

# Эволюция функции распределения наночастиц Au в жидкости под действием лазерного излучения

Н.А.Кириченко, И.А.Сухов, Г.А.Шафеев, М.Е.Щербина

*Теоретически и экспериментально исследован процесс фрагментации наночастиц в жидкости под действием импульсного лазерного нагрева. Моделирование процесса проведено на основе решения кинетического уравнения для функции распределения наночастиц по размерам с учетом температурной зависимости теплофизических параметров среды. Показано, что фрагментация происходит через отделение от расплавленной наночастицы фрагментов меньшего размера. Результаты моделирования находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными, полученными при фрагментации наночастиц золота в воде под действием излучения лазера на парах меди при пиковой интенсивности излучения в среде  $\sim 10^6$  Вт/см<sup>2</sup>.*

**Ключевые слова:** наночастицы, коллоидные растворы, лазерная абляция металлов, плазмонный резонанс, фрагментация.

## 1. Введение

Лазерная абляция твердых тел в жидкостях является одним из методов получения наночастиц. В этом процессе твердотельная мишень, погруженная в жидкость, подвергается лазерному облучению с плотностью энергии на поверхности мишени, превышающей порог плавления. Слой расплава на поверхности мишени диспергируется в окружающую жидкость под действием давления ее паров отдачи. Создаваемые таким образом наночастицы затвердевают и остаются в жидкости, образуя коллоидный раствор. В процессе продолжающегося лазерного облучения мишени уже появившиеся наночастицы могут вновь попасть в лазерный пучок. Как правило, взаимодействие с лазерным излучением приводит к изменению размера наночастиц – так называемой фрагментации. По мере лазерного облучения коллоидного раствора функция распределения наночастиц по размерам сдвигается в область меньших значений. Этот эффект отмечался в самых первых работах по лазерной генерации наночастиц в жидкости [1–3].

Было обнаружено, что скорость фрагментации чувствительна к длине волны лазерного излучения [4]. Такая зависимость может быть обусловлена поглощением лазерного излучения индивидуальными наночастицами через плазмонный резонанс содержащихся в них электронов. Зависимость эффективности фрагментации наночастиц от длины волны убедительно продемонстрирована в работе [5], в которой экспериментально исследована фрагментация наночастиц серебра под действием излучения первой (800 нм) и второй (400 нм) гармоник титан-сапфирового фемтосекундного лазера. Частота второй гар-

моники этого лазера хорошо совпадает с частотой плазмонного резонанса наночастиц серебра в воде (вблизи 400 нм), что и обуславливает большую эффективность поглощения такого излучения наночастицами. Существенное отличие средних размеров наночастиц золота и серебра при абляции соответствующих мишеней фемтосекундным излучением с длиной волны 800 нм интерпретировалось как результат преобразования частоты лазерного излучения на наночастицах во вторую гармонику, которая сильнее поглощается наночастицами серебра [6]. Взаимодействие фемтосекундного лазерного излучения с жидкостями приводит к генерации в среде широкополосного континуума, так что если длина волны лазерного излучения находится вдали от плазмонного резонанса генерируемых наночастиц, то частицы могут поглощать широкополосное излучение и также претерпевать фрагментацию.

Независимо от длительности лазерного импульса, фрагментация индивидуальных наночастиц в лазерном пучке протекает на фоне фазовых переходов как в самой частице, так и в окружающей ее жидкости. Окружающая частицу жидкость испаряется, образуя парогазовую полость. При этом среда в этой полости может находиться в закритической области параметров. Вообще говоря, материал частицы может испаряться в эту полость, и процесс фрагментации может протекать как вследствие такого испарения и последующей конденсации в меньшую частицу, так и вследствие вязкого взаимодействия расплава наночастицы с плотной окружающей средой. Для того чтобы выявить механизм фрагментации наночастиц в жидкостях в интенсивных лазерных пучках, необходимы экспериментальные данные об эволюции функции распределения наночастиц по размерам в процессе взаимодействия лазерного пучка с ансамблем наночастиц. Кроме того, моделирование процесса фрагментации и сопоставление теоретических результатов с экспериментом также позволит установить наиболее вероятный сценарий процесса лазерной фрагментации наночастиц.

Цель настоящей работы – экспериментальное и теоретическое исследование процесса фрагментации наноча-

Н.А.Кириченко, И.А.Сухов, Г.А.Шафеев, М.Е.Щербина. Научный центр волновых исследований Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: kir@kapella.gri.ru, shafeev@kapella.gri.ru

стиц золота в воде под действием импульсного лазерного излучения видимого диапазона, длина волны которого располагается вблизи пика плазмонного резонанса частиц. Моделирование выполнено на основе численного решения кинетического уравнения для функции распределения наночастиц по размерам с учетом температурной зависимости теплофизических констант окружающей частицы среды.

## 2. Экспериментальная техника

Коллоидный раствор наночастиц золота создавался с помощью лазерной абляции золотой мишени в воде. Детальное описание эксперимента приведено в работах [7, 8]. Использовался лазер на парах меди с длинами волн генерации 510.6 и 578.2 нм, частотой повторения импульсов 15 кГц, длительностью импульса 20 нс и пиковой интенсивностью излучения на поверхности мишени примерно  $4 \times 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>. Средняя суммарная мощность генерации на двух длинах волн составляла 4 Вт. Соотношение средней мощности излучения на длинах волн 510.6 и 578.2 нм было 3:2.

Типичное время наработки коллоидного раствора составляло несколько минут. После этого полученный раствор (объемом 1–2 мл) помещался в цилиндрическую кювету с прозрачным для лазерного излучения окном и подвергался действию излучения лазера на парах меди (уже без мишени). В результате происходила фрагментация наночастиц коллоидного раствора, при этом суммарная масса частиц в растворе оставалась неизменной.

Полученные наночастицы почти не поглощают излучения на длине волны 578.2 нм, поэтому для оценок интенсивности учитывалось только поглощение на  $\lambda = 510.6$  нм. В проведенных экспериментах варьировались время экспозиции раствора и диаметр пучка лазерного излучения на входе в кювету, определяющий пиковую мощность излучения в коллоидном растворе.

Измерение функции распределения наночастиц по размерам осуществлялось с помощью дисковой центрифуги CPS DC2400, работа которой основана на принципах дифференциального седиментационного анализа. Наночастицы помещаются в предварительно созданный раствор сахарозы с градиентом плотности и оседают с различной скоростью под действием центробежной силы на внутреннюю стенку прозрачного вращающегося диска. Вблизи края диска измеряется поглощение на длине волны 430 нм. Время седиментации автоматически пересчитывается в размер частиц по теории Стокса, а поглощение – в концентрацию частиц по теории Ми. Предварительно была проверена работоспособность центрифуги на наночастицах с размерами вплоть до 5 нм. При меньших размерах частиц время седиментации составляет много часов, а точность измерения уменьшается.

Спектры поглощения полученных образцов анализировались с помощью волоконного спектрометра Ocean Optics в диапазоне длин волн 250–800 нм.

## 3. Экспериментальные результаты

Типичная функция распределения по размерам наночастиц, полученных непосредственно после облучения золотой мишени в воде, показана на рис.1. Из рисунка видно, что имеется один максимум, положение которого зависит от условий облучения мишени.

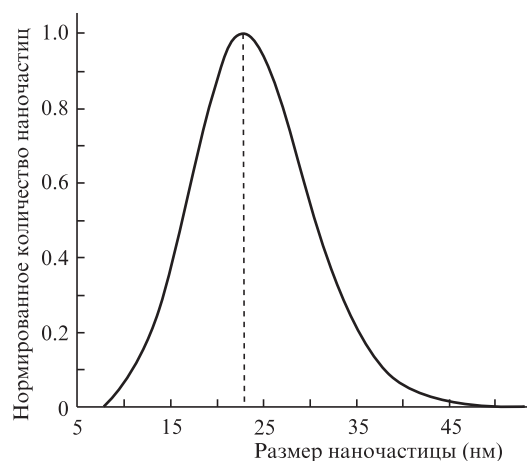


Рис.1. Типичная функция распределения наночастиц по размерам, полученная при лазерной абляции золотой мишени в воде. Максимум распределения соответствует размеру частиц  $\sim 23$  нм, ширина функции распределения по полувысоте составляет  $\sim 14$  нм.

Отметим, что в некоторых экспериментах в начальной функции распределения наряду с пиком в районе 20–30 нм может формироваться второй пик в области малых размеров. Это обусловлено тем обстоятельством, что процессы образования и фрагментации наночастиц в ходе создания раствора не были достаточно разделены. При большой концентрации образуемых частиц они попадают в лазерный пучок над мишенью и фрагментируются.

В результате лазерного экспонирования коллоидного раствора (в отсутствие мишени) распределение наночастиц по размерам может существенно отличаться от начального. В частности, наблюдается смещение основного максимума распределения в область меньших размеров, а также появление нового (более узкого) максимума, соответствующего малым размерам частиц (рис.2, 3). С увеличением интенсивности излучения и постоянном времени экспонирования главный максимум смещается в область меньших размеров. При достаточно длительном облучении коллоидного раствора и/или высокой пиковой интенсивности лазерного пучка на входе в раствор пик распределения, относящийся к частицам больших размеров, полностью исчезает, и остается лишь пик в области малых

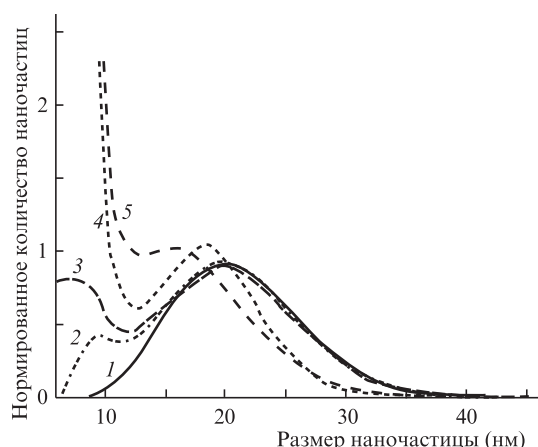


Рис.2. Эволюция функции нормированного распределения наночастиц по массе при фрагментации коллоидного раствора наночастиц золота лазерным излучением различной интенсивности  $I$  (время облучения 5 мин):  
1 – начальное распределение; 2 –  $I = 2.5 \times 10^5$  Вт/см<sup>2</sup>; 3 –  $I = 1.0 \times 10^6$  Вт/см<sup>2</sup>; 4 –  $I = 4.0 \times 10^6$  Вт/см<sup>2</sup>; 5 –  $I = 2.5 \times 10^7$  Вт/см<sup>2</sup>.

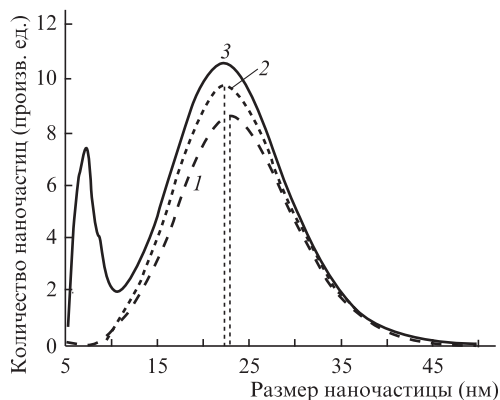


Рис.3. Эволюция функции распределения при фрагментации коллоидного раствора наночастиц золота (интенсивность излучения на входе в коллоидный раствор  $10^6$  Вт/см<sup>2</sup>): 1 – начальное распределение; 2 – время облучения  $t = 1$  мин; 3 –  $t = 10$  мин.

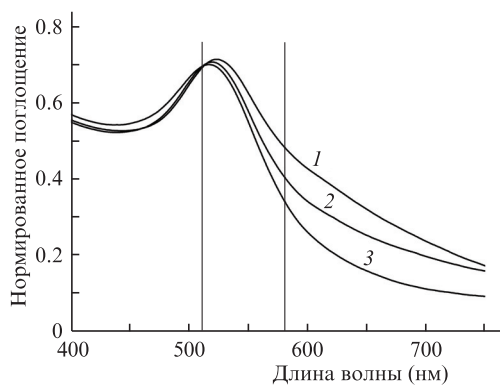


Рис.4. Эволюция спектра поглощения коллоидного раствора наночастиц золота в процессе лазерного облучения коллоидного раствора (интенсивность излучения  $4 \times 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>): 1 – начальный спектр; 2 – время облучения  $t = 10$  мин; 3 –  $t = 20$  мин. Вертикальными линиями показаны положения длин волн генерации лазера на парах меди.

размеров. Наблюдаемая интенсивность последнего медленно уменьшается по мере лазерного облучения, поскольку фрагментируемые наночастицы становятся все более мелкими (субнанометровыми), и их размеры оказываются уже вне зоны чувствительности центрифуги. В условиях данного эксперимента существенные изменения функции распределения происходили в течение нескольких минут лазерного экспонирования.

На кривой поглощения  $I$  (рис.4) заметно «плечо» в длинноволновой области, связанное с наличием вытянутых и крупных частиц. Видно, что по мере облучения таких частиц становится меньше (кривые 2 и 3).

#### 4. Математическая модель

Будем считать частицы сферически симметричными. Введем такую функцию распределения частиц по размерам  $n(r, t)$ , чтобы величина  $n(r, t)dr$  представляла собой число частиц радиуса  $r$  в растворе в момент времени  $t$ . Поскольку суммарная масса  $M$  частиц в растворе не изменяется, то должен выполняться закон сохранения

$$M = \int_0^\infty \rho \frac{4\pi r^3}{3} n(r, t) dr, \tag{1}$$

где  $\rho$  – плотность частицы.

В экспериментах измерялась величина  $m(r, t)$ , смысл которой в том, что  $m(r, t)dr$  есть суммарная масса частиц с радиусами в диапазоне  $(r, r+dr)$ . Очевидно, что  $n(r, t) = m(r, t)/(\rho v(r))$ , где  $v(r) = (4\pi/3)r^3$  – объем частицы.

Прежде всего отметим, что начальная функция распределения частиц (рис.1) удовлетворительно описывается формулой

$$\begin{aligned} n_0(r) &= n_0(r, 0) = A \exp[-v(r)/v_0], \\ m_0(r) &= A \rho \exp[-v(r)/v_0] v(r), \end{aligned} \tag{2}$$

где  $A$  и  $v_0$  – константы. Используя данные рис.1 и 2, можно найти

$$v_0 \approx 2.5 \times 10^3 \text{ нм}^3, \quad r_0 = (3v_0/4\pi)^{1/3} \approx 8.5 \text{ нм}.$$

Соотношение (2) формально подобно известному закону испарения, в котором плотность потока испаряемых частиц

$$j \sim \exp[-mL_1/(k_B T)] = \exp(-v/v_1), \quad v_1 = k_B T/(\rho L_1), \tag{3}$$

где  $L_1$  – эффективная удельная теплота испарения;  $m$  – масса частицы (атома);  $v = m/\rho$  – объем отделяющегося фрагмента. В частности, для золота ( $L_1 = 1.73$  кДж/г,  $\rho = 19.3$  г/см<sup>3</sup>)  $v_1 \approx 1.2 \times 10^{-3}$  нм<sup>3</sup> (для оценки  $v_1$  взята температура  $T \sim 3000$  К). Заметим, что связанный с  $v_1$  характерный линейный размер  $r_1 = (3v_1/4\pi)^{1/3} \approx 0.14$  нм, т. е. оказывается порядка размера атома золота.

Таким образом, численные значения  $v_0$  и  $v_1$  сильно различаются. Это указывает на существенные отличия механизмов абляции в вакууме (газе) и в жидкости. Можно предположить, что в жидкости абляцию стимулируют движения плотной среды, приводящие к удалению не только мелких, но и относительно крупных фрагментов материала с поверхности мишени. Это может быть связано с уменьшением коэффициента поверхностного натяжения окружающей среды. При этом, разумеется, вероятность отрыва фрагмента от мишени убывает с ростом его размера. Заметим в этой связи, что именно вследствие малости значения  $v_1$  в (3) в продуктах испарения присутствуют практически только монокатомные частицы.

При последующем воздействии лазерного излучения на коллоидный раствор функция распределения претерпевает изменения, как это видно из рис.2. С частицами в жидкости могут происходить такие процессы, как дробление (фрагментация) и слипание.

Сталкиваясь между собой, наночастицы могут агломерироваться и образовывать более крупные частицы. При этом должны формироваться дополнительные максимумы в функции распределения в области размеров, превышающих характерное значение, которое отвечает максимуму начального распределения  $r_{m0}$ . Данный процесс играет существенную роль, если концентрация частиц достаточно велика. Как показали результаты экспериментов, в наших условиях такие максимумы не возникают. Кроме того, оценки показывают, что при концентрации частиц в растворе, которая была достигнута в экспериментах, частота столкновений слишком мала, чтобы приводить к заметному приросту числа частиц с размерами  $r > r_{m0}$ .

Другой процесс – это фрагментация частиц. Ранее в работах [7, 8] теоретически рассматривалась ситуация,

когда с наибольшей вероятностью частицы делятся на две половины, подобно жидкой капле. Считалось, что частица переходит в жидкое состояние, и флуктуации давления пара приводят к ее делению. Такой процесс должен был бы сопровождаться появлением серии дополнительных максимумов в функции распределения на размерах  $r \sim 2^{-1/3}r_{m0}, 2^{-2/3}r_{m0}, \dots$ . Однако в экспериментах такие промежуточные максимумы не обнаружены. Поэтому можно предположить, что фрагментация частиц происходит по закону, аналогичному (2), т.е. через отделение малых кластеров, а не через атомарное испарение.

С учетом сказанного рассмотрим эволюцию функции распределения наночастиц, ограничиваясь только учетом процессов фрагментации. Запишем кинетическое уравнение для числа частиц  $n(r, t)$ :

$$\frac{\partial n(r, t)}{\partial t} = \frac{1}{r} \int_r^\infty B(x, r) n(x, t) \frac{dx}{x^2} - \frac{1}{r^5} \int_0^r B(r, x) n(r, t) x^2 dx. \quad (4)$$

Первое слагаемое в правой части уравнения (4) описывает прирост числа частиц радиуса  $r$  за счет их отрыва от частиц с размером  $x > r$ , а второе слагаемое – убыль таких частиц вследствие отделения от них частиц с размером  $x < r$ .

Уравнение (4) составлено так, что при любом механизме фрагментации выполняется закон сохранения суммарного объема (и пропорциональной ему массы) частиц в растворе:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left( \int_0^\infty n(r, t) \frac{4\pi}{3} r^3 dr \right) &= \int_0^\infty \frac{4\pi}{3} r^3 dr \frac{1}{r} \int_r^\infty B(x, r) n(x, t) \frac{dx}{x^2} \\ &- \int_0^\infty \frac{4\pi}{3} r^3 dr \frac{1}{r^5} \int_0^r B(r, x) n(r, t) x^2 dx = 0. \end{aligned}$$

Функция  $B(x, r)$  определяет вероятность образования частицы радиуса  $r$  из частицы с радиусом  $x > r$ . Считая, что фрагментация происходит по закону (2), положим

$$B(x, r) = B_0 \gamma(x) \left[ \exp\left(-\frac{v(r)}{v_1}\right) + \left(-\frac{v(x) - v(r)}{v_1}\right) \right] \theta(r - r_{\min}). \quad (5)$$

Такой вид функции  $B(x, r)$  диктуется следующим. С наибольшей вероятностью образуются частицы малого размера (вплоть до молекул). Первое слагаемое описывает отделение малых частиц от исходной. Второе же слагаемое учитывает тот факт, что при отделении малой частицы объемом  $v$  от большой частицы объемом  $V$  одновременно в систему поступает и частица с объемом  $V' = V - v$ , близким к  $V$ . Коэффициент  $\gamma(x) \approx (x/r_{10})^2$  учитывает тот факт, что число малых частиц, отрывающихся от крупной, пропорционально ее поверхности ( $r_{10}$  – нормировочный размер). Входящая в  $B(x, r)$  единичная функция  $\theta(r - r_{\min})$  формально учитывает тот факт, что радиус образующихся частиц не может быть меньше радиуса атома (для золота  $r_{\min} = 0.144$  нм).

Входящий в (5) параметр  $v_1$  зависит от температуры аблируемой частицы и, следовательно, от интенсивности излучения. Оценим характерные значения температуры, приобретаемые наночастицами под действием излучения. Поскольку типичные размеры частицы в наших экспериментах не превышают 60 нм, т.е. много меньше, чем глубина поглощения лазерного излучения в золоте, то можно считать температуру практически одинаковой по всему ее объему. Уравнение, описывающее нагрев отдельной частицы, имеет вид

$$mc \frac{\partial T}{\partial t} = PA - P_{\text{loss}}(T), \quad (6)$$

где  $m$ ,  $c$  и  $T$  – соответственно масса, удельная теплоемкость и температура частицы;  $P = \pi R^2 I$  – мощность излучения, попадающего на частицу;  $I$  – интенсивность излучения;  $R$  – радиус частицы;  $A$  – поглощательная способность частицы;  $P_{\text{loss}}$  – мощность теплопотерь. Считая, что время установления теплового равновесия мало по сравнению с длительностью импульса, можно принять

$$PA = P_{\text{loss}}. \quad (7)$$

Для нахождения  $P_{\text{loss}}$  запишем в квазистационарном приближении уравнение для распределения температуры в жидкости, окружающей частицу:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( \kappa(T) r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) = 0, \quad r > R, \quad (8)$$

$$T|_{r \rightarrow \infty} \rightarrow T_0.$$

Согласно табличным данным, приведенным в работах [9, 10], при температурах  $T \sim 10^3$  К и плотностях  $\rho \sim 1$  г/см<sup>3</sup> теплопроводность воды зависит от температуры по закону

$$\kappa(T) \approx \kappa_0 \left( \frac{T_0}{T} \right)^\beta, \quad (9)$$

в котором параметр  $\beta \approx 1.1$ . Для оценок примем  $\beta = 1$ . Тогда из (8) находим

$$T = T_0 \exp(-ar). \quad (10)$$

Зная распределение температуры жидкости в окрестности частицы, величину  $P_{\text{loss}}$  можно найти по формуле

$$P_{\text{loss}} = -4\pi R^2 \kappa(T) \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R}. \quad (11)$$

Отсюда с учетом (10) и (7) получаем  $a = (4\pi \kappa_0 T_0)^{-1} P_{\text{loss}}$  и

$$T = T_0 \exp\left(\frac{PA}{4\pi \kappa_0 T_0 r}\right). \quad (12)$$

В частности, при  $r = R$  находим температуру частицы:

$$T = T_0 \exp\left(\frac{PA}{4\pi \kappa_0 T_0 R}\right). \quad (13)$$

В случае наночастиц, когда  $kR \ll 1$  ( $k = 2\pi/\lambda$  – волновое число), поглощательная способность  $A$  в соответствии с теорией Ми дается выражением

$$A = \frac{8\pi R}{\lambda} \text{Im} \left( \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + 2\varepsilon_0} \right), \quad (14)$$

где  $\varepsilon$  и  $\varepsilon_0$  – соответственно диэлектрические проницаемости частицы и среды, окружающей частицу. Поскольку  $P = \pi R^2 I$ , то окончательно получаем

$$T = T_0 \exp\left(\frac{R^2}{R_0^2}\right), \quad R_0^2 = \frac{\kappa_0 T_0 \lambda}{2\pi I} \frac{1}{\text{Im}[(\varepsilon - \varepsilon_0)/(\varepsilon + 2\varepsilon_0)]}. \quad (15)$$

Для золота (массивного образца) при  $\lambda = 0.5$  мкм диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon = 3.91 + 2.04i$ . Соответственно,



фактор  $\xi(\varepsilon_0) = \text{Im}[(\varepsilon - \varepsilon_0)/(\varepsilon + 2\varepsilon_0)]$  оказывается порядка единицы. В частности, для воды  $\xi(1.33) = 1.42$ .

Для значений параметров

$$\lambda = 0.51 \text{ мкм}, \quad \kappa_0 = 0.6 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}, \quad T_0 = 300 \text{ К},$$

$$I = 2 \times 10^7 \text{ Вт/см}^2 \quad (16)$$

находим при  $\xi(\varepsilon_0) = 1.42$

$$R_0^2 = 51.4 \text{ нм}^2, \quad R_0 = 7.2 \text{ нм}. \quad (17)$$

Как было сказано ранее, на длине волны  $\lambda \approx 0.5$  излучения для наночастиц золота наблюдается плазмонный резонанс. Следовательно, масштабный фактор  $R_0$  уменьшается. В результате увеличиваются эффективность нагрева частиц и вероятность фрагментации.

Заметим также, что граница применимости (14) соответствует  $R \sim 40$  нм, поскольку теория Ми работает только если  $kR < 1$ . Для используемого в наших экспериментах излучения с  $\lambda = 510$  нм это соответствует указанному диапазону размеров. Поэтому в приводимых ниже расчетах использовалось интерполяционное выражение

$$A(R) = \frac{A_{\text{Mic}}}{1 + R/R_M}, \quad (18)$$

$$R_M = \frac{A_\infty}{A_{\text{Mic}}} = \frac{A_\infty}{8\pi\lambda \text{Im}[(\varepsilon - \varepsilon_0)/(\varepsilon + 2\varepsilon_0)]},$$

где  $A_\infty$  – поглощательная способность массивного образца золота, практически не зависящая от его размера. Эта формула согласуется с теоретическими расчетами, приведенными, например, в [11, 12].

Предполагая, что скорость фрагментации наночастиц определяется температурой, как и в обычном законе испарения, положим в формуле (5)

$$v_1 = v_{10}(T/T_0). \quad (19)$$

При решении кинетического уравнения (4) считалось, что зависимость температуры от размера частиц дается оценочной формулой (15), которую представим в виде

$$T = T_0 \exp\left(\frac{\alpha R^2}{1 + R/R_M}\right), \quad (20)$$

численное значение  $R_M$  принималось равным 40 нм. Согласно (15) параметр  $\alpha$  пропорционален интенсивности излучения.

Таким образом, в построенной модели (4), (5), (19), (20) присутствует фактически один численный параметр  $v_{10}$ , не определенный теоретически. В численных расчетах принималось  $r_{10} = 0.05$  нм,  $v_{10} = 4\pi r_{10}^3/3 = 5.2 \times 10^{-4}$  нм<sup>3</sup>. Конкретное значение коэффициента  $B_0$  не является существенным, поскольку оно определяет лишь временной масштаб эволюции функции распределения и может быть получено из сопоставления теоретических и экспериментальных результатов.

Результаты численного решения кинетического уравнения для функции распределения масс частиц по диаметрам  $m(d)$  приведены на рис.5. Время указано в относительных единицах  $t/t_0$ . В этих единицах продолжительность процесса ограничивалась временем  $t/t_0 = 1$ . При этом принималось, что  $B_0 = 0.5 \times 10^4$ . Функции распределения представлены для пяти последовательных моментов времени:  $t/t_0 = 0, 0.002, 0.25, 0.5$  и 1. Расчеты выполнены для  $\alpha = 0.015$ . Заметим, что это значение в соответствии с формулой (15) отвечает значению интенсивности  $2 \times 10^7$  Вт/см<sup>2</sup>. Значения остальных параметров указаны выше.

Как видно из приведенных графиков, происходит постепенное уменьшение числа частиц большого размера и рост числа частиц малого размера, и, как следствие, формируется новый максимум в функции распределения. В дальнейшем в результате фрагментации малых частиц возникают уже субнанометровые частицы, образующие коллоидный раствор золота. Эта стадия оказывается более медленной по сравнению с предыдущей вследствие уменьшения скорости фрагментации с уменьшением размера частиц.

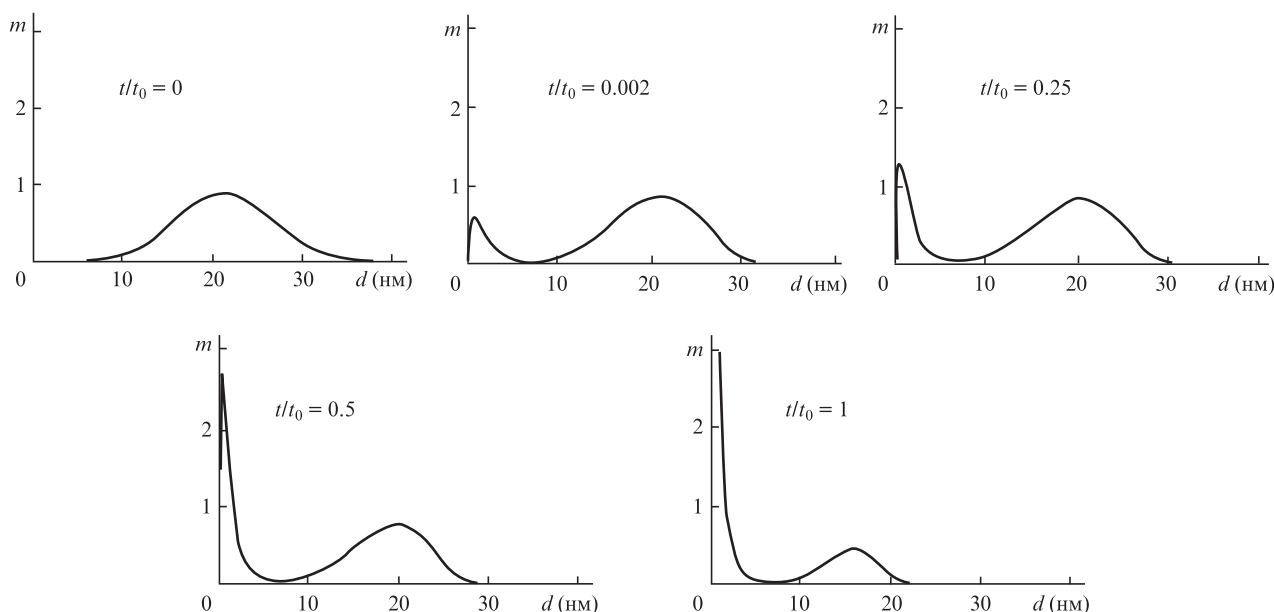


Рис.5. Функции распределения наночастиц по диаметрам  $m(d)$  в различные моменты времени  $t/t_0$ , полученные при численном решении кинетического уравнения (7).

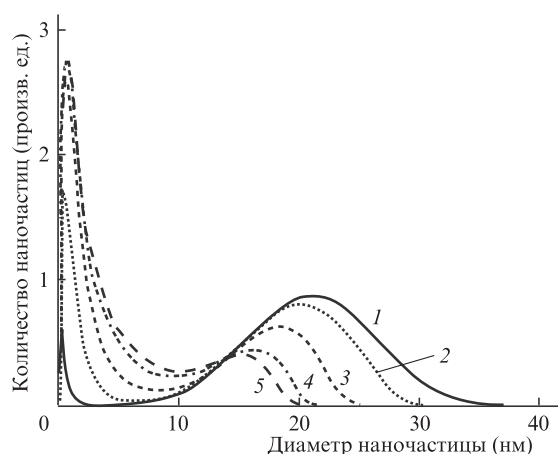


Рис.6. Функции распределения наночастиц по диаметрам для различных значений параметра  $\alpha$  (интенсивности излучения): 0.01 (1), 0.015 (2), 0.02 (3), 0.025 (4) и 0.0275 (5).

На рис.6 приведены полученные при численном расчете функции распределения для различных значений интенсивности излучения (параметра  $\alpha$ ).

## 5. Заключение

В настоящей работе исследована динамика фрагментации наночастиц в коллоидном растворе под действием лазерного излучения. Сопоставление теоретических результатов (рис.5 и 6) с экспериментальными (рис.2 и 3) показывает, что допущения, принятые при построении модели, оправданы, а результаты моделирования находятся в хорошем согласии с полученными экспериментальными данными.

Построенная модель не учитывает некоторых факторов. В частности, не рассматривалась динамика парогазового слоя в окрестности наночастицы, влияющего на изменение температуры частицы в ходе каждого отдельного импульса излучения. Кроме того, в модели не учитывался сдвиг плазмонного резонанса наночастиц при их плавлении и образовании вокруг них парогазовой оболочки [13].

Важным результатом работы представляется тот вывод, что абляция металла и фрагментация наночастиц в вакууме (или газовой среде) сильно отличается от абляции в жидкости. В частности, если в вакууме абляция сопровождается, как правило, образованием только частиц субнанометровых размеров (в том числе моноатомных частиц), то в жидкости образуются не только малые частицы, но с большой вероятностью и относительно крупные фрагменты. Проведенные расчеты показывают, что фрагментация наночастиц посредством их деления пополам, предполагавшегося в ранней работе [8], не реализуется.

Результаты моделирования хорошо описывают изменения функции распределения наночастиц серебра в воде при их фрагментации фемтосекундным лазерным излучением, экспериментально исследованные в [5]. В этой работе также наблюдалось появление второго пика функции распределения в области малых размеров, хотя исходный размер наночастиц сильно отличался от размера частиц, являющихся объектом исследования настоящей работы, и превышал 100 нм.

1. Sibbald M.S., Chumanov G., Cotton T.M. *J. Phys. Chem.*, **100**, 4672 (1996).
2. Procházka M., Mojžeš P., Štěpánek J., Vlčková B., Turpin P.-Y. *Anal. Chem.*, **69**, 5103 (1997).
3. Mafuné F., Kohno J.-Y., Takeda Y., Kondow T., Sawabe H. *J. Phys. Chem.*, **B105**, 5144 (2001).
4. Tsuji T., Iryo K., Watanabe N., Tsuji M. *Appl. Surf. Sci.*, **202**, 80 (2002).
5. Akman E., Genc Oztoprak B., Gunes M., Kacar E., Demir A. *Photonics and Nanostructures – Fundamentals and Applications*, **9**, 276 (2011).
6. Shafeev G.A., Freysz E., Verduras F.B. *Appl. Phys.*, **A78**, 307 (2004).
7. Бозон-Вердюра Ф., Брайнер Р., Воронов В.В., Кириченко Н.А., Симакин А.В., Шафеев Г.А. *Квантовая электроника*, **33** (8), 714 (2003).
8. Simakin A.V., Voronov V.V., Kirichenko N.A., Shafeev G.A. *Appl. Phys. A*, **79** (4–6), 1127 (2004).
9. Pustovalov V.K. *Chem. Phys.*, **308**, 103 (2005).
10. Григорьев И.С., Мейлихов Е.З. *Физические величины* (М.: Энергоатомиздат, 1991).
11. Link S., El-Sayed M.A. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4212(1999).
12. Link S., El-Sayed M.A. *Int. Rev. Phys. Chem.*, **19**, 409 (2000).
13. Siems A., Weber S., Boneberg J., Plech A. *New J. Phys.*, **13**, 043018 (2011).