

УДК 538.97

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЛАЗЕРНОЙ ФРАГМЕНТАЦИИ НАНОЧАСТИЦ В ЖИДКИХ СРЕДАХ

И. Н. Завестовская<sup>1,2</sup>, А. П. Канавин<sup>1</sup>, С. Д. Махлышева<sup>1,2</sup>

*Предложена физическая модель процессов фрагментации металлических наночастиц в жидких средах под действием фемтосекундных лазерных импульсов на примере фрагментации наночастиц золота в воде. Модель основывается на электролизации наночастиц металла, нагреваемых лазерным импульсом, и их делении при развитии неустойчивости заряженной капли жидкого металла. Получены оценки заряда наночастиц, приобретаемого при воздействии на них лазерным излучением в воде, и определен параметр фрагментации наночастиц.*

**Ключевые слова:** наночастицы, фрагментация лазерным импульсом.

*Введение.* Технологии производства поверхностных и объемных наноструктур и наночастиц под воздействием ультракоротких лазерных импульсов находят все более широкий спектр применений. Оптические свойства наноструктурированных материалов существенно отличаются от оптических свойств немодифицированного объемного материала, приобретая свойства метаматериалов. Этот факт используется для лазерного увеличения поглощательной способности материалов, для получения “черных” и “цветных” пленок на поверхности различных металлов, а также структур “черного” кремния, которые могут быть использованы для производства солнечных батарей [1–4]. Особый интерес представляют наночастицы металлов и, в частности, золота. Их исключительные оптические и другие свойства стимулируют интерес к исследованиям возможностей их применения в оптике, фотонике, а также биомедицине [5–16].

Методы получения наночастиц можно условно разделить на “*wet chemistry*” – химию, использующую жидкие компоненты, и “*dry processes*” – процессы с применением

---

<sup>1</sup> ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: zavest@sci.lebedev.ru.

<sup>2</sup> Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, 115409 Россия, Москва, Каширское шоссе, 31.

плазменного разряда или использующие синтез нужного продукта или полупродукта в пламени, а также вследствие испарения материала под действием лазерного излучения [17]. В качестве примеров получения золотых наночастиц с помощью методов “*wet chemistry*” приведем химическое восстановление ионов золота в присутствии стабилизирующих реагентов [18–20]. Среди “*dry process*” методов получения наночастиц металлов стоит выделить методы с использованием лазерных технологий. Лазерная абляция показала себя как один из наиболее эффективных физических методов наноструктурирования различных материалов и производства наночастиц [21–28]. Однако при использовании лазерных методов формируются достаточно крупные наночастицы с широким распределением по размерам. В связи с этим для уменьшения размера наночастиц, их коллоиды подвергают дополнительной обработке лазерными импульсами ультракороткой длительности [28–32]. Механизм фрагментации наночастиц в жидкостях до сих пор хорошо не изучен и нет единого мнения на этот счет. В качестве возможных механизмов называют: возникновение гидродинамической неустойчивости капли расплавленного металла вследствие ее взаимодействия с парами жидкости [28]; испарение атомов золота при нагреве наночастиц лазерным излучением [30]; кулоновский взрыв [31, 32].

В данной работе представлена физическая модель процессов фрагментации наночастиц золота в воде под действием фемтосекундных лазерных импульсов. Модель основывается на электролизации наночастиц металла, нагреваемых лазерным импульсом, и их делении при развитии неустойчивости заряженной капли жидкого металла. В качестве механизма электролизации рассмотрена термоэмиссия горячих электронов с поверхности наночастицы с последующей их сольватацией в жидкости. Для реализации модели решена задача о нагреве наночастиц золота при поглощении фемтосекундных лазерных импульсов. Получена временная зависимость величины тока термоэмиссии электронов с поверхности частиц. Определен параметр фрагментации частиц. Получены оценки заряда наночастиц, приобретаемого при воздействии на них лазерным излучением в воде.

*Задача о нагреве наночастицы.* Для решения задачи о нагреве металлической наночастицы фемтосекундными лазерными импульсами использовалась двухтемпературная модель [33]:

$$\begin{cases} C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} - \operatorname{div}(\lambda \cdot \operatorname{grad} T_e) = \frac{P}{V} - g(T_e - T_{ph}) \\ C_{ph} \frac{\partial T_{ph}}{\partial t} = g(T_e - T_{ph}), \end{cases} \quad (1)$$

$T_e$  – температура электронной подсистемы,  $T_{ph}$  – температура фононной подсистемы,

$C_e, C_{ph}$  – теплоемкости электронов и фононов;  $g$  – фактор электрон-фононного взаимодействия, характеризующий скорость обмена энергией между электронами и решеткой,  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности,  $P$  – мощность лазерного излучения, поглощаемая наночастицей,  $V$  – объем наночастицы.

На рис. 1 представлены результаты аналитического и численного решения системы уравнений (1) для плотности энергии лазерного излучения  $100 \text{ мДж/см}^2$  и длительности импульса  $100 \text{ фс}$  (точка 0 на рисунках).

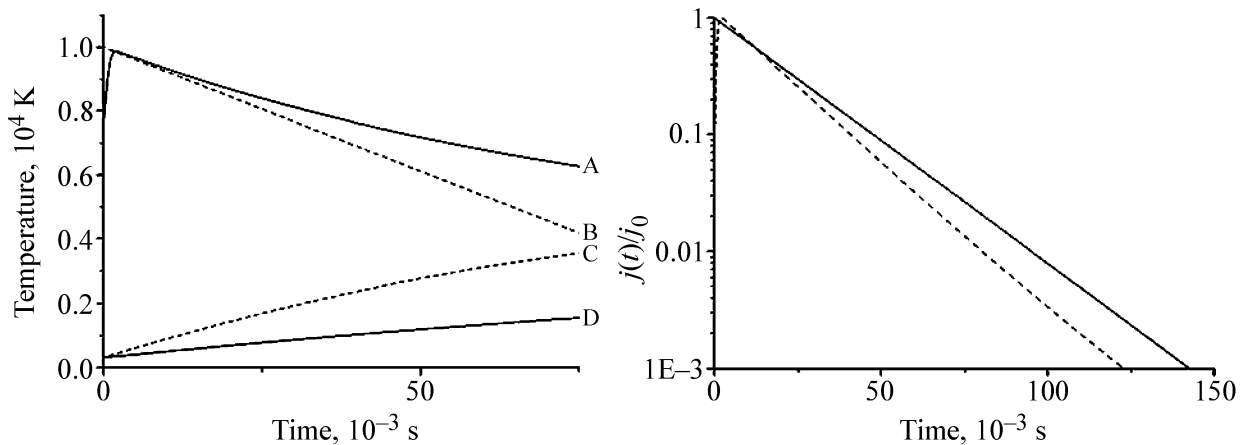


Рис. 1: Временной профиль температур электронной и фононной подсистем. Сплошные линии – численное решение, штрихованные линии – аналитическое решение. Линии A, B – температуры электронной подсистемы, линии C, D – температуры фононной подсистемы.

Рис. 2: Временной профиль величины тока  $j(t)$  термоэмиссии. Сплошная линия – аналитическое решение, штрихованная линия – численное решение,  $j_0$  – величина максимального тока эмиссии.

При расчетах сечение поглощения считали равным геометрическому сечению  $\pi a^2$ , где радиус наночастицы  $a = 100 \text{ нм}$ . Как видно из рис. 1, после окончания лазерного импульса температура электронов достигает величины десятка тысяч градусов, затем линейно спадает за характерные времена в десятки пикосекунд. Конечная температура ионов наночастицы превышает температуру плавления золота ( $T = 1337 \text{ К}$ ), т.е. наночастица переходит в жидкое состояние.

При нагреве наночастицы золота с ее поверхности происходит термоэлектронная эмиссия. Величина тока термоэмиссии электронов определяется температурой элек-

тронной подсистемы металла:

$$j = A \cdot T_e^2 \cdot \exp\left(-\frac{W}{kT_e}\right), \quad (2)$$

где  $A$  – постоянная Ричардсона,  $A \approx 120 \frac{A}{c^2 \cdot K^2}$ ,  $W = 5.1$  эВ – работа выхода золота,  $T_e$  – температура электронов.

На рис. 2 представлена рассчитанная зависимость тока термоэлектронной эмиссии от времени для плотности энергии лазерного излучения  $F = 100$  мДж/см<sup>2</sup>. Плотность тока термоэлектронной эмиссии достигает значения порядка  $10^6$  А/см<sup>-2</sup>. Из рисунка видно, что по результатам численного и аналитического решений ток экспоненциально спадает после окончания действия импульса за характерное время в несколько пикосекунд.

*Сольватация электронов в воде.* Эмиттированные с поверхности наночастицы электроны быстро термализуются и сольватируются в воде за характерные времена порядка 250 фс [34]. При этом подвижность электронов резко уменьшается. В результате этого около поверхности наночастицы образуется двойной электрический слой пространственного заряда. Уравнения движения электронов в диэлектрической среде с учетом собственного пространственного заряда имеют вид [35]:

$$\begin{cases} \frac{\partial n_e}{\partial t} = D_e \Delta n_e - \mu_e \cdot \operatorname{div}(n_e \cdot \vec{E}) - \frac{n_e}{\tau_s} \\ \frac{\partial n_s}{\partial t} = D_s \Delta n_s - \mu_s \cdot \operatorname{div}(n_s \cdot \vec{E}) + \frac{n_e}{\tau_s} \\ -\epsilon_0 \Delta \varphi = 4\pi e(n_e + n_s) \\ \vec{E} = -\operatorname{grad} \varphi, \end{cases} \quad (3)$$

где  $e$  – заряд электрона,  $n$  – концентрация электронов,  $D$  – коэффициент диффузии электронов в воде,  $\mu$  – подвижность электронов в воде,  $E$  – пространственное самосогласованное поле электронов,  $\epsilon_0$  – диэлектрическая постоянная воды,  $\varphi$  – электрический потенциал собственного поля электронов, индексы  $e$  и  $s$  относятся к эмиттировавшим и сольватировавшим электронам, соответственно.

Первые два уравнения системы (3) описывают движение эмиттированных и сольватированных электронов, соответственно, за счет диффузии, дрейфа в самосогласованном электрическом поле и сольватации в воде. Третье уравнение системы получается из уравнения Максвелла для ротора вектора магнитного поля [36] при условии, что наша задача сферически симметрична (допускаем, что наночастица имеет форму сферы).

Граничные условия выглядят следующим образом:

$$\begin{cases} n_e|_{r=a} = \frac{j_T}{\langle v_T \rangle \cdot e} \\ \left( D_s \frac{\partial n_s}{\partial r} - \mu_s n_s \vec{E} \right) \Big|_{r=a} = 0, \end{cases} \quad (4)$$

где  $j_T$  – ток эмиссии, а  $\langle v_T \rangle$  – средняя скорость эмиттировавших электронов.

В результате численного решения системы (3) была получена зависимость величины самосогласованного поля пространственного заряда от времени. Известно, что величина поля и величина порождающего его заряда связаны между собой соотношением:  $E = \frac{Ze}{a^2}$ , где  $E$  – электрическое поле,  $q = Ze$  – заряд наночастицы,  $a$  – ее размер,  $e$  – заряд электрона.

Полученная зависимость величины пространственного заряда от времени показывает, что резкий рост величины электрического заряда наблюдается на временах порядка 1 пс, то есть на временах, соответствующих резкому росту величины тока термоэмиссии. После этого наблюдается экспоненциальный спад величины термоэмиссионного тока, и электрический заряд выходит на насыщение. Величина электрического заряда, соответствующего насыщению, имеет величину порядка  $10^6$  электронов.

*Параметр фрагментации.* При облучении коллоидов относительно больших наночастиц золота (несколько десятков нм) фемтосекундными лазерными импульсами наблюдается фрагментация этих наночастиц в более мелкие (до нескольких нм). При этом частица нагревается до температуры плавления металла и становится каплей жидкости. Нагрев также сопровождается термоэмиссией электронов с поверхности капли. Эмиттировавшие электроны уносят отрицательный заряд, и капля расплавленного металла становится положительно заряженной.

Задача об устойчивости заряженной сферической капли в зависимости от соотношения поверхностной и кулоновской энергий была решена Рэлеем в 1882 году [37, 38]. Было установлено, что капля устойчива против больших деформаций – деления на две идентичные части – при заряде частицы  $q < q_{cr}$ .

$$q_{cr}^2 = 0.36 \times 16\pi a^3 \sigma,$$

$\sigma$  – коэффициент поверхностного натяжения.

Экспериментально установленный параметр деления для наночастицы золота определяется как  $X = A \frac{q^2}{n}$ , где  $q$  – заряд частицы,  $n$  – число атомов в наночастице,

$A = \frac{e^2 \rho}{6 \cdot \sigma \cdot M_a} \approx 2$ ,  $\rho = 19.3 \text{ г/см}^3$  – плотность золота,  $\sigma = 1.125 \cdot 10^3 \text{ эрг/см}^2$  – коэффициент поверхностного натяжения расплавленного золота,  $M_a = 196.97 \text{ г/моль}$  – молярная масса золота. Фрагментация наблюдается при  $X \geq 1$  [39].

Можно оценить минимальное количество электронов  $Z_{\min}$ , которое должно покинуть поверхность капли, чтобы она стала неустойчивой и фрагментировалась. Минимальное количество электронов, которое должно покинуть поверхность капли золота, чтобы она стала неустойчивой и развалилась надвое, при радиусе капли расплавленного золота 100 нм, составляет  $Z_{cr} = 10^4$ . Сравнив эти характерные значения с оценками величины заряда  $10^6$ , полученными при численном решении системы уравнений (3), можно сделать вывод о том, что величины заряда, приобретаемого наночастицей в результате термоэмиссии электронов и их дальнейшей сольватации, достаточно для того, чтобы частица стала нестабильной и фрагментировалась.

*Заключение.* Представлена теоретическая модель процессов фрагментации наночастиц золота в воде под действием фемтосекундных лазерных импульсов. Решена задача о нагреве наночастицы золота при воздействии на нее лазерного излучения с импульсами фемтосекундной длительности. Найдены величина и характерное время спадания тока термоэмиссии с поверхности наночастицы в результате ее нагрева полем лазерного излучения. На основе капельной модели Рэлея рассчитан критерий фрагментации наночастиц. Получены оценки заряда, который приобретает наночастица в результате термоэмиссии электронов и их дальнейшей сольватации. Показано, что этот заряд превышает пороговое значение фрагментации, определяемое критерием Рэлея. Результаты моделирования могут быть использованы для оптимизации режимов лазерного излучения при производстве металлических наночастиц заданного размера.

Работа выполнена при поддержке Российской академии наук (программы 24П и 70Ф), и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 12-02-00761).

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] I. N. Zvestovskaya, *Laser and Particle Beams* **28**, 437 (2010).
- [2] И. Н. Завестовская, *Квантовая электроника* **40**(11), 942 (2010).
- [3] A. V. Kabashin, Ph. Delaporte, A. Pereira, et al., *Nanoscale Res. Lett.* **5**, 454 (2010).
- [4] A. Y. Vorobyev and C. Guo, *Phys. Rev. B* **72**, 195422(1-5) (2005).
- [5] P. N. Prasad, *Introduction to Biophotonics* (Boston, Wiley-Interscience, 2003).

- [6] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (Wiley, New York, 1983).
- [7] J. B. Pendry, *Science* **285**, 1687 (1999).
- [8] M. M. Alvarez, J. T. Houry, and T. G. Schaaff, *J. Phys. Chem. B* **101**, 370 (1997).
- [9] K. Sau Taran, Pal Anjali, and N. R. Jana, *Journal of Nanoparticle Research* **3**, 257 (2001).
- [10] S. Link and M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **103**, 8410 (1999).
- [11] S. A. Maier, P. G. Kik, and H. A. Atwater, *Nat. Mater.* **2**, 229 (2003).
- [12] R. R. Letfullin, C. Joenathan, and T. F. George, *Nanomedicine* **1**(4), 473 (2006).
- [13] K. E. Shafer-Peltier, C. L. Haynes, and M. R. Glucksberg, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 588 (2003).
- [14] V. P. Zharov, V. Galitovsky, and M. Viegas, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4897 (2003).
- [15] V. P. Zharov, J-W. Kim, and M. Everts, *J. Nanomedicine* **1**, 326 (2005).
- [16] N. L. Rosi and C. A. Mirkin, *Chem. Rev.* **105**, 1547 (2005).
- [17] Л. И. Богуславский, *Вестник МИТХТ* **5**, 3 (2010).
- [18] M. Brust, M. Walker, and D. Bethell, *Chem. Commun.* **15**, 801 (1994).
- [19] T. Zhu, K. Vasilev, and M. Kreiter, *Langmuir* **19**, 9518 (2003).
- [20] S. Bhattacharya and A. Srivastava, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* **115**(5 & 6), 613 (2003).
- [21] Yu. V. Afanasiev, V. A. Isakov, I. N. Zavestovskaya, et al., *Appl. Phys. A* **64**, 561 (1997).
- [22] I. N. Zavestovskaya, P. G. Eliseev, O. N. Krokhin, et al., *Appl. Phys. A* **92**, 903 (2008).
- [23] Е. В. Заведеев, А. В. Петровская, А. В. Симакин и др., *Квантовая электроника* **36**(10), 978 (2006).
- [24] J.-P. Sylvestre, A. V. Kabashin, and E. Sacher, *Appl. Phys. A* **80**, 753 (2005).
- [25] S. Barcikowski, A. Hahn, and A. V. Kabashin, *Appl. Phys. A* **87**, 47 (2007).
- [26] A. V. Kabashin and M. Meunier, *Recent Advances in Laser Processing of Materials* (Amsterdam, Elsevier, 2006).
- [27] E. Giorgetti, A. Giusti, and F. Giammanco, *Optics and Spectroscopy* **107**(3), 474 (2009).
- [28] Ф. Бозон-Вердюра, Р. Брайнер, В. В. Воронов и др., *Квантовая электроника* **33**(8), 714 (2003).
- [29] S. Besner, A. V. Kabashin, and M. Meunier, *Appl. Phys. A* **88**, 269 (2007).
- [30] A. Takami, H. Kurita, and S. Koda, *J. Phys. Chem. B* **103**, 1226 (1999).
- [31] H. Muto, K. Miyajima, and F. Mafune, *J. Phys. Chem. C* **112**, 5810 (2008).
- [32] K. Yamada, Y. Tokumoto, and T. Nagata, *J. Phys. Chem. B* **110**, 11751 (2006).

- [33] S. I. Anisimov, B. L. Kapeliovich, and T. L. Perel'man, *Sov. Phys. JETP* **39**, 375 (1974).
- [34] C. Silva et al., *Physical Review Letters* **80**(5), 1086 (1998).
- [35] М. Ламперт, П. Марк, *Инжекционные токи в твердых телах* (М., Мир, 1973).
- [36] И. В. Савельев, *Курс общей физики*. Том 2. Электричество (М., Наука, 1982).
- [37] Lord Rayleigh, *Phil. Mag.* **14**, 185 (1882).
- [38] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теоретическая физика*, т. 8 (М., Наука, 1982).
- [39] U. Näher, S. Bjørnholm, S. Frauendorf, et al., *Phys. Rep.* **285**, 245 (1997).

Поступила в редакцию 5 ноября 2013 г.