

Теплопередача в капле воды с красителем и наночастицами при двойном лазерном воздействии

© Н.А. Мыслицкая,¹ Р.Ю. Боркунов,² М.В. Царьков,² В.А. Слежкин,¹ И.Г. Самусев,² Ю.Н. Антипов,¹ В.В. Брюханов²

¹ Калининградский государственный технический университет, 236022 Калининград, Россия

² Балтийский федеральный университет им. И. Канта, 236041 Калининград, Россия
e-mail: myslitskaya@gmail.com

Поступило в Редакцию 8 июля 2019 г.

В окончательной редакции 31 января 2020 г.

Принято к публикации 12 февраля 2020 г.

Исследована теплопередача в водяной капле с эозинем и абляционными наночастицами серебра при лазерном видимом стационарном ($\lambda = 532$ nm) и инфракрасном импульсном ($\lambda = 10.6$ μ m) воздействии (Vis-IR-двойное лазерное воздействие) в интервале температур от 0.2 до 50°C. Установлено, что после Vis-IR-воздействия происходит нагрев колебательной системы триплетных состояний молекул красителя в капле с генерацией термолюминесценции, кинетика затухания которой отражает новое распределение электронно-колебательных мод в спектре флуоресценции молекул красителя. При малых размерах капли с наночастицами серебра ($d < 1.0$ nm) после инфракрасного воздействия ($\tau = 50$ ms) наблюдается генерация теплового фронта с излучением термолюминесценции, перемещающегося в водяной среде со скоростью 0.85 cm/s. Проведено моделирование процессов теплопередачи в капле при образовании тепловой волны.

Ключевые слова: двойное лазерное возбуждение, теплопередача, температуропроводность, флуоресценция, термолюминесценция, водяная капля, эозин, абляционные наночастицы серебра.

DOI: 10.21883/JTF.2020.08.49543.264-19

Введение

Исследование тепловых процессов в водяной капле, содержащей металлические наночастицы (НЧ), молекулы органических веществ и биологических объектов, представляет практический интерес для изучения теплопередачи и кинетических процессов массопереноса под влиянием электромагнитного излучения [1–6]. Значительное количество исследований связано с тепловым, радиационным и лазерным воздействиями на висющую каплю или каплю, осажденную на гидрофобную или гидрофильную поверхность [7–11], а также со спектральными и оптическими методами получения тепловых и кинетических параметров капли при вибрационных и акустических воздействиях [12–14]. При этом нетрудно найти в литературе различные инженерные схемы экспериментальных установок, например, в работе [15] приводятся различные типы генерации и регистрации тепловых потоков в капле с различными ингредиентами в составе при наличии градиента температуры и термодиффузии (эффект Соре) [16–18]. Таким образом, капли микронных размеров чистых жидкостей или растворов на их основе, а также дисперсных систем, в том числе с НЧ, являются важнейшим объектом исследования физических процессов в конденсированных средах.

Выбор научного направления исследований водяной капли был основан на достижениях в области нанофотоники конденсированных сред, например, в рабо-

тах [19–20], где и разработаны новые методы получения сведений о тепло-фотофизических процессах в жидкости [21]. В настоящей работе исследованы процессы преобразования энергии электронно-колебательного возбуждения в висячей капле воды с красителем и НЧ серебра в диапазоне температур от 0.2 до 50°C. Разработана экспериментальная установка и методика лазерного видимого ($\lambda = 532$ nm) и инфракрасного (ИК) воздействия ($\lambda = 10.6$ μ m, Vis-IR) на различные физические среды. Целью экспериментального исследования было изучение спектрально-кинетических и тепловых процессов в различных областях микрокапли и проведение их математического моделирования.

1. Методика

Объектом исследования являлись капли водных растворов эозина с НЧ серебра, висящие на шарике хромель-копелевой термопары диаметром 0.2 mm. Во всех растворах концентрация эозина составляла $5 \cdot 10^{-5}$ M, а концентрация НЧ серебра (средний радиус НЧ составлял 38 nm) была различной. НЧ получали методом лазерной абляции пластины серебра в воде на фемтосекундном лазерном комплексе Avesta TETA-25 в режиме $\tau = 60$ fs, энергия 130 μ J. Диаметры d капель составляли 1.92, 1.0 и 0.5 mm. Раствор выдавливали через иглы с различными внутренними диа-

метрами, что позволяло получать капли разных размеров. Дополнительно размер капель оценивали с помощью микроскопа и видеокамеры. Спектральные и кинетические характеристики люминесценции (флуоресценции, замедленной флуоресценции (DFI), фосфоресценции молекул эозина исследовали на приборе Fluorolog-3 фирмы Horiba (Франция–Япония). Двойное лазерное Vis-IR-воздействие было реализовано следующим образом: сначала возбуждалась стационарная флуоресценция образца при помощи полупроводникового лазера ASG-1032 ($\lambda = 532 \text{ nm}$, $W = 1\text{--}50 \text{ mW}$), затем происходило возбуждение капли одиночным импульсом CO_2 -лазера ($\lambda = 10.6 \mu\text{m}$, длительность импульса $\tau = 50\text{--}250 \text{ ms}$, фронт $\Delta\tau = 1.0 \text{ ms}$). Капля полностью освещалась Vis-IR-излучением лазеров. Следует отметить, что через время $\Delta\tau \approx 15 \text{ s}$ происходили фотохимические процессы деградации капли с красителем и ее последующее полное высыхание. Температуру капли измеряли хромель-копелевой термопарой с точностью $\pm 0.2^\circ\text{C}$.

2. Экспериментальные результаты

Генерацию тепловых процессов в водяной капле с НЧ (нанометровыми источниками тепла в результате воз-

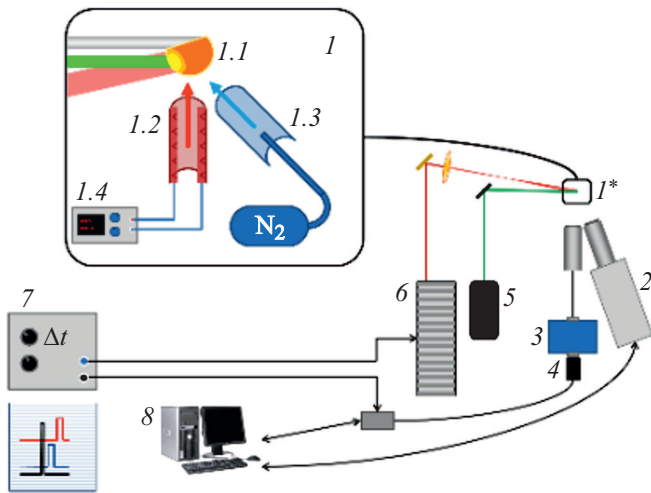


Рис. 1. Схема расположения элементов низкотемпературного стенда для изучения термолюминесценции молекул эозина в водяной капле с наночастицами абляционного серебра: 1 — блок с держателем капли: 1.1 — капля на микрошпирце и направление входа ИК-воздействия и зеленого луча, 1.2 — тепловая пушка для нагрева капли, 1.3 — генератор азота из Дьюара, 1.4 — блок управления; 2 — высокоскоростная видеокамера MotionPro X4 (REDLAKE) телескопом; 3 — полупроводниковый лазер ASG-1032 ($\lambda = 532 \text{ nm}$, $W = 1\text{--}50 \text{ mW}$); 4 — ИК-лазер C-20A ($\lambda = 10.6 \mu\text{m}$ длительностью $\tau_{\text{IR}} = 50\text{--}250 \text{ ms}$ и фронтом $\Delta\tau \approx 1.0 \text{ ms}$); 5 — двухканальный генератор импульсов Г5-56 и эпюры импульсов с осциллографом; 6 — компьютер со специализированной программой обработки сигналов. Полная схема установки представлена в [21].

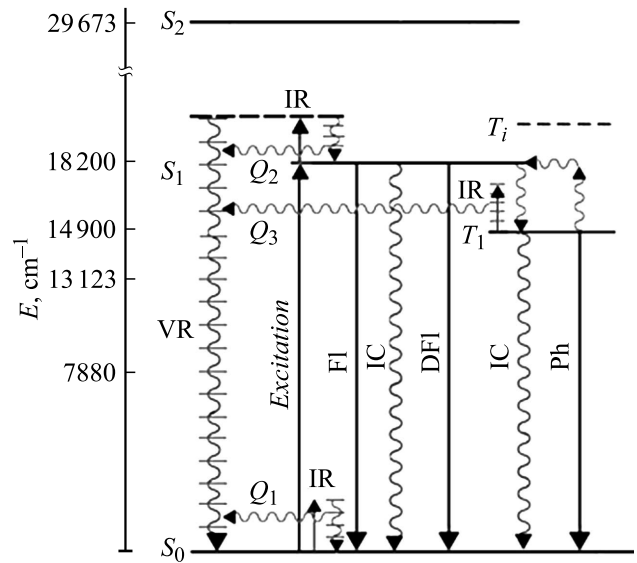


Рис. 2. Диаграмма электронно-колебательных переходов в молекуле эозина ($C = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) при двойном лазерном (Vis-IR) фотовозбуждении капли с красителем: возбуждение лазером $\lambda = 532 \text{ nm}$; флуоресценция (FI); внутренняя конверсия (IC); ИК-возбуждение (IR) ($\lambda = 10.6 \mu\text{m}$); колебательная релаксация (VR); замедленная флуоресценция (DFI); фосфоресценция (Ph). Электронные состояния молекулы красителя: S_0, S_1, S_2, T_1, T_i . Теплоты Q_1, Q_2, Q_3 — выделяемые в системе в результате колебательной релаксации.

буждения) в образце создавали методом Vis-IR-возбуждения (рис. 1) [21]. Капли водных растворов исследовали при комнатной и низкой температурах вплоть до температуры их замерзания ($\sim 0.1^\circ\text{C}$). Vis-IR-возбуждение концентрировалось на капле с термопарой, одновременно с этим исследовались кинетика и энергетика свечения люминесценции [21]. Сначала осуществляли воздействие на каплю раствора с эозином стационарным лазерным возбуждением ($\lambda = 532 \text{ nm}$), затем — импульсным воздействием с помощью CO_2 -лазера ($\lambda = 10.6 \mu\text{m}$). Следует отметить, что температура капли практически не изменялась при воздействии только лазерного излучения с длиной волны $\lambda = 532 \text{ nm}$ и находилась в пределах от 18 до 20°C . После ИК-воздействия температура капли повышалась до 50°C . Рассмотрим процессы преобразования электромагнитной энергии в капле после Vis-IR-воздействия в отсутствие НЧ серебра.

Последовательное и совместное Vis-IR-воздействие создает спектр электронно-колебательных процессов преобразования электромагнитной энергии молекул эозина в водяной капле, представленный на диаграмме (рис. 2) без учета фотохимических преобразований в красителе.

Первоначально была исследована флуоресценция при Vis-IR-возбуждении раствора. После ИК воздействия ($\tau = 100 \text{ ms}$) на S_1 - и T_1 -состояния эозина в капле было зарегистрировано смещение (около 10 nm) макси-

му спектра флуоресценции через время $\Delta t \approx 50$ ms в красную область спектра при небольшом увеличении интенсивности и образовании „плеча“ в спектре в интервале длин волн 560–580 nm. Анализируя ИК-спектр эозина [22], можно заметить, что валентные и деформационные колебания групп молекулы красителя ($-\text{C}-\text{C}-$, $-\text{C}-\text{O}-$ и $-\text{C}-\text{H}-$) сосредоточены в основном в области $\Delta\nu = 600-1600 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda \approx 540$ nm, флуоресценция), а в области спектра флуоресценции (560–580 nm) усиливаются колебания $-\text{H}-\text{O}-\text{H}$ -групп, что, в свою очередь, приводит к нагреву капли, возможно, даже более значительному в связи с высокой теплопроводностью воды [23]. Таким образом, ИК-воздействие на каплю индуцирует новое распределение электронно-колебательных мод в спектре флуоресценции молекул эозина, проявляющееся в кинетических процессах дезактивации возбужденных состояний молекул красителя в капле.

Рассмотрим кинетические процессы дезактивации электронно-колебательной энергии при стационарном лазерном возбуждении ($\lambda = 532$ nm) синглетных и триплетных состояний молекул эозина (рис. 2). В отсутствие ИК-возбуждения в капле наблюдаются различные виды молекулярной люминесценции: флуоресценция ($\tau_{\text{fl}} \approx 1$ ns), замедленной флуоресценции (DFI) ($\tau_{\text{DFI}} \approx 1$ ms) и фосфоресценция [24]. Известно, что в отсутствие концентрационного тушения флуоресценции молекул эозина в водных растворах имеет место равенство квантовых выходов: $\varphi_{\text{T}} \approx \varphi_{\text{fl}}$. Вероятность внутренней конверсии (IC) у молекул эозина незначительна, а квантовые выходы DFI и фосфоресценции молекул эозина в таких средах по нашим измерениям имеют величины одного порядка ($10^{-2}-10^{-3}$).

При ИК-воздействии на возбужденные электронно-колебательные состояния S_0 , S_1 , T_1 молекул красителя происходит нагрев капли с выделением тепловых энергий Q_1 , Q_2 , Q_3 , величины которых зависят от плотности колебательных уровней (рис. 2). Следует отметить, что излучение ИК-импульса проходило вдоль диаметра капли и полностью поглощалось по закону Бера на длине, равной диаметру капли ($d = 1.92$ mm) с коэффициентом поглощения $\gamma \approx 1000 \text{ cm}^{-1}$ [25] и оптической плотностью $D = 1.92 \cdot 10^{-4}$. Излучение ИК-импульса ($\lambda = 10.6 \mu\text{m}$, $\Delta\tau_{\text{IR}} = 50-100$ ms) поглощалось в соответствии со спектром поглощения молекулами красителя и воды, а также сопровождалось очень быстрой слабой вспышкой света во всем объеме капли. Энергия электронно-колебательного возбуждения Q_2 рассеивается в результате IC ($\tau_{\text{OD}} \approx 10^{11}-10^{13} \text{ s}^{-1}$) при переносе колебательной энергии между молекулами и средой [26], а также при переходе на электронно-колебательные уровни T_1 -состояния в результате интеркомбинационной конверсии (ИКК) $S_1 \rightarrow T_1$ с константой скорости $1 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ [24]. При этом в результате поглощения энергии Q_3 , происходит увеличение температуры системы, в которой молекулы эозина находятся в T_1 -состоянии (согласно распределению Больцмана). В отсутствие стационарного возбуждения в системе

флуоресценции молекул эозина в капле не возникает, и среда нагревается только в результате импульсного ИК-воздействия (за счет рассеяния колебательной энергии Q_1 на основном электронно-колебательном уровне S_0 молекул эозина).

Таким образом, лазерное импульсное ИК-воздействие на молекулы эозина в водяной капле будет приводить к увеличению концентрации триплетных состояний T_1 с большим временем жизни (порядка 1 ms).

2.1. Капля диаметром $d = 1.92$ mm

Нагрев ИК-излучением электронно-колебательной системы S_1 - и T_1 -состояний молекул красителя в воде приводит к ускорению обратной ИКК $T_1 \rightarrow S_1$ (рис. 1) [24] и увеличению интенсивности свечения термоактивированной DFI, спектр которой совпадает со спектром быстрой флуоресценции красителя. Интенсивность DFI, дополнительно инициируемой ИК-импульсом, в работе [21] была названа термолюминесценцией (ТЛ) по аналогии со спонтанной термоактивированной молекулярной DFI [24]. Было установлено, что после окончания действия ИК-импульса с прямоугольным временным профилем ($\Delta t \approx 1.0$ ms) происходит практически линейное возрастание интенсивности ТЛ молекул эозина в капле с характерным временем нарастания 0.1–0.2 s, а затем — ее последующее затухание ($\tau_{\text{TL}} \approx 10-20$ s) при комнатной температуре. На рис. 3 представлены кинетические кривые ТЛ молекул эозина в капле на длинах волн $\lambda = 540$ и 570 nm.

После прекращения ИК-воздействия и дальнейшем стационарном возбуждении ($\lambda = 532$ nm) капли с эозинном происходило затухание ТЛ, сопровождавшееся охлаждением капли в результате совокупности колебательных релаксационных процессов в системе, соответствующим переходам из T_1 - и S_1 -состояний (рис. 2) в равновесное основное колебательное состояние. Для исследования кинетики затухания ТЛ в различных микрообъемах капли была разработана программа обработки изображений для независимого анализа затухания интенсивности и времени жизни ТЛ красителя в капле [21]. На рис. 3 представлены видеок кадры свечения ТЛ в точках „головы“ (a) и „хвоста“ (b) водяной капли с молекулами эозина, а также кинетика затухания ТЛ при комнатной температуре после ИК-воздействия. Сравнивая кинетические особенности кривых затухания ТЛ в различных точках водяной капли с красителем (рис. 3), можно отметить различие в форме кинетики ТЛ в вышеобозначенных точках. Формы кинетических кривых затухания ТЛ различаются по своему виду в различных областях спектра люминесценции и значительно отличаются друг от друга (рис. 3, c). Кроме того, в „голове“ капли (рис. 3, a) наблюдается рост интенсивности ТЛ под влиянием ИК-воздействия и последующее ее затухание. При этом система возвращается в низшее колебательное состояние T_1 - и S_1 -уровней при комнатной температуре в соответствии законом распределения Больцмана.

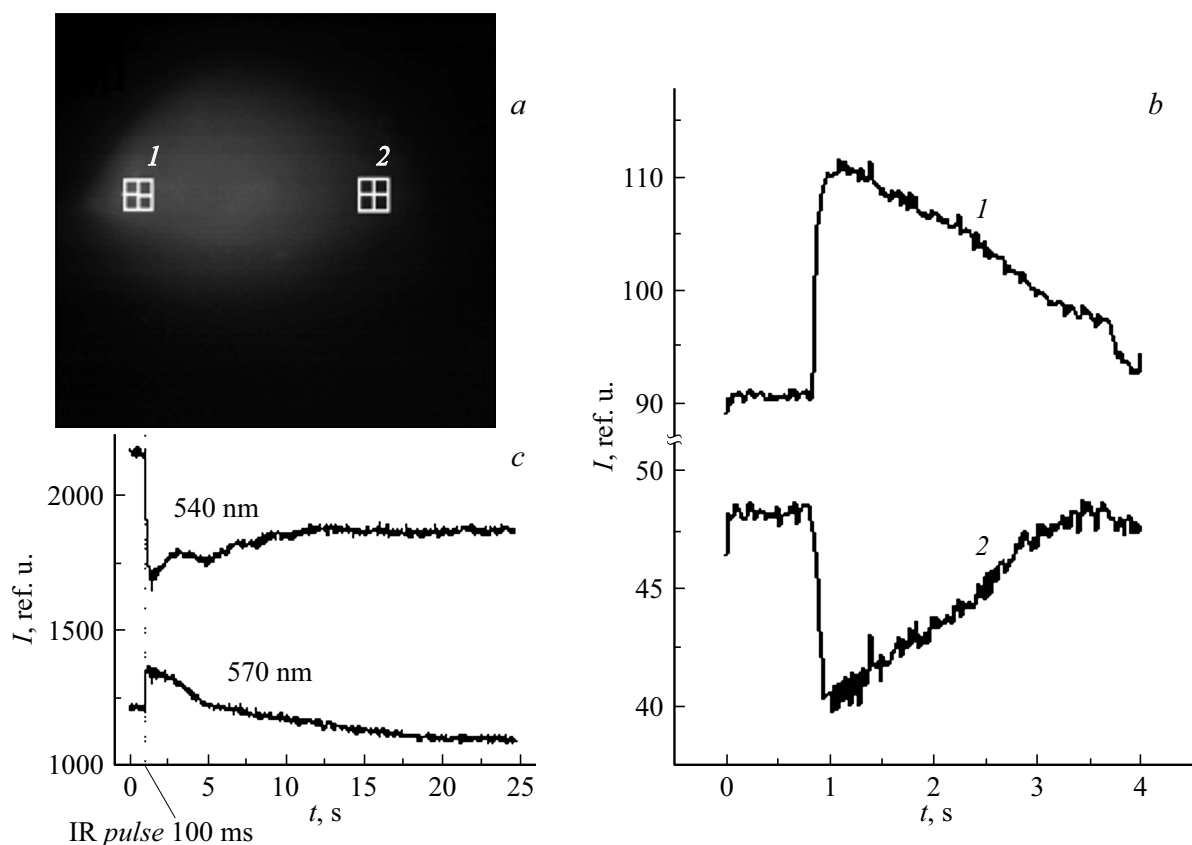


Рис. 3. Видеокadres (a) и кинетические кривые затухания (b) свечения ТЛ водяной капли с молекулами эозина ($C = 5 \cdot 10^{-5}$ М) в выбранных точках площадью $8.29 \cdot 10^{-2}$ мм² на поверхности в начале („голова“) (1) и конце („хвост“) (2) при комнатной температуре после Vis-IR-воздействия. c — представлены кинетические кривые затухания ТЛ на длинах волн $\lambda = 570$ нм („голова“) и $\lambda = 540$ нм („хвост“) после Vis-IR-воздействия на молекулы эозина в водяной капле.

Наоборот, после ИК-воздействия в „хвосте“ капли наблюдается тушение ТЛ, а затем экспоненциальный рост интенсивности ТЛ в результате нагревания капли до комнатной температуры (рис. 3, b).

Представляло интерес исследование процессов затухания ТЛ молекул эозина в любой точке капли вдоль направления распространения ИК-возбуждения (см. направление ИК-луча в капле, рис. 1). Были измерены кинетические кривые ТЛ светящихся микрообъемов жидкости (пиксели) вдоль диаметра капли с шагом 0.1 мм. Результаты исследований представлены на рис. 4.

Анализ кривых затухания ТЛ в выбранных координатах капли и их сравнение с кинетикой термо-ЭДС термопары в капле (рис. 4) при охлаждении показали, что имеется функциональная идентичность времен дезактивации процессов. Было экспериментально установлено, что ТЛ описывается экспоненциальной функцией (погрешность составляет 7–10%):

$$I_{\text{TL}} = \beta \cdot I_{\text{TL}}^0 \exp(-(t - t_0)/\tau_{\text{TL}}), \quad (1)$$

где I_{TL} , I_{TL}^0 интенсивности ТЛ в „голове“ капли; β — коэффициент, зависящий от выбранного в эксперименте диапазона температур, формы капли (поверхности),

наличия в нее включений и т. п.; t_0 — выбранный на экспоненциальном участке кривой затухания ТЛ начальный момент времени; τ_{TL} — время жизни ТЛ. В настоящей работе было предположено, что в условиях проведения эксперимента коэффициент β является практически постоянной величиной. Таким образом, величины I_{TL} и τ_{TL} пропорциональны локальной термодинамической температуре среды и, следовательно, последнюю можно косвенно определить по их значениям.

Указанные изменения формы кинетических кривых затухания ТЛ эозина в капле наблюдались при комнатной температуре в каждом пикселе поверхности капли по всей длине диаметра от „головы“ до „хвоста“ (рис. 4, a). Эти изменения указывают на трансформацию свечения в другой тип примерно в центре капли (на расстоянии от поверхности (вдоль диаметра), равном 1.2 мм). Было установлено, что одновременно с трансформацией кинетики ТЛ после ИК-воздействия (рис. 4, a) в этой точке наблюдаются спектральные и энергетические изменения флуоресценции молекул эозина в капле в диапазоне длин волн 540–580 нм (рис. 3, c).

С целью изучения физических причин спектрально-кинетических трансформаций ТЛ эозина в капле в ра-

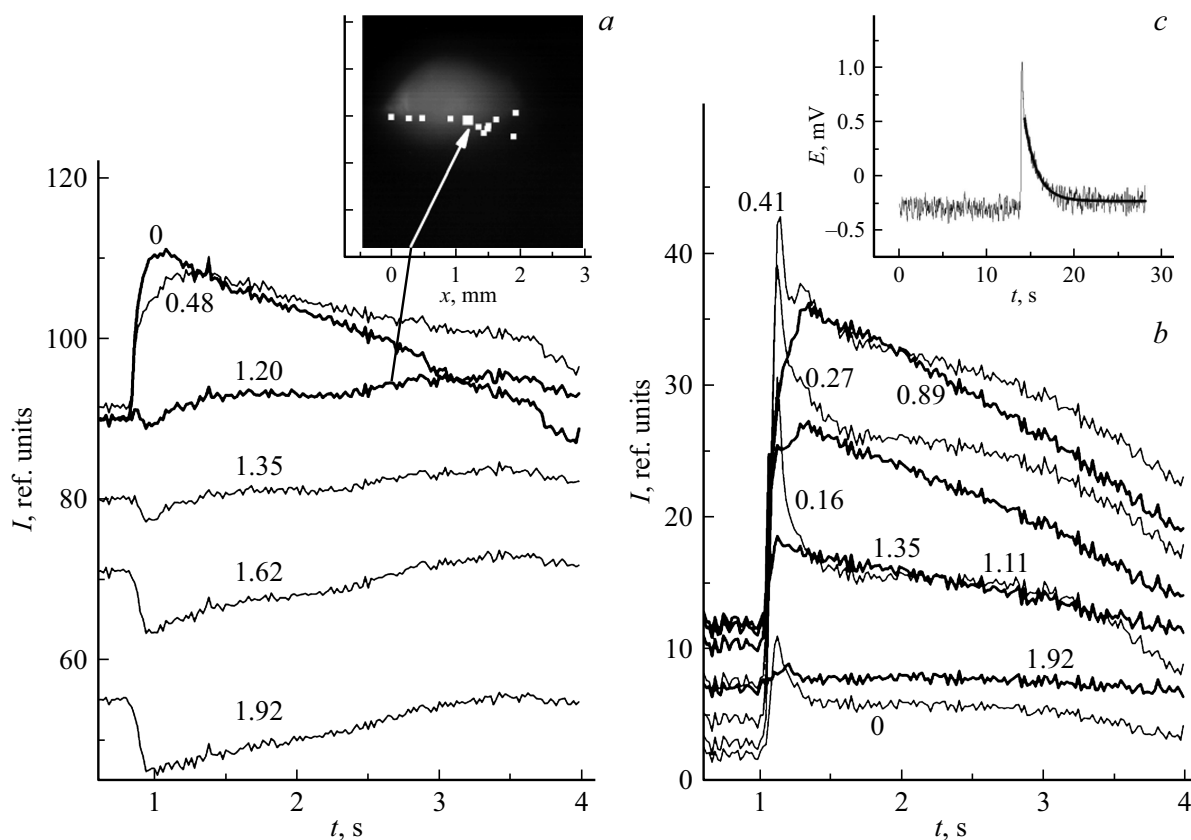


Рис. 4. Кинетические кривые затухания ТЛ молекул эозина ($C = 5 \cdot 10^{-5}$ М) в некоторых точках после ИК-воздействия при комнатной температуре (*a*) и вблизи нуля (*b*) ($\approx 0.2^\circ\text{C}$). На рисунках обозначены значения координат кривых затухания ТЛ, соответствующих размеру капли (1.92 mm), от „головы“ до „хвоста“ вдоль капли по лучу распространения возбуждения. *c* — представлена кинетическая кривая уменьшения термо-ЭДС затухания ТЛ после ИК-воздействия.

боте были реализованы низкотемпературные исследования (до температуры 0.2°C) при Vis-IR-воздействии на систему. Следует заметить, что температурные эксперименты представляли определенные трудности, поскольку вблизи 0°C происходит почти мгновенное замерзание раствора. При этом капля оставалась жидкой и висела на шарике термодары, в которой измерялась кинетика термо-ЭДС с помощью осциллографа.

На рис. 4 представлены кинетические кривые затухания ТЛ молекул эозина после ИК-воздействия. Сравнивая кинетику ТЛ после Vis-IR-воздействия на каплю при комнатной температуре (рис. 4, *a*) и в охлажденной капле (рис. 4, *b*), можно заметить, что кинетика ТЛ в охлажденной капле стала только затухающей. На основании температурных исследований спектрально-кинетических особенностей ТЛ эозина в капле можно предположить, что при понижении температуры капли раствора до его кристаллизации происходит уменьшение количества колебательных мод -N-O-N- групп в результате торможения колебательных процессов при понижении температуры [27].

Таким образом, впервые методом комбинированного Vis-IR-воздействия на электронно-колебательную систему молекул эозина в водяной капле при низкой тем-

пературе было обнаружено, что колебательные моды -N-O-N- в спектре флуоресценции практически исчезают. При этом вдоль диаметра капли наблюдается исключительно затухающий характер кинетики ТЛ молекул эозина (рис. 4, *b*), который обусловлен только низкочастотными колебательными модами (-C-C- , -C-O- и -C-N-) в спектре ТЛ (DFI), заполняющими энергетическую щель T_1-S_1 электронных состояний молекул эозина.

Во второй серии экспериментов была исследована кинетика тепловых процессов в результате Vis-IR-возбуждения и допирования раствора капли НЧ абляционного серебра. Модель лазерной генерации тепловых процессов в конденсированной среде с распределенными источниками тепла была разработана ранее в наших исследованиях [21, 28,29]. В настоящей работе представлены новые данные по указанным тепловым процессам после ИК-воздействия на каплю с молекулами красителя и НЧ серебра при комнатной температуре и температуре капли вблизи 0°C .

Используя метод Vis-IR-возбуждения в капле, можно оценить скорость передачи тепловой энергии вдоль диаметра после индуцированного ИК-импульсом мгновенного нагрева всех микрообластей капли по закону по-

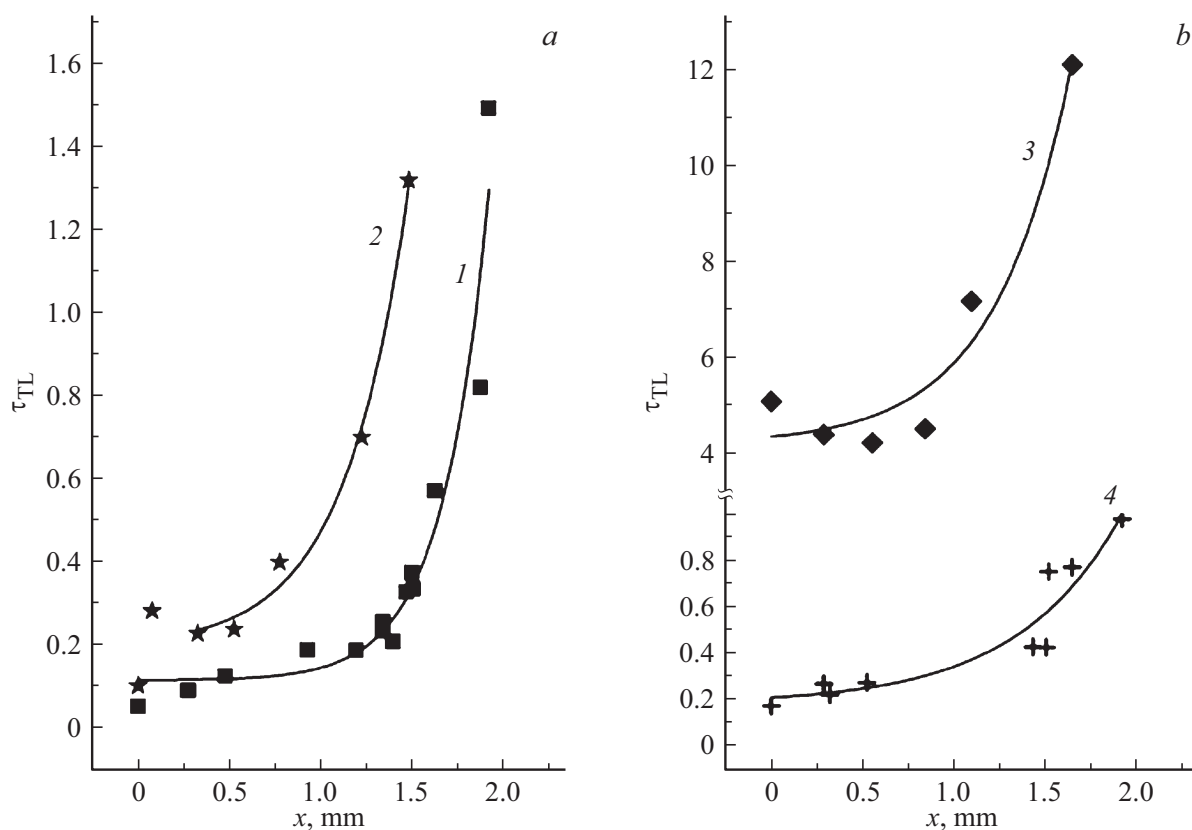


Рис. 5. Графические зависимости времен затухания $\tau_{TL}(x)$ термолуминесценции молекул эозина ($C = 5 \cdot 10^{-5}$ М) с НЧ абляционного серебра Ag_{NP} ($C_{Ag} = 6.9 \cdot 10^{-9}$ М) капли воды от температуры вдоль диаметра капли: *a* — зависимости $\tau_{TL}(x)$ без НЧ при комнатной (1) и низкой температурах (2) (0.2°C); *b* — зависимости $\tau_{TL}(x)$ с НЧ серебра при комнатной (3) и низкой температурах (4) (0.2°C).

глощения Бера. Передача и перераспределение тепловой энергии внутри водяной капли происходит в результате молекулярной термодиффузии и теплопередачи между молекулами эозина и НЧ серебра. В настоящей работе была сделана попытка установить количественные параметры физического процесса переноса тепловой энергии. Необходимо сделать некоторые замечания при установлении симбатности процессов ТЛ и температурной динамики во времени.

Во-первых, измеряемые значения параметров ТЛ (I_{TL} и τ_{TL}) молекул в капле пропорциональны колебательной энергии (абсолютной температуре) и концентрации триплетных молекул, которые изменяются со скоростью охлаждения самой среды. При этом регуляторный режим охлаждения капли является физически обоснованным (предположительно, экспоненциальная функция [30]). Во-вторых, коэффициенты теплопроводности и температуропроводности в диапазоне температур охлаждения от „головы“ до „хвоста“ капли могут изменяться внутри самой водяной капли [30,31], в том числе при наличии в ней металлических НЧ в качестве источников тепла [21,32]. На рис. 5 представлены зависимости времен затухания $\tau_{TL}(x)$ ТЛ молекул эозина без и с НЧ абляционного серебра (концентрация в растворе 6.9 нМ)

в капле воды от координаты, отсчитанной в капле вдоль ее диаметра в диапазонах температур $50\text{--}20^\circ\text{C}$ и $50\text{--}0.2^\circ\text{C}$ после ИК-воздействия. Аналитическое представление зависимостей было осуществлено с помощью экспоненциальной функции вида

$$\tau_{TL} = \tau_{TL}^0 \exp((x - x_0)/l). \quad (2)$$

Здесь τ_{TL}^0 — время жизни ТЛ в „голове“ капли; x_0 — координата внутри капли, соответствующая началу экспоненциального участка функции $\tau_{TL}(x)$; l — характерное расстояние, на котором время жизни ТЛ изменяется в e раз.

Графически анализируя эти зависимости (рис. 5), можно заметить, что они значительно отличаются друг от друга при наличии в растворе НЧ серебра, а при низкой температуре (около 0.2°C) имеется также и значительный разброс экспериментальных данных (рис. 5, кривые 2, 4). Значения x_0 физически отражают увеличение времени затухания ТЛ вдоль диаметра капли от ее „головы“ до „хвоста“. Так, в диапазоне температур $0.2\text{--}50^\circ\text{C}$ (рис. 5, кривая 2) время затухания ТЛ увеличивается по сравнению со значением при комнатной температуре (последняя входит в интервал), что является ожидаемым результатом. При наличии НЧ

абляционного серебра время жизни ТЛ также увеличивается, однако при понижении температуры раствора среднее время изменяется незначительно — 0.41–0.55 с. Таким образом, с понижением температуры капли в температурном диапазоне 0.2–50°C происходит увеличение времени жизни ТЛ, а также увеличение эффективности плазмонных процессов в результате диффузионного перемешивания и перестолкновений с НЧ серебра [33]. Механизмом изменения $\tau_{TL}(x)$ можно считать наличие термодиффузии [16–18,34] в исследуемом диапазоне температур после ИК-воздействия. При этом можно оценить скорость распространения теплового возбуждения („тепловой волны“ [17,34]) и, воспользовавшись вычисленными значениями $x_0 - \tau_{TL}^0$ для некоторых участков кривой с экспоненциальной функцией затухания ТЛ, имеем 1.92 mm/1.5 s = 1.28 mm/s. При более широком температурном интервале 0.2–50°C оценка скорости движения теплового фронта имеет большую ошибку.

Необходимо отметить, что полученные значения скорости передачи теплового возбуждения в воде значительно больше скорости тепловой диффузии в капле [27,35], тем не менее полученные данные могут считаться лишь оценочными и требуют уточнения.

Таким образом, в капле водного раствора после импульсного ИК-воздействия ($\lambda = 10.6 \mu\text{m}$) на молекулярную систему, состоящую из молекул красителя и НЧ серебра, происходит направленная передача теплоты с диффузионным термоперемешиванием частиц.

Представляет интерес рассмотрение процессов теплопередачи в капле воды малого размера ($d = 1.0$ и 0.5 mm) при Vis-IR-воздействии.

2.2. Капли диаметрами $d = 1.0$ и 0.5 mm

После ИК-воздействия на каплю ($\tau = 100 \text{ ms}$) меньшего диаметра с эозином была обнаружена конвективная динамика усиления свечения ТЛ в ней, представленная на рис. 6 в виде видеок кадров с соответствующей временной выборкой со скважностью $\tau = 0.002 \text{ s}$. На видеок кадрах виден процесс возникновения свечения ТЛ в начале возбуждения (0.07–0.15 s) и в последующие моменты времени, вплоть до прохода теплового возбуждения через всю каплю за время, равное 0.95 s, и его затухания. Физической причиной появления яркого свечения ТЛ эозина в капле является сильный нагрев колебательной системы T_1 -состояния после ИК-воздействия из-за повышения плотности тепловой энергии. В связи с малыми размерами капли на ее сферической границе раздела фаз „вода–воздух“ происходят, по-видимому, оптические процессы отражения–преломления излучения ТЛ с генерацией тепловой волны с конвективным переносом тепла. Было проведено моделирование процессов переноса теплового возбуждения в различных точках сферической капли. С этой целью на изображение капли была нанесена координатная сетка (рис. 6), на которой

в некоторых точках были определены значения интенсивности ТЛ, пропорциональные температуре капли, причем $(I_{TL})_{\text{max}} \sim T_{\text{max}}$, где $T_{\text{max}} = 50^\circ\text{C}$.

Рассмотрим температурное поле капли воды в форме однородного шара, поверхность которого облучается ИК-лазером. Излучение поглощается внутренними слоями шара по закону Бугера. Уравнение теплопроводности для однородного шара имеет следующий вид:

$$\frac{1}{a} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left\{ f(z) \frac{\partial T}{\partial z} \right\} \right\} \times \frac{1}{\mu_2 - \mu_1} + \frac{1}{f(z)} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial \varphi^2} \Bigg\} + Q, \quad (3)$$

с областью изменения переменных: $t > 0$; $0 < r < R$; $0 < \varphi < 2\pi$; $0 \leq z \leq 1$; $\mu_1 < \mu < \mu_2$, где $T = T(r, \varphi, z, t)$ — температура; R — радиус шара; φ — орбитальный угол; $f(z) = 1 - (\mu_1 + (\mu_2 - \mu_1)z)^2$; $\mu = \cos \theta$; θ — азимутальный угол, $\theta_1 < \theta < \theta_2$; $z = (\mu - \mu_1)/(\mu_2 - \mu_1)$; a — коэффициент температуропроводности; $Q = Q(r, \varphi, z, t)$ — функция, связанная с мощностью внутренних источников $q(r, \varphi, z, t)$, определяемая выражением:

$$Q = \frac{q}{\lambda}, \quad (4)$$

где λ — коэффициент теплопроводности. Краевые условия и условие периодичности имеют вид

$$T(r, \varphi, z, 0) = F(r, \varphi, z), \quad (5)$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = -\frac{\alpha}{\lambda} [T(R, \varphi, z, t) - T_s(R, \varphi, z, t)], \quad (6)$$

$$T(r, \varphi, z, t) = T(r, \varphi + 2\pi, z, t). \quad (7)$$

Здесь α — коэффициент теплообмена шара с окружающей средой, $T_s(R, \varphi, z, t)$ — температура окружающей среды у поверхности шара. Решение данной задачи проведем с помощью метода конечных интегральных преобразований с ядрами $\Phi_n(\varphi)$, $K_{2n}^{2m}(z)$, $R_{km}(\beta_{km}r)$. Для получения выражения, которое может быть использовано при решении практических задач, ограничимся случаем $n = m = k = 0$. Тогда решение данной краевой задачи теплопроводности для избыточной температуры $\Theta(R, \varphi, z, t) = T(R, \varphi, z, t) - T_s(R, \varphi, z, t)$ при $T_s(r, \varphi, z, t) = F(r, \varphi, z)$ примет следующий вид:

$$\Theta(r, \mu, t) = AB(r)C(\mu)D(t), \quad (8)$$

где

$$A = P \int_0^R r^2 (C_{10} \sin \beta_{00} r - C_{20} \cos \beta_{00} r) dr, \quad (9)$$

$$P = \arctg \frac{\rho}{R} \cdot \frac{4\rho q_0}{\lambda \beta_{00} \gamma} [\exp(a\beta_{00}^2 \tau_p) - 1] \times R \{ \exp[-\gamma R(1 - \mu)] - 1 \}, \quad (10)$$

где q_0 — максимальное значение мощности внутренних источников, ρ — радиус лазерного луча, τ_p —

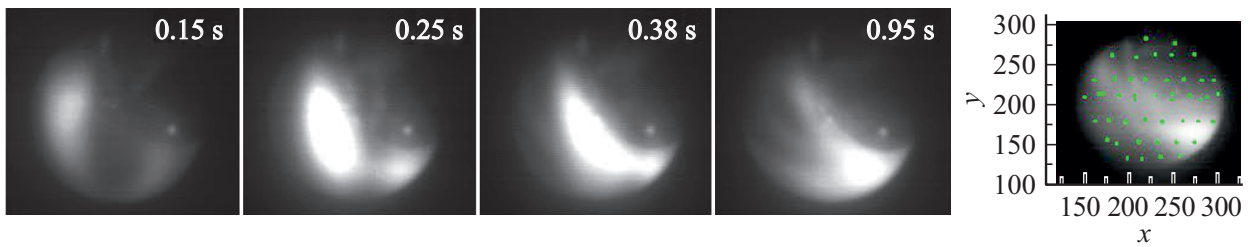


Рис. 6. Видеокadres свечения термолуминесценции молекул эозина ($C = 5 \cdot 10^{-5}$ М) в малой капле ($d = 1.0$ мм) после Vis-IR-воздействия в выбранные моменты времени до полного затухания свечения. Отдельно изображена фотография капли с координатной сеткой.

длительность лазерного импульса, γ — коэффициент поглощения в законе Бугера, равный

$$\gamma = \frac{\ln q_0}{2R}. \quad (11)$$

Рассмотрим приложение полученного нами решения краевой задачи теплопроводности к проведенному эксперименту с каплей воды. Из полученных нами графиков зависимости интенсивности излучения для отдельных точек капли от температуры получим следующую формулу:

$$\Theta = 0.2I + 10, \quad (12)$$

где I — интенсивность излучения от рассматриваемой точки, Θ — соответствующая температура. При рассмотрении температуры одной и той же точки (r и μ — постоянные) для моментов времени $t = t_1$ и $t = t_2$ можно определить скорость охлаждения:

$$m = \frac{\ln(\Theta_1/\Theta_2)}{t_2 - t_1}. \quad (13)$$

Для точек второй верхней линии с координатами (182, 262) и точки нижней линии с координатами (202, 232) находим значения скорости m охлаждения, которые оказались равными соответственно 0.428 и 0.439 s^{-1} .

Сравнивая полученные значения m , видим, что темп охлаждения для двух различных точек, зависящий от коэффициента теплопроводности, практически одинаков.

Таким образом, с помощью моделирования процессов теплопроводности в капле с эозином без НЧ серебра после ИК-воздействия на каплю с диаметром 1.0 мм можно оценить величину термодинамической температуры лишь в некоторых светящихся точках капли. Следует заметить, что моделирование процесса теплопроводности в капле после ИК-воздействия было проведено при допущении наличия регулярного теплового режима, хотя в реальном случае (рис. 6) наблюдается конвективный режим теплопередачи внутри капли.

С помощью скоростной видеокамеры была измерена кинетика движения теплового фронта ТЛ малой капли ($d = 1.0$ мм) с молекулами эозина после ИК-воздействия, скорость которого равна $\sim 0.85 \text{ cm/s}$, что почти совпадает с вычисленными значениями на графике рис. 5.

Исследование тепловых процессов при Vis-IR-воздействии на каплю диаметром $d = 0.5$ мм с молекулами эозина показало, что при таких размерах капли наблюдается свечение ТЛ высокой интенсивности, охватывающее всю каплю, а затухание происходит по экспоненциальному закону. При этом капля быстро испаряется, о чем будет сообщено в дальнейших исследованиях по фемтосекундному возбуждению молекулярных систем в капле.

Заключение

В работе представлен разработанный метод Vis-IR-возбуждения электронно-колебательных состояний молекул в конденсированных средах, который получил апробацию в научных работах авторов [19,20,21,28,29], а на практике получены новые научные данные.

1. Создана комбинированная лазерная установка и разработана методика двойного лазерного стационарного ($\lambda = 532 \text{ nm}$) и импульсного ($\tau_{\text{IR}} = 100 \text{ ms}$) ИК-возбуждений ($\tau_{\text{IR}} = 10.6 \mu\text{m}$) молекул эозина с НЧ лазерного абляционного серебра (средний радиус НЧ составлял 38 nm) в водяных каплях ($d = 1.92 \text{ mm}$) в диапазоне температур от 50 до 0.2°C .

2. Установлено, что при Vis-IR-возбуждении водяной капли происходит импульсный нагрев электронно-колебательных состояний системы триплетных уровней молекул эозина с ускорением интеркомбинационных переходов $T_1 \rightarrow S_1$ и высвечиванием замедленной флуоресценции — термолуминесценции (ТЛ). С понижением температуры капли от комнатной до 0.2°C наблюдается экспоненциальное затухание ТЛ эозина в различных микрочастьях капли вдоль диаметра капли. При этом изменяется спектральный состав свечения ТЛ из-за уменьшения энергии колебаний в результате уменьшения количества колебательных –Н–О–Н– групп.

3. Впервые в охлажденной водяной капле обнаружено плазмонное усиление ТЛ молекул эозина при наличии в растворе абляционных НЧ серебра по сравнению с чистыми средами, причем в исследованных низкотемпературных растворах (до 0.2°C) увеличение эффективности плазмонных процессов мало изменяется от концентрации НЧ.

4. Обнаружена высокоинтенсивная ТЛ молекул эозина в малой капле ($d = 1.0 \text{ mm}$) после Vis-IR-возбуждения, в результате чего в капле возникает конвективная тепловая волна, распространяющаяся по сложной траектории по поверхности и в объеме со скоростью 0.8 cm/s. Проведено моделирование процессов теплопередачи в капле при образовании тепловой волны.

Финансирование работы

Исследование проведено в рамках проекта Государственного Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности: (проект № 3.5022.2017/8.9).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Тарасевич Ю.Ю. // УФН. 2004. Т. 174. № 7. С. 779–790.
- [2] Hu D., Wu H. // Int. J. Therm. Sc. 2015. Vol. 96. P. 149–159. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2015.05.004>
- [3] Мыслицкая Н.А., Хутрин А.В., Иванов А.М., Самусев И.Г. // Изв. вузов. Физика. 2011. Т. 54. № 11. С. 95–99. [Myslitskaya N.A., Khitrin A.V., Ivanov A.M., Samusev I.G., Bryukhanov V.V. // Russ. Phys. J. 2012. Vol. 54. N 11. P. 1280–1285.] DOI: 10.1007/s11182-012-9743-3
- [4] Legros J.C., Piskunov M.V. // Intern. J. Multiphase Flow. 2018. Vol. 102. P. 64–76. <https://doi.org/10.1016/j.ijmultiphaseflow.2018.01.020>
- [5] Koshel E.I., Chelushkin P.S., Melnikov A.S., Serdobintsev P.Yu., Stolbovaia A.Yu., Shcheslavskiy V.I., Chernyavskiy O., Gaginskaya E.R., Koshevoy I.O., Tunik S.P. // J. Photochem. Photobiol., A: Chemistry. 2017. N 322. P. 122–130.
- [6] George O., Xiao J., Rodrigo C., Mercade-Prieto R., Sempere J., Chen X. // Chem. Eng. Sci. 2017. Vol. 165. P. 33–47. DOI: 10.1016/j.ces.2017.02.038
- [7] Liu G., Cao H., Xu J. // Solar Energy. 2018. Vol. 170. P. 184–191. DOI: 10.1016/j.solener.2018.05.069
- [8] Sazhin S.S., Rybdylova O., Pannala A.S., Somavaraparuru S., Zaripov S.K. // Intern. J. Heat Mass Transfer. 2018. Vol. 122. P. 451–458. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.01.094
- [9] Волков К.Н., Булат П.В., Ильина Е.Е. // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2016. Т. 16. № 5. С. 764–772.
- [10] Апекумов Д.В., Букин О.А., Быкова Е.Е., Гейнц Ю.Э., Голик С.С., Землянов А.А., Землянов Ал.А., Ильин А.А., Кабанов А.М., Матвиенко Г.Г., Ошлаков В.К., Соколова Е.Б., Хабибуллин Р.Р. // Прикладная физика. 2011. № 6. С. 13–21.
- [11] Al-Sharafi A., Yilbas B.S., Ali H. // Intern. J. Heat Mass Transfer. 2018. Vol. 122. P. 749–764. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.02.032>
- [12] Volkov R.S., Strizhak P.A. // Int. J. Therm. Sci. 2018. Vol. 127. P. 126–141. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2018.01.027>
- [13] Meng G., Jiang L., Li X., Xu Y., Shi X., Yan R., Lu Y. // Appl. Surf. Sci. 2017. Vol. 410. N 15. P. 22–28. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.079>
- [14] Lebedev-Stepanov P.V., Rudenko O.V. // Acoust. Phys. 2016. Vol. 62. N 4. P. 414–417. DOI: 10.1134/S1063771016040114
- [15] Xiao C., Zhou L., Sun Z., Du X., Yang Y. // Experimental Thermal. and Fluid. Sci. 2016. Vol. 72. P. 210–217. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.exphemflusci.2015.11.013>
- [16] Soret C. // Arch. Sci. Phys. Nat. 1879. Vol. 2. P. 48–61.
- [17] Де Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964. 452 с.
- [18] Иванов В.И., Ливашивили А.И., Окушев К.Н. // Изв. вузов. Приборостроение. 2008. Т. 51. № 3. С. 50–53.
- [19] Bryukhanov V.V., Minaev B.F., Tcibulnikova A.V., Tikhomirova N.S., Slezhkin V.A. // J. Opt. Technol. 2014. Vol. 81. N 11. P. 625–630.
- [20] Konstantinova E.I., Minaev B.F., Tsibul'nikova A.V., Borkunov R.Yu., Tsarkov M.V., Antipov A.Yu., Samusev I.G., Bryukhanov V.V. // Opt. and Spectr. 2018. Vol. 125. P. 874–881. DOI: 10.1134/S0030400X19020152
- [21] Myslitskaya N.A., Borkunov R.Yu., Tsar'kov M.V., Slezhkin V.A., Samusev I.G., Bryukhanov V.V. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. Vol. 93. N 8. P. 1559–1566.
- [22] Chen P.H., Chen H.H., Anbarasan R., Kuo L.-S. // 2010 IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference (NMDC) Oct 12–15, 2010, Monterey, California, USA. Synthesis and characterization of Eosin Y functionalized MWCNT.
- [23] Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 720 с.
- [24] Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972. 512 с.
- [25] Смут А. Прикладная ИК-спектроскопия / Пер. с англ. М.: Мир, 1982. 328 с.
- [26] Макаров А.А., Малиновский А.Л., Рябов Е.А. // УФН. 2012. Т. 182. № 10. С. 1047–1080.
- [27] Зацепина Г.Н. Физические свойства воды. М.: Изд-во МГУ, 1998. 184 с.
- [28] Samusev I.G., Borkunov R.Yu., Tsarkov M.V., Konstantinova E.I., Antipov Y.N., Demin M.V., Bryukhanov V.V. // Nanophotonics and Micro/Nano Optics International Conference 2017 IOP Publishing IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series 961. 2018. 012011 DOI: 10.1088/1742-6596/961/1/012011.
- [29] Константинова Е.И., Боркунов Р.Ю., Царьков М.В., Самусев И.Г., Антипов Ю.Н., Брюханов В.В. // ЖПС. Т. 86. 2019. Т. 2. С. 217–223.
- [30] Кондратьев Г.М. Регулярный тепловой режим. М.: Гостехиздат, 1954. 408 с.
- [31] Камья Ф.М. Импульсная теория теплопроводности / Пер. с франц. под ред. А.В. Лыкова. М.: Энергия, 1972. 272 с.

- [32] *Лыков А.В.* Теория теплопроводности. М.: Высшая школа, 1966. 592 с.
- [33] *Лыков А.В., Берковский Б.М.* Конвекция и тепловые волны. М.: Энергия, 1974. 336 с.
- [34] *Климов В.В.* Наноплазмоника. М.: Физматлит, 2009. 480 с.
- [35] Автореф. канд. дис. Рыжков И.И. Структуры и устойчивость конвективных течений в чистых жидкостях и многокомпонентных смесях с эффектом термодиффузии: Институт вычислительного моделирования СО РАН. Красноярск. 2014.