

## Фотовольтаический эффект в воде при воздействии на неё излучения YSGG : Cr<sup>3+</sup> : Yb<sup>3+</sup> : Ho<sup>3+</sup>-лазера с длиной волны 2.92 мкм

Н.Н.Ильичёв, Л.А.Кулевский, П.П.Пашинин

*Обнаружено возникновение разности потенциалов на электродах, расположенных в кювете с водой, при воздействии на неё излучения YSGG : Cr<sup>3+</sup> : Yb<sup>3+</sup> : Ho<sup>3+</sup>-лазера с длиной волны 2.92 мкм, работающего в режиме модуляции добротности.*

**Ключевые слова:** фотовольтаический эффект, ток смещения, взаимодействие лазерного излучения с водой.

Вода в жидком состоянии обладает чрезвычайно высоким коэффициентом поглощения ( $1.3 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$ ) на длине волны  $\lambda \sim 2.9 \text{ мкм}$  [1]. Гольмиевый (или эрбиевый) лазер, генерирующий на этой длине волны в режиме модуляции добротности, обеспечивает высокую скорость и величину вклада энергии в единицу объёма, достигающую  $10 \text{ кДж/см}^3$ , что почти в четыре раза превышает энерговклад, необходимый для полного испарения жидкости. При данных условиях вода переходит в сверхкритическое агрегатное состояние, когда температура и давление согласно оценкам работ [2–4] достигают нескольких тысяч градусов и нескольких тысяч атмосфер. Такое состояние воды не может быть достигнуто ни в экспериментах с генерацией ударных волн, ни при квазистатическом сжатии или нагреве. Большая удельная скорость энерговклада может быть реализована, например, при использовании неодимового лазера с  $\lambda = 1.06 \text{ мкм}$ . Однако в этом случае неизбежно происходит оптический пробой жидкости, при котором образуется плазма, и агрегатное состояние воды сильно меняется.

Необходимо отметить, что мощное ИК излучение YSGG : Cr<sup>3+</sup> : Yb<sup>3+</sup> : Ho<sup>3+</sup>-лазера с  $\lambda = 2.92 \text{ мкм}$  хорошо поглощается не только водой. Длина волны этого лазера совпадает с длинами волн сильных полос поглощения широкого класса гидроксилсодержащих жидкостей (одно-, двух- и трехатомных спиртов, карбоновых кислот). Коэффициент поглощения данных жидкостей меньше, чем воды, однако он обеспечивает высокую скорость и величину вклада энергии в единицу объёма этих веществ, что позволяет переводить их в нестационарное сверхкритическое состояние.

Во всех перечисленных веществах при воздействии мощного излучения с длиной волны вблизи резонансной линии поглощения с  $\lambda \sim 3 \text{ мкм}$  наблюдается целый ряд нелинейно-оптических эффектов. В частности, при воздействии мощного ИК излучения происходит существенное уменьшение его поглощения [2] в таких жидкостях,

как спирты и вода. В воде наблюдается также значительное уменьшение показателя преломления  $n$  (от 1.33 до 1.1) [3, 5, 6] в видимой области спектра. Последнему эффекту не дано пока исчерпывающего объяснения. Был проведен поиск нестационарных полос поглощения вблизи  $\lambda \sim 0.7 \text{ мкм}$  [7], наличие которых могло бы объяснить такое изменение показателя преломления, однако для окончательного ответа на вопрос о возможном вкладе нестационарных полос поглощения необходимо дальнейшее повышение точности измерений.

Известно, что вода и водные растворы в сверхкритическом состоянии обладают особыми физико-химическими свойствами, в частности, в таком состоянии происходит растворение веществ, нерастворимых при нормальных условиях [8]. Например, в работе [9] было обнаружено растворение сапфира в воде, находящейся в сверхкритическом состоянии, что можно рассматривать как один из механизмов лазерной абляции. В работе [4] исследовано растворение графита, находящегося на поверхности ультрадисперсного алмаза, при облучении суспензии алмаза в воде излучением мощного гольмиевого лазера. В последнее время интерес к подобным процессам заметно возрос в связи с проблемой утилизации радиоактивных отходов.

Переход жидкости в сверхкритическое состояние при лазерном облучении является нестационарным. Температура и давление в зоне облучения остаются высокими лишь короткое время, определяемое длительностью лазерного импульса и геометрией эксперимента. Прямые измерения в этой области затруднены сложностью методов определения температур и давлений с высоким пространственным и временным разрешением. Однако для рассматриваемых веществ при использовании трехмикронного лазера сравнительно легко реализуются условия, при которых амплитуда импульса давления составляет несколько килобар, а температура превышает критическую.

Все сказанное позволяет сделать вывод о том, что применение лазеров с  $\lambda \sim 3 \text{ мкм}$  позволяет получать критические параметры гидроксилсодержащих веществ, в частности воды при комнатной температуре содержащего её сосуда. Оценки температуры и давления, создаваемых в жидкости под действием импульса излучения длительностью 100–150 нс с  $\lambda = 2.9 \text{ мкм}$  и энергией око-

Н.Н.Ильичёв, Л.А.Кулевский, П.П.Пашинин. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: ilichev@kapella.gpi.ru

Поступила в редакцию 26 апреля 2005 г., после доработки – 23 августа 2005 г.

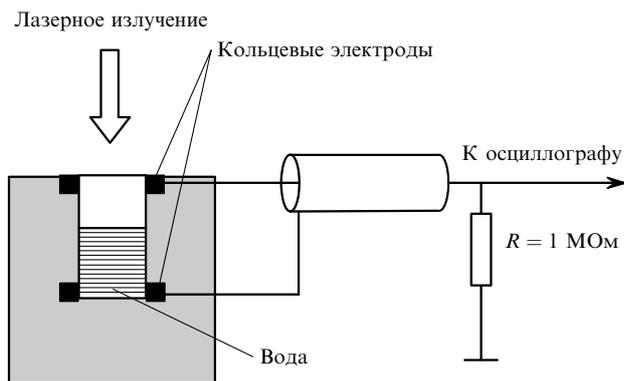


Рис.1. Схема эксперимента.

ло 10 мДж (радиус гауссова пучка  $w \sim 0.1$  см), дают значения 1500 К и  $5 \times 10^8$  Па (5 кбар) [4]. Хотя такие оценки являются достаточно грубыми и не учитывают возможности фазового перехода вещества, они указывают на принципиальную достижимость экстремальных условий в нагреваемой области.

При облучении вещества лазерным излучением возможно также возникновение различных электрических эффектов. В настоящей работе обнаружен фотовольтаический эффект в воде при воздействии на неё излучения мощного гольмиевого лазера с  $\lambda = 2.9$  мкм.

Схема эксперимента по обнаружению фотовольтаического эффекта в воде показана на рис.1. Облучение находящейся в кювете воды проводилось либо через свободную поверхность, либо через кварцевую пластинку, лежащую на поверхности воды. Кювета имела форму цилиндра с диаметром 6 мм и высотой 15 мм и находилась в парафиновом блоке размером  $100 \times 150 \times 50$  мм. Электрический сигнал снимался с кольцевых электродов, находившихся на торцах кюветы. Ёмкость кюветы, измеренная высокочастотным измерителем индуктивности и ёмкости E7-9, изменялась от 5 до 8 пФ в зависимости от высоты столба воды. Сигнал от электродов подавался на вход осциллографа с помощью кабеля. Суммарная ёмкость кабеля и входной ёмкости осциллографа составляла около 100 пФ.

Лазер работал в режиме модуляции добротности на основной ТЕМ<sub>00</sub>-моду. Длительность импульса излучения составляла 150 нс, его энергия – около 10 мДж, радиус гауссова пучка в кювете  $w = 0.1$  см. При облучении кюветы с водой гигантским импульсом на экране осциллографа наблюдался электрический сигнал.

Для случая свободной поверхности воды временная форма сигнала представлена на рис.2. Большая часть сигнала имела отрицательную полярность и амплитуду в максимуме, достигавшую 10 мВ. Задержка максимума сигнала от начала электрического импульса составляла 50 мкс, общая длительность сигнала была равна 150–200 мкс. Отметим, что ёмкость кабеля вместе с входной ёмкостью осциллографа приблизительно в 20 раз превышает ёмкость кюветы с водой. Это говорит о том, что сигнал от одной кюветы без включённой параллельно ёмкости кабеля будет больше в такое же число раз.

В проведённых экспериментах лазер имел некоторую нестабильность по энергии излучения, поэтому от вспышки к вспышке амплитуда в максимуме электрического сигнала также изменялась, однако форма и длительность сигнала при разных вспышках были подобными.

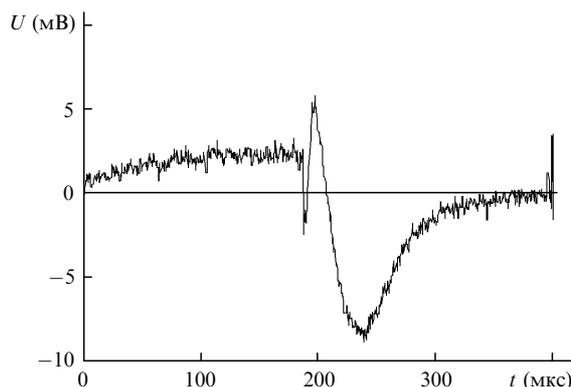


Рис.2. Форма электрического импульса  $U$  при воздействии мощного лазерного излучения на свободную поверхность воды.

На рис.3 показана форма электрического сигнала, при облучении поверхности воды через кварцевую пластинку. Этот сигнал отличается от наблюдавшегося при облучении свободной поверхности воды (рис.2). Его воспроизводимость от импульса к импульсу хуже, чем в случае свободной поверхности. Возможно, что при облучении через пластинку происходит вскипание воды в отдельных микропузырьках на поверхности раздела между пластинкой и водой, что и могло быть причиной появления на сравнительно гладкой огибающей сигнала отдельных выбросов.

Для интерпретации наблюдавшегося эффекта необходимо учесть, что при воздействии лазерного излучения с  $\lambda = 2.9$  мкм вода испытывает за короткое время резкий перегрев из-за высокого коэффициента поглощения ( $\alpha = 1.3 \times 10^4$  см<sup>-1</sup>).

Важно отметить, что при облучении тяжелой воды и этилового спирта фотовольтаический эффект не наблюдается, скорее всего, из-за меньшего, чем у воды, коэффициента поглощения валентной полосы на указанной длине волны. При облучении воды лазерным импульсом в режиме свободной генерации электрический сигнал также не наблюдается, видимо, потому, что скорость энерговысвобождения недостаточна.

При длительности лазерного импульса  $\tau = 100$  нс, энергии  $W = 10$  мДж и радиусе гауссова пучка  $w \sim 0.1$  см получаем вклад энергии в единицу объёма воды  $W/V = W/[(1/\alpha)(\pi w^2/2)] = 8 \times 10^3$  Дж/см<sup>3</sup>.

Наблюдавшийся эффект можно объяснить, если учесть, что повышение температуры приводит к сдвигу константы равновесия диссоциации воды в сторону роста концентрации ионов  $H^+$  и  $OH^-$ , сосредоточенных в тонком

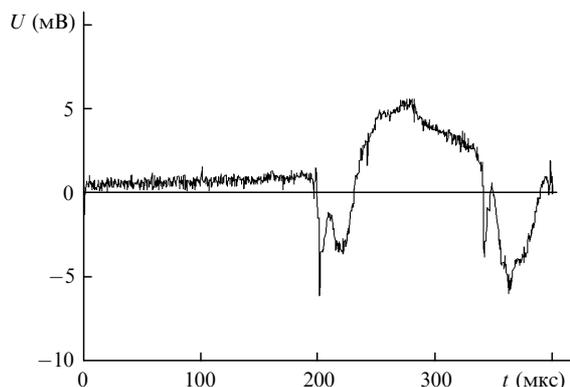


Рис.3. Форма электрического импульса  $U$  при воздействии мощного лазерного излучения на поверхность воды через кварцевую пластинку.

слое жидкости, вследствие чего возникает значительный градиент их концентрации. Ионы H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup>, имеющие разные коэффициенты диффузии, начнут разделяться в пространстве, создавая электрическое поле, которое будет препятствовать разделению зарядов разного знака. По мере диффузии напряжённость электрического поля  $E$  из-за разделения зарядов будет сначала нарастать во времени, затем достигнет некоторой величины  $E_{cr}$ , при которой разделение зарядов прекратится, после чего начнёт уменьшаться.

Уменьшение электрического поля будет происходить под влиянием, по крайней мере, двух факторов: уменьшения градиентов концентраций каждого из ионов (H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup>) и охлаждения воды с течением времени, а следовательно, и уменьшения степени диссоциации воды на ионы H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup>.

В результате этих процессов возникает ток смещения, (диффузионный ток), который наблюдается в электрической цепи. К сожалению, данная интерпретация страдает определенными недостатками, т. к. диффузионное разделение зарядов обычно рассматривается в условиях однородного распределения температуры. В нашем случае распределение температуры крайне неоднородно. Кроме того, при этом рассмотрении не был учтён ряд эффектов, наблюдающихся при наличии градиента температуры, например термодиффузия. Поэтому данную интерпретацию следует считать предварительной.

Обнаружение фотовольтаического эффекта в воде при воздействии на неё мощного трёхмикронного излучения помимо самостоятельного интереса, требующего дальнейших исследований, может дать дополнительную информацию об агрегатном состоянии воды, а также и других гидроксилсодержащих сильнопоглощающих жидкостей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 03-02-17271, 03-02-17316 и 05-02-08311 офи-а).

1. Золотарёв В.М., Морозов В.Н., Смирнова Е.В. *Оптические постоянные природных и технических сред. Справочник* (Л.: Химия, 1984).
2. Водопьянов К.Л., Кулевский Л.А., Михалевич В.Г., Родин А.М. *ЖЭТФ*, **91**, 114 (1986).
3. Водопьянов К.Л., Кулевский Л.А., Лукашев А.В. *Изв. сиб. отд. АН СССР. Сер. техн. наук*, № 4, 73 (1990).
4. Долгаев С.И., Кириченко Н.А., Кулевский Л.А., Лубнин Е.Н., Симакин А.В., Шафеев Г.А. *Квантовая электроника*, **34**, 860 (2004).
5. Водопьянов К.Л., Карасёв М.Е., Кулевский Л.А., Лукашев А.В., Токер Г.Р. *Письма в ЖТФ*, **14**, 324 (1988).
6. Водопьянов К.Л., Кулевский Л.А., Лукашев А.В., Пашинин П.П. *Квантовая электроника*, **30**, 975 (2000).
7. P'ichev N.N., Kulevsky L.A., Tranev V.N. *Laser Phys.*, **13**, 248 (2003).
8. *Гидротермальный синтез кристаллов*. Под ред. А.Н.Лобачёва (М.: Наука, 1968).
9. Долгаев С.И., Карасёв М.Е., Кулевский Л.А., Симакин А.В., Шафеев Г.А. *Квантовая электроника*, **31**, 593 (2001).