
УДК 534 535.2 536.2

ЛАЗЕРОИНДУЦИРОВАННАЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ ВОДА

©2020 г. **В. С. Жигарьков, В. И. Юсупов***

*Институт фотонных технологий ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН,
Москва, Троицк, Россия*

*iouss@yandex.ru

Поступила в редакцию 30.10.2020 г. Прошла рецензирование 15.11.2020 г.

Принята к публикации 15.11.2020 г.

Продемонстрирована возможность получения сверхкритической воды при поглощении лазерного импульса длительностью 8 нс пленкой золота толщиной 50 нм, находящейся в контакте с водой. Для оценки возникающего вблизи пленки скачка давления использовали измерение акустического давления в дальней зоне с помощью гидрофона на основе кристалла ниобата лития. Оценку скачка температуры проводили по реперной точке — температуре плавления золота. Показано, что при энергии лазерных импульсов 65 мкДж тонкий слой воды, контактирующий с металлической пленкой, находится в сверхкритическом состоянии в течение ~4,5 нс.

Ключевые слова: сверхкритическая вода, лазероиндущированное формирование, лазерный импульс, лазерные технологии, фазовая диаграмма.

ВВЕДЕНИЕ

Сверхкритическая вода (СКВ) привлекает большое внимание как многообещающая химическая среда в экологически чистых «зеленых» технологиях [1—6]. Для ее получения применяют различные реакторы, используют специальные ячейки с изменяющейся геометрией, работающие до температуры 800 К и давления 120 МПа [7]. В этих системах СКВ может существовать в течение длительного времени, необходимого для проведения технологического процесса или физико-химического исследования.

На очень короткое время (10^{-9} — 10^{-5} с) СКВ может быть образована под действием ударно-механического [8], теплового [9] или электрического [10] воздействий. Так, с помощью ударного воздействия в микрообъеме воды, зажатом между алмазными наковальнями, удается развить давление до 180 ГПа и поднять температуру до 10^4 К, правда таких уникальных параметров можно достичь только на весьма громоздкой (около 30 м в длину) и дорогостоящей экспериментальной установке. Тепловые же и электроразрядные методы получения СКВ благодаря своей простоте и относительной дешевизне значительно более доступны. Однако их существенными недостатками являются необходимость погружения в воду электродов или других материалов, а также большой разброс достижимых параметров, связанный с протяженностью источников.

Существует целый ряд экспериментальных работ и модельных исследований, в которых обсуждается лазероиндущированное образование СКВ [11—17]. Считается, что для этого необходимо показать, что и давление и температура

в определенной области с водой в течение некоторого интервала времени превысили ее критические значения ($P_c = 22,1$ МПа, $T_c = 647$ К). Оценить величину скачка давления P_a в некоторых случаях удается с помощью акустических методов [18–21]. Измерение скачка температуры ΔT внутри объема воды представляется достаточно сложной задачей. Тепловизионные методы, основанные на измерении интенсивности или спектра, исходящего из нагретой области планковского ИК-излучения, применимы лишь в отдельных случаях, поскольку такое излучение блокируется даже микронным слоем воды. Судить об изменении давления и температуры можно по степени просветления для сильно поглощающего в воде ИК-импульсного излучения [22]. В [23] показано, что грубая оценка P_a и ΔT может быть получена по смещению максимума и изменению формы отдельных полос на спектре комбинационного рассеяния. Однако, такие косвенные оценки температуры представляются очень приближенными. Между тем, информация о наличии СКВ и времени ее существования при лазерном воздействии является очень важной как с практической, так и с теоретической точек зрения.

Цель работы — демонстрация возможности получения СКВ ($P > P_c$, $T > T_c$) при поглощении наносекундного лазерного импульса пленкой Au, находящейся в контакте с водой. При этом оценку ΔT проводили по реперной точке $T_m = 1337$ К — температуре плавления золота, а оценку P_a — оптоакустическим методом.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В установке (рис. 1, см. цв. вкладку) использовали импульсный лазер YLPM-1-4x200-20-20 (ООО НТО «ИРЭ-Полюс», Россия) с длиной волны $\lambda = 1064$ нм, длительностью импульсов $\tau = 4—200$ нс и энергией в импульсе $E = 7$ мкДж — 1 мДж. Излучение лазера фокусировали на слое золота стеклянной пластинки с помощью гальваносканирующей головки Lscan H-10-1064 (2) («Атеко ТМ», Россия) с объективом, обеспечивающим радиус пятна в фокусе $w_0 \sim 25$ мкм. Слой золота толщиной 50 нм наносили на стеклянные пластинки AG00000112E (Menzel, Thermo Fisher Scientific) с помощью магнетронного напыления.

В процессе наносекундного лазерного воздействия из-за быстрого нагрева металлической пленки возникают ударные волны, частотный спектр которых простирается от 100 кГц до 100 МГц и выше [24]. Эти волны на расстояниях ~ 200 мкм быстро затухают и переходят в обычные акустические колебания [25]. Для оценки возникающего вблизи пленки скачка давления P_a использовали подход, основанный на измерении акустического давления в дальней зоне [25]. Для этого применяли высокочастотный широкополосный коаксиальный гидрофон (5) на основе кристалла ниобата лития LiNiO_3 с предусилителем (6). Такие приемники обладают высокой чувствительностью, широкой полосой регистрации 1—100 МГц и узким времененным диагностическим окном, позволяющим регистрировать импульсы до ~ 1 мкс [17]. Амплитудную калибровку широкополосного гидрофона осуществляли с помощью пьезополимерного игольчатого гидрофона (Precision Acoustics, UK) с диаметром чувствительного элемента 1 мм с предусилителем с шириной полосы 10 кГц—50 МГц (чувствительность -241 дБ отн. 1 В/мкПа). Все этапы калибровки подробно описаны в [16]. Запись акустических сигналов с гидрофонов производили на четырехканальный цифровой запоминающий осциллограф GDS 72304

Вкладка к статье В.С. Жигарькова, В.И. Юсупова «Лазероиндуцированная сверхкритическая вода»

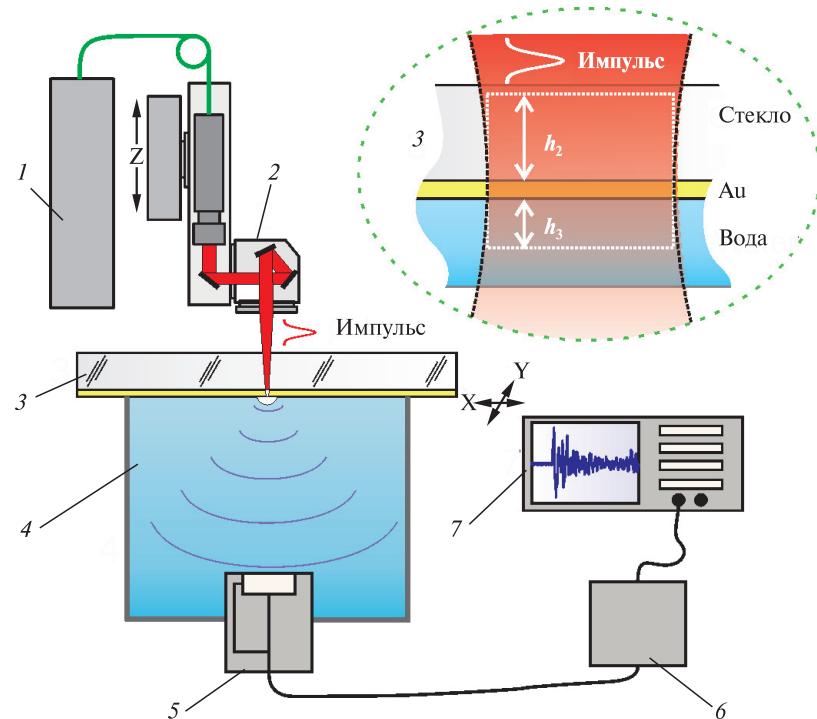


Рис. 1. Принципиальная схема установки для лазероиндуцированного формирования СКВ:
1 — волоконный лазер; 2 — гальвансканер с объективом; 3 — стеклянная пластина с тонкой пленкой Au; 4 — кювета с водой; 5 — гидрофон; 6 — предусилитель; 7 — осциллограф. На вставке: схема импульсного лазерного нагрева участка пленки Au и близлежащих слоев стекла и воды с толщинами h_2 и h_3 соответственно

(GWInstek, Тайвань) с полосой пропускания 300 МГц. В экспериментах гидрофон размещали в воде напротив места лазерного воздействия на металлический слой стеклянной пластиинки на расстоянии $z \sim 28$ мм, что соответствует дальней зоне акустического излучения (рис. 1).

Для оценки скачка давления непосредственно вблизи металлической пленки данные с гидрофона пересчитывали по формуле для гауссового пучка [19]:

$$P_a = P_{\text{exp}} \sqrt{1 + \left(c_0 \tau r / (\pi \omega_0^2) \right)^2}, \quad (1)$$

где $\omega_0 \sim 25$ мкм — радиус исходного пучка; P_{exp} — скачок давления, измеренный гидрофоном в дальней зоне; $c_0 \sim 1500$ м/с — скорость звука в воде, r — расстояние от металлической пленки.

В процессе лазерного импульсного воздействия одновременно с нагревом тонкой металлической пленки донорной пластиинки из-за теплопроводности происходит нагрев близлежащих к ней слоев стекла и воды (вставка на рис. 1). Глубины термического прогрева этих слоев h со временем t будут увеличиваться по \sqrt{t} и составят для стекла и воды (с учетом коэффициентов температуропроводностей этих материалов) к $t = 8$ нс значения 52 и 33 нм соответственно.

Оценить изменение температуры этих трех слоев (стекла, Au и воды) можно (следуя [24]) в предположении постоянства теплоемкостей и плотностей материалов, а также отсутствия фазовых переходов, по формуле:

$$T = F_{\text{abs}}(t) / [\rho_1 c_1 h_1 + \rho_2 c_2 h_2(t) + \rho_3 c_3 h_3(t)], \quad (2)$$

где для импульса гауссовой по времени формы $F_{\text{abs}}(t) = k \cdot \int_{-t_1}^t \exp(-t^2/\tau_1^2)$ — поглощенный флюенс (плотность энергии); k — коэффициент, зависящий от максимума лазерной интенсивности I и коэффициента поглощения лазерного излучения в пленке Au; $-t_1$ — начальное время до лазерного импульса; t — время; τ — длительность импульса; $\tau_1 = \tau / [2 \cdot \sqrt{\ln(2)}]$; ρ — плотность; c — теплоемкость; h — толщина слоя; $h_1 = 50$ нм; $h_2(t) = \sqrt{a_2 \cdot t}$; $h_3(t) = \sqrt{a_3 \cdot t}$; a — температуропроводность. Индексы относятся: 1 — к золоту, 2 — к стеклу и 3 — к воде. Расчет температуры по (2) проводили в пакете программ MATLAB.

Исследование отверстий в металлической пленке осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL JCM-6000PLUS Neoscope II (JEOL, Япония). Контроль энергии импульсного лазерного излучения проводили с помощью измерителя S350C (Thorlabs).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Воздействие наносекундных лазерных импульсов на поглощающий металлический слой стеклянной пластиинки приводило к образованию отверстий в пленке (рис. 1). Диаметр этих отверстий в среднем увеличивался с ростом энергии лазерного импульса. На СЭМ-изображениях (рис. 2 a и b) видно, что на границе отверстий пленка золота находится в расплавленном состоянии. Поэтому можно утверждать, что по периметру области разрушения Au во время лазерного нагрева температура возрастила до точки плавления золота $T_m = 1337$ К. На рис. 2 c показано распределение интенсивности лазерного импульса на

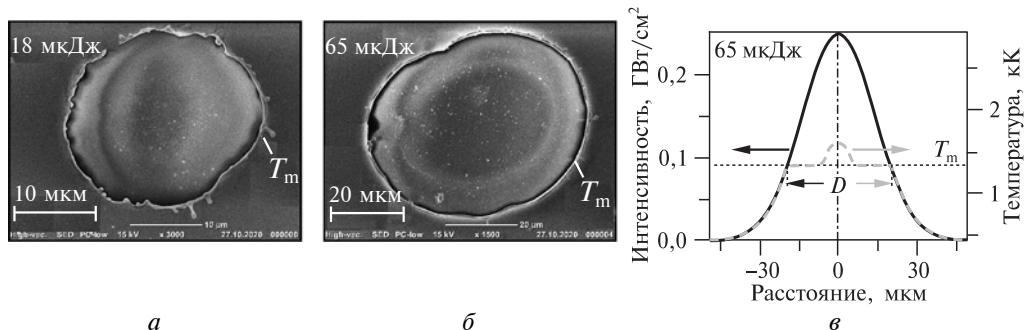


Рис. 2. СЭМ-изображения отверстий, образованных в пленке Au при энергии лазерных импульсов E (a — 18 мкДж; b — 65 мкДж) и распределение (c) интенсивности лазерного импульса и температуры (пунктир) в плоскости металлической пленки с расстоянием до оптической оси для $E=65$ мкДж

поверхности пленки Au при лазерном воздействии. Видно, что разрушение пленки происходит при интенсивности $\sim 0,1$ ГВт/см². Именно этой интенсивности оказалось достаточно для нагрева пленки до температуры ее плавления $T_m = 1337$ К. Точечной горизонтальной линией на рис. 2 c показан уровень пороговой интенсивности на границе отверстия (рис. 2 b). По шкале температуры этот уровень соответствует точке плавления золота $T_m = 1337$ К. $D = 42 \pm 25$ мкм — средний диаметр отверстия в пленке Au для $E=65$ мкДж.

Поскольку скачок температуры при импульсном лазерном нагреве без фазовых переходов пропорционален интенсивности лазерного излучения [26, 27], распределение температуры при максимальном нагреве вне отверстия описывается той же зависимостью. А так как на вертикальной шкале температуры нам известна реперная точка $T_m = 1337$ К, то можно достроить шкалу температуры (показана справа на рис. 2 c). Из-за того, что часть энергии ушла на плавление, профиль температуры внутри отверстия расположится ниже на $q_1/c_1 = 1280$ К, где q_1 и c_1 — удельная теплота плавления и теплоемкость золота, соответственно. Таким образом, согласно экспериментам, при $E=65$ мкДж в центре лазерного пятна температура достигает максимального значения ~ 1600 К.

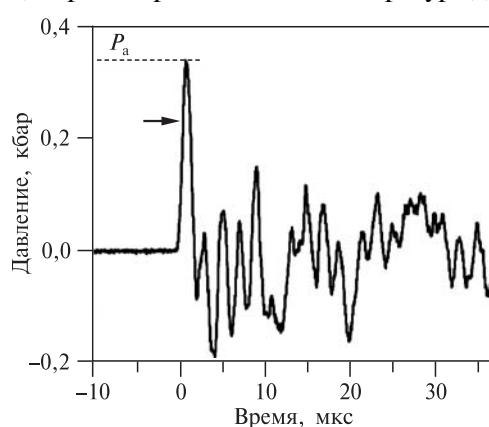


Рис. 3. Фрагмент акустического сигнала при воздействии лазерным импульсом $\tau = 8$ нс с $E=65$ мкДж на слой Au стеклянной пластиинки

Быстрый нагрев пленки Au при поглощении наносекундного лазерного импульса приводит к генерации широкополосного акустического сигнала. На рис. 3 представлен фрагмент акустического сигнала, зарегистрированного высокочастотным гидрофоном, для энергии $E=65$ мкДж. На рисунке показаны значения скачков давления непосредственно вблизи металлического слоя, пересчитанные по формуле для гауссового пучка (1).

На рис. 3 отчетливо видно, что акустический сигнал начинается с мощного короткого импульса (отмечен стрелкой, амплитуда $P_a \sim 0,34$ кбар). За этим импульсом следует серия затухающих

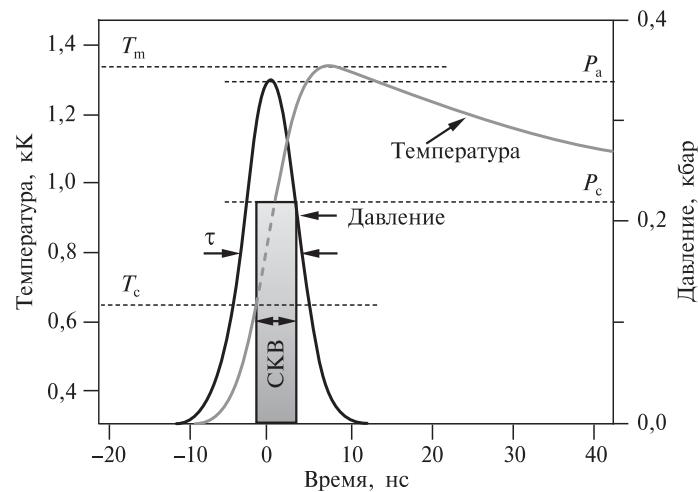


Рис. 4. Временные зависимости давления и температуры для $E=65$ мкДж

колебаний с частотой $f \sim 0,5$ МГц, обусловленных многократными отражениями основного импульса в стеклянной пластинке, гидрофоне и других элементах конструкции. Из физических соображений следует, что длительность скачка давления вблизи поглощающего слоя Au должна соответствовать времени лазерного импульса $\tau = 8$ нс [18, 22]. Однако благодаря преимущественному затуханию с расстоянием высокочастотных компонент (коэффициент поглощения звука $\alpha_s = 2,17 \cdot 10^{-15} f^2$ дБ/см [23]), поглощение в воде действует как фильтр низких частот. В результате этого в дальней зоне основная энергия акустических колебаний лежит в более низкочастотной области, что наблюдается экспериментально (рис. 3).

Для оценки возможности существования СКВ вблизи пленки Au при лазерном импульсном нагреве сопоставим временные зависимости температуры и давления в этой области для $E=65$ мкДж (рис. 4). На этом рисунке кривая для давления построена в предположении, что ее форма повторяет гауссову форму лазерного импульса длительностью 8 нс, а амплитуда давления соответствует оцененной выше по акустическим измерениям величине $P_a \sim 0,34$ бар. Кривая для температуры построена с использованием формулы (2) и учетом того, что ее максимальное значение соответствует температуре плавления золота $T_m = 1337$ К. Для расчетов использовали табличные значения плотности, теплоемкости и температуропроводности для стекла, золота и воды. На рисунке показано изменение температуры на периферии отверстия с $D = 42 \pm 25$ мкм (рис. 2б). Прямоугольником с надписью СКВ выделен временной промежуток, при котором выполняются условия для существования СКВ: $P > P_c$, $T > T_c$.

Из рис. 4 следует, что при поглощении лазерного импульса первоначально для воды наблюдается превышение критического давления. Затем, спустя ~ 1 нс, критического значения достигает температура. При этом условия $P > P_c$, $T > T_c$, необходимые для существования СКВ, выполняются примерно в течение 4,5 нс. Далее, как видно из рисунка, $P < P_c$, а температура достигает максимума и затем медленно спадает. При этом условие $T > T_c$ выполняется для всего представленного на рис. 4 диапазона времен.

Отметим одно интересное следствие из полученных закономерностей. Поскольку при лазерном воздействии на воду первоначально происходит переход к критическому давлению, а лишь затем к температуре, то фазовая траектория при росте давления проходит, минуя область метастабильного существования жидкой фазы. Поэтому на этом участке траектории привычного при сильном нагреве взрывного кипения не происходит [17]. Это означает справедливость принятого при оценке по формуле (2) предположения об отсутствии фазовых переходов при наносекундном нагреве трех слоев (стекла, золота и воды) до точки плавления Au.

В проведенных выше расчетах в качестве рефера была выбрана температура плавления золота 1337 К. Оценим, насколько может измениться температура плавления металлической пленки в условиях возникающих импульсных давлений. Согласно экспериментам [28], температура плавления Au при увеличении давления возрастает примерно линейно с коэффициентом пропорциональности $\sim 57 \text{ К/ГПа}$. В нашем случае при энергии лазерного импульса $E = 65 \text{ мкДж}$ максимум давления в области металлической пленки составляет $P_a \sim 0,34 \text{ кбар} \approx 34 \text{ МПа}$. Поэтому следует ожидать, что температура плавления золотой пленки при воздействии импульсного давления увеличится не более чем на 2 К, что несущественно. Реальное же воздействие импульсного давления на смещение точки плавления Au будет на порядок меньше, поскольку температура плавления Au на периферии отверстия при лазерном нагреве достигается при давлении $\sim 0,03 \text{ кбар} \ll P_a$ (см. рис. 4).

Отметим, что в статье делается вывод о существовании СКВ вблизи пленки золота на основании того, что $P > P_c$, $T > T_c$. Справедливо ли это утверждение или можно говорить только о достижении сверхкритических параметров по давлению и температуре? В последние годы сверхбыстрая динамика в воде обсуждается в ряде экспериментальных и теоретических работ [17, 29, 30] и в ссылках на них. В некоторых исследованиях показано, что термализация в воде является сверхбыстрым процессом, завершающимся в течение нескольких пикосекунд [29]. Однако для доказательства наличия СКВ необходимо подтвердить, что не только фазовая траектория находится в сверхкритической области ($P > P_c$, $T > T_c$), но и структура межмолекулярных связей соответствует структуре СКВ [30]. Проследить за трансформацией этой структуры позволяет, например, регистрация спектров КР и ИК-поглощения света, которые выявляют полный набор колебательных мод атомов и молекул [17].

Продемонстрированный в работе факт существования в течение короткого времени СКВ важен для лучшего понимания процессов, происходящих в различных лазерных технологиях. К ним относятся технологии структурирования прозрачных материалов [15, 16], лазерной печати гелевыми микрокаплями [20], лазерной технологии микробных систем [24, 31, 32] и разнообразные медицинские лазерные технологии, например, связанные с лазерным дроблением камней [21], в которых СКВ принимает участие.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе приводятся экспериментальные оценки скачков давления и температуры, возникающих при поглощении наносекундного лазерного импульса в тонкой пленке Au на поверхности стекла при контакте металлической пленки с водой. Показано, что при использованных параметрах лазерного воздействия

в тонком слое воды, контактирующем с пленкой золота, создаются условия для существования СКВ. Так, при энергии лазерных импульсов $E=65$ мкДж вода находится в сверхкритическом состоянии в течение $\sim 4,5$ нс.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа проводилась при частичной поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках исполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части исследования методами растровой электронной микроскопии и при поддержке гранта РНФ 20-14-00286 в части экспериментального получения и описания СКВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Adschiri T., Lee Y.W., Goto M., Takami S.* // Green Chemistry. 2011. Vol. 13. No 6. P. 1380.
2. *De Simone J.M.* // Science. 2002. Vol. 297. No 5582. P. 799.
3. *Soh L., Eckelman M.J.* // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2016. Vol. 4. No 11. P. 5821.
4. *Галкин А.А., Лунин В.В.* // Успехи химии. 2005. Т. 74. С. 24.
5. *Горбатый Ю.Е., Бондаренко Г.В.* // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2007. Т. 2. № 2. С. 5.
6. *Леменовский Д.А., Баграташвили В.Н.* // Соросовский образовательный журнал. 1999. № 10. С. 36.
7. *Горбатый Ю.Е.* // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2007. Т. 2. № 1. С. 40.
8. *Dolan D.H., Johnson J.N., Gupta Y.M.* // J. of Chem. Physics. 2005. Vol. 123. No 6. P. 064702.
9. *Grundler P., Degenring D.* // J. of Electroanalytical Chemistry. 2001. Vol. 512. No 1–2. P. 74.
10. *Antonov V., Kalinin N., Kovalenko A.* In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2016. Vol. 158. No 1. P. 012007.
11. *Berthe L., Fabbro R., Peyre P., Bartnicki E.* // J. of Applied Physics. 1999. Vol. 85. No 11. P. 7552.
12. *Vogel A., Lauterborn W., Timm R.* // J. of Fluid Mechanics. 1989. No 206. P. 299.
13. *Vogel A., Noack J., Nahen K., Theisen D., Busch S., Parlitz U., Hammer D.X., Noojin G.D., Rockwell B.A., Birngruber R.* // Applied Physics B. 1999. Vol. 68. No 2. P. 271.
14. *Pushkin A.V., Mazur M.M., Sirokin A.A., Firsov V.V., Potemkin F.V.* // Optics Letters. 2019. Vol. 44. No 19. P. 4837.
15. *Цветков М.Ю., Юсупов В.И., Тимашев П.С., Голант К.М., Минаев Н.В., Цыпина С.И., Баграташвили В.Н.* // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2016. Т. 11. № 2. С.14.
16. *Цветков М.Ю., Минаев Н.В., Акованцева А.А., Пудовкина Г.И., Тимашев П.С., Цыпина С.И., Баграташвили В.Н.* // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2017. Т.12. № 2. С. 68.
17. *Yusupov V.I.* // Russian J. of Physic. Chemistry B. 2019. Vol. 13. No 7. P. 1245.
18. *Pushkin A.V., Bychkov A.S., Karabutov A.A., Potemkin F.V.* // Laser Physics Letters. 2018. Vol. 15. No 6. P. 065401.
19. *Gusev V.E., Karabutov A.A.* Laser Optoacoustics. New York: American Institute of Physics, 1993. 304 p.
20. *Zarubin V.P., Zhigarkov V.S., Yusupov V.I., Karabutov A.A.* // Quantum Electronics. 2019. Vol. 49. No 11. P. 1068.
21. *Lekarev V., Dymov A., Vinarov A., Sorokin N., Minaev V., Minaev N., Tsypina S., Yusupov V.* // Applied Sciences. 2020. Vol. 10. No 21. P. 7480.
22. *Водопьянов К.Л., Кулевский Л.А., Михалевич В.Г., Родин А.М.* // Журн. эксперимент. и теоретич. физики. 1986. Т. 91. № 1. С. 114.
23. *Samanta T., Dutta R., Biswas R., Bagchi B.* // Chemical Physics Letters. 2018. No 702. P. 96.

24. Юсупов В.И., Жигаръков В.С., Чурбанова Е.С., Чумко Е.А., Евлашин С.А., Горленко М.В., Баграташвили В.Н. // Квантовая электроника. 2017. Т. 47. № 12. С. 1158.
 25. Vogel A., Busch S., Parlitz U. // J. of the Acoustical Soc. of America. 1996. No 100. P. 148.
 26. Inogamov N.A., Zhakhovsky V.V., Khokhlov V.A., Petrov Y.V., Migdal K.P. // Nanoscale research letters. 2016. No 11. P. 177.
 27. Henley S.J., Carey J.D., Silva S.R.P. // Physical Review B. 2005. No 72. P. 195408.
 28. Mirwald P., Kennedy G.C. // J. Geophysical Res. 1979. No 84. P. 6750.
 29. Gladitz T., Abel B., Siefermann K.R. // Physical Chemistry Chemical Physics. 2015. No 17. P. 4926.
 30. Schienbein P., Marx D. // Angewandte Chemie. 2020. No 132. P. 18737.
 31. Gorlenko M.V., Chutko E.A., Churbanova E.S., Minaev N.V., Kachesov K.I., Lysak L.V., Evlashin S.A., Cheptsov V.S., Rybaltovsky A.O., Yusupov V.I., Zhigarkov V.S., Davydova G.A., Chichkov D.N., Bagratashvili V.N. // J. of Biological Engineering. 2018. Vol. 12. No 1. P. 27.
 32. Yusupov V., Churbanov S., Churbanova E., Bardakova K., Antoshin A., Evlashin S., Timashev P., Minaev N. // Int. J. of Bioprint. 2020. Vol. 6. No 3. P. 271.
-

LASER-INDUCED SUPER CRITICAL WATER

V.S. Zhigarkov, V.I. Yusupov

Institute of Photon Technologies, Federal Scientific Research Centre «Crystallography and Photonics», Russian Academy of Sciences, Moscow, Troitsk, Russia

The work uses the possibility of formation supercritical water (SCW) upon absorption of a laser pulse with a duration of 8 ns by a 50 nm thick gold film, which is in contact with water. To estimate the growth of the pressure jump film, we used an approach based on measuring the acoustic pressure in the far field using a hydrophone based on a lithium niobate crystal. The temperature jump was estimated using a reference point — the melting point of gold. It is shown that at a laser pulse energy of 65 mJ, a thin layer of water in contact with a metal film is in a supercritical state for ~4.5 ns.

Key words: supercritical water, laser-induced formation, laser pulse, laser technologies, phase diagram.
