицами золота и тербия. В силу их довольно высокой схожести, данные не приведены (с ними можно ознакомиться в работах [159,196]). Ключевые отличия экспериментальных результатов с наночастицами Ni от работ с наночастицами Au и Tb суммированы в Таблице 2.1:

Таблица 2.1. Сравнение параметров лазерного излучения, морфологических особенностей наночастиц и формы плазмы при оптическом пробое коллоидных растворов.

Параметры	Материал наночастиц		
	Au	Ni	Tb
Лазерное излучение			
Энергия в импульсе	2 мДж	650 мДж	2 мДж
Длительность импульса	4 нс	10 нс	4 нс
Частота	8 кГц	10 Гц	8 кГц
Плотность энергии	140 Дж/см ²	65 Дж/см ²	140 Дж/см ²
Размер пучка	40 мкм	550 мкм	40 мкм
Морфология наночастиц			
Размеры	10-20 нм	10-25 нм	5-7 нм
Диапазон концентраций	10 ⁹ -10 ¹¹ НЧ/мл	10 ⁷ -10 ¹¹ НЧ/мл	10 ⁹ -10 ¹¹ НЧ/мл
Характеристики пробоя			
Число пробоев на лазерный импульс	0-7 шт	50-150 шт	0-8 шт
Среднее расстояние между ближайшими пробоями	150-350 мкм	10-25 мкм	180-550 мкм
Влияние соседних пробоев	-	+	-

Ранее, в работе [196] было экспериментально показано, что при использовании лазерного источника с энергией импульса 2 мДж и длительностью импульса 4 нс наблюдается формирование плазменных вспышек, которые представляют собой треки пробоев, расположенные вдоль направления распространения лазерного излучения. Можно предположить, что в плазменной вспышке имелось одномерное распределение пробоев. Следует отметить, что режим облучения, при котором в среднем имел место один пробой на лазерный импульс, считался оптимальным с точки зрения количества продуктов, образующихся при распаде, акустики и т. д. В случае двух и более пробоев в одном треке среднее расстояние между соседними пробоями составляло около 200 мкм. Отсюда можно сделать вывод, что при облучении коллоидного раствора наночастиц соседние пробои не оказывали существенного влияния друг на друга; поэтому их взаимным влиянием можно пренебречь.

В работе с наночастицами никеля плазменная вспышка формируется иначе, из-за того, что диаметр лазерного пятна в перетяжке оказывается на порядок больше - плазменная вспышка имеет форму конуса и заполнена отдельными пробоями. Заполнение конуса плазменной вспышки отдельными пробоями, по-видимому, происходит неравномерно с увеличением концентрации, что и обуславливает наблюдаемые в эксперименте различия. Помимо того, что на один лазерный импульс в этом случае приходится в среднем от 50 до 150 отдельных пробоев, стоит еще добавить более плотное расположение пробоев друг относительно друга по сравнению с [196] - это в среднем 10 -20 мкм против 200-400 мкм.

Наночастицы никеля, используемые в этой работе, имеют тот же диапазон размеров, что и ранее используемые наночастицы золота. Диапазон концентраций наночастиц никеля был расширен на несколько порядков в сторону более низких концентраций частиц.

На основании полученных результатов по интегральной светимости плазмы, интегральным акустическим сигналам и скорости генерации продуктов диссоциации были рассчитаны коэффициенты корреляции между этими процессами (табл. 2.2). Коэффициенты корреляции были рассчитаны с использованием коэффициентов корреляции Пирсона для линейной регрессии между двумя наборами данных x и y :

$$r_{xy} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (1)$$

Как видно из таблицы, все процессы имеют относительно высокие показатели корреляции; Однако, следует отметить, что процессы генерации перекиси водорода и

гидроксильных радикалов (0,995), гидроксильных радикалов и интегральной светимости плазмы (0,874), акустических сигналов и генерации водорода (0,851). Генерация гидроксильных радикалов и молекулярного кислорода имеет самый низкий коэффициент корреляции (0,268).

Таблица 2.2. Корреляция между скоростью генерации молекулярного водорода, молекулярного кислорода, перекиси водорода, гидроксильных радикалов, интегральными акустическими сигналами и интегральной светимостью плазмы.

Коэффициент корреляции	H ₂	O ₂	H ₂ O ₂	•ОН	I*	Светимость
H ₂	-	0.753	0.628	0.619	0.851	0.341
O ₂	0.753	-	0.5539	0.268	0.846	0.345
H ₂ O ₂	0.628	0.5539	-	0.995	0.707	0.834
•ОН	0.619	0.268	0.995	-	0.703	0.874
I*	0.851	0.846	0.707	0.703	-	0.594
Светимость	0.341	0.345	0.834	0.874	0.594	-

I* – Интегральная интенсивность акустических сигналов.

Высокие значения коэффициента корреляции между процессами генерации пероксида водорода и гидроксильных радикалов, вероятно, связаны с процессом рекомбинации •ОН и последующим образованием H₂O₂:



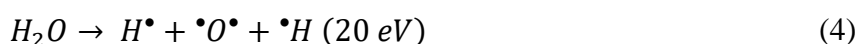
Связь между остальными процессами не так очевидна. Однако можно сделать ряд предположений относительно механизма диссоциации и образования продуктов диссоциации под действием лазерного пробоя. Учитывая достаточно высокую степень корреляции между генерацией молекулярного водорода и кислорода с акустическими сигналами, можно предположить, что процессы газообразования и процессы генерации ударных волн взаимосвязаны. Вероятно, генерация и распространение ударных волн в среде вызывает более интенсивное выделение в газовую фазу молекулярного кислорода и растворенного в жидкости водорода. Подобные процессы наблюдаются в жидкостях при механическом воздействии [203]. Авторами установлено наличие нанопузырьков растворенного воздуха в водных растворах. После механического воздействия на водный раствор концентрация молекулярного кислорода в нем снизилась, т.е. механическое воздействие вызывает выброс растворенного в воде газа непосредственно в атмосферу.

С другой стороны, скорости генерации молекулярного водорода и кислорода оказываются слабо связанными со светимостью плазмы. Известно, что молекулярные газы являются конечными продуктами радикальных цепей. Следовательно, образование газообразных продуктов в нашем случае должно быть напрямую связано только с концентрациями пероксида водорода и гидроксильного радикала. Действительно, корреляция газообразных продуктов с перекисью и радикалами оказывается больше, чем со светимостью плазмы. Более того, корреляция образования молекулярного водорода с образованием гидроксильного радикала выше, чем с образованием пероксида. Для молекулярного кислорода, наоборот, корреляция с образованием перекиси выше, чем с радикалами. Другой возможной причиной уменьшения корреляции является взаимодействие ударных волн со средой, приводящее к разложению перекиси водорода; Последнее звено в этом процессе - образование молекулярного кислорода [203].

Процессы генерации перекиси водорода и гидроксильных радикалов достаточно хорошо коррелируют с яркостью плазмы пробоя. Можно предположить, что эти продукты образуются под воздействием плазмы пробоя на окружающую жидкость. В случае взаимодействия плазмы с молекулой воды последняя распадается в результате диссоциации под действием электронов плазмы. Наиболее вероятным каналом реакции будет процесс частичной гомолитической диссоциации:



В результате, чем интенсивнее общая светимость плазмы, тем выше будет скорость образования радикальных продуктов. Здесь следует отметить, что, судя по всему, изменение общей яркости вспышки в основном связано с увеличением числа пробоев, а не с изменением температуры плазмы и энергии электронов. Эти рассуждения хорошо согласуются с процессами, наблюдаемыми при лазерной абляции [5,204,205]. В противном случае в экспериментах также наблюдали бы большую корреляцию со светимостью для скорости генерации молекулярного водорода и молекулярного кислорода, поскольку диссоциация будет происходить следующим образом:



Немонотонный рост концентрации молекулярного кислорода можно объяснить, если

учесть, что изначально в объеме кюветы находится воздух, который в основном представляет собой смесь двух газов - кислорода и азота. Следует учитывать, что скорость образования молекулярного водорода при облучении коллоида в несколько раз превышает скорость образования молекулярного кислорода, что экспериментально показано ранее. Исходя из экспериментальных результатов текущей работы и результатов, полученных ранее [158], процесс образования водорода описывается следующим эмпирическим уравнением:



Из формулы распада молекул воды при оптическом пробое видно, что скорость образования молекулярного водорода в 4 раза выше скорости генерации кислорода и в 2 раза выше скорости генерации пероксида. Из этого следует, что измеряемый датчиком кислород, изначально присутствующий в кювете в воздухе, вместе с азотом начинает интенсивно вытесняться молекулярным водородом при облучении коллоидного раствора лазерным излучением.

Процесс образования и вытеснения газов из объема кюветы можно описать системой трех уравнений, учитывающих изменение концентрации каждого компонента газовой смеси с учетом процесса генерации:

$$\frac{dn_{H_2}}{dt} = U_{H_2} - VU_{O_2} \frac{n_{H_2}}{n_{H_2} + n_{O_2} + n_{N_2}} n_{H_2} \quad (6)$$

$$\frac{dn_{O_2}}{dt} = U_{O_2} - VU_{H_2} \frac{n_{O_2}}{n_{H_2} + n_{O_2} + n_{N_2}} n_{O_2} \quad (7)$$

$$\frac{dn_{N_2}}{dt} = -V(U_{H_2} + U_{O_2}) \frac{n_{N_2}}{n_{H_2} + n_{O_2} + n_{N_2}} n_{N_2} \quad (8)$$

где n_i - концентрация газа в объеме, U_i - скорость газообразования, V - объем системы. Первые слагаемые в правых частях уравнений (6) и (7) описывают генерацию молекулярного водорода и кислорода при распаде молекул воды под действием плазмы пробоя. Здесь учтено, что $U_{N_2} = 0$. Вторые члены в правой части уравнений (6), (7) и член в уравнении (8) описывают процесс вытеснения газов через гидрозатвор, а также возможные утечки в системе. Уменьшение концентрации определенного газа таким образом пропорционально

используемому объему, концентрации газа и скорости, с которой образуются другие газы. Предполагая, что экспериментальная ячейка изначально заполнена воздухом (20% O_2 , 80% N_2), а также предполагая, что скорость образования молекулярных газов не изменяется в течение всего времени облучения, находим, что концентрации газа изменяются со временем как показано на рис. 2.1.8. Процесс облучения характеризуется монотонным увеличением концентрации водорода. Однако следует отметить, что в этом случае наблюдается расхождение с экспериментальными результатами на начальных этапах облучения. Это расхождение можно объяснить запаздыванием по времени при измерении концентрации водорода датчиком. Это также может быть связано с ранее сделанным предположением о постоянной скорости генерации - в начальный момент облучения водород образуется медленнее, чем в последующие моменты времени.

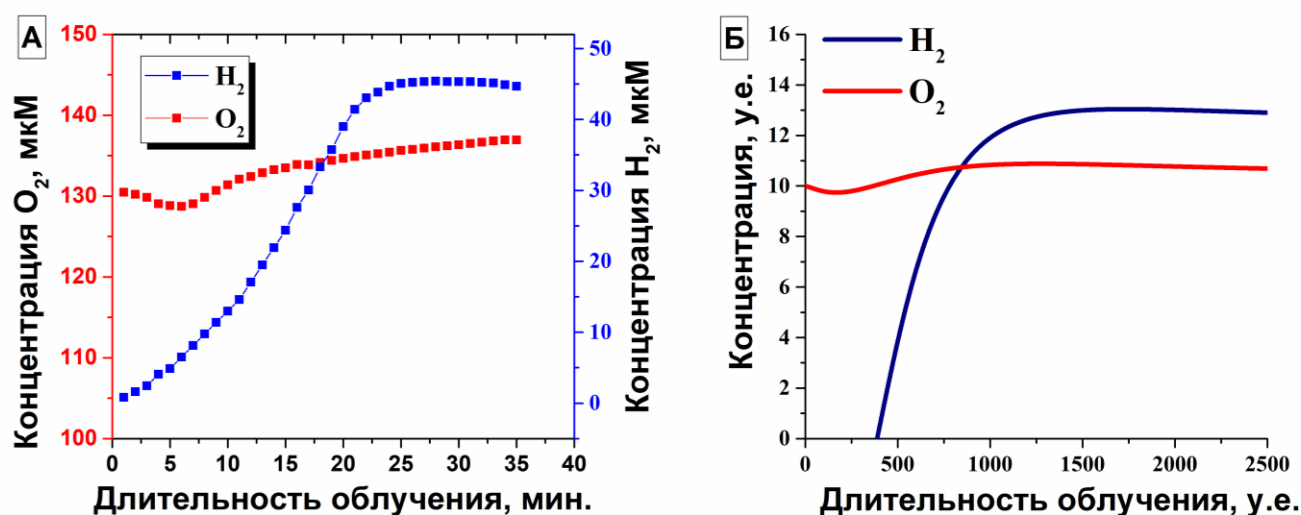


Рис.2.1.8. Генерация молекулярного кислорода и водорода при оптическом пробое водного коллоидного раствора, содержащего наночастицы никеля. (А) Экспериментальная зависимость концентрации молекулярного водорода и кислорода от времени облучения. (Б) Зависимость концентрации молекулярного водорода и кислорода от времени облучения, построенная путем численного решения системы уравнений (5), (6), (7).

Концентрация молекулярного кислорода, согласно результатам экспериментов, изменяется немонотонно. Из рис. 2.1.8 следует, что концентрация молекулярного кислорода уменьшается и достигает минимума на начальных этапах облучения, что согласуется с полученными экспериментальными результатами. После уменьшения концентрации кислорода, связанного с вытеснением смеси азота и кислорода водородом, (т. е. воздухом) концентрация молекулярного кислорода монотонно возрастает при последующем облучении. После этого значение концентрации остается постоянным и в объеме присутствуют только молекулярный водород и кислород.

Из результатов данной работы следует, что на зависимостях скоростей генерации химических продуктов, интегральной светимости плазмы оптического пробоя и интегральной интенсивности акустических сигналов, индуцированных оптическим пробоем, от концентрации наночастиц наблюдается наличие двух экстремумов при концентрациях наночастиц примерно 10^9 НЧ/мл и 10^{10} НЧ/мл. Сравнивая полученные данные с результатами, продемонстрированными в нашей предыдущей работе с наночастицами золота, можно увидеть, что вид зависимостей различается для одного и того же диапазона концентраций наночастиц. На рис. 2.1.9 показаны зависимости скорости генерации гидроксильных радикалов от концентрации наночастиц для случая с наночастицами золота (рис. 2.1.9А) и с наночастицами никеля (рис. 2.1.9Б). Стоит обратить внимание не только на качественное различие в поведении кривых, но и на количественные различия - максимальная генерация гидроксильных радикалов оказывается в несколько раз больше для случая с наночастицами никеля, чем для случая с наночастицами золота. Несмотря на то, что облучение коллоидных растворов наночастиц различных металлов сопровождается разным уровнем скоростей образования продуктов реакции, использование наночастиц других материалов, скорее всего, не приведет к появлению дополнительных максимумов. Поэтому можно утверждать, что форма кривой в первую очередь обусловлена используемой в работе оптикой и источником лазерного излучения.

Рис. 2.1.9В показывает зависимость скорости генерации гидроксильных радикалов и изображения плазменной вспышки при концентрациях наночастиц Ni 10^9 и 10^{10} НЧ/мл.

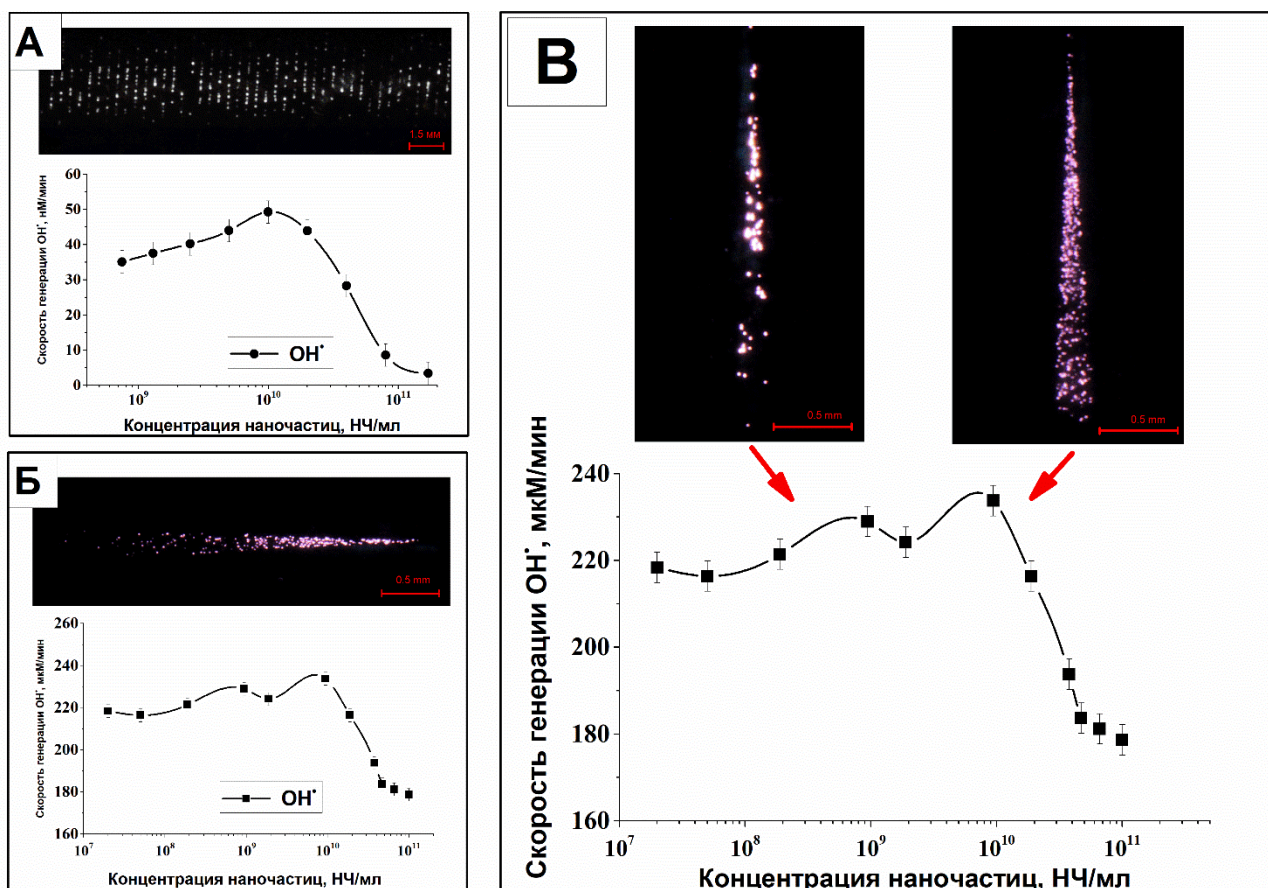


Рис. 2.1.9. Сравнение двух типов оптического пробоя. Формы плазменных вспышек и зависимости генерации гидроксильных радикалов (А) в [196] и (Б) в данной работе. (В) Изменение формы плазменной вспышки в зависимости от концентрации наночастиц. Изображения плазмы оптического пробоя были получены при концентрации наночастиц Ni 10^9 и 10^{10} НЧ/мл соответственно. Для соединения данных использовался сплайн. Данные представлены, как среднее значение пяти измерений и стандартные ошибки среднего.

Наличие двух максимумов на графике зависимости скоростей образования продуктов разложения воды от концентрации, интегральных акустических сигналов и люминесценции плазмы пробоя можно объяснить следующими соображениями. Ранее указывалось, что плазменная вспышка, генерируемая излучением используемого в работе лазера, имеет коническую форму. Было показано, что увеличение концентрации наночастиц приводит к увеличению количества пробоев в конусе вспышки, большая часть из которых будет находиться в фокусе, т.е. на вершине конуса, а пробои заполнят конус вспышки плазмы неравномерно от верха к основанию. При определенных значениях концентрации плотность пробоев в конусе в его середине и у вершины достигнет максимума, при этом будет зафиксирован первый максимум в скоростях генерации, акустике и светимости. При дальнейшем увеличении концентрации частиц все чаще будут появляться новые пробои в основании конуса вспышки. В этом случае увеличение светимости происходит

одновременно, но в то же время происходит уменьшение светимости отдельного пробоя из-за уменьшения плотности энергии за счет экранирования. В этот момент будет зафиксирован второй максимум светимости, после чего общая светимость плазменного всплеска будет уменьшаться с увеличением концентрации.

2.3 Исследование ударных волн и кавитации пузырей при лазерном пробое коллоидных растворов наночастиц

2.3.1 Техника эксперимента

В экспериментах были использованы наночастицы железа, полученные при помощи техники лазерной абляции металлической мишени в воде. Подробное описание данной техники можно найти в работе [206]. Полученные коллоиды наночастиц железа анализировались в дисковой центрифуге CPS. Детали метода описаны ранее [207]. Форма и топология поверхности наночастиц были исследованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии [208]. Полученные при абляции наночастицы имеют сферическую форму и одномодальное распределение числа частиц в зависимости от диаметра со средним размером $d = 35 \pm 7$ нм.

Схематический вид экспериментальной установки продемонстрирован на рис. 2.2.1. Излучение Nd:YAG лазера ($\lambda = 1064$ нм, $\tau = 10$ нс, $\nu = 10$ кГц, $\varepsilon = 2$ мДж) при помощи гальвано-оптической системы зеркал фокусировалось в центре стеклянной кюветы, заполненной коллоидом наночастиц Fe, и могло перемещаться со скоростью 3000 мм/с вдоль линии длиной в 10 мм. Облучение происходило при различных концентрациях наночастиц Fe в диапазоне от $n = 10^4$ НЧ/мл до $n = 10^{12}$ НЧ/мл. Время облучения составляло 2 минуты.

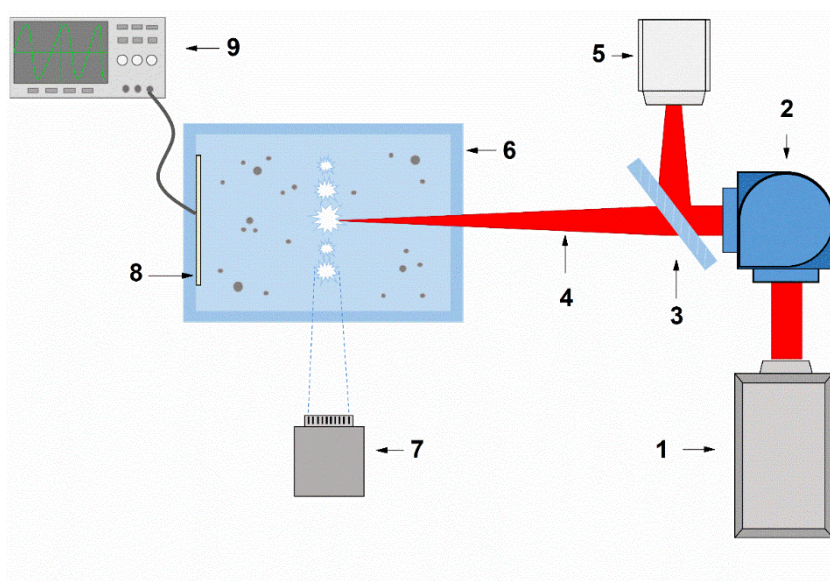


Рис.2.2.1. Схематическое изображение экспериментальной установки: 1 – Источник лазерного

излучения – Nd:YAG лазер ($\lambda = 1064$ нм, $\tau = 10$ нс, $\nu = 10$ кГц, $\epsilon = 2$ мДж); 2 – Гальвано-оптическая система зеркал; 3 – Отражающее зеркало; 4 – Лазерное излучение; 5 – pin-фотодиод; 6 – Кювета с водным коллоидом наночастиц Fe; 7 – pin-фотодиод; 8 – пленочный пьезодатчик; 9 – Цифровой осциллограф.

Акустический спектр лазерного пробоя регистрировался при помощи пленочного пьезодатчика, присоединенного к цифровому осциллографу (GW Instek GDS-72204E). Датчик крепился к внутренней стенке кюветы таким образом, чтобы плоскость пленки была параллельна линии сканирования лазерного излучения. Площадь сенсора составляла 1 см^2 .

Одновременно с акустическими сигналами происходила регистрация световых сигналов плазмы при помощи pin-фотодиода, направленного вдоль линии перемещения пучка лазерного излучения, и цифрового осциллографа.

Сигнал от лазерного излучения регистрировался при помощи pin-фотодиода и отражающей пластинки (0.64%). Отражающая пластинка была расположена под углом в 45° относительно линии распространения лазерного излучения. Таким образом, малая часть излучения попадала на pin-фотодиод, в то время как основная часть излучения фокусировалась в кювете.

Фотодиоды были синхронизованы с осциллографом так, чтобы сигнал лазера запускал развертку цифрового осциллографа. Затем производилась запись одновременная запись акустического сигнала, светового сигнала плазмы и сигнала от лазерного излучения.

Для анализа данных была разработана программа LaserCav на языке программирования Delphi (Borland). Алгоритм определяет положение световых и звуковых импульсов во времени в привязке к импульсам синхронизации, амплитуды световых и звуковых импульсов. Далее программа вычисляет статистические параметры конкретного эксперимента: общее число синхроимпульсов, общее количество звуковых импульсов, среднюю амплитуду звуковых импульсов, среднюю интегральную амплитуду (площадь под кривой) звукового импульса, среднюю задержку звукового импульса, вероятность генерации первого, второго и третьего звукового импульса, общее количество световых импульсов, среднюю задержку светового импульса, среднюю интегральную амплитуду (площадь под кривой) светового импульса. В интерфейсе программы предусмотрено построение корреляционных графиков по различным параметрам детектированных импульсов. Данные представлены как средние значения измерений \pm стандартная ошибка среднего. При усреднении использовались результаты как минимум трех независимых экспериментов.

2.3.2 Результаты

На рис.2.2.2А показаны этапы жизни кавитационного пузыря газа с момента его образования до момента коллапса, сопоставленные с типовым акустическим спектром и сигналами с рип-диодов, полученными в эксперименте, рис.2.2.2 Б, В. Из рисунка следует, что единичный лазерный пробой характеризуется акустическим сигналом, состоящим из двух пиков, которым соответствуют различные физические процессы. Первый пик отвечает за тепловое расширение и образование кавитационной полости, заполненной водяным паром. Эта полость затем образует кавитационный пузырек. С течением времени кавитационный пузырь начинает увеличиваться в размерах. При достижении определенного размера происходит резкое уменьшение размера пузыря, т.е. пузырь коллапсирует.

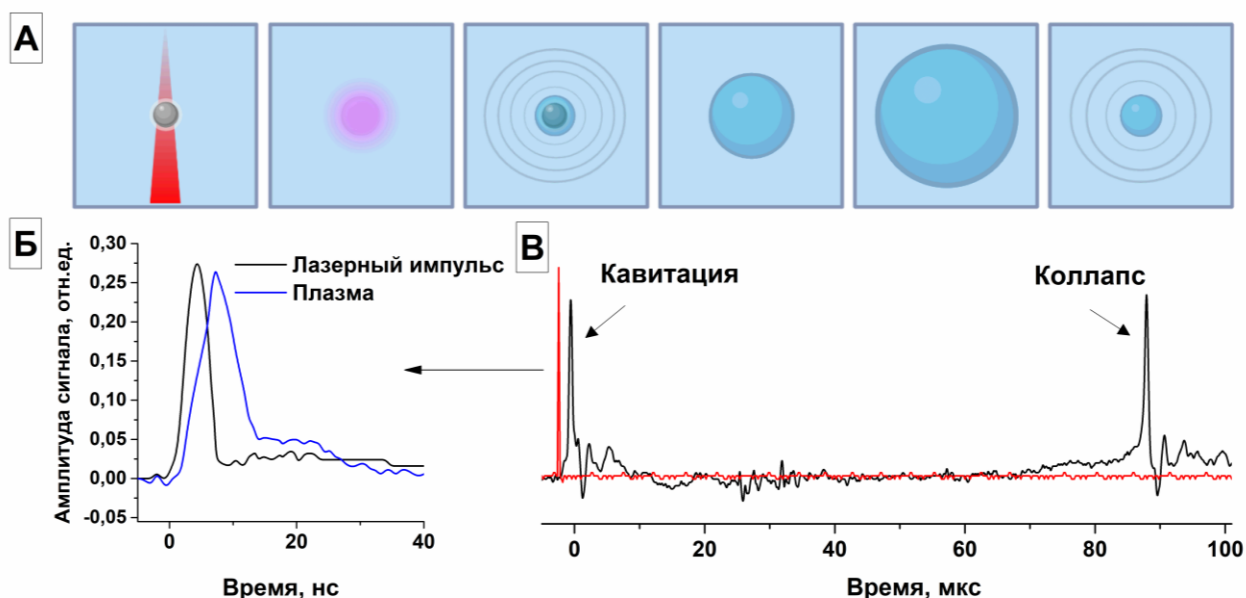


Рис.2.2.2. (А) Схематическое изображение процесса развития кавитационного пузыря после лазерного пробоя коллоидного раствора наночастиц, (Б) сигналы лазерного излучения и плазмы пробоя, (В) акустический спектр, регистрируемый при кавитации и коллапсе.

Согласно приведенным результатам (рис.2.2.2) процесс лазерного пробоя происходит следующим образом. В начальный момент времени лазерное излучение попадает на металлическую наночастицу и активно поглощается. Происходит интенсивный нагрев материала наночастицы и зажигание плазмы. После окончания лазерного импульса длительностью 10 нс, сигнал, приходящий от плазмы пробоя, достигает своего максимума и затем начинает затухать в течение следующих 10 нс. Показано, что с момента регистрации лазерного сигнала до момента регистрации акустического сигнала проходит приблизительно 2 мкс. Спустя некоторое время после образования кавитационного пузыря регистрируется второй сигнала на осциллографе. Время между двумя акустическими сигналами описывается

временем коллапса пузыря. Из рис. 2.2.2В следует, что время коллапса пузыря составляет приблизительно 90 мкс.

На рис. 2.2.3 продемонстрированы результаты экспериментов по облучению водных коллоидов наночастиц железа различной концентрации. В экспериментах исследовалась зависимость площадей и амплитуд акустических сигналов кавитации и коллапса от концентрации наночастиц. На приведенном рисунке приведены усредненные по 10 экспериментам значения величины площадей и амплитуд сигналов. Как видно из приведенных результатов (рис.2.2.3 А, Б) значения площадей и амплитуд кавитации и коллапса достаточно хорошо коррелируют друг с другом при в диапазоне концентраций от 10^4 НЧ/мл до 10^8 НЧ/мл. При увеличении концентрации до 10^{13} НЧ/мл амплитуда и площадь кавитационных сигналов начинает расти, в то же время амплитуда и площадь сигналов, связанных с коллапсом пузырей, напротив, монотонно уменьшается. Сравнение величин амплитуд кавитирующих и коллапсирующих сигналов (рис.2.2.3 В) показывает, что при увеличении концентрации наночастиц в коллоиде отношение амплитуды коллапса к амплитуде кавитации монотонно уменьшается от значений 0,8 при концентрации 10^4 - 10^5 НЧ/мл до 0,15 при концентрации 10^{13} НЧ/мл.

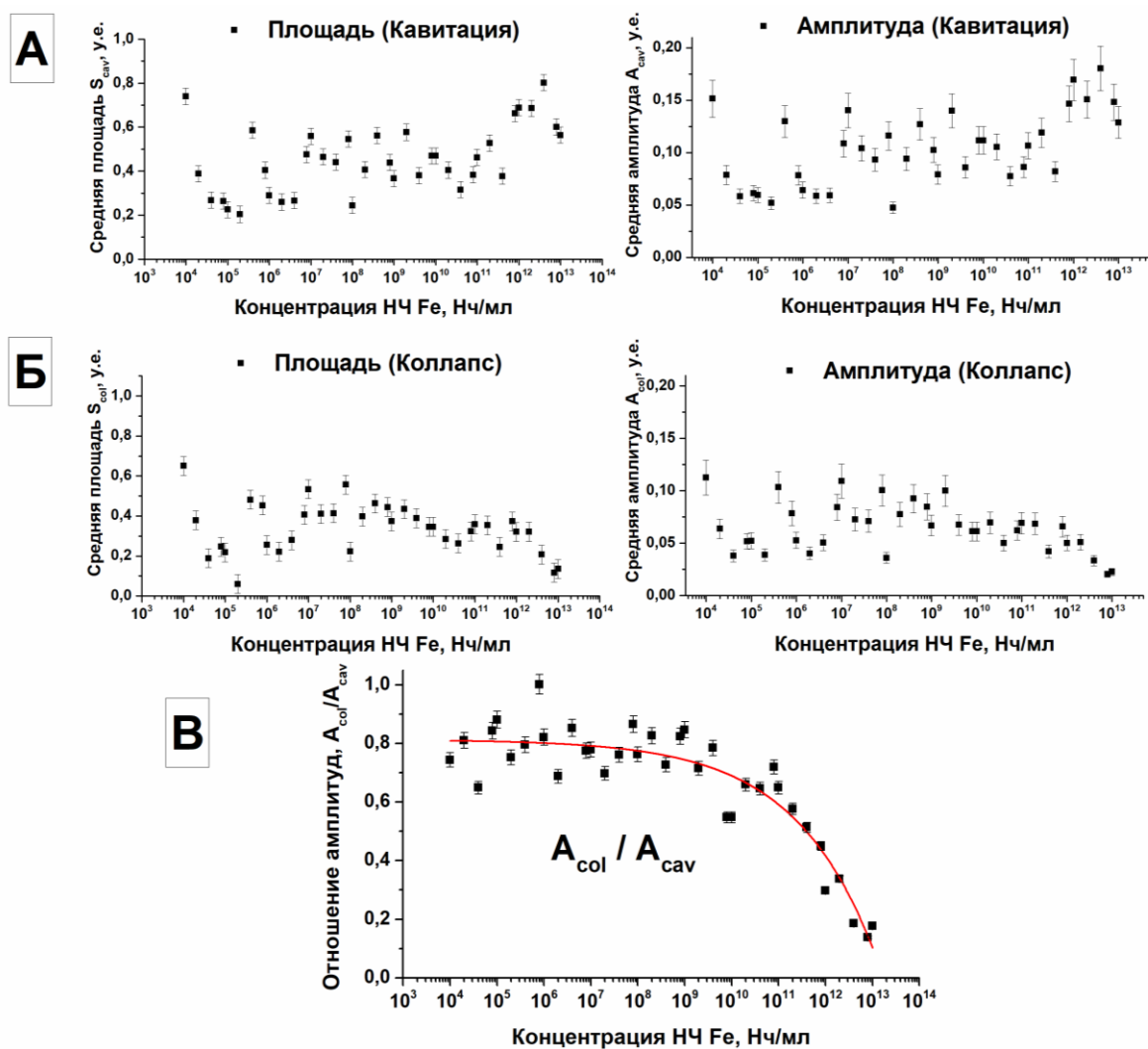


Рис.2.2.3. Зависимость площадей и амплитуд акустических сигналов от концентрации наночастиц Fe в случае: (А) кавитирующих пузырей газа; (Б) коллапсирующих пузырей газа и (В) отношение амплитуд акустических сигналов.

В экспериментах также была исследована зависимость времени коллапса пузыря от величины амплитуды кавитационного сигнала. Результаты исследования приведены на рис. 2.2.4А. Показано, что с увеличением амплитуды кавитационного сигнала наблюдается монотонный рост времени, в течение которого пузырь газа схлопывается, рис.2.2.4Б. Полученные в ходе эксперимента зависимость амплитуды акустического сигнала кавитации от концентрации наночастиц и зависимость времени коллапса от величины амплитуды кавитации позволяют построить зависимость времени коллапса от концентрации наночастиц, рис. 2.2.4В.

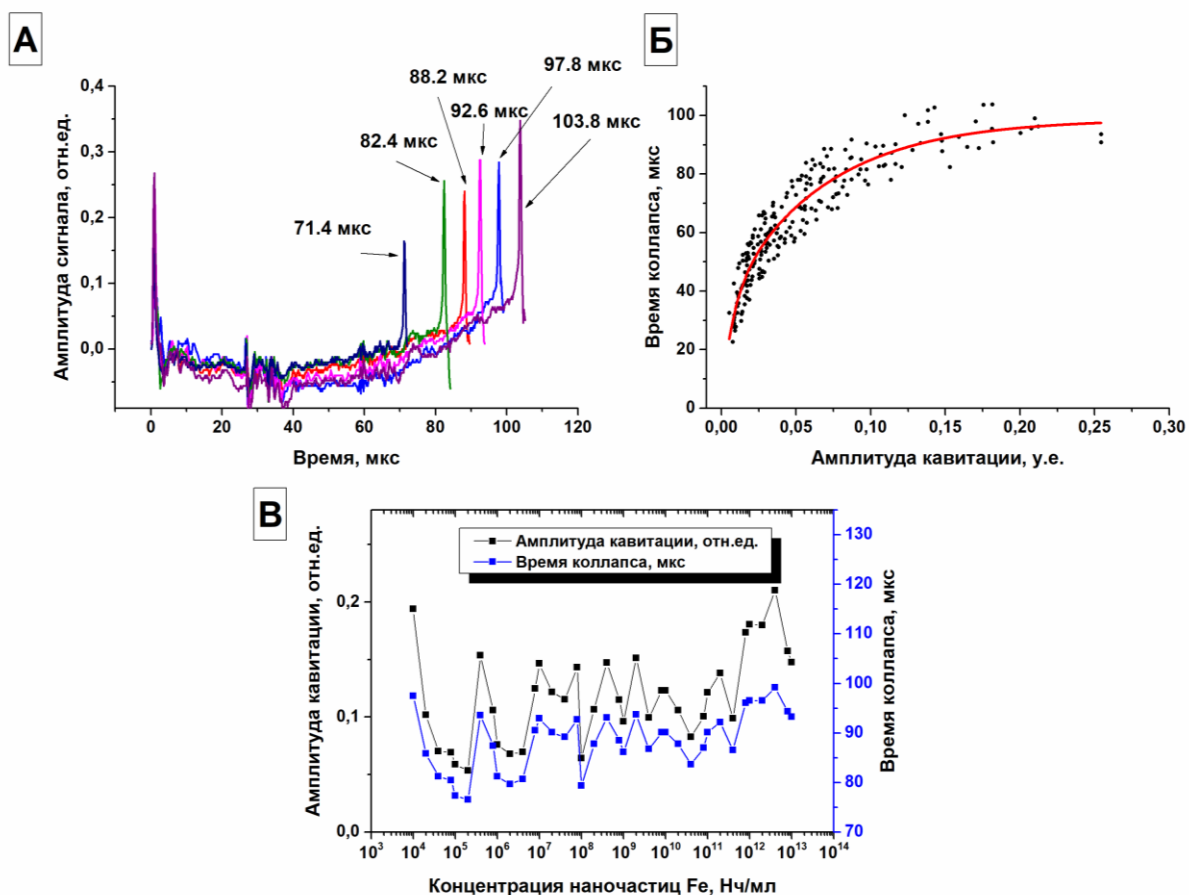


Рис.2.2.4. (А) Акустические спектры лазерных пробоев с различными временами жизни пузырей; (Б) Зависимость времени жизни пузыря от амплитуды сигнала, (В) Зависимость амплитуды кавитационных сигналов и времени жизни пузыря газа от концентрации наночастиц.

2.3.3 Обсуждение

Экспериментальные результаты показывают, что присутствие в коллоиде различных концентраций примесей может значительно влиять на протекание процессов, сопровождающих лазерный пробой коллоидных растворов наночастиц. Стоит обозначить общую тенденцию, наблюдающуюся в различных экспериментах по измерению акустических сигналов. При низких концентрациях наночастиц ($n=10^3$ НЧ/мл– 10^8 НЧ/мл) наблюдаются немногочисленные пробои коллоидного раствора. При этом на пути распространения лазерного излучения встречается небольшое число частиц. Как правило на этих концентрациях происходит единичный пробой на один лазерный импульс. В этом случае величины амплитуд и площадей кавитационных и коллапсирующих сигналов на спектре не обладают значительными различиями. При этом наблюдается достаточно большой разброс в величинах амплитуд и площадей акустических сигналов, что говорит о том, что пробой, скорее всего, имеет вероятностный характер и происходит на частицах, имеющих различный

размер, находящихся на различном расстоянии от фокуса и т.д. Иначе говоря, примеси оказываются удалены друг от друга достаточно далеко и при этом величина поглощенной частицами энергии может сильно варьироваться, что в итоге приводит к значительным различиям на акустическом спектре. Значения амплитуд акустических сигналов коллапсирующих пузырей пропорциональны размеру пузыря перед моментом схлопывания. С момента образования, кавитирующий пузырь начинает расширяться. В случае низких концентраций наночастиц время жизни пузыря оказывается ограничено только частотой следования импульсов лазерного излучения. Следовательно, коллапсирующий пузырь за все время жизни успевает достигнуть максимального размера перед схлопыванием. Следует отметить, что эти закономерности сохраняются при облучении коллоидных растворов в течение десятков минут. Это коррелирует с рядом фактов, известных из литературы. Так, при оптическом пробое коллоидного раствора наночастиц золота скорость образования пероксида водорода не изменялась в течение 1 часа [196]. Аналогичные результаты были получены в нашем коллективе для гидроксильного радикала - одного из основных продуктов разложения воды при оптическом пробое [124].

С другой стороны, при более высоких концентрациях частиц ($n=10^9$ НЧ/мл– 10^{13} НЧ/мл) наблюдается увеличение площади и амплитуды кавитирующих сигналов, но вместе с этим и одновременное уменьшение площади и амплитуды коллапса. В этом случае вероятность возникновения оптического пробоя на наночастице становится близка к единице. При этом иногда может происходить более одного пробоя на один лазерный импульс. В случае, когда среднее расстояние между частицами становится достаточно малым, могут образовываться пробои, объединяющие несколько наночастиц. В таких случаях увеличивается как размер зажигаемой плазмы пробоя, так и размер образующейся затем кавитационной полости, что в итоге приводит к увеличению интенсивности акустических сигналов. Увеличение площади и амплитуды кавитационных сигналов на высоких концентрациях ($n=10^{11}$ - 10^{12} НЧ/мл) предположительно связано именно с высокой вероятностью пробоя, близким расположением частиц, (т.е. центров образования пробоя) и способностью пробоев к объединению друг с другом. При высокой концентрации наночастиц в каустике лазерного луча может произойти несколько оптических пробоев. Очевидно, что сигнал, вызванный кавитацией, будет единичным. Это связано с тем, что время лазерного импульса составляет несколько наносекунд, что намного выше разрешения нашей системы. В этом случае сигналы схлопывания пузыря будут возникать в разное время, и можно будет их обнаружить.

С увеличением интенсивности кавитирующих сигналов на высоких концентрациях должно происходить и увеличение интенсивности сигналов коллапса. Однако такого эффекта

не наблюдается в эксперименте. Из рис.2.2.3 следует, что при высоких концентрациях наночастиц ($n=10^{11}$ - 10^{12} НЧ/мл) время жизни пузырьков не превосходит значения в 100 мкс, однако амплитуда сигналов кавитации продолжает увеличиваться. Это может быть связано в первую очередь с тем, что кавитационные пузыри в случае высоких концентраций, образуются в достаточно неравновесной среде и могут испытывать влияние многочисленных соседних пробоев, наночастиц, соседних коллапсирующих пузырей и т.д.

Эти факторы могут оказать существенное влияние на процесс расширения кавитационного пузыря и привести к более раннему коллапсу.

2.4 Исследование динамики развития плазмы лазерно-индуцированного пробоя при облучении коллоидных растворов наночастиц

2.3.2 Техника эксперимента

В экспериментах использовались наночастицы Fe, которые были получены при помощи техники лазерной абляции в воде. Для генерации наночастиц использовался иттербиевый волоконный лазер со следующими характеристиками: $\lambda = 1064$ нм, $\tau = 100$ нс, $\nu = 10$ кГц, $\varepsilon = 1$ мДж. В качестве мишени использовалась пластинка 20×20 мм из железа (99.9%). В качестве рабочей жидкости использовалась вода MQ в количестве 15 мл. Металлическая мишень помещалась в кювету с рабочей жидкостью таким образом, чтобы над мишенью оставался слой жидкости толщиной примерно 5 мм. Лазерная абляция проводилась в течение 15 минут.

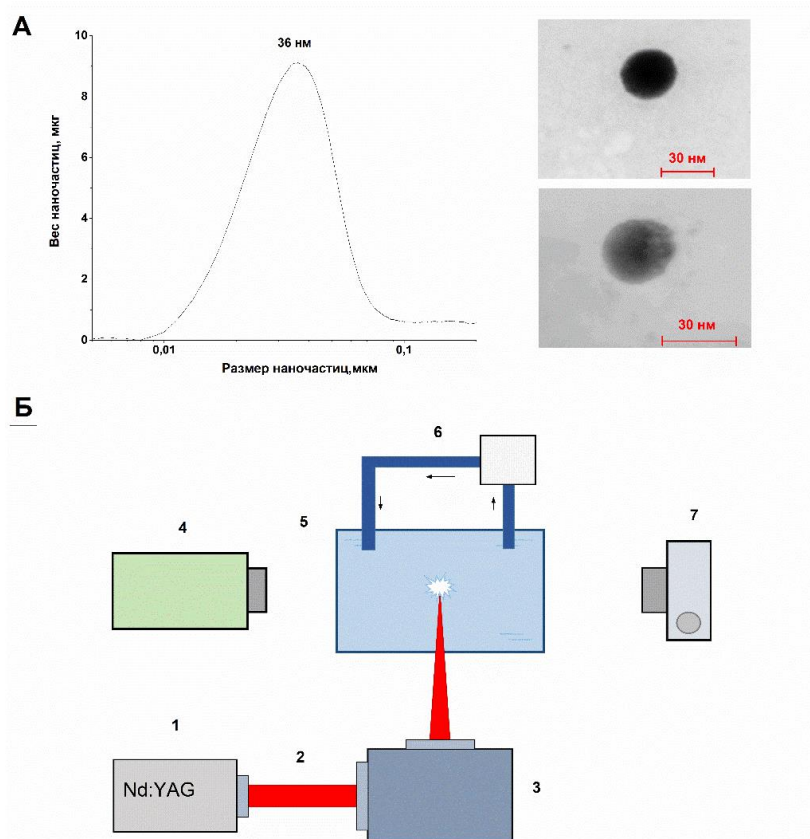


Рис.2.3.1. (А) распределение веса наночастиц Fe по размеру (слева) и ПЭМ – изображения наночастиц Fe (справа). (Б) Схема экспериментальной установки. 1 - Источник лазерного излучения, $\lambda = 1064$ нм, $\tau = 10$ нс, $\nu = 10$ кГц, $\varepsilon = 2$ мДж; 2 – Лазерное излучение; 3 – Гальвано-оптическая система зеркал; 4 – Стрик-камера; 5 – Экспериментальная кювета с коллоидным раствором наночастиц Fe ($n = 10^9$ НЧ/мл); 6 – Перистальтический насос; 7- Фотокамера;

Полученные при помощи техники лазерной абляции наночастицы Fe анализировались в дисковой центрифуге CPS DC24000, для определения концентрации наночастиц в коллоиде и построения распределения наночастиц по размерам. Средний размер наночастиц железа в коллоиде составлял 36.5 нм, рис.2.3.1А. Полученный при помощи абляции коллоидный раствор наночастиц железа дополнительно разбавлялся в воде MQ таким образом, чтобы концентрация наночастиц железа в облучаемом объеме составляла 10^9 НЧ/мл.

Коллоидные растворы наночастиц Fe повторно облучались излучением Nd:YAG лазера ($\lambda = 1064$ нм, $\tau = 10$ нс, $\nu = 10$ кГц, $\varepsilon = 2$ мДж) в отсутствие металлической мишени. Диаметр лазерного пятна в перетяжке составлял 40 мкм, высота перетяжки составляла приблизительно 100 мкм. Плотность энергии лазерного излучения в перетяжке составляла порядка 160 Дж/см². В указанном объеме перетяжки с учетом использованной концентрации наночастиц находится примерно 120 наночастиц. Пиковая интенсивность лазерного излучения составляла порядка 10^{11} Вт/см², указанной интенсивности было достаточно для возникновения оптического пробоя в присутствии наночастиц железа [209].

С помощью гальвано-оптической системы зеркал излучение перемещалось внутри кюветы вдоль линии длиной 20 мм со скоростью 3000 мм/с. Таким образом, оптические пробой, соответствующие следующим друг за другом лазерным импульсам, были удалены друг от друга на расстояние порядка 0.3 мм. Перемещение лазерного излучения внутри кюветы продиктовано необходимостью избежать локального перегрева жидкости, что может приводит к эффекту тепловой дефокусировки лазерного излучения. Таким образом, прокачка воды и перемещение лазерного пучка внутри кюветы позволяет сохранять температуру жидкости на примерно одинаковом уровне, в нашем случае измеренная температура жидкости после облучения составляла 20 °С.

Изображения оптического пробоя были получены при помощи фотокамеры 75D (Canon, Japan). Развертка интенсивности плазмы оптического пробоя во времени получена с помощью стрик-камеры VICA-75F (GPI RAS, Russia). Фотокамера фокусировалась в центр кюветы и затем, в течение нескольких минут во время облучения производилась съемка вспышек плазмы. В полученной серии изображений суммарно насчитывалось 384 фотографии плазмы пробоя. Полученные изображения затем анализировались при помощи программы ImageJ.

2.3.3 Результаты

В экспериментах исследовалась временная эволюция интенсивности вспышек плазмы оптического пробоя при облучении лазерным излучением коллоидного раствора наночастиц железа. На рис.2.3.2А приведены снимки плазмы оптического пробоя со стрик-камеры и фотокамеры. В экспериментах измерялась интенсивность свечения вспышки в зависимости от времени, также измерялся диаметр вспышки и время t_{\max} , за которое интенсивность свечения достигала максимума. Калибровка пространственного разрешения камеры проводилась с помощью изображений плазменных вспышек с фотокамеры.

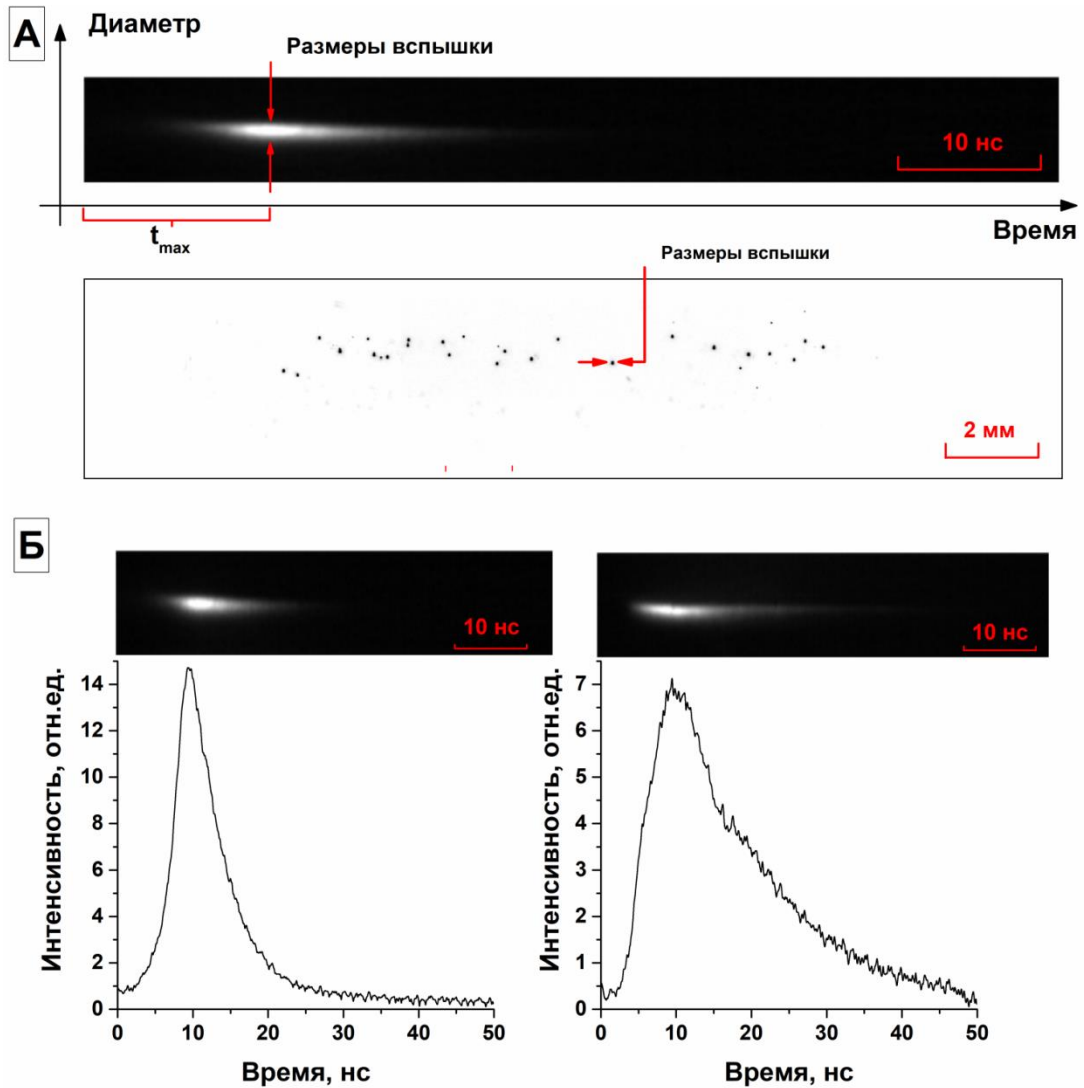


Рис.2.3.2. (А) Изображение индивидуальной вспышки оптического пробоя, полученные при помощи стрик-камеры (сверху), изображения оптического пробоя при облучении коллоида наночастиц Fe в негативе (снизу); (Б) Интенсивность индивидуальных вспышек в зависимости от времени: Длительность свечения вспышки - 8 нс (слева), длительность свечения вспышки – 15 нс (справа).

На рис. 2.3.2Б приведены изображения двух различных вспышек плазмы пробоя со стрик-камеры. Из рисунка следует, что время жизни вспышки плазмы оптического пробоя составляет от 15 до 30 нс. При этом интенсивность свечения плазмы достигает максимума за времена приблизительно 6-7 нс в обоих случаях. Стоит отметить, что вспышки плазмы различаются как временем жизни, так и величиной интенсивности. Максимум интенсивности для вспышки на рис.2.3.2Б (слева) приблизительно в два раза больше аналогичного максимума интенсивности для изображения на рис.2.3.2Б (справа). С другой стороны, время жизни вспышек различается. Полуширина сигнала интенсивности плазмы на рис. 2.3.2Б (справа) составляет примерно 15 нс, в это же время полуширина сигнала интенсивности плазмы на рис. 2.3.2Б (слева) - 8 нс. Исходя из приведенных результатов, можно предположить, что процессы оптического пробоя и формирования плазмы в этих случаях

протекают по-разному.

На рис.2.3.3 приведены результаты исследований вспышек плазмы оптического пробоя при облучении водных коллоидов наночастиц Fe. Для каждой вспышки плазмы измерялись величина максимальной интенсивности, максимальный размер вспышки и характерное время, за которое интенсивность вспышки достигает максимального значения.

Как видно из приведенных на рис.2.3.3А данных наименьший размер зарегистрированных вспышек плазмы составил 27 мкм, максимальный размер вспышек плазмы составлял 45 мкм. Также показано, что существует минимальное время, раньше которого пробой не достигает максимума интенсивности. Из рис. 2.3.3А следует, что нижняя граница по времени составляет около 2 нс. С другой стороны, с увеличением области локализации, т.е. максимальных размеров вспышки не происходит значительных изменений в значениях t_{\max} . Большинство вспышек достигают максимума интенсивности за времена порядка 2.5 – 3 нс.

Из рис.2.3.3Б следует, что разброс значений интенсивности свечения вспышек варьируется в диапазоне значений от 5 ед. до 21 ед., т.е. разброс в значениях максимума интенсивности достигает 400%.

На основе данных из рис.2.3.3А и рис.2.3.3Б были построены распределения числа вспышек плазмы в зависимости от исследуемых параметров, рис.2.3.3 В, Г, Д, Е. Показано, что размер вспышек плазмы оказывается локализован в диапазоне значений от 27 мкм до 45 мкм. При этом большая часть вспышек сосредоточена около размеров в 32,5 мкм, рис. 2.3.3В, Г. Из рис. 2.3.3Д следует, что большая часть вспышек достигает максимума интенсивности за времена порядка 2-4 нс. Также наибольшее число вспышек плазмы имеет значения интенсивности от 5 ед. до 10 ед., рис.2.3.3Е.

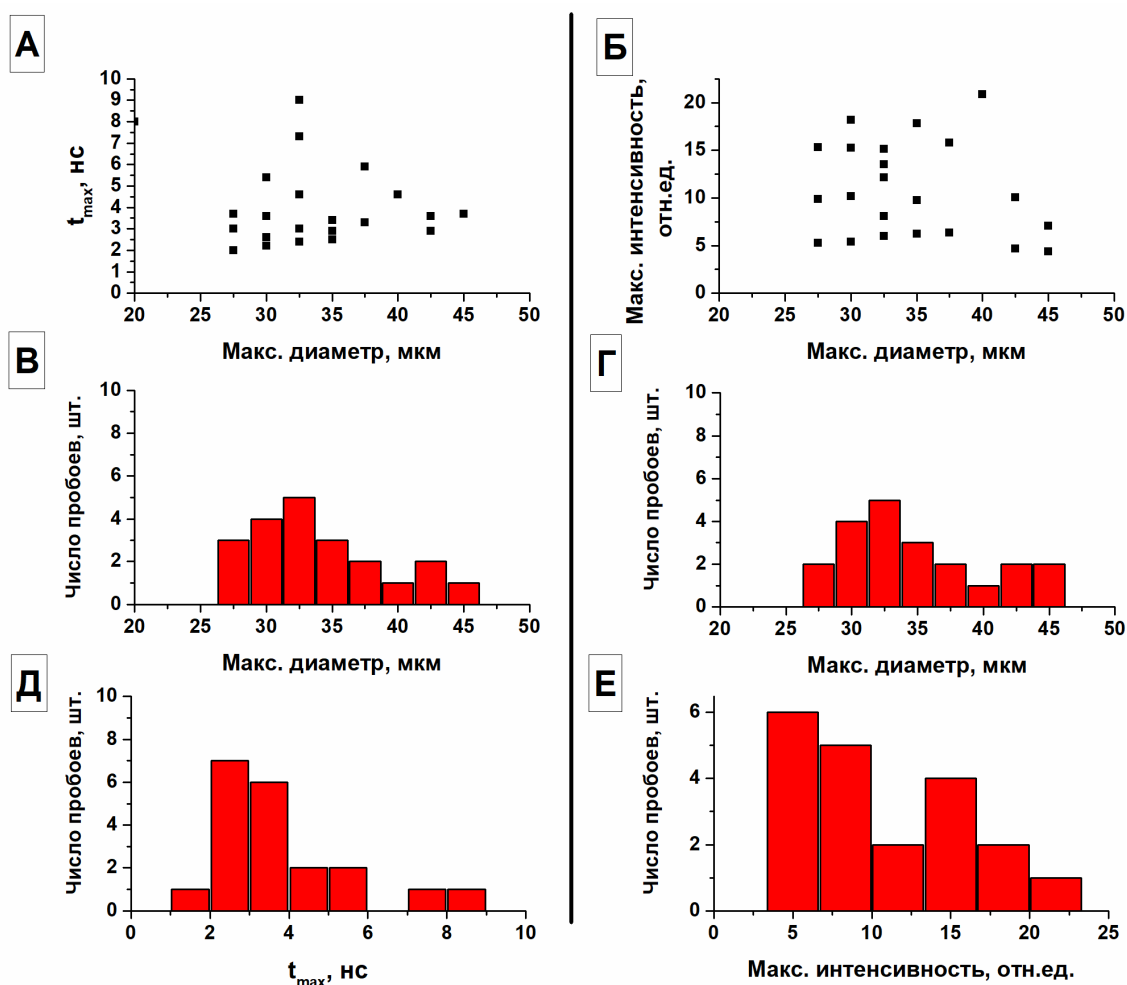


Рис.2.3.3. (А) Распределение вспышек плазмы в зависимости от максимального размера и параметра t_{\max} ; (Б) Распределение вспышек плазмы в зависимости от максимумов диаметра и интенсивности; (В) Распределение вспышек плазмы по максимальным размерам по данным рис. 2.3.3А. (Г) Распределение вспышек плазмы по максимальным размерам по данным рис.2.3.3Б; (Д) Распределение вспышек плазмы по максимуму интенсивности; (Е) Распределение вспышек плазмы по времени t_{\max} .

На рис.2.3.4 представлены временные развертки изображений вспышек плазмы пробоя, полученные с помощью стрик-камеры. Показано, что оптический пробой может происходить по двум различным сценариям. В первом и наиболее вероятном сценарии (297 изображений в одной серии фотографий) стрик-камера регистрирует одиночный пробой, в результате чего образуется одиночная вспышка плазмы пробоя (рис.2.3.4В, сверху). Вероятно, так выглядит оптический пробой на индивидуальной наночастице. Анализ изображений стрик-камеры показывает, что примерно через 5 нс после начала свечения плазмы наблюдается максимум интенсивности, после чего происходит постепенное затухание. В момент достижения максимума интенсивности плазмы, размер кавитационных пузырей, в которых находится плазма имеет размеры 20-50 мкм в диаметре [210]. Здесь предполагается, что плазма оптического пробоя локализована внутри кавитационных пузырей и занимает всю

кавитационную полость, поэтому различием в размерах кавитационной полости и плазменного образования можно пренебречь [211]. Установлено, что характерные времена жизни плазмы пробоя составляют порядка 15-50 нс.

На рисунке (рис.2.3.4В снизу) представлен второй сценарий оптического пробоя водного коллоида, содержащего наночастицы (87 изображений в одной серии фотографий). Стрик-камера в начальный момент времени регистрирует одиночный сигнал плазмы пробоя. Стоит обратить внимание, что характерные размеры пробоя в этом сценарии в момент достижения максимума интенсивности находятся в том же диапазоне, что и в предыдущем случае. Спустя несколько наносекунд одиночный сигнал разделяется на два отдельных сигнала, разнесенных в пространстве. После разделения отдельные сигналы плазмы отдаляются в пространстве друг относительно друга. Через несколько наносекунд сигналы отдаляются друг от друга на расстояние примерно 40 мкм, после чего останавливаются и постепенно затухают.

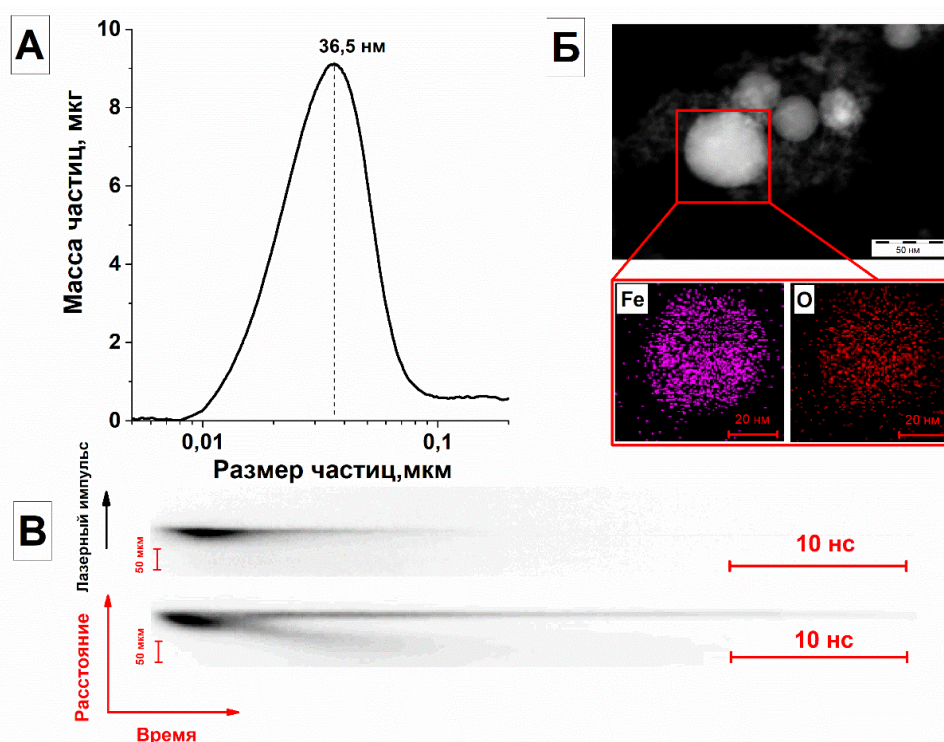


Рис.2.3.4 (А) Распределение наночастиц Fe по весу в используемом водном коллоидном растворе. (Б)

ТЕМ – изображения наночастиц Fe (сверху) и изображение индивидуальной наночастицы Fe с дифрактомера. (В) Изображения оптического пробоя полученные при помощи стрик-камеры в водном коллоиде, содержащем наночастицы. Показаны два сценария пробоя: на одной наночастице (сверху), и на двух наночастицах (снизу).

На рис.2.3.5 представлены характеристики плазмы оптического пробоя на затравке, состоящей из двух близко расположенных наночастиц. Показано, что интенсивность свечения плазмы для двух кавитационных пузырей существенно отличается (рис.2.3.5А). Интенсивность свечения плазменной вспышки, расположенной сверху больше, чем интенсивность вспышки, расположенной снизу. На рис.2.3.5Б показан пространственно-временной профиль распределения интенсивности свечения плазмы. Установлено, что процесс уменьшения интенсивности свечения плазмы для двух частей вспышки после бифуркации происходит по-разному. Так, например, из рис.2.3.5Б следует, что одна из плазменных вспышек затухает спустя примерно 5 нс с момента пробоя, в тоже время соседняя вспышка затухает спустя примерно 25-30 нс.

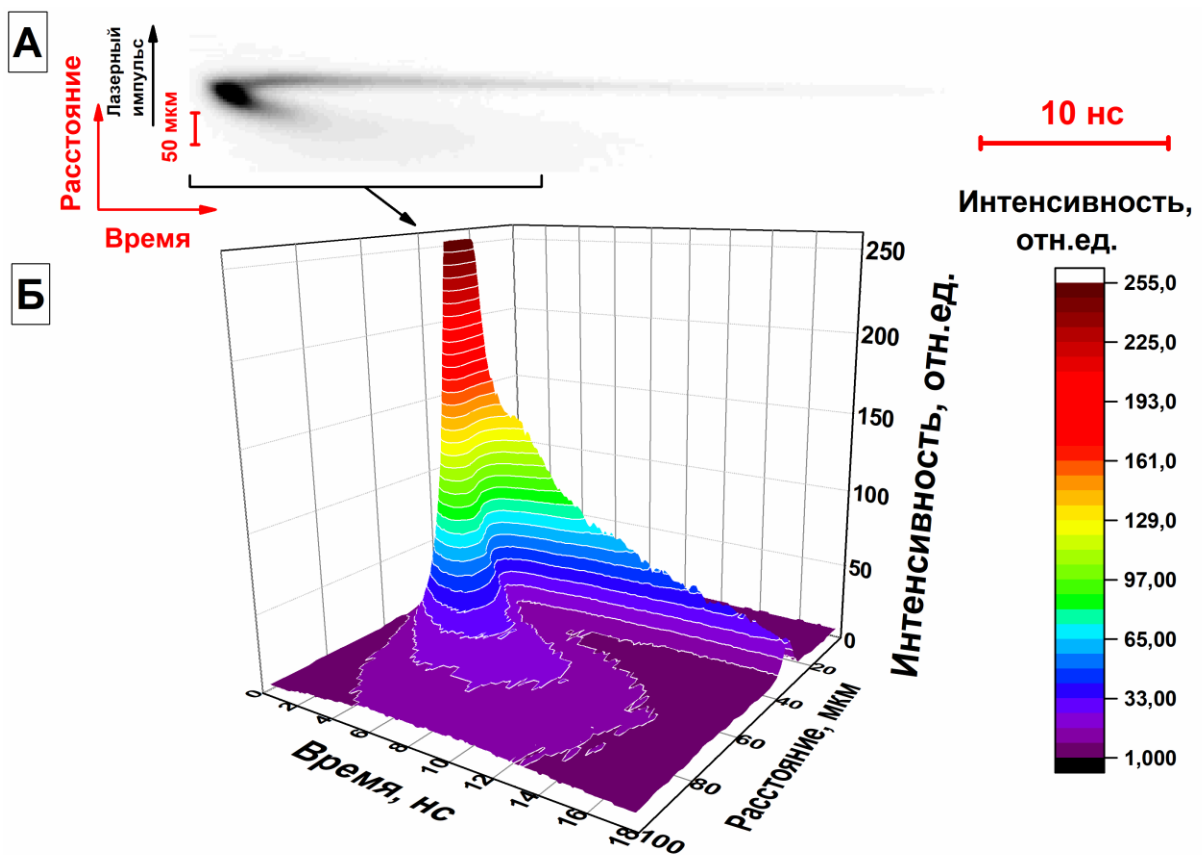


Рис.2.3.5. Оптический пробой на затравке, состоящей из двух близко расположенных наночастиц. (А) – Изображение плазмы оптического пробоя со стрик-камеры; (Б) – Распределение интенсивности свечения плазмы в пространстве и времени.

Показано, что полуширина сигналов от двух разных вспышек различна. Так почему же профиль свечения двух вспышек существенно отличается? Этот факт может быть объяснен следующим образом. Кавитационные пузыри перемещаются не только в фокальной плоскости объектива камеры, но и в окружающем пространстве. Дефокусировка изображения в конечном счете приводит к увеличению полуширины наблюдаемого сигнала, а также к

уменьшению интенсивности свечения. Таким образом, при исследовании движения двойных вспышек возможен случай, когда пузыри с плазмой при разлете друг от друга выходят за пределы фокальной плоскости. Это стоит учитывать при оценке их движения.

Для оценки реального расстояния между двумя плазменными вспышками с учетом их перемещения вне фокальной плоскости нужно сделать ряд допущений: 1. Интенсивность свечения плазмы обратно пропорциональна квадрату расстояния; 2. Одна из плазменных вспышек все время находится в фокальной плоскости стрик-камеры; 3. Интенсивность свечения двух вспышек равна. С учетом этих допущений произведен расчет перемещения плазменных вспышек с течением времени (рис.2.3.6А). Отслеживались положения максимумов интенсивности свечения плазмы для первоначальной вспышки и для двух вспышек после бифуркации с учетом их движения в пространстве. Установлено, что в первоначальные моменты времени (1-6 нс) основная вспышка плазмы также может находиться в движении. Не менее чем через 4-6 нс после начала поглощения лазерного импульса плазма разделяется на две части, каждая из которых начинает с ускорением двигаться относительно первоначального центра. На рис.2.3.6Б представлено изменение относительной дистанции между максимумами интенсивностей двух вспышек плазмы во времени. Линейная аппроксимация части графика зависимости в диапазоне от 6 до 12 нс позволяет оценить относительную скорость движения вспышек. Из приведенного рисунка следует, что относительная максимальная скорость, до которой разгоняются вспышки при оптическом пробое примерно 6000 м/с. После бифуркации вспышки плазмы движутся в течение примерно 8-10 нс, после чего скорость их движения начинает уменьшаться. Изображения вспышек останавливаются на расстоянии примерно 40 мкм друг от друга.

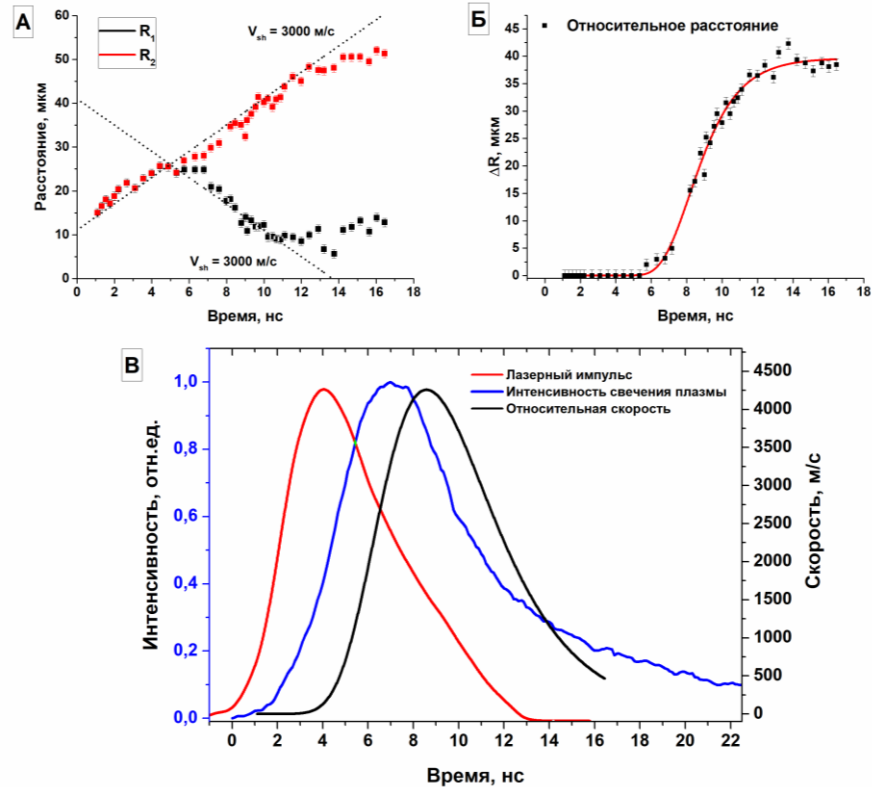


Рис.2.3.6 (А) Расстояние центров плазменных образований относительно первоначального положения в зависимости от времени, R_1 и R_2 обозначают положение максимумов интенсивности первой и второй вспышки на изображении стрик камеры; (Б) Расстояние между двумя вспышками относительно друг друга. (В) Сводный график, иллюстрирующий временные рамки событий, происходящих при оптическом пробое среды. На рисунке приведены: 1. Изменения интенсивности лазерного импульса во времени; 2. Изменение интенсивности свечения плазмы во времени и 3. Изменение скорости разлета кавитационных полостей (вспышек) в момент оптического пробоя.

На рис. 2.3.6В приведены нормированные сигналы лазерного импульса, интенсивности свечения плазмы, а также зависимость относительной скорости разлета плазменных вспышек в зависимости от времени. Из рисунка следует, что плазма пробоя начинает образовываться спустя 1-2 нс после начала лазерного импульса. Разлет вспышек начинает происходить в момент достижения максимальной интенсивности свечения плазмы спустя 4 нс после лазерного импульса. После 9 нс после начала лазерного импульса скорость разлета вспышек достигает максимума в 6000 м/с и затем начинает монотонно уменьшаться. К этому времени действие лазерного импульса полностью прекращается, однако сигналы плазмы оптического пробоя все еще регистрируются. Таким образом, можно утверждать, что вложенная в плазму энергия лазерного импульса расходуется также и на перемещение кавитационных пузырей с плазмой.

2.3.4 Обсуждение

Предполагается, что процесс оптического пробоя на наночастице происходит следующим образом. Излучение лазера попадая на наночастицу нагревает материал наночастицы до температур ионизации. После этого вокруг наночастицы начинает формироваться кавитационная полость, заполненная плазмой. Размеры области, в которой локализуется плазма пробоя, не превышают размеров кавитационной области. Исходя из полученных данных о размере вспышки плазмы и времени t_{\max} можно оценить примерную скорость распространения границы раздела, рис.2.3.7. Как видно из приведенного рисунка для большинства исследованных вспышек плазмы пробоя скорость, с которой распространяется граница раздела приблизительно равна 11000 м/с. При этом видно, что все пробои на рисунке располагаются в основном у верхней границы скорости, равной 15000 м/с. Минимальная скорость распространения оказывается равной примерно 4000 м/с. Стоит отметить, что величины скоростей движения границы раздела в аналогичной работе [83] варьировались в районе от 600 м/с до 2500 м/с спустя примерно 10 нс после оптического пробоя и зависят как от длительности лазерного импульса так от величины энергии в лазерном импульсе.

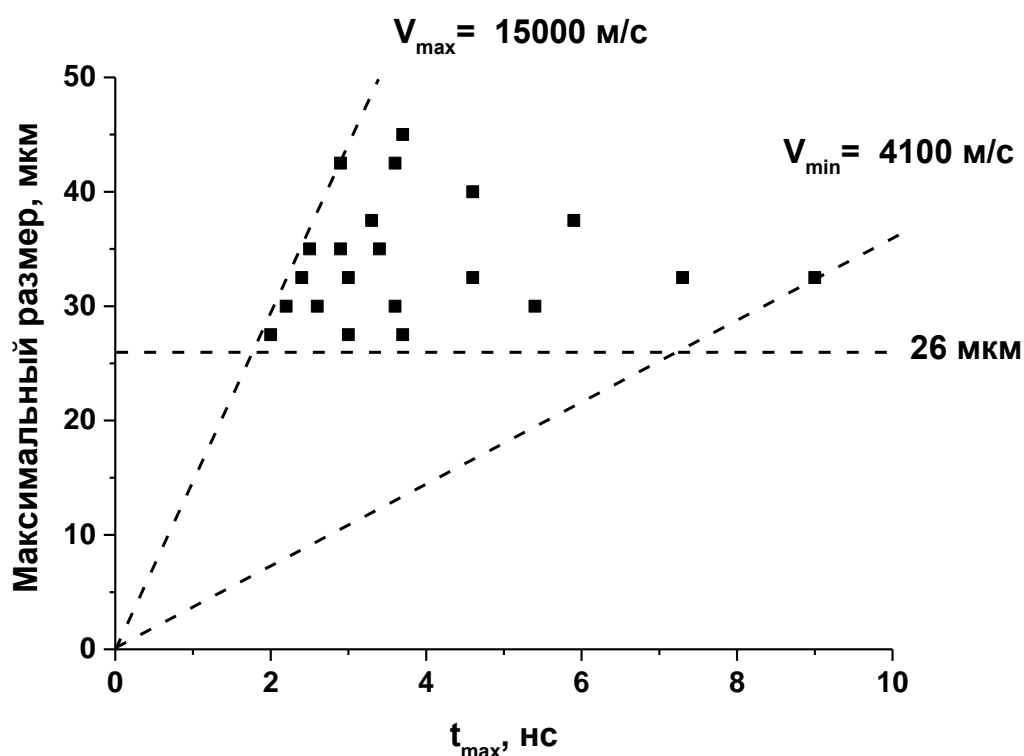


Рис.2.3.7. Зависимость максимального диаметра плазменных вспышек от времени t_{\max} . На рисунке приведены максимальные и минимальные значения скорости движения границы раздела.

Наблюдаемый в эксперименте эффект, при котором наблюдается разлет плазменных образований может быть связан с тем, что две системы, состоящие из наночастиц, плазмы и кавитационной области, испытывают влияние ударных волн, образующихся в результате пробоя. Схематически процесс развития оптического пробоя в двух различных случаях представлен на рис. 2.3.8. Пробой на одиночной частице происходит следующим образом, рис.2.3.8А: (1) наночастица находится в объеме жидкости, (2) в момент облучения происходит поглощение наночастицей лазерной энергии, (3) значительный нагрев приводит к образованию плазмы, (4) вокруг плазмы формируется кавитационная область и распространяется ударная волна, (5) плазма пробоя существует внутри сформировавшегося кавитационного пузыря, (6) плазма гаснет и после пробоя остается кавитационный пузырь. В случае пробоя на одной наночастице на процесс развития оптического пробоя не оказывается почти никакого внешнего влияния, либо из-за того, что в лазерном треке образовался лишь один пробой, либо несколько пробоев все же произошло, но они располагаются на достаточно большом расстоянии друг от друга рис.2.3.8А. В другом случае, наночастицы на которых образуется пробоя оказываются достаточно близко и взаимно влияют друг на друга посредством ударных волн, в результате чего наблюдается их перемещение во времени, рис.2.3.8Б. В этом случае процесс оптического пробоя происходит следующим образом: (1) две наночастицы находятся в объеме жидкости на некотором расстоянии друг от друга, (2) в момент облучения происходит поглощение наночастицами лазерной энергии, (3) на двух наночастицах образуется плазма, (4) вокруг плазмы формируется кавитационная область и образовавшаяся ударная волна распространяется в направлении соседнего пузыря, (5) под действием ударной волны кавитационные пузыри с плазмой удаляются от начального положения, (6) плазма внутри пузырей гаснет и пузыри с паром продолжают существовать дальше.

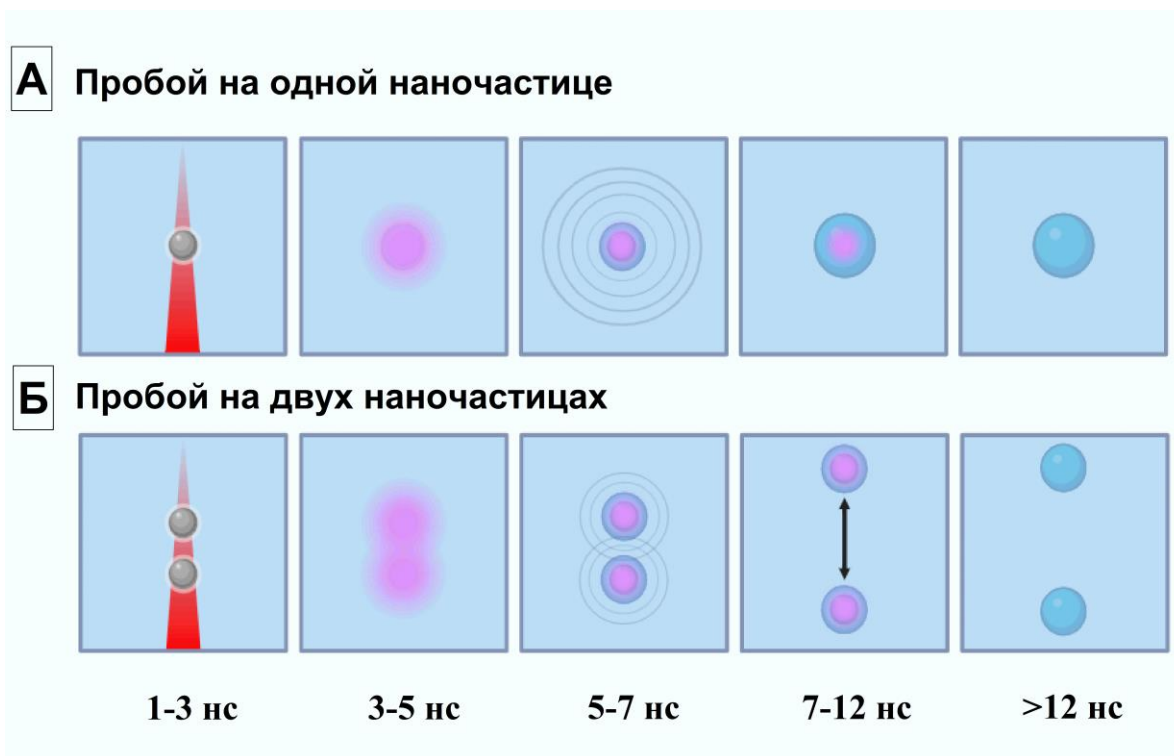


Рис.2.3.8 Схематическое изображение двух сценариев развития оптического пробоя: (А) – в случае инициирования пробоя на одной наночастице; (Б) – в случае инициирования пробоя на двух близких наночастицах.

Скорость распространения ударной волны, как показано в [83], для используемых в эксперименте параметрах лазерного излучения должна составлять приблизительно 3000 м/с. В случае, когда пробой происходит на двух наночастицах фронт акустической волны должен достигать соседней наночастицы конечное время, что может объяснить наблюдающуюся на рис.2.3.7В задержку между регистрируемым сигналом плазмы и началом движения частиц. Сопоставление скорости движения ударных волн и динамики движения изображений плазмы (рис.2.3.7А) подтверждает предположение о воздействии фронта ударной волны с соседней наночастицы на плазменное образование. Предположив, что пробой происходит одинаково на двух наночастицах и процесс генерации ударных волн и плазмы идентичен в обоих случаях, можно утверждать, что движение изображений плазмы происходит со скоростью вдвое меньше относительной, т.е. максимум скорости, с которой движутся плазменные образования составляет около 3000 м/с. В соответствии с [83,212], величина давления на фронте ударной волны в этом случае может быть оценена при помощи соотношения:

$$p_s = c_1 \rho_0 u_s \left(10^{\frac{u_s - c_0}{c_2}} - 1 \right) + p_\infty \quad (10)$$

Здесь $c_1 = 5190$ м/с, $c_2 = 25306$ м/с, $c_0 = 1482$ м/с – скорость звука в воде при 20 °С [213], $\rho_0 =$

998 кг/м³ – плотность воды при 20 °С [214] $u_s=3000$ м/с - скорость распространения ударной волны в воде, $p_\infty=98$ Па - гидростатическое давление. Согласно расчетам, величина давления на фронте ударной волны составляет приблизительно 2300 МПа.

2.5 Исследование изменение распределения по размерам наночастиц в коллоидных растворах при лазерном пробое.

2.4.2 Техника эксперимента

Процессы лазерной фрагментации исследовались при облучении водных коллоидов наночастиц золота. Наночастицы золота были получены при помощи техники лазерной абляции в воде. Для генерации наночастиц использовался Nd:YAG лазер со следующими параметрами излучения: $\lambda = 1064$ нм, $\tau = 10$ нс, $\nu = 10$ кГц, $\varepsilon = 2$ мДж. В качестве рабочей жидкости для абляции использовалась вода Milli-Q в количестве 15 мл. Толщина слоя жидкости между металлической мишенью и поверхностью воды составлял 2-3 мм. Длительность абляции составляла 10 минут. Полученные при помощи техники лазерной абляции коллоидные раствора наночастиц затем анализировались в дисковой центрифуге CPS DC24000, рис.2.4.1.

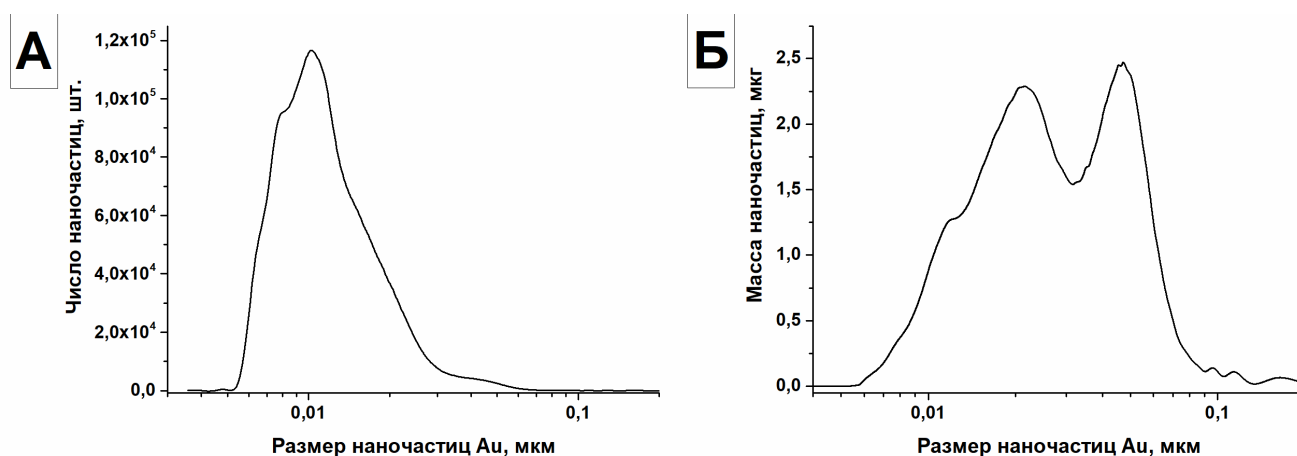


Рис.2.4.1 (А) распределение числа наночастиц Au по размеру в изначальном коллоидном растворе; (Б) распределение веса наночастиц Au по размеру в изначальном коллоидном растворе

Для дополнительного анализа распределений наночастиц и подтверждения данных с дисковой центрифуги использовался просвечивающий электронный микроскоп 200FE. Обработку изображений с ПЭМ проводили с помощью программы ImageJ. Полученные с микроскопа изображения и восстановленные по ним распределения наночастиц показаны на рис.2.4.2.

Как следует из рис.2.4.1 и рис.2.4.2 полученные наночастицы золота имеют сферическую форму и имеют одномодальное распределение числа частиц в зависимости от

размера. Средний размер частиц в полученном коллоиде составляет примерно 11-12 нм.

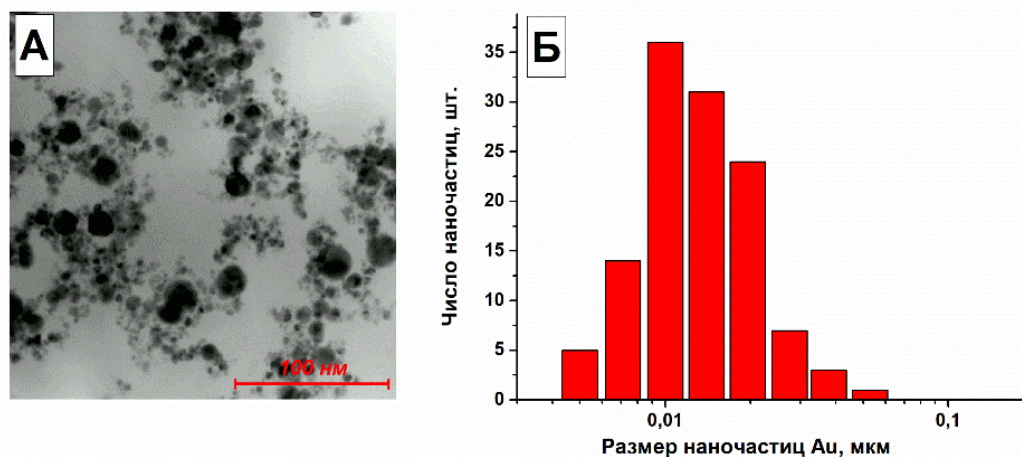


Рис.2.4.2 (А) ТЕМ – изображения наночастиц золота и (Б) – восстановленное по ТЕМ – изображениям распределение наночастиц золота.

После генерации наночастиц методом лазерной абляции коллоидные растворы наночастиц золота облучались излучением Nd:YAG лазера в течение 1 часа. Коллоидный раствор наночастиц золота заливался в стеклянную кювету со встроенной системой охлаждения. Излучение Nd:YAG лазера фокусировалось внутри кюветы с коллоидным раствором и перемещалось вдоль окружности диаметром в 20 мм со скоростью 3000 мм/с при помощи гальвано-оптической системы зеркал. Размер перетяжки лазерного излучения в фокусе составлял 30 мкм, плотность энергии лазерного излучения в перетяжке составляла 160 мДж/см^2 . Перемещение излучения в кювете обусловлено тем, что при лазерной фрагментации коллоидных растворов температура жидкости начинает заметно увеличиваться, что в свою очередь может приводить к эффекту тепловой дефокусировки и значительному снижению плотности энергии в пучке лазерного излучения. Как следствие, эффективность фрагментации может значительно снизиться.

Через определённые промежутки времени облучение коллоидного раствора золота прекращалось, и из кюветы извлекалась часть коллоидного раствора в количестве 0.1 мл для определения вида распределения наночастиц, а также для снятия спектра поглощения. Спектры поглощения коллоидных растворов золота получались при помощи спектрометра Ocean Optics (USB3000T fiber spectrometer).

Наночастицы Fe и Cu, использованные для анализа динамики распределений наночастиц, были также получены методом лазерной абляции в воде. Параметры лазерного излучения подбирались таким образом, чтобы исходное распределение наночастиц имело известные средние размеры наночастиц. Наибольшее влияние на распределение наночастиц оказывает длительность импульса и энергия импульса. Излучение Nd:YAG лазера ($\lambda = 1064$

нм, $\tau = 100$ нс, $\nu = 10$ кГц, $\epsilon = 1$ мДж) фокусировалось с помощью системы линз и зеркал на поверхность металлической мишени, помещенной в проточную кювету. Проточная кювета использовалась, чтобы избежать процессов фрагментации во время генерации наночастиц. Расстояние от стекла до поверхности металла 1 мм. Скорость прокачки 150 мл в минуту при сечении протока 10 мм^2 . Объем воды 200 мл, время наработки коллоида 20 минут, после коллоид в системе замещался чистой водой. Общий объем коллоида составил 1 литр. Подробности получения наночастиц описаны ранее [206]. Полученные в процессе абляции коллоидные растворы были проанализированы с помощью дисковой центрифуги CPS DC24000. Таким образом, были собраны данные об изначальном распределении наночастиц по числу и по массе в зависимости от размера. Полученные коллоиды концентрировались при комнатной температуре до объема 50 мл с роторного вакуумного испарителя. Таким образом, достигалась высокая концентрация наночастиц. Для железа концентрация наночастиц в исходном коллоиде составляла приблизительно $n = 660$ мкг/мл, для меди – $n = 990$ мкг/мл. Концентрированные коллоидные растворы наночастиц Fe и Cu разбавляли в 2, 4, 8, 16, 32 раза деионизованной водой (серия 2ⁿ). Во избежание гидродинамических процессов разбавления проводили в ультразвуковой ванне ВБС-3Д (Вилитек, Россия) с мощностью ультразвука 120 Вт. Коллоидный раствор помещали в ультразвуковую ванну на 5 минут. Спустя час после разбавления коллоида производилась регистрация нового распределения на дисковой центрифуге. Описанная процедура применялась к каждому шагу разбавления коллоидов наночастиц Fe и Cu. В ряде случаев для подтверждения размера наночастиц использовался просвечивающий электронный микроскоп 200FE. Обработку микрофотографий ПЭМ проводили с помощью программы ImageJ.

2.4.3 Результаты

При воздействии лазерного излучения на коллоиды золотых наночастиц спектры оптического поглощения регистрировались спустя 1/6, 1/36 2/3 и 1 час, вид нормированных спектров поглощения представлен на рис.2.4.3.

Как следует из рис.2.4.3, спектр поглощения коллоидного раствора наночастиц золота при облучении лазерным излучением меняет форму, главным образом, в красной области (650-850 нм). Из полученных результатов следует, что процесс фрагментации наночастиц в течение первых 10 и 20 минут облучения приводит к исчезновению «плеча» в красной области на спектре поглощения, а значит, кроме изменения в концентрации наночастиц при фрагментации происходит образование наночастиц золота меньших размеров. Напротив, при дальнейшем облучении коллоидного раствора в течение 40 и 60 мин на спектре поглощения

коллоидного раствора в красной области образуется «плечо», что говорит о появлении в коллоиде агрегатов наночастиц золота более крупных размеров.

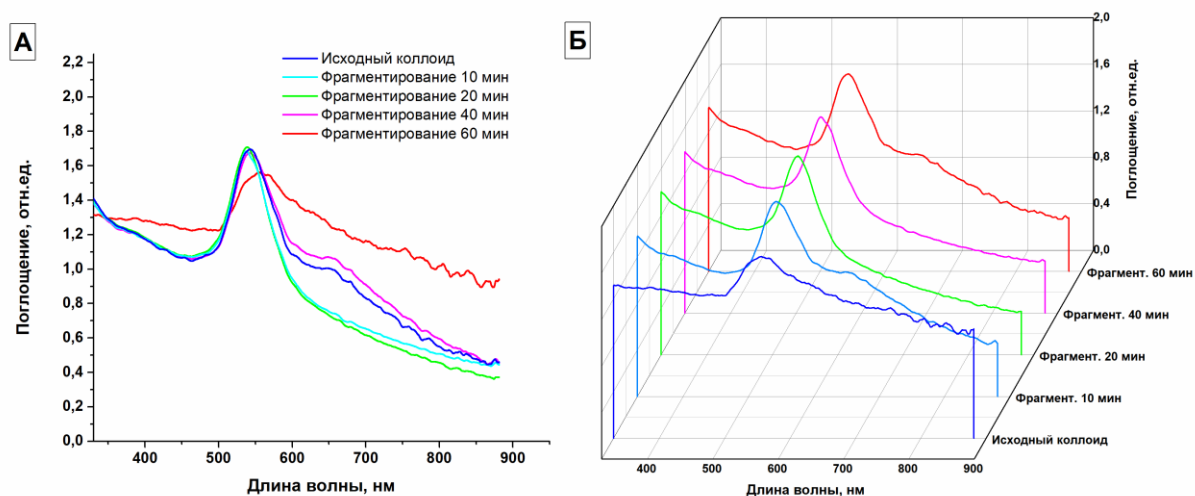


Рис.2.4.3. Влияние времени фрагментации на изменение спектров оптического поглощения коллоидов золотых наночастиц.

Результаты экспериментов по исследованию динамики распределений числа и массы наночастиц золота по размерам при облучении коллоидов лазерным излучением приведены на рис.2.4.4.

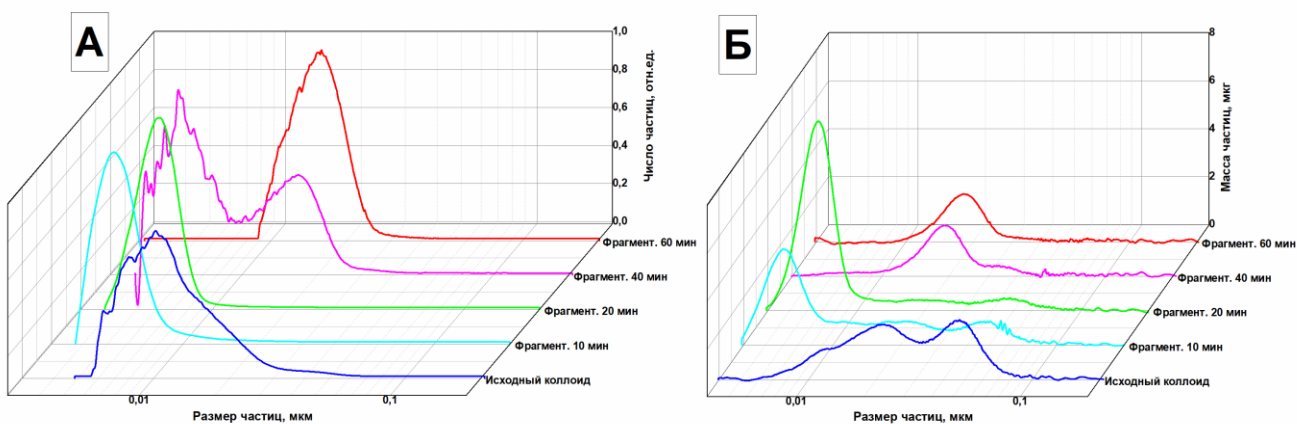


Рис.2.4.4. Эволюция распределения наночастиц золота (А) - по числу частиц и (Б) по весу в зависимости от размера наночастиц при воздействии на коллоидный раствор лазерного излучения Nd:YAG лазера.

На рис.2.4.4. представлено изначальное распределение наночастиц золота по весу в зависимости от размера и динамика распределения при облучении коллоида лазерным излучением. Концентрация наночастиц золота в изначальном коллоиде составляла 10^{10} НЧ/мл. Из рисунка следует, что при первых 10 минутах облучения коллоидного раствора происходит интенсивная фрагментация наночастиц золота, о чем говорит уменьшение максимумов распределения на 20 нм и 48 нм и появление пика на 6-7 нм. При последующем

облучении длительностью в 20 мин. процесс фрагментации наночастиц золота продолжается, и концентрация наночастиц достигает максимума в 2×10^{11} НЧ/мл. Стоит отметить, что в распределении по-прежнему присутствуют наночастицы с размерами от 20 до 60 нм, однако их доля в распределении оказывается приблизительно в 4 раза меньше, чем в изначальном распределении. При последующем облучении длительностью в 40 мин. наночастицы с размерами в 6-7 нм в распределении практически отсутствуют, но вместе с этим появляется новый максимум распределения, расположенный на 18 нм. При последующем облучении коллоидного раствора наночастиц золота максимум распределения наночастиц смещается в сторону больших размеров и находится на 19 нм. Концентрация наночастиц также уменьшается и достигает значения приблизительно 10^{10} НЧ/мл. При длительности облучения в 60 мин. наблюдается появление наночастиц с размерами в 30-40 нм.

Таким образом, при облучении коллоидного раствора наночастиц золота первоначально наблюдается интенсивная фрагментация наночастиц в течение первых 20 мин. облучения. При дальнейшем воздействии лазерного излучения в течение 40 мин. происходит обратный процесс агломерации мелких наночастиц золота в крупные агломераты, что также было подтверждено при анализе спектров поглощения коллоидных растворов наночастиц золота.

Также была изучена зависимость предельных значений концентраций наночастиц золота, при которых начинается интенсивная агломерация от размеров наночастиц, результаты исследований продемонстрированы на рис.2.4.5.

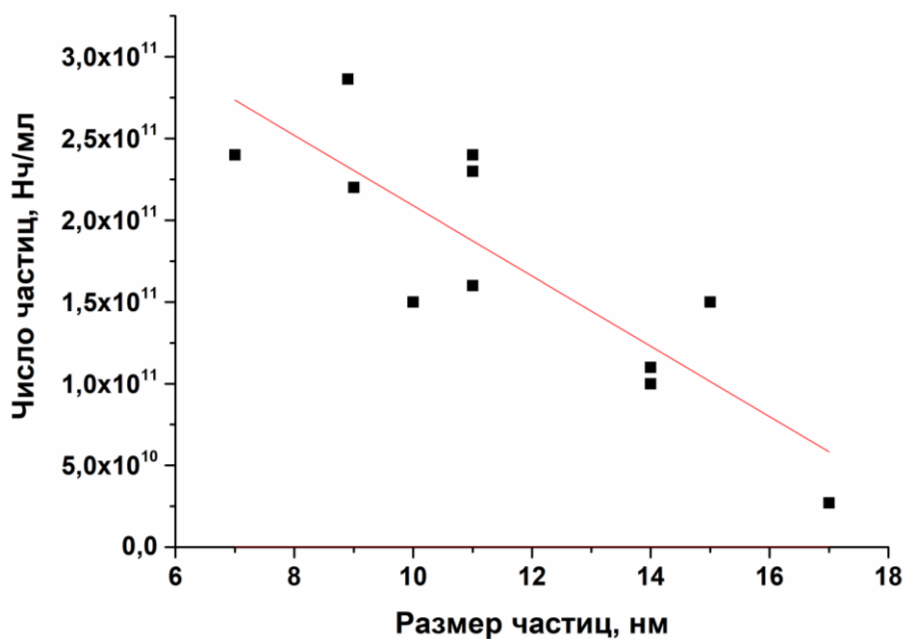


Рис.2.4.5. Эволюция распределения наночастиц Au по весу в зависимости от размера наночастиц при воздействии на коллоидный раствор лазерного излучения Nd:YAG лазера.

Показано, что критическая концентрация наночастиц золота находится в линейной

зависимости от средних размеров наночастиц золота. Таким образом, например, для наночастиц золота с размерами в 10 нм пороговое значение концентрации составляет приблизительно 1.5×10^{11} НЧ/мл. При концентрациях ниже критических значений коллоид находится в стабильном состоянии, т.е. не происходит резкого роста в числе крупных агрегатов. При превышении указанного значения концентрации в коллоиде начинают формироваться крупные частицы, распределение по размерам смещается в сторону больших размеров и число мелких частиц резко уменьшается.

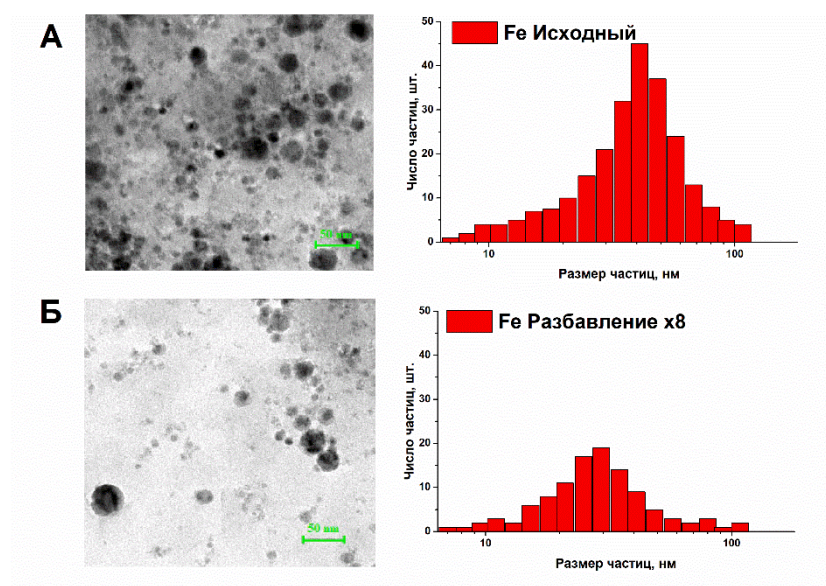


Рис.2.4.6. ТЕМ – изображения наночастиц железа и вычисленные по ним распределения наночастиц по размерам в: (А) изначальном коллоиде; (Б) разбавленном в 8 раз коллоиде;

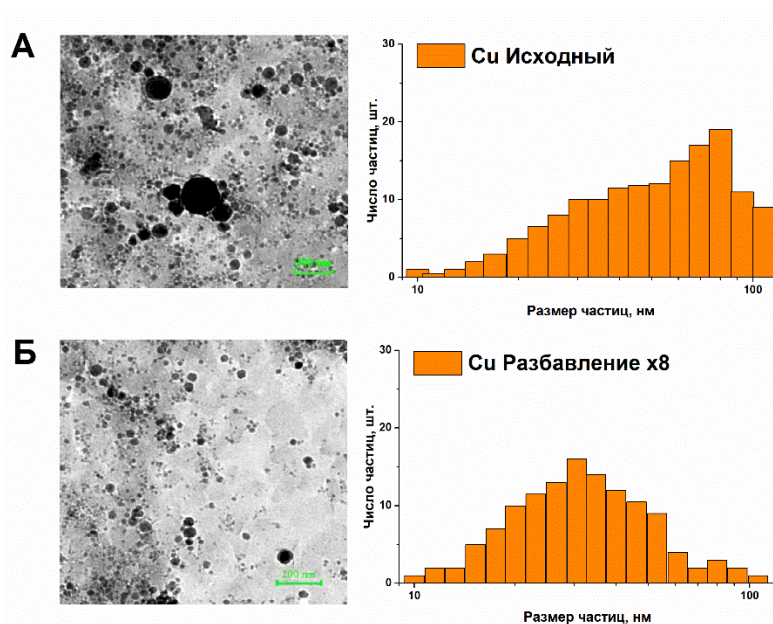


Рис.2.4.7. ТЕМ – изображения наночастиц железа и восстановленные по ним распределения наночастиц по размерам в: (А) изначальном коллоиде; (Б) разбавленном в 8 раз коллоиде;

На рис.2.4.6 и рис.2.4.7 показаны ПЭМ-изображения наночастиц железа и меди, а также

восстановленные по ТЕМ-изображениям наночастиц распределения по размеру. Для сравнения, приведены изображения наночастиц железа и меди в изначальном коллоиде и в разбавленном в 8 раз коллоиде. В обоих случаях наблюдается смещение максимума распределения в сторону меньших размеров при уменьшении концентрации наночастиц в коллоиде.

На рис. 2.4.8 и 2.4.9 представлены распределения наночастиц Fe, полученные с помощью дисковой центрифуги, по количеству штук и по весу, соответственно, в зависимости от размера наночастиц. На рис.2.4.8 показано, что изначальный коллоидный раствор наночастиц имеет наибольшее количество частиц с диаметром 43 нм. При разбавлении коллоидного раствора наночастиц, одновременно происходит постепенное уменьшение числа частиц и смещение максимумов распределений в сторону меньших размеров. При разбавлении в 32 раза максимум распределения смещается влево и находится в районе 33 нм.

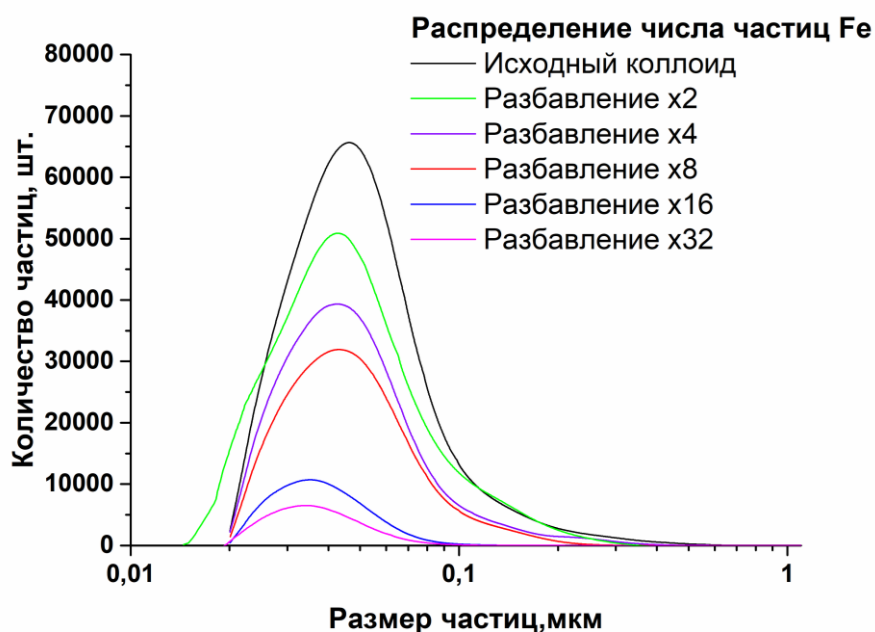


Рис.2.4.8. Распределение числа наночастиц Fe по размерам в зависимости от количества разбавлений изначального коллоида.

Аналогичная ситуация происходит и для распределений наночастиц Fe по весу. Изначальный максимум распределения, находящийся на 170 нм смещается в сторону меньших размеров и в результате разбавлений в 32 раза оказывается равен 52 нм, рис.2.4.9.

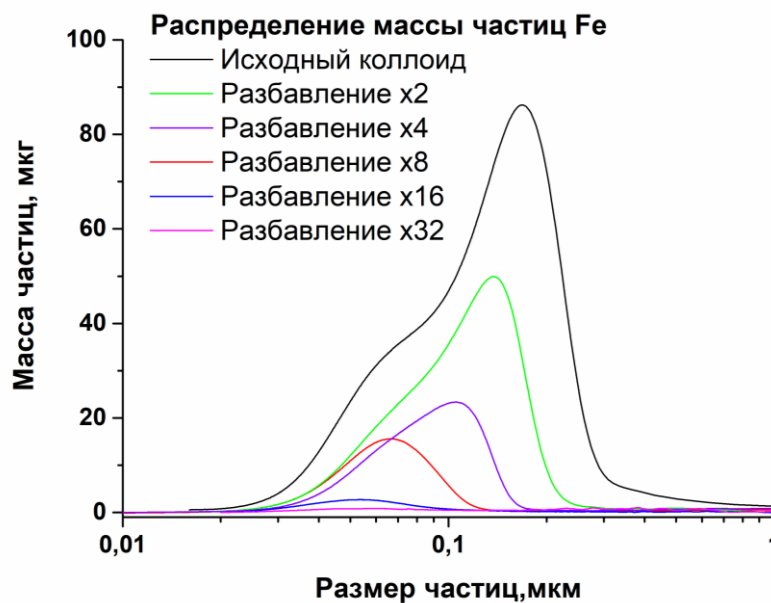


Рис.2.4.9. Распределение массы наночастиц Fe по размерам в зависимости от количества разбавлений изначального коллоида.

На рис. 2.4.10 и 2.4.11 продемонстрированы изменения в распределении наночастиц Si по числу частиц и по весу в зависимости от размеров при многократных разбавлениях. Как видно из рис. 5.10 при разбавлении изначального коллоидного раствора наночастиц Si вместе с уменьшением числа частиц происходит смещение максимума распределения. Положение максимума распределения по числу частиц в изначальном коллоиде соответствует размерам частиц около 120 нм. При последующих разбавлениях максимум распределения смещается в сторону меньших размеров и в разбавленном в 32 раза коллоиде находится на 32 нм.

В отличие от распределений, полученных для наночастиц Fe и характеризующихся монотонным уменьшением числа частиц, разбавленные в 16 и в 32 раза коллоиды наночастиц Si характеризуются ростом числа частиц, что можно связать с присутствием в коллоиде крупных агломератов, составленных частиц с размерами в 30 нм. При разбавлении и уменьшении концентрации наночастиц агломераты перестают быть устойчивыми и распадаются на более мелкие частицы, что в свою очередь дает вклад в распределение. Отсутствие мелких частиц в распределении наночастиц Fe может означать, что агломераты составлены из более мелких частиц с размерами менее 10 нм.

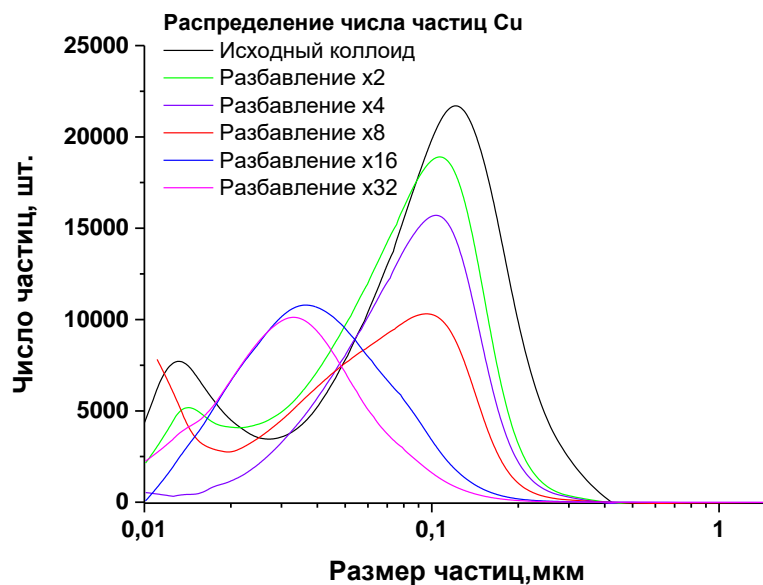


Рис.2.4.10. Распределение числа наночастиц Cu по размерам в зависимости от количества разбавлений изначального коллоида.

Как видно из рис. 2.4.11 для распределений наночастиц Cu по массе в зависимости от размеров сохраняется похожая тенденция к уменьшению массы частиц и смещению максимума. Изначальный коллоид наночастиц характеризуется максимумом распределения, расположенным на 200 нм. При разбавлении коллоида максимум смещается влево и располагается в районе 100 нм при разбавлении в 32 раза.

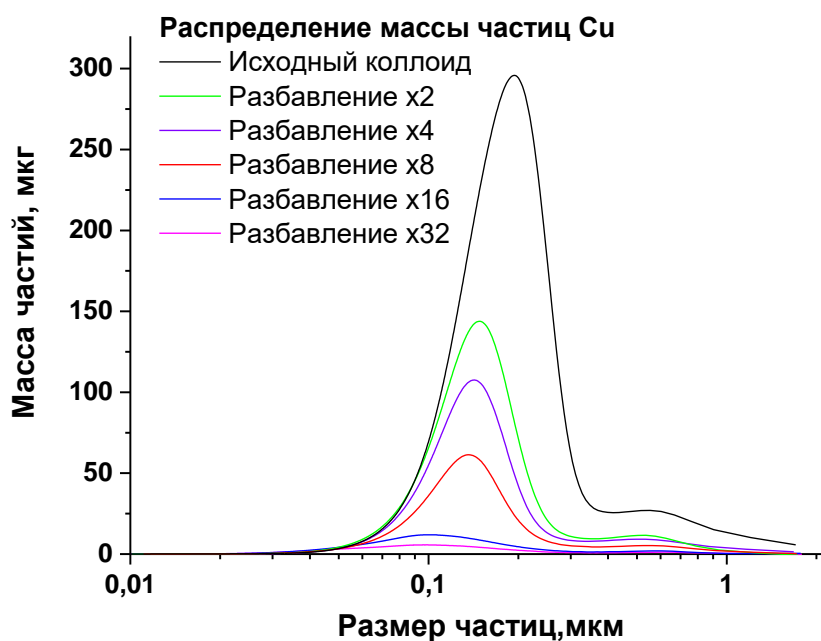


Рис.2.4.11. Распределение массы наночастиц Cu по размерам в зависимости от количества разбавлений изначального коллоида.

Таким образом, экспериментальные результаты свидетельствуют, что при уменьшении начальной концентрации частиц в коллоиде происходит смещение равновесного состояния в сторону уменьшения среднего размера наночастиц. На рис. 2.4.12 для наглядности приведены нормированные распределения числа частиц от размера для железа и меди. В дополнение на рис. 5.12 построены графики, показывающие зависимость среднего размера наночастиц в коллоиде в зависимости от числа разбавлений. Основной задачей на данном этапе исследования является нахождение вида зависимости среднего размера наночастиц в зависимости от концентрации.

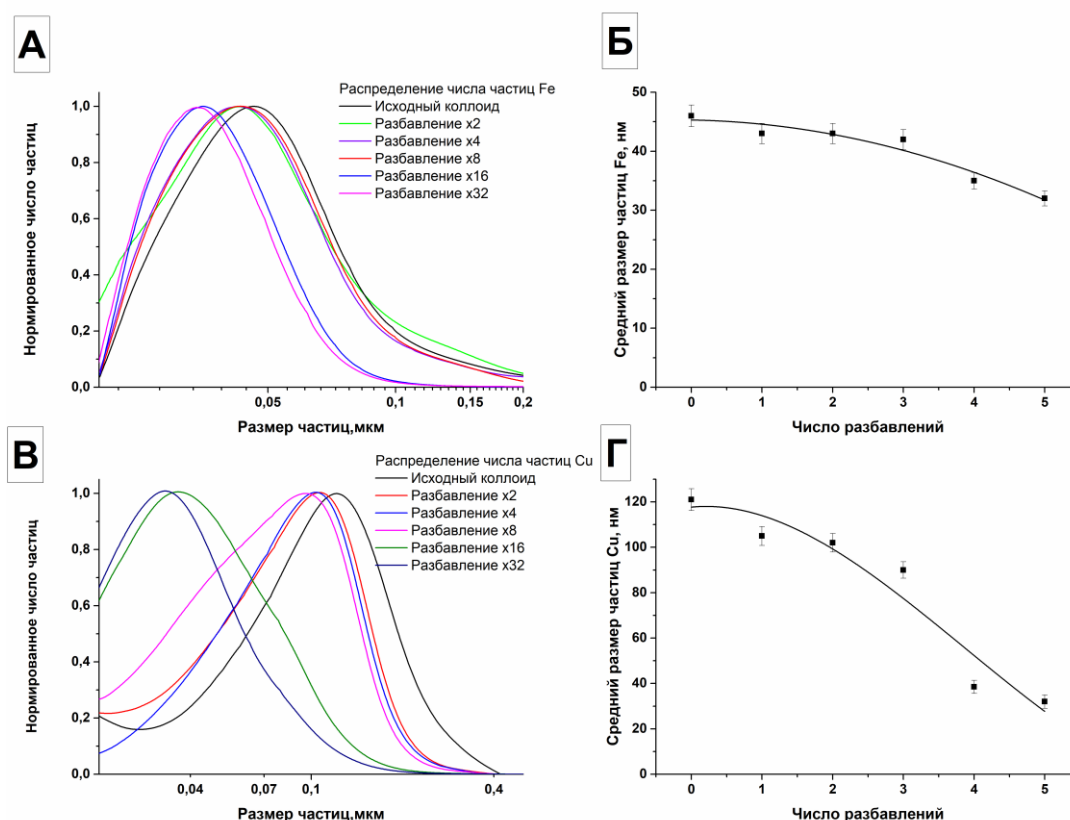


Рис.2.4.12. Нормированные распределения числа частиц по размеру и зависимость среднего размера частиц от числа разбавлений в случае: (А), (Б) наночастиц железа; (В), (Г) – наночастиц меди.

2.4.4 Обсуждение

Из полученных экспериментальных результатов (рис.2.4.3, рис.2.4.4) следует, что при облучении коллоидных растворов наночастиц золота в первое время происходит интенсивная фрагментация наночастиц золота и резкое увеличение концентрации наночастиц. Затем, при дальнейшем облучении, наблюдается уменьшение числа мелких частиц в коллоиде и образование агломератов наночастиц.

Из полученных экспериментальных результатов (рис.2.4.3, рис.2.4.4) следует, что при облучении коллоидных растворов наночастиц золота вначале наблюдается существенная

фрагментация золотых наночастиц, что приводит к интенсивному, скачкообразному увеличению их количества в объеме жидкости (концентрации). Если время лазерного воздействия превышает 20 минут, то в коллоиде регистрируется снижение количества наночастиц малого размера, также параллельно идет процесс образования агрегатов из наночастиц.

Процесс увеличения средних размеров золотых наночастиц, наблюдаемый в эксперименте, имеет следующее объяснение. Очевидно, что образование крупных агрегатов наночастиц золота происходит при соударениях наночастиц меньшего размера друг с другом. Скорость этого процесса должна быть пропорциональна концентрации наночастиц, при увеличении концентрация наночастиц увеличивается число соударений наночастиц друг с другом, что ведет к увеличению скорости генерации агрегатов наночастиц.

Наблюдаемый в эксперименте процесс образования более крупных наночастиц золота может быть объяснен исходя из следующих соображений. Очевидно, что образование крупных наночастиц золота происходит при соударениях мелких наночастиц друг с другом. Скорость этого процесса напрямую связана с величиной концентрации – чем больше концентрация наночастиц, тем число соударений наночастиц будет больше и, как результат, скорость образования агломератов наночастиц должна быть выше. В наблюдаемом случае концентрация наночастиц изменяется вследствие двух конкурирующих процессов – процесса лазерной фрагментации, приводящей к образованию мелких наночастиц путем разбивания крупных частиц и процесса объединения мелких частиц в агломераты. Очевидно также, что при некотором значении концентрации наночастиц в коллоиде оба этих процесса должны уравновешивать друг друга. В таком стационарном состоянии в распределении наночастиц должны присутствовать как наночастицы мелких размеров, так и крупные наночастицы. Однако в эксперименте не наблюдается такого стационарного распределения, что говорит о том, что, возможно, процессы фрагментации и агломерации наночастиц проходят по несколько иному сценарию. Здесь следует обратить внимание на то, что в эксперименте скорость агломерации наночастиц золота растет не постепенно, и похоже, что существует некоторая пороговая величина концентрации наночастиц, при достижении которой происходит резкий рост числа агломератов.

В работах [116,120] наблюдался похожий эффект образования крупных агломератов. Предполагается, что число соударений при достижении некоторой концентрации наночастиц дополнительно увеличивается под действием лазерного излучения благодаря вторичным силам Бьеркнесса в момент образования кавитационной области и формирования кавитационного пузыря. Таким образом объясняется образование крупных наночастиц золота

при длительных временах облучения. Также следует отметить, что процесс фрагментации наночастиц при длительном времени облучения становится менее интенсивным, так как в полученных распределениях присутствуют наночастицы тех же размеров, что и в изначальном коллоидном растворе. Возможно, подобный эффект может быть связан с особенностью формирования агломератов золотых наночастиц и тем фактом, что температура плавления золота уменьшается при уменьшении размеров наночастиц [215]. Таким образом, при соударении двух золотых наночастиц может происходить полное либо частичное сплавление.

Найдем, как изменяется распределение частиц во времени. Будем считать, что распределение наночастиц по размерам имеет логнормальный вид. Концентрация наночастиц как функция диаметра наночастиц d и времени t тогда будет описываться следующим образом:

$$n(d, t) = n_0 f(d, t) \quad (17)$$

$$f(d, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}d\sigma(t)} e^{-\frac{(\ln(d)-\mu(t))^2}{2\sigma(t)^2}} \quad (18)$$

Здесь n_0 – изначальная концентрация наночастиц в коллоиде. Также предполагается, что параметры распределения σ и μ зависят от времени.

Эволюция распределения наночастиц во времени описывается уравнением:

$$\frac{\partial}{\partial t} n(d, t) = \frac{\partial}{\partial t} n_0 f(d, t) \quad (19)$$

В стационарном состоянии, когда в коллоиде устанавливается равновесное распределение:

$$\frac{\partial}{\partial t} n(d, t) = 0 \quad (20)$$

Дифференцируя выражение для концентрации получим:

$$n_0 f(d, t) [A - B] = 0 \quad (21)$$

Множитель в скобках состоит из двух слагаемых, которые описывают процесс изменения количества частиц в коллоиде. Первое слагаемое отвечает за увеличение числа частиц, т.е. за распад и отделение частиц от агломератов. Второе слагаемое отвечает за уменьшение числа частиц, т.е. за агломерацию. В явном виде:

$$A = \frac{(\ln(d) - \mu(t))^2 \sigma'(t)}{\sigma^3(t)} + \frac{\mu'(t)}{\sigma^2(t)} (\ln(d) - \mu(t)) \quad (22)$$

$$B = \frac{\sigma'(t)}{\sigma(t)} \quad (23)$$

Приравнивая обе части друг к другу и учитывая вид распределения, где параметр $\mu(t)$ можно представить в виде $\ln(d_0(t))$, где $d_0(t)$ – средний размер частиц, получим:

$$\ln\left(\frac{d}{d_0}\right) \left[\ln\left(\frac{d}{d_0}\right) \frac{\sigma'(t)}{\sigma(t)} + \frac{d'_0}{d_0} \right] - \sigma'(t)\sigma(t) = 0 \quad (24)$$

Параметр $\sigma(t)$ в распределении варьирует полуширину распределения. Этот параметр можно интерпретировать как вероятность того, что частицы при столкновении образуют агломерат, либо вероятность отделения частицы от агломерата. Представим зависимость этого параметра от времени как:

$$\sigma(t) = C(n)e^{-Dt} \quad (25)$$

Здесь предполагается, что $C(n)$ и D константы, не зависящие от времени, а также что константа $C(n)$ пропорциональна концентрации частиц. Для простоты предположим, что $C \sim n$.

Найдем из (24) как зависит средний размер d_0 от времени:

$$d_0(t) = de^{\frac{-e^{-2Dt}R(C,D,t)}{D^2-1}} \quad (26)$$

$$R(C, D, t) = \sqrt{\exp(2Dt)(C^2D^2 - C^2D^4) + \exp\left(2Dt + \frac{2(D^2 - 1)\left(Dt - \frac{D^2 \ln(CD)}{1 - D^2}\right)}{D^2}\right)(D^2 - 1)} \quad (27)$$

На рис. 2.4.13 изображено, как зависит средний размер частиц от времени, согласно уравнению (26). Из рисунка видно, что средний размер агломератов в коллоиде начинает резко увеличиваться при увеличении параметра C , пропорционального концентрации частиц.

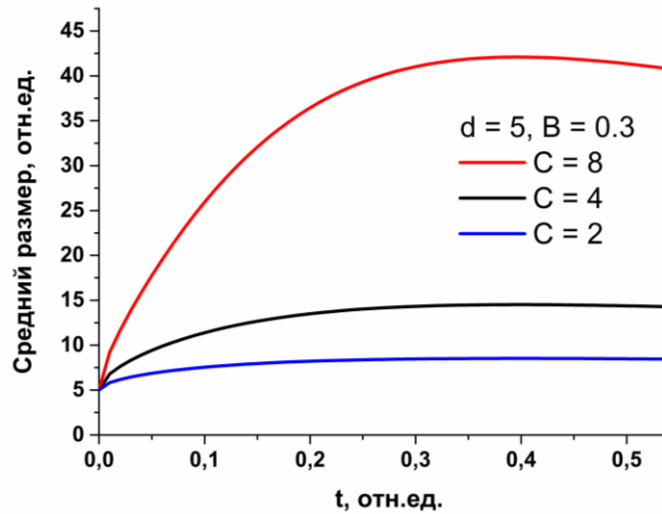


Рис.2.4.13. Изменение среднего размера частиц в зависимости от времени. Приведены данные для нескольких значений параметра C , пропорционального концентрации частиц.

Зная выражение для $d_0(t)$ можно проследить каким образом изменяется вид распределения с течением времени и изменением величины концентрации. На рис. 2.4.14 показано, как изменяется распределение частиц при изменении концентрации частиц. Начальный размер частиц $d = 1$ отн. ед. Уменьшение концентрации N и параметра C в два раза приводит к изменению среднего размера агломератов в коллоиде, что в свою очередь приводит к сдвигу распределения в сторону меньших размеров. При построении распределений на рис. 2.4.14 учитывался максимальный размер агломератов.

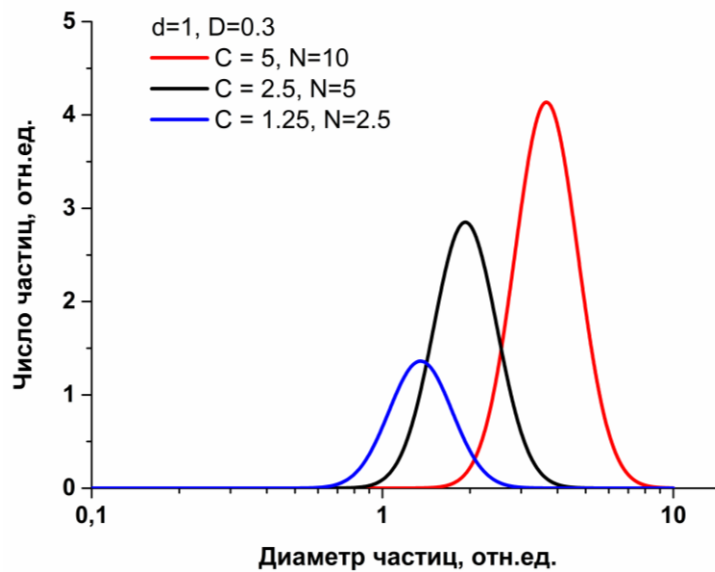


Рис.2.4.14. Изменение распределения частиц по размерам при изменении параметров, соответствующих изменению концентрации частиц.

2.6 Заключение к главе 2

Подводя итог, на основании результатов исследований, описанных в данной главе, можно сформулировать несколько выводов относительно процесса лазерного пробоя в водных коллоидах наночастиц различных концентраций:

1. Концентрация наночастиц определяет, насколько «интенсивно» будет происходить лазерный пробой. Интенсивность свечения плазмы, акустических сигналов и скорость диссоциации молекул воды наблюдается при концентрации 10^9 - 10^{10} НЧ/мл. При меньших и более высоких концентрациях наночастиц интенсивность процессов, сопровождающих оптический пробой, значительно снижается.

2. При длительном облучении водных коллоидов наночастиц наблюдается тенденция к монотонному изменению основных физико-химических характеристик: светимости плазмы, акустических сигналов и скорости диссоциации молекул воды. Эти физико-химические характеристики могут изменяться в диапазоне от 1% до 3% на 1000 лазерных импульсов и, скорее всего, связаны с фрагментацией частиц.

3. Интенсивность свечения плазмы, образующейся при оптическом пробое водного коллоида, содержащего наночастицы, пропорциональна скорости генерации пероксида водорода и гидроксильных радикалов.

4. Интенсивность акустических сигналов при оптическом пробое водного коллоида, содержащего наночастицы, пропорциональна скорости образования газообразных продуктов при оптическом пробое.

5. Облучение водного коллоидного раствора наночастиц с концентрацией 10^{10} НЧ/мл лазерными импульсами с энергией 600 мДж и длительностью 10 нс приводит к оптическому пробое, в результате которого в среде распространяются ударные волны, давление на фронте ударной волны - 10 МПа, светимость плазменной вспышки достигает 300 кД/см^2 .

6. Режим, при котором наблюдается появление второго максимума в исследуемых в данной работе значениях скоростей генерации, акустики и люминесценции, скорее всего, может быть связан с формой образования плазмы, генерируемой лазерным импульсом.

Экспериментально показано влияние концентрации наночастиц на форму акустических спектров. На малых концентрациях наночастиц ($n=10^3$ НЧ/мл – 10^8 НЧ/мл) акустические сигналы кавитации и коллапса оказываются хорошо коррелируют друг с другом. Достаточно сильный разброс в значениях амплитуд и площадей при изменении концентраций в этом диапазоне обусловлен вероятностным характером пробоя. При высоких концентрациях примесей ($n=10^9$ НЧ/мл – 10^{13} НЧ/мл) кавитирующие сигналы характеризуются увеличенной интенсивностью, предположительно, из-за увеличения вероятности пробоя и способности

нескольких пробоев объединятся в более крупные. Время жизни кавитирующих пузырей монотонно растет при увеличении амплитуды кавитации. Однако на высоких концентрациях кавитационные пузыри находятся в неравновесной среде, в результате чего их время жизни уменьшается с ростом концентрации.

Следует отметить, что полученные фундаментальные результаты позволяют получать новые данные о процессах, происходящих при оптическом пробое среды на отдельных наночастицах и других нанообъектах [209,216,217]. Полученные данные могут в будущем лечь в основу нового акустического метода экспресс-оценки концентрации наночастиц в коллоиде. Кроме того, предполагается, что в будущем проведенное акустическое исследование позволит быстро и точно исследовать процессы, происходящие при оптическом пробое в жидкостях.

Продемонстрирован процесс развития плазмы оптического пробоя при облучении водных коллоидов наночастиц. Исследовано, что характерные для вспышек плазмы максимальные размеры составляют примерно 30-35 мкм. За времена порядка 3-4 нс плазма пробоя достигает максимальной интенсивности. Скорость движения границы раздела жидкость-газ или скорость стенки кавитационной полости в момент пробоя имеет предельное значение в 15000 м/с. Большая часть оптических пробоев через примерно 3-4 нс с момента образования плазмы характеризуется скоростью движения границы раздела в 11000 м/с. Установлено, что максимальный размер вспышек плазмы оказывается ограничен «снизу» величиной в 26 мкм, что предположительно связано с параметрами лазерного излучения.

Экспериментально показано, что при облучении коллоидных растворов наночастиц оптический пробой может происходить, как на индивидуальных наночастицах, так и на двух близко расположенных наночастицах. Образующиеся в процессе пробоя кавитационные области, заполненные плазмой, могут удаляться друг от друга на расстояния порядка 30-40 мкм, при этом максимальная относительная скорость движения пузырей при разлете может достигать 6000 м/с. Движение плазменных кавитационных полостей начинает происходить в момент достижения максимальной интенсивности свечения плазмы (примерно спустя 3-4 нс после начала процесса) под воздействием ударной волны

Исследована динамика распределения наночастиц золота в коллоидном растворе при воздействии на коллоид лазерного излучения. Экспериментально показан процесс эволюции распределения наночастиц золота по размерам при длительном воздействии лазерного излучения на коллоидный раствор. Установлено, что при воздействии лазерного излучения первоначально происходит уменьшение средних размеров наночастиц золота, наблюдается сдвиг распределения в сторону меньших размеров одновременно с увеличением числа

наночастиц. В последующие моменты облучения коллоида наночастиц золота происходит агрегация наночастиц – распределение сдвигается в сторону больших размеров, число частиц снова уменьшается. Наиболее вероятным объяснением подобного эффекта является процесс нагрева и частичного сплаивания наночастиц золота.

Также была исследована динамика изменения распределения наночастиц железа и меди в зависимости от концентрации наночастиц в коллоидном растворе. Экспериментально показана эволюция распределения наночастиц по размерам при многократном разбавлении. Установлено, что при уменьшении концентрации наночастиц происходит уменьшение размеров устойчивых агрегатов и, следовательно, сдвиг изначального распределения в сторону меньших размеров. Построена математическая модель, описывающая изменение функции распределения при изменении величины концентрации наночастиц.

Глава 3. Влияние материала наночастиц и их размера на лазерно-индуцированный пробой коллоидов наночастиц

3.1 Введение к главе 3

В предыдущей главе было показано, что интенсивность процессов, происходящих при оптическом пробое жидкостей существенно изменяется при добавлении в жидкость различных концентраций наночастиц. Однако вопрос о влиянии других характеристик наночастиц, таких как их размер и материал не были затронуты.

На данный момент известно, что скорость генерации H_2 и O_2 при оптическом пробое жидкости содержащей наночастицы различных металлов существенно различается. Например, при оптическом пробое в присутствии в воде наночастиц золота скорость генерации молекулярного водорода составляет примерно 40 мкг/мин [123], скорость генерации молекулярного водорода в присутствии наночастиц бериллия и железа составляют примерно 80 мкг/мин и 65 мкг/мин при одинаковой концентрации наночастиц [218]. Также было показано, что при абляции массивных мишеней из разных металлов скорость образования пероксида водорода, молекулярного водорода или молекулярного кислорода существенно различается [158]. Предполагается, что скорость генерации продуктов распада воды непосредственно связана с окислительно-восстановительным потенциалом материала массивных мишеней. Можно предположить, что влияние материала наночастиц на процессы генерации продуктов распада воды также может быть связано с окислительно-восстановительным потенциалом, однако, наночастицы в отличие от металлов часто имеют на поверхности оксидный слой [219]. Такой слой может встречаться даже на золоте [220] и других инертных материалах [221]. Поверхностный оксидный слой наночастицы не позволяет с необходимой точностью оценить ее окислительно-восстановительный потенциал, хотя исследования в этой области интенсивно ведутся [222]. К настоящему моменту недостаточно информации о влиянии материала наночастиц на процессы сопровождающие лазерный пробой в коллоидных системах. В связи с этим одной из задач данной главы является выявление и характеристика влияния материала наночастиц на процессы, сопровождающие лазерный пробой в коллоидных системах.

Другой не менее важной задачей, описываемой в этой главе будет экспериментальное исследование влияния размеров наночастиц в коллоиде на химические процессы диссоциации молекул растворителя. В литературном обзоре настоящей работы уже упоминалось, что коэффициент экстинкции наночастиц согласно теории Ми зависит от размера наночастиц. С этой точки зрения, будет ожидаемо, что физические процессы при

пробое коллоидов частиц, начиная стадией поглощения частицей лазерного излучения и зарождения плазмы будут отличаться. Однако, в литературе на настоящий момент этот вопрос освещен крайне недостаточно, какие-либо данных касательно влияния различных размеров наночастиц в коллоиде на физико-химические процессы при пробое не хватает для понимания сути явления и вывода однозначных зависимостей.

Поскольку ранее было установлено, что на скорость генерации продуктов распада воды существенным образом влияет концентрации наночастиц в коллоиде, в настоящей главе будет использоваться одинаковая концентрация наночастиц для всех экспериментальных групп.

В этой главе будет описано исследование влияния материала и размеров наночастиц на генерацию гидроксильных радикалов и пероксида водорода являющихся первичными продуктами при диссоциации воды, индуцированной оптическим пробоем.

3.2 Техника эксперимента

В экспериментах по изучению влияния наночастиц различных металлов на физико-химические процессы при пробое использовались следующие материалы: Au, Zr, Mo, Fe, Ni. Наночастицы металлов, используемых в экспериментах, были получены с помощью лазерной абляции в жидкости [223,224]. Распределение по размерам и концентрацию наночастиц в полученных коллоидах определяли с помощью дисковой центрифуги CPS.

Схематическое изображение экспериментальной установки по исследованию процессов, происходящих при оптическом пробое коллоидов наночастиц, представлено на рис.3.1. В качестве источника лазерного излучения использован Nd:YAG лазер ($\lambda=1064$ нм, $\tau = 10$ нс, частотой $\nu = 10$ кГц, $\epsilon = 1,25$ мДж). Излучение при помощи сканаторной системы и F-Theta объектива фокусировалось внутри кюветы и перемещалось вдоль фиксированного направления. Внутри кюветы вмонтированы амперометрические датчики молекулярного кислорода и водорода, соединенные с портативными анализаторами. Экспериментальная кювета заполнялась деионизированной водой в количестве 20 мл. Затем в кювету добавлялись наночастицы определенного металла до конечной концентрации $n = 10^{10}$ НЧ/мл. Во время облучения коллоидного раствора наночастиц регистрировалась концентрация молекулярного водорода и молекулярного кислорода, растворенных в водном коллоиде наночастиц.

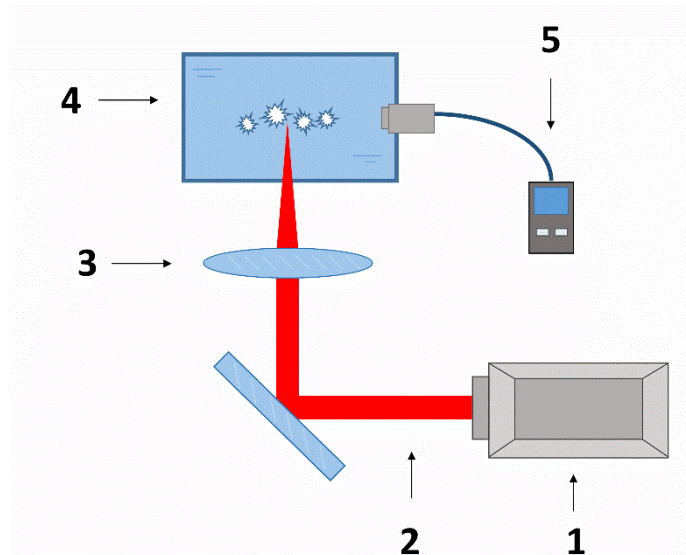


Рис.3.1. Схема экспериментальной установки. 1 – Nd:YAG лазер (характеристики излучения: $\lambda = 1064$ нм, $\tau = 100$ нс, $\nu = 10$ кГц), 2 – Лазерное излучение, 3 – Моторизованная система отражающих зеркал и линз, 4 – Кювета с водным коллоидом наночастиц, 5 – Портативный анализатор кислорода и водорода

Регистрация пероксида водорода производилась непосредственно после воздействия лазерного излучения. Около 1 мл коллоидного раствора отбирали из экспериментальной кюветы. Концентрация пероксида водорода определялась при помощи хемилюминесцентных методик. Для измерения люминесцентного сигнала использовался люминометр Биотокс-7А USE (ultra-sensitive edition). Все экспериментальные подробности описаны ранее [225].

Измерение концентрации короткоживущих гидроксильных радикалов осуществляли с помощью флуоресцентного зонда кумарин-3-карбоновой кислоты (ССА). При взаимодействии молекул гидроксильных радикалов с молекулами кумарин-3-карбоновой кислоты образуется 7-ОН-кумарин-3-карбоновая кислота обладающая интенсивной флуоресценцией ($\lambda_{\text{ex}} = 410$ нм, $\lambda_{\text{em}} = 475$ нм). Измерение флуоресцентного отклика производилось на высокочувствительном лазере спектрофлуориметре. Все экспериментальные подробности описаны ранее [226].

Исследование влияния размеров наночастиц на физико-химические процессы при пробое проводились при использовании двух типов наночастиц – меди и железа. Металлические наночастицы были получены с помощью лазерной абляции в жидкости. Схема экспериментальной установки по генерации наночастиц методом лазерной абляции изображена на рис.3.2А. При абляции использовался Nd:YAG лазер ($\lambda = 1064$ нм, $\tau = 200$ нс, $f = 20$ кГц, $P = 20$ Вт, $E_p = 1$ мДж). В качестве рабочей жидкости использовалась деионизованная вода в количестве 10 мл. Металлическая мишень из соответствующего материала (железо (99,96%), медь (99,95%)) погружалась в жидкость, так чтобы слой

жидкости над поверхностью мишени составлял 1 мм. Времена воздействия излучения составляли примерно 10 минут. Изменение размеров полученных наночастиц производилось при помощи повторного облучения коллоида в отсутствие металлической мишени, рис. 3.2Б Облучение производилось с параметрами, использовавшимися при абляции, времена облучения составляли 5, 10 и 15 минут для отдельных коллоидов железа и меди.

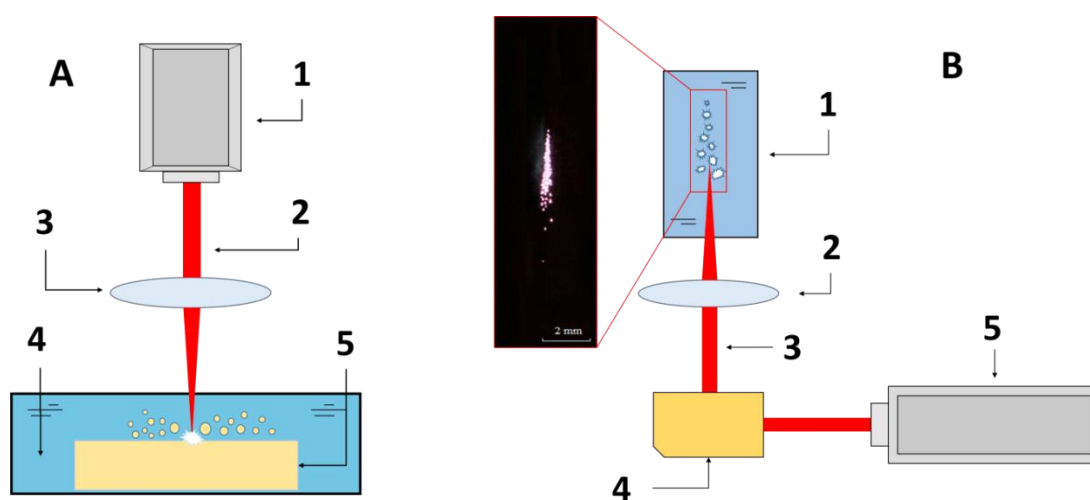


Рис. 3.2. (А) Схема экспериментальной установки по генерации наночастиц методом лазерной абляции металлической мишени в жидкости: 1 - Nd:YAG лазер $\lambda = 1064$ нм; 2 - Лазерное излучение; 3 - Фокусирующая линза; 4 - Рабочая жидкость; 5 - Металлическая мишень. (Б) Схема экспериментальной установки по исследованию скорости генерации гидроксильных радикалов при облучении водных коллоидов наночастиц: 1 - Кювета с водой; 2 - Фокусирующая линза; 3 - Лазерное излучение; 4 – Система отражающих зеркал; 5 - Nd:YAG лазер, $\lambda = 1064$ нм, $\tau = 10$ нс, $\nu = 10$ Гц.

3.3 Результаты

На рис.3.3А показана зависимость изменения концентрации молекулярного кислорода от времени облучения коллоидных растворов наночастиц Au, Zr, Mo, Fe и Ni. Как видно из приведенного рисунка, концентрация молекулярного кислорода в кювете в течение нескольких первых минут не претерпевает каких-либо изменений. После наступления равновесия между смесью атмосферных газов (N_2+O_2) и образующихся (H_2+O_2), концентрация молекулярного кислорода в коллоиде начинает монотонно увеличиваться со временем облучения. Для вычисления скорости образования молекулярного кислорода использовали значение наклона прямой линии. Аппроксимирующей участок в промежутке от 10 до 15 минут, что соответствует максимальному наклону т.е. максимальной скорости генерации молекулярного кислорода, рис.3.4Г.

Исследована зависимость изменения концентрации молекулярного водорода от

длительности облучения коллоидов наночастиц Au, Zr, Mo, Fe и Ni, рис. 3.3Б. Представленные зависимости характеризуются нелинейными кривыми с монотонным ростом концентрации на протяжении всего времени облучения. Скорость генерации молекулярного водорода определялась из наклона прямой линии, аппроксимирующей участок экспериментальной кривой в промежутке от 10 до 20 минут. Как видно из рис.3.4В скорость генерации молекулярного водорода максимальна при использовании наночастиц никеля, минимальна при использовании наночастиц золота.

На рис. 3.3В приведена зависимость изменения концентрации перекиси водорода от времени облучения коллоида. Как видно из приведенного рисунка, зависимость концентрации перекиси водорода от времени имеет линейный вид. Зависимости, соответствующие различным материалам наночастиц характеризуются различной скоростью генерации перекиси водорода. На рис.3.4.А показано, что наибольшая скорость генерации перекиси водорода наблюдается при облучении коллоидных растворов наночастиц никеля. Наименьшая скорости генерации перекиси водорода наблюдается при облучении наночастиц Au.

На рис. 3.3Г приведена зависимость изменения концентрации гидроксильных радикалов от времени облучения коллоида. Приведенные зависимости аппроксимируются прямыми с различным наклоном, соответствующим определенному материалу наночастиц. Так же, как и в случае с пероксидом водорода, наибольшая скорость генерации гидроксильных радикалов наблюдается при облучении наночастиц никеля, наименьшая – наночастиц золота.

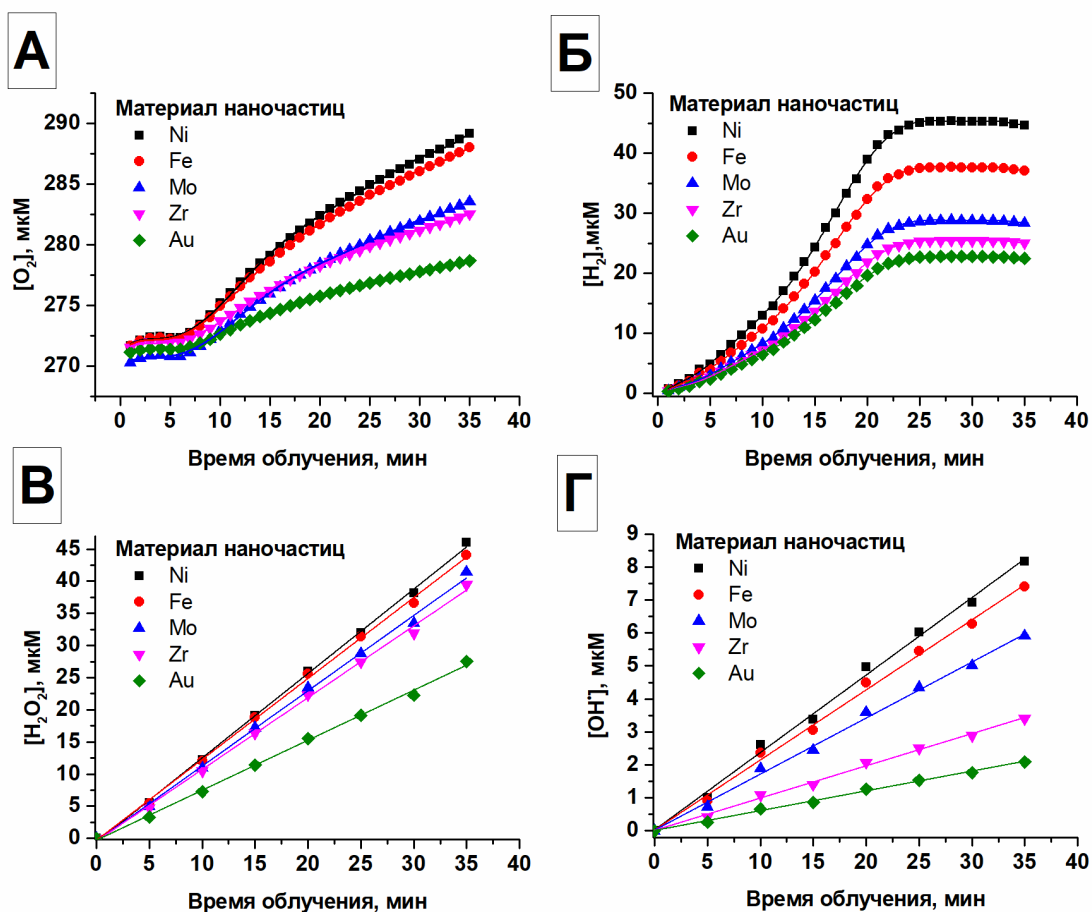


Рис.3.3 Зависимость изменения концентрации: (А) молекулярного кислорода, (Б) молекулярного водорода, (В) пероксида водорода, (Г) гидроксильных радикалов в кювете от времени облучения коллоидного раствора наночастиц.

На рис.3.4 представлены значения скоростей генерации различных продуктов распада воды в зависимости от используемого материала наночастиц. Как видно из рис.3.4 присутствие различных наночастиц в коллоиде приводит к различным скоростям генерации всех продуктов. Очевидно, что это связано с ростом вероятности пробоя и, как следствие, числа пробоев в кювете. Наибольшие скорости образования всех регистрируемых продуктов распада воды наблюдаются при использовании коллоидных растворов, содержащих наночастицы никеля, наименьшие при использовании наночастиц золота. Интересно, но при использовании всех наночастиц суммарное уравнение распада воды имеет вид близкий к следующему: $6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$. Это значит, что материал наночастиц не вносит существенного вклада в общий баланс уравнения. Другими словами, материал наночастиц в существенной мере не участвует в химических превращениях, наблюдаемых в кювете. Под действием металлов наиболее часто наблюдается реакция Фентона (реакция распада пероксида водорода): $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Me} \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} + \text{Me}^+$ [227]. В отдельной серии экспериментов проверялось влияние полученных наночастиц. К раствору пероксида водорода 100 мкМ

добавляли наночастицы до конечной концентрации 10^{10} НЧ/мл и оставляли на 30 мин при 20°C . Показано, что все используемые наночастицы не оказывали существенного влияния на концентрацию пероксида водорода. Наибольший распад пероксида водорода (около 10%) зарегистрирован в коллоидных растворах наночастиц железа и никеля. Принципиально данный результат является предсказуемым, так как в молярном соотношении ионов металлов в коллоиде было гораздо меньше, чем молекул пероксида водорода.

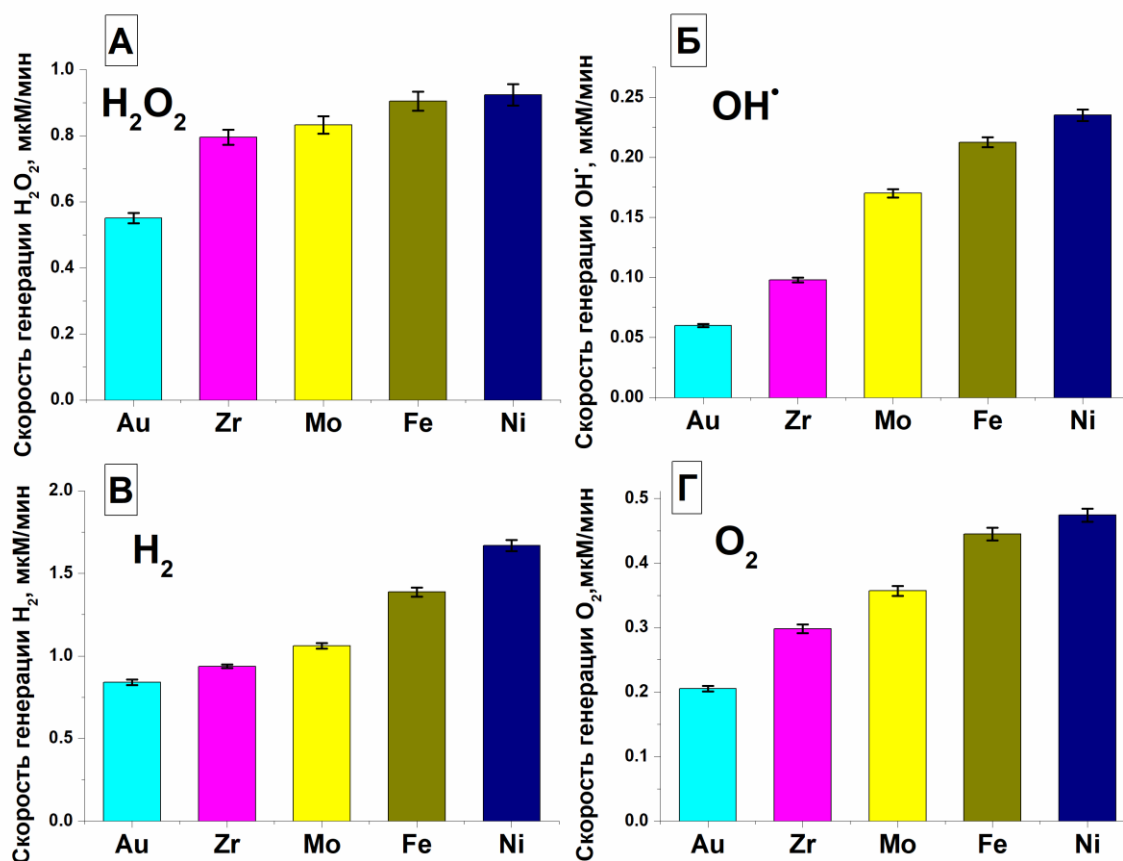


Рис.3.4. Влияние материала наночастиц на процессы генерации. (А) - скорость генерация перекиси водорода, (Б) - Скорость генерации гидроксильных радикалов, (B) - скорость генерации молекулярного водорода, (Г) - скорость генерации молекулярного кислорода.

Чтобы проверить предположение влияния размера наночастиц на скорость образования гидроксильных радикалов, с помощью лазерной абляции в воде получены наночастицы меди и железа, имеющие различные распределения по размерам. Варьирование размеров наночастиц достигалось при помощи дополнительной фрагментации частиц или абляции при различных параметрах лазерного излучения. На рисунке 3.5 показано, что полученные наночастицы имеют сферическую форму и являются преимущественно металлическими, окислы содержит только внешняя оболочка.

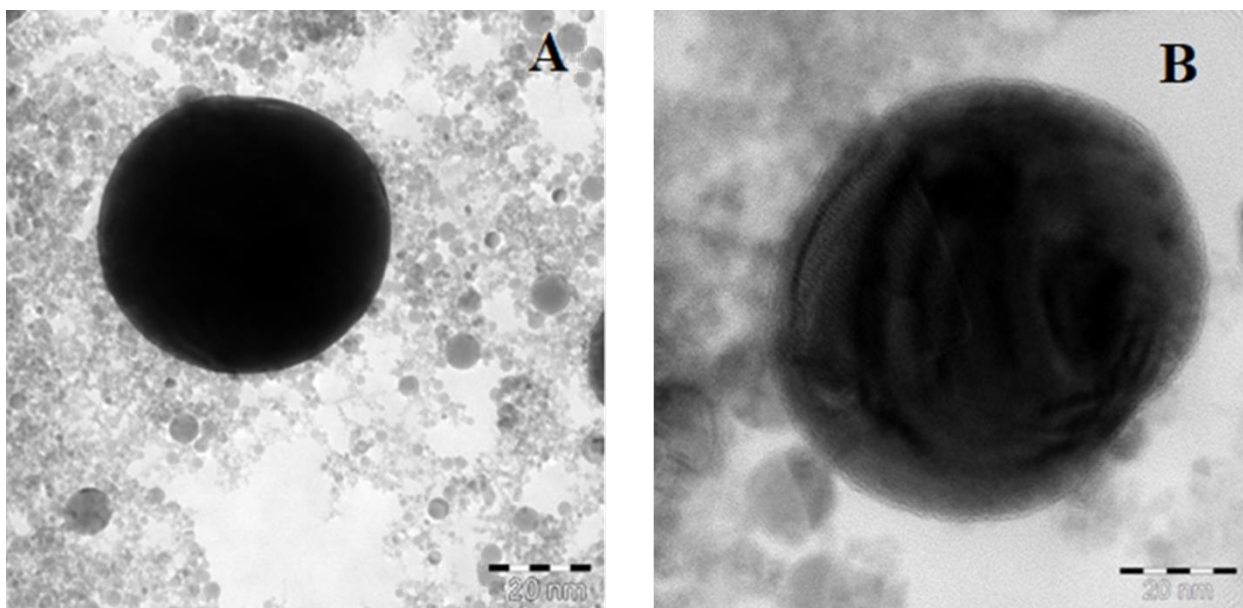


Рис. 3.5. Фотографии наночастиц Fe (А) и Cu (Б). Снимки получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Размер масштабной метки – 20 нм.

Распределения наночастиц Fe и Cu по размерам представлены на рисунке 3.6. Показано, что все полученные фракции наночастиц являются монодисперсными.

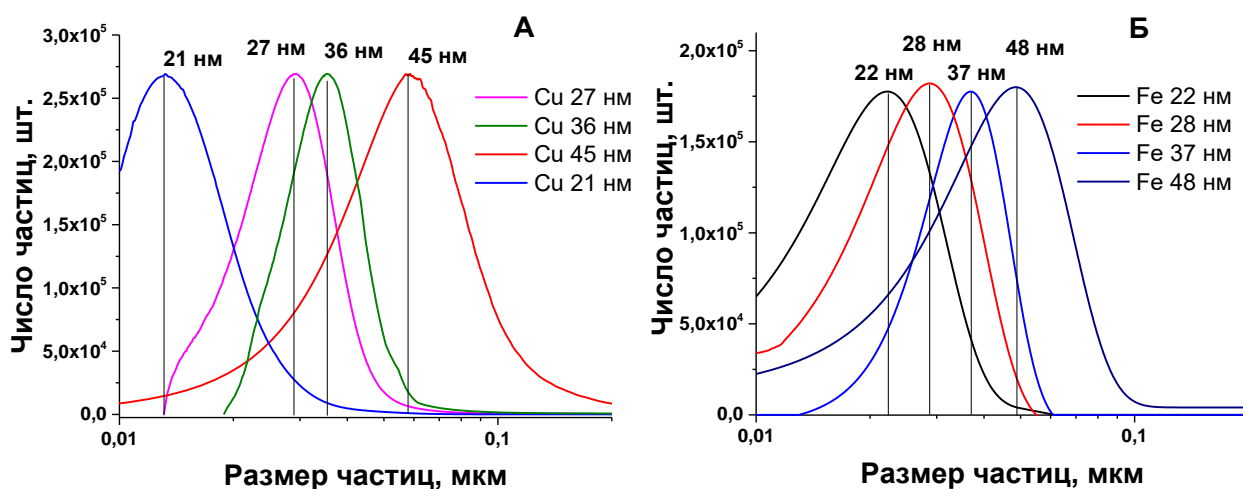


Рис. 3.6. Нормированные распределения (А) наночастиц Cu и (Б) наночастиц Fe, полученных при абляции металлической мишени в жидкости, по их количеству в зависимости от диаметра наночастиц. Максимумы распределения по размерам отмечены вертикальными линиями.

Влияние концентрации и размера наночастиц на генерацию гидроксильных радикалов под действием плазмы лазерного пробоя представлено на рис. 3.7. Для полученных зависимостей, характерно наличие экстремума, соответствующего концентрации наночастиц порядка 10^{10} НЧ/мл. Увеличение скорости генерации гидроксильных радикалов при увеличении концентрации частиц с 10^6 НЧ/мл до 10^{10} НЧ/мл объясняется увеличивающейся вероятностью лазерного пробоя. При увеличении концентрации наночастиц на пути следования лазерного импульса растет число пробоев среды, которые являются центрами

диссоциации, что приводит к увеличению скорости образования гидроксильных радикалов. При дальнейшем увеличении числа частиц (более 10^{10} НЧ/мл) происходит рассеивание и дефокусировка лазерного пучка. При значительно больших концентрациях наночастиц (более 10^{11} НЧ/мл) видимое ранее свечение плазмы оптического пробоя почти исчезает, скорость генерации гидроксильных радикалов резко уменьшается.

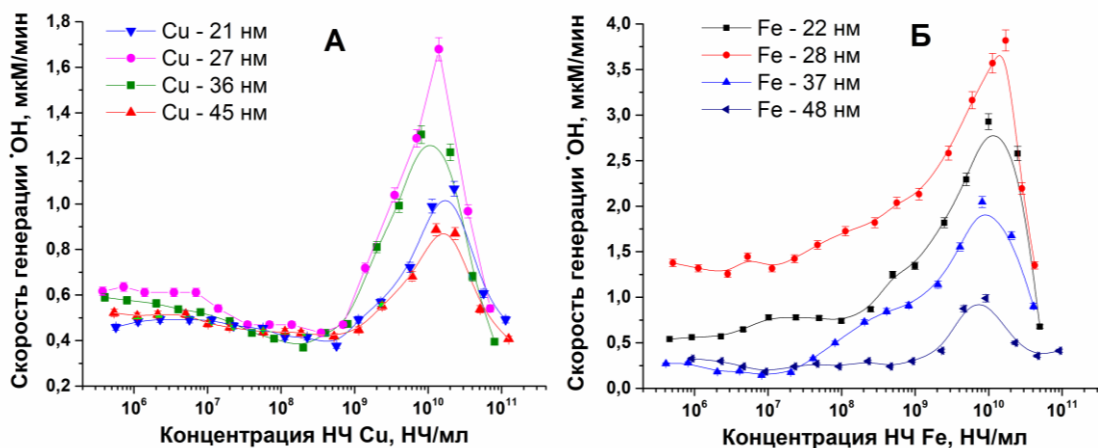


Рис. 3.7. Влияние концентрации и размера (А) наночастиц Cu и (Б) наночастиц железа на генерацию гидроксильных радикалов под действием плазмы лазерного пробоя. Источник излучения - Nd:YAG лазер, $\lambda = 1064$ нм, $\tau = 10$ нс, $\nu = 10$ Гц, $E_p = 650$ мДж, $J = 65$ Дж/см².

Влияние размера наночастиц железа и меди на максимальную скорость генерации гидроксильных радикалов под действием плазмы лазерного пробоя представлено на рис. 3.8А. Максимальные скорости генерации гидроксильного радикала вычислены на основе ранее представленных данных на рис. 3.7А,Б.

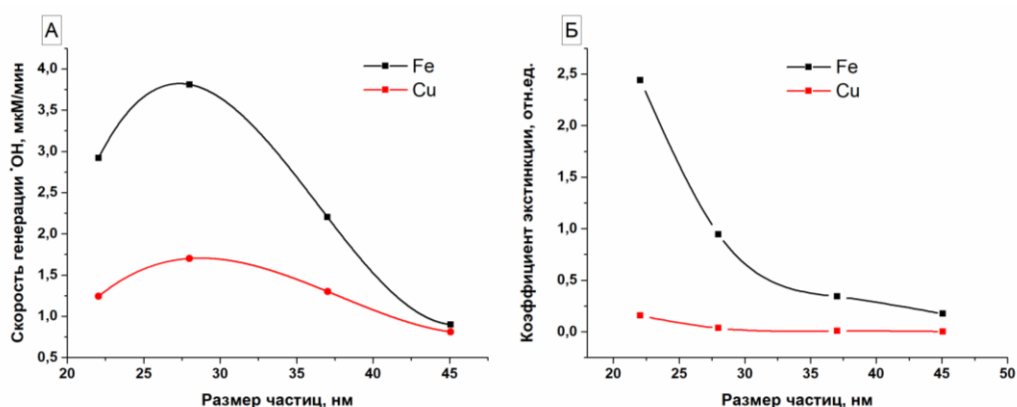


Рис. 3.8. (А) Влияние размера наночастиц железа и меди на максимальную скорость генерации гидроксильных радикалов под действием плазмы лазерного пробоя. Концентрация наночастиц 10^{10} НЧ/мл. Источник излучения - Nd:YAG лазер, $\lambda = 1064$ нм, $\tau = 10$ нс, $\nu = 10$ Гц, $E_p = 650$ мДж, $J = 65$ Дж/см². (Б) Зависимость коэффициента экстинкции наночастиц от их размера, полученная при помощи теории Ми.

Показано, что максимальная скорость генерации гидроксильных радикалов наблюдается при использовании наночастиц со средним диаметром приблизительно 30 нм. Данное утверждение справедливо, как для наночастиц меди, так и наночастиц железа. Также показано, что скорость генерации гидроксильных радикалов при использовании наночастиц железа примерно в три раза больше, чем при использовании наночастиц меди. Вероятно скорость процессов, происходящих при оптическом пробое среды, зависит от характеристик материала наночастиц, таких как, диэлектрическая проницаемость или коэффициент экстинкции.

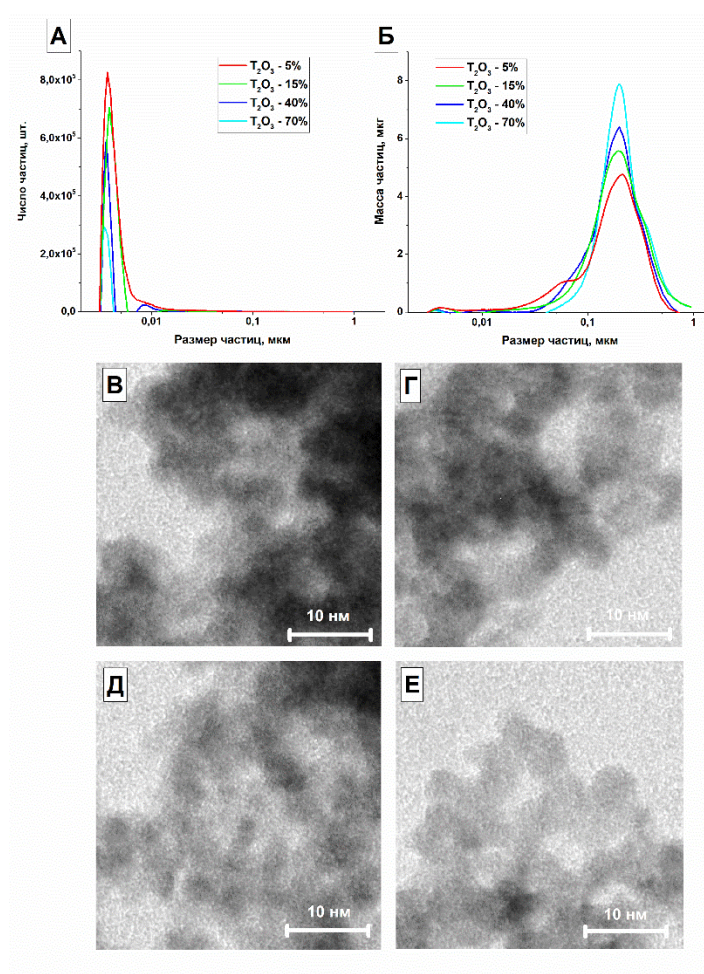


Рис.3.9. (А) Распределение числа наночастиц Tb в зависимости от размера и (Б) распределение веса наночастиц Tb в зависимости от размера. ТЕМ-изображения наночастиц Tb полученных при лазерной абляции в (В) изобутаноле, (Г) изопропанол, (Д) этаноле и (Е) воде MQ.

Дополнительно было исследовано, каким образом окисленные наночастицы влияют на оптический пробой в коллоидных растворах. С этой целью при помощи техники лазерной абляции в различных жидких средах (MQ-вода, этанол, изопропанол, изобутанол) были получены водные коллоидные растворы наночастиц Tb содержащих различное количество окисленных атомов тербия, рис.3.9.

Показано, что генерация наночастиц в изобутиловом спирте демонстрирует наименьший процент окисленных частиц относительно общего числа частиц в полученном коллоиде с итоговым соотношением окисленных частиц Tb_2O_3 ко всем частицам близким к примерно 5%, рис.3.9В.

Исследовано влияние полученных частиц на интенсивность образование химических продуктов, а именно перекиси водорода и гидроксильных радикалов, рис. 3.10. Общая тенденция влияния окисленных частиц выражается в увеличении интенсивности вышеперечисленных характеристик при лазерном пробое с увеличением доли Tb_2O_3 относительно общего числа частиц в коллоиде. Наблюдаемый эффект, предположительно, связан с высокой агрегационной способностью частиц Tb_2O_3 , коэффициент поглощения частиц при пробое играет вторичную роль.

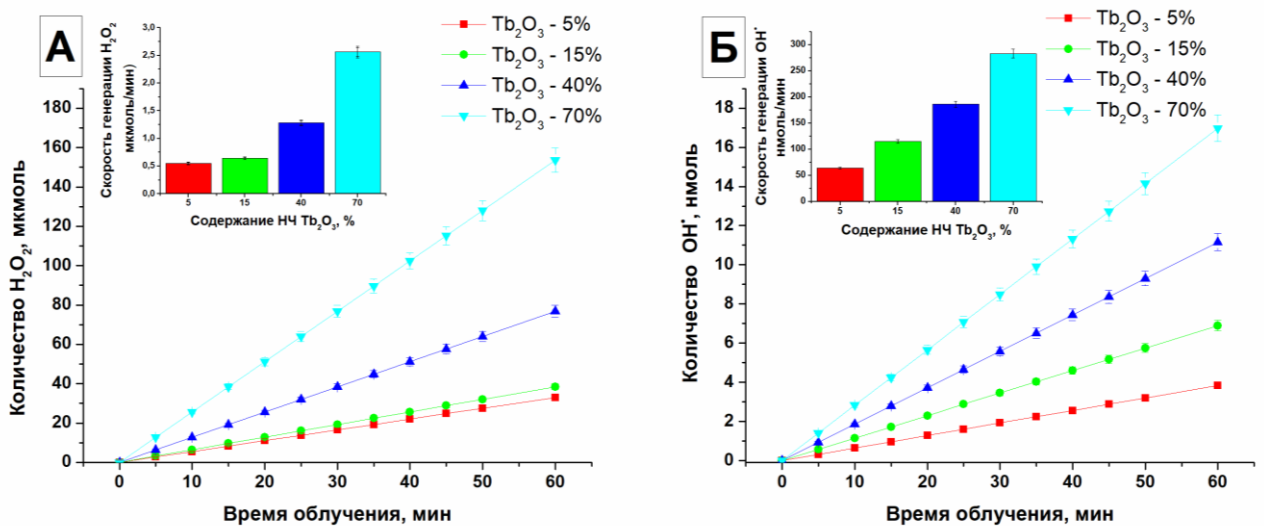


Рис.3.10. Образование перекиси водорода и гидроксильных радикалов при лазерном пробое водных коллоидов наночастиц Tb; (А) Концентрация перекиси водорода в зависимости от времени облучения и скорость образования перекиси водорода в зависимости от степени окисленности частиц Tb (В) Концентрация гидроксильных радикалов в зависимости от времени облучения и скорость образования гидроксильных радикалов в зависимости от степени окисленности частиц Tb.

3.4 Обсуждение

Расположение материалов наночастиц в представленном на рис.3.4. порядке можно объяснить различием в коэффициенте поглощения выбранных материалов. Действительно, доля излучения, поглощенного наночастицей определяется коэффициентом поглощения соответствующего металла. При прочих равных параметрах большее количество поглощенного излучения приводит к формированию плазмы пробоя с большей температурой и большей областью локализации. В итоге, интенсивность распада молекул воды и скорость

образования новых химических соединений оказываются напрямую связанными с долей поглощенной наночастицами энергии лазерного излучения.

Значения для коэффициента поглощения каждого материала на длинах волн излучения используемого в эксперименте лазера (1064 нм) взяты из [228] и приведены на рис. 3.11. Более точный расчет при помощи теории Ми дает похожую картину. Как видно, порядок в котором располагаются материалы соответствует полученному в эксперименте.

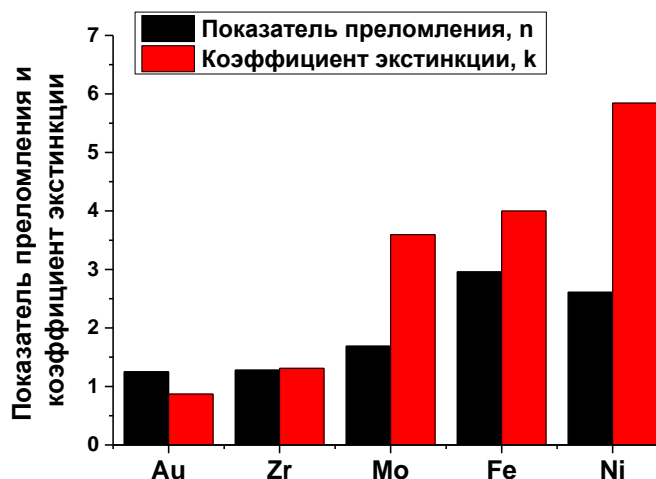


Рис.3.11. Значение показателя преломления и коэффициента поглощения металлов на длине волны 1064 нм.

Расхождения с экспериментальными данными могут быть объяснены тем, что точные значения коэффициентов поглощения могут отличаться для наночастиц. Также нужно учесть, что на поверхности наночастицы часто присутствует оксидный слой, что тоже влияет на значение коэффициента поглощения.

С другой стороны, влияние размеров наночастиц на процесс генерации гидроксильных радикалов нельзя объяснить изменением коэффициента экстинкции. Для примера на рис.3.8Б показаны величины коэффициента экстинкции наночастиц железа и меди в зависимости от их размеров. Расчет коэффициента экстинкции производился при использовании теории Ми. Как видно из рисунка, при помощи значений коэффициентов экстинкции можно объяснить только влияние материалов используемых наночастиц на скорость образования радикалов. Однако, обосновать приведенную на рис.3.8А зависимость с помощью такого подхода не удастся.

3.5 Заключение к главе 3

Экспериментально установлены зависимости изменения концентрации перекиси водорода, гидроксильных радикалов, молекулярных водорода и кислорода от времени

облучения водных коллоидных растворов наночастиц Au, Mo, Zr, Fe и Ni. Установлено, что при добавлении в воду фиксированной концентрации наночастиц ($n = 10^{10}$ НЧ/мл) и последующем облучении полученного коллоида скорость генерации химических продуктов меняется для различных материалов наночастиц. Наблюдаемые изменения в скорости генерации, предположительно, зависят от оптических свойств конкретного материала, и могут значительно меняться в процессе окисления наночастиц. Установлено влияние размера наночастиц в облучаемом коллоиде на скорость генерации гидроксильных радикалов. Показано, что максимальная скорость генерации гидроксильных радикалов наблюдается при использовании наночастиц железа и меди со средним диаметром 30 нм.

Глава 4. Влияние типа растворителя и растворенных в нем газов на характеристики лазерно-индуцированного пробоя коллоидов наночастиц

4.1 Введение к главе 4

Известно, что химические свойства жидкостей от части определяются растворенными в них газами. В физических процессах роль растворенных в жидкостях газов долго не учитывалась. Все изменилось после открытия кислородного эффекта при радиотерапии опухолей [229]. Кислородный эффект – это свойство молекулярного кислорода, присутствующего в клетках и тканях, усиливать биологическое действие ионизирующих излучений [230]. Известно, что при радиолизе воды образуются гидроксильные радикалы, протоны и электроны [231]. При отсутствии кислорода опосредованно повреждать биологические молекулы может реакционноспособный гидроксильный радикал. Протоны и электроны оказывают на биологические молекулы меньший эффект [232]. Молекулярный кислород является эффективным акцептором электронов, при этом из молекулярного кислорода образуется супероксид-анион-радикал, способный эффективно повреждать биологические молекулы [233]. При этом концентрация электронов существенно уменьшается. Позднее кислородный эффект был обнаружен при воздействии на водные растворы повышенных температур [226], ультрафиолетового излучения [234], видимого и инфракрасного [235] излучения.

Как было сказано ранее, началом развития оптического пробоя служит появление затравочных электронов с последующим развитием электронной лавины [77]. Затравочные электроны образуются за счет многофотонной ионизации вещества [236]. Гипотетически, на "интенсивность" развития оптического пробоя коллоидов и жидкостей могут влиять растворенные молекулы газов. Данное предположение строится на следующих фактах. Молекулярный кислород является отличным акцептором электронов, что должно уменьшать скорость формирования и усиления электронной лавины. Инертные газы, такие как неон, аргон, гелий, не взаимодействуют при обычных условиях с электронами, поэтому можно предположить, что эти газы не будут оказывать влияния на процесс оптического пробоя. При этом молекулярный водород является отличным восстановителем, что связано с его способностью донировать электроны. Такой газ, гипотетически, должен увеличивать скорость формирования и усиления электронной лавины. Поэтому одной из задач, поставленных в данной главе является экспериментальная проверка данной гипотезы путем изучения пробоя коллоидов наночастиц с существенно увеличенной концентрацией O_2 (акцептор), Ar (контроль) и H_2 (донор).

Другой задачей данной главы является выяснение влияния типа растворителя на оптический пробой. Для оценки влияния типа растворителя на параметры оптического пробоя наиболее быстрыми и простыми показателями с точки зрения техники эксперимента являются светимость плазмы и ультразвук. Однако в большинстве исследований интенсивность свечения плазмы и интенсивность звуковых колебаний индуцированных оптическим пробоем выражают в относительных единицах, это делает невозможным какие либо количественные сравнения эффективности. При этом концентрации газов и пероксида водорода в большинстве статей выражается в количестве молекул в объеме. Измерение концентрации пероксида водорода и гидроксильных радикалов в различных растворителях также представляет определенную трудность, учитывая методику их измерений. Поэтому в плане количественной оценки и сравнения наиболее удобной методикой оказывается измерение скорости образования молекулярного водорода.

Как было показано во второй главе водород является одним из основных химических продуктов, образующихся при пробое водных коллоидов наночастиц. Другой, не менее интересной задачей, ранее не затронутой в работах посвященных оптическому пробое, является исследование продуктов разложения органических соединений под действием плазмы пробоя. Возможен вариант, что распад молекул органики при пробое среды может обладать своей спецификой, отличающейся от общеизвестных процессов распада, к которым можно отнести, например, пиролиз органических соединений. Например, в работах [237–240] исследован процесс пиролитического расщепления этилового спирта при давлениях от 0.003–0.066 МПа. Основными продуктами этих реакций являются водород, кислород, ацетальдегид. Из показанных выше результатов следует, что при облучении алифатических соединений и спиртов основными продуктами разложения будут являться водород, гликоли, альдегиды. Вторичными продуктами распада являются вода, перекись и газообразные углероды. Вероятно, разрыв связей между атомами углерода и водорода (дегидрирование) является первичным процессом при оптическом пробое. Генерация молекул пероксида водорода и молекул воды, вероятно, наблюдается при разрыве связей между атомами углерода и кислорода. Присутствие атомов кислорода в составе органических жидкостей ведет к существенному формированию молекул содержащих альдегидные соединения. Важно соотношение количества атомов кислорода в органической молекуле к общему количеству атомов, в больших молекулах скорость генерации соединений содержащих альдегидную группу снижается [241].

В целях исследования влияния типа растворителей на скорость выработки водорода предлагается использовать чистые органические вещества, например, различные типы

спиртов. Ожидается, что генерация водорода будет проходить интенсивнее в сравнении с водой. В процессе лазерного воздействия на спирты могут открываться другие каналы реакций, отличных от тех, которые происходят при пиролизе.

Таким образом, в этой главе речь пойдет о влиянии растворенных в облучаемой жидкости газов, а также о влиянии типа растворителя на физико-химические процессы, наблюдаемые при пробое коллоидных растворов наночастиц.

4.2 Техника эксперимента

В экспериментах, по исследованию влияния растворенных в жидкости газов на физико-химические процессы при оптическом пробое коллоидов использовались наночастицы Си. Наночастицы были получены методом лазерной абляции в жидкости. Подробное описание этой техники можно найти в работе [206]. В качестве рабочей жидкости при абляции использовалась вода Milli-Q в количестве 15 мл. Полученные коллоиды наночастиц меди анализировались при помощи аналитической дисковой центрифуги CPS DC24000. Полученные наночастицы имели сферическую форму и одномодальное распределение числа частиц по штукам со средним размером $d = 82 \pm 11$ нм.

В качестве исследуемых газов использовали воздух, молекулярный водород и аргон. Аргон находился под давлением 50 атм. в баллонах 20 л, чистота 99,987% (Опытно-технологический завод, Протвино, Россия). В качестве источника молекулярного водорода использовался генератор молекулярного водорода ГВЧ-6 (чистота получаемого при помощи генератора водорода – 99,995%).

Перед экспериментом вода Milli-Q, в которой изначально был растворен воздух, насыщалась газами с помощью барботирования. При этом выбранный газ барботировался через истонченный перфорированный капилляр [242]. Воду в количестве 20 мл помещали в экспериментальную кювету и барботировали до полного насыщения. Насыщение контролировали по концентрации молекулярного кислорода. Изначально в воде при комнатной температуре и атмосферном давлении находится порядка 270 мкМ молекулярного кислорода. Следует отметить, что в эксперименте предполагалось, что концентрация молекулярного кислорода в кювете не изменяется в течение всего эксперимента. Однако данное допущение не совсем верно, так как известно, что добавочные концентрации растворенного кислорода могут возникать как при увеличении температуры жидкости [243], так и в присутствии кавитационных пузырей газа [244]. При барботировании коллоида наночастиц молекулярным водородом или аргоном, концентрация O_2 снижается до значений 25-30 мкмоль/л. Коллоид является насыщенным газами (Ar и H_2) при стационарной

концентрации O_2 в течение 30 мин. Насыщенные коллоиды содержали 620 мкМ молекулярного водорода и 1450 мкМ аргона. В случае с молекулярным водородом, концентрация контролировалась напрямую, концентрация аргона получена оценочным способом. Насыщенные газами растворы помещали в установку. Схематический вид экспериментальной установки изображен на рис.4.1.

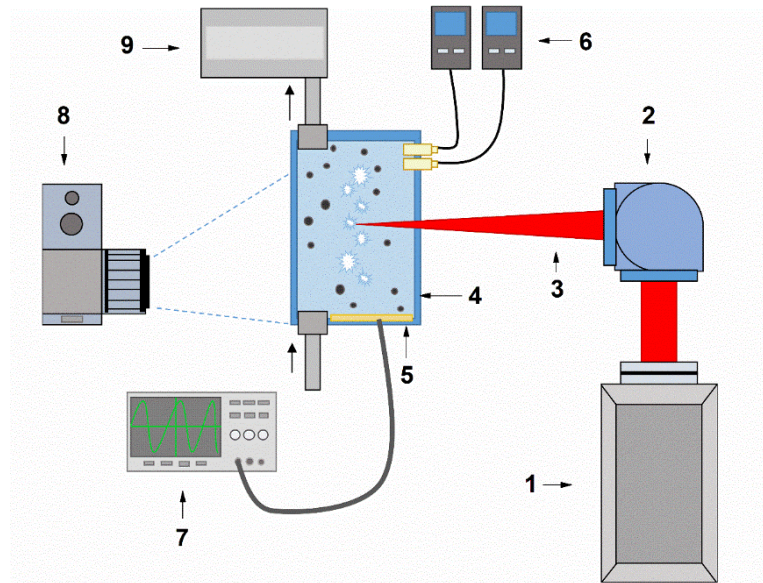


Рис.4.1. Схема экспериментальной установки. 1 – Nd:YAG лазер; 2 – Гальвано-оптическая система зеркал; 3 – Лазерное излучение; 4 – Кювета с коллоидным раствором; 5 – пленочный пьезодатчик; 6 – Анализаторы H_2 и O_2 7 – Цифровой осциллограф; 8 – Цифровая фотокамера; 9 – Система для подачи газов в жидкость;

Наночастицы добавлялись в уже насыщенную молекулярным водородом или аргоном жидкость во избежание окисления или восстановления. Исследования проводились в диапазоне концентраций наночастиц Cu от 10^5 до 10^{11} НЧ/мл. Полученный коллоид наночастиц, насыщенный газами, облучали Nd: YAG-лазером с $\lambda = 1064$ нм, $\tau = 10$ нс, $\nu = 10$ кГц, $E_p = 2$ мДж. Лазерное излучение фокусировалось с помощью гальвано-зеркальной системы в центре стеклянной кюветы, заполненной водным раствором наночастиц, и перемещалось со скоростью 3000 мм/с по линии длиной 10 мм внутри кюветы. Движение излучения необходимо для инициирования оптического пробоя в невозмущенной жидкости. Из предварительных экспериментов известно, что изменение параметров движения лазерного излучения может приводить к изменению измеряемых параметров пробоя. Значения скорости движения и длины линии были выбраны так, чтобы максимизировать измеряемые параметры, о которых будет подробнее рассказано далее. После облучения в течение 1 минуты коллоидный раствор удаляли из кюветы, после чего готовили раствор наночастиц другой концентрации.

Акустические колебания, вызванные оптическим пробоем среды, фиксировались при помощи пленочных пьезодатчиков, сигнал с которых поступал на цифровой осциллограф (GW Instek GDS-72204E). Метод регистрации акустических импульсов был описан ранее [196]. На акустическом спектре (рис. 4.2А слева) можно увидеть два пика (0 мкс и 90 мкс). Первый пик соответствует оптическому пробоем и следующим образованием плазмы пробоя. После пробоя в коллоидном растворе наночастиц формируется кавитационная полость, происходит образование кавитационного пузырька, наблюдается его расширение. Этот процесс занимает примерно 90 мкс. Второй пик соответствует схлопыванию пузырька. В экспериментах оценивались амплитуды этих пиков, их площадь и полуширина (рис. 4.2А, справа). Амплитуда, полуширина и площадь под пиком были выбраны в качестве измеряемых параметров акустического сигнала, чтобы получить наиболее подробную информацию о том, как изменяется акустический сигнал в зависимости от воздействия и какое влияние растворенные газы оказывают на эту зависимость. Наиболее очевидным с точки зрения физического смысла является амплитуда кавитационного сигнала. Величина амплитуды определяет, как время жизни пузырька, так и величину амплитуды схлопывания. В свою очередь, сигнал амплитуды кавитации определяется величиной кавитационной области. Акустический спектр, показанный на рисунке, имеет отрицательные значения сигнала, так как начальное атмосферное давление было выбрано как нулевое. Акустический сигнал, зарегистрированный при оптическом пробое, связан с волной повышенного давления, а отрицательные значения связаны с переотражением волны давления от стенки кюветы, к которой прикреплен датчик. Помимо этого, измерялась интегральная площадь акустических сигналов на спектре. На временах развертки осциллографа в 200 мкс регистрировались многократные пробои. Интегрирование производилось по всей полученной развертке осциллографа с несколькими акустическими спектрами.

На рис. 4.2Б представлены треки лазерных импульсов (вертикальные линии, образованные пробоями). Каждая линия состоит из отдельных пробоев (рис. 4.2Б снизу). В экспериментах оценивалось расстояние между пробоями в одном треке, размер индивидуальных пробоев, интенсивность свечения. Изображения плазменных вспышек при оптическом пробое регистрировались при помощи цифровой видеокамеры 75D (Canon, Япония). Анализ полученных изображений проводился с помощью программы LaserImage, подробное описание которой можно найти в [196].

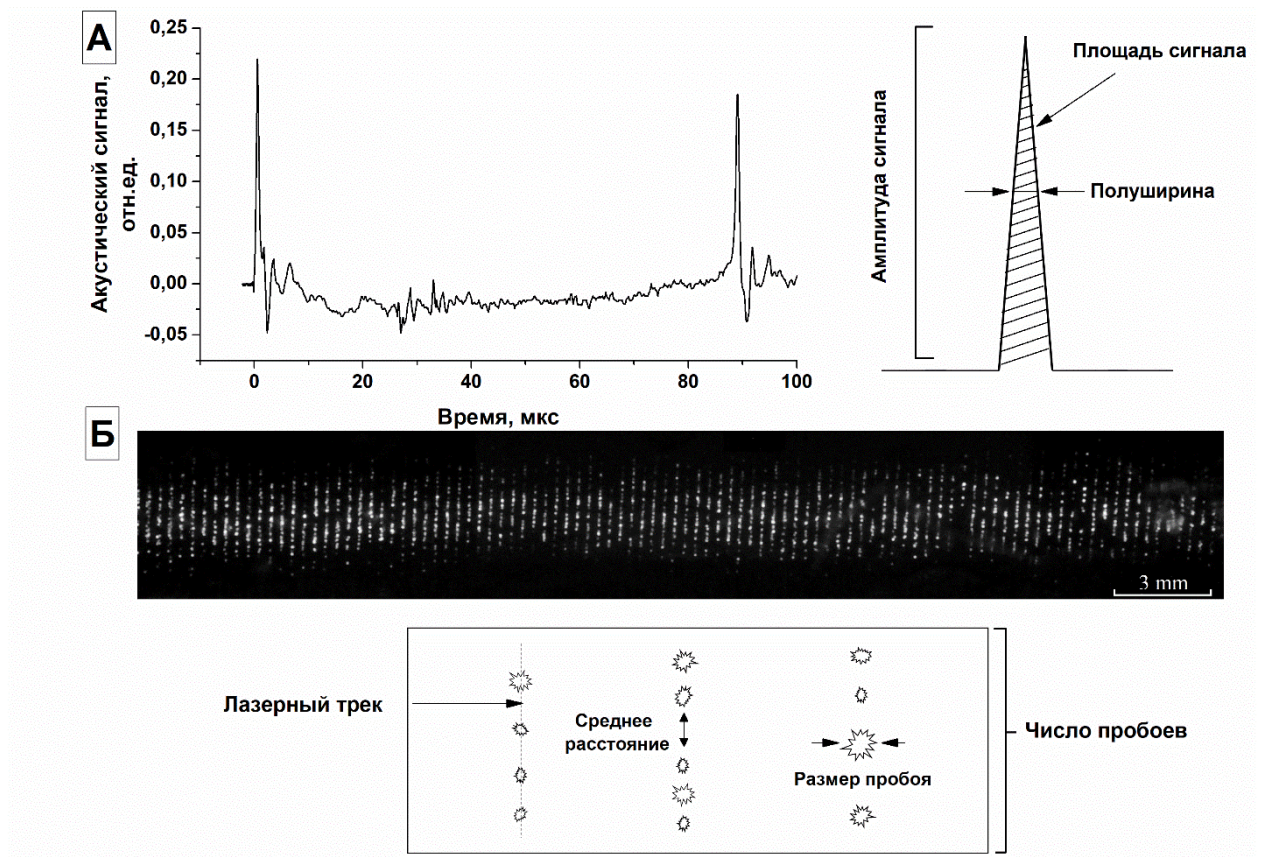


Рис.4.2. Характерные акустические спектры и изображения плазмы (А) Акустический спектр и (Б) изображение плазмы лазерного пробоя при облучении ненасыщенного газами коллоидного раствора наночастиц Cu ($n = 10^{10}$ НЧ/мл). Измеряемые в экспериментах параметры схематически изображены на рисунке.

В качестве органических жидкостей для исследований зависимости скорости генерации водорода при их лазерном облучении использовались этиловый спирт (C_2H_5OH), этоксиэтан ($(C_2H_5)_2O$), бутанол-1 (C_4H_9OH), или изопропанол (C_3H_7OH). Исследуемый образец, взятый в количестве 8 см^3 , помещался в кювету с прозрачным дном. Для предотвращения сильного нагрева, возникающего при облучении, к кювете было подведено водяное охлаждение.

В качестве источника лазерного излучения использовался Nd:YAG лазер со следующими параметрами излучения: длина волны - 1064 нм, длительность импульса - 10 нс, частота повторений - 8 кГц, средняя мощность - 20 Вт, энергия в импульсе - 1.5 мДж.

Для однородного распределения плотности энергии лазерного излучения в малом объеме кюветы, пучок перемещался по окружности расположенной в плоскости, поперечной к направлению распространения, и находящейся в объеме кюветы. Выбор окружности в качестве формы сканирования обусловлен необходимостью создания одинаковых условий в процессе генерации. При перемещении излучения, к примеру, по контуру квадрата,

существуют места, где лазерный пучок останавливается. Таким образом, при выборе окружности можно считать, что скорость перемещения лазерного пучка остается постоянной в течение всего эксперимента в сканируемом объеме жидкости.

Перемещение лазерного пучка осуществлялось с помощью сканирующей системы зеркал. F-theta объективом с $F=9.5$ см излучение фокусировалось в кювету таким образом, чтобы создаваемое им плазменное кольцо располагалось на расстоянии 3 мм от входного окна для предотвращения его повреждения.

Выделяемый в процессе эксперимента водород перемещался по системе трубок из кюветы в объем, в котором происходили измерения. Водород, содержащийся в этом объеме, регистрировался с помощью герметично закрепленного портативного анализатора водорода АВП-02 (амперометрического сенсора). Вытесняемый генерируемым водородом воздух проходил через капилляр, опущенный в воду - водяной затвор, таким образом, в системе поддерживалось давление, близкое к атмосферному давлению.

Электрод датчика отделен от измеряемого объема мембраной, выполненной из лавсана или полиэтилена, пропускающей только водород. Работа анализатора АВП-02 основана на поляризации анода относительно вспомогательного электрода и измерении тока деполяризации, возникающего в результате диффузии водорода из исследуемой жидкости и последующей электрохимической реакции его окисления. Сигналы сенсора и датчика температуры усиливаются в предварительном усилителе, нормируются и подаются на АЦП. После расчета и внесения автоматических коррекций на температурную зависимость коэффициента растворимости водорода в воде и температурную зависимость коэффициента проницаемости водорода в газопроницаемой мембране сенсора, полученный в измерительном устройстве сигнал отображается на дисплее анализатора в выбранных единицах измерения. В данной работе для сравнения с атмосферным давлением удобнее всего использовать регистрируемое датчиком парциальное давление водорода в торах. Помимо этого, возможно измерение концентрации в мг/л или мкг/л. Точность измерений датчика составляет 5 %.

В целях получения корректных данных, производилась процедура калибровка нулевой точки анализатора и калибровка по проверочной газовой смеси. В качестве образца с нулевым содержанием водорода использовался воздух, а в роли проверочной газовой смеси использовался чистый водород, поступающий из генератора водорода ГВЧ-6 (водород в генераторе получается путем электролиза, чистота получаемого водорода 99,995%).

Первично, датчик анализатора АВП-02 помещался на воздух, после чего производилась установка нулевой точки прибора. Затем датчик вместе с трубкой,

соединенной с выходом генератора водорода, помещался в объем с водяным затвором. В процессе поступления чистого водорода в объем, давление газовой смеси превышало атмосферное давление, и газовая смесь воздуха и водорода выходила через воду в виде пузырей. Тем самым воздух вытеснялся и оставался только чистый водород при атмосферном давлении, на которое калибровался датчик.

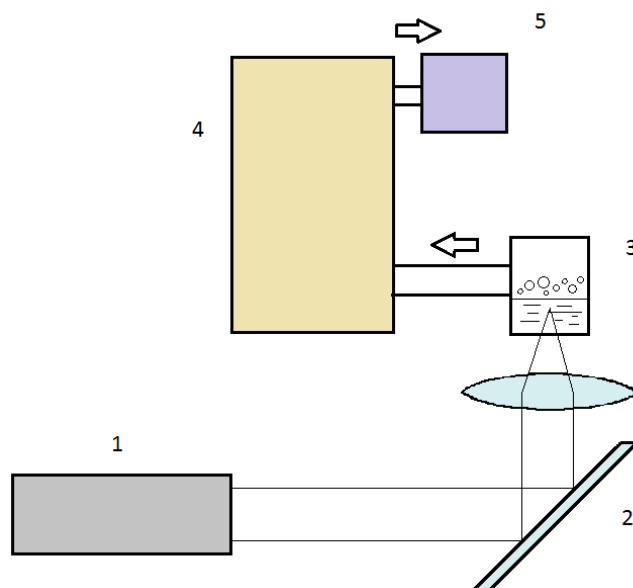


Рис.4.3. Общая схема эксперимента по исследованию генерации водорода в органических жидкостях: 1-Источник излучения Nd: YAG-лазер, 2- Моторизированная система зеркал для управления лазерным пучком («Атеко-ТМ») 3- Охлаждаемая кювета с исследуемой жидкостью, 4-Азотная ловушка, 5-Анализатор водорода АВП-02.

В ходе работы было замечено влияние продуктов разложения спиртов на датчик анализатора. После завершения эксперимента проводилась повторная калибровка датчика на атмосферу чистого водорода, в процессе которой прибор показывал значения давления намного ниже атмосферного, что свидетельствовало об изменении чувствительности анализатора. Для предотвращения этого воздействия между кюветой и датчиком была установлена азотная ловушка, рис.4.3, которая препятствовала попаданию продуктов разложения спирта, кроме водорода, на датчик. При этом азотная ловушка и датчик были расположены достаточно далеко друг от друга, и анализатор не регистрировал температурного влияния ловушки, а производимый водород проходил через холодный объем достаточно быстро, не успевая заметно остыть. Таким образом, можно считать, что показания, получаемые датчиком, производились при комнатной температуре.

С помощью газового хроматографа "Кристалл 5000" (Хроматэк, Россия) с ПИД (пламенно-ионизационный детектор) измерена скорость генерации продуктов образующихся в органических растворителях при оптическом пробое.

4.3 Результаты

В экспериментах с насыщенными газами исследовалось влияние концентрации наночастиц меди на акустические и световые сигналы плазмы оптического пробоя при облучении водных коллоидов, насыщенных молекулярным водородом и аргоном. Результаты исследования акустических сигналов представлены на рис.4.4. Влияние растворенных в коллоиде аргона и водорода заметно на примере зависимостей амплитуды и площади акустического сигнала от концентрации наночастиц, рис.4.4А, В. Из представленных результатов видно, что акустические сигналы в коллоидах с растворенными аргоном и водородом становятся интенсивнее во всем исследуемом диапазоне концентраций. Стоит отметить, что полуширина акустических сигналов меняется уже немонотонно при увеличении концентрации наночастиц, однако влияние растворенных газов на полуширину сигнала остается незначительным, рис.4.4 Б.

На рис.4.4 Г представлено влияние газов растворенных в коллоидах наночастиц разных концентраций на интенсивность акустических колебаний (интегральных акустических сигналов). Установлено, что облучение насыщенного молекулярным водородом коллоида наночастиц меди приводит к наиболее интенсивным звуковым колебаниям при оптическом пробое. Об этом свидетельствует величина пика акустических сигналов при концентрации наночастиц 3×10^9 НЧ/мл.

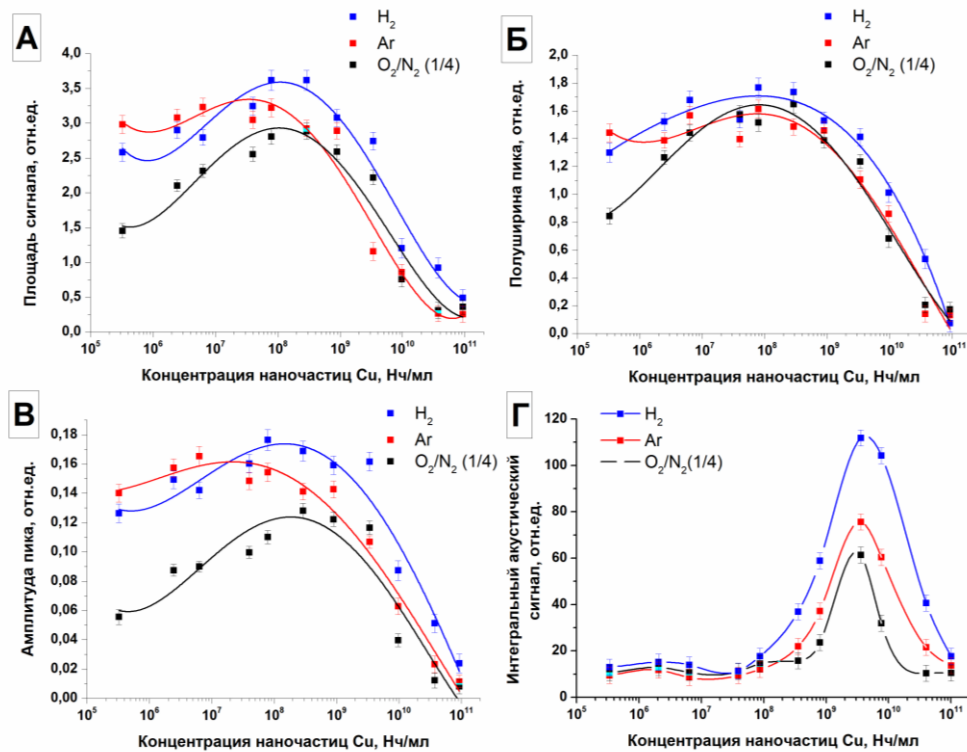


Рис.4.4. Влияние растворенных газов на характеристики акустических сигналов регистрируемые при оптическом пробое коллоидных растворов наночастиц меди. (А) Зависимость

площади под акустическим сигналом, (Б) полуширины, (В) амплитуды и (Г) интегральной площади акустического сигнала от концентрации наночастиц Си при облучении коллоидных растворов наночастиц с растворенными воздухом, аргоном и молекулярным водородом.

Максимальное значение интегрального сигнала в случае с водородом оказывается на 80% больше величины аналогичного максимума в случае с растворенным воздухом. Облучение насыщенных аргоном коллоидов также приводит к увеличению максимального значения интегральных акустических сигналов примерно на 20% в сравнении с воздухом. Необходимо подчеркнуть, что эффект от растворения газов в коллоиде при измерении интегральных акустических сигналов наблюдается лишь на высоких концентрациях наночастиц в диапазоне от 2×10^8 НЧ/мл до 1×10^{11} НЧ/мл.

Смещение положения максимумов амплитуды, полуширины и площади акустического сигнала от положения максимума интегрального акустического сигнала может быть напрямую связано с числом пробоев, наблюдаемых в эксперименте. Поскольку интегральный акустический сигнал пропорционален не только амплитуде акустических сигналов, но и количеству пробоев, которое растет экспоненциально до высоких концентраций наночастиц (10^{11} НЧ/мл), в результате значение максимума смещается в сторону высоких концентраций.

Результаты по исследованию световых сигналов плазмы оптического пробоя представлены на рис.4.5. Установлено, что общее число пробоев увеличивается монотонно при увеличении концентрации наночастиц (рис. 4.5А). В насыщенных аргоном и водородом коллоидах зарегистрированное число пробоев оказывается больше, чем в коллоиде, насыщенном газами атмосферы. Эффект растворенных газов становится особо заметен при использовании больших концентраций наночастиц 10^{10} - 10^{11} НЧ/мл. Так, например, при концентрации наночастиц 4×10^{10} НЧ/мл количество зарегистрированных пробоев для случая с водородом, аргоном и воздухом равняется соответственно 1800, 1300 и 900 шт/сек.

При увеличении концентрации наночастиц среднее расстояние между пробоями монотонно уменьшается во всех облучаемых образцах коллоидных растворов (рис. 4.5Б). Следует отметить, что при малых концентрациях наночастиц (10^5 - 10^7 НЧ/мл) наибольшее среднее расстояние между соседними пробоями в одном треке наблюдается в образцах, насыщенных аргоном.

Средние размеры отдельных вспышек меняются немонотонно при увеличении концентрации наночастиц и оказывается больше на приблизительно 20% при облучении коллоида, насыщенного аргоном на достаточно большом диапазоне концентрации $n = 10^5$ НЧ/мл – 10^9 НЧ/мл, рис.4.5В. При последующем увеличении концентрации наночастиц

средний размер отдельных пробоев в коллоиде, насыщенном водородом оказывается наибольшим, в то время как размер пробоев в других образцах уменьшается. Из рис. 4.5В следует, что, начиная с концентраций наночастиц 4×10^9 НЧ/мл и выше наибольшим средним размером обладают пробои в коллоиде, насыщенном водородом. Диаметр таких пробоев оказывается на 20-25 % больше диаметра пробоев в случае с аргоном и воздухом.

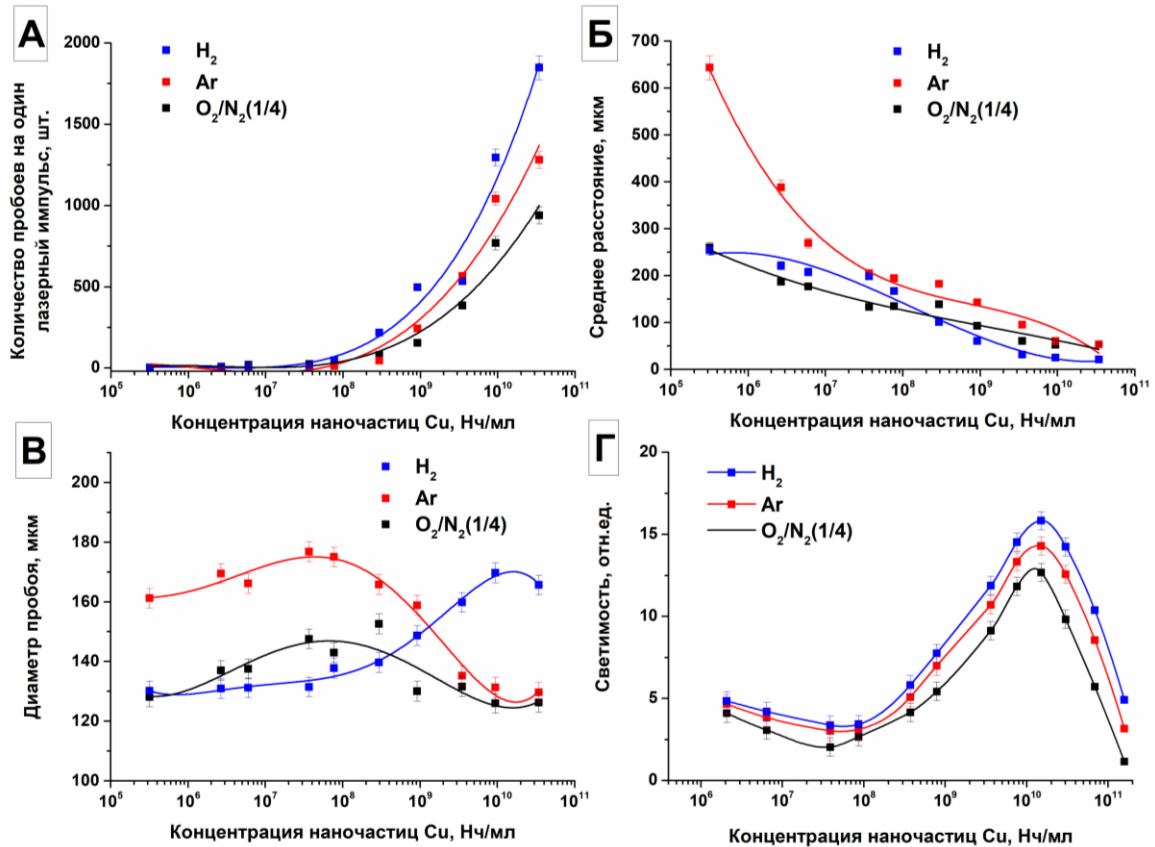


Рис.4.5. Влияние растворенных газов на характеристики люминесценции плазмы, регистрируемой при оптическом пробое коллоидных растворов наночастиц меди. (А) Зависимость числа пробоев, (Б) среднего расстояния между пробоями, (В) интенсивности отдельного пробоя и (Г) общей интенсивности вспышки от концентрации наночастиц Cu при облучении коллоидов наночастиц, насыщенных газами атмосферы, Ar или H₂.

На рис. 4.5Г показано, что насыщение коллоидного раствора наночастиц меди аргоном или водородом существенно влияет на интегральную светимость плазмы оптического пробоя. Установлено, что не зависимо от типа газа максимальные значения интегральной светимости плазмы наблюдаются при концентрации наночастиц 10^{10} НЧ/мл. При увеличении или уменьшении концентрации наночастиц интенсивность светимости заметно уменьшается. Наибольшая интенсивность свечения плазмы при концентрации наночастиц 10^{10} НЧ/мл наблюдается при насыщении коллоидного раствора наночастиц меди молекулярным водородом. Величина интегральной интенсивности оказывается на 20% больше

интенсивности при облучении коллоида с растворенным воздухом. Менее интенсивный по светимости пробой наблюдается при облучении коллоидного раствора, насыщенного аргоном. В этом случае различия в величинах максимальной интегральной интенсивности, регистрируемой при пробое коллоидов насыщенных аргоном и кислородом составляют около 12%. Важно отметить, что при оптическом пробое коллоидных растворов наночастиц с концентрациями 10^5 – 10^8 НЧ/мл описанный выше эффект сохраняется.

В результате экспериментов с облучением органических жидкостей была установлена зависимость концентрации молекулярного водорода от времени облучения четырех типов органических соединений. Ниже, на рисунке 4.6 приведена характерная кривая, изображающая зависимость парциального давления водорода в системе от времени облучения этилового спирта.

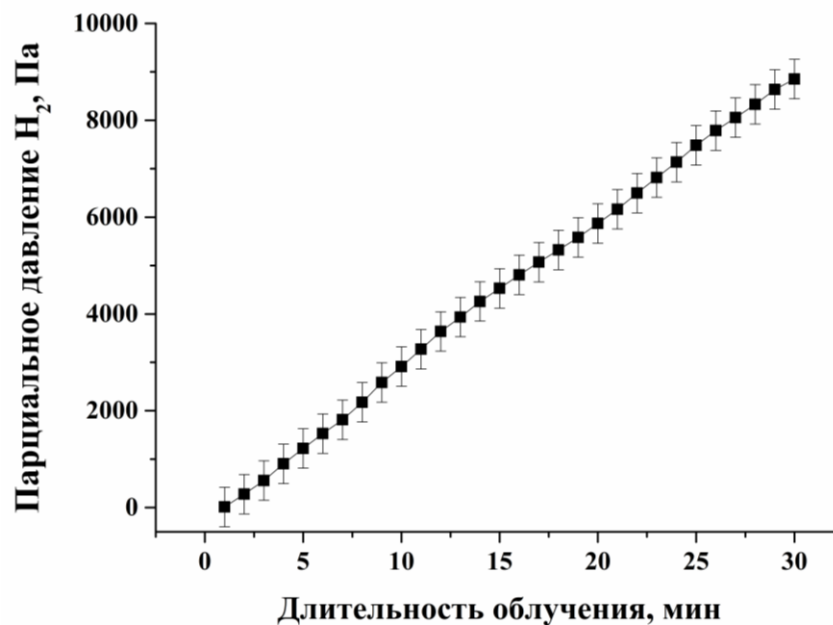


Рис.4.6 График зависимости давления водорода P (Па) в системе от длительности облучения t (мин) этанола. Экспериментальные точки аппроксимированы сплошной линией

При дальнейшем облучении, в области $t > 40$ мин. наклон кривой падает, и зависимость выходит на постоянное значение, связанное с насыщением системы водородом.

Наблюдаемые нелинейности в зависимости парциального давления водорода от времени облучения на графике связаны с процессом испарения и последующего добавления жидкого азота в азотную ловушку. При этом происходит увеличение холодного объема в системе и появляется градиент давления, направленный в сторону холодного объема. Происходит отток водорода из измеряемого объема и следующее за этим установление стационарного состояния.

Зависимость выхода водорода для различных органических жидкостей от времени

лазерного облучения представлена на рис.4.7.

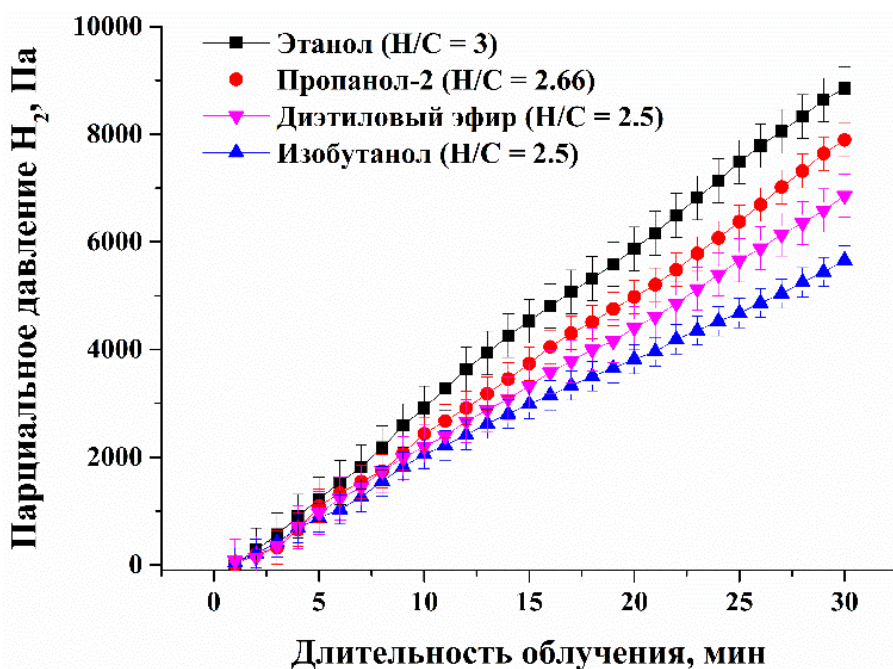


Рис.4.7 График зависимости парциального давления водорода P (Па) от длительности лазерного облучения t (мин).

Установлено, что на количество образовавшегося H_2 оказывает влияние тип органического растворителя составляющего жидкую фазу коллоида наночастиц. Для определения скорости образования H_2 использован тангенс угла между осью абсцисс и прямой, аппроксимирующей линейный участок графика 4.7. Установлены следующие скорости образования H_2 : этиловый спирт – 308 Па/мин, пропанол-2 – 271 Па/мин, диэтиловый эфир – 233 Па/мин, изобутанол – 190 Па/мин.

Дополнительно, при помощи газовой хроматографии были определены основные продукты, образующиеся при оптическом пробое выбранных органических соединений, данные о скорости образования отдельных продуктов представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2. Скорость образования различных химических продуктов при оптическом пробое этанола, пропанола-2, бутанола-2 и диэтилового эфира.

Вещество		Скорости образования химических продуктов при оптическом пробое, пмоль / мин			
		Этанол	Пропанол-2	Бутанол-2	Диэтил эфир
Ацетилальдегид	$\text{CH}_3\text{-CH=O}$	8296,6	3128,3	1388,4	2786,1
Метанол	$\text{CH}_3\text{-OH}$	335,5	2720,5	261,3	82,3
Ацетон	$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$	50,8	5212,9	200,6	-
Этанол	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$	-	204,6	786,5	8779,5
Изобутил ацетат	$\text{CH}_3\text{-CO-O-CH}_2\text{-CH(CH}_3)_2$	1,8	12,1	-	9,7
Метил ацетат	$\text{CH}_3\text{-CO-O-CH}_3$	-	-	68,8	36,5
Пропанол-1	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	49,1	-	-	29,7
Пропанол-2	$\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_3$	277,1	-	1657,6	-
Этилацетат	$\text{CH}_3\text{-CO-O-CH}_2\text{-CH}_3$	861,2	-	-	30,1
Кротоноальдегид	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CHO}$	-	-	44,1	2,8
Бензальдегид	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=O}$	-	-	29,1	-
Бутанол-1	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_3\text{-OH}$	5487,9	-	-	-
Бутанол-2	$(\text{CH}_3)_2\text{-CH-CH}_2\text{-OH}$	14,2	-	-	-
Бутанон-2	$\text{CH}_3\text{-C(O)-CH}_2\text{-CH}_3$	14,6	-	-	-
Изоамилол	$(\text{CH}_3)_2\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	-	-	99,2	-
Этил бутират	$\text{CH}_3\text{-CO-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	-	-	-	19,1

4.4 Обсуждение

Из приведенных выше результатов следует, что при лазерном пробое коллоидов наночастиц меди, насыщенных различными газами, процесс образования плазмы и форма акустического спектра ударных волн меняются в зависимости от типа растворенного в облучаемом коллоиде газа. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о следующей общей тенденции при облучении коллоидов наночастиц с растворенными газами. При малых концентрациях наночастиц в диапазоне от 10^5 до 10^7 НЧ/мл наличие в коллоиде аргона или молекулярного водорода приводит к увеличению общей яркости плазмы и интенсификации акустических сигналов в сравнении с растворами, насыщенными атмосферными газами. При этом растворы, насыщенные аргоном при этих концентрациях, демонстрируют наибольшую яркость и наибольшие амплитуду и площадь акустических сигналов, рис.4.4, рис.4.5. При пиковых значениях светимости и акустики на концентрациях от 10^9 до 10^{10} НЧ/мл наблюдается другая картина. В этом случае коллоиды с растворенными

аргоном и молекулярным водородом также демонстрируют увеличение яркости плазмы и акустики по сравнению с воздухом за исключением того, что теперь коллоиды с молекулярным водородом демонстрируют наибольшие значения исследуемых параметров. При дальнейшем увеличении концентрации до 10^{11} НЧ/мл у всех образцов наблюдается общая тенденция, характеризуемая резким уменьшением светимости плазмы и интенсивности акустических сигналов. Известно, что оптический пробой водных растворов может происходить на наноразмерных пузырьках газа – бабстонах [245]. Показано, что этот процесс зависит от концентрации газа [246]. Могут ли быть объяснены наблюдаемые в приведенных экспериментах эффекты с помощью данной концепции? Вероятно, нет, так как концентрации насыщения аргона, молекулярного водорода и кислорода в воде качественно не соответствуют наблюдаемым в работе эффектам. Возможно, данный механизм и играет роль, но не первостепенную.

Известно, что процесс образования плазмы пробоя в газах связан напрямую с концентрацией электронов, способных принять участие в образовании электронной лавины [247]. В случае оптического пробоя в жидкостях следует учесть влияние окружающей среды на процесс развития электронной лавины [16]. Из приведенных выше экспериментальных результатов следует, что оптический пробой происходит в 3-х принципиально разных случаях, в зависимости от того какие газы оказываются растворены в жидкости.

В случае с воздухом, в коллоидном растворе присутствует определённая концентрация молекул кислорода, которые являются сильным окислителем и акцептором электронов. Молекулы кислорода могут тормозить развитие лавины электронов, захватывая электроны и образуя супероксид анион-радикал. Такое взаимодействие в конечном итоге приводит к уменьшению концентрации и энергии электронов плазмы пробоя, что в свою очередь приведет к уменьшению яркости плазменной вспышки и доли энергии, конвертируемой в акустические колебания. Облучение коллоидных растворов, насыщенных аргоном в свою очередь приводит к противоположному эффекту, так как в таком растворе почти нет молекул кислорода, которые препятствуют развитию пробоя.

В случае с коллоидными растворами, насыщенными молекулярным водородом, вероятно, происходит следующий сценарий. Молекулы водорода, обладая восстановительным потенциалом в этом случае являются источником дополнительных электронов, способствуя таким образом развитию электронной лавины. Именно поэтому, при оптическом пробое коллоидных растворов, насыщенных водородом, наблюдаются наибольшие показатели, как светимости плазмы, так и интенсивности акустических сигналов (рис.4.4, 4.5), что особенно заметно при больших концентрациях частиц.

Результаты экспериментов по исследованию оптического пробоя в различных органических жидкостях показывают, что количество образовавшегося H_2 коррелирует с соотношением числа атомов водорода к углероду. Показано, что генерация H_2 наиболее интенсивно происходит в этиловом спирте. Интересно, но молекулы этоксиэтана и бутанола-1 имеют равное соотношение атомов углерода и водорода, однако отличаются по молекулярной структуре. Вероятно, молекулярная структура органических соединений влияет на процесс образования H_2 при оптическом пробое.

Очевидно, что полученные в результате эксперимента кривые, характеризующие выход водорода, имеют нелинейный характер в зависимости от времени. В целях уточнения полученных из линейной аппроксимации значений скоростей генерации, представленные зависимости можно довольно просто описать аналитически, проведя аналогию с процессом диффузии и учитывая, что концентрация газа пропорциональна его парциальному давлению: Изменение парциального давления водорода в системе, описывается уравнением:

$$\frac{dP}{dt} = -C_1P + U \quad (11)$$

Здесь первый член в правой части уравнения описывает скорость выхода водорода через водяной затвор и утечки водорода в системе, а второй – скорость поступления водорода в систему за счет выделения его из спирта, причем этот член не зависит от давления и считается константой, что не совсем так. Развитие процессов, приводящих к генерации, происходит за конечное время, что можно заметить по звуку и размерам плазменного кольца в кювете. Здесь пренебрегаем этими процессами и будем считать, что скорость генерации соответствует скорости в квазистационарном состоянии. Коэффициент C_1 имеет размерность s^{-1} и зависит от суммарного объема системы V , а также от скорости поступления водорода U . Положим для простоты, что этот коэффициент имеет вид $C_1 = \frac{U}{V}$.

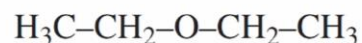
Решение этого уравнения с учетом начальных условий $P(0) = 0$, (изначально в системе нет водорода) выглядит следующим образом:

$$P(t) = V(1 - e^{-tU/V}) \quad (12)$$

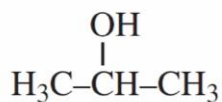
На рис. 4.10 ниже приведены схемы строения молекулы каждого образца:



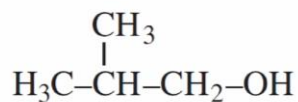
Этанол



Диэтиловый эфир



Изопропанол



Изобутанол

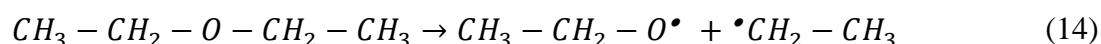
Рис.4.10 Схематическое изображение структуры молекул спиртов, выбранных в качестве образцов:

- 1) Этанол ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$); 2) Диэтиловый эфир ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$) 3) Изопропанол ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$); 4) Изобутанол ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$);

Распределение образцов органических жидкостей по числу молекул коррелирует с распределением по скорости генерации водорода, полученным в ходе эксперимента, что может объяснить полученную зависимость скорости генерации водорода от типа облучаемой жидкости.

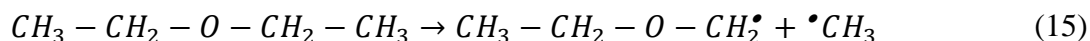
Далее, рассмотрим образование химических продуктов, образующихся при облучении и оптическом пробое органических жидкостей (таблица. 4.2). Очевидно, что образование различных химических продуктов в воде ограничено, предельным числом комбинаций атомов, а также тем, что на базе атомов кислорода и водорода невозможно получить длинноцепочечные соединения. Напротив, при облучении органических соединений возможно формирование целого новых соединений. Предпринята попытка оценить влияние плазмы оптического пробоя на образование молекулярных продуктов в органических растворителях (этанол, пропанол-2, бутанол-2 и этиловый эфир).

Как видно, процессы диссоциации, наблюдаемые в органических растворителях при оптическом пробое, являются более сложными. Рассмотрим ситуацию на примере диэтилового эфира. Основными продуктами являются этанол и ацетальдегид (таблица 4.2). Вероятно, они образуются при разрыве эфирной связи диэтилового эфира, общий вид реакции:

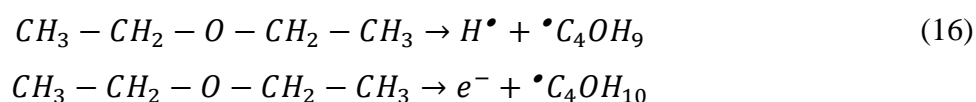


При этом образуется ацильный и этильный радикалы. Судьба этих соединений, по видимому различная. Из ацильного радикала образуются этанол, ацетальдегид, этилацетат и его алкилированные производные. Из этильного радикала могут еще образовываться газообразные продукты, например, этан или тяжелые продукты димеризации. Исходя из регистрируемых продуктов, есть как минимум еще один тип разрыва цепи диэтилового

эфира, общий вид реакции:



Данная реакция дает начало продуктам с нечетным количеством атомов углерода (метанол, пропанол, метилацетат). Образование продуктов с нечетным количеством атомов углерода идет почти на два порядка менее эффективно, по сравнению с образованием продуктов с четным количеством атомов углерода. При этом энергия разрыва такой связи больше только на десятки процентов, по сравнению с энергией разрыва эфирной связи. Также, можно полагать, что в растворе диэтилового эфира идут и реакции типа:



Данные реакции обеспечивают восстановительный потенциал всех реакций в системе. Окислителем, по-видимому, является молекулярный кислород, концентрация которого поддерживается в системе за счет поступления из атмосферы при конвекционном перемешивании. В этаноле, пропаноле-2, бутаноле-2, по-видимому, происходят подобные процессы.

4.5 Заключение к главе 4

В работе исследован эффект влияния растворенных газов на процессы, происходящие при лазерном пробое коллоидных растворов наночастиц. Показано, что присутствие в коллоидном растворе разных газов приводит к интенсивному изменению акустических и оптических параметров, характеризующих плазму лазерного пробоя. Установлено, что наиболее сильное влияние на процесс пробоя при высоких концентрациях наночастиц ($10^8 - 10^{11}$ НЧ/мл) оказывает растворенный в коллоидном растворе молекулярный водород.

Были получены значения скоростей генерации водорода, характеризующие производительность различных образцов органических жидкостей с точки зрения получения молекулярного водорода. В качестве образцов были исследованы чистый этиловый спирт (C_2H_5OH), этоксиэтан ($(C_2H_5)_2O$), бутанол-1 (C_4H_9OH), или изопропанол (C_3H_7OH). Водород выделялся в процессе оптического пробоя жидкости, где в качестве источника лазерного излучения использовался лазер Nd:YAG (длина волны 1064 нм, длительность импульса 10 нс, частота повторений 8 кГц, средняя мощность до 20 Вт, энергия в импульсе 1.25 мДж).

Лазерное облучение исследованных органических жидкостей характеризуется лавинообразным ускорением процесса. Это связано с разложением жидкостей до неупорядоченного углерода, наночастицы которого являются центрами плазмообразования. Установлено, что скорость генерации водорода при прочих равных условиях зависит от молекулярной структуры жидкости и коррелирует с отношением атомов водорода к атомам углерода в молекуле. Наиболее эффективными в плане производительности оказались этиловый спирт и пропанол-2.

Для нахождения скорости генерации водорода была разработана аналитическая модель, описывающая изменение количества газа в системе с учетом ее объема и скорости поступления газа. В результате сравнения экспериментальных и теоретических результатов были получены итоговые значения скорости образования молекулярного водорода. Вероятно, в процессе лазерного облучения исследованных образцов жидкостей образуются также и другие газообразные продукты, такие, как метан. Однако их обнаружение и определение относительного выхода нужна газовая хроматография атмосферы над жидкостью.

Установлены основные химические продукты, образующиеся при разложении молекул органических растворителей при оптическом пробое. На примере этанола показаны возможные варианты химических реакций диссоциации.

Заключение

Подводя итог, следует снова подчеркнуть, что оптический или лазерный пробой жидких сред – комплексное физическое явление, которое, как было показано, в значительной степени зависит от наличия в жидких средах примесей. Интенсивность физико-химических явлений при оптическом пробое можно регулировать путем добавления в раствор наночастиц, при этом дополнительно регулировать эти процессы можно изменяя не только концентрацию наночастиц, но и их материал, степень окисленности и размеры. Таким образом, можно сформулировать несколько выводов относительно процесса лазерного пробоя в водных коллоидах наночастиц, индуцированного лазерным излучением:

Концентрация наночастиц определяет, насколько «интенсивно» будет происходить лазерный пробой. Наибольшая интенсивность свечения плазмы, акустических сигналов и скорость диссоциации молекул воды и образования новых химических продуктов наблюдается при концентрации 10^{10} НЧ/мл. При меньших и больших концентрациях наночастиц интенсивность процессов, сопровождающих оптический пробой, снижается.

При длительном облучении водных коллоидов наночастиц наблюдается тенденция к монотонному изменению основных физико-химических характеристик: светимости плазмы, акустических сигналов и скорости диссоциации молекул облучаемой среды. Эти физико-химические характеристики могут изменяться в диапазоне от 1% до 3% на 1000 лазерных импульсов.

Физические и химические процессы, происходящие при пробое, находятся в определенной зависимости друг от друга, что выражается в положительной корреляции при анализе влияния на них концентрации наночастиц. Так, интенсивность свечения плазмы, образующейся при оптическом пробое водного раствора, содержащего наночастицы, коррелирует со скоростью генерации пероксида водорода и гидроксильных радикалов. Интенсивность акустических сигналов при оптическом пробое водного раствора, содержащего наночастицы, коррелирует со скоростью образования газообразных продуктов.

Изменение концентрации наночастиц в облучаемом растворе влияет на характеристики акустических сигналов. Акустические сигналы характеризуются большей интенсивностью, предположительно, из-за увеличения вероятности пробоя. Время жизни кавитирующих пузырей монотонно увеличивается при увеличении амплитуды кавитации. Однако на высоких концентрациях наночастиц кавитационные пузыри находятся в неравновесной среде, в результате чего их время жизни уменьшается с ростом концентрации.

Исследован процесс развития плазмы оптического пробоя при облучении водных коллоидов наночастиц. Экспериментально продемонстрировано, что при облучении коллоидных растворов наночастиц оптический пробой может происходить, как на индивидуальных наночастицах, так и на двух близко расположенных наночастицах. Образующиеся в процессе пробоя кавитационные области, заполненные плазмой, могут удаляться друг от друга, при этом максимальная относительная скорость движения пузырей при разлете соотносится со скоростью движения ударной волны в воде. Движение плазменных кавитационных полостей начинает происходить в момент достижения максимальной интенсивности свечения плазмы под воздействием ударной волны.

Исследована динамика распределения наночастиц в коллоидном растворе при воздействии на коллоид лазерного излучения. Экспериментально показан процесс эволюции распределения наночастиц золота по размерам при длительном воздействии лазерного излучения на коллоидный раствор. Установлено, что при воздействии лазерного излучения первоначально происходит уменьшение средних размеров наночастиц золота. В последующие моменты облучения коллоида наночастиц золота происходит агрегация наночастиц – распределение сдвигается в сторону больших размеров, число частиц снова уменьшается. Продемонстрирована зависимость агрегационных процессов от концентрации наночастиц золота для различных размеров, установлено наличие предельной концентрации для коллоидных растворов наночастиц, при превышении которой происходит интенсивный процесс коагуляции наночастиц.

Исследована динамика изменения распределения наночастиц в зависимости от их концентрации. При уменьшении концентрации наночастиц происходит уменьшение размеров устойчивых агрегатов и, следовательно, сдвиг изначального распределения в сторону меньших размеров. Построена математическая модель, описывающая изменение функции распределения при изменении величины концентрации наночастиц.

Установлено, что при добавлении в жидкость фиксированной концентрации наночастиц различных материалов с одинаковыми размерами и последующем облучении полученного коллоида скорость генерации химических продуктов сильно варьируется. Наблюдаемые изменения в скорости генерации, предположительно, зависят от оптических свойств конкретного материала, и могут значительно меняться в процессе окисления наночастиц. Наиболее интенсивно процесс диссоциации воды происходит при использовании ферромагнитных наночастиц Ni, Fe. Для коллоидных растворов наночастиц с различными размерами показано, что максимальная скорость генерации гидроксильных радикалов наблюдается при использовании наночастиц со средним диаметром 30 нм.

Показано, что присутствие в коллоидном растворе разных газов приводит к интенсивному изменению акустических и оптических параметров, характеризующих плазму лазерного пробоя. Установлено, что наиболее сильное влияние на процесс пробоя при высоких концентрациях наночастиц оказывает растворенный в коллоидном растворе молекулярный водород, являющийся предположительно донором электронов, которые, в свою очередь, увеличивают общую концентрацию электронов в плазме пробоя.

Установлено, что скорость генерации водорода при оптическом пробое органических жидкостей, при прочих равных условиях зависит от молекулярной структуры жидкости и коррелирует с количеством углерод-водородных связей. Наиболее эффективными в плане производительности оказались этиловый спирт и изопропанол. Разработана математическая модель, описывающая скорости наработки водорода при облучении различных органических соединений. Показано, в процессе лазерного облучения органических жидкостей образуются также другие органические продукты.

Полученные в работе фундаментальные результаты в перспективе могут лечь в основу нового представления о физических и химических процессах, происходящих при оптическом пробое среды и влиянии на эти процессы наночастиц и других нанообъектов. Новые данные об оптическом пробое коллоидов наночастиц также могут найти применение в некоторых областях технологии. Например, результаты работы могут быть использованы для повышения эффективности таких технологий как лазерный синтез наночастиц и наноматериалов методом лазерной абляции и фрагментации в жидкости, лазерно-индуцированной спектроскопия плазмы пробоя в присутствии наночастиц, механико-акустической обработки поверхностей, дистанционного контроля и детектирования наличия примесей в растворах и анализа их концентраций.

Список сокращений и условных обозначений

НЧ – наночастицы

УФ – ультрафиолетовый

ИК – инфракрасный

Nd:YAG – алюмо-иттриевый гранат, легированный ионами неодима

ПЭМ – просвечивающий электронный микроскоп

Список литературы

1. D.A. Cremers and L.J. Radziemski, “Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy”, John Wiley & Sons, (2013).
2. D.A. Cremers, F. Yueh, J.P. Singh, and H. Zhang, *Encycl. Anal. Chem. Appl. Theory Instrum.*, (2006).
3. R. Fabbro, J. Fournier, P. Ballard, D. Devaux, and J. Virmont, *J. Appl. Phys.*, **68**, 775–784 (1990).
4. A. Vogel, W. Lauterborn, and R. Timm, *J. Fluid Mech.*, **206**, 299–338 (1989).
5. P.J. Bruggeman, M.J. Kushner, B.R. Locke, J.G.E.E. Gardeniers, W.G. Graham, D.B. Graves, R.C.H.M. Hofman-Caris, D. Maric, J.P. Reid, E. Ceriani, D. Fernandez Rivas, J.E. Foster, S.C. Garrick, Y. Gorbanev, S. Hamaguchi, F. Iza, H. Jablonowski, E. Klimova, J. Kolb, et al., *Plasma Sources Sci. Technol.*, **25**, 53002 (2016).
6. D. Dong, L. Jiao, X. Du, and C. Zhao, *Chem. Commun.*, **53**, 4546–4549 (2017).
7. C.B. Schaffer, A. Brodeur, and E. Mazur, *Meas. Sci. Technol.*, **12**, 1784 (2001).
8. S. Barcikowski and G. Compagnini, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 3022–3026 (2013).
9. V. Amendola and M. Meneghetti, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 3027–3046 (2013).
10. G.S. Senesi and N. Senesi, *Anal. Chim. Acta*, **938**, 7–17 (2016).
11. J.B. Johnson, S.D. Allen, J. Merten, L. Johnson, D. Pinkham, and S.W. Reeve, *J. Spectrosc.*, **2014**, (2014).
12. A. De Giacomo, M. Dell’Aglia, R. Gaudioso, C. Koral, and G. Valenza, *J. Anal. At. Spectrom.*, **31**, 1566–1573 (2016).
13. A.I. Omelchenko, E.N. Sobol, A. V Simakin, A.A. Serkov, I.A. Sukhov, and G.A. Shafeev, *Laser Phys.*, **25**, 25607 (2015).
14. A. De Giacomo, C. Koral, G. Valenza, R. Gaudioso, and M. Dell’Aglia, *Anal. Chem.*, **88**, 5251–5257 (2016).
15. T.H. Maiman, T.H. Maiman, and Holland, “Laser Inventor”, Springer, (2018).
16. G.A. Shafeev, *Nanoparticles New Res.*, 1–37 (2008).
17. D. Zhang, B. Gökce, and S. Barcikowski, *Chem. Rev.*, **117**, 3990–4103 (2017).
18. V.K. Meader, M.G. John, L.M. Frias Batista, S. Ahsan, and K.M. Tibbetts, *Molecules*, **23**, 532 (2018).
19. K. Moore Tibbetts, B. Tangeysh, J.H. Odnher, and R.J. Levis, *J. Phys. Chem. A*, **120**, 3562–3569 (2016).
20. S. Pommeret, F. Gobert, M. Mostafavi, I. Lampre, and J.-C. Mialocq, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 11400–11406 (2001).

21. M.C. Gonzalez and A.M. Braun, *Res. Chem. Intermed.*, **21**, 837–859 (1995).
22. Y. V. Novakovskaya, *Phys. Wave Phenom.*, **28**, 161–167 (2020).
23. N.N. Greenwood and A. Earnshaw, “Chemistry of the Elements”, Elsevier, (2012).
24. W.S. Boyle and P. Kisliuk, *Phys. Rev.*, **97**, 255–259 (1955).
25. W.P. Allis and S.C. Brown, *Phys. Rev.*, **87**, 419–424 (1952).
26. M. Young and M. Hercher, *J. Appl. Phys.*, **38**, 4393–4400 (1967).
27. C.G. Morgan, *Reports Prog. Phys.*, **38**, 621–665 (1975).
28. Y.P. Raizer, *Sov. Phys. Uspekhi*, **23**, 789–806 (1980).
29. W. Lauterborn, *Appl. Phys. Lett.*, **21**, 27–29 (1972).
30. E.F. Carome, E.M. Carreira, and C.J. Prochaska, *Appl. Phys. Lett.*, **11**, 64–66 (1967).
31. J. Davit, *J. Appl. Phys.*, **39**, 6052–6056 (1968).
32. D. Olness, *J. Appl. Phys.*, **39**, 6–8 (1968).
33. F. Docchio, *Epl*, **6**, 407–412 (1988).
34. P.K. Kennedy, D.X. Hammer, and B.A. Rockwell, *Prog. Quantum Electron.*, **21**, 155–248 (1997).
35. G. Benedict, **25**, 93–96 (1978).
36. W. Dietel, E. Döpel, D. Kühlke, and B. Wilhelmi, *Opt. Commun.*, **43**, 433–436 (1982).
37. R. Fork, C. Shank, R. Yen, and C. Hirlimann, *IEEE J. Quantum Electron.*, **19**, 500–506 (1983).
38. R.W. Schoenlein, W.Z. Lin, J.G. Fujimoto, and G.L. Eesley, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 1680–1683 (1987).
39. M. V Allmen and A. Blatter, “Laser-beam interactions with materials: physical principles and applications”, Springer Science & Business Media, (2013).
40. M.S. Brown and C.B. Arnold, Fundamentals of laser-material interaction and application to multiscale surface modification, in: Laser Precis. Microfabr., Springer, (2010), pp. 91–120.
41. W.M. Steen and J. Mazumder, “Laser material processing”, springer science & business media, (2010).
42. Y.F. Lu, M. Takai, S. Komuro, T. Shiokawa, and Y. Aoyagi, *Appl. Phys. A*, **59**, 281–288 (1994).
43. H. Zeng, X. Du, S.C. Singh, S.A. Kulinich, S. Yang, J. He, and W. Cai, *Adv. Funct. Mater.*, **22**, 1333–1353 (2012).
44. N. Abid, A.M. Khan, S. Shujait, K. Chaudhary, M. Ikram, M. Imran, J. Haider, M. Khan, Q. Khan, and M. Maqbool, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 102597 (2021).
45. M. Kim, S. Osone, T. Kim, H. Higashi, and T. Seto, *KONA Powder Part. J.*, **34**, 80–90 (2017).
46. D.A. Rusak, B.C. Castle, B.W. Smith, and J.D. Winefordner, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **27**, 257–

- 290 (1997).
47. D.A. Cremers and R.C. Chinni, *Appl. Spectrosc. Rev.*, **44**, 457–506 (2009).
 48. L.B. Guo, D. Zhang, L.X. Sun, S.C. Yao, L. Zhang, Z.Z. Wang, Q.Q. Wang, H. Bin Ding, Y. Lu, Z.Y. Hou, and Z.Z. Wang, *Front. Phys.*, **16**, (2021).
 49. D. Cahen, G. Bults, H. Garty, and S. Malkin, *J. Biochem. Biophys. Methods*, **3**, 293–310 (1980).
 50. C. Kim, C. Favazza, and L. V Wang, *Chem. Rev.*, **110**, 2756–2782 (2010).
 51. S. Mallidi, G.P. Luke, and S. Emelianov, *Trends Biotechnol.*, **29**, 213–221 (2011).
 52. S.H. Chung and E. Mazur, *J. Biophotonics*, **2**, 557–572 (2009).
 53. P. Ronchi, S. Terjung, and R. Pepperkok, (2012).
 54. D. V Palanker, M.S. Blumenkranz, D. Andersen, M. Wiltberger, G. Marcellino, P. Gooding, D. Angeley, G. Schuele, B. Woodley, and M. Simoneau, *Sci. Transl. Med.*, **2**, 58ra85–58ra85 (2010).
 55. A. Karabutov, A. Devichensky, A. Ivochkin, M. Lyamshev, I. Pelivanov, U. Rohadgi, V. Solomatin, and M. Subudhi, *Ultrasonics*, **48**, 631–635 (2008).
 56. Y. Zhan, C. Liu, X. Kong, and Z. Lin, *Ultrasonics*, **73**, 271–276 (2017).
 57. A.Y. Ivochkin, A.A. Karabutov, M.L. Lyamshev, I.M. Pelivanov, U. Rohatgi, and M. Subudhi, *Acoust. Phys.*, **53**, 471–477 (2007).
 58. Z. Zhang, W. Qiu, G. Zhang, D. Liu, and P. Wang, *Opt. Laser Technol.*, **157**, 108760 (2023).
 59. P. Peyre and R. Fabbro, *Opt. Quantum Electron.*, **27**, 1213–1229 (1995).
 60. M.J. Yadav, A.N. Jinoop, C. Danduk, and S.K. Subbu, *Mater. Today Proc.*, **4**, 7921–7930 (2017).
 61. O. Samek, D.C.S. Beddows, J. Kaiser, S. V Kukhlevsky, M. Liska, H.H. Telle, and A.J. Whitehouse, *Opt. Eng.*, **39**, 2248–2262 (2000).
 62. C. Du, X. Liu, W. Miao, and X. Cheng, *Optik (Stuttg.)*, **187**, 98–102 (2019).
 63. X. Liu, Q. Lin, Y. Tian, W. Liao, T. Yang, C. Qian, T. Zhang, and Y. Duan, *J. Anal. At. Spectrom.*, **35**, 188–197 (2020).
 64. A. Hahn, S. Barcikowski, and B.N. Chichkov, *Pulse*, **40**, 50 (2008).
 65. S. Dittrich, S. Barcikowski, and B. Gökce, *Opto-Electron Adv*, **4**, 200072 (2021).
 66. A. Vogel, J. Noack, G. Hüttman, and G. Paltauf, *Appl. Phys. B Lasers Opt.*, **81**, 1015–1047 (2005).
 67. R.G. Brewer and K.E. Rieckhoff, *Phys. Rev. Lett.*, **13**, 334 (1964).
 68. C.A. Sacchi, *Josa B*, **8**, 337–345 (1991).
 69. B.C. Stuart, M.D. Feit, S. Herman, A.M. Rubenchik, B.W. Shore, and M.D. Perry, *Phys. Rev. B*, **53**, 1749 (1996).

70. J. Noack and A. Vogel, *IEEE J. Quantum Electron.*, **35**, 1156–1167 (1999).
71. I.O. Sosa, C. Noguez, and R.G. Barrera, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 6269–6275 (2003).
72. K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, and G.C. Schatz, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 668–677 (2003).
73. G. Mie, *Ann. Phys.*, **330**, 377–445 (1908).
74. M. Bass and H. Barrett, *IEEE J. Quantum Electron.*, **8**, 338–343 (1972).
75. Y.P. Raizer, *Sov. Phys. Uspekhi*, **8**, 650 (1966).
76. A. Vogel, K. Nahen, D. Theisen, and J. Noack, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, **2**, 847–860 (1996).
77. C.H. Fan, J. Sun, and J.P. Longtin, *J. Appl. Phys.*, **91**, 2530–2536 (2002).
78. B. Kumar, D. Yadav, and R.K. Thareja, *J. Appl. Phys.*, **110**, 74903 (2011).
79. B. Kumar and R.K. Thareja, *J. Appl. Phys.*, **108**, 64906 (2010).
80. J. Lam, D. Amans, F. Chaput, M. Diouf, G. Ledoux, N. Mary, K. Masenelli-Varlot, V. Motto-Ros, and C. Dujardin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 963–973 (2014).
81. A. De Giacomo, R. Gaudio, M. Dell’Aglia, and A. Santagata, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, **65**, 385–394 (2010).
82. J. Noack, D.X. Hammer, G.D. Noojin, B.A. Rockwell, and A. Vogel, *J. Appl. Phys.*, **83**, 7488–7495 (1998).
83. A. Vogel, S. Busch, and U. Parlitz, *J. Acoust. Soc. Am.*, **100**, 148–165 (1996).
84. J.W. Daiber and H.M. Thompson, *Phys. Fluids*, **10**, 1162–1169 (1967).
85. R.A. Gross, *Rev. Mod. Phys.*, **37**, 724 (1965).
86. C.E. Bell and J.A. Landt, *Appl. Phys. Lett.*, **10**, 46–48 (1967).
87. J.G. Fujimoto, W.Z. Lin, E.P. Ippen, C.A. Puliafito, and R.F. Steinert, *Invest. Ophthalmol. Vis. Sci.*, **26**, 1771–1777 (1985).
88. D. Kim, M. Ye, and C.P. Grigoropoulos, *Appl. Phys. A*, **67**, 169–181 (1998).
89. V.L. Newhouse and P.M. Shankar, *J. Acoust. Soc. Am.*, **75**, 1473–1477 (1984).
90. F.R. Gilmore, (1952).
91. C.E. Brennen, “Cavitation and bubble dynamics”, Cambridge university press, (2014).
92. F. Denner, *Ultrason. Sonochem.*, **70**, 105307 (2021).
93. X. Liu, Y. Hou, X. Liu, J. He, J. Lu, and X. Ni, *Optik (Stuttg.)*, **122**, 1254–1257 (2011).
94. Y. Shen, K. Yasui, T. Zhu, and M. Ashokkumar, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 20635–20640 (2017).
95. A. Chemin, M.W. Fawaz, and D. Amans, *Appl. Surf. Sci.*, **574**, 151592 (2022).
96. L. Berthe, R. Fabbro, P. Peyre, L. Tollier, and E. Bartnicki, *J. Appl. Phys.*, **82**, 2826–2832 (1997).

97. O. Koritsoglou, D. Loison, O. Uteza, and A. Mouskeftaras, *Opt. Express*, **30**, 37407 (2022).
98. D. Kröninger, K. Köhler, T. Kurz, and W. Lauterborn, *Exp. Fluids*, **48**, 395–408 (2010).
99. G.N. Sankin, W.N. Simmons, S.L. Zhu, and P. Zhong, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 34501 (2005).
100. G. Sinibaldi, A. Occhicone, F. Alves Pereira, D. Caprini, L. Marino, F. Michelotti, and C.M. Casciola, *Phys. Fluids*, **31**, 103302 (2019).
101. Z. Pan, A. Kiyama, Y. Tagawa, D.J. Daily, S.L. Thomson, R. Hurd, and T.T. Truscott, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **114**, 8470–8474 (2017).
102. W. Lauterborn and A. Vogel, *Bubble Dyn. Shock Waves*, 67–103 (2013).
103. J.R. Blake and D.C. Gibson, *Annu. Rev. Fluid Mech.*, **19**, 99–123 (1987).
104. C.E. Brennen, *Interface Focus*, **5**, 20150022 (2015).
105. A. Jamburidze, M. De Corato, A. Huerre, A. Pommella, and V. Garbin, *Soft Matter*, **13**, 3946–3953 (2017).
106. Lord Rayleigh, *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, **34**, 94–98 (1917).
107. M.S. Plesset and A. Prosperetti, *Annu. Rev. Fluid Mech.*, **9**, 145–185 (1977).
108. W. Lauterborn and C.D. Ohl, *Ultrason. Sonochem.*, **4**, 65–75 (1997).
109. W. Lauterborn and T. Kurz, *Reports Prog. Phys.*, **73**, (2010).
110. J.B. Keller and M. Miksis, *J. Acoust. Soc. Am.*, **68**, 628–633 (1980).
111. X. Zhong, J. Eshraghi, P. Vlachos, S. Dabiri, and A.M. Ardekani, *Int. J. Multiph. Flow*, **132**, 103433 (2020).
112. S. Fujikawa and T. Akamatsu, *J. Fluid Mech.*, **97**, 481–512 (1980).
113. I. Akhatov, O. Lindau, A. Topolnikov, R. Mettin, N. Vakhitova, and W. Lauterborn, *Phys. Fluids*, **13**, 2805–2819 (2001).
114. P. Wagener, S. Ibrahimkuty, A. Menzel, A. Plech, and S. Barcikowski, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 3068–3074 (2013).
115. S. Ibrahimkuty, P. Wagener, T. dos S. Rolo, D. Karpov, A. Menzel, T. Baumbach, S. Barcikowski, and A. Plech, *Sci. Rep.*, **5**, 16313 (2015).
116. N.A. Kirichenko, I.A. Sukhov, G.A. Shafeev, and M.E. Shcherbina, *Quantum Electron.*, **42**, 175–180 (2012).
117. V.K. Pustovalov, *Photonics Nanostructures - Fundam. Appl.*, **52**, 101055 (2022).
118. N.A. Kirichenko, I.A. Sukhov, G.A. Shafeev, and M.E. Shcherbina, *Quantum Electron.*, **42**, 175–180 (2012).
119. P.G. Kuzmin, G.A. Shafeev, A.A. Serkov, N.A. Kirichenko, and M.E. Shcherbina, *Appl. Surf. Sci.*, **294**, 15–19 (2014).
120. A.A. Serkov, M.E. Shcherbina, P.G. Kuzmin, and N.A. Kirichenko, *Appl. Surf. Sci.*, **336**, 96–

- 102 (2015).
121. H. Huang and L. V. Zhigilei, *Sci. China Physics, Mech. Astron.*, **65**, 1–16 (2022).
122. A. Tamura, A. Matsumoto, K. Fukami, N. Nishi, and T. Sakka, *J. Appl. Phys.*, **117**, 1–9 (2015).
123. E. V Barmina, A. V Simakin, and G.A. Shafeev, *Chem. Phys. Lett.*, **655**, 35–38 (2016).
124. E. V. Barmina, S. V. Gudkov, A. V. Simakin, and G.A. Shafeev, *J. Laser Micro Nanoeng.*, **12**, 254–257 (2017).
125. E. V Barmina, A. V Simakin, and G.A. Shafeev, *Chem. Phys. Lett.*, **678**, 192–195 (2017).
126. I.V.I.V. Baymler, E.V.E.V. Barmina, A.V.A.V. Simakin, and G.A.G.A. Shafeev, *Quantum Electron.*, **48**, 738–742 (2018).
127. J. Lam, D. Amans, C. Dujardin, G. Ledoux, and A.R. Allouche, *ArXiv*, 1–12 (2017).
128. F. Xu, S. Ma, C. Zhao, and D. Dong, *Front. Phys.*, **10**, 1–10 (2022).
129. S.J. Mousavi, M. Hemati Farsani, S.M.R. Darbani, A. Mousaviazar, M. Soltanolkotabi, and A. Eslami Majd, *Appl. Phys. B*, **122**, 1–16 (2016).
130. T. Delgado, J.M. Vadillo, and J.J. Laserna, *J. Anal. At. Spectrom.*, **29**, 1675–1685 (2014).
131. S. Campisi, M. Schiavoni, C.E. Chan-Thaw, and A. Villa, *Catalysts*, **6**, 1–21 (2016).
132. S.S. Salem, E.N. Hammad, A.A. Mohamed, and W. El-Dougdoug, *Biointerface Res. Appl. Chem.*, **13**, (2023).
133. L.H. Tan, H. Xing, and Y. Lu, *Acc. Chem. Res.*, **47**, 1881–1890 (2014).
134. P. Alexandridis, *Chem. Eng. Technol.*, **34**, 15–28 (2011).
135. M. Ashokkumar, *Ultrason. Sonochem.*, **18**, 864–872 (2011).
136. A. Letzel, B. Gökce, P. Wagener, S. Ibrahimkutty, A. Menzel, A. Plech, and S. Barcikowski, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 5356–5365 (2017).
137. S. Reich, J. Göttlicher, A. Letzel, B. Gökce, S. Barcikowski, T. dos Santos Rolo, T. Baumbach, and A. Plech, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, **124**, 0 (2018).
138. K. Peng, F.G.F.F. Qin, R. Jiang, W. Qu, and Q. Wang, *Ultrason. Sonochem.*, **88**, 106067 (2022).
139. P. Balling and J. Schou, *Reports Prog. Phys.*, **76**, 36502 (2013).
140. M. Lenzner, J. Krüger, S. Sartania, Z. Cheng, C. Spielmann, G. Mourou, W. Kautek, and F. Krausz, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 4076 (1998).
141. P.K. Kennedy, *IEEE J. Quantum Electron.*, **31**, 2241–2249 (1995).
142. Cw. Carr, H.B. Radousky, and S.G. Demos, *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 127402 (2003).
143. N. Linz, S. Freidank, X.-X. Liang, H. Vogelmann, T. Trickl, and A. Vogel, *Phys. Rev. B*, **91**, 134114 (2015).
144. N. Linz, S. Freidank, X.-X. Liang, and A. Vogel, *Phys. Rev. B*, **94**, 24113 (2016).

145. Y.R. Davletshin and J.C. Kumaradas, *Ann. Phys.*, **529**, 1–9 (2017).
146. Z.N. Coker, X.-X. Liang, A.S. Kiester, G.D. Noojin, J.N. Bixler, B.L. Ibey, A. Vogel, and V. V. Yakovlev, *Photonics Res.*, **9**, 416–423 (2021).
147. M. López-Claros, M. Dell’Aglío, R. Gaudio, A. Santagata, A. De Giacomo, F.J. Fortes, and J.J. Laserna, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, **133**, 63–71 (2017).
148. A. Casavola, A. De Giacomo, M. Dell’Aglío, F. Taccogna, G. Colonna, O. De Pascale, and S. Longo, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, **60**, 975–985 (2005).
149. A. De Giacomo, M. Dell’Aglío, O. De Pascale, and M. Capitelli, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, **62**, 721–738 (2007).
150. G. Cristoforetti, M. Tiberi, A. Simonelli, P. Marsili, and F. Giammanco, *Appl. Opt.*, **51**, (2012).
151. A. Young, W.G. Graham, T.J. Morgan, and L. Hüwel, *J. Appl. Phys.*, **129**, (2021).
152. J. Yun, 34–39 (2007).
153. P.K. Jain, K.S. Lee, I.H. El-sayed, and M.A. El-sayed, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 7238–7248 (2006).
154. M.H. Mahdih, M.A. Jafarabadi, M.S. Syahkal, and H. Mozaffari, *Phys. Lett. A*, **381**, 2397–2403 (2017).
155. V. Kiris, J. Savovic, A. Nevar, M. Kuzmanovic, M. Nedelko, D. Rankovic, and N. Tarasenko, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, **187**, 106333 (2022).
156. M. Kalus, S. Barcikowski, and B. Gökce, *Chem. Eur. J.*, **27**, 5978–5991 (2021).
157. M.-R.R. Kalus, N. Bärsch, R. Streubel, E. Gökce, S. Barcikowski, and B. Gökce, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 7112–7123 (2017).
158. M.-R.R. Kalus, R. Lanyumba, N. Lorenzo-Parodi, M.A. Jochmann, K. Kerpen, U. Hagemann, T.C. Schmidt, S. Barcikowski, and B. Gökce, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **21**, 18636–18651 (2019).
159. S. V. Gudkov, M.E. Astashev, I. V. Baimler, O. V. Uvarov, V. V. Voronov, and A. V. Simakin, *J. Phys. Chem. B*, **126**, 5678–5688 (2022).
160. D. Li, Z. Jia, Y. Tian, Y. Li, Y. Lu, W. Ye, J. Guo, and R. Zheng, *Opt. Express*, **29**, 44105 (2021).
161. J. Tomko, S.M. O’Malley, C. Trout, J.J. Naddeo, R. Jimenez, J.C. Griepenburg, W. Soliman, and D.M. Bubb, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, **522**, 368–372 (2017).
162. J. Tomko, J.J. Naddeo, R. Jimenez, Y. Tan, M. Steiner, J.M. Fitz-Gerald, D.M. Bubb, and S.M. O’Malley, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 16327–16333 (2015).
163. T. Fukasawa, H. Shinto, H. Aoki, S. Ito, and M. Ohshima, *Adv. Powder Technol.*, **25**, 733–738 (2014).

164. H. Shinto, T. Fukasawa, H. Aoki, S. Ito, and M. Ohshima, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, **430**, 51–57 (2013).
165. A.N. Sabzeghabae, L.F. Devia-Cruz, E. Gutierrez-Herrera, S. Camacho-Lopez, and G. Aguilar, *Opt. Laser Technol.*, **134**, 106621 (2021).
166. X.X. Liang, N. Linz, S. Freidank, G. Paltauf, and A. Vogel, *J. Fluid Mech.*, **940**, 1–56 (2022).
167. A. Kanitz, J.S. Hoppius, M. Fiebrandt, P. Awakowicz, C. Esen, A. Ostendorf, and E.L. Gurevich, *Appl. Phys. A*, **123**, 1–7 (2017).
168. J.-D. Hu, Y. Zevi, X.-M. Kou, J. Xiao, X.-J. Wang, and Y. Jin, *Sci. Total Environ.*, **408**, 3477–3489 (2010).
169. R.A. French, A.R. Jacobson, B. Kim, S.L. Isley, L. Penn, and P.C. Baveye, *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 1354–1359 (2009).
170. J. Liu, C. Dai, and Y. Hu, *Environ. Res.*, **161**, 49–60 (2018).
171. S. Hu, G. Goenaga, C. Melton, T.A. Zawodzinski, and D. Mukherjee, *Appl. Catal. B Environ.*, **182**, 286–296 (2016).
172. R.A. Rezk, Z. Abdel-Salam, N.A. Abdel Ghany, M. Abdelkreem, and M. Abdel-Harith, *SN Appl. Sci.*, **4**, (2022).
173. E. V Parkevich, G. V Ivanenkov, M.A. Medvedev, A.I. Khirionova, A.S. Selyukov, A. V Agafonov, A.R. Mingaleev, T.A. Shelkovenko, and S.A. Pikuz, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **27**, 11LT01 (2018).
174. A. Al-Kattan, D. Grojo, C. Drouet, A. Mouskeftaras, P. Delaporte, A. Casanova, J.D. Robin, F. Magdinier, P. Alloncle, and C. Constantinescu, *Nanomaterials*, **11**, 712 (2021).
175. P.A. Zhokhov and A.M. Zheltikov, *Sci. Rep.*, **8**, 1–10 (2018).
176. L. Fu, S.S. Wang, J. Xin, S.S. Wang, C. Yao, Z. Zhang, and J. Wang, *Opt. Express*, **26**, 28560 (2018).
177. L. Jolivet, M. Leprince, S. Moncayo, L. Sorbier, C.-P. Lienemann, and V. Motto-Ros, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, **151**, 41–53 (2019).
178. A. De Giacomo, R. Gaudioso, C. Koral, M. Dell’Aglia, and O. De Pascale, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, **98**, 19–27 (2014).
179. I. Mirza, N.M. Bulgakova, J. Tomáščík, V. Michálek, O. Haderka, L. Fekete, and T. Mocek, *Sci. Rep.*, **6**, 1–11 (2016).
180. K. Maximova, A. Aristov, M. Sentis, and A. V Kabashin, *Nanotechnology*, **26**, 65601 (2015).
181. B. Busser, S. Moncayo, J.-L. Coll, L. Sancey, and V. Motto-Ros, *Coord. Chem. Rev.*, **358**, 70–79 (2018).
182. R. Gaudioso, N. Melikechi, Z.A. Abdel-Salam, M.A. Harith, V. Palleschi, V. Motto-Ros, and B.

- Busser, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, **152**, 123–148 (2019).
183. A. Al-Kattan, V.P. Nirwan, A. Popov, Y. V Ryabchikov, G. Tselikov, M. Sentis, A. Fahmi, and A. V Kabashin, *Int. J. Mol. Sci.*, **19**, 1563 (2018).
184. V. Lazic and S. Jovićević, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, **101**, 288–311 (2014).
185. W. Smith, *Opt. Eng.*, **17**, 175489 (1978).
186. A. Kanitz, M.R. Kalus, E.L. Gurevich, A. Ostendorf, S. Barcikowski, and D. Amans, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **28**, 103001 (2019).
187. L. Sun, R.F. Gibson, F. Gordaninejad, and J. Suhr, *Compos. Sci. Technol.*, **69**, 2392–2409 (2009).
188. P.M. Tomchuk and N.I. Grigorochuk, *Phys. Rev. B*, **73**, 155423 (2006).
189. A. Vogel, N. Linz, S. Freidank, and G. Paltauf, *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 38102 (2008).
190. M.I. Zhil'nikova, E. V Barmina, and G.A. Shafeev, *Phys. Wave Phenom.*, **26**, 85–92 (2018).
191. A. Alberti, A. Munafò, C. Pantano, J.B. Freund, and M. Panesi, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **53**, 205202 (2020).
192. A.A. Astaf'ev, A.M. Shakhov, A.A. Osychenko, D.Y. Martirosyan, U.A. Tochilo, M.S. Syrchina, and V.A. Nadtochenko, *High Energy Chem.*, **54**, 294–295 (2020).
193. R. Floyd and D.G. Sharp, *Appl. Environ. Microbiol.*, **33**, 159–167 (1977).
194. S. Samal and K.E. Geckeler, *Chem. Commun.*, 2224–2225 (2001).
195. E.L. Guryev, N.O. Volodina, N.Y. Shilyagina, S. V Gudkov, I. V Balalaeva, A.B. Volovetskiy, A. V Lyubeshkin, A. V Sen', S.A. Ermilov, and V.A. Vodeneev, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **115**, 9690–9695 (2018).
196. A. V. Simakin, M.E. Astashev, I. V. Baimler, O. V. Uvarov, V. V. Voronov, M. V. Vedunova, M.A. Sevost'Yanov, K.N. Belosludtsev, S. V. Gudkov, M.A. Sevost'yanov, K.N. Belosludtsev, S. V. Gudkov, M.A. Sevost'Yanov, K.N. Belosludtsev, S. V. Gudkov, M.A. Sevost'yanov, K.N. Belosludtsev, S. V. Gudkov, M.A. Sevost'Yanov, et al., *J. Phys. Chem. B*, **123**, 1869–1880 (2019).
197. M.G. John and K.M. Tibbetts, *J. Phys. Chem. C*, **124**, 13273–13282 (2020).
198. V. Londoño-Calderón, R. Ospina, J. Rodriguez-Pereira, S.A. Rincón-Ortiz, and E. Restrepo-Parra, *Catalysts*, **10**, 1076 (2020).
199. I.N. Shtarkman, S. V Gudkov, A. V Chernikov, and V.I. Bruskov, *Biochem.*, **73**, 470–478 (2008).
200. A. V Chernikov, S. V Gudkov, I.N. Shtarkman, and V.I. Bruskov, *Biofizika*, **52**, 244–251 (2007).
201. M.K. Singh, A. Agarwal, R. Gopal, R.K. Swarnkar, and R.K. Kotnala, *J. Mater. Chem.*, **21**,

- 11074–11079 (2011).
202. G. Elango, S.M. Roopan, K.I. Dhamodaran, K. Elumalai, N.A. Al-Dhabi, and M.V. Arasu, *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, **162**, 162–167 (2016).
203. S. V. Gudkov, N. V. Penkov, I. V. Baimler, G.A. Lyakhov, V.I. Pustovoy, A. V. Simakin, R.M. Sarimov, and I.A. Scherbakov, *Int. J. Mol. Sci.*, **21**, 8033 (2020).
204. S. Ziembowicz, M. Kida, and P. Koszelnik, Sonochemical formation of hydrogen peroxide, in: *Multidiscip. Digit. Publ. Inst. Proc.*, (2017), p. 188.
205. L. Li, Z. Wang, T. Yuan, Z. Hou, Z. Li, and W. Ni, *J. Anal. At. Spectrom.*, **26**, 2274–2280 (2011).
206. I. V Baimler, A. V Simakin, O. V Uvarov, M.Y. Volkov, and S. V Gudkov, *Phys. Wave Phenom.*, **28**, 107–110 (2020).
207. M. Nadler, T. Mahrholz, U. Riedel, C. Schilde, and A. Kwade, *Carbon N. Y.*, **46**, 1384–1392 (2008).
208. A.S. Chernov, D.A. Reshetnikov, A.K. Yu, A.A. Manokhin, and S. V Gudkov, *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, **188**, 77–86 (2018).
209. Y.R. Davletshin and J.C. Kumaradas, *Beilstein J. Nanotechnol.*, **7**, 869–880 (2016).
210. I. V. Baimler, V.K. Chevokin, V.A. Podvyaznikov, and S. V. Gudkov, *Front. Phys.*, **9**, 13 (2021).
211. C.F. Delale, “Bubble dynamics and shock waves”, (2013).
212. H.R. Melvin, M.W. John, M.H. Rice, and J.M. Walsh, *J. Chem. Phys.*, **26**, 824–830 (1957).
213. D.G. VA, M. CW, V.A. Del Grosso, and C.W. Mader, *J. Acoust. Soc. Am.*, **52**, 1442–1446 (1972).
214. M. Tanaka, G. Girard, R. Davis, A. Peuto, and N. Bignell, *Metrologia*, **38**, 301 (2001).
215. P. Buffat and J.P. Borel, *Phys. Rev. A*, **13**, 2287 (1976).
216. V.A. Babenko, N.F. Bunkin, and A.A. Sychev, *J. Exp. Theor. Phys.*, **128**, 664–671 (2019).
217. V.A. Babenko, N.F. Bunkin, A.A. Sychev, and N. V Suyazov, *J. Opt.*, **22**, 15401 (2019).
218. I.A. Sukhov, G.A. Shafeev, E.V. Barmina, A.V. Simakin, V.V. Voronov, and O.V. Uvarov, *Quantum Electron.*, **47**, 533 (2017).
219. A.R. Ziefuß, I. Haxhiaj, S. Müller, M. Gharib, O. Gridina, C. Rehbock, I. Chakraborty, B. Peng, M. Muhler, and W.J. Parak, *J. Phys. Chem. C*, **124**, 20981–20990 (2020).
220. L.M. Frias Batista, V.K. Meader, K. Romero, K. Kunzler, F. Kabir, A. Bullock, and K.M. Tibbetts, *J. Phys. Chem. B*, **123**, 7204–7213 (2019).
221. W.T. Nichols, T. Sasaki, and N. Koshizaki, *J. Appl. Phys.*, **100**, 114912 (2006).
222. J. Markham, N.P. Young, C. Batchelor-McAuley, and R.G. Compton, *J. Phys. Chem. C*, **124**,

- 14043–14053 (2020).
223. A.A. Serkov, E. V Barmina, G.A. Shafeev, and V. V Voronov, *Appl. Surf. Sci.*, **348**, 16–21 (2015).
224. G.A. Shafeev, I.I. Rakov, K.O. Ayyyzhy, G.N. Mikhailova, A. V. Troitskii, and O. V. Uvarov, *Appl. Surf. Sci.*, **466**, 477–482 (2019).
225. S. V Gudkov, E.L. Guryev, A.B. Gapeyev, M.G. Sharapov, N.F. Bunkin, A. V Shkirin, T.S. Zabelina, A.P. Glinushkin, M.A. Sevost'yanov, and K.N. Belosludtsev, *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.*, **15**, 37–46 (2019).
226. V.E. Ivanov, A.M. Usacheva, A. V. Chernikov, V.I. Bruskov, and S. V. Gudkov, *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, **176**, 36–43 (2017).
227. H.J.H. Fenton, *J. Chem. Soc. Trans.*, **65**, 899–910 (1894).
228. M. Polyanskiy, *Go to Ref. Artic.*, (2014).
229. L.H. Gray, A. Conger, M. Ebert, S. Hornsey, and O.C.A. Scott, *Br. J. Radiol.*, **26**, 638–648 (1953).
230. J.M. Thoday and J. Read, *Nature*, **160**, 608 (1947).
231. J.F. Ward, *Prog. Nucleic Acid Res. Mol. Biol.*, **35**, 95–125 (1988).
232. F. Hutchinson, *Prog. Nucleic Acid Res. Mol. Biol.*, **32**, 115–154 (1985).
233. J.M. McCord and I. FRIDOVICH, *Ann. Intern. Med.*, **89**, 122–127 (1978).
234. M. Wlaschek, K. Briviba, G.P. Stricklin, H. Sies, and K. Scharffetter-Kochanek, *J. Invest. Dermatol.*, **104**, 194–198 (1995).
235. S.D. Zakharov and A. V Ivanov, *Quantum Electron.*, **29**, 1031 (1999).
236. A. Alberti, A. Munafò, M. Koll, M. Nishihara, C. Pantano, J.B. Freund, G.S. Elliott, and M. Panesi, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **53**, 25201 (2019).
237. J.A. Barnard and H.W.D. Hughes, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 55–63 (1960).
238. G.R. Freeman, *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.*, **245**, 75–83 (1958).
239. G. Rotzoll, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **9**, 43–52 (1985).
240. J. Park, Z.F. Xu, and M.-C. Lin, *J. Chem. Phys.*, **118**, 9990–9996 (2003).
241. A.J. Swallow, “Radiation Chemistry of Organic Compounds: International Series of Monographs on Radiation Effects in Materials”, Elsevier, (2016).
242. I. V. Baymler, S. V. Gudkov, R.M. Sarimov, A. V. Simakin, and I.A. Shcherbakov, Concentration dependences of molecular oxygen and hydrogen in aqueous solutions, in: *Dokl. Phys.*, Springer, (2020), pp. 5–7.
243. G.S. Kell, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **6**, 1109–1131 (1977).
244. A. Prosperetti, *Interface Focus*, **5**, 20150024 (2015).

245. N.F. Bunkin and S.I. Bakum, *Quantum Electron.*, **36**, 117 (2006).
246. N.F. Bunkin and F.V. Bunkin, *Physics-Uspexhi*, **59**, 846 (2016).
247. S. Barcikowski, A. Plech, K.S. Suslick, and A. Vogel, *MRS Bull.*, **44**, 382–391 (2019).

Приложение. Список публикаций автора по теме диссертации

1. Baimler, I. V., Simakin, A. V., & Gudkov, S. V. (2021). Investigation of the laser-induced breakdown plasma, acoustic vibrations and dissociation processes of water molecules caused by laser breakdown of colloidal solutions containing Ni nanoparticles. *Plasma Sources Science and Technology*, 30(12).
2. Baimler, I. V., Chevokin, V. K., Podvyaznikov, V. A., & Gudkov, S. V. (2021). Case Report: Investigation of the Time Evolution of Optical Breakdown Plasma During Irradiation of Aqueous Solutions of Fe Nanoparticles. *FRONTIERS IN PHYSICS*, 9.
3. Baimler, I. V., Simakin, A. V., Chevokin, V. K., Podvyaznikov, V. A., & Gudkov, S. V. (2021). Features of optical breakdown of aqueous colloidal solutions of ferric oxide (Fe₂O₃) nanoparticles occurring on individual or on two closely located nanoparticles. *Chemical Physics Letters*, 776.
4. Baimler, I. V., Lisitsyn, A. B., Serov, D. A., Astashev, M. E., & Gudkov, S. V. (2020). Analysis of Acoustic Signals During the Optical Breakdown of Aqueous Solutions of Fe Nanoparticles. *FRONTIERS IN PHYSICS*, 8.
5. Baimler, I. V., Lisitsyn, A. B., & Gudkov, S. V. (2020). Influence of Gases Dissolved in Water on the Process of Optical Breakdown of Aqueous Solutions of Cu Nanoparticles. *FRONTIERS IN PHYSICS*, 8.
6. Baimler, I. V., Simakin, A. V., Uvarov, O. V., Volkov, M. Y., & Gudkov, S. V. (2020). Generation of Hydroxyl Radicals during Laser Breakdown of Aqueous Solutions in the Presence of Fe and Cu Nanoparticles of Different Sizes. *PHYSICS OF WAVE PHENOMENA*, 28(2), 107–110.
7. Baimler, I. V., Lisitsyn, A. B., & Gudkov, S. V. (2020). Water Decomposition Occurring During Laser Breakdown of Aqueous Solutions Containing Individual Gold, Zirconium, Molybdenum, Iron or Nickel Nanoparticles. *Frontiers in Physics*, 8.
8. Baymler, I. V., Barmina, E. V, Simakin, A. V, & Shafeev, G. A. (2018). Generation of hydrogen under laser irradiation of organic liquids. *Quantum Electronics*, 48(8), 738–742.
9. Simakin, A. V., Baimler, I. V., Smirnova, V. V., Uvarov, O. V., Kozlov, V. A., & Gudkov, S. V. (2021). Evolution of the Size Distribution of Gold Nanoparticles under Laser Irradiation. *Physics of Wave Phenomena*, 29(2), 102–107.

10. Gudkov, S. V., Baimler, I. V., Uvarov, O. V., Smirnova, V. V., Volkov, M. Y., Semenova, A. A., & Lisitsyn, A. B. (2020). Influence of the Concentration of Fe and Cu Nanoparticles on the Dynamics of the Size Distribution of Nanoparticles. *Frontiers in Physics*, 8.
11. Gudkov, S. V., Astashev, M. E., Baimler, I. V., Uvarov, O. V., Voronov, V. V., & Simakin, A. V. (2022). Laser-Induced Optical Breakdown of an Aqueous Colloidal Solution Containing Terbium Nanoparticles: The Effect of Oxidation of Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 126(30), 5678-5688.
12. Simakin, A. V, Astashev, M. E., Baimler, I. V., Uvarov, O. V, Voronov, V. V, Vedunova, M. V, Sevost'yanov, M. A., Belosludtsev, K. N., & Gudkov, S. V. (2019). The Effect of Gold Nanoparticle Concentration and Laser Fluence on the Laser-Induced Water Decomposition. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B*, 123(8), 1869–1880.