

# Вариация структуры спектра нестационарного ВКР в воде, подвергнутой микрофильтрации

В.А.Бабенко, Н.Ф. Бункин, А.А.Сычев

*Проведены исследования нестационарного вынужденного комбинационного рассеяния света в воде, подвергнутой структурной перестройке методом трековой мембранной микрофильтрации. Показано, что вероятность возникновения ВКР на частоте спектральной компоненты льда в полосе валентных ОН-колебаний молекул воды уменьшается при ее фильтрации.*

*Ключевые слова:* структура воды, молекулярные комплексы, нелинейное рассеяние света.

## 1. Введение

Вода представляет собой сложную конфигурацию из различных структурных элементов, возникающих в результате межмолекулярных взаимодействий и, в частности, водородной связи. Согласно современным представлениям, вода в жидком состоянии является смесью льдоподобных структур (гексагональный лед Ih), алмазоподобных тетрамерных структур и малоразмерных комплексов (димеры, тримеры и пр.), а также мономеров воды. Существование структур гексагонального льда Ih в жидкой воде было обнаружено в работе [1] в ходе спектроскопического анализа малоуглового рассеяния рентгеновских синхротронных пучков в объеме воды и подробно описано в работе [2]. Аналогичный вывод был сделан и в работе [3] при спектроскопическом исследовании спонтанного комбинационного рассеяния света в воде. Было установлено, что вплоть до температуры кипения в воде существуют молекулярные комплексы с частотами колебаний  $\sim 3600$  и  $3450 \text{ см}^{-1}$ , а также с частотой  $\sim 3200 \text{ см}^{-1}$ , характерной для льдоподобных гексамеров. В работе [4] при генерации суммарной частоты в отраженном излучении в случае воздействия на поверхность воды двух разночастотных лазерных импульсов было установлено существование у ее поверхности фракции, характерной для структуры льда (характерная частота  $\sim 3200 \text{ см}^{-1}$ ). Аналогичный результат при генерации второй гармоники в случае отражения от поверхности воды был получен в работе [5], в которой отмечалось отсутствие centrosymmetrichности воды в поверхностном слое, вызванное выстраиванием молекул на пограничном слое «воздух–вода». Следует

отметить также, что существование как минимум двух характерных структурных фракций в воде было установлено и в работе Вальрафена [6] по наличию изобестической точки в спектре спонтанного комбинационного рассеяния (КР) при вариации температуры. Спектр КР в полосе частот  $3200\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$  соответствует валентным ОН-колебаниям молекул воды. Сам спектр представляет собой широкую полосу со слабовыраженной структурой, определяемой молекулами, входящими в различные структурные комплексы воды. Компьютерный анализ этой полосы позволил найти компоненты с частотами  $\sim 3247, 3435, 3535$  и  $3622 \text{ см}^{-1}$ . В дальнейшем авторы работы [7] впервые предложили для более детального исследования структуры молекулярных комплексов использовать процесс ВКР в воде.

Однако эксперименты по наблюдению ВКР в воде [7–10] при возбуждении излучением цуга ультракоротких лазерных импульсов показали, что характеристики ВКР описываются с позиций макроскопической теории, представляющей параметры среды как результат усреднения вкладов различных молекулярных комплексов, входящих в ансамбль. Вместе с тем, как известно, характерные времена их структурных перестроек лежат в пикосекундном диапазоне длительностей. Так, например, время жизни водородной связи, оцененное по степени деполяризации рэлеевского рассеяния [11], составляет при комнатной температуре  $\sim 0.5$  пс, а время ориентационной перестройки молекул равно  $\sim 1$  пс [12]. Разнообразие молекулярных структур в воде в значительной степени определяется наличием водородной связи между отдельными молекулами, а также взаимодействием молекул в пограничных слоях поверхности раздела «воздух–вода». Учитывая малые времена перестройки молекулярных комплексов, представляется возможным выявить особенности микроскопической структуры воды методом ВКР в поле принципиально одиночного ультракороткого лазерного импульса.

В последнее время объектом пристального внимания при изучении структуры воды стали газовые нанообъекты – бабстоны [13, 14]. Бабстон (bubble stabilized by ions) – это относительно устойчивый газовый пузырек размером  $10\text{--}100$  нм, механическая устойчивость которого обусловлена балансом сжимающих сил поверхностного на-

**В.А.Бабенко.** Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53

**Н.Ф.Бункин.** Московский государственный технический университет им. Н.Э.Баумана, Россия, 105005 Москва, Вторая Бауманская ул., 5

**А.А.Сычев.** Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53; Московский государственный технический университет им. Н.Э.Баумана, Россия, 105005 Москва, Вторая Бауманская ул., 5; e-mail: sychev4@yandex.ru

Поступила в редакцию 24 мая 2017 г., после доработки – 6 июля 2017 г.

тяжения и растягивающих кулоновских сил, связанных с тем, что в оболочку бабстонов специфически адсорбированы ионы определенного типа. Как показано в работе [15], ими чаще всего являются анионы электролита. Они имеют одинаковый знак, и это приводит к появлению пондемоторной силы, растягивающей пузырек. Внешнюю оболочку бабстона формируют катионы, находящиеся в растворе. В целом бабстон с двойным электрическим слоем оболочки ионов представляет собой электронейтральный комплекс, что было подтверждено в [15] в результате теоретических расчетов плотности зарядов в окрестности бабстона с использованием теории Пуассона–Больцмана. Помимо этого прямым доказательством существования бабстонов в водных растворах стала их регистрация методом фазовой микроскопии [16]. В результате специфического взаимодействия, а именно коагуляции друг с другом, эти наноразмерные бабстоны могут образовывать так называемые бабстонные кластеры с характерным размером  $\sim 1$  мкм.

В химически чистой воде бабстоны стабилизируются отрицательно заряженными анионами  $\text{OH}^-$ , адсорбированными на их внутренних поверхностях [17]. При этом в результате адсорбции ионов  $\text{OH}^-$  на поверхности бабстонов возможно выстраивание ионов воды в некоторую упорядоченную структуру, по-видимому, аналогичную структуре, возникающей на границе поверхности «воздух–вода».

Целью настоящей работы являлась попытка описания микроскопической структуры воды, для чего, учитывая динамичный характер ее молекулярных структур и малое время их перестройки, исследовались особенности ВКР в воде в поле одиночного ультракороткого импульса пикосекундного диапазона длительности.

## 2. Экспериментальная установка и методика эксперимента

Исходным излучением было излучение одиночного импульса второй оптической гармоники ( $\lambda = 532$  нм) с длительностью 15 пс, преобразованного из импульса, выделенного из цуга импульсов  $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ -лазера ( $\lambda = 1064$  нм) с пассивным затвором.

Для наблюдения нелинейного рассеяния в воде была создана лазерная установка на основе активного элемента  $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$  с пассивным затвором, генерирующая лазерные импульсы пикосекундной длительности. Принципиальная схема экспериментальной установки представлена на рис.1. Резонатор задающего генератора был сформирован концевыми зеркалами 31 и 32, поворотным зеркалом 33 и поляризационной призмой П. «Глухое» зеркало 31 (коэффициент отражения  $R = 100\%$ ) имело радиус кривизны 2.5 м. Использование такого зеркала позволяло получать устойчивую генерацию моды  $\text{TEM}_{00q}$ . Концевое зеркало 32 представляло собой кювету с пассивным затвором с красителем № 3262 в ортодихлорбензоле на плоском зеркале ( $R = 100\%$ ). Стабильная генерация в лазере УКИ длительностью  $\sim 20$  пс осуществлялась за счет реализации режима генерации, при котором насыщение усиления активной среды совпадало по времени с просветлением пассивного затвора (так называемый режим второго порога генерации) [18].

Исходная вертикальная поляризация излучения лазера обеспечивалась поляризационной призмой П на основе кристалла DKDP. Для выделения из цуга импульсов

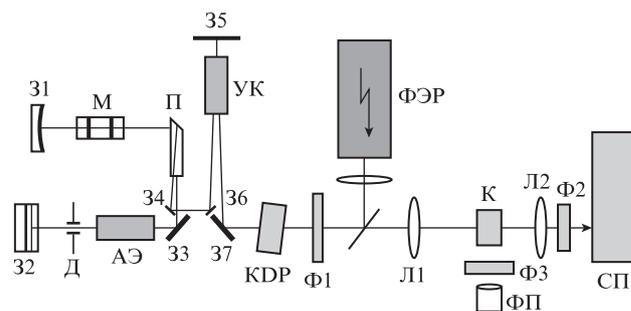


Рис.1. Схема установки для регистрации нелинейного рассеяния света в воде:

АЭ – активный элемент  $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$  диаметром 4 мм и длиной 73 мм; 31 – «глухое» зеркало ( $R = 100\%$ ); 32 – кювета с пассивным затвором на зеркале ( $R = 100\%$ ); П – поляризационная призма; М – электрооптический модулятор (кристалл DKDP); Д – диафрагма диаметром 2.5 мм; 34–37 – поворотные зеркала ( $R = 100\%$ ); УК – усилительный каскад (кристалл  $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$  диаметром 6 мм и длиной 80 мм); ФЭР – фотоэлектронный регистратор; Л1 – линза с  $F_1 = 100$  мм; Л2 – линза с  $F_2 = 30$  мм; Ф1 – фильтр, отсекающий лазерное излучение с  $\lambda = 1064$  нм; Ф2 – фильтр, отсекающий возбуждающее излучение второй оптической гармоники с  $\lambda = 532$  нм; Ф3 – фильтр, пропускающий только излучение с  $\lambda = 1064$  нм; ФП – фотоприемник; СП – спектральный прибор.

генерации одиночного УКИ использовался электрооптический модулятор М. При подаче на модулятор высоковольтного электрического импульса с длительностью, равной аксиальному периоду излучения лазера, происходил поворот плоскости поляризации лазерного излучения на  $90^\circ$ . Такое излучение выводилось из резонатора поляризационной призмой П. С помощью поворотных зеркал 34 и 36 излучение одиночного импульса направлялось в усилительный каскад УК. Максимальная энергия одиночного УКИ излучения с  $\lambda = 1064$  нм, средней длительностью  $\sim 20$  пс и шириной спектра  $\sim 0.8$   $\text{см}^{-1}$  после усиления составляла 3 мДж. Диаметр выходного пучка равнялся 1 мм. Далее это излучение с помощью кристалла DKDP преобразовывалось в излучение второй гармоники ( $\lambda = 532$  нм), отфильтровывалось фильтром Ф1 и фокусировалось линзой Л1 с фокусным расстоянием  $F_1 = 100$  мм в кювету К с водой (длина кюветы 20 мм). Форма импульса излучения второй гармоники регистрировалась с помощью фотоэлектронного регистратора ФЭР с временным разрешением 6 пс. На рис.2 приведена типичная фэрограмма УКИ излучения длительностью 15 пс ( $\lambda = 532$  нм), полученного в описанной установке.

Излучение видимого диапазона, выходящее из кюветы К с водой в направлении распространения лазерного излучения, фокусировалось линзой Л2 на входную щель мини-спектрометра СП со спектральным разрешением  $\delta\nu = 20$   $\text{см}^{-1}$ . В дополнение к исследованию спектров нелинейного рассеяния в направлении лазерного излучения с помощью фотоприемника ФП проводилась регистрация рассеянного излучения из трека под углом  $90^\circ$  к падающему пучку.

Исследования были выполнены на деионизованной воде с удельным сопротивлением 5  $\text{МОм} \cdot \text{см}$ , очищенной

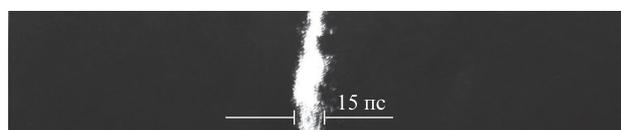


Рис.2. Фэрограмма УКИ второй гармоники ( $\lambda = 532$  нм).

от твердых микрочастиц и внешних ионогенных примесей. Вместе с тем источниками неомогенности такой воды, как уже отмечалось, могут являться бабстонные кластеры – стабильные частицы, состоящие из бабстонов, которые могут приводить к дополнительному структурированию молекул воды на границе «воздух – вода» с образованием льдоподобной структуры. В свою очередь бабстонные кластеры, а также бабстоны могут стать причиной дополнительного рассеяния света, значительно превышающего уровень рэлеевского рассеяния света на молекулах воды. Вместе с тем добиться уменьшения количества бабстонов и их кластеров, как оказалось, можно было с помощью примененной нами методики трековой мембранной микрокапиллярной фильтрации. Мембранная пластина толщиной 15 мкм обладала множеством треков с диаметром отверстий ~0.4 мкм. На рис.3 приведена зависимость интенсивности света, рассеянного в подвергнутой такой фильтрации воде, от времени фильтрации. Начальный уровень интенсивности соответствовал воде, находящейся долгое время в контакте с атмосферой (не менее 24 ч). Видно, что при такой микрокапиллярной фильтрации в режиме капельного протекания воды через кювету в отсутствие контакта с атмосферой интенсивность света, рассеянного в воде, уменьшилась более чем в десять раз. Вода становилась оптически более однородной, с пониженной концентрацией бабстонов, в ней отсутствовали визуально наблюдаемые центры рассеяния – воздушные пузыри микронного размера. Таким образом, методика трековой мембранной микрофильтрации позволила провести исследования как воды, долгое время находящейся в контакте с атмосферой и содержащей бабстоны и бабстонные кластеры, так и воды, в значительной степени лишенной этих компонентов в результате микрофильтрации.

Эксперименты по наблюдению ВКР как в фильтрованной воде, так и в воде, находящейся в контакте с атмосферой, показали, что ВКР возникает на молекулярных валентных ОН-колебаниях в частотном диапазоне 3200–3500 см<sup>-1</sup>. При этом независимо от превышения уровня накачки над пороговым значением имеет место только процесс «ВКР–вперед». Тот факт, что в наших условиях возбуждения ВКР одиночным пикосекундным импульсом длительностью  $\Delta t \approx 15$  пс ВКР в воде реализуется только в виде этого процесса, означает, что само формирование ВКР имеет нестационарный характер, когда  $v\Delta t \leq l$  ( $l$  – длина перетяжки в каустике линзы,  $v$  – ско-

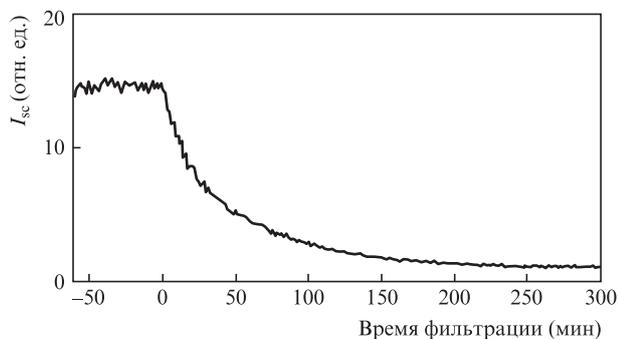


Рис.3. Интенсивность света, рассеянного в подвергнутой трековой мембранной микрокапиллярной фильтрации воде, в зависимости от времени фильтрации ( $T \geq 0$ ). Начальный уровень интенсивности ( $T \leq 0$ ) соответствует воде, долгое время находящейся в контакте с атмосферой.

рость света в воде). На рис.4 показана картина излучения ВКР в дальней зоне, снятая в фокусе линзы. Видно, что расходимость этого излучения не превышает 35 мрад.

Первые эксперименты по исследованию спектров ВКР на пороге его возникновения были выполнены с водой, находящейся в контакте с атмосферой. На рис.5 представлены характерные спектры ВКР в такой воде. Каждый из них регистрировался при возбуждении ВКР одиночным УКИ. Видно, что спектр ВКР в каждом случае представляет собой одиночные линии, частоты которых изменяются от импульса к импульсу, а диапазон частот возникающего ВКР излучения лежит в пределах контура спектра спонтанного КР света на валентных ОН-колебаниях молекул воды ( $\nu = 3000 - 3700$  см<sup>-1</sup>).

Спектр КР света, регистрируемый в области валентных ОН-колебаний молекул воды, обычно представляет собой набор усредненных по времени и по ансамблю контуров отдельных структурных комплексов молекул типа

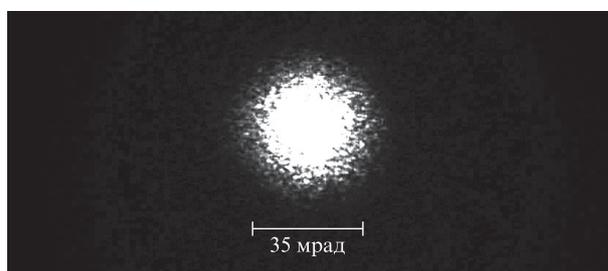


Рис.4. Картина излучения ВКР в воде, снятая в дальней зоне на пороге возникновения ВКР под действием пикосекундного импульса длительностью 15 пс.

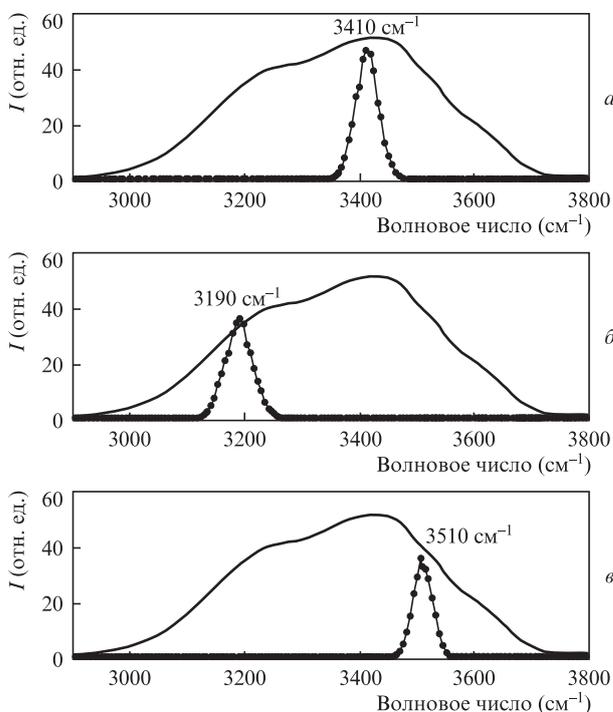


Рис.5. Спектры ВКР, полученные при его возбуждении одиночными пикосекундными импульсами в воде, находящейся в контакте с атмосферой. Точки – сигналы с приемных элементов многоканальной регистрирующей матрицы со спектральным шагом ~6 см<sup>-1</sup>/канал (погрешность измерения менее 10% от величины измеряемого сигнала), сплошные кривые – контуры спонтанного комбинационного рассеяния в области валентных ОН-колебаний (по данным работы [6]).

гексагонального льда Ih, тетрамерных и малоразмерных объектов (типа димеров, тримеров и т. п.), а также мономеров воды. Такое неоднородное уширение линии КР света отражает распределение колебательных частот самих молекулярных комплексов и неоднородность их локального окружения. Вместе с тем динамика структурных изменений, происходящих, главным образом, при перестройке водородной связи между молекулами воды, приводит к изменению мгновенного распределения колебательных частот, что характерно для динамического неоднородного уширения. И поскольку такие флуктуации происходят в пикосекундном временном диапазоне, их регистрация возможна при наблюдении спектров ВКР, возбуждаемых одиночными пикосекундными импульсами. В нашем случае ВКР света в воде формируется за время  $\Delta t = 15$  пс ( $\lambda = 532$  нм). Как следует из рис.5, спектры ВКР в воде, находящейся в контакте с атмосферой, при возбуждении одиночными пикосекундными импульсами возникают на различных частотах.

На рис.6,*a* приведена гистограмма частот линий в спектрах ВКР в воде, контактирующей с атмосферой. Эта гистограмма характеризует вероятность возникновения ВКР на различных частотах за серию вспышек. Интервал выборки частот и статистического усреднения составлял  $20 \text{ см}^{-1}$ . Как следует из рис.6,*a*, наибольшей вероятностью возникновения обладает излучение ВКР с частотой  $\nu \approx 3400 \text{ см}^{-1}$  в области максимума спектра спонтанного КР. Вместе с тем обращает на себя внимание

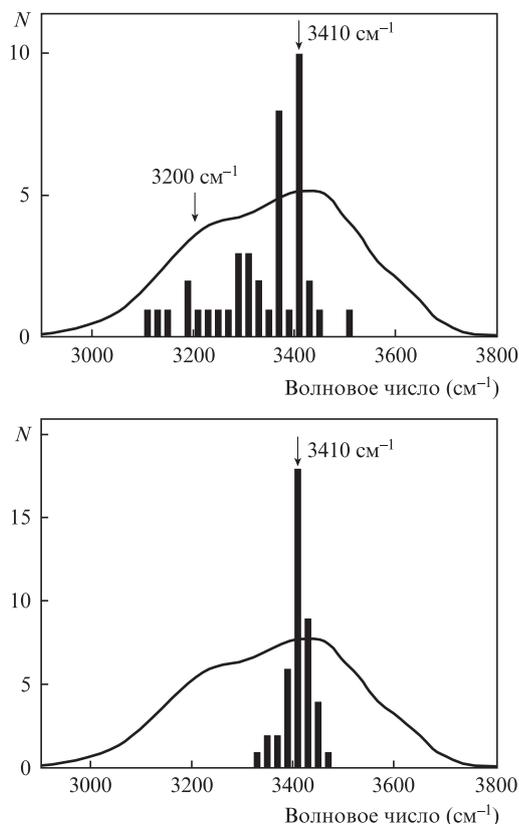


Рис.6. Гистограммы числа реализаций  $N$  частот линий в спектрах ВКР в воде, находящейся в контакте с атмосферой (*a*), и в воде, подвергнутой трековой мембранной микрофильтрации (*б*). Каждый спектр получен при возбуждении ВКР одиночным пикосекундным импульсом излучения с  $\lambda = 532$  нм. Сплошные кривые – контуры спонтанного КР в области валентных ОН-колебаний (по данным работы [6]).

возникновение ВКР вблизи области частот  $\nu \approx 3200 \text{ см}^{-1}$ , характерной для льдоподобных гексамеров. В соответствии с нашей гипотезой образование этих структур связано с наличием в воде бабстонов и бабстонных кластеров. Значительного уменьшения этих объектов оказалось возможным достичь в результате применения методики микрокапиллярной фильтрации (см. рис.3). Принцип такой фильтрации состоит в медленном прохождении воды через большое число микрокапилляров. Полученная таким образом вода плавно протекала через кювету К, и дальнейшие исследования ВКР проводились на такой фильтрованной (капиллярной) воде.

Соответствующая гистограмма частот линий в спектрах ВКР в фильтрованной воде показана на рис.6,*б*. Как и в случае воды, находящейся в контакте с атмосферой, спектр ВКР воды, подвергнутой микрокапиллярной фильтрации, на пороге возникновения ВКР представлял собой одиночную линию. Максимальная вероятность возникновения ВКР по-прежнему приходилась на область частот вблизи  $\nu \approx 3400 \text{ см}^{-1}$ . Однако излучения ВКР на частотах  $\nu \approx 3200 \text{ см}^{-1}$  зарегистрировано не было. Это обстоятельство, а также значительное уменьшение интенсивности рассеянного света при микрофильтрации воды (см. рис.3) подтверждает наше предположение о связи гексамерной структуры воды, характерной для льда, с присутствием в ней бабстонов и бабстонных кластеров. Поэтому микрокапиллярная фильтрация воды и, как следствие, уменьшение концентрации ее гексагонального структурного элемента должны приводить к деформации контура спектра КР света. В этом случае следует ожидать уменьшения интенсивности низкочастотного крыла линии ( $\nu \approx 3200 \text{ см}^{-1}$ ) спонтанного КР света и, следовательно, возрастания интенсивности ее высокочастотного крыла ( $\nu \approx 3400\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$ ). Такая деформация спектра КР в воде должна приводить к увеличению коэффициента усиления ВКР на частотах, соответствующих колебаниям малоразмерных комплексов, а значит, к снижению порога возникновения ВКР на этих частотах.

Для проверки данного утверждения были определены пороговые энергии возникновения ВКР в воде разного состава (рис.7). Как и следовало ожидать, энергия, при которой ВКР возникает в воде, подвергнутой микрокапиллярной фильтрации, оказалась практически в два раза ниже, чем в случае контакта воды с атмосферой. Полученный результат показал, что переформатирование молекулярной структуры воды позволяет получить воду с низким порогом возникновения ВКР.

В дополнение к результатам, полученным при исследовании капиллярной воды, особый интерес представляло исследование такой воды на предмет оптического пробоя в поле УКИ на основной частоте YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазера ( $\lambda = 1064$  нм). Для этого на исследуемую кювету К с водой (см. рис.1) через фокусирующую линзу Л1 после удаления фильтра Ф1 направлялся одиночный импульс длительностью 20 пс только на основной длине волны ( $\lambda = 1064$  нм) YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазера. Сигнал  $S$  рассеянного в кювете излучения регистрировался под углом  $90^\circ$  к падающему пучку с помощью фотоприемника ФП. На рис.8 приведены зависимости сигнала рассеянного излучения от энергии падающего пикосекундного импульса для воды, длительное время контактирующей с атмосферой, и для воды, находящейся в процессе микрокапиллярной фильтрации. Об оптическом пробое воды свидетельствовало резкое возрастание сигнала рассеянного излучения из фокальной

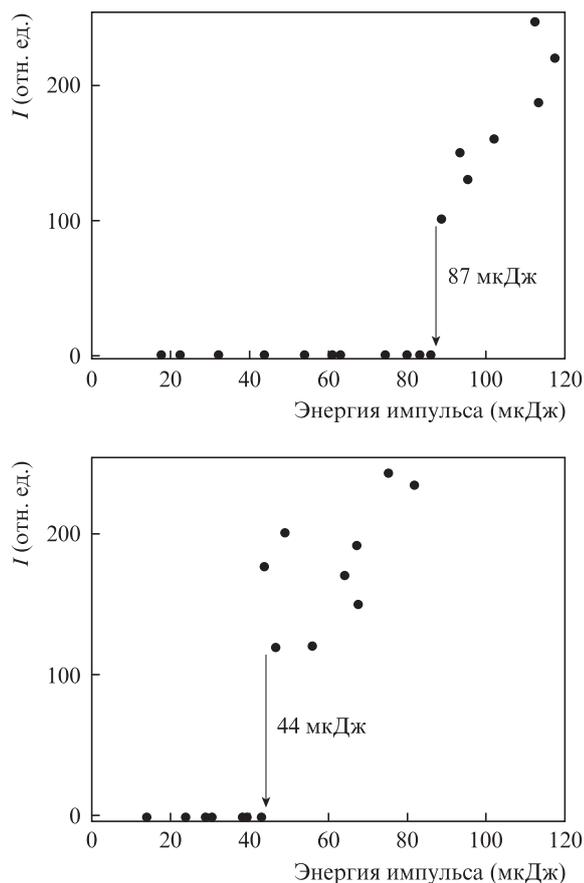


Рис.7. Зависимости от энергии возбуждающего пикосекундного лазерного импульса интенсивности излучения ВКР, возникающего только в режиме «ВКР-вперед» в воде, находящейся в контакте с атмосферой (а), и в воде, подвергнутой трековой мембранной микрофильтрации (б). Пороговые значения энергии возникновения сигнала ВКР отмечены стрелками.

области перетяжки лазерного излучения. Из рис.8 видно, что для капиллярной воды пороговая энергия пробоя  $E_{th} = 0.5$  мДж, что существенно больше, чем для воды, находящейся в контакте с атмосферой ( $E_{th} = 0.05$  мДж). Отсюда следует, что капиллярная вода обладает большей оптической прочностью, а в сочетании с более низким порогом возникновения ВКР она становится перспективным объектом исследования нелинейной оптики жидкости в сильных световых полях.

Таким образом, в настоящей работе показано, что метод исследования ВКР света в поле одиночного пикосекундного импульса позволяет выйти на микроскопическое описание структуры воды. В ходе исследования спектров ВКР были выявлены структурные особенности воды, находящейся в контакте с атмосферой, и воды, подвергнутой микрокапиллярной фильтрации. Выполненные эксперименты показали связь гексагональной структуры, характерной для льда и наблюдаемой в воде, с присутствием в ней бабстонов и бабстонных кластеров.

1. Huang C., Wikfeldt K.T., Tokushima T., Nordlund D., Harada Y., et al. *Proc. Natl. Sci. USA*, **106** (36), 15214 (2009).
2. Nilsson A., Pettersson L.G.M. *Chem. Phys.*, **389**, 1 (2011).

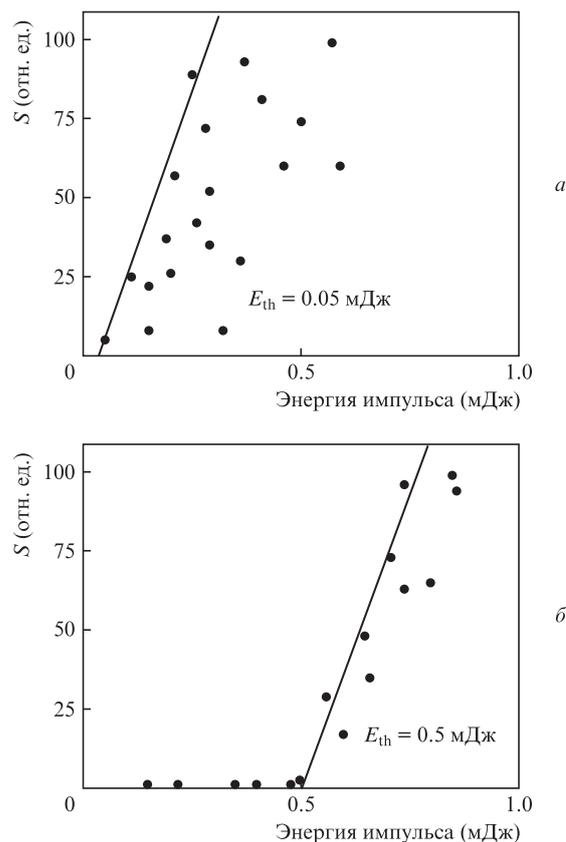


Рис.8. Зависимости сигнала рассеяния от энергии возбуждающего пикосекундного импульса излучения на длине волны  $\lambda = 1064$  нм в воде, длительное время контактирующей с атмосферой (а), и в воде, находящейся в процессе микрокапиллярной фильтрации (б).

3. Першин С.М., Бункин А.Ф., Лукьянченко В.А. *Квантовая электроника*, **40**, 1146 (2010) [*Quantum Electron.*, **40**, 1146 (2010)].
4. Wei Xing, Miranda Paulo B., Shen Y.R. *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 1554 (2001).
5. Goh M.C., Hicks J.M., Kemnitz K., Pinto G.R., Bhattacharyya K., Eisenthal K.B., Heinz T.F. *J. Phys. Chem.*, **92**, 5074 (1988).
6. Walrafen G.E. *J. Chem. Phys.*, **47**, 114 (1967).
7. Colles M.J., Walrafen G.E., Wecht K.W. *Chem. Phys. Lett.*, **4**, 621 (1970).
8. Rahn O., Maier M., Kaiser W. *Opt. Commun.*, **1**, 109 (1969).
9. Bespalov V.I., Kerevkin Yu.K., Pasmanik G.A. *Opt. Spectrosc.*, **38**, 643 (1975).
10. Sceats M., Rice S.A., Butler J.E. *J. Chem. Phys.*, **63**, 5390 (1975).
11. Montrose C.J., Bucaro J.A., Marshall-Coakley J., Litovitz T.A. *J. Chem. Phys.*, **60**, 5025 (1974).
12. Hindman J.C., Zielen A.J., Svirnickas A., Wood M. *J. Chem. Phys.*, **54**, 621 (1971).
13. Бункин Н.Ф., Бункин Ф.В. *ЖЭТФ*, **74**, 271 (1992).
14. Бабенко В.А., Бункин Н.Ф., Суязов Н.В., Сычев А.А. *Квантовая электроника*, **37** (9), 804 (2007) [*Quantum Electron.*, **37** (9), 804 (2007)].
15. Yurchenko S.O., Shkirin A.V., Ninham B.W., Sychev A.A., Babenko V.A., Penkov N.V., Kryuchkov N.P., Bunkin N.F. *Langmuir*, **32**, 11245 (2016).
16. Bunkin N.F., Shkirin A.V., Suyazov N.V., Babenko V.A., Sychev A.A., Penkov N.V., Belosludtsev K.N., Gudkov S.V. *J. Phys. Chem. B*, **120**, 1291 (2016).
17. Kelsall G.H., Tang S., Yurdakul S., Smith A., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92**, 3887 (1996).
18. Babenko V.A., Sychev A.A. *J. Rus. Laser Res.*, **20**, 478 (1999).