

Уравнение переноса в задаче о функции распределения наночастиц в жидкости под действием лазерных импульсов

Н.А.Кириченко, М.Е.Щербина, А.А.Серков, И.И.Раков

Теоретически и экспериментально исследуется поведение коллоидного раствора наночастиц золота под действием импульсно-периодического лазерного излучения с длительностью импульсов порядка нескольких наносекунд. Построена математическая модель, позволяющая описывать поведение функции распределения наночастиц. В основе модели лежит уравнение переноса в «пространстве» размеров частиц. Предложенная модель допускает относительно простое исследование поведения ансамбля наночастиц в различных условиях и позволяет установить некоторые универсальные его закономерности, а также удовлетворительно согласуется с имеющимися экспериментальными данными.

Ключевые слова: лазерная абляция, наночастицы, фрагментация, математическая модель.

1. Введение

Поведение наночастиц металлов в различных условиях активно исследуется в ряде лабораторий мира, поскольку оно представляет значительный интерес в связи с возможностями различных применений наночастиц в физике, технике, медицине и т. д.

Одним из направлений является исследование поведения наночастиц в жидкости под действием лазерного излучения [1–8]. В этих условиях происходит нагрев и последующая абляция частиц. В экспериментах за динамикой процесса можно следить, измеряя спектры поглощения раствора и функцию распределения частиц по размерам (или по массе) в последовательные моменты времени. Вместе с тем понимание закономерностей, определяющих поведение частиц, требует установления основных механизмов и построения математических моделей, допускающих достаточно полное исследование. Кроме того, модель должна достаточно просто модифицироваться с учетом изменения условий – параметров излучения, концентрации раствора, использования иных способов воздействия.

В работах [8–10] была предложена модель, основанная на интегрально-дифференциальном кинетическом уравнении для функции распределения. Эта модель при некоторых естественных предположениях относительно механизма абляции позволила удовлетворительно описать ряд наблюдавшихся в экспериментах закономерностей поведения наночастиц в растворе. Было показано, что дина-

мика абляции частиц в растворе и в вакууме (газе) при одних и тех же условиях облучения существенно различается. В частности, под действием импульсов излучения длительностью около 10 нс в жидкости с большой вероятностью образуются относительно крупные фрагменты, тогда как в вакууме при аналогичных условиях продукты абляции имеют размеры, близкие к монокристаллическим. Вместе с тем эта модель не достаточно гибка для исследования в более широких диапазонах параметров излучения и раствора, а также для учета иных факторов: процессов переноса, внешних полей и т. д. В связи с этим в настоящей работе предлагается упрощенная, но более гибкая модель, позволяющая рассчитать функцию распределения путем решения уравнения переноса в фазовом «пространстве» размеров. Подобные уравнения применяются при решении различных задач о распространении частиц в веществе, например при определении нейтронных потоков в реакторе («уравнение возраста» [11]), теплопроводности в газах и т. п. На основе развитой модели рассмотрена динамика абляции наночастиц в растворе под действием импульсно-периодического излучения длительностью около 10 нс и проведено ее сопоставление с экспериментальными данными.

2. Техника эксперимента

Исходный коллоидный раствор наночастиц золота был получен методом лазерной абляции в жидкости [7]. В качестве источника излучения использовался иттербиевый волоконный лазер с длительностью импульсов 70 нс, частотой их следования 20 кГц и энергией 1 мДж при длине волны излучения 1060–1070 нм. Лазерное излучение фокусировалось на поверхность золотой мишени объективом F-Theta (фокусное расстояние $f = 207$ мм). Рабочей жидкостью служила вода, очищенная методом обратного осмоса. Плотность энергии лазерного излучения на поверхности мишени составляла примерно 13 Дж/см² (по оценке, основанной на размере проплавленной области на мишени). Сканирование лазерного пучка осуществлялось с помощью гальванооптической системы. Концентрация полученного коллоида наночастиц золота состав-

Н.А.Кириченко, М.Е.Щербина, А.А.Серков. Научный центр волновых исследований Института общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; Московский физико-технический институт (государственный университет), Россия, Московская обл., 141701 Долгопрудный, Институтский пер., 9; e-mail: kir@kapella.gpi.ru, mashkent@gmail.com

И.И.Раков. Научный центр волновых исследований Института общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38

Поступила в редакцию 24 мая 2015 г., после доработки – 8 июля 2015 г.

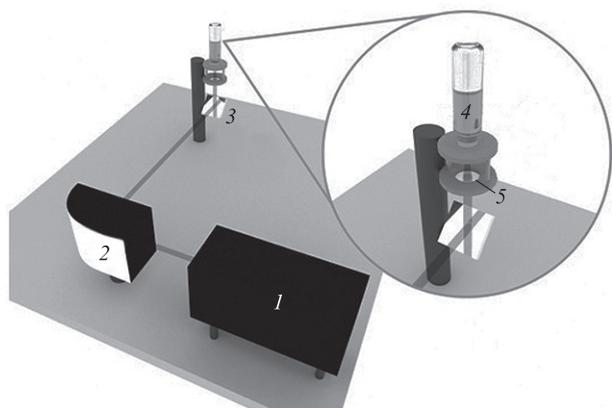


Рис.1. Схема экспериментальной установки по фрагментации наночастиц золота:

1 – источник лазерного излучения; 2 – гальванооптическая сканаторная головка; 3 – диэлектрическое зеркало; 4 – кювета с рабочей жидкостью; 5 – фокусирующая линза ($f = 25$ мм).

ляла $10^{14} - 10^{15}$ см $^{-3}$. Оценка этой величины сделана на основе функции распределения частиц по размерам с учетом дефекта масс мишени [8]. Типичная скорость генерации наночастиц (0.5 мг/мин) уменьшалась со временем по причине увеличивающегося поглощения и рассеяния излучения частицами в коллоидном растворе. Для стабилизации наночастиц после их получения в коллоидный раствор добавлялось некоторое количество поливинилпирролидона (0.5 мг/мл).

Последующее облучение коллоидного раствора наночастиц золота в отсутствие мишени проводилось с использованием Nd:YAG-лазера Sol (Bright Solutions) в качестве источника лазерного излучения (длина волны 1064 нм, длительность импульса 10 нс). Излучение фокусировалось через прозрачное дно охлаждаемой кюветы линзой с фокусным расстоянием 25 мм. Частота следования лазерных импульсов составляла 10 кГц, энергия в импульсе – 2 мДж, плотность энергии в области перетяжки пучка – около 6 Дж/см 2 . Объем облучаемой порции коллоидного раствора был равен 2 мл. Схема экспериментальной установки приведена на рис.1.

Морфология наночастиц изучалась методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Для измерения распределения наночастиц по размерам применялась дисковая центрифуга CPS 24000.

3. Экспериментальные результаты

При лазерной абляции золотой мишени наносекундными лазерными импульсами в воде генерируются, как правило, наночастицы с достаточно широким распределением по размерам. ПЭМ-изображение таких наночастиц представлено на рис.2.

Согласно ПЭМ-изображениям поперечный размер наночастиц составляет несколько десятков нанометров, в то время как их продольный размер может достигать 100 нм. Для уменьшения среднего размера наночастиц, а также сужения максимума их распределения по размерам наночастицы могут быть подвергнуты дальнейшему воздействию лазерного излучения в отсутствие мишени.

Для исследования процесса фрагментации наночастиц золота при воздействии наносекундного лазерного излучения была проведена серия экспериментов, в ходе которых время экспозиции варьировалось от 5 до 30 мин.

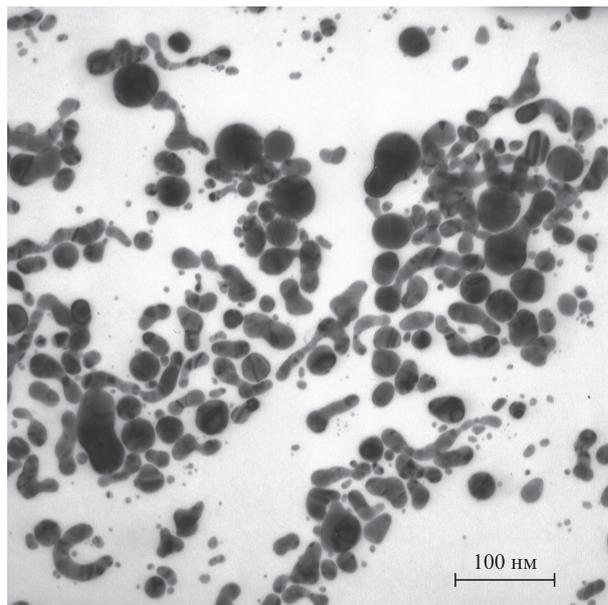


Рис.2. ПЭМ-изображение исходных наночастиц золота, полученное при лазерной абляции в воде. Длина волны излучения 1060–1070 нм, длительность импульса 70 нс, плотность энергии 13 Дж/см 2 .

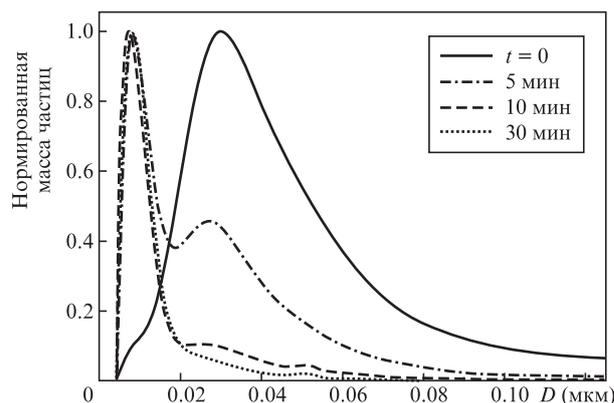


Рис.3. Эволюция функции распределения наночастиц золота по диаметрам D при воздействии лазерного излучения с длиной волны 1064 нм, длительностью импульса 10 нс и плотностью энергии около 6 Дж/см 2 .

Эволюция функции распределения наночастиц по размерам показана на рис.3.

При воздействии лазерного излучения на коллоидный раствор максимум распределения наночастиц по размерам смещается от 30 нм (исходное положение) до 7 нм. Следует отметить, что окончательная форма меньшего максимума (его положение и эффективная ширина) достигается уже через 5 мин после начала облучения. В дальнейшем происходит только уменьшение амплитуды исходного максимума.

4. Двухфракционная модель абляции частиц в жидкости

Результаты теоретических и экспериментальных исследований [9, 10], выполненных для различных условий облучения коллоидного раствора наночастиц ряда металлов, указывают на то, что в результате фрагментации в вакууме в типичных условиях экспериментов образуются практически моноатомные частицы. В жидкости же раз-

мер возникающих продуктов абляции наночастиц оказывается существенно большим. Причина этого в следующем.

Плотность потока продуктов абляции W согласно закону Клапейрона–Клаузиуса дается выражением [9]

$$W \propto \exp[-mL_1/(k_B T)], \quad (1)$$

где L_1 – удельная теплота испарения; m – масса отделяемого от частицы кластера; T – температура. Это соотношение можно переписать в виде

$$W \propto \exp(-v/v_0), \quad v_0 = k_B T / (\rho L_1), \quad (2)$$

определяющем вероятность отрыва кластера объемом v . Здесь ρ – плотность частицы. Оценки [9] показывают, что, например, в случае золота при температурах порядка 3000 К характерный размер отделяющихся частиц $v_0^{1/3} \approx 0.3$ нм. Это значит, что отрыв кластеров, содержащих много атомов, маловероятен, и в окружающую среду переходят главным образом атомы вещества. В жидкости на динамику абляции сильное влияние оказывает окружающая среда, в частности возникающая парогазовая оболочка. Когда частица переходит полностью или частично в расплавленное состояние, движения плотной среды облегчают отрыв не только мелких частиц, но и относительно больших фрагментов. Согласно экспериментальным данным, приведенным в [9], характерный размер продуктов абляции возрастает до величин $v_2^{1/3} \approx 10$ нм. При этом распределение по размерам описывается соотношением, аналогичным (2):

$$W \propto \exp(-v/v_2). \quad (3)$$

Имея в виду данный факт, в [9] была предложена математическая модель, позволявшая рассчитать временную эволюцию распределения частиц по размерам.

Введем функцию распределения n по объемам частиц таким образом, что $n(v, t)dv$ – это число частиц объемом v в диапазоне dv в момент времени t . Для описания эволюции этой функции в работах [8–10] использовалось кинетическое уравнение

$$\frac{\partial n(v, t)}{\partial t} = \frac{1}{v} \int_v^\infty B(x, v)n(x, t)dx - \frac{1}{v} \int_0^v B(v, x)n(v, t)dx. \quad (4)$$

Первое слагаемое в правой части (4) описывает увеличение числа частиц объемом v в процессе $(x) \rightarrow (v) + (x - v)$, а второе – убыль частиц в процессе $(v) \rightarrow (x) + (v - x)$. Коэффициенты $B(v, x)$ определяют вероятности соответствующих процессов.

В данном подходе возникают сложности как при установлении общих закономерностей процесса, так и при попытке учета тех или иных дополнительных факторов, влияющих на динамику системы. В связи с этим представляет интерес построить более простую, удобную для различных применений и обобщений модель.

Пусть концентрация наночастиц в растворе мала, так что и частота их столкновений мала. Тогда основным процессом, определяющим эволюцию функции распределения, является абляция имеющихся частиц. Со временем число частиц может меняться. Однако если пренебречь процессами осаждения частиц на стенки сосуда, их суммарная масса M на единицу объема в среде остается неизменной:

$$\rho \int_0^\infty n(v, t)vdv = \text{const} = M. \quad (5)$$

Для составления уравнения переноса учтем, что согласно рис.3 возникают две группы частиц – «малых» и «больших». Имеющиеся экспериментальные данные и расчеты на основе уравнения (1) показывают [9], что в широком диапазоне параметров излучения и исходных частиц «малые» фрагменты имеют функцию распределения, локализованную в окрестности некоторого объема диаметром 5–10 нм. Конкретное значение этого объема близко к величине v_2 в формуле (3). Имеется также разброс «малых» частиц по размерам, определяющий ширину их функции распределения, которая слабо меняется в ходе процесса. Последний фактор может быть учтен отдельно.

Заметим также, что, поскольку вероятность образования частиц с размерами порядка атомных ненулевая, число последних растет, в результате чего через достаточно большое время произойдет полное растворение частиц в жидкости; обратный процесс – коагуляция или агломерация – маловероятен вследствие малой концентрации частиц в растворе и малой частоты их столкновений.

Обозначим функцию распределения «больших» частиц по объемам как $n_1(v, t)$. Это значит, что число «больших» частиц с объемами в диапазоне от v до $v + dv$ есть

$$dN_1 = n_1(v)dv. \quad (6)$$

Число «малых» частиц обозначим как $N_2(t)$. Если в результате абляции с единицы поверхности «большой» частицы в единицу времени отделяется j_{abl} «малых» частиц объемом v_2 каждая, то за это же время положение «большой» частицы на оси v смещается в сторону «малых» объемов на величину $j_{\text{abl}}Sv_2$, где $S = S(v) \propto v^{2/3}$ – площадь поверхности частицы. Иными словами, указанная величина представляет собой скорость движения $u_{\text{abl}} = -j_{\text{abl}}S(v)v_2$ вдоль оси v . Вводя плотность потока частиц $q_{\text{abl}} = n_1 u_{\text{abl}}$, запишем закон сохранения массы (уравнение непрерывности):

$$\left(\frac{\partial n_1}{\partial t}\right)_{\text{abl}} = -\frac{\partial q_{\text{abl}}}{\partial v}, \quad \text{или} \quad \left(\frac{\partial n_1}{\partial t}\right)_{\text{abl}} = \frac{\partial}{\partial v}(j_{\text{abl}}Sv_2 n_1). \quad (7)$$

Знак производной в правой части уравнения определяется тем, что в результате фрагментации смещение происходит в сторону меньших значений объемов.

Скорость изменения числа «малых» частиц определяется уравнением

$$\frac{dN_2}{dt} = \int_{v_2}^\infty j_{\text{abl}}S(v)n_1(v, t)dv + j_{\text{abl}}S(v_2)n_1(v_2, t)v_2. \quad (8)$$

В уравнениях (7), (8) мы формально полагаем, что функция $n_1(v, t)$ определена в диапазоне $v_2 \leq v < \infty$. Второе слагаемое в правой части в (8) учитывает тот факт, что частица объемом v_2 переходит в «малую» частицу. Число же таких частиц составляет примерно $n_1(v_2, t)v_2$.

Зададим граничное и начальные условия:

$$n_1(\infty, t) = 0, \quad n_1(v, 0) = n_0(v), \quad N_2(0) = 0. \quad (9)$$

Уравнения (7), (8) вместе с условиями (9) обеспечивают выполнение закона сохранения суммарной массы (5) всех частиц в системе. Действительно, полагая

$$M_1 = \rho \int_{v_2}^{\infty} n_1(v, t) v dv, \quad M_2 = \rho N_2(t) v_2, \quad (10)$$

из уравнения переноса (7) имеем

$$\begin{aligned} \frac{dM_1}{dt} &= \frac{d}{dt} \left[\rho \int_{v_2}^{\infty} n_1(v, t) v dv \right] = \rho \int_{v_2}^{\infty} v \frac{\partial}{\partial v} [j_{abl} S(v) v_2 n_1] dv \\ &= -\rho v_2 j_{abl} S v_2 n_1(v_2, t) - \rho \int_{v_2}^{\infty} j_{abl} S v_2 n_1 dv \\ &= -\rho v_2 \frac{dN_2}{dt} = -\frac{dM_2}{dt}, \end{aligned}$$

откуда и следует, что $M = M_1 + M_2 = \text{const}$.

Уравнение (7) имеет общее решение

$$n_1(v, t) = \frac{1}{u(v)} f_0 \left(t + \int \frac{dv}{u(v)} \right). \quad (11)$$

Здесь $f_0(v)$ – функция, вид которой определяется из начального условия.

Анализ экспериментальных данных (рис.3) показывает, что вид функции распределения «малых» частиц (положение максимума и ширина) почти не меняется в ходе процесса. Следовательно, темп абляции отдельных «больших» частиц в расчете на единицу площади их поверхности является почти постоянным. Это позволяет заключить, что

$$u(v) \equiv j_{abl} S(v) v_2 = 3av^{2/3}, \quad (12)$$

где a – некоторая константа. Тогда решение (11) можно представить в виде

$$n_1(v, t) = v^{-2/3} \varphi(at + v^{1/3}). \quad (13)$$

Конкретный вид функции $\varphi(z)$ определяется начальным условием из (9), что дает

$$\varphi(z) = z^2 n_0(z^3). \quad (14)$$

Окончательно получаем

$$n_1(v, t) = \left(1 + \frac{at}{v^{1/3}} \right)^2 n_0((v^{1/3} + at)^3). \quad (15)$$

Если перейти от объема частицы v к ее диаметру D , $v = \pi D^3/6$, то данное решение можно переписать в следующем виде:

$$n_1(D, t) = \left(1 + \frac{\beta at}{D} \right)^2 n_0 \left(\left(\frac{D}{\beta} + at \right)^3 \right), \quad (16)$$

где $\beta = (6/\pi)^{1/3} \approx 1.24$.

В экспериментах получены функции распределения μ масс частиц m по размерам:

$$dm(D, t) = \mu(D, t) dD. \quad (17)$$

Поэтому перейдем от представления (16) к распределению $\mu_1(D)$:

$$dM_1 = \mu_1(D, t) dD, \quad (18)$$

$$\mu_1(D, t) = \rho \frac{\pi D^3}{6} n_1(D, t) \frac{1}{2} \pi D^2 \equiv AD^5 n_1(D, t).$$

Соответственно начальное распределение частиц по объемам $n_0(v)$ выражается через $\mu_1(D, 0)$:

$$n_0(v) = \frac{1}{A\beta^5 v^{5/3}} \mu_1(\beta v^{1/3}, 0). \quad (19)$$

Чтобы построить полную функцию распределения, учитывающую как «большие», так и «малые» частицы, мы можем взять суперпозицию, составленную из функций распределения частиц каждой группы. Первая из них (μ_1) описывается формулой (18). Для построения второй (μ_2) учтем, что рождающиеся в результате абляции «малые» частицы имеют стандартную функцию распределения $f_2(D)$. Считая, что она нормирована условием

$$\int_0^{\infty} f_2(D) dD = 1,$$

полагаем

$$dM_2(D, t) = \mu_2(D, t) dD = M_2(t) f_2(D) dD. \quad (20)$$

Здесь $M_2(t)$ – суммарная масса «малых» частиц, образовавшихся к моменту времени t . Ее можно найти, воспользовавшись неизменностью суммарной массы M всех частиц:

$$M_2(t) = M - M_1(t), \quad M_1(t) = \int_{D_2}^{\infty} \mu_1(D, t) dD. \quad (21)$$

Здесь $D_2 = (6v_2/\pi)^{1/3}$ – диаметр «малой» частицы. Соответственно наблюдаемое распределение можно записать как

$$\mu(D, t) = \mu_1(D, t) + \mu_2(D, t). \quad (22)$$

5. Численное моделирование

В расчетах использовалась экспериментально найденная начальная функция распределения $\mu(D, 0)$, по которой с помощью формулы (19) был установлен вид функции $n_0(v)$. Далее по соотношениям (16), (18) была найдена функция распределения «больших» частиц $\mu_1(D, t)$.

Для построения распределения «малых» частиц $\mu_2(D, t)$ была аппроксимирована функция распределения f_2 в области малых размеров:

$$f_2(D) = A_2 \left(\frac{D - D_{\min}}{D_2} \right)^q \exp \left[- \left(\frac{D}{D_2} \right)^\gamma \right], \quad (23)$$

где $q \approx 1.2$; $\gamma \approx 1.5$; $D_2 \approx 10.5$ нм. Диаметр $D_{\min} \approx 0.8$ нм определял нижнюю границу распределения, когда частицы становились почти монокристаллическими и их дальнейшая абляция прекращалась. Коэффициент A_2 определялся из условия нормировки

$$\int_0^{\infty} f_2(D) dD = 1.$$

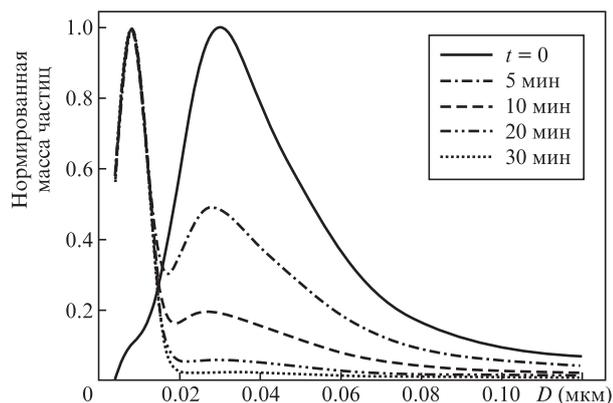


Рис.4. Функции распределения наночастиц золота по диаметрам D в различные моменты времени, полученные в результате математического моделирования.

Для выбранных моментов времени по формуле (21) определялась суммарная масса «малых» частиц M_2 , что позволяло получить искомое распределение (20).

В задаче остается один параметр a , введенный в (12) и связанный со скоростью абляции отдельной частицы: $a = (4\pi/3)^{1/3} j_{abl} v_2$. Он определяет масштаб времени процесса. На рис.4 приведены теоретически рассчитанные функции распределения для нескольких моментов времени. Их сопоставление с экспериментальными данными (рис.3) дает $a \approx 5.5 \times 10^{-4}$ мкм/мин. При этом имеется хорошее согласие результатов моделирования и эксперимента. Из рис.4 видно, что пик распределения в области малых раз-

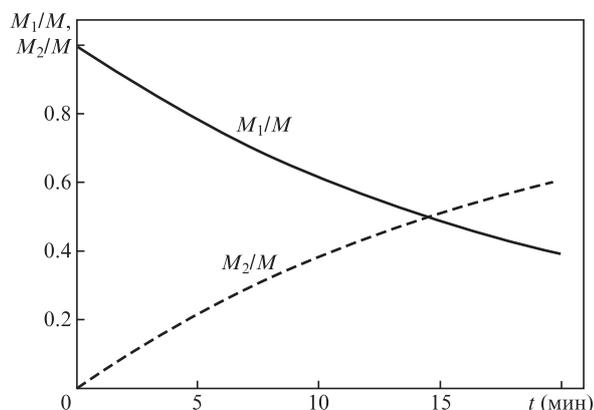


Рис.5. Временные зависимости нормированных суммарных масс «больших» и «малых» частиц.

меров формируется примерно через 5 мин после начала облучения, что полностью согласуется с экспериментальными данными.

Представляет также интерес проследить, как меняется суммарная масса «больших» и «малых» частиц со временем. Это иллюстрирует рис.5. Видно, что уже примерно через 15 мин половина всей массы оказывается сосредоточенной в «малых» частицах.

6. Заключение

В настоящей работе предложена эффективная математическая модель для исследования динамики функции распределения наночастиц под действием лазерного излучения. В основе модели лежит уравнение переноса в «пространстве» размеров частиц. Сопоставление теоретических и экспериментальных результатов (рис.3 и 4) показывает их хорошее согласие. В рамках построенной модели достаточно просто учесть различные факторы, способные повлиять на динамику процесса, такие как внешние поля, пространственная неоднородность области лазерного воздействия и т.д.

Работа частично поддержана стипендией Президента РФ СП-753.2015.2, грантом Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых МК-4194.2015.2, а также грантами РФФИ № 15-02-04510 и 15-32-20296.

1. Wagener P., Jakobi J., Barcikowski S. *J. Laser Micro/Nanoeng.*, **6** (1), 59 (2011).
2. Wagener P., Barcikowski S. *Appl. Phys. A*, **101** (2), 435 (2010).
3. Mafune F., Kohno J., Takeda Y., Kondow T. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 12589 (2003).
4. Akman E., Genc Oztoprak B., Gunes M., Kacar E., Demir A. *Photonic Nanostruct. Fundam. Appl.*, **9**, 276 (2011).
5. Mohamed M.B., Volkov V., Link S., El-Sayed M.A. *Chem. Phys. Lett.*, **317**, 517 (2000).
6. Tsuji T., Iryo K., Watanabe N., Tsuji M. *Appl. Surf. Sci.*, **80**, 202 (2002).
7. Shafeev G.A., in *Lasers in Chemistry. Vol. 2. Influencing Matter* (Weinheim: Wiley VCH, 2008, pp 713–741).
8. Бозон-Вердюра Ф., Брайнер Р., Воронов В.В., Кириченко Н.А., Симакин А.В., Шафеев Г.А. *Квантовая электроника*, **33** (8), 714 (2003).
9. Кириченко Н.А., Сухов И.А., Шафеев Г.А., Щербина М.Е. *Квантовая электроника*, **42** (2), 175 (2012).
10. Kuzmin P.G., Shafeev G.A., Serkov A.A., Kirichenko N.A., Shcherbina M.E. *Appl. Surf. Sci.*, **294**, 14 (2014).
11. Смелов В.В. *Лекции по теории переноса нейтронов* (М.: Атомиздат, 1978).