

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ  
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 535.37

СПЕКТРАЛЬНАЯ И ТЕМПЕРАТУРНАЯ ДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ  
В ВОДНОЙ КАПЛЕ, СОДЕРЖАЩЕЙ МОЛЕКУЛЫ ЭОЗИНА  
И НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА, ПРИ ЛАЗЕРНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ  
В ИК- И ВИДИМОМ ДИАПАЗОНЕ

© 2019 г. Н. А. Мыслицкая<sup>a,\*</sup>, Р. Ю. Боркунов<sup>b</sup>, М. В. Царьков<sup>b</sup>, В. А. Слежкин<sup>a</sup>,  
И. Г. Самусев<sup>b</sup>, В. В. Брюханов<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград, Россия

<sup>b</sup> Калининградский государственный технический университет, Калининград, Россия

\* e-mail: [myslitskaya@gmail.com](mailto:myslitskaya@gmail.com)

Поступила в редакцию 13.10.2018 г.

После доработки 11.01.2019 г.

Принята к публикации 15.01.2019 г.

Изучены фотофизические и тепловые процессы в капле водного раствора эозина с абляционными наночастицами (НЧ) серебра при двойном лазерном возбуждении — стационарном ( $\lambda = 532$  нм) и ИК-импульсном ( $\lambda = 10.6$  мкм). Установлено, что после ИК-воздействия возникает долгоживущая люминесценция, обусловленная интеркомбинационными переходами в молекулах, интенсивность которой зависит от концентрации эозина и НЧ и координат области свечения люминесценции в микрообъеме капли. Проведено математическое моделирование процессов температуропроводности и теплопроводности после ИК-воздействия на каплю раствора. Выявлено влияние поверхностных плазмонов НЧ серебра на эффективность тушения термоактивированной люминесценции (ТЛ) капли, константа скорости которой равна диффузионной константе.

**Ключевые слова:** эозин, абляционные наночастицы серебра, ИК-импульс, двойное лазерное возбуждение, термолюминесценция, температуропроводность, теплопроводность

DOI: 10.1134/S004445371908020X

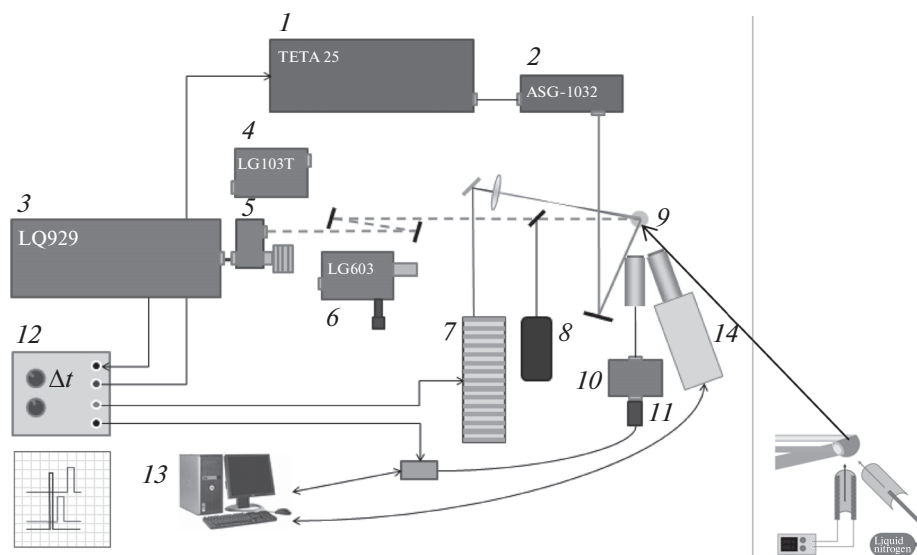
Исследование физико-химических процессов в капле жидкости имеет громадное практическое и фундаментальное научное значение. В научной литературе представлены результаты большого количества экспериментальных и теоретических исследований различных процессов в капле жидкости: диффузия в каплях с биологическими молекулами и металлическими наночастицами (НЧ) с образованием пиннинга при высыхании [1–4], динамика испарения и колебательные процессы в капле [5–7], перенос тепла и концентрационные особенности распределения молекул и НЧ в капле [8–10], взаимодействие лазерного излучения с каплей жидкости [11, 12] и др. Получили развитие простые и недорогие флуоресцентные и многофотонные фосфоресцентные микроскопические методы исследования капель биологических жидкостей [13, 14].

Таким образом, капля гомогенных и коллоидных растворов веществ — актуальный предмет исследования. В БФУ им. И. Канта создан лазерный комплекс [15] с двойным лазерным фотовозбуждением люминесценции молекул красителей в

капле с НЧ металлов и биологических объектов в видимом и инфракрасном (Vis-IR) диапазоне частот. Это позволило получить новые данные по процессам деградации электронно-колебательной энергии и распределения тепловой энергии в различных объемах капли, изучить кинетику переноса тепла и плазмонной энергии между НЧ серебра в объеме и исследовать спектральные зависимости молекулярной люминесценции — ТЛ.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали висячие на стальной игле капли раствора эозина ( $C = 2 \times 10^{-4}$  М) с различными концентрациями НЧ серебра (средний радиус  $r \sim 38$  нм), приготовленного на бидистиллированной воде. НЧ получали методом лазерной абляции пластины серебра в воде на фемтосекундном лазерном комплексе Avesta TETA-25 в режиме:  $\tau = 60$  фмс,  $W = 120$  нДж (рис. 1). Диаметр капли (1.7–1.92 мм) оценивали с помощью микроскопа и видеокамеры. Спектральные и кинетические характеристики люминесценции (флуоресцен-



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки; 1 и 2 – фемтосекундный лазерный комплекс Avesta TETA-25 ( $\tau = 60$  фмс,  $W = 120$  нДж); 3–6 – импульсный Nd:YAG-лазер LQ929 с блоками преобразования излучения и параметрическим блоком; 7 – ИК-лазер марки С-20А, работающий в стационарном или импульсном режиме ( $\tau_{\text{ИК}} = 50\text{--}200$  мс) на  $\lambda = 10.6$  мкм; 8 – полупроводниковый лазер ASG-1032 ( $\lambda = 532$  нм,  $W = 1\text{--}50$  мВт); 9 – висючая капля с блоком воздушного нагревателя и охладителя; 10 – монохроматор ML44; 11 – ФЭУ, совмещенный со счетчиком фотонов Hamamatsu C8855-01, и фотоприемное устройство на основе ПЗС-линейки (изготовлено в ЛОМО) с временным разрешением  $\approx 3.0$  мс; 12 – генератор двухканальный Г-56; 13 – компьютер; 14 – скоростная видеокамера MotionPro X4 фирмы REDLAKE.

ции, замедленной флуоресценции, фосфоресценции) молекул красителя исследовали на приборе Fluorolog-3 фирмы Horiba (Франция). В состав лазерного комплекса (рис. 1) включены наносекундный параметрический лазер и фемтосекундный лазер с трактом регистрации люминесценции с помощью счетчика фотонов и скоростной MotionPro X4 (фирма REDLAKE). При двойном лазерном Vis-IR-фотовозбуждении сначала возбуждалась стационарная ФЛ капли полупроводниковым лазером ASG-1032 ( $\lambda = 532$  нм,  $W = 1\text{--}50$  мВт), после чего образец возбуждался одиночным импульсом ИК-лазера ( $\lambda = 10.6$  мкм) длительностью  $\tau_{\text{ИК}} = 50\text{--}250$  мс и фронтом  $\Delta\tau_{\text{ИК}} \approx 1.0$  мкс. Капля полностью освещалась Vis-IR-излучением лазеров. Следует отметить, что после  $\Delta\tau_{\text{ТД}} \approx 10$  с происходили фотохимические процессы деградации капли с красителем и последующее полное высыхание капли.

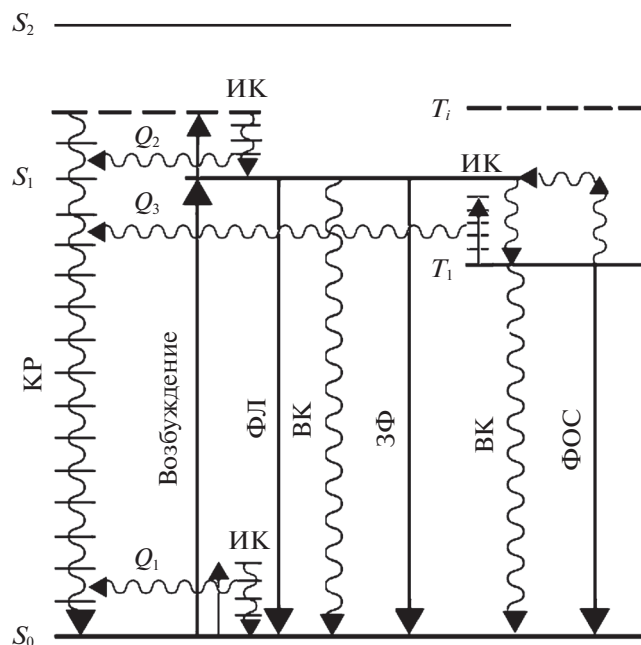
## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При воздействии импульсного ИК-излучения на молекулярную систему происходит внутри- и межмолекулярная колебательная релаксация энергии возбуждения и частичное превращение ее в тепловую энергию. Первоначальное стационарное лазерное излучение возбуждает синглетные ( $S_1$ ) и триплетные ( $T_1$ ) состояния молекул эозина ( $C = 2 \times 10^{-4}$  М) в капле, что позволяет на-

блюдать флуоресценцию (ФЛ) и замедленную флуоресценцию (ЗФ), а также фосфоресценцию (ФОС) [16]. На рис. 2 представлена диаграмма электронно-колебательных переходов в молекуле эозина ( $C = 2 \times 10^{-4}$  М) при двойном лазерном (Vis-IR) фотовозбуждении капли с красителем с возбуждением лазером  $\lambda = 532$  нм и ИК-лазером  $\lambda = 10.6$  мкм. В подписи к рис. 2 представлены названия электронно-колебательных переходов.

Следует отметить, что для флуоресцеиновых красителей в спирто-водных растворах выполняется правило суммы квантовых выходов  $\Phi_{\text{T}} + \Phi_{\text{ФЛ}} = 1$ , а вероятность внутренней колебательной конверсии (КР) незначительна. При этом ЗФ и ФОС молекул эозина в таких средах имеют квантовый выход свечения одного порядка  $\approx 0.0039$  [16], а квантовая эффективность ЗФ по нашим измерениям составляет  $\approx 0.03$ . Начальное стационарное лазерное фотовозбуждение  $\lambda = 532$  нм создает  $S_1$ - и  $T_1$ -состояния молекул красителя. После воздействия на каплю ИК-импульсом лазерного излучения происходит поглощение энергии молекулами красителя, находящимися одновременно в возбужденных электронных состояниях ( $S_1$ ,  $T_1$ ), что вызывает рост колебательной энергии системы и нагрев капли с красителем при энергии поглощения тепловой энергии  $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $Q_3$  (см. диаграмму рис. 2).

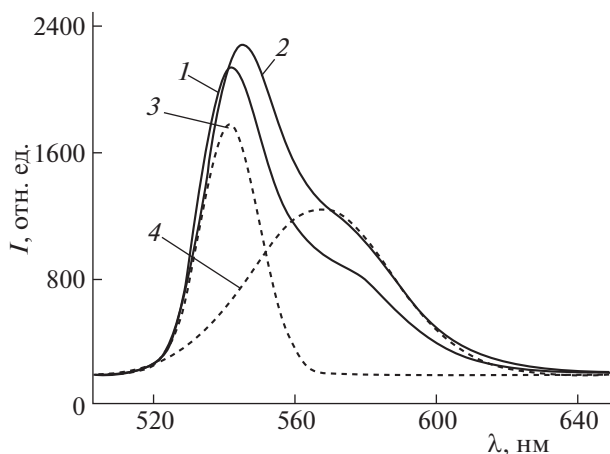
Современные оценки скорости колебательной релаксации в конденсированных средах при ком-



**Рис. 2.** Диаграмма электронно-колебательных переходов в молекуле эозина ( $C = 2 \times 10^{-4}$  М) при двойном лазерном (Vis-IR) фотовозбуждении капли с красителем: возбуждение лазером  $\lambda = 532$  нм флуоресценция (ФЛ); внутренняя конверсия (ВК); инфракрасное возбуждение (ИК) ( $\lambda = 10.6$  мкм); колебательная релаксация (КР); замедленная флуоресценция (ЗФ); фосфоресценция (ФОС). Электронные состояния молекулы красителя:  $S_0, S_1, S_2, T_1, T_i$ .

натной температуре дают значения констант  $10^{11} - 10^{13} \text{ с}^{-1}$ . В нашем случае в течение действия ИК-импульса  $\tau_{\text{ИК}}$  энергия колебаний молекул красителя в капле жидкости превращается почти мгновенно в тепловую энергию капли с НЧ или без них. Проанализируем каналы преобразования электронно-колебательной энергии в образце после ИК-воздействия.

Нами экспериментально установлено, что ИК-импульс не возбуждает свечения люминесценции молекул эозина в капле, находящейся в основном невозбужденном состоянии, однако при этом происходит нагрев капли с красителем и НЧ серебра энергией  $Q_1$  в соответствии со спектром ИК-поглощения воды [17]. При этом визуально регистрируется оптическая деформация капли в результате теплового "удара" при рассмотрении видеофильма на скоростной видеокамере. При максимальной энергии ИК-импульса  $> 2$  Дж и времени ИК-воздействия  $\tau_{\text{ИК}} > 250$  мс капля с красителем испарялась. Следует заметить, что после ИК-воздействия на каплю без ингредиентов (красителя или НЧ серебра) никаких оптических процессов – рассеяния света, локальных колебаний оптической плотности воды в объеме капли после  $\tau_{\text{ИК}} = 50 - 250$  мс не наблюда-



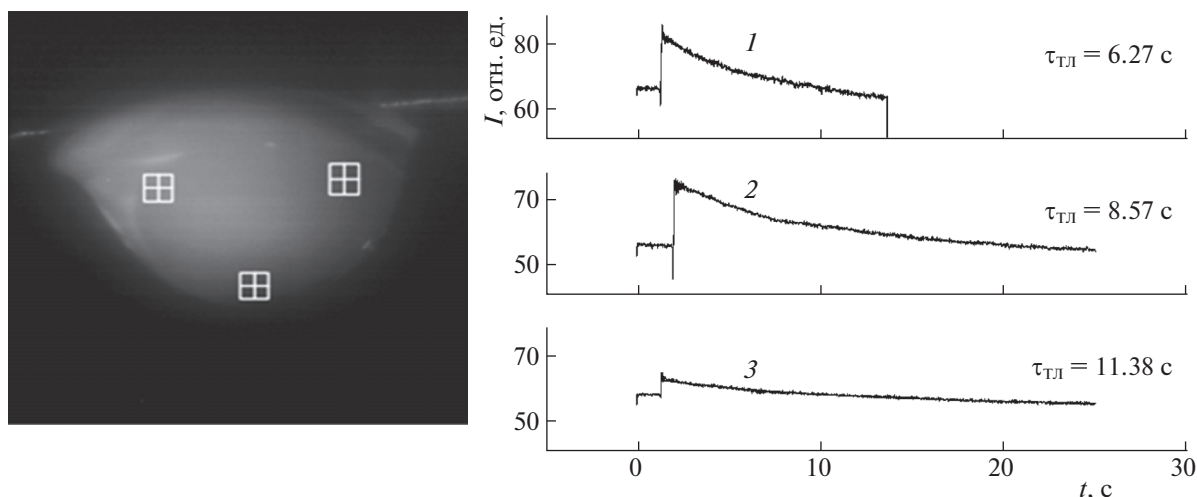
**Рис. 3.** Спектры "холодной" (1,  $\lambda_{\text{max}} = 542$  нм) – до ИК-импульса и "горячей" люминесценции капли молекул эозина ( $C = 2 \times 10^{-4}$  М) после ИК-импульса с длительностью  $\tau_{\text{ИК}} = 100$  мс после регистрации через  $\Delta t \approx 50$  мс (2,  $\lambda_{\text{max}} = 544$  нм). Разложение спектра 2 на спектральные гауссовы функции: 3 –  $\lambda_{\text{max}} = 542$  нм, 4 –  $\lambda_{\text{max}} = 566$  нм.

лось. Это означает, что капля оставалась оптически однородной.

Лазерный ИК-импульс возбуждает колебательные уровни молекул эозина в электронном возбужденном состоянии ( $S_1, T_1$ ) с выделением энергии  $Q_2$  и  $Q_3$ . Можно предположить, что их значения близки, так как квантовый выход флуоресценции молекул эозина в капле  $\phi_{\text{ФЛ}} \approx 0.56$  и, следовательно, населенности уровней также примерно одинаковы. Тогда колебательное возбуждение  $T_1$ -состояний молекул красителя также составляет долю  $\approx 0.5$  от тепловой энергии  $Q_3$ . Таким образом, энергия лазерного ИК-возбуждения распределяется по всем колебательным уровням молекул эозина полностью или частично, что приводит к нагреванию капли.

Рассмотрим изменение спектральных и энергетических характеристик свечения люминесценции водной капли с эозином после ИК-импульса. На рис. 3 представлены спектры "холодной", до ИК-импульса, (кривая 1) и "горячей" люминесценции молекул эозина ( $C = 2 \times 10^{-4}$  М) после ИК-импульса с длительностью  $\tau_{\text{ИК}} = 100$  мс после регистрации свечения через  $\Delta t \approx 50$  мс (кривая 2). Как видно, наблюдаются спектральный сдвиг в красную область спектра с максимумом 560–580 нм и значительное уширение спектра ФЛ.

Выделение "горячего" спектра люминесценции (ТЛ) производили с помощью стандартного



**Рис. 4.** Видеокадр висячей капли водных растворов эозина  $2 \times 10^{-4}$  М. Квадратиками отмечены места исследования кинетики термолуминесценции. Справа представлены кривые и времена затухания  $\tau_{\text{ТЛ}}$  ТЛ в нижней части капли: молекул эозина в воде (1), с НЧ серебра  $c = 1.38 \times 10^{-8}$  М (2) и эозин в воде с 1 мас. % ПВС (3). Длительность ИК-импульса составляла 100 мс.

метода разложения спектра на гауссовы функции [18]:

$$I = I_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} e^{-\frac{(\lambda-\lambda_{\text{max}})^2}{w^2}}, \quad (1)$$

где  $I_0$  – фоновое значение интенсивности,  $\lambda_{\text{max}}$  – длина волны люминесценции максимальной интенсивности,  $\frac{A}{w\sqrt{\pi/2}}$  – максимальная высота пика. Из рис. 3 (кривые 3, 4) видно, что спектр ТЛ капли с красителем имеет два максимума – 542 и ~0 нм. Можно предположить, что длинноволновое уширение спектра люминесценции эозина в капле после ИК-воздействия может быть обусловлено тепловым “нагревом” колебательной системы триплетного состояния  $T_1$  с колебательными модами  $\cdots\text{H}-\text{O}-\text{H}\cdots$ . Действительно, при ИК-воздействии происходит перенос колебательной энергии по всей колебательной системе с молекулами эозина в капле [19, 20], в результате чего усиливается ЗФ [16] молекул красителя. Известно, что увеличение интенсивности ЗФ связано с ростом скорости обратной интеркомбинационной конверсии (ИКК)  $T_1 \rightarrow S_1$  [21], которая сильно зависит от интенсивности ИК-лазера. ИК-воздействие оказывает влияние на локальный нагрев колебательных мод деформационных  $-\text{C}-\text{C}-$  и  $-\text{C}-\text{H}-$  колебаний ароматических колец эозина и мод  $\cdots\text{H}-\text{O}-\text{H}\cdots$ , что усиливает процесс обратной ИКК, т.е. “заброс” из  $T_1$ - в  $S_1$ -состояние (см. диаграмму). Такой ИКК-переход запрещен по спине, но запрет частично снимается за счет эффекта внутреннего тяжелого атома эозина – Вг или I.

Таким образом, после ИК-воздействия на каплю раствора эозина при стационарном излучении лазера  $\lambda = 532$  нм наблюдается увеличение интенсивности свечения люминесценции (рис. 3, кривая 2). Было установлено, что после прямоугольного возбуждающего ИК-импульса ( $\tau_{\text{ИК}} = 50\text{--}250$  мс) происходило увеличение интенсивности люминесценции капли воды с эозином практически по линейному закону за время  $\Delta\tau_{\text{ТЛ}} \approx 0.1\text{--}0.2$  с.

После “отключения” ИК-воздействия и при дальнейшем стационарном возбуждении капли с эозином ( $\lambda = 532$  нм) происходило затухание ТЛ капли. Для понимания физических процессов в капле после ИК-воздействия исследована кинетика тушения ТЛ в различных объемах капли. С этой целью разработана программа обработки изображений для независимого анализа затухания ТЛ красителя после ИК-воздействия в нескольких областях (площадь выделенной поверхности  $s = 8.29 \times 10^{-2}$  мм<sup>2</sup>) капли (рис. 4). Использован язык программирования python 3.6.5 с библиотекой компьютерного зрения opencv 3.4.1 и пакетом визуализации данных matplotlib 2.2.2.

Проведены спектрально-кинетические измерения ТЛ в различных областях капли со следующими ингредиентами: эозином, НЧ серебра и поливинилового спиртом (ПВС). Исследованные зависимости интенсивности свечения ТЛ оказались экспоненциальными функциями:

$$I_{\text{ТЛ}} = A \exp(-t/\tau_{\text{ТЛ}}), \quad (2)$$

где  $I_{\text{ТЛ}}$  – интенсивность свечения ТЛ, усл. ед.;  $A$  – амплитуда;  $t$  – текущее время процесса;  $\tau_{\text{ТЛ}}$  – время затухания ТЛ.

Измерение кинетики и интенсивности свечения ТЛ прекращали через  $\tau \approx 10$  с, в этот момент интенсивность свечения ТЛ достигала начального уровня. В дальнейшем наблюдали фотохимическую деградацию озона и испарение капли в результате нагрева ИК-излучением. Результаты представлены на рис. 4.

Следует заметить, что спектральное затухание ТЛ регистрировали на длинах волн  $\lambda = 540$  и  $570$  нм (рис. 2) со стандартной ошибкой от 1.06 до 0.979. Лучи лазеров  $\lambda = 532$  нм и  $\lambda = 10.6$  мкм освещали каплю полностью. При исследовании фотопроцессов в капле с Vis-IR-возбуждением без НЧ серебра установлено, что кинетика затухания ТЛ в различных частях капли различается в пределах 2–3% со стороны вхождения ИК-излучения в каплю и снизу капли. Следует заметить, что ТЛ-свечение на задней поверхности капли более длительно, но меньшей интенсивности, что может быть связано с процессами поглощения излучения на длине капли. Таким образом, при данной системе регистрации свечения получают различные данные об изменениях кинетических процессов ТЛ в разных областях капли (рис. 4), которые можно проанализировать методами математического моделирования.

На рис. 5 представлены времена затухания свечения ТЛ капли после ИК-воздействия (1), уменьшение интенсивности быстрой флуоресценции  $I_{Фл}$  водных растворов (2) и времена затухания быстрой флуоресценции  $\tau_{Фл}$  молекул озона ( $C = 2 \times 10^{-4}$  М) в водном растворе (3) и в капле раствора от концентрации НЧ серебра. Затухание ТЛ измерено после ИК-воздействия на каплю раствора.

На основе полученных кинетических данных при Vis-IR-возбуждении молекул озона ( $C = 2 \times 10^{-4}$  М) в водной капле провели математическое моделирование тепловых процессов в капле с целью установления параметров деградации и переноса тепловой энергии. Дифференциальные тепловые процессы, возникающие в капле под действием поглощенного ИК-импульса, исследовали с помощью дифференциального уравнения теплопроводности в приближении сферической симметрии распределения температуры в капле с начальными и граничными условиями [22]:

$$\begin{cases} \frac{\partial T(r,t)}{\partial t} = \alpha \Delta T + \frac{W}{c\rho}, & 0 \leq r < R, \quad t > 0, \\ T(r,0) = T_0, & 0 \leq r < R, \\ \frac{\partial T(R,t)}{\partial r} = -\frac{k}{\chi}, & |T(r,t)| < \infty, \quad t > 0, \end{cases} \quad (3)$$

где  $T(r, t)$  – температура капли в момент времени  $t$  после ИК-импульса на расстоянии  $r$  от центра капли;  $R$  – радиус капли,  $r \leq R$ ;  $c$  – удельная теплоемкость капли;  $\rho$  – плотность капли;  $\chi$  – коэф-

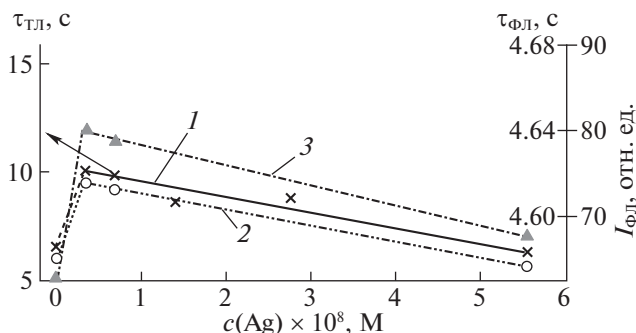


Рис. 5. Фотопроцессы в растворе озона ( $C = 2 \times 10^{-4}$  М): времена затухания  $\tau_{ТЛ}$  свечения ТЛ в капле раствора после ИК-воздействия (1); ход интенсивности быстрой флуоресценции  $I_{Фл}$  (2) и времена затухания флуоресценции  $\tau_{Фл}$  в растворе (3) от концентрации НЧ серебра радиусом  $r = 38$  нм.

фициент теплопроводности;  $\alpha = \frac{\chi}{c\rho}$  – коэффициент температуропроводности;  $W$  – постоянная плотность тепловой мощности от точечных источников тепла, равномерно распределенных по объему капли, Вт/м<sup>3</sup>;  $k$  – поверхностная плотность мощности теплоотдачи с поверхности капли (Вт/м<sup>2</sup>), в рамках данного исследования принята постоянной. Решением дифференциального уравнения является функция:

$$T(r,t) = -\frac{k}{2\chi R} r^2 - \frac{3k\alpha}{\chi R} t + \left( T_0 + \frac{3kR}{10\chi} + \frac{W}{c\rho} t \right) + \frac{2k}{\chi r R} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{\lambda_i \sqrt{\lambda_i} \cos(\sqrt{\lambda_i} R)} e^{-\alpha \lambda_i t} \sin(\sqrt{\lambda_i} r), \quad (4)$$

где  $\lambda_i > 0$  – корни уравнения  $\sqrt{\lambda_i} R = \text{tg}(\sqrt{\lambda_i} R)$ ,  $i \in N$ . Для функции температуры на поверхности капли получаем при  $r = R = 0.96$  мм:

$$T(R,t) = T_0 - \frac{2kR}{5\chi} + \left[ \frac{W}{c\rho} - \frac{3k\alpha}{\chi R} \right] t + \frac{2k}{\chi R^2} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{R}{\lambda_i} e^{-\alpha \lambda_i t}. \quad (5)$$

Ряд в выражении (5) – убывающий, в котором каждый следующий член примерно на два порядка меньше предыдущего, поэтому, ограничиваясь первым слагаемым ряда, запишем:

$$T(R,t) = T_0 - \frac{2kR}{5\chi} + \left[ \frac{W}{c\rho} - \frac{3k\alpha}{\chi R} \right] t + \frac{2k}{\chi R \lambda_1} e^{-\alpha \lambda_1 t}. \quad (6)$$

Если принять, что кинетика затухания ТЛ ( $I(t)$ ) отражает изменение температуры на поверхности

**Таблица 1.** Результаты моделирования тепловых процессов в капле с эозином ( $C = 2 \times 10^{-4}$  М) и при различных концентрациях НЧ серебра ( $c$ ) после ИК-воздействия

| $c \times 10^9$ ,<br>моль/л | $A$ , К | $-B$ , К/с | $C$ , К | $t^*$ , с | $\alpha \times 10^8$ ,<br>м <sup>2</sup> /с | $k \times 10^{-3}$ ,<br>Вт/м <sup>2</sup> | $p$ , 1/К | $\chi$ , Вт/(м К) |
|-----------------------------|---------|------------|---------|-----------|---------------------------------------------|-------------------------------------------|-----------|-------------------|
| —                           | 150.2   | 1.09       | 20.56   | 2.58      | 1.77                                        | 6.36                                      | 0.5377    | 0.01583           |
| 3.46                        | 168     | 1.78       | 11.88   | 2.267     | 2.01                                        | 7.48                                      | 0.5384    | 0.03222           |
| 6.91                        | 169.6   | 2.91       | 6.755   | 1.76      | 2.59                                        | 11.7                                      | 0.5141    | 0.0846            |
| 13.8                        | 134.7   | 1.54       | 8.294   | 1.107     | 4.12                                        | 6.70                                      | 0.4247    | 0.03265           |

Обозначения:  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и  $t^*$  – коэффициенты аппроксимации кривой затухания термолюминесценции;  $\alpha$  – коэффициент температуропроводности,  $k$  – мощность теплоотдачи с поверхности капли,  $p$  – коэффициент пропорциональности,  $\chi$  – расчетная теплопроводность капли.

капли, то мы можем аппроксимировать кривую затухания функцией вида:

$$I(t) = A + Bt + Ce^{-t/t^*}, \quad (7)$$

где коэффициенты аппроксимации  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и  $t^*$  пропорциональны соответствующим коэффициентам уравнения (5):

$$A = p \left( T_0 - \frac{2kR}{5\chi} \right), \quad (8)$$

$$B = p \left[ \frac{W}{c\rho} - \frac{3k\alpha}{\chi R} \right], \quad (9)$$

$$C = p \frac{2k}{\chi R \lambda_1}, \quad (10)$$

$$t^* = \tau_{ТЛ} = \frac{1}{\alpha \lambda_1}, \quad (11)$$

где  $p$  – коэффициент пропорциональности. При решении системы (8)–(10) для капли с эозином ( $C = 2 \times 10^{-4}$  М) и различных концентрациях НЧ с учетом кинетики затухания интенсивности на поверхности капли получаем значение коэффициента температуропроводности

$$\alpha = \frac{\chi}{c\rho} = \frac{1}{\tau_{ТЛ} \lambda_1} \quad (12)$$

и величины  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $t^*$ ,  $\alpha$ ,  $\chi$ ,  $p$ ,  $k$ , которые представлены в табл. 1.

Для оценки величины плотности потока тепла от точечных тепловых источников  $W$  учтем, что мощность лазерного ИК-импульса составляет 20 Вт, а излучаемая энергия за 100 мс –  $E_{имп} = 2$  Дж. Соотношение площадей поперечного сечения луча и капли равно 1.625, поэтому энергия поглощаемая каплей составляет  $E_{погл} = 1.28$  Дж. Изменение температуры капли сразу после поглощения ИК-импульса, найденное из уравнения:  $Q = E_{погл} = cm\Delta T$  ( $c$  – удельная теплоемкость,  $m$  – масса капли), составило  $\Delta T = 82.5$  К. Из кинетических кривых ТЛ (рис. 4) видно, что время

релаксации  $t_{rel} = 14.3$  с, тогда средняя плотность потока энергии тепловых источников составляет

$$W = \frac{E_{погл}}{t_{rel} V_{капли}} = \frac{E_{погл}}{t_{rel} \frac{4}{3} \pi R^3} = 2.42 \times 10^7 \text{ Вт/м}^3. \quad (13)$$

Проанализируем полученные результаты моделирования тепловых процессов в капле как без НЧ серебра, так и в их присутствии. Из табл. 1 видно, что экспериментальные коэффициенты температуропроводности  $\alpha$  теплопроводности  $\chi$  капли растворов и литературные значения для воды существенно отличаются друг от друга ( $\alpha = 1.457 \times 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с,  $\chi = 0.61$  Вт/(м К)).

Можно предположить, что наличие в растворе молекул красителя ( $C = 2 \times 10^{-4}$  М) будет приводить к увеличению коэффициентов температуропроводности и теплопроводности. Однако это различие лежит в пределах одного порядка величин, что для физической интерпретации исследуемых тепловых процессов не имеет значения и может повлиять лишь на величины некоторых коэффициентов. На наш взгляд, самое главное достоинство моделирования – линейное уменьшение времени затухания от концентрации абляционных НЧ серебра в капле.

Нами экспериментально обнаружена близкая к линейной зависимость уменьшения времени затухания эозина в капле воды с НЧ серебра после ИК-воздействия (см. рис. 5, кривая 1). Поскольку теплоемкость серебра (235 Дж кг<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>) во много раз меньше теплоемкости воды (~4000 Дж кг<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>), то каждая НЧ серебра представляет отдельный тепловой центр, температура в котором значительно выше температуры водной оболочки НЧ. Вместе с тем, после ИК-воздействия на каплю с НЧ и красителем, мгновенно ( $10^{-10}$ – $10^{-13}$  с) устанавливается тепловое равновесие между тепловыми центрами из НЧ серебра и молекулами воды в результате переноса колебательной энергии. При этом наблюдается рост теплопроводности и температуропроводности в капле с увеличением содержания НЧ серебра, которые находятся в

объеме капли в виде малых и больших кластеров, с последующим охлаждением среды по экспоненциальной зависимости. Несмотря на различие величин  $t^*$  при моделировании и экспериментальных значений  $\tau_{\text{ТЛ}}$  (см. рис. 5, кривая 1), тенденция изменения констант скорости затухания ТЛ остается одинаковой, что физически хорошо отражает правильность выбранной модели дезактивации тепловых процессов под влиянием НЧ серебра. Следует также отметить, что в каждой точке процесс затухания ТЛ в капле с НЧ и без них всегда происходил по экспоненциальному закону.

Таким образом, полученные данные по моделированию тепловых процессов после Vis-IR-возбуждения капли с эозином как с НЧ серебра, так и без них, свидетельствуют о том, что эти процессы подчиняются известным физическим законам переноса и передачи [23] тепловой энергии. Однако при добавлении в водную каплю с красителем НЧ серебра происходят значительные изменения оптических и энергетических характеристик ТЛ капли.

Кривая 1 на рис. 5 отражает зависимость времени затухания ТЛ от концентрации НЧ серебра в капле: сначала резкий рост до некоторого значения и затем квазилинейное уменьшение. Для анализа исследования механизма фото процессов с эозином и НЧ серебра в конденсированной среде (растворы, полимеры, адсорбенты) в работе [24] были изучены интенсивность быстрой флуоресценции (БФ) и время ее затухания с НЧ серебра. На рис. 5 представлены полученные ранее нами такие зависимости: ход интенсивности  $I_{\text{ФЛ}}$  (кривая 2) и  $\tau_{\text{ФЛ}}$  (кривая 3) молекул эозина с НЧ. Анализируя эти зависимости, можно заметить, что все они имеют примерно одинаковый угол наклона и одинаковый эффект усиления свечения флуоресценции и увеличение времени затухания БФ в диапазоне концентраций НЧ  $(0-0.025) \times 10^{-8}$  М.

Таким образом, на основании изучения фотофизических процессов с участием НЧ серебра можно сделать предположение, что причиной усиления ФЛ и ТЛ молекул эозина в капле с НЧ после ИК-воздействия является резонансное плазмонное усиление электронно-колебательных переходов [25–27]. Вместе с тем, в диапазоне концентраций  $(0.025-0.425) \times 10^{-8}$  М НЧ серебра в растворе или в капле, происходит уменьшение интенсивности свечения ФЛ и ТЛ молекул эозина после ИК-воздействия (см. рис. 5). Можно оценить константу скорости тушения ТЛ молекул эозина в капле раствора НЧ серебра по уравнению Штерна–Фольмера [16]:

$$\tau_{\text{ТЛ}}^0/\tau_{\text{ТЛ}} - 1 = \tau_{\text{ТЛ}}^0 k_q [\Delta C_{\text{Ag}}], \quad (14)$$

где  $\tau_{\text{ТЛ}}^0 = 10$  с – начальное время ТЛ при минимальной концентрации НЧ и значение  $\tau_{\text{ТЛ}} = 6$  с

при максимальной концентрации НЧ в капле в диапазоне  $(0.085-0.3) \times 10^{-10}$  М, полученные из рис. 5 (кривая 1);  $\Delta C_{\text{Ag}}$  – диапазон концентрации тушителей – НЧ;  $k_q$  – константа скорости тушения ТЛ. Вычисленная из экспериментальных данных константа скорости тушения  $k_q \approx 3 \times 10^9 \text{ с}^{-1} \text{ М}^{-1}$  близка к литературным значениям коэффициента скорости диффузии молекул в водных растворах  $k \approx 2 \times 10^{10} \text{ с}^{-1} \text{ М}^{-1}$  [28].

Получено полное совпадение литературных значений констант скорости диффузионных процессов взаимодействия молекул эозина с НЧ серебра в водной капле. Это означает, что механизм ТЛ молекул эозина с НЧ в водной капле после ИК-воздействия соответствует диффузионным процессам обмена нагретыми НЧ серебра.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе предложена и апробирована методика двойного лазерного стационарного ( $\lambda = 532 \text{ нм}$ ) и импульсного ( $\tau_{\text{ИК}} = 50-250 \text{ мс}$ ) ИК-возбуждения ( $\lambda = 10.6 \text{ мкм}$ ) капли водного раствора с эозином ( $C = 2 \times 10^{-4} \text{ М}$ ) и абляционными НЧ серебра радиусом  $r \sim 38 \text{ нм}$  (с различными концентрациями). Установлено, что после воздействия ИК-импульса происходит усиление обратной ИКК  $T_1 \rightarrow S_1$ , скорость которой сильно зависит от интенсивности ИК-лазера. Локальный “нагрев” колебательных мод деформационных – С–С- и –С–Н-колебаний ароматических колец эозина и мод  $\cdots\text{Н–О–Н}\cdots$  приводит к “забросу” молекул эозина в капле из  $T_1$ - в  $S_1$ -состояние и усилению молекулярной люминесценции. Исследование кинетики люминесценции в капле показало, что наблюдается экспоненциально затухающая ТЛ, интенсивность свечения которой зависит от концентрации НЧ и местоположения выбранной микрообласти свечения люминесценции на поверхности капли. Проведено математическое моделирование процессов температуропроводности и теплопроводности после ИК-воздействия на каплю, в том числе с НЧ серебра, в результате которого определены время затухания термолюминесценции, коэффициенты температуропроводности и теплопроводности, являющиеся линейными функциями концентрации НЧ серебра. Обнаружены генерация поверхностных плазмонов абляционных НЧ серебра под влиянием внешнего электромагнитного поля и их влияние на процессы усиления интенсивности БФ, молекулярной люминесценции и ТЛ после ИК-воздействия на каплю раствора эозина. Определена константа скорости диффузионных процессов молекул эозина с НЧ серебра в капле после ИК-воздействия, которая оказалась примерно равной константе скорости молекулярной диффузии в воде.

Работа была выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (проект № 3.5022.2017/8.9 в рамках Государственного задания Минобрнауки РФ).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Popov Yu.O.* // Phys. Rev. E. 2005. V. 71. P. 036313-1-17.
2. *Тарасевич Ю.Ю.* // Успехи физ. наук. 2004. Т. 174. № 7. С. 779.
3. *Vafaei S., Purkayastha A., Jain A. et al.* // Nanotechnology. 2009. V. 20. Is. 85702. P. 1.
4. *Яхно Т.А., Яхно В.Г.* // ЖТФ. 2017. Т. 87. № 3. С. 323.
5. *Журавлев М.В.* // Оптика и спектроскопия. 2009. Т. 106. № 4. С. 606.
6. *Морозов А.Н., Скрипкин А.В.* // Изв. вузов. Физика. 2010. № 11. С. 55.
7. *Hu D., Wu H.* // Int. J. Therm. Sc. 2015. V. 96. P. 149.
8. *Молчанов С.П., Лебедев-Степанов П.В., Алфимов М.В.* // Российские нанотехнологии. 2010. Т. 5. № 7. С. 21.
9. *George O.A., Xiao J., Rodrigo C.S. et al.* // Chem. I Eng. Sci. 2017. V. 165. Is. 29. P. 33.
10. *Volkov R.S., Strizhak P.A.* // Exp. Therm Fluid Sci. 2018. V. 97. P. 392.
11. *Алексимов Д.В., Бужин О.А., Быкова Е.Е. и др.* // Прикладная физика. 2011. № 6. С. 13.
12. *Волков К.Н., Булат П.В., Ильина Е.Е.* // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2016. Т. 16. № 5. С. 764.
13. *Xiang X., Luo M., Shi L. et al.* // Anal. Chim. Acta. 2012. Is. 751. P. 155.
14. *Koshel E.I., Chelushkin P.S., Melnikov A.S. et al.* // J. Photochem. Photobiol., A: Chemistry. 2017. Is. 322. P. 122.
15. *Samusev I., Borkunov R., Tsarkov M. et al.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 961. P. 012011.
16. *Паркер С.* Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972. 512 с.
17. *Купцов А.Х., Жижин Г.Н.* Фурье-КР- и фурье-ИК-спектры полимеров. Справочник. М.: Физматлит, 2001. 656 с.
18. *Фок В.А.* // Тр. ФИАН. Люминесценция и нелинейная оптика. 1972. Т. 59. С. 3.
19. *Макаров А.А., Малиновский А.Л., Рябов Е.А.* // Успехи физ. наук. 2012. Т. 182. № 10. С. 1047.
20. *Chen P.-H., Chen H.-H., Anbarasan R. et al.* // IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference Oct 12–15, 2010, Monterey, California, USA. 2010. P. 325–327.
21. *Lakowicz J.R.* Principles of Fluorescence Spectroscopy. Springer Science + Business Media, LLC. 2006. 954 p. ISBN-13: 978-0387-31278-1.
22. *Джеффрис Г., Свирлс Б.* Методы математической физики. М.: Мир, 1970. Вып. 3. 344 с.
23. *Лыков А.В.* Теория теплопроводности. М.: Высшая школа, 1967. 597 с.
24. *Bryukhanov V.V., Minaev B.F., Tcibulnikova A.V. et al.* // J. Opt. Technol. 2014. V. 81. Is. 11. С. 7.
25. *Климов В.В.* Наноплазмоника. М.: Физматлит, 2009. 480 с.
26. *Garopenko S.* Introduction to Nanophotonics. Cambridge, New York.: Cambridge University Press, 2010. 465 p.
27. *Майер С.А.* Плазмоника: теория и приложения. М.-Ижевск: НИЦ “Регулярная и хаотическая динамика”. 2011. 296 с.
28. *Энтелис С.Г., Тигер Р.П.* Кинетика реакций в жидкой фазе. Количественный учет влияния среды. М.: Химия, 1973. 416 с.