

Применение лазеров на парах меди для управления активностью изотопов урана

Е.В.Бармина, И.А.Сухов, Н.М.Лепехин, Ю.С.Присеко,
В.Г.Филиппов, А.В.Симакин, Г.А.Шафеев

Экспериментально реализована генерация наночастиц бериллия при абляции бериллиевой мишени в воде излучением лазера на парах меди. Средний размер монокристаллических наночастиц составил 12 нм. При абляции бериллиевой мишени в водном растворе хлорида уранила наблюдается существенное (до 50%) уменьшение гамма-активности радионуклидов семейства уран-238 и уран-235. Получены данные о восстановлении гамма-активности этих нуклидов после лазерного облучения до новых стационарных значений. Обсуждаются возможности применения лазеров на парах меди для дезактивации радиоактивных отходов.

Ключевые слова: лазер на парах меди, наночастицы бериллия, абляция мишени, гамма-активность, радионуклиды.

1. Введение

Лазеры на парах металлов (меди, золота, свинца, марганца, стронция и др.) относятся к классу газовых лазеров, генерирующих излучение на переходах металлов с резонансного на метастабильный уровень. Длительность импульса генерации ограничена временем жизни нижнего рабочего уровня, поэтому такие лазеры являются лазерами импульсного типа. Характеристики лазерных уровней атома меди наилучшим образом соответствуют теоретическим условиям генерации лазеров на парах металлов, чем и объясняется тот факт, что в лазерах на парах меди (ЛПМ) реализованы наибольшие мощность генерации и КПД. Промышленные ЛПМ обладают уникальным сочетанием выходных параметров: высокой частотой следования импульсов излучения (до 20 кГц) и относительно высокой средней мощностью (до 15 Вт) на длинах волн видимого диапазона (510.6 и 578.2 нм) при наносекундной длительности генерируемых импульсов излучения (10–15 нс) и расходимости, близкой (или равной) к дифракционной [1–3]. Для серийных ЛПМ серии «КУЛОН» интенсивность излучения в фокусе объектива достигает $\sim 10^{10}$ Вт/см².

Высокая частота следования импульсов делает ЛПМ эффективным лазерным источником для генерации наночастиц металлов и полупроводников путем абляции соответствующих мишеней в жидкостях. С помощью абляции твердых мишеней в жидкостях излучением ЛПМ получены наночастицы Au, Ag [4, 5], сплава Au–Ag, Cu, латуни [6], ZnSe, CdS [7, 8]. Зеленая линия генерации ЛПМ соответствует пику плазмонного резонанса наночастиц золота

(520–530 нм для наночастиц золота в воде). Следовательно, генерируемые наночастицы золота могут эффективно взаимодействовать с излучением ЛПМ в жидкости. Такое взаимодействие приводит, в частности, к уменьшению среднего размера наночастиц золота вследствие так называемой фрагментации [5, 9–12]. Желтая линия генерации ЛПМ попадает в область продольного плазмонного резонанса наночастиц золота при отношении их длины к диаметру, равном 2–3, что позволяет использовать ЛПМ для селективной фрагментации наночастиц золота определенной геометрии [13, 14].

В недавних работах было показано, что лазерное облучение наночастиц металлов в водных растворах солей радиоактивных изотопов приводит к существенному отклонению их активностей от равновесных значений [15, 16]. Изменение гамма-активности нуклидов уранового ряда обусловлено ускорением их распадов под действием лазерного облучения. Необратимое изменение активности изотопов урана и радионуклидов их семейств наблюдается при пиковой интенсивности излучения Nd:YAG-лазеров в среде, равной 10^{11} – 10^{12} Вт/см². Частота излучения ЛПМ хорошо совпадает с частотой плазмонного резонанса наночастиц золота в воде. Это позволило экспериментально обнаружить неравновесное гамма-излучение раствора соли урана с наночастицами Au в области энергии квантов 50–60 кэВ при воздействии излучения ЛПМ. Это излучение было интерпретировано как излучение короткоживущих изотопов ²¹⁴Rb и ²¹⁴Pb, стоящих в конце радиоактивного семейства урана-238 [17].

Предыдущие результаты экспериментов по лазерно-индуцированным радиоактивным распадам позволяют предположить, что степень влияния лазерного облучения на активность радионуклидов наблюдается вплоть до интенсивностей $\sim 10^{10}$ Вт/см², так что сопоставимое изменение активности нуклидов может достигаться при меньшей пиковой мощности излучения в растворе за счет увеличения числа лазерных импульсов. Поскольку ЛПМ имеет высокую частоту следования импульсов, то представляется целесообразным исследовать влияние его излучения на активность радионуклидов в водных растворах.

Е.В.Бармина, И.А.Сухов, А.В.Симакин, Г.А.Шафеев. Научный центр волновых исследований Института общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: wrc@kapella.gpi.ru, shafeev@kapella.gpi.ru
Н.М.Лепехин, Ю.С.Присеко, В.Г.Филиппов. ООО НПФ «ВЭЛИТ», Россия, Московская обл., 143500 Истра, ул. Заводская, 5

Поступила в редакцию 26 апреля 2012 г., после доработки 20 сентября 2012 г.

При выборе наночастиц, образующихся при лазерном облучении растворов радионуклидов, приходится учитывать поглощение ими лазерного излучения. Это поглощение максимально при попадании частоты лазерного излучения в плазмонный резонанс наночастиц. В случае ЛПМ наибольшее поглощение и, следовательно, уменьшение пиковой интенсивности излучения в растворе наблюдается на наночастицах золота с плазмонным резонансом вблизи 520 нм. С другой стороны, максимальное усиление поля световой волны в среде, которое, предположительно, ответственно за экспериментально наблюдаемые ускоренные распады радионуклидов, максимально именно при совпадении частоты лазерного излучения с плазмонным резонансом наночастиц. Однако отстройка частоты лазерного излучения от частоты плазмонного резонанса наночастиц может быть не столь критичной. Действительно, длительность импульса излучения ЛПМ составляет 10–20 нс, и этого времени достаточно для нагрева и ионизации наночастицы в лазерном пучке. Ионизация наночастицы в случае неодимового лазера наблюдается уже при длительности импульсов 350 пс, и температура плазмы составляет около 5 эВ [18]. Вместо наночастицы с ее собственным плазмонным резонансом возникает наночастица плазмы со своим собственным плазмонным резонансом, определяемым концентрацией электронов в ней. Это позволяет значительно расширить выбор материала наночастиц, генерируемых с помощью излучения ЛПМ.

Большой интерес для лазерного инициирования ядерных процессов представляют наночастицы бериллия. Бериллий применяется в ядерных реакторах для генерации нейтронов, возникающей при взаимодействии ядер бериллия с альфа-частицами. В случае солей урана альфа-частицы испускаются многими нуклидами, входящими в семейство урана-238, такими как уран-234, торий-230, радий-226, радон-222 и т.д. Поэтому можно предположить, что генерация таких наночастиц в водных растворах солей радионуклидов может заметным образом изменить равновесные значения активностей нуклидов. В опубликованной литературе нет данных о генерации наночастиц бериллия с помощью лазерной абляции в жидкостях, и их получение является отдельной задачей.

Цель настоящей работы – экспериментальное исследование влияния облучения металлической бериллиевой мишени, помещенной в водный раствор хлорида уранила UO_2Cl_2 , на активность нуклидов радиоактивного семейства урана при воздействии на мишень излучением лазера на парах меди. Такое облучение приводит к генерации в растворе наночастиц металлического бериллия, которые дают вклад в ускоренный распад радионуклидов.

2. Техника эксперимента

Диаметр пучка на выходе ЛПМ составляет 10–15 мм и определяется диаметром керамического канала. Для достижения максимальной интенсивности в среде пучок нужно фокусировать линзой с малым фокусным расстоянием. Обычные линзы при этом малоэффективны вследствие сильной сферической абберации. По этой причине в работе использовалась асферическая линза диаметром 12 мм с фокусным расстоянием в воздухе 10 мм (Thorlabs). Схема эксперимента представлена на рис.1. Лазерное излучение фокусировалось сквозь стеклянное окно на мишень из металлического бериллия, находившуюся в водном растворе UO_2Cl_2 естественного изотопного состава

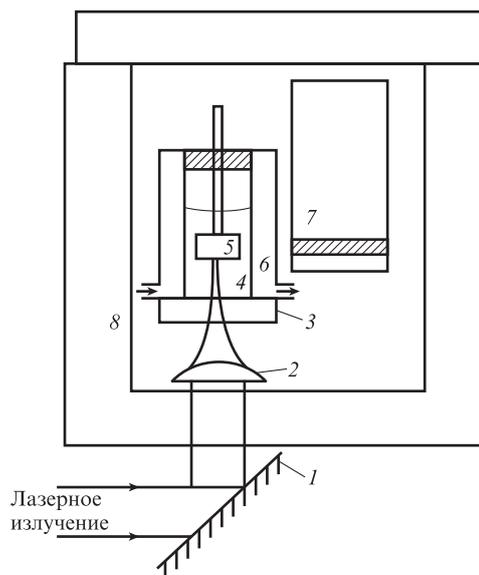


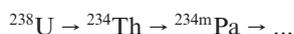
Рис.1. Схема эксперимента:

1 – диэлектрическое зеркало; 2 – асферическая линза; 3 – входное окно кюветы; 4 – водный раствор; 5 – бериллиевая мишень; 6 – водяная рубашка; 7 – сцинтилляционный гамма-спектрометр; 8 – свинцовая защита.

(0.7% ^{235}U). Выбор бериллия в качестве материала мишени обусловлен тем, что плазмонный резонанс наночастиц бериллия, как обнаружено в ходе экспериментов, располагается в ультрафиолетовой области спектра. Следовательно, генерируемые в процессе лазерной абляции наночастицы будут оказывать минимальное влияние на плотность энергии на мишени. Средняя мощность излучения ЛПМ на входе в жидкость составляла 4 Вт на обеих линиях при полном объеме раствора в кювете около 2 мл. Для стабилизации температуры жидкости в процессе лазерного облучения кювета охлаждалась проточной водой, так что стационарная температура раствора не превышала 40 °С. Пиковая интенсивность лазерного излучения вблизи бериллиевой мишени по оценкам составляла 5×10^{10} Вт/см². Наночастицы, полученные при лазерной абляции, исследовались при помощи дисковой центрифуги CPS DC2400, которая позволяет измерять функцию распределения наночастиц по размерам в пределах 10–200 нм. Снимки наночастиц бериллия получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа, а химический состав частиц контролировался методом спектроскопии энергетических потерь электронов (EELS). Спектры поглощения наночастиц ^{238}U регистрировались волоконным спектрометром Ocean Optics в диапазоне длин волн 200–800 нм. Общая масса наночастиц бериллия, генерированных во время лазерной экспозиции мишени в растворе, не превышала 1 мг.

Гамма-активность образцов до и после лазерного облучения измерялась полупроводниковым гамма-спектрометром Ortec-65195-P с погрешностью $\pm 5\%$. Активность радионуклидов определялась как площадь под пиками гамма-спектров нуклидов. Основной изотоп ^{238}U не является гамма-активным и распадается посредством альфа-распада с полупериодом более 10^9 лет. Изотоп ^{235}U распадается аналогичным образом до ^{231}Th с полупериодом более 10^8 лет. Эффект от лазерного облучения с хорошей точностью можно характеризовать по результатам измерения активностей наиболее интенсивных пиков для ну-

клидов, присутствующих в растворе. К ним относятся ^{234}Th , $^{234\text{m}}\text{Pa}$ и ^{235}U . Мерой активности служит число распадов данного радионуклида в единицу времени. Поскольку спектр гамма-фотонов, испускаемых при распаде нуклида, является характерным именно для этого нуклида, то его содержание в пробе можно измерять по гамма-активности до и после лазерного облучения. В семействе ^{238}U эти нуклиды располагаются следующим образом:



Нуклид ^{235}U принадлежит другому радиоактивному семейству и никак не связан с ^{238}U . Нуклиды ^{234}Th и $^{234\text{m}}\text{Pa}$ распадаются посредством бета-распада с периодами полураспада, равными 24 днями и 3.5 минутам соответственно. Эти распады сопровождаются испусканием гамма-квантов, количество которых и измеряется до и после лазерного облучения растворов UO_2Cl_2 .

Гамма-активность растворов непосредственно после лазерного облучения измерялась с помощью сцинтилляционного гамма-спектрометра на основе NaI (Canberra Industries, США), при этом облучаемая кювета размещалась на самом спектрометре для исключения влияния геометрии измерений на показания прибора. Чувствительная область гамма-спектрометра располагалась на уровне мишени с внешней стороны кюветы, охлаждаемой проточной водой (заштрихованная область на рис.1). Спектрометр и кювета были помещены в свинцовую защиту толщиной 5 см для уменьшения влияния внешнего гамма-фона на измерения, а излучение ЛПМ направлялось на асферическую линзу снизу через отверстие в свинцовой защите. Кювета с раствором закрывалась герметичной пробкой для исключения изменения объема пробы вследствие испарения.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Генерация наночастиц бериллия излучением ЛПМ

До начала экспериментов по влиянию ЛПМ на активность радионуклидов представляется целесообразным исследовать оптические свойства наночастиц бериллия, генерируемых при абляции бериллиевой мишени в чистой воде. Лазерное облучение бериллиевой мишени в воде приводит к образованию коллоидного раствора наночастиц, прозрачного в видимой области. Раствор поглощает лишь в дальней УФ области спектра, причем сам спектр изменяется со временем, прошедшим после генерации наночастиц. Эволюция спектра показана на рис.2.

Видно, что сразу после лазерного облучения выраженный максимум поглощения отсутствует, и раствор остается прозрачным на длинах волн генерации ЛПМ. Поглощение появляется лишь спустя длительное время вблизи 275 нм и состоит, по-видимому, из двух близко расположенных пиков. Кроме того, в спектре поглощения имеется пик вблизи 220 нм. Представляется вероятным, что появление максимума поглощения спустя длительное время после генерации наночастиц может быть связано с их окислением либо образованием оксидной оболочки на металлических частицах бериллия. В последующих экспериментах генерация наночастиц осуществлялась с помощью абляции бериллиевой мишени в водных растворах хлорида уранила.

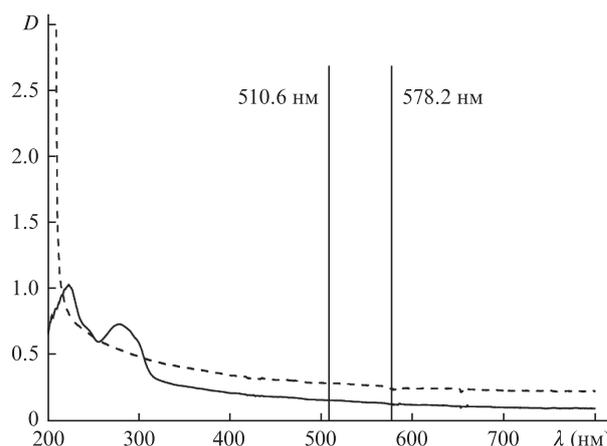


Рис.2. Оптическая плотность D раствора наночастиц бериллия относительно чистой воды. Спектры получены через 30 мин (штриховая кривая) и через 5 дней (сплошная кривая) после абляции мишени. Вертикальные линии указывают положение линий излучения ЛПМ.

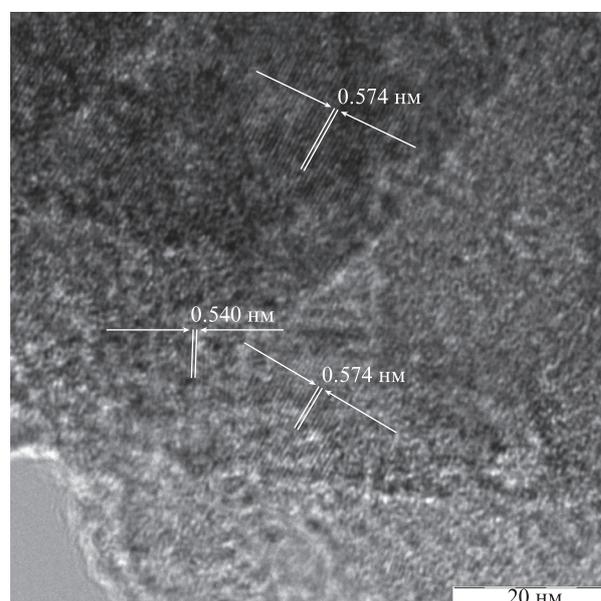


Рис.3. Изображение наночастиц бериллия, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Видны атомные плоскости отдельных наночастиц с измеренными межплоскостными расстояниями.

Наночастицы являются монокристаллическими, как это видно на снимках, сделанных с помощью просвечивающего электронного микроскопа (рис.3). Распределение наночастиц бериллия по размерам демонстрирует два максимума (рис.4). Один максимум располагается вблизи 12 нм, а второй, интенсивность которого в 10^6 раз меньше, – в районе 90 нм (на рисунке не показан). Второй пик, по-видимому, связан с образованием агрегатов наночастиц. При снятии спектра энергетических потерь электронов (EELS) пик металлического Be (115 эВ) идентифицируется очень отчетливо.

3.2. Изменение активности радионуклидов под действием излучения ЛПМ

В следующей серии экспериментов абляция бериллиевой мишени излучением ЛПМ осуществлялась в водном растворе UO_2Cl_2 естественного изотопного состава. С

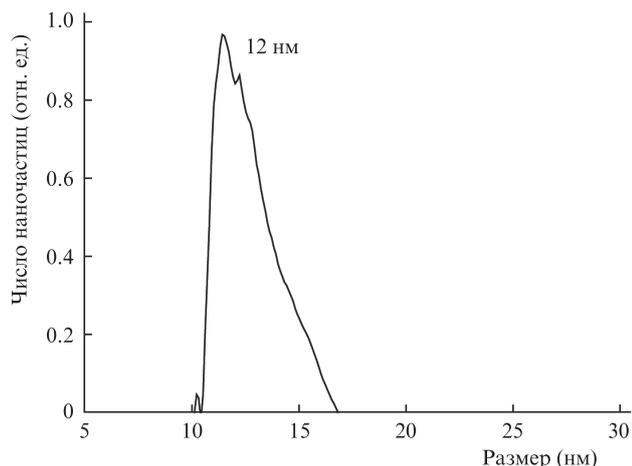


Рис.4. Распределение по размерам наночастиц бериллия, полученных с помощью абляции бериллиевой мишени излучением ЛПМ в воде.

этой целью мишень подводилась к фокусу асферической линзы в растворе для достижения максимальной скорости абляции.

Изменение активности трех основных нуклидов, представленных в облучаемом растворе, вследствие абляции в нем бериллиевой мишени, приведено на следующих диаграммах (рис.5). Облучение раствора исследовалось при двух концентрациях UO_2Cl_2 в H_2O — 20 и 10 мг/мл. Начальный необлученный раствор имел концентрацию 20 мг/мл. Из диаграмм видно, что гамма-активность трех выбранных нуклидов заметно уменьшается по сравнению с необлученным раствором, причем характер изменения активности одинаков для всех линий каждого из нуклидов. Уменьшение гамма-активности нуклидов по сравнению с исходным образцом обусловлено их ускоренным распадом под действием лазерного облучения наночастиц.

В условиях векового равновесия отношение активностей нуклидов, стоящих рядом в радиоактивном семействе, обратно пропорционально отношению их периодов полураспада. При заданном содержании урана-235 в образце его активность также постоянна, она устанавливается посредством его альфа-распада в торий-231 с периодом $\sim 10^8$ лет. Поэтому в равновесии отношение активностей тория-234, принадлежащего семейству урана-238, и урана-235 $A_{234\text{Th}}/A_{235\text{U}}$ является константой для урана естественного изотопного состава. Ранее было показано, что это отношение в растворах хлорида уранила с наночастицами металлов, подвергнутых лазерным импульсам пико- и фемтосекундной длительности, сильно отличается от равновесного (более чем в 5 раз) [16]. Как правило, активность урана-235 в результате лазерного облучения уменьшается незначительно, а активность тория-234 уменьшается заметным образом. Качественно те же результаты наблюдаются при облучении водных растворов UO_2Cl_2 излучением лазера на парах меди. Эволюция отношения активностей $A_{234\text{Th}}/A_{235\text{U}}$ как функция времени, прошедшего после лазерного облучения, приведена на рис.6.

Видно, что сразу после лазерного облучения отношение $A_{234\text{Th}}/A_{235\text{U}}$ резко уменьшается. Затем происходит постепенное восстановление $A_{234\text{Th}}/A_{235\text{U}}$, за время около 100 дней, что приблизительно соответствует четырем периодам полураспада ^{234}Th . Отношение активностей восстанавливается не до начального уровня, а до нового стационарного значения. Это новое стационарное значение выше

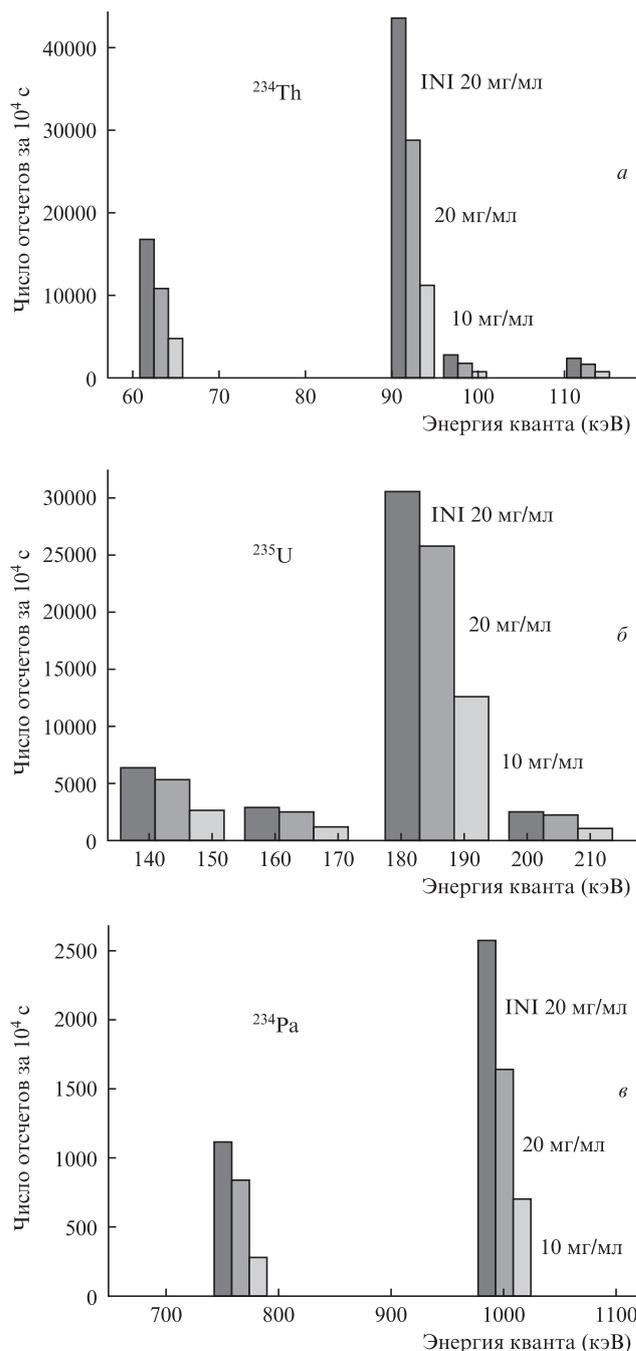


Рис.5. Изменение активности нуклидов ^{234}Th (а), ^{235}U (б) и $^{234\text{m}}\text{Pa}$ (в) после облучения бериллиевой мишени в водном растворе хлорида уранила излучением ЛПМ. Показаны наиболее сильные линии каждого из нуклидов. Активность образца с концентрацией 10 мг/мл увеличена вдвое для сравнения с активностью исходного образца INI. Измерения гамма-активности выполнены через 9 дней после лазерного облучения. Время лазерного облучения 1 ч (5.4×10^7 лазерных импульсов).

исходного, т.к. активность ^{235}U после лазерного облучения не изменяется, а активность ^{234}Th растет вследствие продолжающегося спонтанного альфа-распада ^{238}U , находящегося в облученном растворе. Качественно подобные эффекты восстановления отношения $A_{234\text{Th}}/A_{235\text{U}}$ уже наблюдались при воздействии на водные растворы соли урана излучения титан-сапфирового фемтосекундного лазера [16]. Отметим, что величина отклонения отношения $A_{234\text{Th}}/A_{235\text{U}}$, полученная с помощью ЛПМ, сопоста-

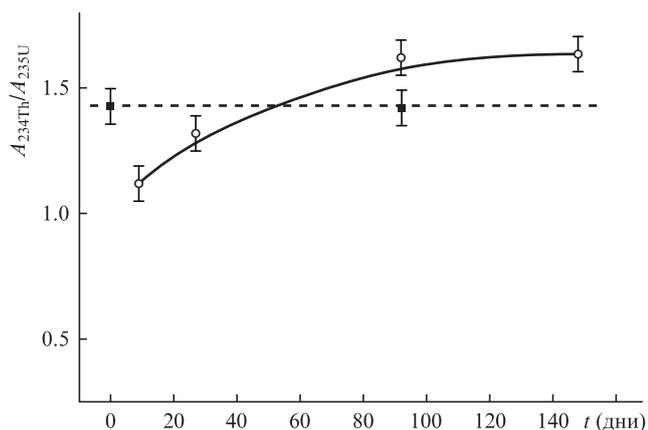


Рис.6. Эволюция отношения активностей A_{234Th}/A_{235U} как функция времени, прошедшего после лазерного облучения (квадраты – необлученный образец, кружки – облученный). Концентрация раствора 10 мг/мл.

вима с аналогичной величиной, полученной в экспериментах с фемтосекундным лазером.

В процессе лазерного облучения водных растворов с металлическими наночастицами образуются короткоживущие изотопы семейства урана-238 (свинец-214 и вис-

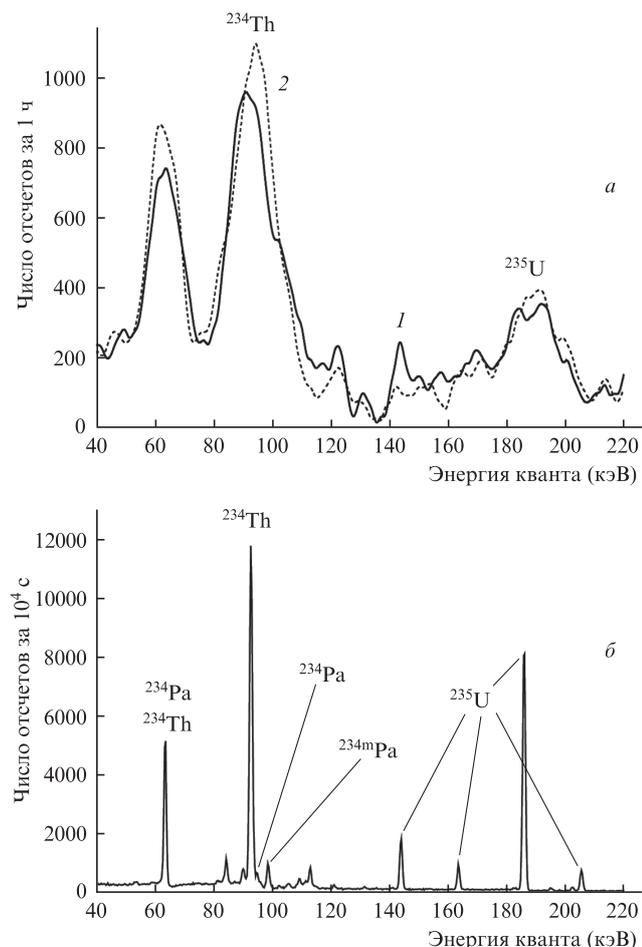


Рис.7. Гамма-спектры образца до лазерного облучения (1) и непосредственно после облучения (2), полученные с помощью сцинтилляционного гамма-спектрометра при времени накопления сигнала 1 (1) и 0.5 ч (2) (а). Тот же участок гамма-спектра облученного образца, зарегистрированный спектрометром высокого разрешения (Ortec-65195-P) (б). Концентрация раствора 10 мг/мл.

мут-214), а также другие короткоживущие радионуклиды. Информацию о наличии последних можно получить, регистрируя гамма-спектр раствора непосредственно после лазерного облучения. Сопоставление гамма-спектра необлученного раствора и спектра непосредственно после лазерного облучения приведено на рис.7. Видно, что активность раствора возрастает в области низких энергий гамма-квантов от 60 до 100 кэВ. Однако уже спустя несколько часов эта активность уменьшается и остается пониженной в течение длительного времени (уменьшение активности хорошо видно на рис.5,а). Сопоставление гамма-спектров образца с различным разрешением по энергии позволяет сделать предположение, что увеличение активности в районе 100 кэВ и некоторое смещение пика в сторону больших энергий гамма-квантов непосредственно после лазерного облучения обусловлено образованием протактиния-234m. Этот нуклид имеет малый период полураспада и распадается через бета-канал в уран-234.

Можно предположить, что воздействие лазерного облучения наночастиц бериллия на активность нуклидов уранового ряда связано с возмущением электронных оболочек иона уранила UO_2^+ , которое происходит под действием поля лазерной волны. Дополнительным фактором, усиливающим такое искажение, является усиление поля световой волны на наночастицах, генерируемых в процессе лазерной абляции. В результате этого процесса электрическое поле световой волны вблизи наночастицы может усиливаться в 10^4-10^5 раз [19,20] и более. Малое возмущение внутриатомного поля может быть скомпенсировано большим количеством импульсов, воздействующих на раствор. Этот фактор является существенным при использовании ЛПМ в качестве лазерного источника – раствор был подвергнут воздействию более чем 10^7 лазерных импульсов. Можно также предположить, что определенную специфику в изменении активностей вносит материал генерируемых наночастиц – бериллий. Действительно, в предыдущих экспериментах, как правило, активность урана-235 вследствие лазерного облучения водных растворов хлорида уранила с наночастицами золота изменялась в меньшей степени по сравнению с активностью других нуклидов уранового ряда. В случае наночастиц бериллия активность урана-235 изменяется практически в той же степени, что и активность тория-234. Такое различие может быть предположительно отнесено к способности бериллия генерировать нейтроны при столкновении с альфа-частицами, испускаемыми нуклидами семейства урана-238. В настоящее время проводятся эксперименты с ЛПМ с одновременным счетом нейтронов.

Альтернативной возможностью интерпретации полученных в работе результатов по уменьшению активности нуклидов уранового ряда в результате лазерного воздействия на раствор является предположение о поглощении наночастицами бериллия гамма-квантов, испускаемых исследуемыми нуклидами. Оценки, однако, показывают, что влияние наночастиц бериллия на измеряемую гамма-активность пробы в условиях настоящей работы пренебрежимо мало. Действительно, в диапазоне энергий гамма-квантов 100–300 кэВ массовый коэффициент ослабления для бериллия составляет около $0.1 \text{ см}^2/\text{г}$ [21]. Если принять, что образовавшиеся наночастицы бериллия плотно зафиксированы на входном окне кюветы площадью около 1 см^2 (этого в эксперименте не происходит, т. к. наночастицы остаются в объеме раствора), то можно оценить толщину такого слоя наночастиц бериллия мас-

сой 1 мг. При плотности бериллия 1.85 г/см^3 эта толщина составляет около 5 мкм. Поэтому ослабление гамма-излучения таким слоем составляет 2.7×10^{-5} , что пренебрежимо мало.

4. Заключение

Исходя из полученных результатов можно сделать вывод, что воздействие излучения ЛПМ на наночастицы бериллия в растворе хлорида уранила приводит к существенным отклонениям активностей радионуклидов семейства урана от равновесных значений. Несмотря на меньшую пиковую мощность излучения ЛПМ по сравнению с использовавшимися ранее лазерными источниками (пико- и фемтосекундные лазеры), эффекты снижения активности нуклидов оказываются весьма значительными. Видно, что облучение раствора хлорида уранила с наночастицами бериллия излучением ЛПМ приводит к ускорению как бета-распадов нуклидов (^{234}Th , $^{234\text{m}}\text{Pa}$), так и альфа-распадов (^{235}U). Изменение активности урана-235 в процессе лазерного воздействия на наночастицы золота в водном растворе хлорида уранила отмечалось лишь при использовании излучения фемтосекундного титан-сапфирового лазера [16], тогда как при воздействии на раствор пикосекундного лазерного излучения активность урана-235 не изменяется в пределах точности измерений [15].

Значительное снижение активностей в результате облучения раствора излучением ЛПМ представляет несомненный практический интерес. Действительно, одним из наиболее активных и опасных нуклидов, входящих в состав радиоактивных отходов, является цезий-137. Его полупериод бета-распада в $^{137\text{m}}\text{Ba}$ составляет 30 лет, после чего происходит излучение гамма-кванта с энергией 661 кэВ. Результаты настоящей работы позволяют надеяться на эффективную дезактивацию этого нуклида с помощью лазера на парах меди. Подчеркнем, что в отличие от традиционных методов обработки жидких радиоактивных отходов, в которых осуществляется химическое связывание нуклидов при сохранении их радиоактивности, при лазерном облучении происходит ускоренный распад нуклидов до устойчивых элементов.

Выражаем благодарность А.В.Гулынину за гамма-анализ образцов и О.В.Уварову за анализ наночастиц с помощью просвечивающего электронного микроскопа.

Работа частично поддержана АНО «НТЦ ЭПТ», научной школой академика Ф.В.Бункина НШ-214.2012.2, а также РФФИ (грант № 12-02-31053).

1. Григорьянц А.Г., Казарян М.А., Лябин Н.А. *Лазеры на парах меди: конструкция, характеристики и применения* (М.: Физматлит, 2005).
2. Лепехин Н.М., Присеко Ю.С., Филиппов В.Г. *Прикладная физика*, №1, 8 (2006).
3. Лепехин Н.М., Присеко Ю.С., Филиппов В.Г. и др. *Квантовая электроника*, **37** (8), 765 (2007).
4. Simakin A.V., Voronov V.V., Shafeev G.A., Brayner R., Bozon-Verduraz F. *Chem. Phys. Lett.*, **348**, 182 (2001).
5. Бозон-Вердюра Ф., Брайнер Р., Воронов В.В., Кириченко Н.А., Симакин А.В., Шафеев Г.А. *Квантовая электроника*, **33** (8), 714 (2003).
6. Казакевич П.В., Воронов В.В., Симакин А.В., Шафеев Г.А. *Квантовая электроника*, **34** (10), 951 (2004).
7. Anikin K.V., Melnik N.N., Simakin A.V., Shafeev G.A., Vitukhnovsky A.G. *Chem. Phys. Lett.*, **366**, 357 (2002).
8. Kuzmin P.G., Shafeev G.A. *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, **12** (3), 491 (2010).
9. Sibbald M.S., Chumanov G., Cotton T.M. *J. Phys. Chem.*, **100**, 4672 (1996).
10. Procházka M., Mojžeš P., Štěpánek J., Vlčková B., Turpin P.-Y. *Anal. Chem.*, **69**, 5103 (1997).
11. Mafuné F., Kohno J.-Y., Takeda Y., Kondow T., Sawabe H. *J. Phys. Chem.*, **B105**, 5144 (2001).
12. Кириченко Н.А., Сухов И.А., Шафеев Г.А., Щербина М.Е. *Квантовая электроника*, **42** (2), 175 (2012).
13. Kazakevich P.V., Simakin A.V., Shafeev G.A. *Chem. Phys. Lett.*, **421**, 348 (2006).
14. Kazakevich P.V., Simakin A.V., Voronov V.V., Shafeev G.A. *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 4373 (2006).
15. Simakin A.V., Shafeev G.A. *Appl. Phys.*, **A101** (1), 199 (2010).
16. Симакин А.В., Шафеев Г.А. *Квантовая электроника*, **41** (7), 614 (2011).
17. Simakin A.V., Shafeev G.A. *J. Mater. Sci. Eng. B*, **1**, 618 (2011).
18. Shafeev G.A., Simakin A.V., Bozon-Verduraz F., Robert M. *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 1022 (2007).
19. Lal S., Link S., Halas N.J. *Nature Photon.*, **1** (11), 641 (2007).
20. Бармина Е.В., Лау Труонг С., Бозон-Вердюра Ф., Леви Ж., Симакин А.В., Шафеев Г.А. *Квантовая электроника*, **40**, 346 (2010).
21. *Физические величины: Справочник*. Под ред. И.С.Григорьева и Е.З.Мейлихова (М.: Энергоатомиздат, 1991).