

# Особенности фотофрагментации коллоидных растворов золотых наночастиц под действием фемтосекундных лазерных импульсов ИК и видимого диапазонов

П.А.Данилов, Д.А.Заярный, А.А.Ионин, С.И.Кудряшов, В.Н.Леднев, С.В.Макаров, С.М.Першин, А.А.Руденко, И.Н.Сараева, В.И.Юровских

*Экспериментально исследованы особенности фотофрагментации золы золотых наночастиц под действием сфокусированных фемтосекундных лазерных импульсов излучения ИК (1030 нм) и видимого (515 нм) диапазонов. Продемонстрирована высокая эффективность фотофрагментации наночастиц в перетяжке лазерных импульсов излучения видимого диапазона (при умеренном рассеянии излучения), связанная с возбуждением плазмонного резонанса наночастиц на его синем крыле, в отличие от режима крайне слабой фотофрагментации в лазерном ИК поле сравнимой интенсивности. Обсуждаются возможные механизмы фемтосекундной лазерной фотофрагментации золотых наночастиц.*

**Ключевые слова:** золи золотых наночастиц, фемтосекундные лазерные импульсы ИК и видимого диапазонов, плазмонный резонанс, экстинкция, поглощение, рассеяние.

## 1. Введение

Фемтосекундная лазерная абляция поверхности различных материалов в жидкости является универсальным методом наработки коллоидных растворов химически чистых наночастиц без следов прекурсоров [1]. Вместе с тем, в отличие от химических методов получения коллоидных растворов наночастиц, наночастицы, получаемые методом лазерной абляции в жидкостях, обычно имеют довольно большой разброс по размерам [2,3].

Одним из наиболее распространенных методов гомогенизации полидисперсных коллоидных растворов наночастиц является их вторичное многоимпульсное облучение лазерными УКИ с целью фрагментации наночастиц [4]. В отличие от воздействия коротких – (суб)наносекундных и субмикросекундных – лазерных импульсов, вторичное воздействие УКИ представляется более контролируемым процессом, поскольку вложение энергии лазерного излучения в наночастицы происходит практически мгновенно за время их электрон-фононной релаксации, при том что последующий нагрев наночастиц приво-

дит к вскипанию воды на их поверхности [5]. Физика фотофрагментации наночастиц исследовалась в ряде работ [6, 7], однако в жидкостях существует определенная специфика тепловых и гидродинамических процессов взаимодействия наночастиц и УКИ [8]. В то же время даже самые систематические предшествующие исследования [9, 10] не учитывали очень важные эффекты филаментации УКИ излучения в жидкостях как прозрачных диэлектрических средах при энергиях свыше нескольких микроджоулей и одновременной спектральной конверсии УКИ в результате генерации широкополосного суперконтинуума [11, 12], зачастую связанной с расщеплением УКИ на несколько более коротких субимпульсов [13], которые могут взаимодействовать с наночастицами совсем по-другому – например через механизм «кулоновского взрыва» [7]. В результате иногда – особенно в случае ИК УКИ – фотофрагментация наночастиц в режиме филаментации УКИ сопровождалась фотолизом с неожиданно высокой эффективностью [9, 10], несмотря на то что рассеяние ИК излучения на наночастицах более предпочтительно [14]. Соответственно спектральные особенности фотофрагментации наночастиц в жидкостях под действием УКИ остаются недостаточно изученными.

В настоящей работе спектральные особенности фотофрагментации золы золотых наночастиц под действием сфокусированных фемтосекундных лазерных импульсов излучения ИК (1030 нм) и видимого (515 нм) диапазонов – как в области плазмонного резонанса наночастиц, так и вдали от него – экспериментально исследованы в режиме бесфиламентационного распространения данных УКИ, что позволило изучить процесс фотофрагментации при контролируемых условиях лазерного воздействия. С учетом полученной зависимости размера наночастиц от длительности экспозиции коллоидного раствора обсуждаются возможные механизмы их фотофрагментации.

П.А.Данилов, С.И.Кудряшов, В.И.Юровских. Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53; Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Россия, 115409 Москва, Каширское ш., 31; e-mail: sikudr@sci.lebedev.ru

Д.А.Заярный, А.А.Ионин, А.А.Руденко, И.Н.Сараева. Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53

В.Н.Леднев, С.М.Першин. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38

С.В.Макаров. Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53; Университет ИТМО, Россия, 197101 С.-Петербург, Кронверкский просп., 49; e-mail: makarov\_sergey\_vl@mail.ru

Поступила в редакцию 29 января 2015 г., после доработки – 6 февраля 2015 г.

## 2. Экспериментальная часть

Наработка раствора наночастиц происходила путем абляции золотой мишени-слитка (чистота – 99.99%) с поверхностью оптического качества в чашке Петри под тонким слоем изопропилового спирта (толщина слоя ~1 мм) ультракороткими импульсами излучения лазера (Satsuma, Amplitude Systemes) с центральной длиной волны ~1030 нм, длительностью импульса на полувысоте ~0.3 пс и энергией до 10 мкДж в TEM<sub>00</sub>-режиме, сфокусированными в пятно радиусом  $R_{1/e} \approx 10$  мкм. Активной средой лазера служило волокно, легированное ионами иттербия. Поверхность мишени облучалась в режиме сканирования при частоте следования импульсов ~10 кГц и скорости сканирования ~50 мм/с, реализуемом с помощью гальваносканера АТЕКО (рис. 1).

Фрагментация наработанного коллоидного раствора наночастиц в изопропиловом спирте объемом ~2 мл происходила под действием многоимпульсного излучения того же лазера, сфокусированного внутри кварцевой кюветы шириной 1 см линзами с фокусным расстоянием ~5.5 см как на основной длине волны 1030 нм, так и на длине волны второй гармоники 515 нм (длительность импульса ~0.2 пс, энергия до 4 мкДж в TEM<sub>00</sub>-режиме). Частота следования импульсов второй гармоники варьировалась в диапазоне 10–500 кГц, а время облучения соответствовало числу импульсов  $N = 10^5 - 10^9$ , необходимому при малом фокальном объеме для однократной экспозиции всего объема коллоидного раствора наночастиц. Во время фотофрагментации кювета с целью перемешивания циклически перемещалась вверх и вниз на управляемой компьютером моторизованной платформе со скоростью 0.8 мм/с. Все полученные золи наночастиц исследовались с помощью трансмиссионной спектроскопии оптического диапазона в кварцевой кювете с длиной оптического пути ~1 см. Для анализа окончательного рас-

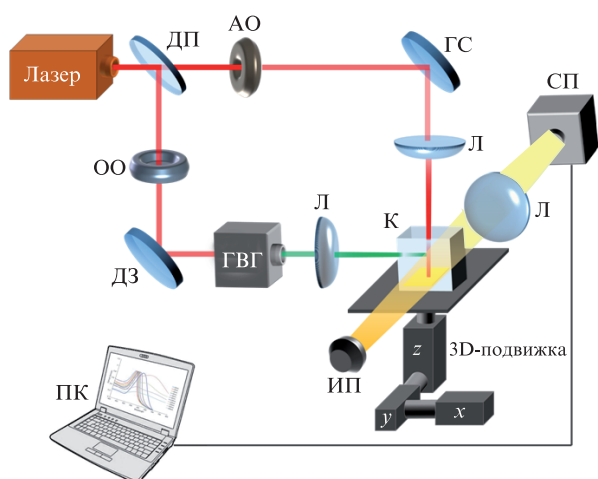


Рис.1. Схема эксперимента по лазерной генерации и фрагментации наночастиц с трансмиссионной спектроскопией оптического диапазона *in situ*:

ДП – делитель пучка; АО и ОО – акустооптический и отражательный ослабители пучка; ДЗ – диэлектрические зеркала; ГС – гальваносканер; ГВГ – генератор второй гармоники; СП – спектрометр с ПЗС-матрицей; ИП – источник подсветки; К – кювета с мишенью; Л – фокусирующие линзы; ПК – персональный компьютер для управления экспериментом и сбора данных.

пределения золотых наночастиц по размерам они были осаждены на атомно-гладкую кремниевую пластину и визуализированы с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL 7001F.

## 3. Экспериментальные результаты

Коллоидные растворы золотых наночастиц генерировались методом лазерной абляции поверхности золотой мишени в среде изопропилового спирта при многоимпульсном воздействии ИК УКИ с плотностью энергии  $F \approx 2.5$  Дж/см<sup>2</sup>. В результате абляционного воздействия наблюдается довольно широкое распределение наночастиц по размерам (диаметрам)  $d$  – от 5 до 100 нм (рис.2,*а*) – с максимумом в области  $d = 15 - 30$  нм (рис.2,*б*). Наблюдаемая неоднородность ансамбля полученных наночастиц связана, по-видимому, с гидродинамическим разлетом закритического флюида [15] (порог откольной абляции для данной мишени на воздухе ~1.7 Дж/см<sup>2</sup>), при котором происходит не только интенсивный вылет с поверхности парокapельной смеси в виде малых наночастиц, но и возможно развитие гидродинамических неустойчивостей с формированием струй и их отрывом в виде относительно больших наночастиц [16]. Исследование спектров экстинкции полученных коллоидных растворов наночастиц золота показало, что после их генерации максимум коэффициента экстинкции  $\alpha_m$  имеет ширину на полувысоте ~125 нм, а положение этого максимума соответствует длине волны  $\lambda \approx 555$  нм (рис.3,*а, в*).

При фотофрагментации коллоидных растворов наночастиц излучением с  $\lambda = 515$  нм после облучения  $10^7$  импульсами с энергией ~3.5 мкДж (что значительно ниже порога филаментации УКИ в изопропиловом спирте, связываемого с уширением спектра проходящего импульса) происходит существенное перераспределение наночастиц по размерам. Заметно, что доля крупных наночастиц становится меньше (рис.2,*з*), а число самых маленьких наночастиц возрастает с одновременным смещением максимума их распределения в область диаметров  $d = 10 - 15$  нм, т.е. увеличивается примерно в два раза по сравнению с необлученным раствором. Аналогично в спектрах экстинкции с ростом числа импульсов  $N$  наблюдалось плавное смещение максимума коэффициента экстинкции  $\alpha_m$  в синюю область до  $\lambda_{max} \approx 530$  нм, и величина  $\lambda_{max}$  с дальнейшим ростом  $N$  не менялась (рис.3,*б*). Ширина полосы экстинкции  $\Delta\lambda$  уменьшается с ростом  $N$  до ~85 нм (рис.3,*б*). Примечательно, что полученные коллоидные растворы фрагментированных наночастиц отличаются гораздо большей стабильностью по сравнению с исходными коллоидными растворами нефрагментированных наночастиц: начальный коллоидный раствор наночастиц при нормальных условиях обесцвечивается, и на стенках пластикового контейнера примерно через сутки формируется осадок, в то время как фрагментированный раствор при комнатной температуре сохраняет свою оптическую плотность на протяжении почти двух недель.

В то же время при значительно большей – в 2.5 раза – энергии ИК импульсов (~9 мкДж, что также ниже порога филаментации в изопропиловом спирте) и сопоставимом числе УКИ –  $N \approx 10^9$  – при ИК фотофрагментации коллоидных растворов не обнаружено существенного изменения распределения наночастиц по размерам. Спектры экстинкции подтверждают, что ИК облучение раствора не

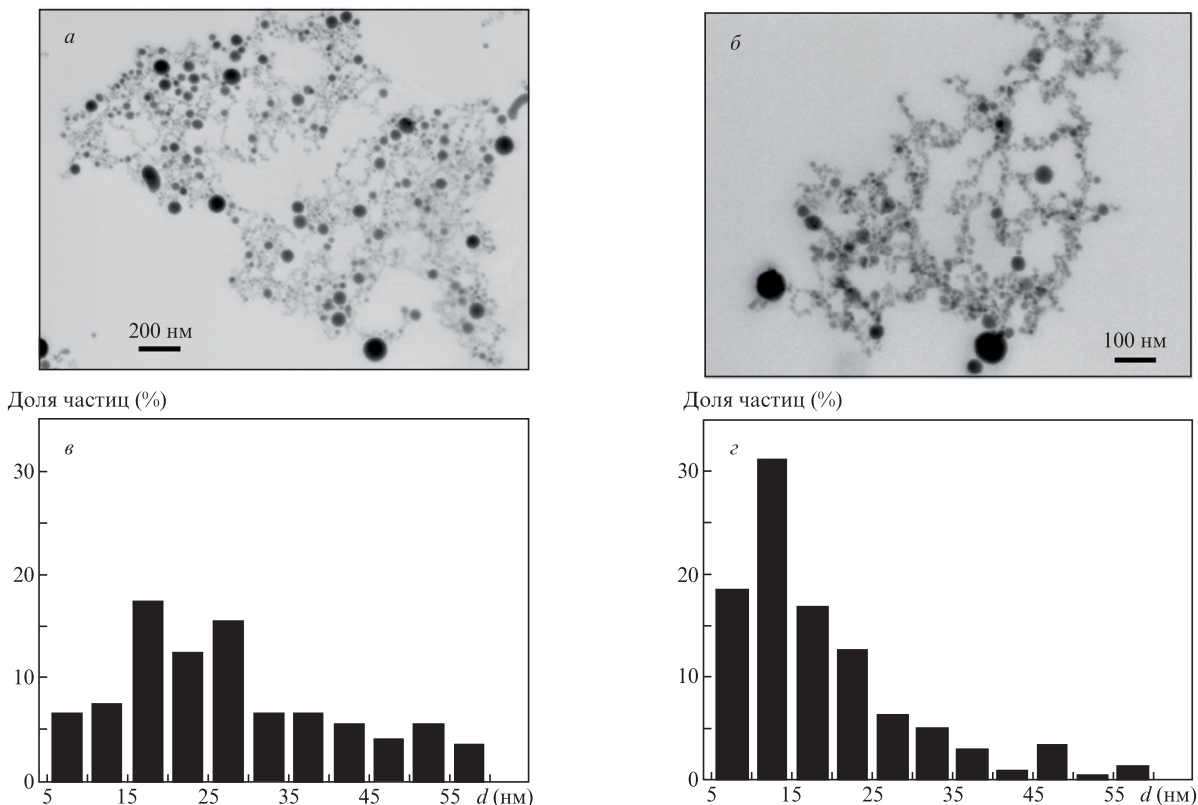


Рис.2. СЭМ-изображения наночастиц золота (*a, б*) и соответствующие им распределения наночастиц по размерам (*в, з*) до (*a, в*) и после (*б, з*) облучения на  $\lambda = 515$  нм при числе импульсов  $N \approx 10^7$ .

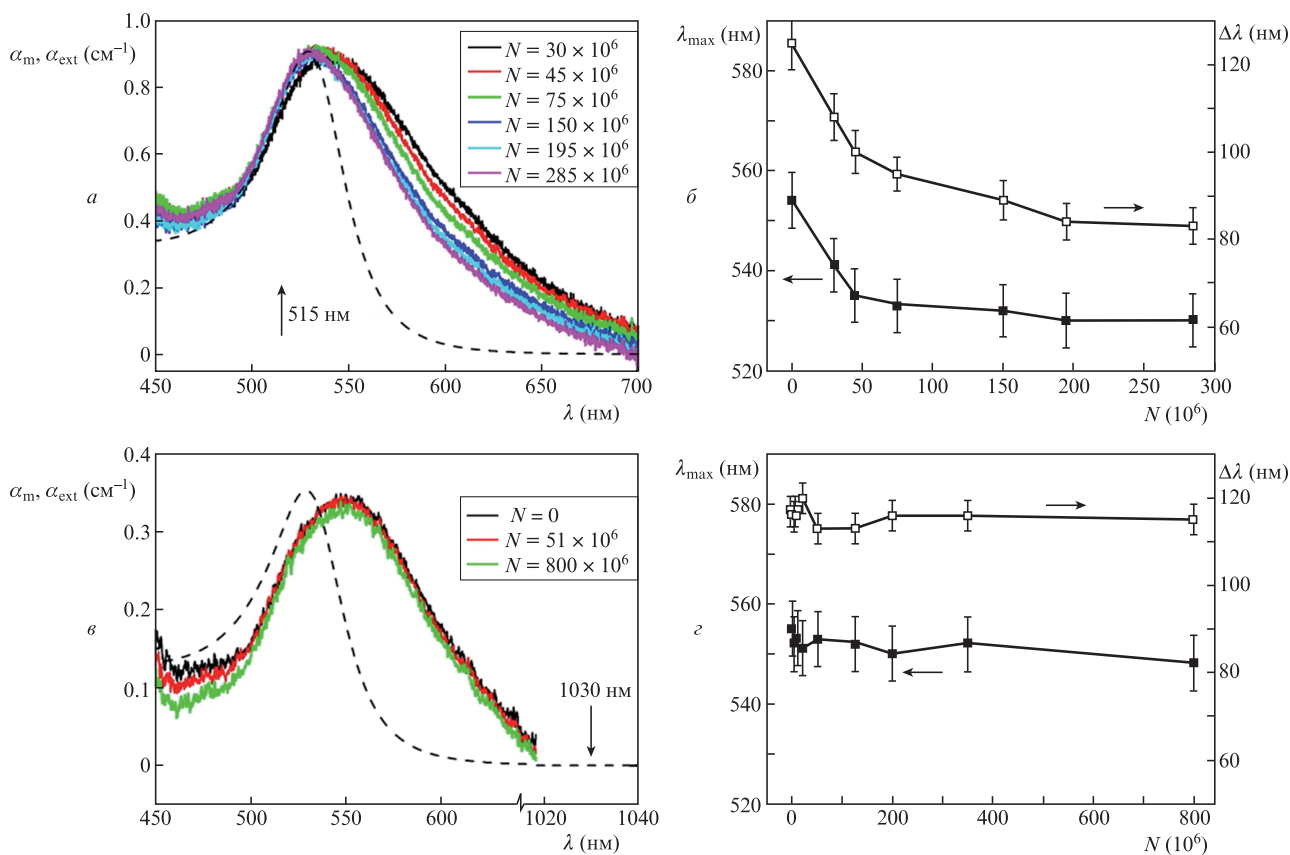


Рис.3. Экспериментальные спектры коэффициента экстинкции  $\alpha_m(\lambda)$  для растворов наночастиц в изопропиловом спирте, облученных различным числом  $N$  УКИ излучения с  $\lambda = 515$  (*a*) и 1030 нм (*в*) (штриховые кривые – расчетные спектры  $\alpha_{ext}$  для монодисперсных частиц диаметром 10 нм), а также положения максимумов полос  $\lambda_{max}$  и их ширины  $\Delta\lambda$  для  $\lambda = 515$  (*б*) и 1030 нм (*г*) в зависимости от  $N$ . Цветной вариант рис.3,*a, в* помещен на сайте нашего журнала <http://www.quantum-electron.ru>.

привело к сдвигу максимума полосы экстинкции или ее сужению (рис.3,а,з).

#### 4. Обсуждение результатов

Полученные СЭМ-изображения наночастиц (рис.2) демонстрируют, что наночастицы золота имеют сферическую форму и размеры, много меньшие длины волны в интересующем нас диапазоне 450–700 нм. Соответственно коэффициенты поглощения и рассеяния таких наночастиц могут быть рассчитаны в рамках квазистатического приближения [14]:

$$\sigma_{\text{abs}} = 4\pi k_2 \text{Im}\alpha, \quad (1)$$

$$\sigma_{\text{scat}} = \frac{8\pi}{3} k_2^4 |\alpha|^2, \quad (2)$$

где  $k_2$  – волновое число излучения в среде, окружающей наночастицу;

$$\alpha = \frac{\varepsilon(\lambda) - \varepsilon_d}{\varepsilon(\lambda) + 2\varepsilon_d} r^3, \quad (3)$$

– дипольная поляризуемость наночастицы;  $r$  – радиус наночастицы;  $\varepsilon_d$  – диэлектрическая проницаемость окружающей наночастицу среды;

$$\varepsilon(\lambda) = \varepsilon_\infty - \frac{1}{\lambda_p^2 [1/\lambda^2 + i/(\gamma_p \lambda)]} + \frac{A_j}{\lambda_j} \sum_{j=1,2} \left[ \frac{\exp(i\varphi_j)}{1/\lambda_j - 1/\lambda - i/\gamma_j} + \frac{\exp(-i\varphi_j)}{1/\lambda_j + 1/\lambda + i/\gamma_j} \right] \quad (4)$$

– диэлектрическая проницаемость материала наночастицы [17]. Для расчетов зависимости диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(\lambda)$  использовались следующие параметры: высокочастотная диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon_\infty = 1.53$ , плазменная длина волны  $\lambda_p = 145$  нм, длины волн межзонных переходов  $\lambda_1 = 468$  нм и  $\lambda_2 = 331$  нм, ширины линий соответствующих межзонных переходов  $\gamma_1 = 2300$  нм и  $\gamma_2 = 940$  нм, безразмерные коэффициенты  $A_1 = 0.94$ ,  $A_2 = 1.36$ , фазы  $\varphi_1 = \varphi_2 = -\pi/4$ . Коэффициент затухания плазменных колебаний  $\gamma_p$  выбирался с учетом рассеяния электронов на поверхности наночастиц [18], т.е.  $\gamma_p = 17000$  нм +  $2.55 \times 10^{-10} (Av_F/d)$ , где  $A$  – коэффициент, зависящий от формы наночастицы и равный 1.5 с·нм;  $v_F = 1.39 \times 10^8$  см/с – скорость Ферми для золота;  $d$  – диаметр наночастицы в см.

Результаты вычислений спектральной зависимости коэффициента экстинкции  $\alpha_{\text{ext}} = n\sigma_{\text{ext}}$  ( $n$  – концентрация наночастиц,  $\sigma_{\text{ext}} = \sigma_{\text{abs}} + \sigma_{\text{scat}}$ ) для  $d = 10$  нм приведены на рис.3,а,в. Из сопоставления этих результатов с экспериментальными спектрами экстинкции  $\alpha_m(\lambda)$  видно, что после фрагментации наночастиц их спектр хорошо аппроксимируется теоретической зависимостью. Это согласуется с полученными распределениями наночастиц по размерам, из которых следует, что размер наночастиц уменьшается с ростом  $N$ , а максимум их распределения находится в диапазоне  $d = 10$ –15 нм (рис.2,з). Тем не менее экспериментальные спектры значительно шире теоретических, что свидетельствует об их неоднородном уширении из-за полидисперсности коллоидного раствора нано-

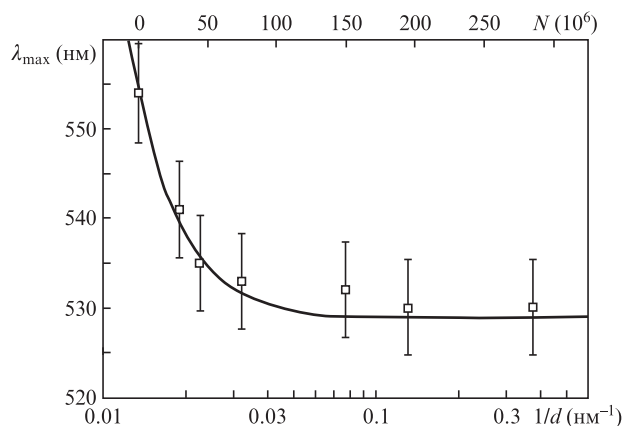


Рис.4. Теоретическая зависимость положения максимума коэффициента экстинкции  $\alpha_{\text{ext}}$  (плазмонного резонанса)  $\lambda_{\text{max}}$  золотой наночастицы в среде с  $\varepsilon_d = 1.9$  от ее обратного диаметра  $1/d$  (сплошная кривая) и экспериментальная зависимость положения максимума коэффициента экстинкции  $\alpha_m$  от числа поглощенных в растворе лазерных импульсов  $N$  (точки).

частиц. По результатам расчетов также можно сделать оценку концентрации наночастиц после многоимпульсной фрагментации под действием УКИ излучения с длиной волны 515 нм, которая дает  $n \approx 2.5 \times 10^{12}$  см<sup>-3</sup>.

Результаты моделирования сдвига максимума дипольной моды плазмонного резонанса, взятые для изопропа-нола из статьи [19], и результаты наших экспериментов показаны на рис.4. Видно, что средний диаметр наночастиц зависит от числа поглощенных УКИ  $N$  как  $d \propto a^{-bN}$ , что согласуется с уменьшением во много раз (более чем на порядок) среднего размера наночастиц во всем диапазоне  $N$  (до  $3 \times 10^8$ ), по-видимому, из-за распада более крупных наночастиц на мелкие фрагменты за один акт фрагментации [7]. Напротив, механизм непрерывной фотофрагментации наночастиц путем испарения атомов и небольших (например, двух- или трехатомных) кластеров, как предполагается, в силу малых изменений размера за один УКИ будет связан с более слабой и, возможно, даже немонотонной зависимостью диаметра от  $N$  из-за немонотонного характера изменения коэффициента экстинкции на  $\lambda = 515$  нм для наночастиц разных размеров и нелинейного характера зависимости скорости испарения от температуры. В настоящее время нами разрабатывается более информативный спектральный метод выявления деталей фрагментации наночастиц, в том числе – в разных жидкостях.

Наконец, результаты расчетов по формулам (1), (3), (4) показывают, что для наночастиц диаметром 10–50 нм сечение поглощения на  $\lambda = 1030$  нм на три порядка меньше, чем на  $\lambda = 515$  нм. Это означает, что фрагментация наночастиц под действием УКИ видимого диапазона (515 нм) должна происходить с гораздо большей эффективностью, что действительно подтверждается нашими экспериментами (рис.2 и 3). Коэффициент пропускания сфокусированного излучения фемтосекундного лазера на  $\lambda = 515$  нм для необлученного образца с наночастицами составил  $\sim 30\%$  и практически не зависел от энергии в импульсе. Соответствующий коэффициент пропускания УКИ излучения на  $\lambda = 1030$  нм оказывается существенно больше – до 90%.

Таким образом, в настоящей работе в режиме бесфиламентационного распространения в коллоидном растворе золотых наночастиц УКИ ИК и видимого диапазо-



нов в контролируемых условиях лазерного воздействия установлены спектральные особенности фотофрагментации таких наночастиц, выражающиеся в высокой эффективности фотофрагментации при возбуждении излучением с длиной волны, близкой к длине волны плазмонного резонанса наночастиц (при  $\lambda = 515$  нм), и в низкой эффективности – вдали от него (при  $\lambda = 1030$  нм), что согласуется, в частности, с результатами предшествующих исследований с использованием наносекундных лазерных импульсов [3]. При этом эффекты, связанные с влиянием растворяющей жидкости, могут проявляться, по-видимому, только в механизме распада (деления) наночастиц на более мелкие фрагменты.

## 5. Заключение

В результате экспериментальных исследований фотофрагментации коллоидных растворов золотых наночастиц под действием множественных сфокусированных фемтосекундных лазерных импульсов ИК (1030 нм) и видимого (515 нм) диапазонов в режиме их бесфиламентационного распространения в растворе обнаружена высокая селективность фотофрагментации наночастиц в видимом диапазоне (при умеренном рассеянии излучения), связанная с возбуждением плазмонного резонанса наночастиц на его синем крыле, в отличие от режима практически незаметной фотофрагментации в лазерном ИК поле сравнимой интенсивности, с последующей стабилизацией золя фрагментированных наночастиц. Наблюдаемое экспоненциальное уменьшение размера золотых наночастиц с ростом экспозиции при их фемтосекундной лазерной фотофрагментации указывает скорее на механизм деления, чем на процесс атомного или кластерного испарения.

Работа выполнена при частичной поддержке проекта Российского научного фонда № 15-19-00208.

1. Kabashin A.V., Meunier M. *J. Appl. Phys.*, **94**, 7941 (2003).
2. Barcikowski S., Hahn A., Kabashin A.V., Chichkov B.N. *Appl. Phys. A*, **87**, 47 (2007).
3. Кириченко Н.А., Сухов И.А., Шафеев Г.А., Щербина М.Е. *Квантовая электроника*, **42**, 175 (2012).
4. Werner D., Hashimoto S. *Langmuir*, **29**, 1295 (2013).
5. Kotaidis V., Dahmen C., von Plessen G., Springer F., Plech A. *J. Chem. Phys.*, **124**, 184702 (2006).
6. Werner D., Furube A., Okamoto T., Hashimoto S. *J. Phys. Chem. C*, **115**, 8503 (2011).
7. Hashimoto S., Werner D., Uwada T. *J. Photochem. Photobiol. C*, **13**, 28 (2012).
8. Siems A., Weber S.A.L., Boneberg J., Plech A. *New J. Phys.*, **13**, 043018 (2011).
9. Akman E., Oztoprak B.G., Gunes M., Kacar E., Demir A. *Photonics Nanostruct. Fundam. Appl.*, **9**, 276 (2011).
10. Sobhan M.A., Ams M., Withford M.J., Goldys E.M. *J. Nanopart. Res.*, **12**, 2831 (2010).
11. Ionin A.A., Kudryashov S.I., Makarov S.V., Rudenko A.A., Saltuganov P.N., Seleznev L.V., Sunchugasheva E.S. *Appl. Surf. Sci.*, **292**, 678 (2014).
12. Mizeikis V., Juodkazis S., Balciunas T., Misawa H., Kudryashov S.I., Ionin A.A., Zvorykin V.D. *J. Appl. Phys.*, **105**, 123106 (2009).
13. Zair A., Guandalini A., Schapper F., Holler M., Biegerti J., Gallmann L., Couairon A., Franco M., Mysyrowicz A., Keller U. *Opt. Express*, **15**, 5394 (2007).
14. Климов В.В. *Наноплазмоника* (М.: Физматлит, 2010).
15. Ионин А.А., Кудряшов С.И., Селезнев Л.В., Синицын Д.В., Бункин А.Ф., Леднев В.Н., Першин С.М. *ЖЭТФ*, **143**, 403 (2013).
16. Емельянов В.И., Заярный Д.А., Ионин А.А., Киселева И.В., Кудряшов С.И., Макаров С.В., Руденко А.А., Нгуен Ч.Т.Х. *Письма в ЖЭТФ*, **99**, 601 (2014).
17. Etchegoin P.G., Le Ru E.C., Meyer M. *J. Chem. Phys.*, **125**, 164705 (2006).
18. Vollmer M., Kreibig U. *Optical Properties of Metal Clusters* (Berlin: Springer, 1995).
19. Myroshnychenko V., Rodríguez-Fernández J., Pastoriza-Santos I., Funston A.M., Novo C., et al. *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 1792 (2008).