

05

## Исследование испарения лазерно-нагретых железо-углеродных наночастиц при помощи анализа их теплового излучения

© Е.В. Гуренцов, А.В. Еремин, С.А. Мусихин

Объединенный институт высоких температур РАН,  
125412 Москва, Россия  
e-mail: gurentsov@ihed.ras.ru

Поступило в Редакцию 17 мая 2018 г.

В окончательной редакции 17 ноября 2018 г.

Принято к публикации 4 марта 2019 г.

Проведен анализ процесса испарения железных наночастиц, окруженных углеродной оболочкой, при воздействии импульсного лазерного излучения. Железо-углеродные наночастицы были синтезированы в ударно-трубном реакторе при пиролизе смеси 0.25% Fe(CO)<sub>5</sub>+0.25% C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> в аргоне. Лазерное воздействие приводило к дополнительному нагреву до температур, превышающих порог испарения железного ядра наночастиц. В ходе экспериментов регистрировались временные профили теплового излучения лазерно-нагретых наночастиц. Метод двухцветной пирометрии был использован для измерения температуры испарения наночастиц, метод лазерной экстинкции применялся для контроля процесса потери объемной фракции конденсированной фазы при испарении. При аппроксимации экспериментальных сигналов излучения от лазерно-нагретых наночастиц модельными кривыми извлечена эффективная энтальпия испарения железо-углеродных наночастиц. Установлено, что происходит испарение железного ядра наночастиц через углеродную оболочку, при этом энергия, затраченная на данный процесс, примерно в 2 раза превышает энтальпию испарения массивного образца железа со свободной поверхностью.

**Ключевые слова:** железо-углеродные наночастицы, лазерный нагрев, лазерно-индуцированная инкаандесценция, эффективная энтальпия испарения.

DOI: 10.21883/JTF.2019.08.47891.2335

### Введение

Покрытые углеродом магнитные металлические наночастицы имеют огромный потенциал применения в различных областях науки и техники. Они используются для приготовления магнитных жидкостей, в которых сочетаются высокая намагниченность и текучесть [1], в каталитических химических процессах, в том числе как катализаторы для роста углеродных нанотрубок [2], в системах записи и хранения информации, в новых постоянных магнитах, при изготовлении магнитных сенсоров [3], а также в медицинских приложениях [4]. В последнем случае наночастицы применяются не только для диагностики заболеваний, и в первую очередь для диагностики рака [5], но и рассматриваются как компоненты терапевтических антираковых средств [6]. Углеродная оболочка таких наночастиц делает их стойкими к окислению и коррозии, позволяет взаимодействовать с органическими соединениями, а металлическое ядро этих структур обладает магнитными и каталитическими свойствами. Способам синтеза таких наночастиц и описанию их магнитных свойств посвящено большое число исследований [7–23]. В то же время термодинамические свойства таких частиц, в частности параметры испарения, важные при практическом их применении, практически не исследованы. Исключение составляет работа [16], где исследовалось охлаждение лазерно-нагретых железо-углеродных наночастиц, синтезированных при фото-

диссоциации ферроцена. Было показано, что частицы со средним диаметром 16–18 nm представляют собой железо-карбидные ядра размером 6–7.5 nm, окруженные углеродной оболочкой, занимающие 6–8% от общего объема. При нагреве наночастиц тем же импульсным УФ лазером с длиной волны 193 nm, который использовался для фотодиссоциации ферроцена, было зарегистрировано сплошное излучение в видимой области спектра. При аппроксимации полученного спектра формулой Планка для интенсивности излучения абсолютно черного тела были получены температуры лазерно-нагретых наночастиц в зависимости от времени, достигающие максимальных значений 3100 K при увеличении плотности энергии лазерного импульса. На временах, соответствующих максимуму энергии в лазерном импульсе, а значит и максимальным температурам нагрева, были обнаружены эмиссионные линии атомов железа. Появление линий атомов железа в совокупности с прекращением роста температуры лазерно-нагретых наночастиц при увеличении плотности энергии лазера было интерпретировано авторами [16] как испарение железного ядра через углеродную оболочку с существенной потерей массы при плотности энергии лазера больше 100 mJ/cm<sup>2</sup>. Однако никаких количественных данных о механизме испарения железо-углеродных наночастиц в работе [16] представлено не было. Такие данные можно получить из анализа время-разрешенных сигналов излучения от лазерно-нагретых наночастиц с привлечением других

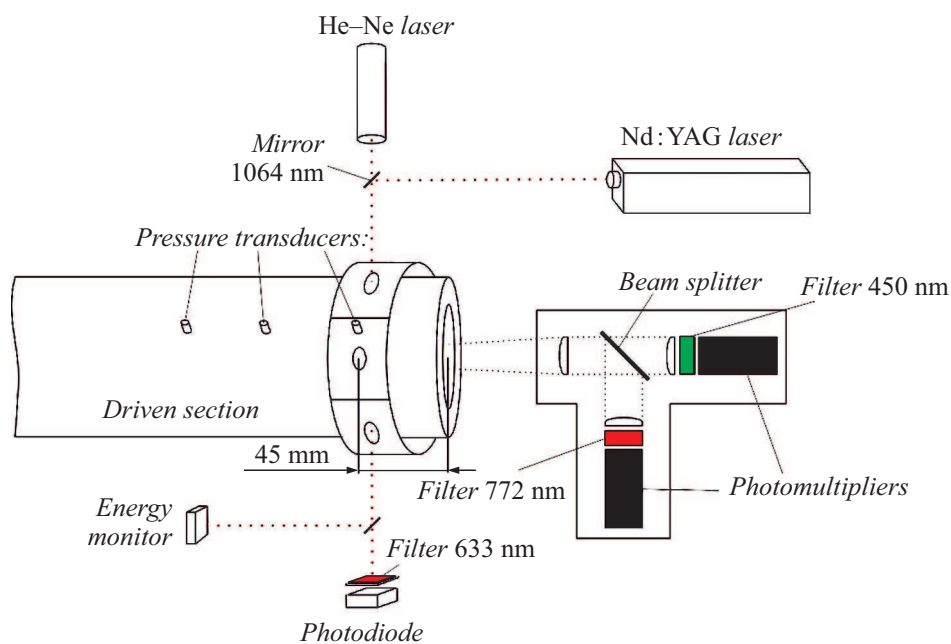


Рис. 1. Схема измерений на ударной трубе.

методов измерений. Целью настоящей работы является исследование процесса испарения железо-углеродных наночастиц при помощи методов лазерно-индуцированной инкандесценции (ЛИИ) и лазерной экстинкции.

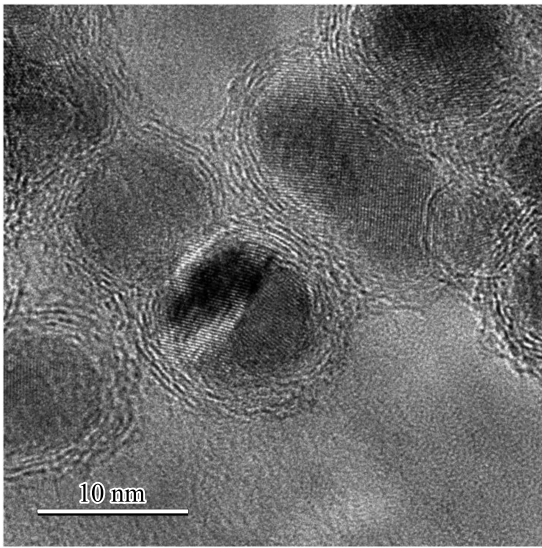
## Эксперимент

Синтез железо-углеродных наночастиц проводился при пиролизе смеси  $0.25\% \text{Fe}(\text{CO})_5 + 0.25\% \text{C}_6\text{H}_6$  в аргоне за ударными волнами. Эксперименты проводились в стандартной однодиафрагменной ударной трубе с внутренним диаметром 50 мм. За фронтом падающей ударной волны при температурах 600–1200 К  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  распадается с образованием атомарного железа и далее железных наночастиц [24]. При нагреве отраженной ударной волной температура газа, содержащего взвешенные железные наночастицы, достигает 2000 К при давлении 4–5 bar. При этих температурах происходит распад молекул бензола с образованием углеродной оболочки вокруг железного ядра [25]. Параметры газовой смеси за ударными волнами рассчитывались с использованием одномерной теории ударной трубы по скорости распространения ударной волны, измеренной при помощи пьезоэлектрических датчиков давления [26]. Схема измерений во время эксперимента показана на рис. 1.

Для лазерного воздействия на наночастицы и проведения оптических измерений использовались 4 кварцевых окна диаметром 6 мм, расположенные попарно в перпендикулярных направлениях в стенках ударной трубы на расстоянии 45 мм от торца. Для нагрева наночастиц до температуры испарения использовался импульсный Nd:YAG лазер LQ-215 (SOLAR Laser

Systems), работающий на длине волны 1064 нм. Длительность импульса лазера составляла 6 ns на полуширине его измеренного временного профиля. Интегральная плотность энергии лазерного импульса варьировала в диапазоне 70–800 мДж/см<sup>2</sup>. Метод ЛИИ, основанный на анализе теплового излучения (инкандесценции) от лазерно-нагретых наночастиц, использовался для определения максимальной температуры лазерного нагрева и измерения размеров наночастиц [27]. При лазерном воздействии сигнал ЛИИ резко растет вследствие увеличения температуры, а затем спадает при охлаждении наночастиц в процессе испарения и конвективного теплообмена с окружающим газом. Время спада сигнала ЛИИ пропорционально размеру наночастиц, так как более мелкие частицы охлаждаются быстрее, чем крупные. Регистрация сигналов ЛИИ от лазерно-нагретой области внутри ударной трубы проводилась через кварцевое торцевое окно, вклеенное в металлический фланец, с использованием фотоумножителей Hamamatsu H6780-20 (время нарастания сигнала 0.78 ns), снабженных узкополосными оптическими фильтрами 450 и 772 нм. Лазерный импульс происходил с задержкой 600 мкс от времени прихода отраженной ударной волны в исследовательское сечение. Это время необходимо для роста металлоуглеродных наночастиц до их конечных размеров при пиролизе смеси  $0.25\% \text{Fe}(\text{CO})_5 + 0.25\% \text{C}_6\text{H}_6$  в аргоне.

Метод лазерной экстинкции (поглощение + рассеяние света) был применен для измерения суммарной объемной доли конденсированной фазы [28] постоянного He–Ne-лазера мощностью 20 мВт на длине волны 632.8 нм. В качестве приемника излучения использовался фотодетектор PDA10A-ES (THORLABS) с временем нарастания сигнала 10 ns. Луч He–Ne-лазера был



**Рис. 2.** Микрофотография наночастиц, синтезированных при пиролизе смеси  $0.25\% \text{Fe}(\text{CO})_5 + 0.25\% \text{C}_6\text{H}_6$  в аргоне при температуре за отраженной ударной волной 1941 К.

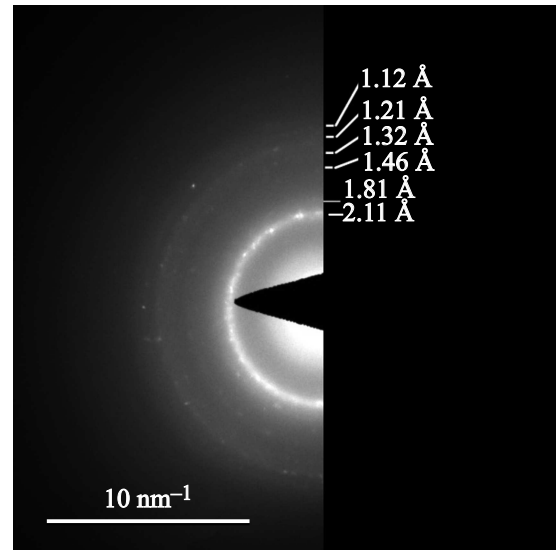
направлен осесимметрично с лучом Nd:YAG лазера (рис. 1), что позволяло регистрировать убыль объемной фракции конденсированной фазы непосредственно в процессе испарения наночастиц.

## Электронная микроскопия

После проведения эксперимента образцы наночастиц собирались на специальные решетки для анализа на электронном микроскопе. Просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) FEI Osiris с ускоряющим напряжением 200 kV использовался для исследования размеров и структуры наночастиц. На рис. 2 представлена микрофотография наночастиц, синтезированных в смеси  $0.25\% \text{Fe}(\text{CO})_5 + 0.25\% \text{C}_6\text{H}_6$  в аргоне при температуре 1941 К. Из рис. 2 видно, что наночастицы представляют собой сферические ядра, покрытые оболочкой, состоящей из нескольких слоев. Средние размеры синтезированных наночастиц составили для условий, указанных на рис. 2, 10.3 nm, в том числе средний размер ядер 8 nm и средняя толщина оболочки 1.15 nm.

## Фазовый состав наночастиц

Для определения фазового состава наночастиц использовался метод электронной микродифракции, предоставляющий информацию о наборе межплоскостных расстояний в образцах. Типичная микродифракционная картина представлена на рис. 3. Зарегистрированные межплоскостные расстояния в образце наночастиц, синтезированных в смеси  $0.25\% \text{C}_6\text{H}_6 + 0.25\% \text{Fe}(\text{CO})_5$  в аргоне при температуре 1941 К, находятся в хорошем согласии со справочными данными для графита (1.21 Å),



**Рис. 3.** Микродифракционная картина от наночастиц, синтезированных в смеси  $0.25\% \text{C}_6\text{H}_6 + 0.25\% \text{Fe}(\text{CO})_5$  в аргоне при температуре 1941 К.

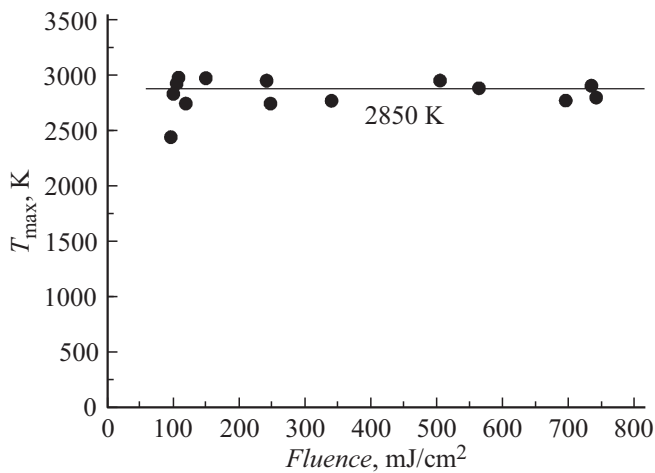
$\gamma$ -Fe (1.8 Å, 2.11 Å), магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (1.12 Å), гематита  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (1.32 Å, 1.46 Å). Некоторые из межплоскостных расстояний могут принадлежать также карбиду  $\text{Fe}_3\text{C}$  (1.12 Å, 1.21 Å и 2.11 Å). Однако наиболее яркие кольца в микродифракционной картине 2.11 и 1.21 Å относятся к  $\gamma$ -Fe и графиту. Оксиды железа могли появиться в образце при нахождении его длительное время в воздушной атмосфере перед тем, как были проведены анализы на электронном микроскопе.

## Измерения температуры лазерного нагрева методом ЛИИ

Измерение максимальной температуры нагрева наночастиц  $T_{\text{max}}$  производилось при помощи метода двухлучевой пирометрии. Для этого измерение максимальной амплитуды сигналов ЛИИ проводилось на двух длинах волн в видимом диапазоне спектра. Если предположить, что плотность излучения от наночастиц описывается законом Планка с известным спектральным распределением излучательной способности наночастиц  $\varepsilon(\lambda)$ , то значение максимальной температуры наночастиц может быть выражена как в [29]

$$T_{\text{max}} = \frac{hc}{k_B} \times \frac{(1/\lambda_2 - 1/\lambda_1)}{\ln\left(\frac{S_1 S_{BB2} \varepsilon(\lambda_2)}{S_2 S_{BB2} \varepsilon(\lambda_1)}\right) + hc/k_B T_{BB} (1/\lambda_2 - 1/\lambda_1)}, \quad (1)$$

где  $h$  — постоянная Планка,  $c$  — скорость света в вакууме,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $S_1, S_2$  — максимумы



**Рис. 4.** Максимальная температура лазерного нагрева в зависимости от плотности энергии для наночастиц, синтезированных в смеси 0.25% C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>+0.25% Fe(CO)<sub>5</sub> в аргоне в диапазоне температур за отраженной ударной волной 1925–1995 К.

амплитуд сигналов ЛИИ на длинах волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ ,  $S_{BB1}$  и  $S_{BB2}$  — амплитуды сигналов от источника излучения с известной температурой,  $T_{BB}$  — температура источника,  $\varepsilon(\lambda_{1,2})$  — излучательные способности наночастиц на длинах волн наблюдения. В предположении независимости оптических свойств бинарных наночастиц от длины волны в видимой и ближней инфракрасной области спектра, отношение излучательных способностей рэлеевских частиц (длина волны много больше размера частицы) может быть приблизительно аппроксимировано как

$$\varepsilon(\lambda_2)/\varepsilon(\lambda_1) \sim \lambda_1/\lambda_2. \quad (2)$$

На рис. 4 представлены максимальные температуры лазерного нагрева наночастиц, синтезированных в смеси 0.25% C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>+0.25% Fe(CO)<sub>5</sub> в Ar, измеренные методом двухлучевой пирометрии, в зависимости от плотности энергии лазера. Из рис. 4 видно, что величина максимальной температуры лазерного нагрева железо-углеродных наночастиц не зависит от энергии лазера и составляет  $2850 \pm 100$  К. В работе [30] такое поведение максимальной температуры интерпретировано достижением температуры испарения материала наночастиц. В данных экспериментах с лазерным нагревом железо-углеродных наночастиц логично предположить, что испаряется железное ядро частиц, так как максимальная температура ближе к температуре кипения массивного образца железа — около 3100 К, чем к температуре сублимации графита — около 3900 К.

В пределе Рэлея, когда длина волны падающего излучения намного больше размера наночастицы (что соответствует нашему случаю:  $1064 \text{ nm} \gg 10 \text{ nm}$ ), нагрев объекта происходит вольюметрически, т.е. одновременно по всему объему. В соответствии с данными работы [31] наночастицы углерода и железа имеют близкие оптические свойства на длине волны нагре-

вающего лазера 1064 nm. Таким образом, углеродная оболочка наночастиц может нагреваться до той же температуры, что и железное ядро. С другой стороны, если использовать данные об оптических свойствах массивных образцов — расплавленного железа [32] и твердого графита [33] — для оценки нагрева железного ядра и оболочки, то различия в их температурах может достигать 500 К. Однако если учесть, что коэффициенты теплопроводности графита и расплавленного железа при температурах около 2000 К близки и лежат в диапазоне 20–40 W/(m·K), то простые оценки показывают, что при энергиях нагрева порядка  $10^{-15}$  J (характерных для данного эксперимента) времена установления теплового равновесия между ядром частицы 8 nm в диаметре и углеродной оболочкой толщиной 1 nm составляют порядка  $10^{-10}$  s, что существенно меньше длительности лазерного излучения (6 ns). Поэтому на интересующих нас временах устанавливается тепловое равновесие со средней температурой, близкой к температуре железного ядра из-за малой массы углеродной оболочки по отношению к полной массе наночастицы, составляющей в нашем случае около 10%.

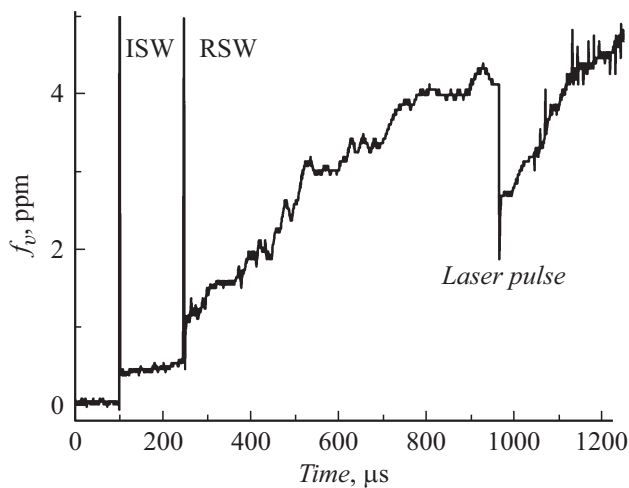
Необходимо отметить, что температура испарения снижается относительно температуры кипения массивного образца при уменьшении размера наночастиц [34]. Поэтому зарегистрированная температура испарения наночастиц меньше температуры кипения массивного образца железа.

## Измерение объемной фракции конденсированной фазы

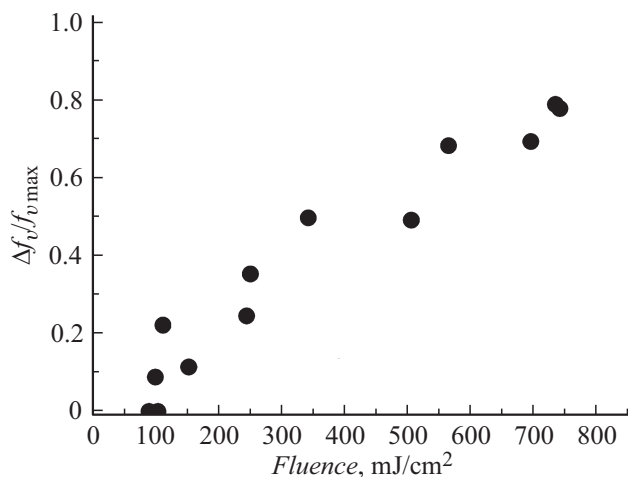
Объемная фракция конденсированной фазы  $f_v$  из измерений методом лазерной экстинкции определяется с помощью закона Ламберта–Бэра:

$$f_v = -\frac{\ln(I/I_0)\lambda}{6\pi E(m)_\lambda \cdot l}, \quad (3)$$

где  $I_0$  и  $I$  — падающая и прошедшая интенсивности лазерного излучения соответственно,  $l$  — длина оптического пути,  $\lambda$  — длина волны лазера,  $E(m)_\lambda$  — функция коэффициента преломления материала наночастиц на длине волны  $\lambda$ . Значение  $E(m) = 0.1$  для определения  $f_v$  было выбрано в соответствии с данными работы [31], где исследовались оптические свойства наночастиц железа и углерода в зависимости от их размера. На рис. 5 приведен пример временного профиля объемной фракции конденсированной фазы, образующейся при пиролизе смеси 0.25% C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>+0.25% Fe(CO)<sub>5</sub> в аргоне. В момент прихода падающей ударной волны (ISW) в исследовательское сечение ударной трубы происходит распад Fe(CO)<sub>5</sub>, и начинается рост железных наночастиц [35]. После сжатия смеси отраженной ударной волной (RSW), объемная фракция конденсированной фазы увеличивается в соответствии с увеличением плотности газа и продолжает расти далее, предположительно за счет



**Рис. 5.** Временной профиль объемной фракции конденсированной фазы при пиролизе смеси 0.25%  $C_6H_6 + 0.25\% Fe(CO)_5$  в аргоне. Температура пиролиза 1923 К, плотность энергии лазера  $249 \text{ mJ/cm}^2$ .



**Рис. 6.** Испаренная часть объемной фракции наночастиц, синтезированных в смеси 0.25%  $C_6H_6 + 0.25\% Fe(CO)_5$  в аргоне при температурах 1924–1995 К в зависимости от плотности энергии лазера.

образования углеродной оболочки вокруг железных наночастиц. Во время воздействия импульса нагревающего лазера с плотностями энергии более  $100\text{--}120 \text{ mJ/cm}^2$  ( $249 \text{ mJ/cm}^2$  в случае рис. 5) наблюдалось резкое падение объемной фракции конденсированной фазы за счет испарения материала наночастиц. Далее после некоторой задержки объемная фракция конденсированной фазы восстанавливалась за счет диффузии невозмущенных частиц в область наблюдения.

Известно, что нагрев железных наночастиц ударной волной или лазерным излучением может приводить к изменению их оптических свойств. Это может сказаться на результатах измерений объемной доли частиц методом лазерной экстинкции. В работе [36] показано, что

при температурах  $1000\text{--}1900 \text{ K}$  поглощение лазерного излучения в видимой области спектра железными наночастицами существенно уменьшается. Однако в диапазоне температур  $1900\text{--}2000 \text{ K}$ , в котором проводились данные эксперименты, изменения оптических свойств в работе [36] наночастиц не было обнаружено. Следовательно, изменение объемной доли конденсированной фазы в результате лазерного нагрева не может быть связано с изменением оптических свойств, а значит, объясняется только испарением частиц, вызывающем уменьшение их объемной доли.

Таким образом, из данных измерений можно извлечь информацию о процессе испарения материала наночастиц. На рис. 6 представлена зависимость отношения испаренной доли объемной фракции наночастиц к ее первоначальной величине до воздействия лазерного импульса  $\Delta f_v/f_{v \text{ max}}$  в зависимости от плотности энергии лазера. Видно, что испаренная доля вещества заметно возрастала при увеличении плотности энергии лазера и достигает 80% при  $800 \text{ mJ/cm}^2$ . При этом порог, ниже которого испарения не происходит, соответствует плотности энергии  $100\text{--}120 \text{ mJ/cm}^2$ .

## Обсуждение

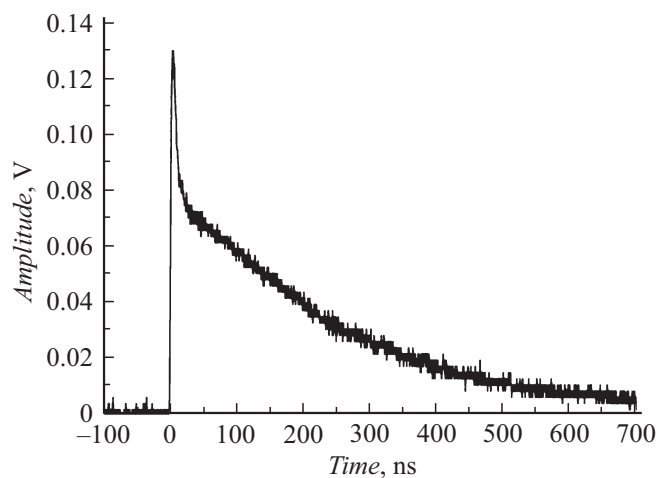
Сигналы лазерно-индуцированной инкандесценции от железо-углеродных наночастиц, полученные при плотностях энергии лазера больше  $400 \text{ mJ/cm}^2$ , характеризуются быстрым спадом во время действия лазерного импульса на временах до  $20 \text{ ns}$  и более медленным спадом в последующем временном интервале до  $700 \text{ ns}$  (рис. 7). Поскольку спад сигнала ЛИИ отражает процесс охлаждения наночастиц, быстрый процесс во время лазерного импульса может быть отнесен к охлаждению испарением, а более медленный — к конвективному теплообмену с окружающим газом. Отметим, что охлаждение начинается с измеренных методом двухлучевой пирометрии максимальных температур, интерпретируемых как температуры испарения материала наночастиц на основании данных, представленных на рис. 4.

Для анализа процесса испарения экспериментальные сигналы ЛИИ аппроксимировались модельными (расчетными) кривыми лазерно-индуцированной инкандесценции. Используемая ранее для однородных углеродных и железных наночастиц и изложенная в работе [37] модель ЛИИ была адаптирована для железо-углеродных наночастиц. В настоящей модели плотность и теплоемкость, важные при описании лазерного нагрева, относятся к железному ядру, как наиболее массивной составляющей частицы, а значение коэффициента аккомодации при теплообмене наночастицы с окружающим газом отнесено к углероду, как материалу внешней оболочки [38]. Используя измеренные данные о максимальной температуре наночастиц в каждом эксперименте (рис. 4) и приписывая ее температуре испарения железного ядра, мы подбирали энтальпию испарения так, чтобы наилучшим

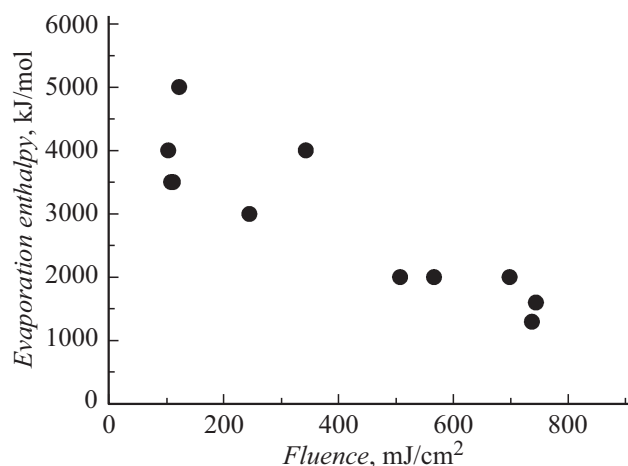


образом описать пик сигнала ЛИИ, появляющийся во время лазерного импульса и связанный с процессом испарения. Размеры наночастиц в модели фиксировались на основании данных электронной микроскопии, а энтальпия испарения была единственным переменным параметром при аппроксимации экспериментально полученных сигналов ЛИИ расчетными кривыми. В результате аппроксимации экспериментальных данных были получены значения эффективной энтальпии испарения. Эти результаты представлены на рис. 8. Из этого рисунка можно видеть, что значения эффективной энтальпии испарения меняются от 4000 до 1200 kJ/mol при увеличении плотности энергии нагревающего лазера. В результате значение извлеченной эффективной энтальпии испарения железо-углеродных наночастиц существенно превышает энтальпии испарения массивных образцов углерода и железа 778 и 375 kJ/mol соответственно. Физический смысл полученных данных можно объяснить дополнительной энергией, необходимой для диффузии паров железа через углеродную оболочку.

Проведем простые оценки для определения поглощенной и израсходованной энергии, приходящуюся на одну частицу. Необходимо отметить, что при диагностике наночастиц лазерными методами поглощенная одной частицей энергия зависит от концентрации частиц в зоне измерения, что, в свою очередь, зависит от условий синтеза. В эксперименте, для которого проводится оценка численной плотности наночастиц, поглощенная лазерная энергия составляла 33% от падающей энергии. Для расчета поглощенной энергии, приходящейся на одну частицу, необходимо знать их численную плотность. Оценить численную плотность наночастиц, не прибегая к использованию их оптических свойств, можно, полагая, что весь пентакарбонил железа при температурах больших 600 К распадается и образует конденсированные частицы [35]. Термораспад одной молекулы пентакарбонила железа приводит к появлению



**Рис. 7.** Сигнал ЛИИ, зарегистрированный при лазерном нагреве железо-углеродных наночастиц на длине волны 450 nm при плотности энергии лазера 492 mJ/cm<sup>2</sup>.



**Рис. 8.** Эффективная энтальпия испарения железо-углеродных наночастиц, синтезированных при пиролизе смеси 0.25% C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>+0.25% Fe(CO)<sub>5</sub> в аргоне в зависимости от плотности энергии нагревающего лазера.

одного атома железа. Исходя из условий рассматриваемого эксперимента (температура 1941 К, давление 4.2 bar, концентрация Fe(CO)<sub>5</sub> 0.25% в аргоне) концентрация атомов железа составляет  $3.9 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . В этих условиях по данным электронной микроскопии средний размер образовавшихся из атомов наночастиц составляет 10.3 nm, в том числе средний размер железных ядер составляет 8 nm. В железном ядре такого объема содержится примерно 22 300 атомов. Соответственно численную плотность конденсированных частиц можно оценить, как  $1.75 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ . Далее при максимальной энергии в импульсе 90 mJ одна частица поглощает  $3.4 \cdot 10^{-11} \text{ mJ}$  лазерного излучения. Поглощенная энергия идет на нагрев железного ядра и углеродной оболочки до температуры испарения наночастиц 2850 К (рис. 4). На нагрев железного ядра средним диаметром 8 nm от температуры за ударной волной 1940 К до температуры испарения расходуется  $1.3 \cdot 10^{-12} \text{ mJ}$ . На нагрев углеродной оболочки расходуется  $0.83 \cdot 10^{-12} \text{ mJ}$ . Таким образом, суммарно на нагрев наночастицы до температуры испарения расходуется  $2.1 \cdot 10^{-12} \text{ mJ}$ . Далее энергия должна расходоваться на испарение железного ядра через углеродную оболочку. В соответствии с рис. 8 при максимальных плотностях лазерной энергии эффективная энтальпия испарения составляет около 1200 kJ/mol или  $2.1 \cdot 10^7 \text{ J/kg}$ . При 80% испарении объема (массы) частицы при этих плотностях энергии (рис. 6) расход энергии на одну частицу составляет  $3.1 \cdot 10^{-11} \text{ mJ}$ . Предполагая, что в эту величину, помимо энергии испарения со свободной поверхности железа —  $1.0 \cdot 10^{-11} \text{ mJ}$ , входит энергия, затраченная на диффузию паров железа через углеродную оболочку и частичное ее разрушение, можно определить, что эта величина составляет  $2.1 \cdot 10^{-11} \text{ mJ}$ , т.е. примерно вдвое больше, чем энергия испарения со свободной поверхности. При

этом предположении величина поглощенной энергии наночастицей достаточно хорошо согласуется с величиной энергии, затраченной на нагрев и испарение железного ядра через углеродную оболочку.

Проведение подобных оценок для различных энергий лазерного излучения показало, что при плотностях лазерной энергии ниже  $400 \text{ mJ/cm}^2$  расход энергии на испарение примерно в 3 раза завышен по сравнению с поглощенной наночастицей энергией. Это может происходить из-за конкуренции теплообмена испарением и конвективного теплообмена между наночастицей и окружающим газом, что, в свою очередь, сказывается на скорости спада сигнала ЛИИ. Согласно зарегистрированным сигналам ЛИИ при различных плотностях нагревающего лазерного излучения, процесс испарения во время действия лазерного импульса превалирует над процессом конвективного теплообмена при плотности лазерного излучения больше  $400 \text{ mJ/cm}^2$ . Соответственно при меньших плотностях лазерной энергии извлеченные величины эффективной энтальпии испарения железо-углеродных наночастиц, представленные на рис. 8, можно считать некорректным.

## Заключение

С помощью оптических методов диагностики исследован процесс испарения лазерно-нагретых железных наночастиц, окруженных углеродной оболочкой, размерами около  $10 \text{ nm}$ . Измерена температура испарения данных наночастиц ( $2850 \pm 100 \text{ K}$ ), которая оказалась несколько ниже температуры кипения массивного образца железа ( $3100 \text{ K}$ ). Установлено, что в диапазоне плотностей энергии лазера  $100\text{--}800 \text{ mJ/cm}^2$  унос массы наночастиц за счет испарения монотонно увеличивается и достигает 80%. Сам процесс испарения происходит во время действия лазерного импульса, что зафиксировано при помощи регистрации теплового излучения лазерно-нагретых наночастиц. Моделирование процесса охлаждения железо-углеродных наночастиц, нагретых лазерным импульсом с высокими плотностями энергии, показало, что удовлетворительное соответствие с экспериментальными результатами возможно только при эффективной энтальпии испарения  $1200\text{--}1800 \text{ kJ/kg}$ . Предположено, что найденные аномально большие значения эффективной энтальпии испарения металлоуглеродных наночастиц связаны с необходимостью затрат дополнительной энергии на диффузию паров железа через углеродную оболочку. В соответствии с проведенными оценками эта величина примерно вдвое превышает энтальпию испарения со свободной поверхности железа.

## Финансирование работы

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 14-08-00505).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Такетоми С., Тикадзуми С. Магнитные жидкости. М.: Мир, 1993. 261 с.
- [2] Huber D.L. // *Small*. 2005. Vol. 5. N 1. P. 482–501.
- [3] Perez J.M., Josephson L., Weissleder R. // *Chem. Bio. Chem.* 2004. Vol. 5. P. 261–264.
- [4] Gupta A.K., Gupta M. // *Biomaterials*. 2005. Vol. 26. P. 3995–4021.
- [5] Li C. // *Nature Mater.* 2014. Vol. 13. 110–115.
- [6] Zanganeh S., Hutter G., Spöitler R., Lenkov O., Mahmoudi M., Shaw A., Pajarinen J.S., Nejadnik H., Goodman S., Moseley M., Coussens L.M., Daldrup-Link H.E. // *Nature Nanotech.* 2016. Vol. 11. P. 986–995.
- [7] Scott J.H.J., Majetich S.A. // *Phys. Rev. B*. 1995. Vol. 52. P. 12564–12571.
- [8] Dong X.L., Zhang Z.D., Xiao Q.F., Zhao X.G., Chuang Y.C., Jin S.R., Sun W.M., Li Z.J., Zheng Z.X., Yang H. // *J. Mater. Sci.* 1998. Vol. 33. P. 1915–1919.
- [9] Zhang H. // *J. Phys. Chem. Sol.* 1999. Vol. 60. P. 1845–1847.
- [10] Xia Y., Gates B., Yin Y., Lu Y. // *Adv. Mater.* 2000. Vol. 12. P. 693–713.
- [11] Yang G., Teague S., Pinkerton K., Kennedy I.M. // *Aerosol Sci. Tech.* 2001. Vol. 35. P. 759–766.
- [12] Elihn K., Landström L., Heszler P. // *Appl. Surf. Sci.* 2002. Vol. 186. P. 573–577.
- [13] Si P.Z., Zhang Z.D., Geng D.Y., You C.Y., Zhao X.G., Zhang W.S. // *Carbon*. 2003. Vol. 41. P. 247–251.
- [14] Wang Z.H., Zhang Z.D., Choi C.J., Kim B.K. // *J. Alloys Comp.* 2003. Vol. 361. P. 289–293.
- [15] David B., Pizúrová N., Schneeweiss O., Bezdička P., Morjan I., Alexandrescu R. // *J. Alloys Comp.* 2004. Vol. 378. P. 112–116.
- [16] Landström L., Elihn K., Boman M., Granqvist C.G., Heszler P. // *Appl. Phys. A*. 2005. Vol. 81. P. 827–833.
- [17] Díaz L., Santos M., Ballesteros C., Maryčko M., Pola J. // *J. Mater. Chem.* 2005. Vol. 15. N 40. P. 4311–4317.
- [18] Jager C., Mutschke H., Huisken F., Alexandrescu R., Morjan I., Dumitrache F., Barjega R., Soare I., David B., Schneeweiss O. // *Appl. Phys. A*. 2006. Vol. 85. P. 53–62.
- [19] Ning L., Xiaojie L., Xiaohong W., Honghao Y., Chengjiao Z., Haitao W. // *Carbon*. 2010. Vol. 48. P. 3858–3863.
- [20] Гуренцов Е.В., Еремин А.В. // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. Вып. 11. С. 71–78. [Gurentsov E.V., Eremin A.V. // *Tech. Phys. Lett.* 2015. Vol. 41. N 6. P. 547–550.]
- [21] Eremin A.V., Gurentsov E.V., Mikheyeva E.Yu., Musikhin S.A. // *J. Phys. Conf. Ser.* 2016. Vol. 774. P. 012127.
- [22] Eremin A.V., Gurentsov E.V., Musikhin S.A. // *Mater. Res. Express*. 2016. Vol. 3. P. 105041.
- [23] Гуренцов Е.В. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. Вып. 3. С. 241–265. [Gurentsov E.V. // *Kinetics and Catalysis*. 2017. Vol. 58. N 3. P. 233–254.]
- [24] Ахмадов У.С., Заслонко И.С., Смирнов В.Н. // *Хим. физика*. 1989. Т. 8. Вып. 10. С. 1400–1407.
- [25] Starke R., Kock B., Roth P. // *Shock Wave*. 2003. Vol. 12. P. 351–360.

- [26] Гейдон А., Герл И. Ударная труба в химической физике высоких температур. М.: Мир, 1966. 428 с.
- [27] Snelling D., Liu F., Smallwood G., Gülder Ö. // *Combust. Flame*. 2004. Vol. 136. P. 180–190.
- [28] Eremin A.V. // *Prog. Energy Combust. Sci.* 2012. Vol. 38. P. 1–40.
- [29] Snelling D.R., Smallwood G.J., Liu F., Gülder Ö.L., Bachalo W.D. // *Appl. Opt.* 2005. Vol. 44. P. 6773–6785.
- [30] Eremin A., Gurentsov E., Mikheyeva E., Priemchenko K. // *Appl. Phys. B*. 2013. Vol. 112. P. 421–432.
- [31] Eremin A., Gurentsov E., Popova E., Priemchenko K. // *Appl. Phys. B*. 2011. Vol. 104. P. 285–295.
- [32] Sipkens T.A., Singh N.R., Daun K.J. // *Appl. Phys. B*. 2017. Vol. 123. P. 14.
- [33] Palik E.D. *Handbook of optical constants of solids*. NY: Academic Press, 1991. P. 588.
- [34] Nanda K.K. // *Appl. Phys. Lett.* 2005. Vol. 87. P. 021909.
- [35] Agafonov G.L., Smirnov V.N., Vlasov P.A. // *Combust. Sci. Technol.* 2012. Vol. 184. P. 1838–1861.
- [36] Гуренцов Е.В., Еремин А.В., Михеева Е.Ю., Мусихин С.А. // *ТВТ*. 2016. Т. 54. Вып. 6. С. 960–962. [Gurentsov E.V., Eremin A.V., Mikheeva E.Yu., Musikhin S.A. // *High Temperature*. 2016. Vol. 54. N 6. P. 896–898.]
- [37] Гуренцов Е.В., Еремин А.В. // *ТВТ*. 2011. Т. 47. Вып. 5. С. 687–695. [Gurentsov E.V., Eremin A.V. // *High Temperature*. 2011. Vol. 49. N 5. P. 667–673.]
- [38] Eremin A.V., Gurentsov E.V., Hofmann M., Kock B., Schulz Ch. // *Appl. Phys. B*. 2006. Vol. 83. P. 449–454.