

Минаев Никита Владимирович

**Лазерно-индуцированное формирование наночастиц
благородных металлов и структур из них в полимерных и
пористых оптических материалах**

05.27.03 – Квантовая электроника

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Шатура - 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте проблем лазерных и информационных технологий Российской
академии наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор, нач. отдела
Баграташвили Виктор Николаевич
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор, зав. кафедрой
Евтихийев Николай Николаевич
Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

доктор физико-математических наук, профессор, в.н.с.
Голант Константин Михайлович
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования
«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,
Международный учебно-научный лазерный центр МГУ

Защита диссертации состоится “ 3 ” декабря 2015 г. в 14 час. 30 мин. на заседании
диссертационного совета Д 002.126.01 на базе Института проблем лазерных и
информационных технологий РАН (ИПЛИТ РАН) по адресу: 140700, Московская
обл., г. Шатура, ул. Святоозерская, д. 1. Круглый зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИПЛИТ РАН, а также на сайте
института www.laser.ru

Автореферат разослан “ ” _____ 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 002.126.01

кандидат физико-математических наук

В.Д. Дубров

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Прогресс квантовой электроники во многом обусловлен созданием широкого класса новых оптических материалов, в том числе нанокompозитных материалов [1–3]. В последние годы значительное внимание уделяется плазмонным нанокompозитным материалам, которые содержат в оптической матрице плазмонные наночастицы (НЧ) (например, Ag, Au). Такие материалы перспективны для создания элементов лазерной и планарной оптики (волноводы [4], оптические фильтры [5]), высокочувствительных сенсоров [6], в том числе подложек для SERS-спектроскопии [7,8] и др. Здесь особый интерес представляют металл-полимерные нанокompозиты, для создания которых имеются достаточно хорошо разработанные подходы [9]. Эти подходы основаны, во-первых, на внедрении готовых наночастиц в матрицу на стадии синтеза матрицы и, во-вторых, на введении в матрицу (пористую или полимерную) прекурсоров металлов с последующим восстановлением атомов и самосборкой из них наночастиц [9–11].

Одним из перспективных новых методов введения прекурсоров в пористые и полимерные материалы является метод сверхкритической флюидной (СКФ) импрегнации, в первую очередь, в среде сверхкритического диоксида углерода (scCO_2) [12,13]. Этот метод позволяет вводить прекурсоры металла в весьма малые свободные объемы материала, а также избегать сохранения в порах остатков растворителя и посторонних примесей после завершения процесса модификации. Использование лазерного излучения для фото- и терморазложения прекурсоров внутри объема матрицы позволяет не только получать наночастицы в объеме матрицы, но и проводить структурирование материала с высоким пространственным разрешением, создавая структуры различного типа из наночастиц введенного металла. В настоящей работе основное внимание уделено формированию с помощью лазерного излучения структур различного типа, которые были впервые получены при использовании ряда оптических матриц и прекурсоров благородных металлов. Кроме того, в работе развивается перспективный для создания нанокompозитов метод формирования СКФ коллоидов благородных металлов с помощью лазерной абляции в среде scCO_2 .

Цель и задачи работы

Целью настоящей работы является разработка новых подходов к созданию нанокompозитных материалов путем лазерно-индуцированного формирования наночастиц благородных металлов и структур из них в пористых и полимерных матрицах с использованием СКФ. Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Разработать метод насыщения оптических пористых и полимерных материалов прекурсорами благородных металлов с помощью процесса импрегнации в среде scCO_2 с последующим восстановлением прекурсоров с помощью лазерного излучения.
2. Разработать и создать экспериментальный лабораторный комплекс для проведения и изучения физико-химических процессов непосредственно в среде scCO_2 с возможностью использования лазерного излучения во внутрореакторном пространстве и проведения спектроскопических исследований лазерно-индуцированных процессов в СКФ в режиме *in situ*.
3. Исследовать закономерности процесса лазерно-индуцированного восстановления прекурсоров благородных металлов с образованием атомов и их последующей самосборкой в металлические наночастицы во внутреннем свободном объеме пористых и полимерных матриц.
4. Разработать метод получения структурированных нанокompозитных материалов с помощью лазерного излучения, а также методы исследования их характеристик. Получить и исследовать различные типы структур с наночастицами благородных металлов для ряда полимерных матриц и разных прекурсоров.
5. Разработать метод лазерно-индуцированного формирования структурированных нанокompозитных материалов на основе сверхвысокопористых матриц кварцевых аэрогелей в среде scCO_2 .

6. Выявить закономерности процесса формирования, трансформации и распада СКФ коллоида наночастиц серебра, полученного в результате лазерной абляции мишени металлического серебра в среде scCO_2 .

Научная новизна

Научная новизна полученных результатов заключается в следующем:

1. Получены новые фоточувствительные матрицы на основе полимерных и пористых прозрачных оптических материалов, насыщенных различными прекурсорами серебра и золота. На основе полученных фоточувствительных материалов с помощью лазерного излучения созданы структурированные нанокompозитные материалы с различными структурами из наночастиц серебра и золота, повторяющими структуру светового поля. Получены прототипы фото- и термостабильных дифракционных решеток из наночастиц серебра в полимерных композициях на основе олигоуретанметакрилата с периодом $\sim 3\text{--}4$ мкм.
2. Впервые с помощью излучения твердотельного лазера с диодной накачкой с длиной волны 532 нм получены периодические плоскостные структуры из наночастиц серебра в фторакрилатных полимерных пленках, импрегнированных $\text{Ag}(\text{hfac})\text{COD}$ в среде scCO_2 , с характерным периодом 90 – 120 нм. Предложена модель, согласно которой формирование структур связано с интерференционными эффектами и образованием стоячих волн в облучаемой пленке.
3. С помощью непрерывного лазерного излучения видимого диапазона в объемных образцах впервые получены нитеподобные (филаментные) структуры (длиной до 5 мм, толщиной 5-90 мкм) из наночастиц золота и серебра в различных комбинациях матриц и прекурсоров. Предложена модель формирования таких структур, связанных с эффектом самоканализирования лазерного излучения в среде с изменяющимся показателем преломления за счет формирования в ней наночастиц серебра.
4. Методом лазерного фотолиза $\text{Ag}(\text{hfac})\text{COD}$ в среде scCO_2 впервые получены наноструктурированные композиты на основе сверхвысокопористых аэрогелей и наночастиц серебра.
5. Реализован новый процесс получения СКФ коллоидов наночастиц серебра различной плотности путем лазерной абляции в scCO_2 . Методом *in situ* абсорбционной спектроскопии определена динамика процесса образования, трансформации и распада полученных СКФ коллоидов.

Практическая значимость

Проведенные исследования продемонстрировали возможность лазерно-индуцированного формирования перспективных нанокompозитных материалов со структурами из наночастиц благородных металлов различного типа: повторяющие структуру светового поля, слоистые периодические структуры, филаментные структуры. Эти структуры могут найти применение при создании элементов лазерной и планарной оптики, а также в качестве подложек для SERS-спектроскопии.

- Разработанный метод создания нанокompозитов с различными типами структур на основе сверхвысокопористых кварцевых аэрогелей и наночастиц серебра может найти применение при создании высокочувствительных сенсоров.

- Разработанные в диссертации комплексы «СКФ мини-лаборатория» используются для проведения исследований СКФ в ряде организаций: ИОНХ РАН (г. Москва), Химический Факультет МГУ имени М.В. Ломоносова (г. Москва), ИНХС РАН (г. Москва), СГТУ (г. Саратов).

Достоверность работы

Достоверность и обоснованность полученных результатов подтверждается результатами электронной микроскопии; систематическим характером проведенных исследований; использованием современной аппаратуры и методов исследования полученных результатов; полученные результаты согласованы с результатами других исследований; на основе разработанных методов созданы прототипы функциональных оптических элементов.

Защищаемые положения

1. С помощью непрерывного лазерного излучения могут быть получены устойчивые периодические структуры из наночастиц серебра с микронным периодом в полимерных

матрицах олигоуретанметакрилата, насыщенных в среде сверхкритического диоксида углерода серебросодержащими соединениями.

2. Воздействие непрерывного лазерного излучения во фторакрилатных полимерных плёнках, насыщенных серебросодержащими соединениями, может вызывать процесс лазерно-индуцированной самоорганизации периодических плоскостных структур из наночастиц серебра, формируемых параллельно поверхности пленки и перпендикулярно оси лазерного пучка, с субмикронным периодом.
3. Воздействие непрерывного лазерного излучения на объемные образцы оптически прозрачных нанопористых и полимерных материалов, насыщенных прекурсорами золота и серебра, может вызвать формирование нитевидных (филаментных) структур из наночастиц металлов (длиной до 5 мм, толщиной 5-90 мкм) во внутреннем объеме материала.
4. С помощью лазерного воздействия могут быть получены новые наноструктурированные композитные материалы на основе высокопористых кварцевых аэрогелей и наночастиц благородных металлов.
5. Лазерная абляция металлического серебра в среде scCO_2 может вызывать формирование, трансформацию и распад СКФ коллоида наночастиц серебра.

Личный вклад автора

В диссертации представлены результаты исследований, выполненных лично автором или при его решающем участии в период с 2008 года. Личный вклад автора в настоящую работу состоит в создании лабораторных установок, разработке методик импрегнации и подборе оптимальных параметров, проведении физико-химических процессов в среде scCO_2 , проведении спектроскопических исследований полученных образцов, экспериментальном исследовании процессов лазерного облучения фоточувствительных образцов с целью формирования различных структур из металлических НЧ в объеме материала, интерпретации полученных результатов.

Гранты

Автор являлся руководителем гранта РФФИ 12-08-31467-мол-а «Комплексный оптический мониторинг сверхкритического флюидного реактора». Кроме того, исследования поддерживались грантами РФФИ № 09-02-00360-а, 11-02-12087-офи-м, 13-02-12057-офи-м (рук. А.О. Рыбалтовский) и № 07-02-12124-офи, 11-02-12041-офи-м, 13-03-12011-офи-м (рук. В.Н. Баграташвили). Создание комплекса "СКФ мини-лаборатория" было поддержано Программой Президиума РАН «Поддержка инноваций и разработок».

Апробация результатов

Изложенные в диссертационной работе результаты неоднократно докладывались автором и обсуждались на семинарах в Институте проблем лазерных и информационных технологий РАН, а также на следующих конференциях: «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» V, VI и VII (2009, 2011, 2013), «Высокие технологии» (2009, 2010, 2011), ICONOLAT 2010, 3-я молодежная конференция с элементами научной школы «Функциональные материалы и высокочистые вещества» 2012, Junior Euromat 2012, «Наука будущего» 2014, Laser Physics 2014, ILLA 2014.

Публикации результатов

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в авторитетных научных журналах, представлены на международных конференциях и семинарах. По материалам диссертации опубликовано 12 работ (A1-A12) в рецензируемых журналах: Laser Physics Letters, Laser Physics, Optical Materials, Russian Journal of General Chemistry, Российские нанотехнологии, Вестник Московского университета (Серия 3. Физика. Астрономия), из них 11 работ в журналах, из перечня ВАК (A1-A11), получен один патент на полезную модель (B1).

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, благодарностей и списка литературы. Объем диссертации составляет 122 страницы, 60 рисунков и список литературы, состоящий из 121 источников.

Краткое содержание работы

Во **Введении** обоснована актуальность темы работы и её научно-практическое значение, обсуждены объекты и задачи исследования.

В **Главе 1** приведен обзор современной литературы по методам получения металлических наночастиц и нанокомпозитных материалов на основе прозрачных пористых и полимерных матриц. Рассматриваются различные методы синтеза и исследования плазмонно-резонансных наночастиц благородных металлов, подходы к получению композитных материалов и формированию структур из плазмонных наночастиц в объеме оптически прозрачных матриц, а также способы исследования свойств получаемых нанокомпозитных материалов. Рассмотрены достоинства и недостатки известных разработанных методов модификации готовых полимерных и пористых оптических материалов. Рассмотрен метод СКФ импрегнации оптических матриц металлоорганическими прекурсорами с последующим восстановлением прекурсора и очисткой матрицы от лигандов - продуктов разложения. Рассмотрен метод получения СКФ коллоидов наночастиц благородных металлов с помощью лазерной абляции. На основании данных литературного обзора сформулированы цели и задачи настоящей работы.

Глава 2 посвящена формированию структур из наночастиц серебра в оптических полимерах с помощью лазерного излучения. В первой части главы рассмотрены материалы и методы, а также описана созданная экспериментальная установка, используемая в работе. В качестве источника (прекурсора) серебра в работе использовались фоточувствительные соединения серебра – $\text{Ag}(\text{fod})$, где fod это 6,6,7,7,8,8,8 – гептафтор - 2,2 – диметил - 3,5 – октадионат (Aldrich Chemical Company, США), и $\text{Ag}(\text{hfac})\text{COD}$, где (hfac)COD - 1,1,1,5,5,5 – гексафторацетилацетонат – 1,5 – циклооктадиен, синтезированный из $\text{Ag}(\text{fod})$ на Химическом Факультете МГУ имени Ломоносова. Эти соединения относятся к классу β -дикетонатов и представляют собой мелкокристаллические порошки светло-серого цвета, растворимые в среде scCO_2 . В качестве полимерных материалов использовались две композиции. *Композиция I* - пространственно сшитый олигоуретанметокрилат (ОУМ) [14], синтезированный методом фотоинициированной полимеризации мономера в присутствии 0,5% фотоинициатора «Darocur 4265» (BASF/Ciba), с использованием нефiltroванного излучения от ртутной лампы ДРТ 1000. Образцы были представлены в виде пластинок толщиной 0,8 мм и обладали высокой прозрачностью в УФ и видимой области спектра, начиная с 300 нм. Сшитые полимерные композиции обладают сетчатой структурой и имеют молекулярную массу звена от 700 до 1700 атомных единиц. Синтез образцов ОУМ осуществлялся в Институте химической физики. *Композиция II* была получена из смеси двух мономеров [15]. Один из них – $\text{AK}(\text{CF}_2)_4\text{AK}$ (линейная формула – $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2]_2$) присутствовал в количестве 75%, а второй – $\text{AK}(\text{CF}_2)_8\text{H}$ (линейная формула – $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_2-(\text{CF}_2)_8\text{H}$) в количестве 25%. Для фотоотверждения этой композиции использовался фотоинициатор (ФИ) «Irgacure 651» (BASF/Ciba) (2,2-диметокси-1,2-дифенилэтан-1-один), который добавлялся в нее в количестве от 0,4% до 0,6%. Для экспериментов были синтезированы прозрачные пленки фторсодержащих акриловых полимеров (ФАП) толщиной 110 ± 5 мкм.

Для технического обеспечения проводимой научной работы была разработана, создана и запатентована (Б1), установка «СКФ мини-лаборатория», содержащая в себе все необходимые компоненты для автономной работы с СКФ. Было изготовлено несколько опытных образцов установки, на базе которых можно осуществлять широкий набор сверхкритических флюидных процессов: СКФ синтез новых материалов, в том числе наночастиц и нанокомпозитов; процессы СКФ экстракции; процессы СКФ модификации пористых и полимерных материалов; химические реакции в СКФ и др. Установка позволяет осуществлять контроль процессов и исследование полученных объектов оптическими методами, и, при необходимости, лазерное воздействие на объекты, расположенные во внутриреакторном объеме.

Далее в работе описаны условия импрегнации полимерных материалов прекурсорами серебра в среде scCO_2 . Температура и давление в реакторе составляли в большинстве экспериментов около 50-60°C и 20 МПа. Образцы полимеров выдерживались в таких условиях от 1 до 3 часов, что позволяло диоксиду углерода насытить полимерную матрицу прекурсором

серебра. После окончания процесса импрегнации реактор охлаждался до комнатной температуры и производился сброс давления в течение 10-15 минут. Наличие прекурсора серебра в импрегнированных образцах контролировалось методом спектроскопии поглощения, по наличию в полимерных образцах характерных лигандных полос поглощения в УФ области спектра.

Для подбора оптимальных параметров импрегнации полимерных образцов прекурсором серебра использовались спектры поглощения пластин, выдержанных в среде скCO_2 при различной температуре (Рис.1а). Появление полосы поглощения с максимумом в области 420-430 нм интерпретировалось как плазмонный резонанс (ПР) сферических НЧ серебра с размером около 5 нм [16], образовавшихся в результате термолиза молекул прекурсора. Таким образом, была определена оптимальная температура импрегнации около 60°C , при которой образец насыщался прекурсором, но еще не начиналось его тепловое разложение с образованием НЧ серебра. Затем был исследован рост интенсивности плазмонной полосы поглощения НЧ серебра в импрегнированных прекурсором образцах ОУМ, в процессе облучения третьей гармоникой лазера на АИГ:Nd "BRIO" фирмы "Quantel" (Франция), с длиной волны $\lambda = 355$ нм (длительность импульса 5,5 нс, частота 20 Гц, энергия около 10 мДж на образце).

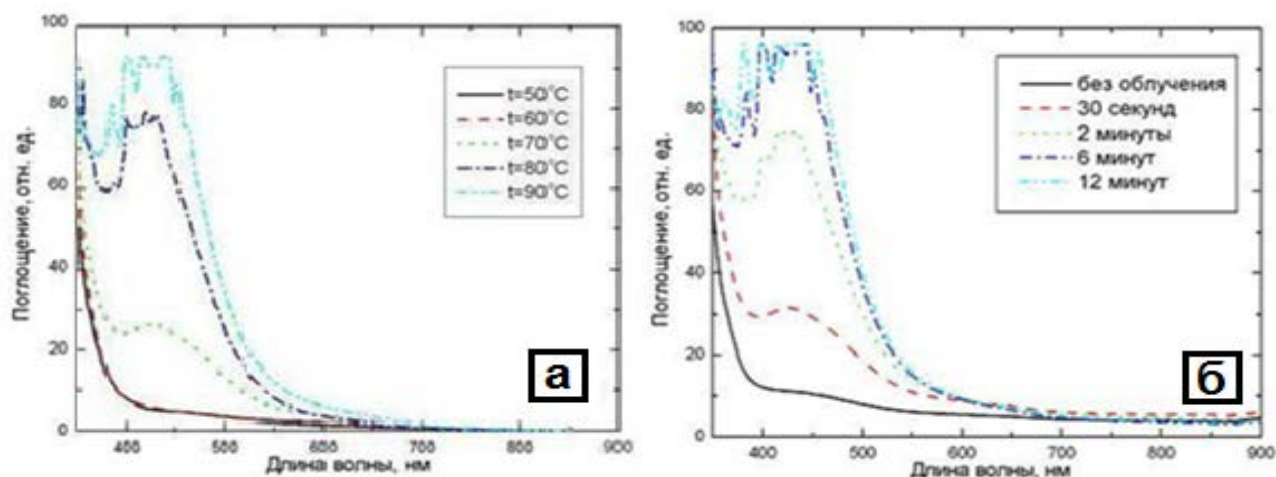


Рис. 1. Спектры поглощения пластин ОУМ: (а) импрегнированных прекурсором серебра при различных температурах, (б) импрегнированных прекурсором серебра при температуре 60°C и облученных лазером с $\lambda = 355$ нм.

Облучение лазерным излучением производилось с целью формирования НЧ серебра из прекурсора в облученной области образца при лазерном воздействии. Из полученных результатов (Рис. 1б) следует, что интенсивность максимума плазмонной полосы достигается к шестой минуте облучения, после чего ее рост замедляется.

Для определения размеров и формы НЧ серебра, полученных в полимерных образцах, были сняты их фотографии с помощью просвечивающего электронного микроскопа (Рис. 2а). По ним было установлено распределение по размерам НЧ серебра (Рис. 2б) с максимумом вблизи 5 нм, что соответствовало результатам, полученным методом спектроскопии поглощения. Образцы ОУМ с НЧ серебра подвергались процедуре СКФ-экстракции, в результате которой они полностью очищались от

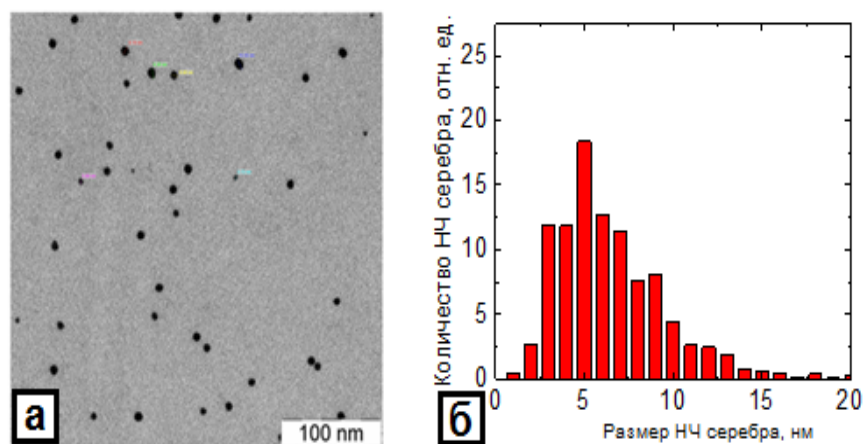


Рис. 2. (а) ПЭМ изображение полученных НЧ серебра в ОУМ, (б) распределение по размерам НЧ серебра.

остатков прекурсора и становились фотостабильными. В результате были определены параметры полученных фоточувствительных полимерных материалов, пригодных для создания структурированных нанокомпозитных образцов.

Таким образом, был синтезирован набор фоточувствительных образцов ОУМ, насыщенных прекурсором серебра. В этих образцах с помощью амплитудной маски формировалась детерминированная одномерная периодическая структура, в которой излучением задавалось место образования наночастиц серебра. Она состояла из чередующихся облученных областей полимерной пластинки шириной 100 мкм и не облученных областей шириной 300 мкм. Облучение также производилось третьей гармоникой лазера на АИГ:Nd. Для демонстрации разрешающей способности этого метода были созданы прототипы фото-термостабильных амплитудно-фазовых дифракционных решеток с разрешением около 3-4 мкм путем проекции интерференционной картины на поверхность полимерной пластины, насыщенной прекурсором серебра. Запись структур осуществлялась с помощью интерферометрической схемы на основе интерферометра Ллойда с углом между лучом и зеркалом, составляющим около $7,5^\circ$. В качестве источников излучения в первом случае использовалось излучение третьей гармоники лазера на АИГ:Nd ($\lambda = 355$ нм). Период интерференционной картины на образце должен был составлять

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2\sin(\varphi/2)} = \frac{\lambda}{2\sin(\alpha)} \approx 1,3 \text{ мкм}. \text{ При визуализации картины излучением } \text{Kr}^+ \text{-лазера с } \lambda = 530,9 \text{ нм}$$

и $\lambda = 568,2$ нм были обнаружены только несколько главных максимумов в виде светлых пятен спадающей интенсивности. Используя параметры полученной картины, был рассчитан фактический период записанной решетки $d = \frac{\lambda}{\sin(\arctg(a/l))}$, где λ – длина волны излучения

визуализации, a – расстояние между максимумами, l – расстояние от решетки до экрана. Этот период составлял около 3-4 мкм. Из полученных результатов был сделан вывод, что использованное импульсное излучение третьей гармоники лазера на АИГ:Nd малоприспособно для записи подобных структур.

Значительно лучшая по качеству дифракционная решетка была записана с помощью излучения Kr^+ лазера ($\lambda = 520,8$ нм) с расчетным периодом около 2 мкм. Фактический период записанной структуры составил около 3 мкм (Рис. 3а). При ее визуализации наблюдались четкие главные максимумы, соответствующие +1, +2 и -1, -2 порядкам дифракции (Рис. 3б). Полученная структура из наночастиц серебра оказалась более качественной, чем в

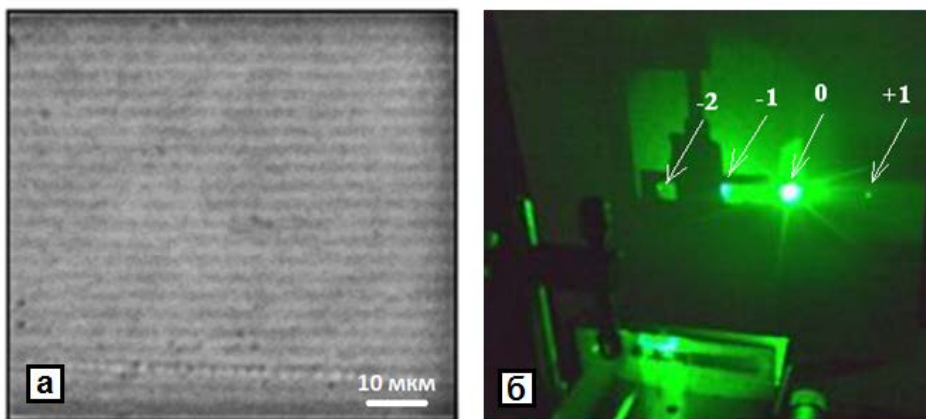


Рис. 3. (а) Фотография полученной дифракционной решетки и результат ее визуализации (б) излучением Kr^+ лазера ($\lambda = 568,2$ нм).

случае использования лазера на АИГ:Nd, поскольку излучение Kr^+ лазера обладает лучшей пространственной и временной когерентностью и позволяет сформировать четкую интерференционную картину на образце.

В третьей части главы 2 представлены результаты исследования процесса формирования структур из НЧ серебра в полимерных пленках на основе фторакриловых полимеров. После проведения импрегнации пленки подвергались лазерному облучению с целью формирования НЧ серебра в их объеме. Облучение непрерывным лазерным излучением с длиной волны $\lambda = 532$ нм при плотности мощности $0,7 \text{ Вт/см}^2$ в течение 50 минут вызывало появление сложных полос поглощения в районе 350-600 нм (Рис. 4).

Интенсивность этих полос полностью коррелирует с интенсивностью полосы лигандного поглощения прекурсора с максимумом в районе 300 - 320 нм. На образцах с содержанием ФИ 0,5 и 0,6% просматривалось уменьшение лигандной полосы во время облучения, связанное с фотолизом молекул прекурсора.

Был проведен анализ поведения полос поглощения при воздействии лазерного излучения на образцы ФАП пленок, исследованы зависимости изменения их формы от дозы и времени облучения для образцов с минимальным (0,4%) и максимальным (0,6%) содержанием ФИ. В результате получены серии кривых поглощения в зависимости от времени облучения импрегнированных образцов пленок ФАП. Для отдельных кривых для каждого из образцов было получено математическое разложение на составляющие компоненты в виде гауссоид с одинаковыми положениями максимумов пика и полуширинами, построенными в энергетической шкале, что позволяло идентифицировать отдельные ансамбли частиц по их вкладу. Для образцов ФАП с концентрацией ФИ 0,4%

результаты обработки свидетельствуют о наличии двух основных ансамблей НЧ серебра с максимумами спектров ПР в районе 390 нм и 460 - 470 нм (Рис. 5б). Из спектров поглощения (Рис. 5а) видно, что рост дозы облучения проявляется в преимущественном увеличении концентрации частиц с максимумом ПР в длинноволновой области, что интерпретируется как наличие более крупных НЧ, образующихся в результате агрегации более мелких частиц [16,17].

При облучении импрегнированных пленок ФАП с ФИ 0,6% с той же мощностью, при разложении полосы ПР на компоненты, наблюдается одна, довольно широкая полоса с максимумом в области 440 нм (Рис. 6). Этот результат, скорее всего связан с тем, что уменьшение свободного объема полимерной матрицы приводит к изменениям в механизме создания НЧ серебра, ведущим к

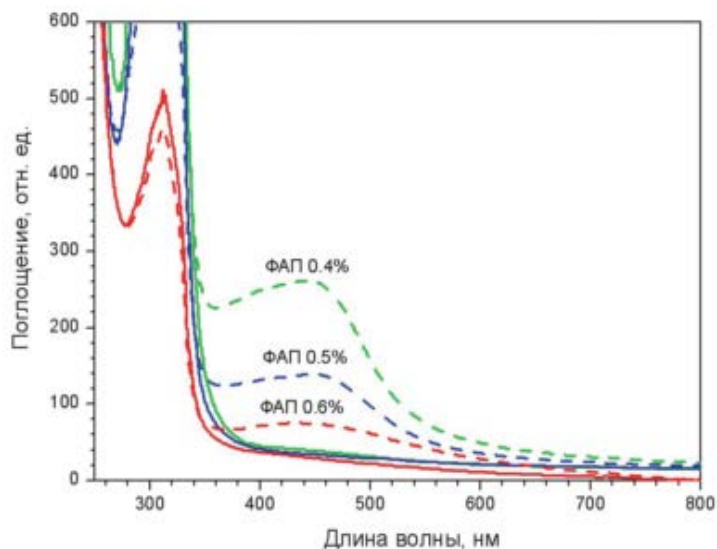


Рис. 4. Спектры поглощения образцов ФАП с разным содержанием ФИ после импрегнации (сплошные линии) и после воздействия лазерным излучением (прерывистые линии).

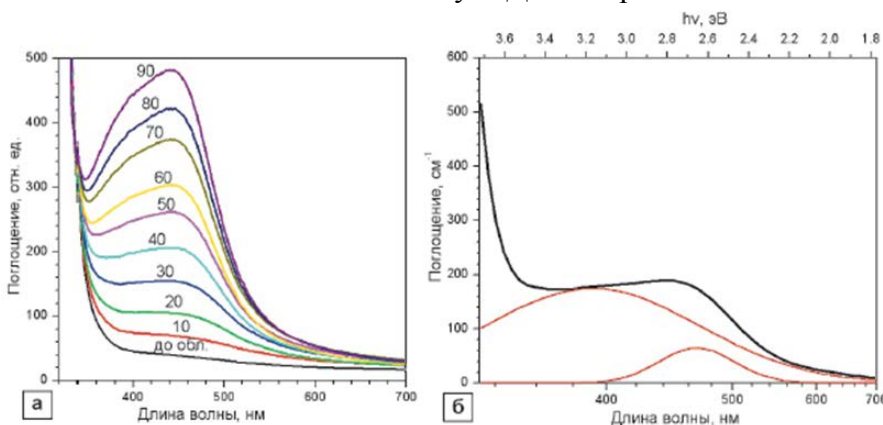


Рис. 5. (а) - спектры поглощения импрегнированной пленки ФАП с ФИ 0,4% после облучения лазером ($\lambda=532$ нм, $0,6$ Вт/см²) в течение разного времени (подписи на кривых, минуты); (б) – разложение на компоненты плазмонной полосы для кривой спектра поглощения образца ФАП, облучаемого 40 минут.

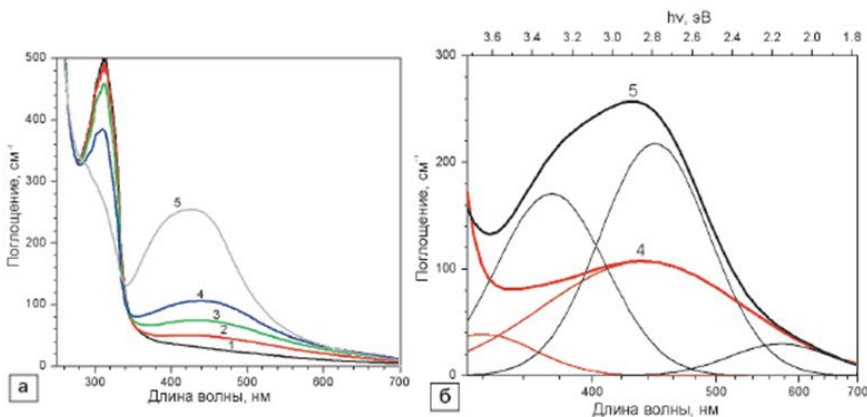


Рис. 6 (а) – спектры поглощения импрегнированной пленки ФАП с ФИ 0,6% до облучения (1) и после облучения лазером ($\lambda=532$ нм, $0,7$ Вт/см²) в течение 10 (2), 50 (3) и 130 мин. (4), а также в течение 5 мин (5) при плотности мощности 3 Вт/см²; (б) – разложение полос ПР для кривых 4 и 5 на составляющие компоненты.

формированию ансамбля НЧ других форм и размеров. При повышении плотности мощности лазерного излучения наблюдалось увеличение интенсивности полосы ПР в случае уменьшения времени облучения, а также значительное изменение ее формы, что связано с резким увеличением концентрации атомов серебра и образующихся из них НЧ. Появление длинноволновой компоненты может быть вызвано появлением более крупных агрегатов или частиц сложной формы [5,16].

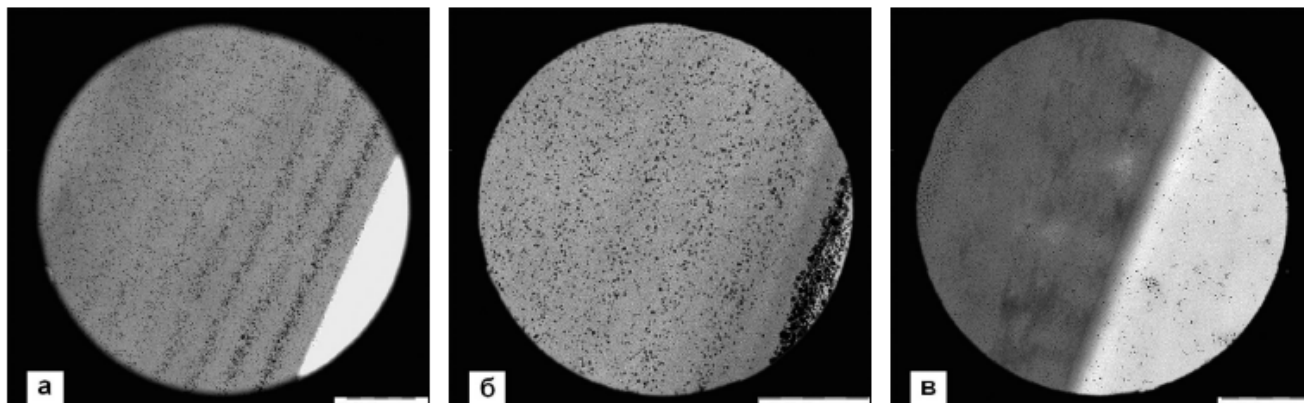


Рис. 7. Фотографии с ПЭМ для поперечных срезов пленок ФАП с разным содержанием ФИ (0,4% – а, 0,5% – б, 0,6% – в), после их облучения лазером с $\lambda=532$ нм, 3 Вт/см^2 в течение 5 минут.

При анализе поперечных срезов облученной области образцов ФАП с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) обнаружена упорядоченная структура из слоев повышенной концентрации НЧ серебра (Рис. 7), располагающихся параллельно поверхности образца, перпендикулярно к направлению лазерного излучения. Наиболее явно эта структура проявляется в образцах с малой степенью полимеризации (0,4% ФИ) и менее очевидно в образцах с высокой степенью полимеризации (0,6% ФИ). Оказалось, что период этих структур сильно зависит от условий синтеза пленок ФАП. Для образцов с содержанием 0,4% ФИ он составлял около 90 нм, для образцов с 0,5% ФИ – от 100 до 120 нм, а для образцов с 0,6% ФИ он составлял около 180 нм.

Показано, что подобная структура проявляется только при облучении образцов лазерным излучением. Так, при термической обработке или облучении УФ излучением от ртутной лампы ($\lambda = 365$ нм) подобной структуры не наблюдалось (Рис. 8а).

При анализе изображений с ПЭМ были получены данные по количественному распределению НЧ по размерам в зависимости от способа воздействия (термолиз или фотолиз) на образец. Во всех случаях средний размер частиц составлял около 4 нм, в случае термической обработки наблюдалось также образование более крупных частиц. Также было обнаружено, что образование подобной слоистой структуры чувствительно к параметрам лазерного излучения. В случае использования в качестве источника лазера с худшим качеством излучения (эллиптическая поляризация основной моды, стабильность мощности излучения $\sim 20\%$, предельная мощность ~ 30 мВт), образования подобных структур не наблюдалось.

Рис. 9 демонстрирует результаты исследования параметров формируемой структуры НЧ серебра в зависимости от времени облучения. При анализе фрагментов ПЭМ изображений образцов, облученных в течение 5, 10 и 20 минут, обнаружено, что распределение НЧ серебра по размерам смещается с ростом времени облучения в сторону более крупных НЧ.

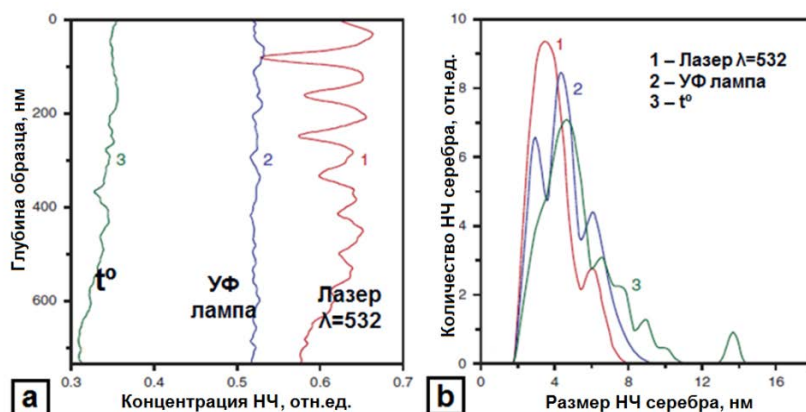


Рис.8. (а) - распределение концентрации НЧ серебра по глубине образцов ФАП для разных способов воздействия; (б) - распределение по размерам наночастиц серебра в образце.

Для исследования периодических структур в виде усредненных интенсивностей полученных фрагментов изображений с ПЭМ использовался математический метод вейвлет-анализа [18]. В качестве базового вейвлета использовался МНАТ-вейвлет (Mexican HAT), который позволяет эффективно выделять слоистую структуру различных масштабов. Результатом вейвлет-преобразования одномерного ряда усредненных интенсивностей является двумерный массив амплитуд – вейвлетограмма, которая дает информацию об эволюции относительного вклада компонент разного периода вдоль оси ряда. При анализе изображений образца ФАП, облученного в течение 5 минут, наблюдалась (Рис. 10) ярко выраженная периодичность – участки с явными максимумами с периодом около 100 нм, что свидетельствует об образовании четкой периодической слоистой структуры из НЧ серебра. В случае образца ФАП, облученного в течение 10 минут, наблюдается два слоя на глубине 70 и 170 нм. Для образца, облученного в течение 20 минут, отсутствует период порядка 100 нм, но при этом наблюдается слоистая структура с существенно меньшим периодом (40-80 нм).

Важно отметить, что формирование таких структур не связано с какими-либо особенностями матрицы материала. Обнаруженный неожиданно малый период полученных структур $\Lambda = \lambda/2n$ ($\lambda = 532$ нм, показатель преломления чистой пленки $n \sim 1,35$) связан с каскадной генерацией слоистых структур, вызванной

возникновением стоячих волн внутри пленки [19]. Динамика этого процесса достаточно сложная, поэтому интерференционная картина меняется в процессе лазерного облучения во времени по мере нарастания концентрации наночастиц. По полученным результатам в работе [19] было проведено моделирование подобных структур, которое показало схожую картину (Рис. 11); кроме этого была дана интерпретация данного эффекта с точки зрения дефектно-деформационных волн, возбуждаемых при воздействии лазерного излучения.

В Главе 3 диссертации представлены результаты исследования процесса формирования филаментных структур из наночастиц благородных металлов в оптически прозрачных материалах, насыщенных прекурсорами благородных металлов. В работе использовались полимерные пластины ОУМ, а также нанопористые стекла Vycor, с развитой системой пор размером около 4 нм, подготовленные в виде пластин толщиной 1 нм размером 5x10 мм. В

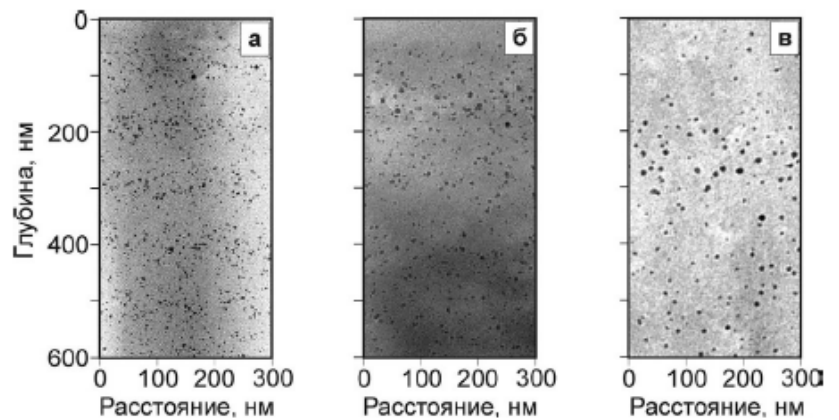


Рис. 9. Фрагменты ПЭМ-изображений поперечных срезов образцов ФАП с 0,5% ФИ, при облучении в течение 5 (а), 10 (б) и 20 мин. (в).

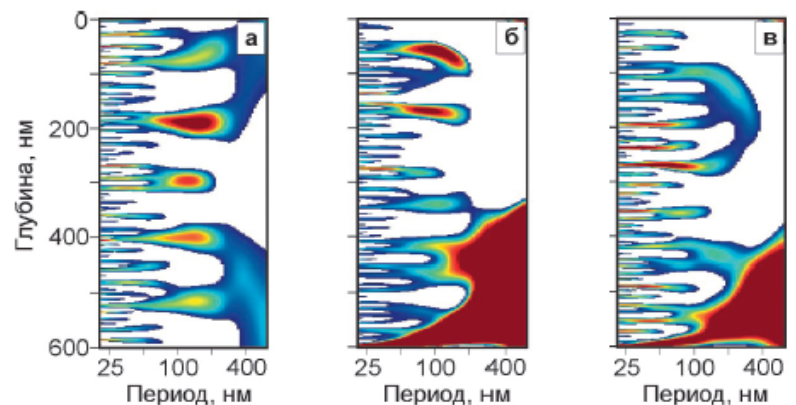


Рис. 10. Вейвлетограммы осредненных интенсивностей фрагментов ПЭМ-изображений при облучении в течение 5 (а), 10 (б) и 20 мин. (в).

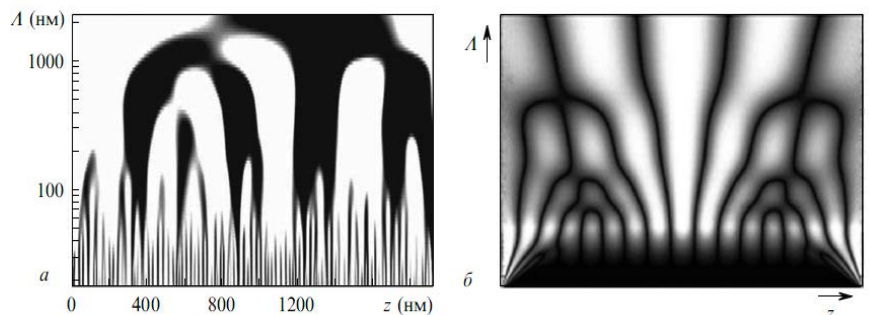


Рис. 11. Вейвлет-преобразование экспериментального (а) и теоретических (б) полей концентрации НЧ Ag в образце ФАП.

качестве прекурсоров благородных металлов использовались неорганические соединения $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и AgNO_3 , а также описанное в Главе 2 соединение $\text{Ag}(\text{hfac})\text{COD}$. Неорганические соединения золота и серебра вводились в матрицу прекурсора путем импрегнации в этаноле, проводимой в течение 1-5 суток. Концентрация прекурсора в растворе составляла 5-20 мг на 1 мл этанола. Прекурсор серебра $\text{Ag}(\text{hfac})\text{COD}$ вносился в матрицы с помощью описанного ранее метода СКФ импрегнации. Для облучения импрегнированных

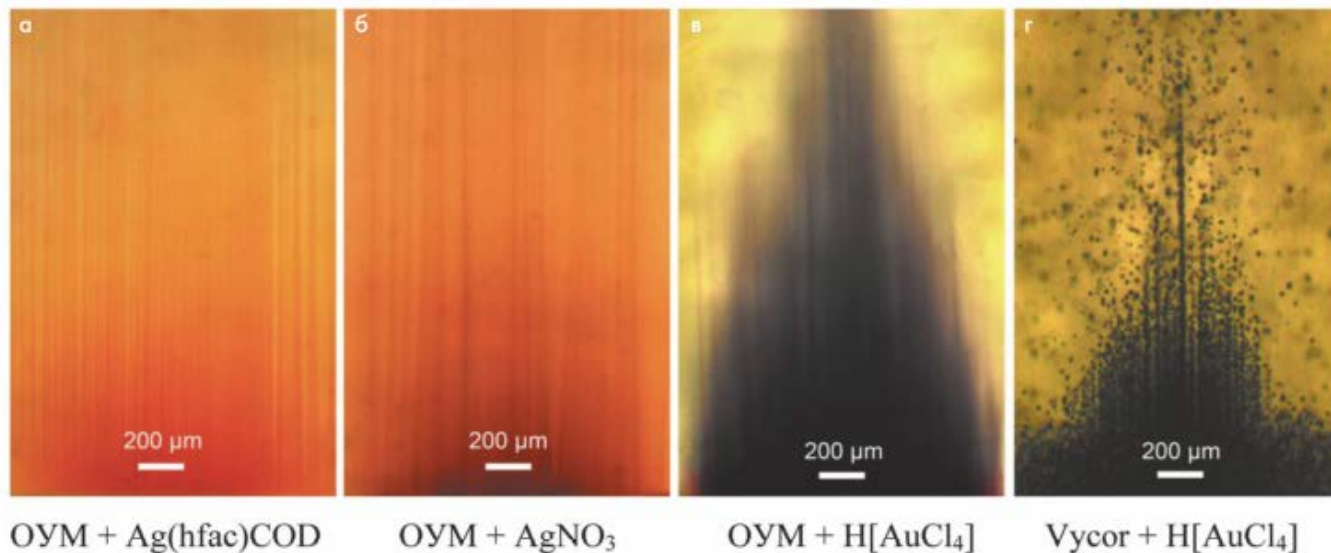


Рис. 12. Фотографии импрегнированных образцов ОУМ прекурсорами $\text{Ag}(\text{hfac})\text{COD}$ – (а), AgNO_3 – (б), $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ – (в), и образцов Vycor – ($\text{H}[\text{AuCl}_4]$) – (г), после облучения излучением лазера $\lambda = 473$ нм (45 мВт).

образцов использовались три твердотельных непрерывных DPSS лазера с различными длинами волн: $\lambda = 532$ нм и 405 нм (200 мВт) и $\lambda = 473$ нм (50 мВт). Средние плотности мощности излучения на поверхности облучаемых образцов, при отсутствии фокусировки, составляли от 5 Вт/см² (для $\lambda = 405$ нм) и до 80 Вт/см² (для $\lambda = 473$ и 532 нм).

На Рис. 12 представлены изображения структур из наночастиц серебра и золота, полученные при облучении несфокусированным лазерным излучением в боковую поверхность образцов ОУМ и стекол Vycor. В результате лазерного воздействия происходит распад прекурсора с выделением атомов металла, с их последующей самосборкой в более крупные кластеры и наночастицы, которые имеют характерные полосы поглощения в видимой области спектра плазмонного резонанса. Визуально, это приводит к появлению окрашенного следа внутри объема прозрачного материала, в виде нитеобразных, так называемых филаментных структур, возникающих вдоль направления лазерного излучения.

Наиболее контрастные структуры были получены в матрицах, насыщенных прекурсором золота, при облучении лазером с $\lambda = 473$ нм (Рис. 13). Механизм образования филаментных структур связан с тем, что в результате лазерно-индуцированного фотолиза прекурсора появляются атомы металла, которые агрегируют в наночастицы, меняя показатель преломления среды, что влияет на проходящее излучение. В результате, вследствие самоканалирования лазерного излучения формируются филаментные структуры из наночастиц.

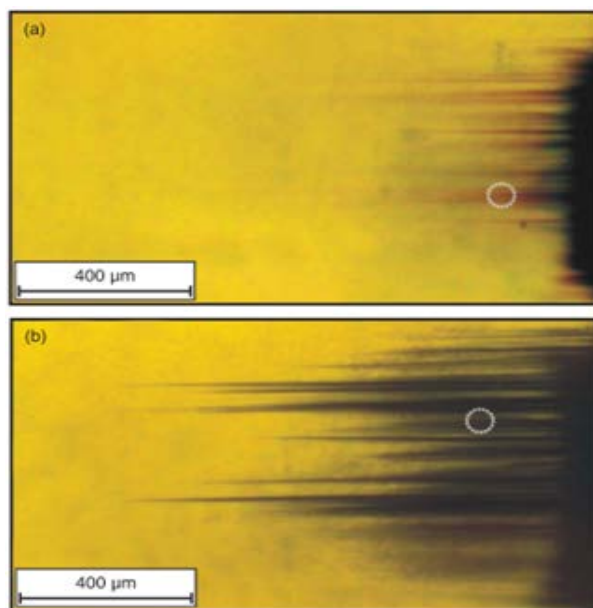


Рис.13. Фотографии пластины ОУМ, насыщенного $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ облученные лазером $\lambda = 473$ нм (45 мВт) в течение 20 минут, снятые сразу после облучения (а) и через 120 минут (б).

Процесс образования филаментных структур наблюдается не только в процессе облучения, но и в течение некоторого времени после его окончания, т.е. имеет место пост-радиационный эффект. В случае полимерных образцов было обнаружено изменение окраски отдельных областей филаментных структур, которые меняли цвет от красноватого оттенка в центре к темно-синему на периферийной области. Это связано с образованием разных ансамблей НЧ, отличающихся формой и размерами, при различных условиях для самосборки атомов золота при их высокой и низкой концентрации в объеме матрицы полимера, в зависимости от условий и дозы облучения. Этот результат был подтвержден данными спектроскопии поглощения, которые показали спектры поглощения, отвечающие различным ансамблям НЧ серебра (Рис. 14).

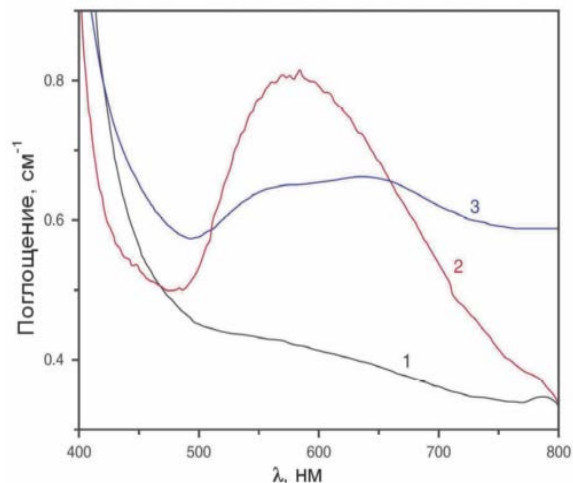


Рис. 14. Спектры поглощения образца ОУМ: (1) – спектр необлученной области, (2) и (3) – спектры поглощения облученного образца в красной и темно-синей области соответственно.

В работе также представлены результаты зависимости параметров формируемых филаментных структур от концентрации прекурсора в образце. Для этого использовался образец, в котором были созданы области с различной концентрацией прекурсора. Эти области облучались в течение одинакового времени. Было показано, что в областях с максимальной концентрацией прекурсора по прошествии 4 часов после облучения наблюдается наибольшее изменение окраски филаментов относительно их красной окраски сразу после облучения, практически до черного цвета, что свидетельствует об образовании значительного количества крупных частиц золота, которые эффективно поглощают и рассеивают попадающий на них свет. Эти данные были подтверждены результатами электронной микроскопии. На срезе образца (Рис. 15а), относящемся к засвеченной передней грани облученного образца, наблюдается образование частиц золота различных форм и размеров, от нескольких десятков до сотен нанометров, в том числе крупных частиц в виде шестигранных бипризмов, пирамид и других образований. На другом срезе (Рис. 15б), полученном на расстоянии в несколько миллиметров от передней грани, также наблюдаются наночастицы подобных форм, но с более равномерным распределением по размерам в диапазоне нескольких десятков нанометров.

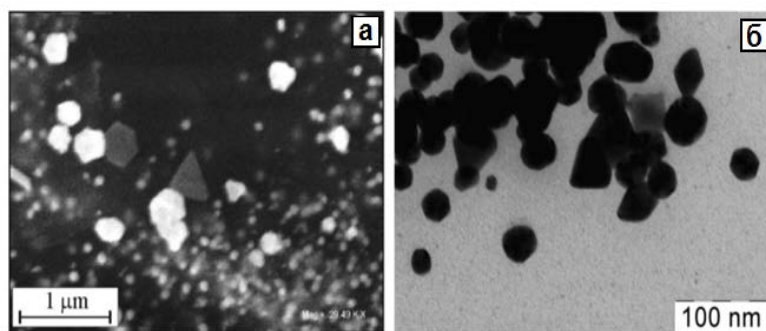


Рис. 15. (а) СЭМ - фотография облученной передней грани пластины ОУМ (область черного цвета), (б) – ПЭМ - фотография поперечного сечения филамента в средней части образца (область красного цвета).

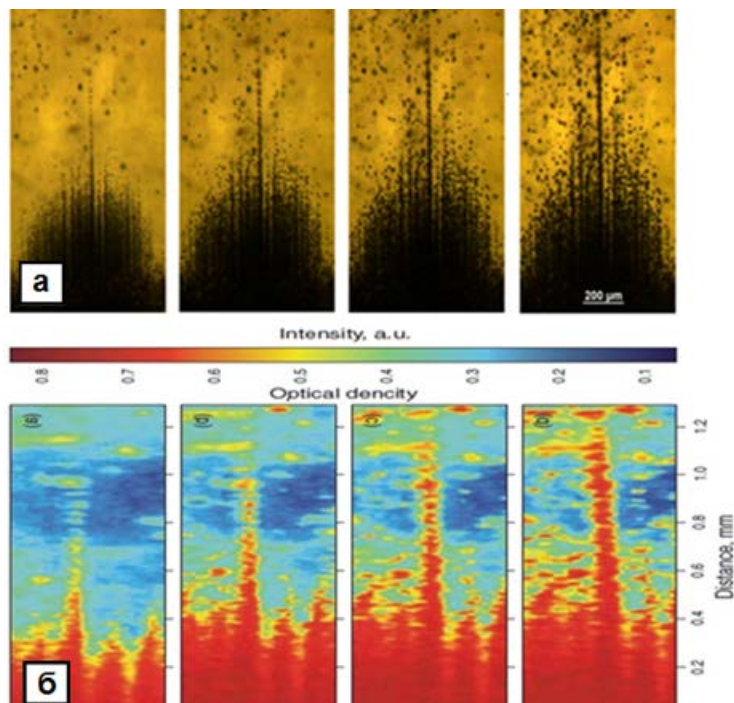


Рис. 16. (а) Фотографии филаментной структуры, полученной при облучении стекла Vycor лазерным излучением $\lambda = 473$ нм (45 мВт) в течение 5 минут, снятые через разные интервалы времени после окончания облучения, (б) – результат контрастирования центральных областей рисунка.

Далее представлены результаты исследований формирования филаментных структур из НЧ золота в пористых стеклах Vусог. Характерной особенностью этой матрицы является формирование в ней филаментов с «серым» поглощением во всем диапазоне длин волн и отсутствием выраженных полос поглощения. Это связывалось с особенностями развитой структуры пор, которая облегчает сборку атомов металла в НЧ, но создает более выгодные условия для получения кластеров из близкорасположенных НЧ в порах, что, согласно теоретическим моделям, представленным в [20], может приводить к сильному поглощению и рассеянию во всей наблюдаемой области спектра. Также важной особенностью формирования филаментов в пористых стеклах Vусог является их гранулярная структура, которая явно наблюдается в процессе роста филаментной структуры (Рис. 16). Этот эффект вызван самофокусировкой лазерного излучения в среде с постоянно меняющимся показателем преломления (вследствие разложения прекурсора с образованием атомов золота, которые собираются в структуры из нанокластеров). Предполагается, что формируются микролинзы, фокусирующие свет за ними и образующие горячую точку, в которой начинает активно разлагаться прекурсор золота под воздействием лазерного излучения. Этот процесс приводит к каналированию лазерного излучения, за счет него и образуются филаментные структуры.

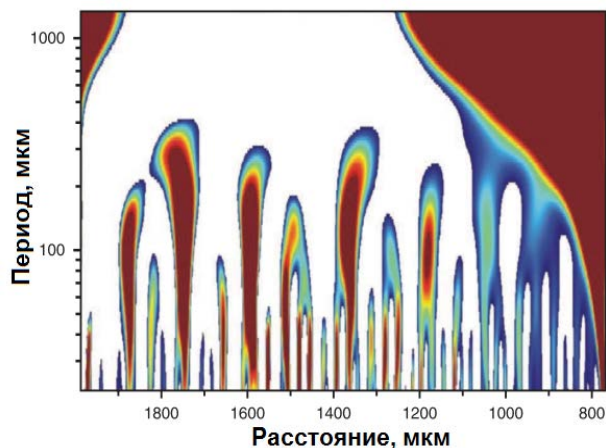


Рис. 17. Вейвлетограмма оптической плотности центрального филамента, представленного на рис. 16.

Гранулярная структура филаментов также является квази-периодической с периодом около 25 мкм. Для более детального анализа структуры был использован метод Вейвлет-анализа, описанный в главе 2. На представленной вейвлетограмме (Рис. 17) видно, что оптическая плотность центрального филамента содержит периодическую структуру, в ней наблюдаются периоды 25, 50, 100 и 200 мкм. Это подтверждает наличие квази-периодической структуры агрегатов золотых НЧ, из которых состоят отдельные филаменты.

В следующей части главы 3 представлены результаты исследований по формированию одиночных филаментов, получаемых при острой фокусировке лазерного излучения. Были получены одиночные филаменты длиной до 5 мм в образцах ОУМ и стеклах Vусог с использованием лазерного излучения с различными длинами волн (473 и 532 нм). Процесс формирования филаментов при различной величине перетяжки сфокусированного лазерного излучения был смоделирован в среде Matlab (Рис. 18). Показано, что параметры структур зависят от размера перетяжки и угла расходимости и при этом качественно описывают наблюдаемые структуры. Использовалась модель, в которой на одну из граней прямоугольного образца, насыщенного прекурсором металла, падало перпендикулярно поверхности сфокусированное лазерное излучение с гауссовым профилем распределения интенсивности и с различными параметрами перетяжки и угла расходимости лазерного луча. Рассматривалось распространение в образце большого количества фотонов, траектории движения которых определялись начальными условиями и локальными градиентами показателей преломления. Результаты моделирования показали, что при большом размере перетяжки (100 мкм) образуется множество филаментов, а при малой перетяжке количество

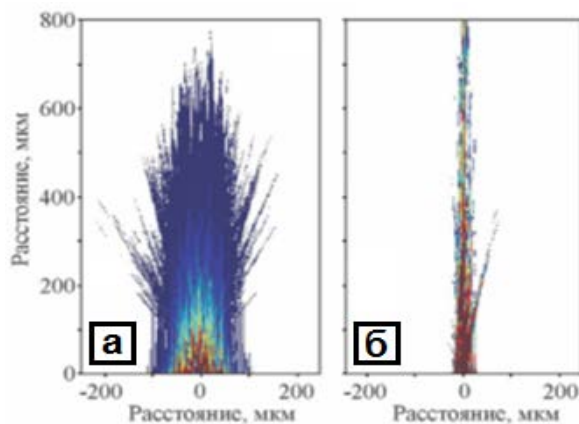


Рис. 18. Результаты моделирования процесса образования филаментных структур при различных параметрах фокусировки лазерного излучения. Размер перетяжки лазерного излучения на торце образца 100 мкм (а) и 20 мкм (б). Цветом показана плотность образованных НЧ.

формируемых филаментов уменьшалось до одного, с одновременным нарастанием во времени плотности наночастиц.

Далее в работе демонстрируется в реальном времени процесс образования филамента в образце стекла Vycor при его облучении в реальном времени (Рис. 19). В течение нескольких секунд после начала воздействия непрерывного сфокусированного лазерного излучения наблюдается слегка расходящийся диффузный яркий след, интенсивность которого уменьшается к 10 секундам облучения, причем интенсивность в центральной области следа уменьшается быстрее, чем по краям. К этому моменту уже обнаруживается появление небольшой затемненной области около передней грани образца, связанной с образованием НЧ серебра. Через несколько минут яркость следа лазерного излучения падает еще сильнее, а к 6-7 минуте облучения практически полностью исчезает. К этому моменту в образце формируется филаментная структура из наночастиц, которая продолжает свой рост и после окончания облучения.

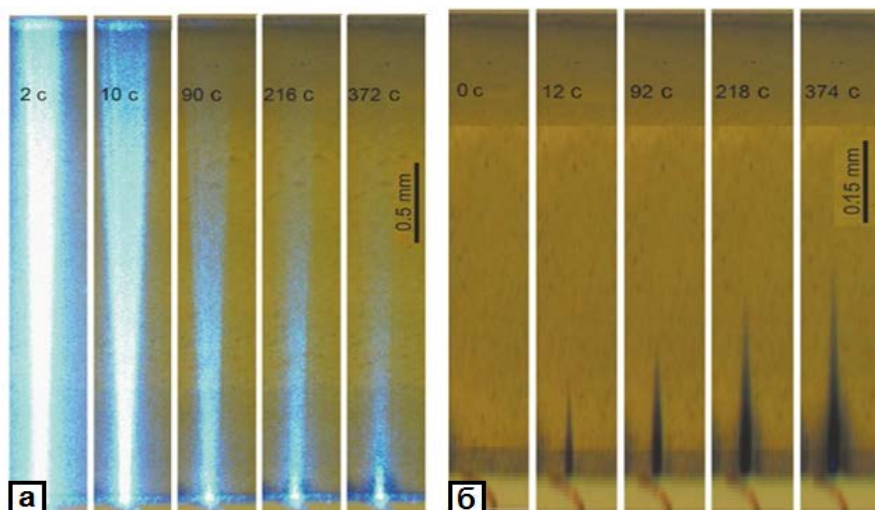


Рис.19. Фотографии процесса облучения образца Vycor, насыщенного $H[AuCl_4]$, сфокусированным лазерным излучением $\lambda = 473$ нм (10 мВт). (а) – фотографии образца с треком лазерного луча, (б) – фотографии образца в тот момент, когда луч лазера перекрыт.

В Главе 4 представлены результаты по формированию с помощью лазерного излучения наночастиц серебра и структур из них в кварцевом аэрогеле в среде $scCO_2$. Использовался аэрогель на основе диоксида кремния с плотностью $0,16$ г/см³, синтезированный в Институте катализа СО РАН, около 95% объема которого составлял свободный объем. Впервые реализован процесс лазерного фотолиза прекурсора серебра AgFOD в образце аэрогеля в объеме реактора высокого давления в среде $scCO_2$. С помощью спектроскопии поглощения был исследован процесс растворения прекурсора в жидком и сверхкритическом CO_2 , процесс пропитки аэрогеля прекурсором, растворенным в $scCO_2$, а также процесс фотолиза прекурсора в объеме аэрогеля при облучении лазером с $\lambda = 405$ нм.

На рис. 20 представлены полученные спектры поглощения. В процессе напуска в реактор CO_2 в жидкой фазе наблюдался постепенный рост правого крыла полосы поглощения прекурсора (кривые 1 и 2). После перехода CO_2 в сверхкритическое состояние наблюдался резкий значительный рост этого крыла, связанный с увеличением растворимости прекурсора в среде СКФ. Дальнейшее увеличение этого крыла (кривые 3, 4, 5) связано с продолжающимся нагревом среды СКФ (что увеличивает растворимость прекурсора) и растянутым во времени процессом диффузии прекурсора в объем образца. При лазерном облучении (кривые 6, 7) наблюдался рост полосы поглощения в районе 400 нм, интерпретируемой как проявление плазмонного резонанса НЧ серебра.

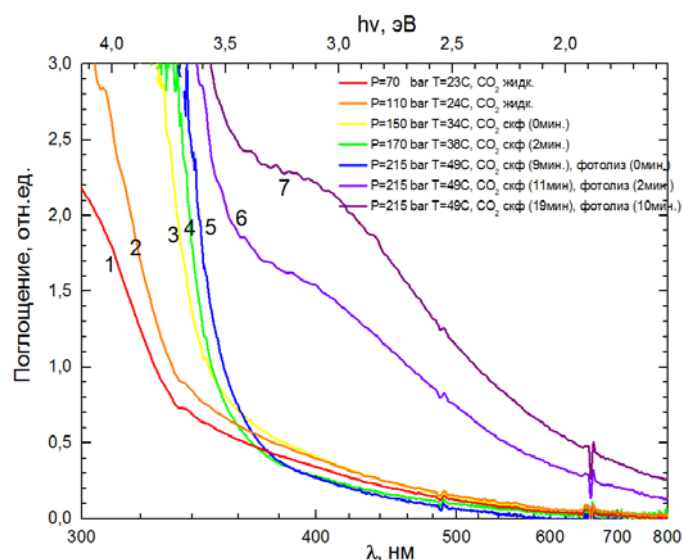


Рис. 20. Спектры поглощения аэрогеля снятые в процессе напуска жидкого CO_2 в реактор (1, 2), перехода CO_2 в сверхкритическое состояние (3, 4, 5) и при облучении лазером с $\lambda = 405$ нм (6, 7).

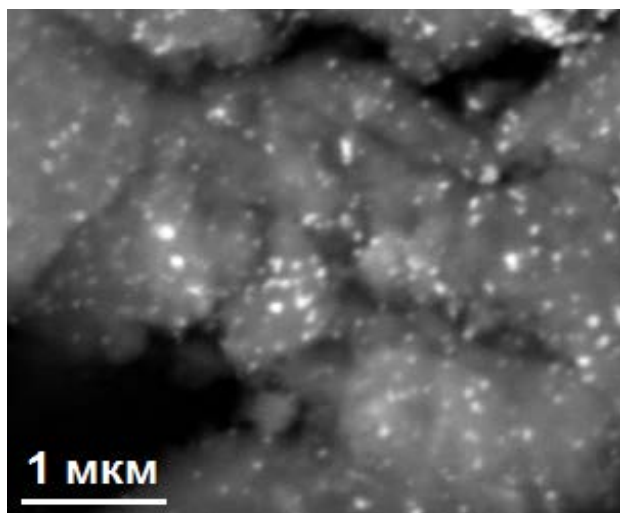


Рис. 22. СЭМ – фотография полученных НЧ серебра в образце аэрогеля.

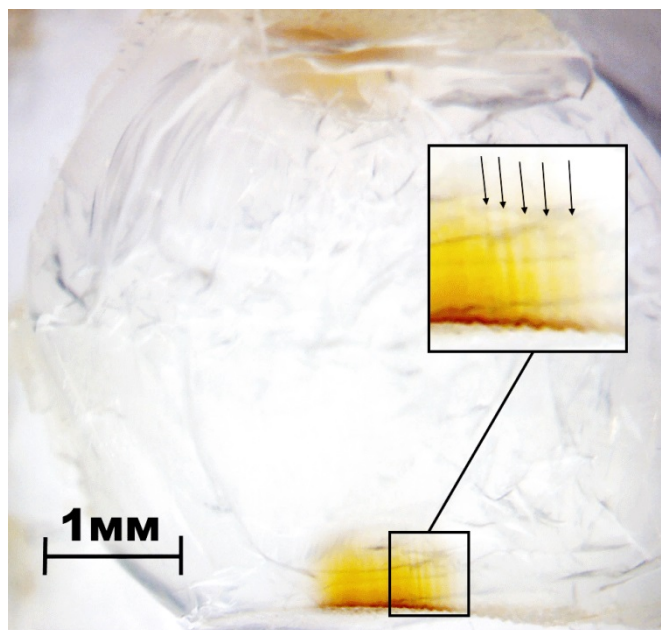


Рис. 21. Фотография образца аэрогеля после облучения лазером $\lambda = 405\text{ нм}$ в среде СК CO_2 с прекурсором AgFOD.

Визуально этот процесс проявлялся в виде окрашивания облучаемой части образца в желто-оранжевый цвет. Образец был выгружен из реактора и аккуратно расколот на две части, после чего сфотографирован с большим увеличением (Рис. 21). Было обнаружено, что наблюдаемое потемнение образца аэрогеля является неоднородным, и имеет структуру в виде отдельных тонких нитей (филаментов), уходящих вглубь объема на несколько миллиметров (аналогично рассмотренным в Главе 3). Также, были получены СЭМ-изображения (Рис. 22), на которых наблюдались НЧ серебра в аэрогеле размером от десятков до сотни нанометров, а также агрегаты из нескольких частиц.

При проведении экспериментов по облучению образца аэрогеля более длинноволновым лазерным излучением (532 нм) и при прогреве образца аэрогеля в реакторе при температуре 80°C в течение 5 часов на спектрах поглощения не наблюдался пик поглощения, который можно было бы однозначно связать с появлением наночастиц серебра.

Глава 5 посвящена разработке и исследованию метода формирования СКФ коллоидов наночастиц серебра при абляции металлической мишени в среде scCO_2 и исследованию процесса их распада. Для проведения этого исследования был разработан и изготовлен модульный оптический реактор высокого давления, предназначенный для проведения сложных физико-химических процессов в среде scCO_2 с одновременной оптической диагностикой. Реактор высокого давления сконструирован по модульному принципу, в котором используются унифицированные фланцевые соединения, позволяющие быстро и просто заменять отдельные модули камеры, адаптируя камеру под конкретные задачи.

Процесс абляции серебряной мишени проводился с использованием лазера на АИГ:Nd "BRIO" фирмы "Quantel" (Франция), генерирующего излучение с длиной волны 1,06 мкм, длительностью импульса 5 нс с частотой 8 Гц. Лазерное излучение фокусировалось с помощью

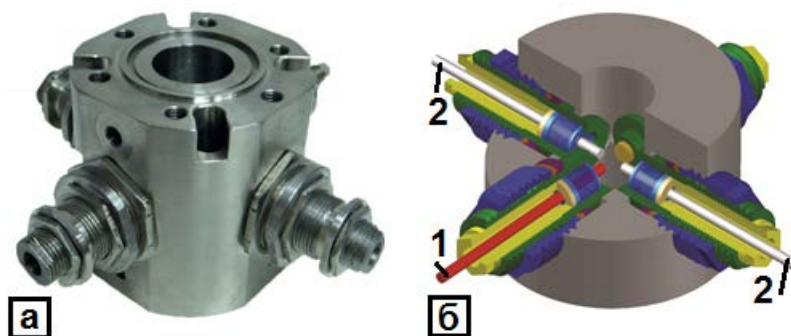


Рис. 23. (а) Фотография корпуса реактора высокого давления, (б) 3D модель реактора с разрезом. (1) – траектория аблирующего пучка лазера, (2) – траектория области спектроскопии поглощения.

линзы с фокусным расстоянием 10 см на поверхности серебряной мишени в пятно диаметром около 100 мкм, при этом плотность энергии на мишени за один лазерный импульс достигала $2 \cdot 10^3$ Дж/см². Одновременно с облучением проводилась регистрация спектров поглощения с помощью системы, состоящей из спектрофотометра (Maya 2000Pro) и источника света (DH-2000, Ocean Optics). Перед оптическими окнами реактора (Рис.23) устанавливались коллиматоры, к которым с помощью оптических волокон подсоединялись оптоволоконные разъемы спектрофотометра и источника света. Спектры поглощения регистрировались из области, находящейся перед серебряной мишенью, с интервалами 0,5 или 1 с. Также в крышке реактора было предусмотрено окошко, через которое с помощью цифрового микроскопа осуществлялась регистрация видеоизображения происходящих в СКФ реакторе процессов.

Далее в работе представлены результаты исследования процесса формирования коллоида серебра при абляции серебряной мишени в скСО₂ с различной плотностью: 0,24 г/см³ (100 бар, 70°C); 0,41 г/см³ (100 бар, 50°C); 0,63 г/см³ (130 бар, 50°C); 0,82 г/см³ (170 бар, 40°C). В результате проведенных экспериментов был получен массив данных, представляющий собой набор спектров поглощения, которые регистрировались каждую секунду в процессе образования и осаждения частиц в коллоиде серебра. В процессе абляции на спектрах (Рис. 24) наблюдался рост полос плазмонного поглощения наночастиц серебра с ярко выраженным пиком в коротковолновой части спектра в области 370–380 нм и широким «крылом» в длинноволновой части, простирающимся далее 800 нм. Коротковолновый пик, полученный на всех спектрах, был интерпретирован как пик, относящийся к плазмонному резонансу наночастиц серебра. На спектрах (Рис. 25), полученных сразу после окончания процесса абляции, видно, что с ростом плотности скСО₂ максимум коротковолнового плазмонного пика постепенно сдвигается в длинноволновую область.

Для объяснения наблюдаемого с ростом плотности скСО₂ смещения максимума было выполнено моделирование спектров экстинкции в дипольном приближении [21], в предположении, что выраженный максимум в коротковолновой области

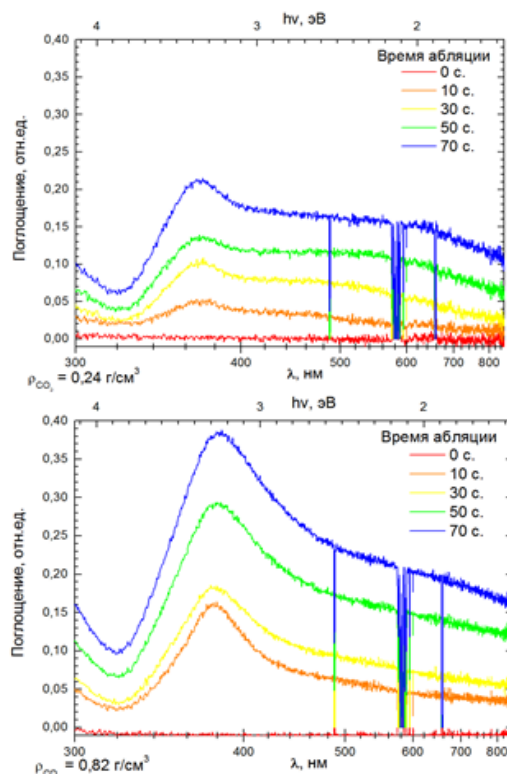


Рис.24. Спектры поглощения коллоидов серебра, полученные в процессе абляции при минимальной и максимально плотности CO₂.

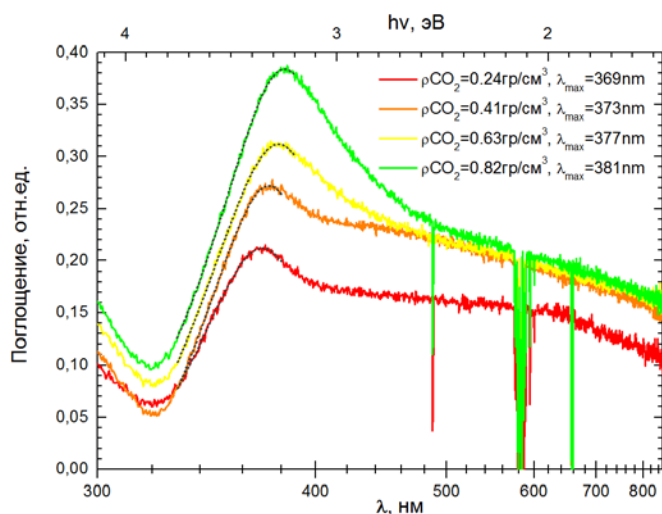


Рис. 25. Спектры поглощения коллоидных растворов НЧ серебра, полученных при различных плотностях скСО₂. Для каждого значения плотности скСО₂ показана длина волны максимума коротковолнового пика поглощения.

спектра обусловлен квази-сферическими НЧ малого размера. В результате моделирования получена величина эффективной диэлектрической проницаемости коллоидного раствора НЧ серебра при различных значениях его плотности, а также размера и степени асферичности НЧ.

Для получения необходимых расчетных спектров экстинкции необходимо получить зависимость показателя экспоненты от длины волны в законе Бугера-Ламберта-Бера $I = I_0 \exp(-\gamma z)$, в котором коэффициент $\gamma = \sigma N$ определяется сечением экстинкции частиц $\sigma = \sigma_a + \sigma_s$. Так как предполагалось одновременное наличие НЧ различной формы, то общее выражение γ представляет собой результат интегрирования. Распределение

ансамбля сфероидальных наночастиц по форме представлялось как распределение по аспектному соотношению β , предполагая его одинаковым для частиц с разным сечением (разным объемом).

Для анализа сечений экстинкции использовался подход, основанный на разложении поля по собственным функциям с собственными значениями диэлектрической проницаемости [22], который позволяет получить решения, привязанные только к геометрии системы и универсальные с точки зрения материалов, из которых состоят частицы и их окружение. Были получены выражения для сечений поглощения σ_a и рассеяния σ_s ансамбля сфероидов со случайной ориентацией:

$$\sigma_a = 4\pi k \operatorname{Im} \left(\frac{2}{3} \alpha_{x,y} + \frac{1}{3} \alpha_z \right), \quad \sigma_s = \frac{8\pi}{3} k^4 \left(\frac{2}{3} |\alpha_{x,y}|^2 + \frac{1}{3} |\alpha_z|^2 \right), \quad (1)$$

а также выражения для поляризуемости с учетом сфероидальной формы НЧ, имеющих вытянутую или сплюснутую форму и случайную ориентацию в пространстве:

$$\alpha_{x,y} = \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{3(\varepsilon_m + L_1(\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m))} \beta r^3, \quad \alpha_z = \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{3(\varepsilon_m + L_0(\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m))} \beta r^3, \quad (2)$$

где r – радиус кругового сечения сфероида, β – его аспектное соотношение. Коэффициенты деполяризации сфероидов выражались через аспектное соотношение:

$$L_0 = (e^2 - 1) \cdot \left(\frac{e}{2} \ln \left(\frac{e+1}{e-1} \right) - 1 \right), \quad e = \frac{\beta}{\sqrt{\beta^2 - 1}} \text{ для вытянутого сфероида и } L_0 = (e^2 + 1) \cdot (1 - e \cdot \operatorname{arccot} e),$$

$$e = \frac{\beta}{\sqrt{1 - \beta^2}} \text{ для сплюснутого, а } L_1 = \frac{1}{2}(1 - L_0) \text{ [23].}$$

Из приведенных выражений для сечений поглощения следует, что для частиц с характерным размером в несколько нанометров сечение поглощения, пропорциональное объему, значительно больше сечения рассеяния, пропорционального его квадрату. Таким образом, экстинкция в рамках данной модели практически полностью определяется поглощением при всех диаметрах частиц.

Для определения зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\omega)$ для серебра использовалась модель свободных электронов с учетом вклада ионной решетки [24], которая работает вплоть до энергий ~ 4 эВ ($\lambda \sim 300$ нм), когда начинают играть роль межзонные переходы:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_i - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2 + i\omega\tau^{-1}}, \quad (3)$$

где для серебра $\varepsilon_i \approx 3.7$ [25] – феноменологическая величина, описывающая вклад ионов, $\omega_{pl} \approx 13.8$ фс⁻¹ (~ 9 эВ) – плазменная частота, $\tau \approx 36$ фс – время релаксации свободных электронов [25], соответствующее величине свободного пробега ~ 50 нм [26].

Для случая, когда размер частицы становится сравнимым с длиной свободного пробега электрона, рассеяние на поверхности начинает играть существенную роль, что сказывается на мнимой части $\varepsilon(\omega)$. Оценка этого эффекта была проведена посредством учета уменьшения времени затухания в модели свободных электронов [27]:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{A}{L_{eff}} V_F, \quad (4)$$

где τ_b и τ – времена затухания в металле и в металлической наночастице, соответственно, V_F – скорость Ферми (1.4 нм/фс для серебра), $A \sim 1$ – феноменологическая константа, характеризующая рассеяние на поверхности частицы, а L_{eff} – средняя величина пробега электрона, имеющая порядок линейного размера частицы. Учёт влияния малости размеров НЧ на затухание, и, соответственно, диэлектрическую проницаемость в модели Друде-Зоммерфельда позволяет успешно распространить эту модель на малые частицы нанометровых размеров (до ~ 2 нм), для которых размерный эффект играет доминирующую роль [16].

С помощью представленной модели были построены расчетные (Рис. 26) спектры поглощения с учетом размерного эффекта, которые наиболее адекватно описывали результаты эксперимента в области выраженного пика поглощения и его коротковолнового крыла. Положение пиков зависит от диэлектрической проницаемости среды ε_m , в которой расположены частицы, при этом ширина пика поглощения определяется в значительной степени размером частиц и степенью отклонения от сферической формы. Наблюдаемые в эксперименте коротковолновые пики поглощения демонстрируют соответствие с результатами расчетов для НЧ серебра квазисферической формы диаметром ~ 4 нм при аспектном соотношении $\beta_m = 1$, имеющем гауссово распределение с дисперсией ~ 0.2 . Результаты моделирования спектров поглощения показывают, что диэлектрическая проницаемость окружения НЧ изменялась от $\sim 1,35$ при $\rho = 0,24$ г/см³ до $\sim 1,55$ при $\rho = 0,82$ г/см³. При этом её значения для газообразного диоксида углерода при этих плотностях составляли соответственно $\sim 1,1$ и $\sim 1,5$ [28]. Полученные при моделировании несколько завышенные значения диэлектрической проницаемости при $\rho = 0,24$ г/см³ связаны, вероятно, с адсорбцией двуокиси углерода на поверхности НЧ аналогично тому, что наблюдалось при формировании НЧ кремния в схожих условиях [29].

Наблюдаемое широкое длинноволновое «крыло» в спектре поглощения полученного СКФ коллоида серебра согласно литературным данным мы связываем с образованием частиц больших размеров (до сотен), либо частиц более сложной формы. Это было подтверждено результатами исследования с помощью СЭМ осажденных на кремниевую пластинку частиц серебра - были обнаружены частицы с размерами вплоть до сотен нанометров. Кроме того, было обнаружено, что на частицы серебра больших размеров могут налипать малые частицы, а также наблюдалось образование цепочечных структур из НЧ серебра малого размера, что отмечалось в других работах [30,31].

Для исследования динамики роста различных ансамблей наночастиц в работе был проведен анализ кинетических кривых нарастания интенсивности полос на двух длинах волн – 370 и 690 нм, которые соответствовали максимуму коротковолнового пика поглощения и середине длинноволнового крыла поглощения. Обнаружено, что в процессе абляции наблюдается преобладающий рост коротковолнового пика поглощения относительно интенсивности длинноволнового «крыла» (Рис. 27). С увеличением плотности среды скорость нарастания коротковолнового пика существенно

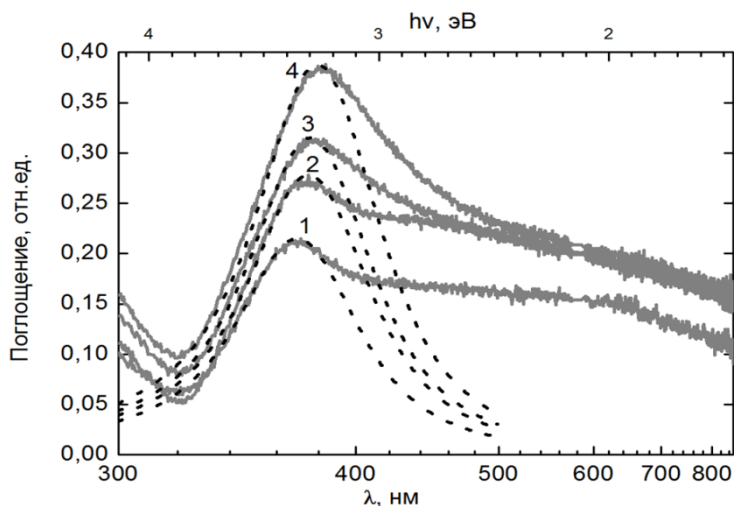


Рис. 26. Спектры поглощения коллоидных растворов НЧ серебра, снятые сразу после окончания абляции при различных плотностях сКCO_2 : 1 - $\rho = 0.24$ г/см³; 2 - $\rho = 0.41$ г/см³; 3 - $\rho = 0.63$ г/см³; 4 - $\rho = 0.82$ г/см³. Пунктиром показаны расчётные кривые.

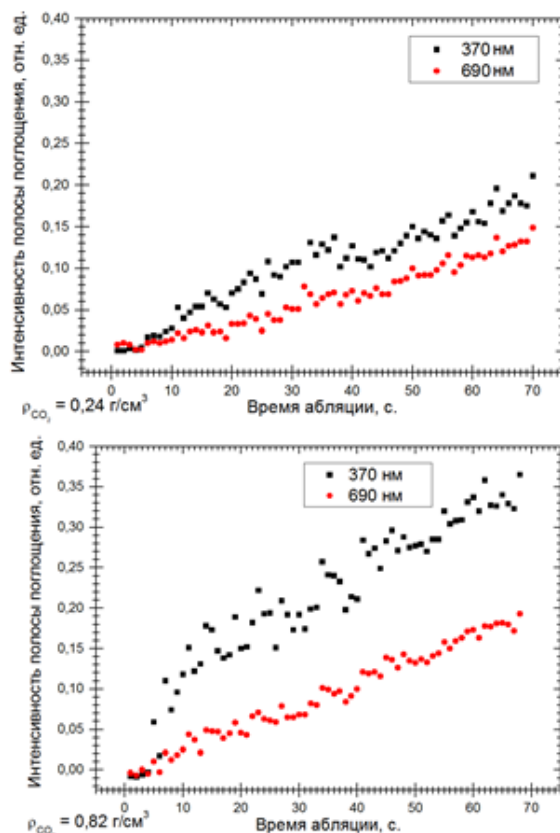


Рис. 27. Кинетические кривые роста коротковолновой полосы (370 нм) и длинноволнового «крыла» (690 нм), снятые в процессе абляции серебряной мишени для минимальной ($\rho = 0.24$ г/см³) и максимальной ($\rho = 0.82$ г/см³) плотности сКCO_2 .

увеличивается, особенно в начальный момент времени. Это может быть связано с тем, что с ростом плотности среды процесс образования более крупных НЧ серебра за счет агрегации частиц малых размеров становится более затрудненным, чем в случае среды с малой плотностью. В случае разреженной среды ($\rho = 0,24 \text{ г/см}^3$) нарастание поглощения в зоне наблюдения идет практически с одной и той же скоростью во всем диапазоне времен облучения, что, видимо, обусловлено эффективными процессами агрегации НЧ малых размеров в большие. В результате баланс концентраций частиц сдвигается в сторону создания НЧ больших размеров.

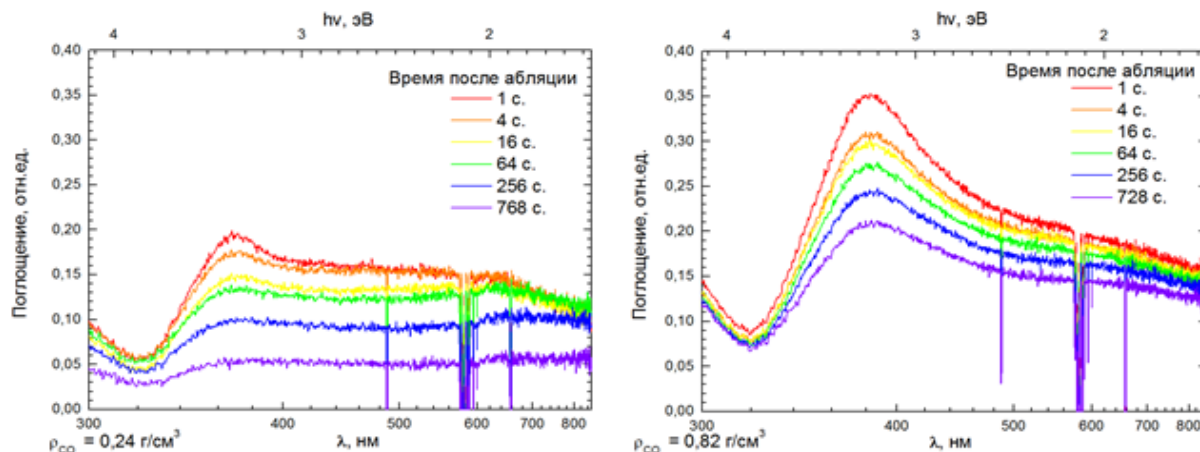


Рис. 28. Спектры поглощения, снятые после окончания процесса абляции для минимальной ($\rho = 0,24 \text{ г/см}^3$) и максимальной ($\rho = 0,82 \text{ г/см}^3$) плотности скCO_2 .

Далее в работе приведены результаты исследования процесса распада коллоидного раствора вследствие гравитационной седиментации НЧ, при разных плотностях скCO_2 , после окончания облучения. Анализировался массив данных, полученных после окончания процесса абляции. Спектры поглощения регистрировались с интервалом в 1 секунду (Рис. 28). На рис. 29 представлены кинетические кривые спада поглощения на двух длинах волн – 370 и 690 нм, которые соответствовали анализируемому ранее максимуму коротковолнового пика поглощения и середине длинноволнового крыла поглощения.

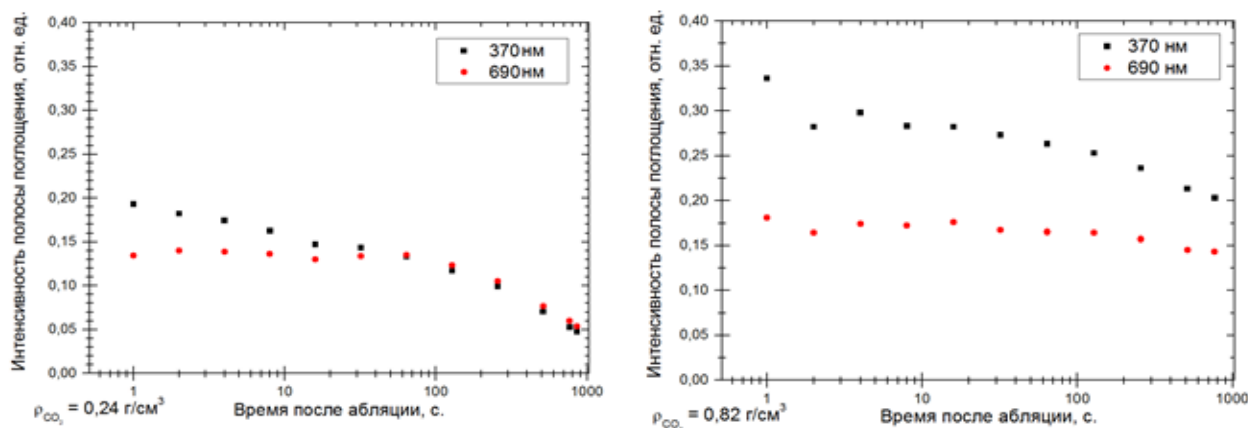


Рис. 29. Кинетические кривые спада коротковолновой полосы (370 нм) и длинноволнового «крыла» (690 нм), снятые после абляции для минимальной ($0,24 \text{ г/см}^3$) и максимальной ($0,82 \text{ г/см}^3$) плотности скCO_2 .

При малых плотностях СКФ коллоида ($\rho = 0,24 \text{ г/см}^3$) отмечается постоянное уменьшение коротковолнового пика плазмонного резонанса в течение всего времени наблюдения, в то время как для длинноволнового «крыла» спад поглощения наблюдается только спустя некоторое время. Это объясняется сохранением постоянного уровня интенсивности длинноволнового «крыла» в течение первой минуты после окончания процесса абляции по причине подпитки резервуара больших НЧ за счет агрегирующих НЧ малого размера, что поддерживает в течение некоторого времени практически постоянную концентрацию больших НЧ в процессе их гравитационного осаждения. Когда резервуар малых частиц исчерпывается за счет их агрегации, начинает проявляться процесс ухода больших НЧ из зоны наблюдения, и наблюдается падение крыла длинноволновой полосы поглощения. В случае большой плотности коллоида ($\rho = 0,82 \text{ г/см}^3$) падение интенсивности коротковолнового пика плазмонного резонанса за тот же период

наблюдения происходит со скоростью в 3 раза более низкой, чем при малой плотности, а изменение интенсивности длинноволнового «крыла» малозаметно. Это объясняется более высокой (в 3,5 раза) плотностью СКФ коллоида, которая препятствует седиментации даже относительно «больших» НЧ размером в десятки и сотни нанометров.

В **Заключении** диссертации отмечается, что работа посвящена разработке новых подходов к созданию структурированных нанокомпозитных материалов на основе прозрачных пористых и полимерных оптических матриц и наночастиц благородных металлов, основанных на использовании лазерного излучения и СКФ методов. Сформулированы следующие **Выводы** к работе:

1. Показано, что в полимерных и пористых оптических материалах с помощью лазерного излучения можно создавать структуры из наночастиц благородных металлов (золота и серебра) различных типов – детерминированные, периодические плоскостные и филаментные.
2. Разработан метод лазерно-индуцированного формирования детерминированных периодических структур из наночастиц серебра с микронным разрешением в объеме полимерных матриц ОУМ и ФАП, насыщенных прекурсорами серебра в среде скСО_2 . Создан прототип фотостабильной дифракционной решетки с периодом около 3–4 мкм на основе пластины полимерной композиции олигоуретанметакрилата с наночастицами серебра.
3. Обнаружен эффект лазерно-индуцированного формирования периодических плоскостных структур с периодом около 100 нм из наночастиц серебра во фторакрилатных полимерных плёнках при воздействии непрерывного низкоинтенсивного лазерного излучения.
4. Показано, что при облучении низкоинтенсивным непрерывным лазерным излучением объемных образцов нанопористых и полимерных материалов, насыщенных прекурсорами золота и серебра, возможно получение нитевидных (филаментных) структур (длиной до 5 мм, толщиной 5–90 мкм) во внутреннем объеме матрицы. Возникновение таких структур может быть связано с наличием поверхностных неровностей на торце образца (это характерно для образцов ОУМ), либо с образованием островковых структур из наночастиц в приповерхностных слоях облучаемого торца образца (как в образцах ОУМ, так и в стеклах Vycor) и самоканалированием излучения в среде с изменяющимся показателем преломления.
5. Разработан метод создания структурированных нанокомпозитных материалов с высоким разрешением на основе высокопористого аэрогеля путем формирования с помощью лазерного излучения наночастиц серебра из прекурсора непосредственно в среде скСО_2 . Показана возможность получения множественных филаментных структур из наночастиц серебра в аэрогелях, аналогичных полученным ранее структурам на основе полимерных и пористых оптических материалов и прекурсоров золота и серебра. Предложенный метод является перспективным и практически безальтернативным способом создания сверхлегкого оптического нанокомпозита на основе кварцевого аэрогеля и плазмонных наночастиц.
6. Показано, что среда скСО_2 является перспективной для получения коллоидных растворов наночастиц благородных металлов при лазерной абляции. Установлено, что, изменяя плотность среды, можно менять динамику формирования СКФ коллоида в процессе лазерной абляции; влиять на размер получаемых наночастиц; менять скорость агрегации малых частиц и динамику распада коллоида, вызванного гравитационной седиментацией НЧ.
7. Разработан и изготовлен не имеющий аналогов экспериментальный лабораторный комплекс «СКФ мини-лаборатория», позволяющий проводить широкий набор экспериментов с использованием СКФ. Разработан и изготовлен набор оптических реакторов и спектроскопических зондов для работы в среде СКФ.

Список публикаций по теме диссертации:

A1. Rybaltovskii A.O., Zavorotnyi Y.S., **Minaev N. V.**, Samoilovich M.I., Timashev P.S., Tsvetkov M.Y., Bagratashvili V.N. Synthesis of Silver Nanocomposites by SCF Impregnation of Matrices of Synthetic Opal and Vycor Glass by the Ag(hfac)COD Precursor // Russ. J. Phys. Chem. B. - 2009. - Vol. 3 - № 7. - P. 93–99.

A2. Bagratashvili V.N., **Minaev N. V.**, Rybaltovsky a. a., Rybaltovsky a. O., Tsypina S.I., Panchenko V.Y., Zavorotnyi Y.S. Laser fabrication of periodic microstructures from silver nanoparticles in polymer films // Laser Phys. - 2010. - Vol. 20 - № 1. - P. 139–143.

A3. Bagratashvili V.N., Rybaltovsky A.O., **Minaev N. V.**, Timashev P.S., Firsov V. V., Yusupov V.I. Laser-induced atomic assembling of periodic layered nanostructures of silver nanoparticles in fluoro-polymer film matrix // Laser Phys. Lett. - 2010. - Vol. 7 - № 5. - P. 401–404.

A4. Рыбалтовский А.О., Герасимова В.И., **Минаев Н.В.**, Соколов В.И., Тимашев П.С., Троицкая Е.А., Фирсов В.В., Юсупов В.И., Баграташвили В.Н. Лазерное формирование структур из наночастиц серебра в импрегнированных молекулами Ag (hfac) COD фторакрилатных пленках // Российские нанотехнологии. - 2010. - Vol. 5 - № 7-8. - С. 41–48.

A5. Bagratashvili V.N., **Minaev N.V.**, Rybaltovskii a. O., Yusupov V.I. Self-organization of filaments from Au particles in transparent solids, stimulated by laser photolysis of incorporated Au precursor // Laser Phys. Lett. - 2011. - Vol. 8 - № 12. - P. 853–858.

A6. Rybaltovskii A.O., Bogomolova L.D., Jachkin V.A., **Minaev N. V.**, Samoilovich M.I., Tsvetkov M.Y., Tarasova V. V., Bagratashvili V.N. Spectroscopic investigations of nanoporous SiO₂ impregnated with Ag b-diketonates from supercritical solution of carbon dioxide // Opt. Mater. (Amst). Elsevier B.V., - 2011. - Vol. 34 - № 1. - P. 169–174.

A7. Rybaltovskii a. O., Ilyukhin S.S., **Minaev N. V.**, Samoilovich M.I., Tsvetkov M.Y., Bagratashvili V.N. Thermostimulated formation of silver and gold nanoparticles in porous silicon dioxide matrices // Russ. J. Gen. Chem. - 2013. - Vol. 83 - № 11. - P. 2212–2216.

A8. Рыбалтовский А.О., Баграташвили В.Н., Илюхин С.С., Леменовский Д.А., **Минаев Н.В.**, Фирсов В.В., Юсупов В.И. Формирование филаментных структур из наночастиц благородных металлов в прозрачных диэлектриках под воздействием непрерывного лазерного излучения // Российские нанотехнологии. - 2013. - Vol. 8 - № 7-8. -С. 110–119.

A9. Аракчеев В.Г., Бекин А.Н., Владимирова Ю.В., **Минаев Н.В.**, Морозов В.Б., Рыбалтовский А.О. Синтез и характеристика серебряных наночастиц в нанопористом стекле // Вестник Московского университета. Серия 3 Физика. Астрономия. - 2014. - Vol. 4. - С. 55–60.

A10. **Минаев Н.В.**, Аракчеев В.Г., Рыбалтовский А.О., Фирсов В.В., Баграташвили В.Н. Динамика формирования и распада сверхкритического люидного коллоида серебра в условиях импульсной лазерной абляции // Сверхкритические флюиды Теория и практика. - 2014. - Vol. 9 - № 3. - С. 55–65.

A11. Рыбалтовский А.О., Аракчеев В.Г., Бекин А.Н., Данилюк А.Ф., Герасимова В.И., **Минаев Н.В.**, Голубева Е.Н., Паренаго О.О., Баграташвили В.Н. Фотоиндуцированные процессы в β-дикетонатах серебра и европия, введенных в матрицу аэрогеля из диоксида кремния методом сверхкритической флюидной импрегнации // Сверхкритические флюиды Теория и практика. - 2014. - Vol. 4. -С. 61–69.

A12. Баграташвили В.Н., Рыбалтовский А.О., **Минаев Н.В.**, Юсупов В.И., Цыпина С.И. Лазерная самоорганизация структур из наночастиц в полимерных, пористых и коллоидных системах // Вестник РФФИ. - 2014. - Vol. 3 - № 83. - С. 44–57.

Список полученных патентов по теме диссертации:

B1. Патент на полезную модель 147199 Российская Федерация, МПК B01L5/00, Лабораторная установка для исследования и проведения физико-химических процессов / **Минаев Н.В.**, Юсупов В.И., Баграташвили В. Н.: заявитель и патентообладатель ФГБУН Ин-т проблем лазерных и информационных технологий РАН. - 2013151289/05, 19.11.2013; опуб. : 27.10.2014. - Бюл. № 30.

Список публикаций по теме диссертации в тезисах конференций:

B1. Рыбалтовский А.О., Богомолов Л.Д., Заворотный Ю.С., Жачкин В.А., Минаев Н.В., Цветков М.Ю., Баграташвили В.Н. Нанопористый кремнезем, импрегнированный β-дикетонами металлов, растворенными в сверхкритическом диоксиде углерода. // Тезисы докладов V Межд.

научно-практическая конф. «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» - 15-18 сентября 2009г. - С. 46. - ISBN 978-5-85229-6

В2. Минаев Н.В., Рыбалтовский А.А., Рыбалтовский А.О., Цыпина С.И., Баграташвили В.Н. Формирование дифракционных решеток из нанокластеров серебра в полимерных материалах, импрегнированных прекурсорами серебра // Тезисы докладов V Межд. научно-практическая конф. «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» - 15-18 сентября 2009г. - С. 91. - ISBN 978-5-85229-6

В3. Цветков М.Ю., Клещева А.М., Самойлович М.И., Минаев Н.В., Рыбалтовский А.О., Баграташвили В.Н. Формирование наночастиц серебра в мезоструктурированных пленках на основе диоксида кремния. // Сб. трудов «Высокие технологии 2010». – 2010. - С.156-161.

В4. А.О. Рыбалтовский, С.С. Илюхин, Н.В. Минаев, М.И. Самойлович, М.Ю. Цветков, В.Н. Баграташвили Термо-стимулированное формирование наночастиц серебра и золота в пористых матрицах на основе диоксида кремния. // Сборник трудов «Высокие технологии 2011»- 2011. - с. 489-495

В5. Минаев Н.В., Рыбалтовский А.О., Тимашев П.С., Фирсов В.В., Юсупов В.И., Баграташвили В.Н. Формирование периодических слоистых структур из нанокластеров серебра в фторакриловых полимерных материалах помощью сверхкритических флюидных и лазерных методов // Тезисы VI Научно-практической конференции с международным участием «Сверхкритические флюиды (СКФ): фундаментальные основы, технологии, инновации». п. Листвянка, Иркутская обл. Россия. 4-7 июля. - 2011. - С. 113.

В6. Минаев Н.В., Илюхин С.С., Фирсов В.В., Баграташвили В.Н., Рыбалтовский А.О. Лазероиндуцированное формирование структур из наночастиц золота и серебра в оптических пористых и полимерных материалах. // Сб. Трудов 3-ей молод. конф. с элементами научной школы. Функциональные материалы и высокочистые вещества. Москва. - 2012. - С.407

В7. Минаев Н.В., Рыбалтовский А.О., Фирсов В.В., Паренаго О.О., Данилюк А.Ф., Баграташвили В.Н. Оптический мониторинг процесса формирования наночастиц серебра в аэрогелях в среде сверхкритического диоксида углерода // Труды VII Научно-практической конференции «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» Зеленоградск. Россия. 16-21 сентября - 2013. – С. 34

Список цитируемой литературы

1. Nicolais L. C.G. Metal-Polymer Nanocomposites. John Wiley & Sons, - 2004. - Vol. 11. - 336 p.
2. Li S., Meng Lin M., Toprak M.S., Kim D.K., Muhammed M. Nanocomposites of polymer and inorganic nanoparticles for optical and magnetic applications // Nano Rev. - 2010. - Vol. 1 - № 0. - P. 1–19.
3. Schadler L.S. Nanocomposite Science and Technology: Polymer-Based and Polymer-Filled Nanocomposites / ed. P. M. Ajayan L.S.S. and P.V.B. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG., - 2003. - 230 p.
4. Maier S. A., Brongersma M. L., Kik P. G., Meltzer S. , Requicha A. A. A.H.A. Plasmonics - a route to nanoscale optical devices // Adv. Mater. - 2001. - Vol. 13 - № 19. - P. 1501–1505.
5. Изаак Т.И., Бабкина О.В., Лапин И.Н., Леонова Е.В., Магаев О.В., Данилов А.В., Князев А.С., Светличный В.А., Водянкина О.В., Мокроусов Г.М., Богданчикова Н.Е. Формирование наночастиц серебра в структурированных матрицах и перспективы использования композитных материалов на их основе. // Нанотехника. - 2006. - Vol. 8. - P. 34–44.
6. Convertino a., Capobianchi A., Valentini A., Cirillo E.N.M. A New Approach to Organic Solvent Detection: High-Reflectivity Bragg Reflectors Based on a Gold Nanoparticle/Teflon-like Composite Material // Adv. Mater. - 2003. - Vol. 15 - № 13. - P. 1103–1105.
7. Hasell T., Lagonigro L., Peacock a. C., Yoda S., Brown P.D., Sazio P.J. a, Howdle S.M. Silver nanoparticle impregnated polycarbonate substrates for surface enhanced raman spectroscopy // Adv. Funct. Mater. - 2008. - Vol. 18 - № 8. - P. 1265–1271.
8. Lu L., Kobayashi A., Tawa K., Ozaki Y. Silver nanoplates with special shapes: Controlled synthesis and their surface plasmon resonance and surface-enhanced Raman scattering properties // Chem. Mater. - 2006. - Vol. 18 - № 20. - P. 4894–4901.

9. Помогайло А.Д., Розенберг А.С. У.И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. Химия, - 2000. - 672 p.
10. Qiu J., Shirai M., Nakaya T., Si J., Jiang X., Zhu C., Hirao K. Space-selective precipitation of metal nanoparticles inside glasses // Appl. Phys. Lett. - 2002. - Vol. 81 - № 16. - P. 3040–3042.
11. Qu S., Zeng H., Zhao C., Qiu J., Zhu C. One-off holographic writing of double-microgratings in Ag 2O-doped glass by a single femtosecond laser pulse // Chem. Phys. Lett. - 2004. - Vol. 384 - № 4-6. - P. 382–385.
12. Sanli D., Bozbag S.E., Erkey C. Synthesis of nanostructured materials using supercritical CO₂: Part I. Physical transformations // J. Mater. Sci. - 2012. - Vol. 47 - № 7. - P. 2995–3025.
13. Bozbag S.E., Sanli D., Erkey C. Synthesis of nanostructured materials using supercritical CO₂: Part II. Chemical transformations // J. Mater. Sci. - 2012. - Vol. 47 - № 8. - P. 3469–3492.
14. А.О. Рыбалтовский, А.А. Аксенов, В.И. Герасимова, Ю.С. Заворотный, В.К. Попов, В.В. Зосимов В.Н.Б. Спектроскопия б-дикетонатов серебра и европия в растворах этанола и сверхкритического диоксида углерод // Сверхкритические флюиды Теория и практика. - 2008. - Vol. 2 - № 1. - P. 74–81.
15. В.И. Герасимова, Ю.С. Заворотный, А. О. Рыбалтовский, А. А. Антошков, В. И. Соколов Е.В.Т., Баграташвили В.Н. Модификация оптических свойств полимеров при сверхкритической флюидной импрегнации β-дикетонатами европия // Сверхкритические флюиды Теория и практика. - 2010. - Vol. 2 - № 1. - P. 56–69.
16. Климов В.В. Наноплазмоника. Москва: Физматлит, - 2009. - 480 p.
17. Г.Б. С. Нанохимия. Изд. Московского ун-та, - 2007. - 334 p.
18. Astafieva N.M. Вейвлет-анализ основы теории и примеры применения // Успехи физических наук. - 2015. - Vol. 166 - № 11. - P. 1145–1170.
19. Емельянов В. И. Каскадная генерация вторых гармоник, сложение волновых векторов объемных дефектно-деформационных волн и генерация многомодовых микро-и наноструктур при лазерном воздействии на твердые тела // Квантовая электроника. - 2011. - Vol. 2 - № 41. - P. 145–148.
20. Khlebtsov N.G., Dykman L. a. Optical properties and biomedical applications of plasmonic nanoparticles // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. Elsevier, - 2010. - Vol. 111 - № 1. - P. 1–35.
21. Аракчеев В.Г., Бекин А.Н., Владимирова Ю.В., Минаев Н.В., Морозов В.Б., Рыбалтовский А.О. Синтез и характеристика серебряных наночастиц в нанопористом стекле // Вестник Московского университета. Серия 3 Физика. Астрономия. - 2014. - Vol. 4. - P. 55–60.
22. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Электродинамика сплошных сред. Москва: Наука, - 1982.
23. Gans R. Uber die form ultramikroskopischer goldteilchen // Ann. Phys. Wiley Online Library, - 1912. - Vol. 342 - № 5. - P. 881–900.
24. Johnson P.B., Christy R.. Optical constants of the noble metals // Phys. Rev. B. APS, - 1972. - Vol. 6 - № 12. - P. 4370.
25. Sönnichsen C. Plasmons in metal nanostructures. lmu, - 2001.
26. Kreibig U., Vollmer M. Optical properties of metal clusters. Springer-Verlag, - 1995.
27. Genzel L., Martin T.P., Kreibig U. Dielectric function and plasma resonances of small metal particles // Zeitschrift für Phys. B Condens. Matter. Springer, - 1975. - Vol. 21 - № 4. - P. 339–346.
28. Zhang Y., Yang J., Yu Y.-X. Dielectric constant and density dependence of the structure of supercritical carbon dioxide using a new modified empirical potential model: a Monte Carlo simulation study. // J. Phys. Chem. B. - 2005. - Vol. 109 - № 27. - P. 13375–13382.
29. Saitow K.I. Silicon nanoclusters selectively generated by laser ablation in supercritical fluid // J. Phys. Chem. B. - 2005. - Vol. 109 - № 9. - P. 3731–3733.
30. MacHmudah S., Wahyudiono, Kuwahara Y., Sasaki M., Goto M. Nano-structured particles production using pulsed laser ablation of gold plate in supercritical CO₂ // J. Supercrit. Fluids. Elsevier B.V., - 2011. - Vol. 60. - P. 63–68.
31. Saitow K.I., Okamoto Y., Yano Y.F. Fractal of gold nanoparticles controlled by ambient dielectricity: Synthesis by laser ablation as a function of permittivity // J. Phys. Chem. C. - 2012. - Vol. 116 - № 32. - P. 17252–17258.