

Образование наночастиц при лазерной абляции металлов в жидкостях

Ф.Бозон-Вердюра, Р.Брайнер, В.В.Воронов, Н.А.Кириченко, А.В.Симакин, Г.А.Шафеев

Экспериментально исследован процесс образования наночастиц благородных металлов (Ag и Au) при абляции металлических мишеней в жидкостях (H_2O , C_2H_5OH и др.) под действием излучения лазера на парах меди. Наночастицы, возникающие в жидкости, исследованы с помощью рентгеновской дифрактометрии, оптической адсорбционной спектроскопии и просветной электронной микроскопии высокого разрешения. Полученные коллоидные растворы наночастиц обладают хорошо выраженным плазмонным резонансом на $\lambda = 520$ и 400 нм для Au и Ag соответственно. Показано, что вследствие близости длины волны лазерного излучения к резонансу оказывается возможным уменьшение размера наночастиц при облучении коллоидного раствора. Рассмотрено моделирование функции распределения частиц по размерам с учетом процессов образования, коагуляции и расщепления наночастиц в лазерном пучке.

Ключевые слова: наночастицы, лазерная абляция металлов.

1. Введение

Образование наночастиц при лазерной абляции твердых тел в вакууме или газе детально исследовалось в течение последнего десятилетия в связи с технологически важным процессом лазерного абляционного напыления тонких пленок. Образование нанокластеров происходит вследствие столкновения молекул вещества мишени друг с другом при адиабатическом расширении и рекомбинации плазменного факела в разреженном газе. Характерная длина свободного пробега в этом случае составляет десятки сантиметров, а образовавшиеся наночастицы, как правило, адсорбируются либо на подложке, размещаемой на выбранном расстоянии от мишени, либо на стенках камеры. При лазерной абляции твердых тел в жидкостях длина свободного пробега молекул на несколько порядков меньше, чем в вакууме, т. к. испаренный материал мишени испытывает столкновения с парами окружающей мишень жидкости. В первом приближении давление паров жидкости близко к давлению ее насыщенных паров при температуре мишени, т. е. составляет сотни атмосфер. Это обстоятельство, безусловно, оказывает влияние на распределение частиц по размерам. Кроме того, образовавшиеся в замкнутом объеме жидкости наночастицы могут вновь вернуться в лазерный пучок вследствие ее конвективного движения, что при достаточно большом поглощении на длине волны лазерного излучения может приводить к изменению их функции распределения по размерам по мере облучения. Процесс сбора наночастиц, проблематичный в случае их

образования при лазерной абляции в вакууме, при абляции в жидкости решается естественным образом: наночастицы остаются в объеме жидкости, образуя так называемый коллоидный раствор.

Экспериментально образование наночастиц при абляции в жидкости исследовано в меньшей степени, чем при абляции в вакууме. Так, возникновение наночастиц Ag, Au [1] и Cu [2] наблюдалось при абляции соответствующих металлов излучением Nd:YAG-лазера. Лазерное излучение применяется также для модификации размера коллоидных частиц серебра [3], золота [4, 5] и наночастиц, составленных из сплава золота с серебром, приготовленного химическим способом [6]. В целом химические методы широко используются для приготовления наночастиц [7]. Особенность лазерной абляции в жидкости состоит в том, что образующиеся при этом наночастицы не содержат ни стабилизирующих ионов, ни поверхностно-активных веществ.

Стабильный коллоидный раствор наночастиц золота и серебра в жидкости позволяет наблюдать их плазмонный резонанс, т. е. возникновение специфической полосы поглощения раствора в видимой области, обусловленной малостью размера частиц. Плазмонная полоса поглощения возникает в том случае, если размеры частицы становятся меньше длины свободного пробега свободных электронов в массивном металле. Тогда рассеяние свободных электронов происходит преимущественно на поверхности частицы, и поэтому плазмонная частота свободных колебаний электронов смещается из УФ в видимую часть спектра. При иницировании абляции лазерным излучением видимого диапазона энергия, поглощенная наночастицей из лазерного пучка, может быть достаточной для ее нагрева и дальнейшего расщепления. В результате распределение частиц по размерам при длительных лазерных экспозициях раствора может существенно отличаться от распределения частиц, образующихся в процессе абляции металлической мишени.

В настоящей работе рассмотрено образование наночастиц золота и серебра при абляции соответствующих

F.Bozon-Verdura, R.Brauner. ITODYS, Universite Paris 7 (Denis Diderot), 2, place Jussieu, 75251, cedex 05, Paris, France

В.В.Воронов. Научный центр лазерных материалов и технологий Института общей физики РАН им. А.М.Прохорова, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38

Н.А.Кириченко, А.В.Симакин, Г.А.Шафеев. Научный центр волновых исследований Института общей физики РАН им. А.М.Прохорова, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38

Поступила в редакцию 11 июня 2002 г.

металлов в воде и этаноле излучением лазера на парах меди с длиной волны 510.6 нм, близкой к максимуму плазмонного резонанса наночастиц золота (520 нм). Получены данные об эволюции спектра поглощения коллоидных частиц этих металлов при облучении раствора лазерным излучением и в его отсутствие. Проведено также моделирование распределения частиц по размерам с учетом процессов их образования, коагуляции и расщепления в лазерном пучке. Результаты моделирования находятся в качественном согласии с экспериментальными результатами.

2. Техника эксперимента

Образование наночастиц происходит при лазерной абляции металлической мишени в жидкость. В качестве источника излучения использовался лазер на парах меди с длиной волны генерации 510.6 нм, длительностью импульсов 20 нс и частотой следования 15 кГц. Лазерный пучок фокусировался сквозь прозрачную для него жидкость на поверхность металлической мишени. Поверхность жидкости оставалась свободной, а толщина ее слоя над поверхностью мишени составляла несколько миллиметров. Облучение приводит к быстрому удалению материала мишени из пятна фокусировки, поэтому для соблюдения постоянства поглощения мишени тефлоновая кювета с жидкостью помещалась на управляемый компьютером стол, осуществлявший перемещение кюветы с мишенью под лазерным пучком со скоростью около 1 мм/с. В качестве жидкостей использовались дистиллированная вода и этанол. Металлические мишени представляли собой пластинки из Au и Ag толщиной 100 мкм, содержание металлов в которых составляло 99.99 %.

Облучение полученного абляцией коллоидного раствора осуществлялось без металлической мишени, при этом раствор помещался в стеклянную кювету и облучался сфокусированным лазерным пучком сквозь ее стенку в течение заданного времени. Типичный объем жидкости в кювете составлял 2 мл, диаметр лазерного пучка – 30 мкм, эффективная длина перетяжки пучка – около 100 мкм. Спектры поглощения образующихся коллоидных растворов записывались с помощью спектрометра Cary 5E в диапазоне 200–800 нм с вычитанием спектра чистой жидкости. Рентгеновские дифрактограммы наночастиц записывались после выпаривания коллоидного раствора на стеклянной подложке. Идентификация кристаллографических фаз проводилась на основе базы данных JCPDS-ICDD PDF. Средний размер частиц определялся из соотношения Шерера с учетом аппаратной функции дифрактометра. Морфология наночастиц исследовалась с помощью просветного электронного микроскопа с энергией электронов 100 кэВ. С этой целью коллоидный раствор разбавлялся этанолом и высушивался на медной сетке, покрытой углеродной мембраной.

Эволюция функции распределения наночастиц по размерам моделировалась путем численного решения кинетического уравнения для функции распределения с учетом генерации наночастиц, их агломерации и расщепления в лазерном пучке.

3. Абляция серебра

Абляция серебряной мишени сопровождается окрашиванием жидкости в желтый цвет, интенсивность кото-

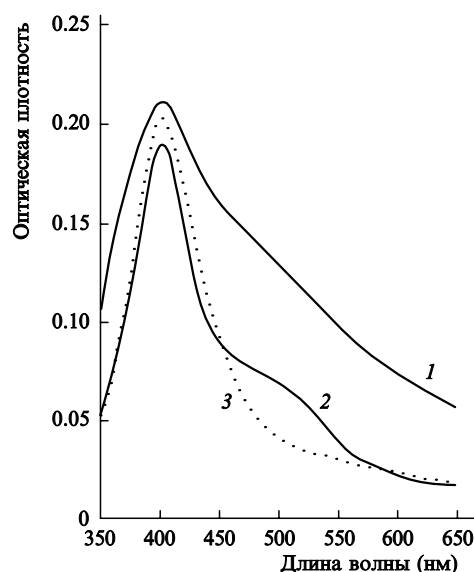


Рис.1. Спектр поглощения наночастиц серебра, полученных абляцией в ацетоне (1), этаноле (2) и воде (3).

рого растет с увеличением времени облучения и плотности энергии лазерного пучка. Спектр поглощения различных жидкостей, в которых производилась абляция Ag-мишени, приведен на рис.1. Для всех жидкостей виден хорошо различимый пик плазмонного резонанса наночастиц серебра с максимумом вблизи $\lambda = 400$ нм [8, 9]. Спектр частиц серебра в этаноле уширен в красную область, так что раствор имеет заметное поглощение на длине волны генерации лазера на парах меди. При дальнейшем лазерном облучении полученного коллоидного раствора серебра излучением лазера на парах меди в отсутствие металлической мишени происходит трансформация спектра поглощения: уширенная в красную область спектра часть плазмонного пика образует дополнительный пик, тогда как основной пик плазмонного ре-

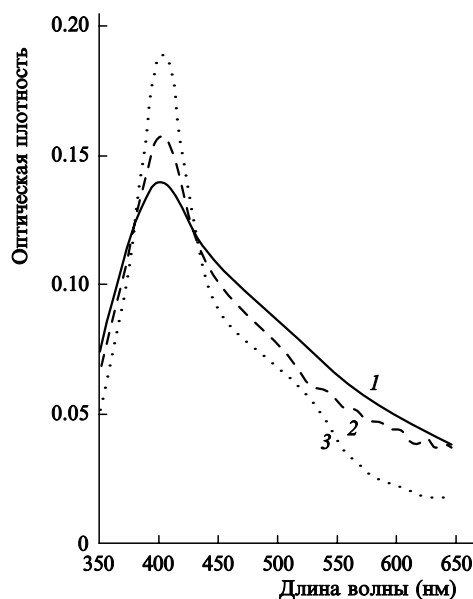


Рис.2. Модификация спектра поглощения наночастиц серебра в этаноле в процессе его дальнейшего лазерного облучения в отсутствие металлической мишени – начальный раствор после абляции в нем металлической мишени (1), через 1 ч облучения (2) и через 3 ч облучения (3); плотность энергии лазерного пучка в растворе $W = 35$ Дж/см².

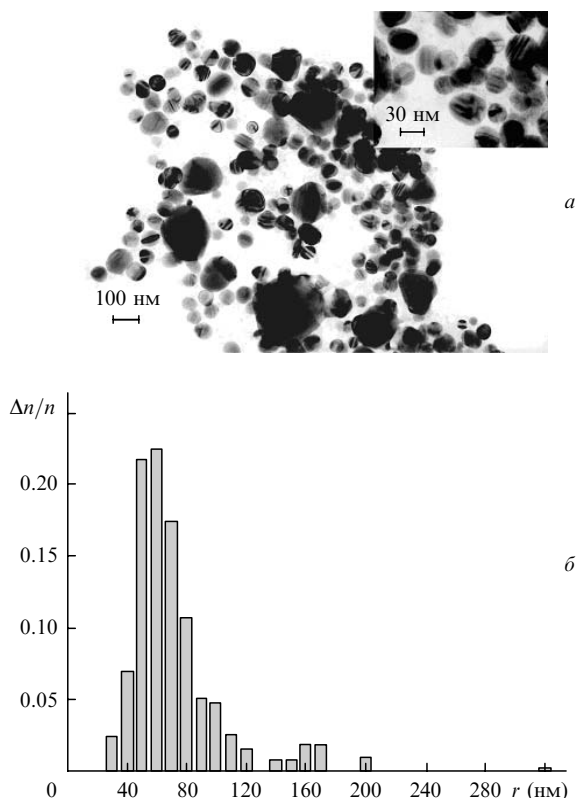


Рис.3. Фотография полученных абляцией в воде наночастиц серебра, сделанная с помощью просвечивающего электронного микроскопа (на вставке – увеличенный вид с накладывающимися наночастицами) (а) и распределение наночастиц серебра по линейным размерам, рассчитанное с использованием рис.3,а по 400 частицам (б).

зонанса вблизи 400 нм увеличивается по интенсивности (рис.2). Образование пика, смещенного от основного резонанса в красную область, обычно связывается с агрегацией наночастиц. Поскольку жидкость, в которой проводилась абляция, не содержала никаких поверхностно-активных веществ либо стабилизирующих ионов, то такая агрегация термодинамически возможна. Следовательно, полученный лазерной абляцией коллоидный раствор является метастабильным.

Вид наночастиц, полученных абляцией серебряной мишени в воде, показан на рис.3,а. Средний размер частиц, определенный по снимку, составляет 60 нм. Интересная особенность – дискообразная форма частиц – следует из того факта, что плотность изображения двух наложенных друг на друга частиц больше, чем каждой отдельной частицы. Данные рентгеновской дифракции свидетельствуют о том, что область когерентного рассеяния наночастицы серебра составляет 20 нм. Это меньше видимого размера частиц на фотографии, полученной с помощью электронного микроскопа (рис.3,а). Следовательно, наночастицы серебра состоят из нескольких участков с разной кристаллографической ориентацией. Распределение частиц серебра по размерам, найденное по 400 частицам, приведено на рис.3,б. Максимум распределения соответствует 60 нм, тогда как второй максимум соответствует, очевидно, агрегатам частиц Ag.

Взвешивание мишени до и после лазерной абляции позволяет определить массу вещества, переведенную в объем жидкости за время экспозиции, и, следовательно, определить скорость образования наночастиц. Для серебра эта скорость составляет 0.4 мг/ч при плотности энер-

гии $W = 30$ Дж/см² и диаметре пучка на мишени 30 мкм. Это соответствует созданию в 1 см³ жидкости приблизительно 10^{12} частиц Ag в час диаметром 60 и толщиной несколько нанометров.

4. Абляция золота

Спектр поглощения воды, в которой производилась абляция Au-мишени, приведен на рис.4. Хорошо видны два пика, расположенных на 520 и 740 нм, которые соответствуют плазмонному резонансу наночастиц золота, имеющих форму эллипсоида вращения [10]. Так же как и в случае коллоидного раствора серебра в отсутствие стабилизирующих добавок, полученный водный раствор Au является неустойчивым и агрегирует с характерным временем около 30 дней. Это выражается в постепенном исчезновении обоих плазмонных пиков, в результате чего раствор приобретает серо-фиолетовый цвет. При этом его поглощение на длине волны лазерного излучения остается достаточно большим для того, чтобы последующее облучение практически полностью восстановило плазмонный пик поглощения вблизи 520 нм.

Одновременно с расщеплением образовавшихся агрегатов золота происходит существенное изменение распределения наночастиц золота по размерам. Это подтверждается фотографиями наночастиц, сделанными с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Вид частиц, образовавшихся в процессе абляции мишени, приведен на рис.5,а. При последующем лазерном облучении водного раствора, содержащего такие частицы, удлиненные частицы расщепляются, приобретая форму дисков (рис.5,б). Размер дисков составляет около 20 нм, что находится в хорошем согласии с данными рентгеновской дифрактометрии.

Скорость образования наночастиц золота при абляции в воде несколько выше, чем в случае серебра, и составляет в тех же экспериментальных условиях 1.2 мг/ч. С учетом большей плотности, при такой скорости в течение часа также образуются 10^{12} частиц в 1 см³ жидкости.

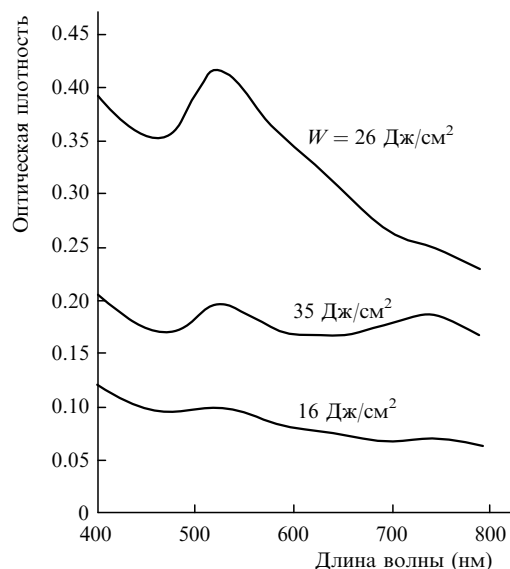


Рис.4. Спектры поглощения наночастиц золота, полученных абляцией металлической мишени в воде при разных плотностях энергии лазерного пучка на мишени (для удобства спектры смещены по вертикали).

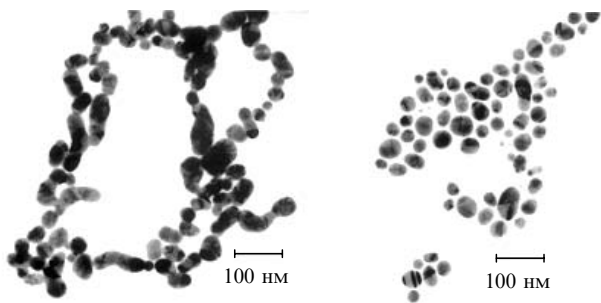


Рис.5. Наночастицы золота, полученные абляцией мишени в воде (а) и облученные лазерным пучком в отсутствие мишени (б); $W = 35$ Дж/см², время облучения 2 ч.

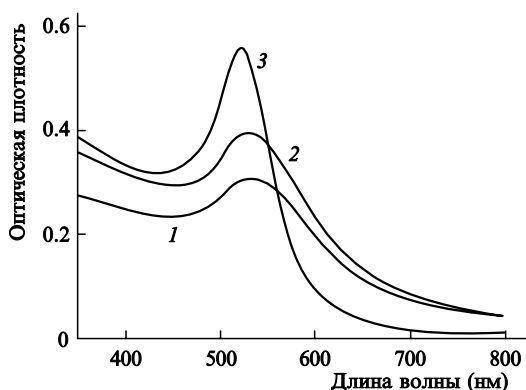


Рис.6. Спектры поглощения наночастиц золота, полученных абляцией металлической мишени в этаноле (1) и ацетоне (2) при $W = 33$ Дж/см², а также частиц золота, полученных в реакции химического восстановления (3)

Интересно отметить, что частицы Au, образующиеся при абляции в этаноле либо в ацетоне, имеют форму, близкую к сферической. Это отражается и на их спектре поглощения: пик плазмонного резонанса вблизи 740 нм отсутствует (рис.6). Данные рентгеновской дифракции указывают на меньший размер наночастиц золота при абляции в этих жидкостях, составляющий 7–8 нм при той же плотности энергии лазерного пучка.

5. Моделирование функции распределения частиц по размерам при лазерной абляции в жидкостях

Как уже отмечалось, одно из отличий лазерной абляции в жидкости от абляции в вакууме состоит в возможности уже образовавшейся наночастицы благодаря конвекции вновь войти в область жидкости, занимаемую лазерным пучком. Ее нагрев и последующее расщепление на фрагменты, безусловно, изменяет распределение частиц по размерам. Более того, расщепление наночастиц, оказавшихся в лазерном пучке, очевидно, происходит и в процессе самой абляции металлической мишени. Степень влияния фактора возврата частиц в пучок и их расщепления в нем на функцию распределения по размерам определяется отношением объема перетяжки лазерного пучка к общему объему коллоидного раствора. В настоящих экспериментальных условиях этот фактор составляет $\sim 10^{-4}$. Его малость обуславливает необходимость длительного лазерного облучения (порядка нескольких часов) для измеримого изменения спектра поглощения раствора.

Рассмотрим следующую модель. Пусть в безграничной среде действует непрерывный источник, поставляющий в среду частицы с функцией распределения по размерам

$$Q(v, t) = Q_0 f(v, t), \quad \int_0^{\infty} v Q(v, t) dv = V_s(t). \quad (1)$$

Здесь $V_s(t)$ – суммарный объем частиц, поставляемых источником в единицу времени (в см³/с). При этом величина $Q(v, t)dv$ имеет смысл числа частиц с объемами в интервале $[v, v + dv]$, попадающих в среду за единицу времени.

С частицами, попавшими в среду, могут происходить следующие процессы: 1) они могут сталкиваться между собой и, слипаясь, образовывать более крупные частицы; 2) они могут делиться на части; 3) частицы могут попадать на стенки сосуда, где будут адсорбироваться и, следовательно, удаляться из среды.

Составим кинетическое уравнение, учитывающее все указанные процессы. Обозначим функцию распределения частиц по объемам $n(v, t)$ таким образом, что величина $n(v, t)dv$ есть число частиц (в единице объема среды) с объемами в интервале $[v, v + dv]$. Выберем такую нормировку этой функции, при которой интеграл

$$\int_0^{\infty} n(v, t) dv = N(t)$$

есть суммарная объемная концентрация частиц всех размеров в среде, измеряемая в см⁻³. Тогда занимаемый частицами в среде объем

$$V(t) = \int_0^{\infty} vn(v, t) dv.$$

С учетом сказанного кинетическое уравнение для функции $n(v, t)$ может быть записано в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(v, t)}{\partial t} = & Q(v, t) - B(v)n(v, t) + 4B(2v)n(2v, t) \\ & + \frac{1}{2} \int_0^v A(x, v-x)n(x, t)n(v-x, t) dx \\ & - n(v, t) \int_0^{\infty} A(v, x)n(x, t) dx - \gamma(v)n(v, t). \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь второе и третье слагаемые в правой части уравнения описывают изменение числа частиц в данном объеме за счет деления. Такой процесс может быть обусловлен тем, что под действием излучения частицы нагреваются и переходят в жидкую фазу. Затем в результате развития капиллярной неустойчивости происходит их деление, причем с наибольшей вероятностью частицы делятся на осколки близкого размера. В условиях настоящей работы масса и объем частиц много меньше, чем объем жидкости. Сечение поглощения частицы и, следовательно, вероятность ее расщепления $B(v)$ в лазерном пучке можно с хорошей точностью принять пропорциональными ее эффективному сечению. Вероятность процесса расщепления, независимо от его механизма, необходимо умножить на вероятность попадания частицы в лазерный пучок, которая дается отношением объема перетяжки пучка к объему раствора и составляет в наших условиях порядка 10^{-4} . Таким образом, для функции $B(v)$ можно принять выражение

$$B(v) = B_0 v^{2/3}, \quad (3)$$

причем коэффициент B_0 пропорционален отношению объема перетяжки к объему среды. Коэффициент «4» в формуле (2) связан с тем, что $n(\xi)d\xi$ есть число частиц в интервале $[\xi, \xi + d\xi]$ (в единице объема среды), поэтому $n(\xi, t)d\xi|_{\xi=2v} = 2n(2v, t)dt$ — это число частиц в окрестности объема $2v$. Соответственно каждая из этих частиц порождает две частицы с размерами в интервале $[v, v + dv]$. Таким образом, в результате деления в данный интервал поступает число частиц, равное $2 \times 2n(2v, t)dv = 4n(2v, t)dv$. В то же время из рассматриваемого интервала уходит $n(v, t)dv$ частиц.

Четвертое слагаемое описывает рождение частиц с объемом v в результате слипания частиц с объемами x и $v - x$ для всех допустимых значений x , $0 < x < v$. Коэффициент $1/2$ в (2) обусловлен тем, что на две частицы, участвующие в бинарных столкновениях с последующим слипанием, рождается одна частица в требуемом интервале $[v, v + dv]$. В пятом слагаемом учитывается убыль частиц с объемом v за счет их слипания при столкновении с любыми другими частицами. Функция $A(x, v)$ описывает вероятность процессов слипания частиц. Для различных оценок можно считать, что эта функция пропорциональна газокинетическому сечению сталкивающихся частиц:

$$A(x, v) = A_0 (x^{1/3} + v^{1/3})^2. \quad (4)$$

Коэффициент A_0 здесь пропорционален скорости броуновского движения частиц. Кроме того, в него входит множитель порядка отношения эффективного объема перетяжки пучка излучения к общему объему среды, поскольку за пределами пучка температура частиц оказывается меньше температуры плавления и вероятность слипания резко уменьшается.

Наконец, последнее слагаемое учитывает уход частиц из среды. Этот процесс обусловлен броуновским движением частиц, т.е. их диффузией в жидкости. Поскольку масса кластеров m_c велика по сравнению с массой молекул воды, их коэффициент диффузии почти не зависит от m_c [11]. В связи с этим коэффициент γ можно считать независящим от массы частиц и, следовательно, от их объема. В то же время этот коэффициент пропорционален площади поверхности сосуда, на которую происходит осаждение частиц.

В модели (2) учтены только бинарные столкновения, поскольку концентрации частиц малы, $N \sim 10^{-4} \text{ см}^{-3}$, хотя вблизи мишени это условие может нарушаться. Кроме того, вещество, из которого состоят частицы, считается несжимаемым, причем в процессах деления и слипания начальный и конечный суммарные объемы частиц остаются неизменными:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_0^\infty [-B(v)n(v, t) + 4B(2v)n(2v, t)]v dv &= 0, \\ \frac{d}{dt} \int_0^\infty \left(\frac{1}{2} \int_0^v A(x, v-x)n(x, t)n(v-x, t)dx \right. \\ \left. - n(v, t) \int_0^v A(v, x)n(x, t)dx \right) v dv &= 0. \end{aligned}$$

Изменения же суммарного объема связаны только с действием источника $Q(v, t)$ и стока $[-\gamma n(v, t)]$. Кроме того,

предполагалось, что имеет место достаточно быстрое перемешивание жидкости, благодаря чему концентрация частиц оказывается одинаковой во всех точках среды.

Найдем, как зависит от времени суммарный объем частиц, находящихся в жидкости. Для этого умножим почленно уравнение (2) на v и проинтегрируем по всему объему системы. Это дает

$$\frac{dV(t)}{dt} = \int_0^\infty vQ(v, t)dv - \gamma V(t). \quad (5)$$

Здесь учтено, что процессы слипания и деления частиц не меняют объема, в чем легко убедиться непосредственно из (2). Из (5) следует

$$V(t) = \frac{1}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}) \int_0^\infty vQ(v)dv, \quad t < t_s, \quad (6)$$

где t_s — время работы источника частиц. Если эффективное время работы источника велико, $t \gg \gamma^{-1}$, то

$$V(t) \rightarrow V_0 = \frac{1}{\gamma} \int_0^\infty vQ(v)dv. \quad (7)$$

Здесь возможны две ситуации. Во-первых, время t может быть ограничено длительностью импульса излучения. Тогда по окончании этого периода все процессы перераспределения частиц по размерам прекращаются, и «замораживается» возникшее к моменту $t = t_s$ распределение $n(v)$. Во-вторых, это время может определяться тем, что в момент $t = t_s$ из раствора удаляется нагреваемый образец, тогда как лазерное излучение продолжает действовать на раствор. Тогда при $t > t_s$ происходит дальнейшая эволюция функции распределения $n(v, t)$, но в условиях, когда новое вещество в раствор не поступает. Обычно характерное время осаждения частиц на стенки сосуда велико по сравнению с характерными временами всех других процессов, формирующих функцию распределения. Поэтому ниже мы будем полагать, что $\gamma \rightarrow 0$. В этих условиях суммарный объем частиц, находящихся в жидкости, остается неизменным:

$$V(t) = \int_0^\infty vn(v, t)dv = \text{const}. \quad (8)$$

В этом можно также убедиться непосредственно из (2), где надлежит положить $\gamma = 0$, $Q = 0$.

На рис.7,а приведено распределение образующихся в процессе абляции частиц $Q(v)$, а на рис.7,б–е показана эволюция функции распределения $n(v)$ частиц по размерам для характерных моментов времени. Рис.7 получен путем численного решения уравнений (2)–(4). Спектр источника предполагался близким к монохроматическому, с единственным максимумом. Обращает на себя внимание наличие нескольких максимумов в установившемся распределении. Один из них обусловлен, разумеется, пиком в распределении аблированных частиц, остальные связаны с процессами деления и слипания частиц.

Из сопоставления результатов моделирования с экспериментальными данными следует, что учтенные механизмы позволяют объяснить, по крайней мере качественно, появление дополнительных максимумов в функции распределения.

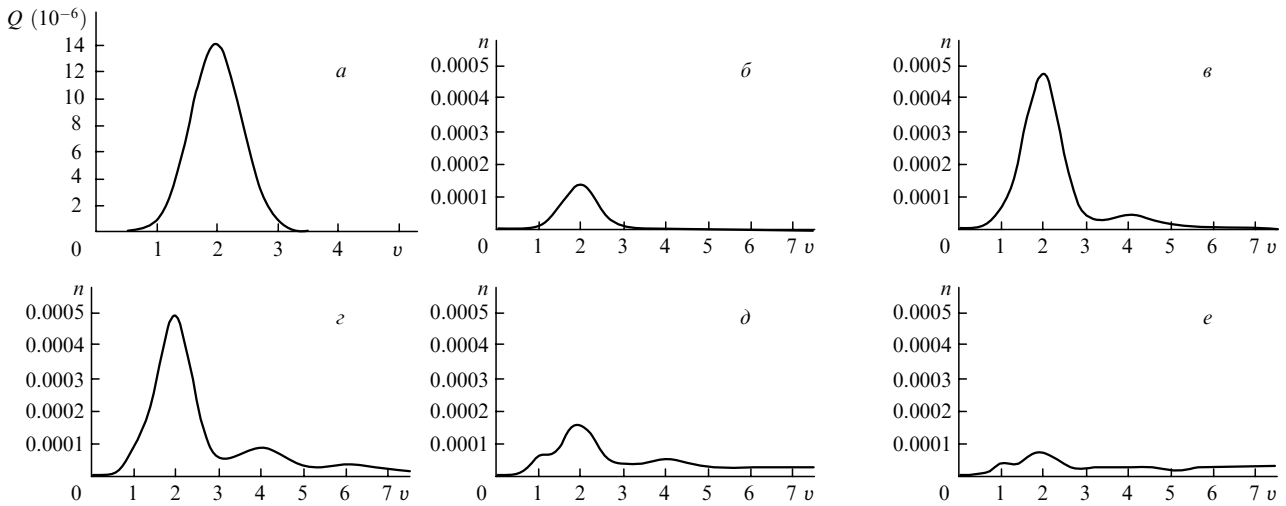


Рис. 7. Распределения частиц источника (а) и эволюция функции распределения наночастиц в зависимости от времени облучения $t = 1$ (б), 5 (в), 10 (г), 15 (д), 20 (е). Твердая мишень удаляется из реактора в момент $t_s = 10$. Распределение рассчитывалось для следующих значений параметров: $B(v) = B_0(v^2)^{1/3}$, $B_0 = 0.005$, $A(x, v) = A_0(x^{1/3} + v^{1/3})^2$, $A_0 = 500$, $\gamma = 0.003$, $Q(v) = Q_0 \exp[-(v - v_0)^2/(\Delta v)^2]$, $\Delta v = 0.6$, $v_0 = 1$, $Q_0 = 0.000014$, $t_{\max} = 20$, $t_s = 10$.

Исследуем свойство подобия решений сформулированной модели, позволяющее оценить возникающие в задаче характерные пространственные и временные масштабы. Учтем, что основные эволюционные свойства системы частиц определяются процессами деления-слипания. Выполним масштабное преобразование переменных:

$$\tau = \frac{t}{t_0}, \quad w = \frac{v}{v_0}, \quad n(v, t) = n_0 y\left(\frac{v}{v_0}, \frac{t}{t_0}\right), \quad (9)$$

$$A(v, x) = A_0 v_0^{2/3} a\left(\frac{v}{v_0}, \frac{x}{v_0}\right), \quad B(v) = B_0 v_0^{2/3} b\left(\frac{v}{v_0}\right).$$

Выберем масштабные параметры t_0 , v_0 , n_0 следующим образом:

$$t_0 v_0^{2/3} B_0 = n_0 t_0 v_0^{5/3} A_0 = 1. \quad (10)$$

Кроме того, перепишем в обозначениях (9) условие нормировки (8):

$$n_0 v_0^2 \int_0^\infty w y(w, \tau) dw = V, \quad (11)$$

где V – неизменная доля объема частиц, находящихся в среде. Положим

$$n_0 v_0^2 = V. \quad (12)$$

Из (10), (12) находим:

$$n_0 = \frac{1}{V} \left(\frac{B_0}{A_0}\right)^2, \quad t_0 = \frac{1}{(V^2 A_0^2 B_0)^{1/3}}, \quad v_0 = V \frac{A_0}{B_0}. \quad (13)$$

В принятых обозначениях модель (2)–(4), (8) принимает вид, не содержащий свободных параметров:

$$\begin{aligned} \frac{\partial y(w, \tau)}{\partial \tau} &= -b(w)y(w, \tau) + 4b(2w)y(2w, \tau) \\ &+ \frac{1}{2} \int_0^w a(\xi, w - \xi)y(\xi, \tau)y(w - \xi, \tau)d\xi \end{aligned} \quad (14)$$

$$-y(w, \tau) \int_0^\infty a(w, \xi)y(\xi, \tau)d\xi,$$

$$\int_0^\infty w y(w, \tau) dw = 1,$$

$$a(\xi, w) = (\xi^{1/3} + w^{1/3})^2, \quad b(w) = w^{2/3}.$$

Эти уравнения определяют стадию эволюции системы частиц после «выключения» источника, но до того времени, пока осаждение на стенки сосуда еще пренебрежимо мало. Расчеты показывают, что независимо от вида функции распределения, сформировавшейся к моменту выключения источника, на этой стадии за времена $t \gg t_0$ устанавливается распределение частиц по размерам, имеющее единственный максимум при $v \sim v_0$, обусловленный конкуренцией процессов деления и слипания частиц.

Соотношения (13) определяют искомые масштабы: t_0 – время установления стационарного состояния, v_0 – эффективную ширину установившегося распределения частиц по размерам, n_0 – некоторую среднюю амплитуду распределения. По формулам (13) находим также значения параметров, использованных при построении рис.7:

$$A_0 = 500 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}, \quad B_0 = 0.005 \text{ см}^{-3/2} \cdot \text{с}^{-1}, \quad V = 0.00029, \quad (15)$$

$$n_0 = 3.45 \times 10^{-7} \text{ см}^{-6}, \quad t_0 = 21.2 \text{ с}, \quad v_0 = 29 \text{ см}^3.$$

В численных расчетах, однако, использованы относительные единицы. Из сопоставления результатов моделирования и экспериментальных данных можно установить, что одна единица объема на рис.7 соответствует примерно 10^{-5} мкм³.

6. Обсуждение

При облучении металлической поверхности прилегающий к ней слой жидкости нагревается практически до температуры поверхности. Толщина этого слоя составляет порядка длины диффузии тепла в жидкости за время лазерного импульса, т. е. $\sim (a_{\text{liq}} \tau_p)^{1/2}$ где $a_{\text{liq}} = 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ – температуропроводность жидкости, τ_p – длительность

лазерного импульса. При $\tau_p = 20$ нс толщина прогреваемого слоя составляет 0.3 мкм [12, 13]. Прогретый слой содержит пары жидкости, и ввиду малости его толщины можно считать, что давление этих паров близко к давлению насыщенных паров при температуре мишени. При плотности энергии, вызывающей плавление металла, это давление для рассматриваемых жидкостей равно сотням атмосфер, так что прилегающий к поверхности паровой пузырь будет быстро расширяться. Под этим пузырем находится расплав металла, толщина которого зависит от превышения плотности энергии лазерного пучка над порогом плавления. При значительном превышении толщина слоя расплава близка к глубине диффузии тепла в металл, т. е. составляет порядка $(a_m \tau_p)^{1/2}$, где a_m – температуропроводность металлической мишени, равная 1.7×10^{-4} и 1.25×10^{-5} м²/с для Ag и Au соответственно. За время импульса $\tau_p = 20$ нс тепло проникает в металл на глубину 1.9 мкм для серебра и на 1.1 мкм для золота. Расширяющийся пар вызывает разбрызгивание расплавленного слоя мишени в виде малых капель. Радиус частиц металла, образующихся в типичных условиях настоящей работы, составляет порядка 10 нм. При таком радиусе становятся существенными капиллярные силы, обеспечивающие стабильность расплавленной капли металла по отношению к распаду под действием давления паров жидкости в расширяющемся пузыре. В качестве первого приближения можно принять, что лапласовское давление, стабилизирующее каплю, должно быть порядка давления насыщенных паров окружающей жидкости при температуре плавления мишени:

$$\frac{2\sigma}{R} \approx p_L.$$

Оценка для наночастиц серебра размером порядка 50 нм, образующихся при абляции в воде, дает $p_L \sim 1$ кбар, что является разумным значением. Таким образом, начальное распределение частиц по размерам определяется теплофизическими параметрами как металла мишени, так и жидкости.

Уменьшение размера наночастиц при лазерном облучении коллоидного раствора также происходит вследствие взаимодействия расплавленного вещества частицы с парами окружающей жидкости. Оценки показывают, что при используемых в настоящей работе плотностях энергии лазерного излучения наночастицы золота и серебра находятся во время импульса в жидком состоянии. Проникновение тепла в окружающую жидкость приводит к образованию вокруг расплавленной частицы расширяющегося парового облака. Взаимодействие паров жидкости с расплавленной каплей металла сопровождается возникновением гидродинамических неустойчивостей и

распадом капли, например вследствие асимметрии парового облака. С уменьшением размера наночастицы ее сечение поглощения становится слишком малым для поглощения из лазерного пучка энергии, достаточной для ее плавления, и при заданной плотности энергии излучения в среде процесс уменьшения размера частиц приостанавливается. Аналогичное уменьшение размера наночастиц наблюдается и при их лазерном облучении в других жидкостях (этанол, ацетон).

Таким образом, экспериментально реализована лазерная абляция золота и серебра в окружающей жидкости. При характерных плотностях энергии пучка лазера на парах меди на мишени порядка десятков Дж/см² средний размер наночастиц металла, переходящих в жидкую фазу, составляет 20–50 нм. При абляции в воде частицы имеют форму дисков, толщина которых составляет несколько нанометров. Распределение наночастиц по размерам может изменяться в процессе последующего облучения самого раствора вследствие плавления наночастиц в лазерном пучке и их последующего распада. Моделирование эволюции распределения наночастиц по размерам, осуществленное в настоящей работе путем численного решения системы кинетических уравнений, находится в качественном согласии с экспериментальными данными.

Выражаем благодарность С.И.Долгаеву, О.В.Мирзову и К.В.Аникину за помощь в работе и Р.Beaupier за микроскопическое исследование образцов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 01-02-17724, 01-02-16495, 02-02-16549 и 00-15-96636).

1. Nedersen J., Chumanov G., Cotton T.M. *Appl. Spectrosc.*, **47**, 1959 (1993); Sibbald M.S., Chumanov G., Cotton T.M. *J. Phys. Chem.*, **100**, 4672 (1996).
2. Yeh M.-S., Yang Y.-S., Lee Y.-P., Lee H.-F., Yeh Y.-H., Yeh C.-S. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 6851 (1999).
3. Kamat P.V., Flumiani M., Hartland G.V. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 3123 (1998).
4. Takami A., Kurita H., Koda S. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 1226 (1999).
5. Link S., Burda C., Nikoobakht B., El-Sayed M.A. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 6152 (2000).
6. Abid J.-P., Girault H.H., Brevet P.F. *Chem. Commun.*, 829 (2001).
7. Toshima N., Yonezawa T. *New J. Chem.*, **22**, 1179 (1998); Toshima N. In: *Reactions in Homogeneous Solutions (Surfactant Science Series)*. Ed. by T. Sugimoto (New York: M. Dekker, 2000, v. 92, p. 430).
8. Mulvaney P. *Langmuir*, **12**, 788 (1996).
9. Creighton J.A., Eadon D.G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, 3881 (1991).
10. Link S., El-Sayed M. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 8410 (1999).
11. Лифшиц Е.М. Пятаевский Л.П. *Физическая кинетика* (М.: Наука, 1979).
12. Dolgaev S.I., Simakin A.V., Voronov V.V., Shafeev G.A., Bozon-Verduraz F. *Appl. Surf. Sci.*, **186**, 546 (2002).
13. Simakin A.V., Voronov V.V., Shafeev G.A., Brayner R., Bozon-Verduraz F. *Chem Phys. Lett.*, **348**, 182 (2001).