

Роль растворенного газа при оптическом пробое воды

Н.Ф.Бункин, С.И.Бакум

Экспериментально показано, что для импульсов наносекундного диапазона оптический пробой в воде инициируется растворенным в ней газом в результате образования бабстонных кластеров, играющих роль гетерогенных затравок пробоя. С помощью предложенной в работе методики получена полностью дегазированная вода, оптически прочная к затравочному механизму пробоя как вдали, так и вблизи точки кипения. Установлен факт существования в воде долгоживущих гидратов растворенного газа и открыт неизвестный ранее эффект очистки воды от таких гидратных ловушек путем «промывки» ее гелием.

Ключевые слова: оптический пробой, взаимодействие излучения с веществом, механизм оптического пробоя.

1. Введение. Механизмы оптического пробоя

Во многих экспериментальных работах отмечалось, что оптический пробой в жидкостях (во всяком случае, при наносекундных длительностях лазерных импульсов) имеет спорадический характер: он появляется не при каждом лазерном выстреле. Кроме того, пробой происходит не только в фокусе линзы, но может возникать как до перетяжки, так и после нее. При использовании длиннофокусных линз пробой приобретает так называемый множественный характер: каждая вспышка состоит из отдельных микровспышек (рис.1). Установлено, что порог пробоя возрастает после тщательной очистки жидкости. Спектр вспышки оптического пробоя является сплошным (не имеет характеристических линий), что свойственно тепловому излучению. Исходя из этих данных, было высказано предположение, что затравками пробоя служат поглощающие твердые микропримеси (см., напр., обзор [1]). Порог пробоя также очень слабо зависит от длины волны лазерного излучения. Отсюда был сделан вывод о том, что затравками пробоя служат частицы, поглощающие свет в очень широком диапазоне; такими частицами могут быть, в частности, частицы сажи [2]. Однако эта модель не свободна от противоречий. А именно, во многих экспериментах даже при очень глубокой очистке (например, с использованием технологии Milli-robe, позволяющей удалить из жидкости частицы размером не менее 100 нм) пробой все равно происходил. Кроме того, наличие поглощающих микрочастиц в фокусе линзы должно приводить к нагреву каустики и эффективной тепловой дефокусировке, т.е. условия для реализации пробоя должны ухудшаться по мере «засорения» жидкости поглощающей примесью. Так, в наших



Рис.1. Картина множественного пробоя воды, полученная с помощью оптического микроскопа, при длительности импульса 50 нс.

экспериментах, описанных в работе [3], было установлено, что при неизменных условиях фокусировки и характеристиках лазерного импульса пробой прекращается при постепенном добавлении в воду, предварительно очищенную на установке Milli-robe, микронных частиц активированного угля. В той же работе была найдена зависимость порога пробоя от высоты кюветы, показано, что пробой имеет затравочную природу и плотность таких затравок убывает с ростом глубины слоя жидкости.

Альтернативный механизм пробоя в жидкости основан на гипотезе о том, что возникновение пробоя в жидкости аналогично (с некоторыми оговорками) возникновению его в аморфных полупроводниках. В рамках данного механизма электронная лавина развивается внутри жидкости безотносительно к наличию в ней затравок. Основанная на этих представлениях модель пробоя жидкости получила достаточно широкое развитие (см. обзор [4] и цитированную в нем литературу). Обзор [4] целиком посвящен оптическому пробоя в воде, при этом считалось, что вода – это полупроводник с шириной запрещенной зоны 6.5 эВ. Такое значение энергетической щели взято из экспериментальных работ [5, 6], в которых вода рассматривается именно как аморфный полупроводник.

Н.Ф.Бункин. Научный центр волновых исследований при Институте общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: nbunkin@kapella.gpi.ru
С.И.Бакум. Институт общей и неорганической химии РАН, Россия, 117907 Москва, Ленинский просп., 31

Очевидно, что для такой энергетической щели и длин волн оптического диапазона электронная лавина может возникнуть только вследствие многофотонной ионизации. При этом авторы [4], ссылаясь на известную работу [7], полагают, что теоретические результаты, полученные для многофотонной ионизации полупроводников, применимы и к жидкой воде. На наш взгляд, указанная модель оптического пробоя жидкости также не свободна от недостатков, поскольку при выводе динамического уравнения для плотности электронов не учитываются потери, связанные с прилипанием электронов к соседним молекулам и с рекомбинацией между электроном и положительным ионом. Единственным механизмом потерь электронной плотности в этом случае является диффузионный выход электронов из каустики.

Таким образом, данный подход справедлив, если пробой происходит при временах, меньших времени жизни гидратированного электрона τ , которое крайне мало: оно лежит в пределах 1–1.5 пс (см., напр., монографию [8] и цитированную в ней литературу). Столь малое время жизни гидратированного электрона связано, очевидно, с захватом этого электрона окружающими молекулами воды. Иными словами, для применения теоретической модели пробоя, изложенной в [4], необходимо, чтобы электроны успевали набрать достаточную энергию еще до того, как они будут захвачены окружающими молекулами воды. Для этого требуется, чтобы длительность импульса τ_p была меньше τ , т. е. электрон должен успеть набрать достаточную энергию не только для «отрыва» от молекулы воды, но и для ионизации других молекул воды, а также для возникновения электронной лавины. Если не выполнено условие $\tau_p < \tau$, то при выводе динамического уравнения для плотности электронов, возникающих в результате многофотонной ионизации, необходимо учитывать потери, связанные с электрон-дипольным и электрон-ионным взаимодействиями.

Отметим, что в обзоре [4] приведены данные различных экспериментов, в которых длительности импульсов варьируются в диапазоне 30 нс – 100 фс, а интенсивности, соответствующие порогу пробоя, – в диапазоне 10^9 – 10^{12} Вт/см². Скорее всего, данный подход действительно можно использовать для импульсов фемтосекундной длительности при интенсивностях 10^{12} Вт/см². Однако остаются сомнения в том, что указанная модель справедлива для всех экспериментов, описанных в [4] (особенно это касается импульсов наносекундной длительности, имеющих интенсивность порядка 10^9 Вт/см²).

Мы не собираемся здесь вступать в полемику с авторами обзора [4], хотя приведенные в нем результаты экспериментов принципиально отличаются от результатов наших работ (см. ниже). Мы полагаем, что эксперименты, выполненные нами и описанные в [4], относятся к различным режимам пробоя. Например, в работе [4] нигде не упоминается о возможности множественного характера пробоя, в то время как в наших экспериментах такой пробой наблюдался всегда (рис. 1). Кроме того, и в наших работах, и в [4] отмечается возможность спорадического режима пробоя, но при этом есть существенные различия. В [4] спорадический режим возникает только при внесении в исходно чистую жидкость примесей, которые, находясь в фокальной области, легко ионизируются и «оставляют» затравочные электроны, т. е. в этом случае не требуется многофотонной ионизации молекул самой жидкости, а в наших экспериментах спорадический ре-

жим возникает в глубоко очищенной жидкости, из которой изначально были удалены все внешние примеси (подробнее об этом см. ниже).

Наконец, в [4] плазменная область при пробое занимает весь объем каустики (как при пробое газов). При этом происходит полная экранировка лазерного излучения, т. е. плазма пробоя полностью поглощает излучение и за областью пробоя излучение отсутствует. Отметим, что последний аспект особенно важен для авторов [4], поскольку их обзор посвящен применению лазерного излучения в офтальмологии, где очень важна именно локальность лазерного воздействия (нужно гарантировать, что излучение полностью поглотится плазмой пробоя и никогда не достигнет глазного дна). В то же время мы в своих экспериментах никогда не получали полной экранировки излучения плазмой пробоя: по нашим оценкам, только примерно 5% энергии лазерного импульса поглощается при пробое.

Приведенный здесь обзор литературы, разумеется, не претендует на полноту, да мы и не ставили перед собой такой цели. Стоит все же сказать о том, что с появлением лазеров с импульсами ультракороткой длительности возникла возможность наблюдения новых эффектов при оптическом пробое. В этой связи хотелось бы упомянуть статью [9], где описан эксперимент по возбуждению оптического пробоя в воде при фокусировке импульсов фемтосекундной длительности, сопровождающегося филаментацией пучка, причем порог пробоя существенно зависит от условий самофокусировки.

Цель настоящей работы – уточнение механизма оптического пробоя глубоко очищенной воды лазерными импульсами наносекундного диапазона с учетом специфических для таких импульсов проявлений пробоя: спорадичности, множественного характера и отсутствия полной экранировки излучения плазмой пробоя. Очевидно, что такой механизм не может быть обусловлен наличием в жидкости твердых микропримесей (они были предварительно удалены). Кроме того, по причинам, изложенным выше, мы не связываем механизм пробоя с электронной лавиной в самой жидкости. Однако мы полагаем, что электронная лавина возможна в наполненной газом полости в жидкости. Внутри такой полости пробой происходит по сценарию, характерному для пробоя газов (см. монографию [10]). Свободный электрон в газе раскачивается электрическим полем оптической волны, совершая колебания вдоль вектора напряженности электрического поля и приобретая энергию $E = \hbar\omega/2$ (рассматривается однофотонное возбуждение электрона). Если при этом электрон не испытывает столкновений, то данная энергия максимальна. Если же электрон сталкивается с другими частицами, то каждое столкновение меняет направление движения электрона относительно вектора напряженности электрического поля и электрон вновь раскачивается волной. Таким образом, испытывая соударения, электрон эффективно разогревается, достигая в конце концов энергии ионизации, в результате чего рождается электронная лавина.

Возвращаясь к задаче о пробое в воде наносекундными лазерными импульсами, следует отметить, что порог пробоя газа при атмосферном давлении на 1–2 порядка выше порога пробоя воды. Кроме того, спектр вспышки пробоя в газе является дискретным и содержит характеристические линии атомов данного газа, в то время как в жидкости он сплошной. Следовательно, простое

переложение теории пробоя газов [10] на жидкие среды было бы ошибкой.

Для объяснения указанных выше специфических особенностей пробоя в жидкости нами было введено понятие «бабстон» [11–13]. Бабстон (bubble, stabilized by ions) есть стабильный газовый пузырек в жидкости, имеющей ионную проводимость и находящейся в равновесии с внешней газовой средой. По нашим оценкам, радиус бабстона в воде равен 14 нм. Поскольку бабстон сдвигается силами поверхностного натяжения, необходимо, чтобы существовал какой-то компенсирующий эти силы механизм, благодаря которому бабстон находился бы в механическом и диффузионном (по отношению к газу, растворенному в жидкости) равновесии.

Таким механизмом является адсорбция (селективная) ионов одного знака на поверхности жидкость–газ, обеспечивающая устойчивое механическое равновесие между давлением поверхностного натяжения и отрицательным (растягивающим) пондеромоторным давлением, обусловленным кулоновским расталкиванием адсорбированных ионов, т. е. пузырек действительно стабилизирован ионами. Показано, что при механической устойчивости возникает и диффузионное равновесие между растворенным газом и свободным газом внутри бабстона (равенство химических потенциалов).

Наличие бабстонов в глубоко очищенной воде подтверждается в экспериментах по малоугловому рассеянию медленных нейтронов [14], а также лазерной [15, 16] и акустической [17] кавитации. В [13] показано, что бабстоны способны к коагуляции с образованием бабстонных кластеров; размер бабстонного кластера в соответствии с нашими оценками, подтвержденными в экспериментах, равен 1–1.5 мкм. Такие кластеры можно наблюдать по малоугловому рассеянию лазерного излучения [18–20]. Разработана теоретическая модель, описывающая взаимодействие оптического излучения с бабстонным кластером [21], которая была впоследствии подтверждена в ряде экспериментальных работ [22–24].

Итак, предположим, что внутри каждого бабстона – частицы бабстонного кластера – содержится первичный электрон (проблема первичного электрона существует всегда, вне контекста данной задачи, поэтому мы не обсуждаем причину его возникновения). Электрон раскачивается оптической волной подобно тому, как это происходит в газовой фазе. Однако теперь следует иметь в виду, что длина свободного пробега электрона в газе при атмосферном давлении составляет ~ 1 мкм, в то время как радиус бабстона равен 10–20 нм. Следовательно, электрон разогревается в результате столкновений не с газовыми молекулами, а со стенками бабстона, причем этот разогрев происходит быстрее, чем в газе. Таким образом, в рамках гипотезы о бабстонных кластерах как затравках оптического пробоя различие порогов пробоя газов и жидкостей находит свое объяснение.

В модели, рассмотренной в [21], считается, что столкновение электрона с жидкой стенкой является упругим. При этом, однако, учитывается убыль электронов вследствие их прилипания к жидкой стенке, что и обуславливает наличие порога пробоя. При достижении электронной энергии поверхностной ионизации жидкости (отметим, что в случае воды нами был взят потенциал 6 эВ, т. е. примерно то же значение, что и в обзоре [4]) с жидких стенок бабстона начинается электронная лавина. При этом в каждом отдельном бабстоне резко возрастают

электронная температура (которая «отрывается» от температуры окружающей жидкости) и электронное давление. В данном режиме стенки между отдельными бабстономы испаряются и образуется макроскопический парогазовый пузырек размером ~ 1 мкм. Это явление было названо нами вынужденной оптической коалесценцией; впоследствии его обнаружили экспериментально в работе [25].

Для импульсов наносекундной длительности вынужденная оптическая коалесценция наступает еще на фронте импульса, поэтому к моменту ее завершения импульс продолжается и электроны раскачиваются оптической волной уже внутри макроскопического пузырька, заполненного тяжелыми частицами – молекулами жидкости («осколками» жидких стенок бабстонного кластера). При этом электроны сталкиваются с такими частицами, но теперь столкновения не являются упругими: электроны отдают свой импульс частицам и замедляются («остывают»), испуская кванты тормозного излучения. Следовательно, в рамках данного подхода удастся объяснить непрерывный спектр вспышки оптического пробоя в жидкости. Вспышка пробоя сопровождается звуковым хлопком и появлением макроскопического пузырька, который совершает 1–2 пульсации и схлопывается. Таким образом, в рамках подхода, изложенного в [21], наиболее характерные признаки оптического пробоя находят свое естественное объяснение.

Наконец, в этой модели подтверждается возможность спорадического и множественного характера оптического пробоя. А именно, для данного размера бабстона и данной длины волны рассчитывается пороговая интенсивность излучения I_{th} , при которой становится возможным достижение электроном энергии поверхностной ионизации стенок бабстона и появление электронной лавины внутри отдельного бабстона. Далее вводится понятие пробойного объема V – объема, состоящего из двух направленных друг на друга световых конусов с каустикой между ними; интенсивность излучения внутри этого объема не меньше I_{th} . Очевидно, что объем V определяется энергией импульса и условиями фокусировки, т. е. его можно рассчитать, исходя из заданных параметров лазерного пучка. Следовательно, если кластер в момент лазерного выстрела окажется на оси пучка внутри такого объема, то пробой произойдет (см. рис.1 и 2). Из рис.2 видно, что пробой возникает не обязательно в каустике, т. е. падающее излучение плазмой пробоя не экранируется.

Вероятность для кластера оказаться внутри такого объема определяется объемной плотностью кластеров и самим объемом V ; эта вероятность находится согласно распределению Пуассона $W = [1 - \exp(-nV)]$, где n – средняя плотность кластеров. Так возникает спорадический режим пробоя, который проявляется в том, что при определенных неизменных параметрах импульсного лазерного излучения (энергии импульса, его длительности, ширины и расходимости пучка) и условиях фокусировки



Рис.2. Схема возбуждения оптического пробоя внутри пробойного объема V .

пробой в последовательности лазерных импульсов происходит лишь с некоторой вероятностью $W = N_1/N_0$, где N_1 – число вспышек пробоя при общем числе N_0 лазерных импульсов, сфокусированных в жидкости. При $nV \ll 1$ вероятность $W \approx nV \approx N_1/N_0$ и, следовательно, измеряемая в эксперименте вероятность (N_1/N_0) позволяет определить плотность $n = (N_1/N_0)V^{-1}$ при малой плотности кластеров (или при малом пробойном объеме V).

Как следует из вышеизложенного, по измерениям вероятности пробоя можно судить о плотности бабстонных кластеров n ; изменяя какой-либо параметр жидкости (внешнее давление, температуру, концентрацию электролита, рН), можно восстанавливать зависимость от него плотности бабстонных кластеров [25]. Поэтому в наших измерениях особую роль играет именно вероятность, а не порог пробоя. Очевидно, что с уменьшением энергии импульса уменьшается и объем V ; при фиксированной плотности кластеров это ведет к уменьшению вероятности пробоя и в конце концов к его исчезновению.

Связь рассматриваемого оптического пробоя с растворенным газом состоит в том, что плотность бабстонов и их кластеров определяется плотностью n_g^s растворенного в жидкости газа, молекулы которого, а точнее их сольваты (в случае воды – гидраты) играют роль локальных неоднородностей в жидкой среде. Именно на таких сольватных неоднородностях с радиусами $A \sim \delta_{\text{лиq}} + \delta_g$ (где $\delta_{\text{лиq}}$ и δ_g – радиусы молекул жидкости и растворенного газа соответственно) и плотностью n_g^s в процессе их взаимодействия с совершающими тепловое (броуновское) движение растворенными ионами может происходить спонтанное образование газовых полостей – бабстонных зародышей.

Скорость удельной (на единицу объема) генерации таких зародышей

$$\frac{\delta n_b}{\delta t} \sim d_{\text{eff}} D_i n_i n_g^s \exp\left(-\frac{\Delta\varphi}{kT}\right), \quad (1)$$

где n_b – плотность бабстонов; n_i – плотность растворенных ионов; D_i – коэффициент диффузии ионов; $\Delta\varphi$ – минимальное приращение термодинамического потенциала раствора, происходящее при образовании одной газовой полости радиусом r_0 ; d_{eff} – коэффициент, имеющий размерность длины и отражающий существенную зависимость скорости генерации от радиусов ионов и сольватных неоднородностей A , а также от их структуры. Именно этот масштаб d_{eff} следует считать эффективным размером неоднородностей.

Расчет показывает, что для воды при давлении $p < 10^3$ атм радиус зародышей $r_0 \approx 3 \text{ \AA}$, а соответствующее приращение $\Delta\varphi \approx 1 \text{ эВ}$. После возникновения зародыши растут и переходят в стабильное состояние – бабстоны с радиусом $R \approx 10 - 20 \text{ нм}$ – в процессах диффузии на их поверхность способных к адсорбции ионов и наполнения расширяющегося объема растворенным газом. При удельном сопротивлении воды $10 \text{ МОм}\cdot\text{см}$ (см. ниже) всегда присутствующие в ней ионы Na^+ и Cl^- имеют плотность $n_i \approx 2 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Вместе с ростом плотности растворенного газа n_g^s растут плотности бабстонов и их кластеров. Таким образом, путем изменения концентрации растворенного газа можно регулировать оптическую прочность жидкости, а дегазация жидкости ($n_g^s \rightarrow 0$) позволяет полностью исключить затравочный механизм ее пробоя. В настоящей работе приводятся результаты из-

мерения вероятности пробоя W чистой воды по мере ее дегазации.

2. Эксперимент

2.1. Экспериментальная установка

Кювета с исследуемой жидкостью размещалась на оптической скамье и обстреливалась лазерными импульсами. Схема установки приведена на рис.3. Излучение одномодового импульсно-периодического $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -лазера 1 (длина волны 1.06 мкм , длительность импульса на полувывоте 50 нс , частота следования импульсов 2 Гц) заводилось с помощью телескопа и системы линз в кювету с жидкостью 2, где возбуждался оптический пробой. Энергия импульса E_L изменялась в пределах $10 - 15 \text{ мДж}$. Пробой возникал на глубине 5 мм от поверхности жидкости. Линза, фокусирующая излучение в кювету, имела фокусное расстояние 7.5 см , диаметр светового пятна на ней составлял 0.5 см . Таким образом, интенсивности излучения в нашем эксперименте варьировались в диапазоне $0.6 - 0.8 \times 10^9 \text{ Вт/см}^2$.

Излучение импульсного лазера инициировало оптический пробой, сопровождающийся яркой вспышкой и появлением макроскопического кавитационного пузырька. При этом методика фиксации и исследования динамики кавитационного процесса достаточно хорошо разработана (см., напр., [26] и цитированную там литературу), поэтому вероятность оптического пробоя можно легко определить посредством измерения вероятности появления такого пузырька. Данная методика основана на рефракции пробного пучка непрерывного лазера в поле звуковой волны, возникающей первый раз при оптическом пробое и второй раз при схлопывании кавитацион-

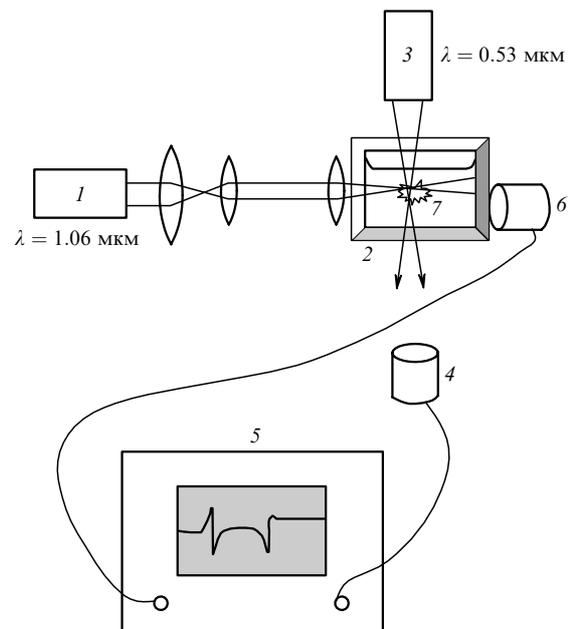


Рис.3. Схема регистрации рассеянного оптического излучения и акустического сигнала:

1 – одномодовый импульсно-периодический $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -лазер; 2 – кювета с жидкостью; 3 – одномодовый $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -лазер с преобразователем частоты во вторую гармонику; 4 – дифференциальный фотоприемник; 5 – цифровой осциллограф; 6 – пьезодатчик; 7 – вспышка.

ного пузырька. Для этого область пробоя просвечивалась сфокусированным зондирующим излучением второй гармоники одноимодового непрерывного Nd³⁺:YAG-лазера 3 (длина волны 0.53 мкм, мощность 40 мВт) перпендикулярно пучку излучения первой гармоники. При этом диаметр пучка в фокусе не превышал 50 мкм. Отметим, что взаимное расположение перетяжки зондирующего пучка и вспышки оптического пробоя 7 было не критичным: можно было перемещать зондирующий пучок в пределах 5 мм выше или ниже области вспышки.

Звук, возникающий при пробое и последующем схлопывании кавитационного пузырька, модулирует показатель преломления воды, что и приводит к отклонению пробного пучка от его исходного направления. Это отклонение измерялось дифференциальным датчиком 4, состоящим из двух фотодиодов и чувствительным к отклонениям пробного пучка. Далее сигнал с датчика 4 поступал на вход одного из каналов цифрового запоминающего осциллографа Tektronix TDS-540 5. К самой кювете прижимался акустический пьезодатчик 6 на основе текстурированной пьезоэлектрической пленки, описанной в работе [27]. Толщина этой пленки составляла 20 мкм, ее резонансная частота – 22 МГц. Сигнал с этого датчика поступал на вход другого канала осциллографа. Таким образом, мы имели возможность наблюдать для одного лазерного импульса одновременно и сигнал рассеяния зондирующего оптического излучения, и звуковой сигнал. Осциллограф запускался тем же импульсом, которым открывался электрооптический затвор импульсного лазера, т. е. синхронно с лазерным импульсом. Осциллограф через GPIB-плату был сопряжен с компьютером для накопления и численной обработки экспериментальных данных. Массив этих данных составляли сигналы с датчиков 4 и 6.

Сигналы на экране осциллографа, полученные с дифференциального датчика фотодиодов (оптический канал регистрации) и с акустического датчика (акустический канал регистрации), приведены на рис.4. Видно, что в обоих случаях сигнал состоит из двух четко выраженных импульсов. Первый импульс связан с оптическим пробоем, генерацией ударной волны и появлением кавитационного пузырька. Фронт ударной волны отклоняет пучок зондирующего непрерывного лазера, в результате чего появляется сигнал на дифференциальном датчике фотодиодов; та же ударная волна возбуждает и акустический датчик. Как известно, кавитационный пузырек при оптическом пробое начинает расти, достигает максимального размера и затем схлопывается. При схлопывании вновь возникает ударная волна, появление которой, как и ранее, фиксируется двумя датчиками. Видно, что в обоих каналах регистрации временной интервал между импульсами одинаков, что подтверждает правомочность метода параллельной регистрации оптического пробоя по отклонению зондирующего пучка и по звуковому импульсу.

Обработка массива данных происходила следующим образом. Обязательным условием было появление в обоих каналах регистрации двух импульсов достаточно большой амплитуды, причем эти импульсы должны быть разделены одинаковым временным интервалом. Такая методика позволяет однозначно фиксировать возникновение пробоя. На основании этих данных определялась вероятность пробоя в серии выстрелов с частотой 2 Гц в течение одной минуты.

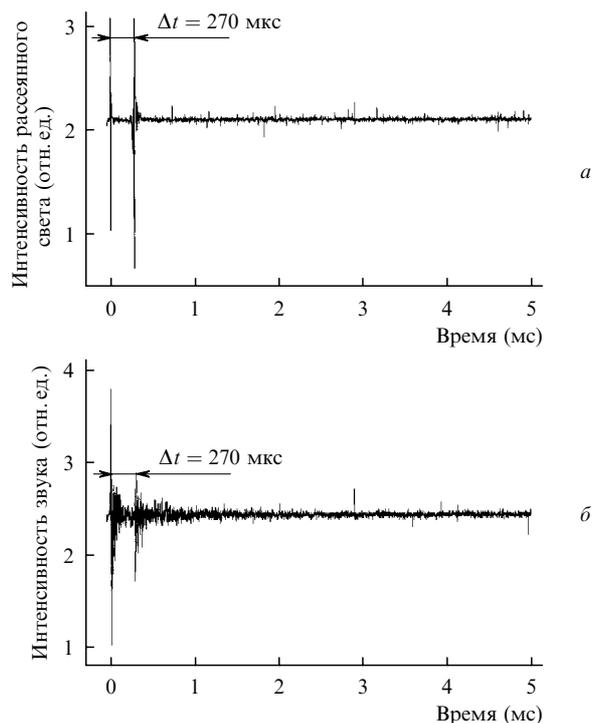


Рис.4. Осциллограммы оптического (а) и акустического (б) сигналов.

2.2. Подготовка образцов

Вода, изначально подвергнутая тщательной очистке в колонке с ионообменной смолой (удельное сопротивление достигало 10 МОм·см), заливалась в цилиндрическую кювету из пирекса диаметром 40 мм, снабженную вакуумным клапаном. При создании кюветы особое внимание уделялось исключению возможных источников загрязнений, для чего торцевые стенки кюветы, через которые вводилось и выводилось излучение, приваривались, а шток вакуумного клапана был выполнен из тефлона. Конструкция кюветы позволяла измерять сопротивление и температуру жидкости с помощью электродов из черной платины, расположенных в тефлоновой пробке, и терморезистора в кварцевом капилляре. Кювета заполнялась водой так, что свободный объем равнялся половине ее полного объема. Ось кюветы была горизонтальной, а лазерный пучок был параллелен этой оси, и его фокус находился на расстоянии 5 мм от поверхности жидкости. Перед процедурой дегазации измерялись сопротивление и температура воды, а также вероятность пробоя W . Эксперименты проводились при комнатной температуре в воздухе, аргоне, гелии и перфторпропилене (C₃F₆). Основной массив измерений был проведен с воздухом, эксперименты с тремя другими газами носили дополнительный характер.

3. Результаты экспериментов и их обсуждение

Процедура дегазации проходила поэтапно следующим образом. На первом этапе кювета со свободным объемом, заполненным до насыщения воздухом при давлении $p = 1$ атм, подключалась к форвакуумному насосу в течение одной минуты, и в ней создавалось давление 10^{-3} Тор, после чего вакуумный клапан закрывался. Затем измерялись сопротивление и температура. Сразу после откачки температура была ниже исходной, что свя-

зано с испарением воды при откачке, а сопротивление имело значительный разброс значений. Это, по-видимому, обусловлено тем, что поверхность электродов покрывается пузырьками (они видны в микроскоп). Спустя 10–15 мин температура и сопротивление принимали исходные значения. Далее кювета отстаивалась в течение суток; за это время свободный объем заполнялся равновесным водяным паром и покинувшим жидкость избыточным растворенным газом. По истечении суток измерялись давление p в свободном объеме и вероятность W . Второй и следующие этапы также начинались с откачки в течение одной минуты свободного объема форвакуумным насосом с последующими герметизацией и суточным отстаиванием кюветы. По окончании каждого этапа измерялись давление p и вероятность W , зависимости которых от номера N этапа дегазации приведены на рис.5.

Из рис.5,*а* видно, что с ростом N давление p остаточного газа уменьшается, выходя к третьему-четвертому этапу на стационарный уровень, соответствующий давлению насыщенного пара при комнатной температуре $p_{\text{sat}} = 17.5$ Тор. Тот факт, что такое стационарное остаточное давление $p = p_{\text{sat}}$ достигается через 75–100 ч после начала процедуры дегазации, согласуется с количественной оценкой времени диффузии τ_d растворенного азота из исследуемого объема воды, имеющего максимальную глубину $h \approx 20$ мм (половина диаметра кюветы): $\tau_d \sim h^2/D \approx 85$ ч (где $D \approx 1.3 \times 10^{-5}$ см²/с – табличное значение коэффициента диффузии молекул азота в воде при комнатной температуре).

Установление стационарного давления $p = p_{\text{sat}}$, разумеется, не означает, что вода оказывается полностью дегазированной. В ней с некоторой вероятностью могут сохраняться гидраты растворенного газа с аномально большим временем жизни; другими словами, какая-то часть растворенных молекул газа может оказаться в по-

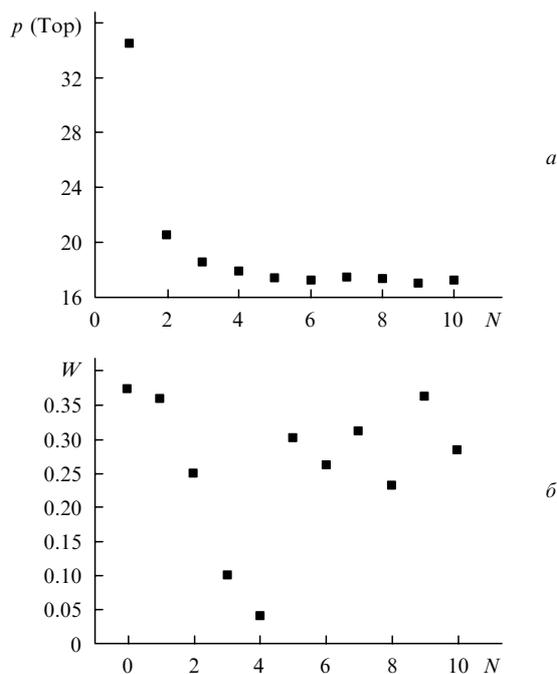


Рис.5. Зависимости от номера этапа дегазации N остаточного давления в кювете p (*а*) и вероятности оптического пробоя W (*б*). Значение $W(0)$ соответствует вероятности оптического пробоя, измененной в нормальных условиях (на рис.5,*а* точка $p(0)$ отсутствует).

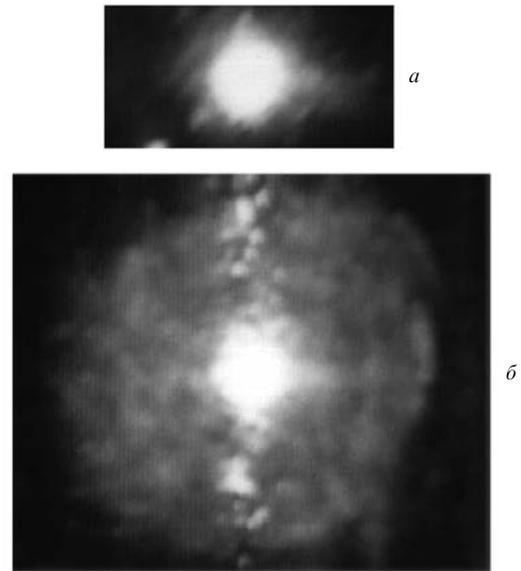


Рис.6. Характерный вид вспышки оптического пробоя, полученной в нормальных условиях (*а*) и при $p \approx p_{\text{sat}}$ (*б*). Виден ореол вокруг вспышки пробоя.

тенциальных ловушках с большим временем жизни. Это предположение находит косвенное подтверждение в результатах измерения вероятности пробоя W , представленных на рис.5,*б*. Видно, что с ростом N вероятность W сначала падает вместе с падением давления p , но при $N = 4$, когда p становится близким к p_{sat} , она резко возрастает и при дальнейшем росте N остается высокой. Этот факт объясняется тем, что при $p = p_{\text{sat}}$ жидкость находится в точке кипения и на оставшихся в ней гидратных неоднородностях (гетерогенных затравках парообразования) происходит бурное образование паровых пузырьков, на которых и происходит оптический пробой.

Картина вспышки пробоя при этом имеет характерное отличие от наблюдаемой при нормальных условиях. На рис.6 приведены фотографии таких двух картин. Видно, что при $p = p_{\text{sat}}$ вспышка окружена ореолом, который проявляется при наличии в лаборатории светового фона; в полностью затемненном помещении ореол отсутствует. Отметим также, что при $p = p_{\text{sat}}$ временной интервал между первым и вторым импульсами (см. рис.4) в 5–6 раз больше, чем при атмосферном давлении. Поскольку, как было показано выше, этот интервал является интервалом между появлением кавитационного пузырька и его схлопыванием (т. е. фактически это время жизни пузырька), то можно сказать, что при $p = p_{\text{sat}}$ кавитационный пузырек живет дольше и поэтому достигает размеров порядка сантиметра.

Таким образом, можно утверждать, что ореол вспышки обусловлен рассеянием фонового света на кавитационном паро-газовом пузырьке, радиус которого при $p = p_{\text{sat}}$ значительно превышает таковой при нормальных условиях. «Паровое» происхождение пробоя при $p = p_{\text{sat}}$ подтвердилось также в нашем следующем эксперименте. Открытая в атмосферу кювета с чистой водой подключалась к жидкостному термостату и измерялась зависимость вероятности пробоя W от температуры (рис.7). Из рис.7 видно, что вероятность W слабо зависит от температуры вплоть до $T = 97^\circ\text{C}$. При дальнейшем увеличении T мы получили резкий рост зависимости $W(T)$, причем стали возникать вспышки, окруженные ореолом.

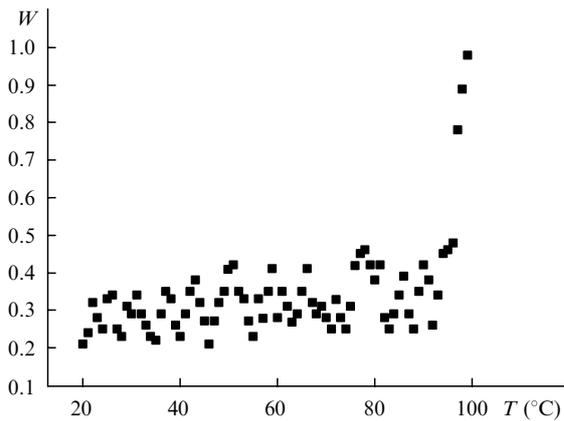


Рис.7. Зависимость вероятности оптического пробоя W от температуры T .

Предположение о возможном существовании долгоживущих гидратов растворенного газа стимулировало нас к постановке дополнительных экспериментов, целью которых было выяснение зависимости этого гипотетического эффекта от типа газа. Первый такой эксперимент состоял в следующем. В свободный объем кюветы с предварительно дегазированной (описанным выше способом) водой закачивался гелий при давлении 5 атм. После пяти суток отстаивания и получения насыщенного раствора использовалась описанная выше процедура дегазации. Результаты измерения остаточного давления p и вероятности пробоя W , приведенные на рис.8, показывают, что установление стационарного давления $p = p_{\text{sat}}$ происходит так же, как и в воздухе, в то время как вероятность пробоя W с ростом N монотонно стремится к нулю. При $N \geq 4$ (когда $p = p_{\text{sat}}$) не удавалось получить пробой даже при повышении интенсивности излучения

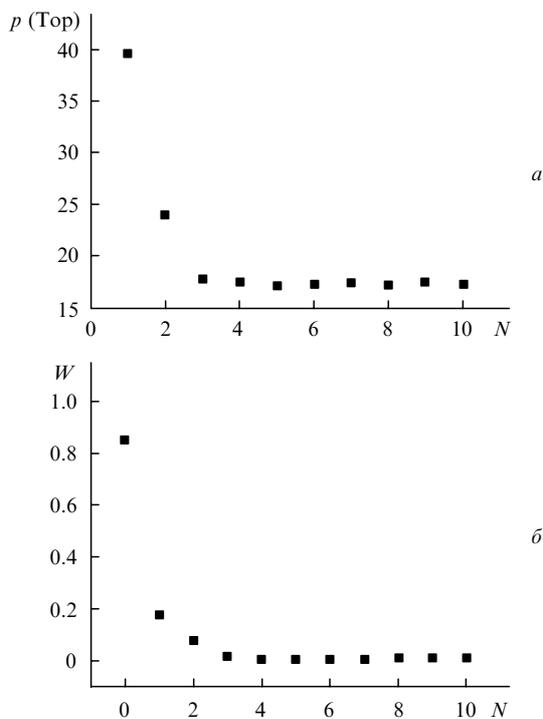


Рис.8. Зависимости от номера этапа дегазации N остаточного давления в кювете p (а) и вероятности оптического пробоя W (б) при использовании «промывки» гелием. Значение $W(0)$ соответствует вероятности оптического пробоя при $p = 5$ атм (на рис.5,а точка $p(0)$ отсутствует).

до 10^{12} Вт/см². Таким образом, описанный эксперимент показал, что гелий обладает способностью очищать («промывать») воду от долгоживущих в ней гидратов растворенного воздуха (освобождать его молекулы из ловушек). Кювету с очищенной гелием водой помещали в термостат и нагревали до 100 °С; кипения при этом не происходило и пробой по-прежнему отсутствовал. Такая вода оказывается нечувствительной и к механическим возмущениям – взбалтыванию, встряске.

Открытое нами свойство гелия «промывать» воду от долгоживущих в ней гидратов растворенных газов мы испытали применительно к двум другим газам – аргону и перфторпропилену. Вода, исходно «промытая» гелием и затем насыщенная (в течение недели) этими газами при давлении $p = 1$ атм и температуре 20 °С, подвергалась процедуре дегазации по описанной выше методике. Относительно перфторпропилена следует заметить, что справочные данные для этого газа указывают на его нерастворимость в воде. На самом деле измеренная нами (по остаточному давлению после недельного отстаивания в герметизированной кювете) растворимость перфторпропилена $s = 3$ мл/100 г (для аргона наши измерения дали $s = 8$ мл/100 г). Зависимости измеренных давления p и вероятности W от номера этапа N для обоих газов оказались качественно близки к полученным для воздуха и поэтому здесь не приводятся. Вместе с тем существует заметное различие между использованием аргона и перфторпропилена, которое состоит в том, что при всех остаточных давлениях $p > p_{\text{sat}}$ вероятность пробоя W для перфторпропилена значительно больше (в несколько раз), чем для аргона (при $p \approx p_{\text{sat}}$, когда пробой происходит на паровых пузырьках, вероятности W для этих газов сравнимы).

Этот факт оказывается неожиданным, если исходить из наших представлений о затравочном механизме пробоя, изложенных выше. Согласно им с уменьшением растворимости газа плотности бабстонов и их кластеров уменьшаются, и поэтому вероятность W также должна уменьшаться. По нашим данным, растворимость перфторпропилена приблизительно в три раза меньше, чем аргона, и, следовательно, вероятность W для него должна быть меньше (а не в несколько раз больше, как в эксперименте), чем для аргона.

Своеобразное поведение перфторпропилена проявилось и при процедуре «промывки» водных растворов аргона и перфторпропилена гелием по описанной выше методике. При этом удалось полностью подавить пробой в воде, предварительно насыщенной аргоном, в то время как при использовании перфторпропилена этого не удалось сделать даже при трехкратной «промывке». Отмеченная особенность в поведении перфторпропилена при оптическом пробое указывает на то, что для водных растворов таких «гигантских» по размерам и массам молекул, как молекула перфторпропилена, изложенные выше теоретические представления о затравочном механизме пробоя требуют уточнения. Введенное выше понятие локальных сольватных (гидратных) неоднородностей, на которых может происходить рождение бабстонных зародышей, по-видимому, нуждается в существенном уточнении, связанном с учетом не только их радиусов $A \sim \delta_{\text{iq}} + \delta_{\text{g}}$ и структуры, но и других свойств, играющих заметную роль в образовании зародышей. Можно ожидать, что на формальном языке такой учет применительно к «гигантским» молекулам приведет к мезоскопическим зна-

чениям эффективных размеров неоднородностей d_{eff} (порядка нескольких нанометров и более). Тогда согласно (1) малые концентрации растворенного газа в случае таких молекул могут компенсироваться «гигантскими» значениями d_{eff} .

4. Заключение

Итак, в результате проведенной нами работы можно считать экспериментально доказанным, что оптический пробой в воде инициируется растворенным в ней газом в результате образования бабстонно-кластерной структуры. Мы, по-видимому, впервые смогли получить полностью дегазированную воду, лишенную бабстонов и каких-либо других зародышей парообразования. В такой воде оптический пробой, обусловленный затравочным механизмом, отсутствует как вдали, так и вблизи точки кипения. Это удается сделать, применяя открытую нами способность гелия очищать («промывать») воду от долгоживущих в ней гидратов других растворенных газов (кроме таких, как перфторпропилен). Само существование таких долгоживущих гидратов также было установлено в настоящей работе, но изучение физики этого явления, равно как и роли в нем растворенного гелия, остается за рамками нашего рассмотрения.

Необходимо еще подчеркнуть, что изучаемый эффект оптического пробоя касается только его затравочного механизма с пороговыми интенсивностями $I_{\text{th}} \sim 10^{10}$ Вт/см². Разумеется, полностью дегазированная чистая вода (как и любая другая диэлектрическая жидкость) обладает предельным порогом оптической прочности, которая обусловлена многоквантовой фотоионизацией ее молекул. Пороговые интенсивности пробоя при этом на несколько порядков превышают пороги пробоя воды, содержащей растворенный газ. Однако это совсем другая область явлений, которой мы не касаемся.

Работа поддержана РФФИ (грант № 05-02-08311 офи-а) и Фондом поддержки отечественной науки.

1. Лямшев Л.М. *УФН*, **135**, 637 (1981).
2. Бутенин А.В., Коган Б.Я. *Квантовая электроника*, № 5, 143 (1971).
3. Bunkin N.F., Kiseleva O.A., Lobeyev A.V., Movhan T.G., Ninham B.W., Vinogradova O.I. *Langmuir*, **13**, 3024 (1997).
4. Kennedy P.K., Hammer D.X., Rockwell B.A., in *Prog. in Quantum Electron.* (Amsterdam: Elsevier Science Ltd, 1997, Vol. 21, № 3, pp 155–248).
5. Grand D., Bernas A., Amouyal E. *Chem. Phys.*, **44**, 73 (1979).
6. Williams F., Varma S.P., Hillenius S. *J. Chem. Phys.*, **64**, 1549 (1976).
7. Келдыш Л.В. *ЖЭТФ*, **47**, 1945 (1965).
8. Baltuška A. *Hydrated Electron Dynamics Explored with 5-fs Optical Pulses* (Rijksuniversiteit Groningen, Netherlands, Proefschrift, 2000, p. 160).
9. Liu W., Kosareva O., Golubtsov I.S., Iwasaki A., Becker A., Kandidov V.P., Chin S.L. *Appl. Phys. B*, **76**, 215 (2003).
10. Райзер Ю.П. *Лазерная искра и распространение разрядов* (М.: Наука, 1974).
11. Бункин Н.Ф., Бункин Ф.В. *ЖЭТФ*, **100**, 512 (1992).
12. Bunkin N.F., Bunkin F.V. *Zs. Phys. Chem.*, **111**, 215 (2001).
13. Бункин Н.Ф., Бункин Ф.В. *ЖЭТФ*, **123**, 828 (2003).
14. Бункин Н.Ф., Виноградова О.И., Куклин А.И., Лобеев А.В., Мовчан Т.Г. *Письма в ЖЭТФ*, **62**, 660 (1995).
15. Bunkin N.F., Lobeyev A.V., Lyakhov G.A., Ninham B.W. *Phys. Rev. E*, **60**, 1681 (1999).
16. Бункин Н.Ф., Карпов В.Б. *Письма в ЖЭТФ*, **52**, 669 (1990).
17. Санкин Г.Н., Тесленко В.С. *Докл. РАН*, **393**, 762 (2003).
18. Bunkin N.F., Lobeyev A.V. *Phys. Lett. A*, **229**, 327 (1997).
19. Бункин Н.Ф., Лобеев А.В. *Письма в ЖЭТФ*, **58**, 91 (1993).
20. Бункин Н.Ф., Суязов Н.В., Ципенюк Д.Ю. *Квантовая электроника*, **35**, 180 (2005).
21. Bunkin N.F., Bunkin F.V. *Laser Phys.*, **3**, 63 (1993).
22. Бункин Н.Ф., Лобеев А.В. *Письма в ЖТФ*, **19**, 38 (1993).
23. Бункин Н.Ф., Лобеев А.В. *Квантовая электроника*, **21**, 319 (1994).
24. Vinogradova O.I., Bunkin N.F., Churaev N.V., Kiseleva O.A., Lobeyev A.V., Ninham B.W. *J. Col. Int. Sci.*, **173**, 443 (1995).
25. Bunkin N.F., Lobeyev A.V., Mikhalevich V.G. *Phys. Vibrations*, **7**, 205 (1999).
26. Vogel A., Lauterborn W. *Appl. Opt.*, **27**, 1869 (1988).
27. Веселовский И.А., Дорожкин Л.М., Лазарев В.В., Михалевич В.Г., Плешков Г.М., Родин А.М., Чайанов Б.А. *Акустический журн.*, **33**, 834 (1987).