

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
ИНСТИТУТ ТЕПЛО- и МАССООБМЕНА им. А. В. ЛЫКОВА
Журнал основан в январе 1958 г.

ИФЖ

*И*НЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ
ЖУРНАЛ

JOURNAL
OF ENGINEERING PHYSICS
AND THERMOPHYSICS

Отдельный оттиск
Offprint

Том 86, № 4
Vol. 86, No. 4

ИЮЛЬ–АВГУСТ
JULY–AUGUST

2013

УДК 621.373.8;543.42

В. К. Гончаров, К. В. Козадаев**КОМПЛЕКСНЫЙ ОПТИЧЕСКИЙ МЕТОД ЭКСПРЕСС-ДИАГНОСТИКИ ПРОЗРАЧНЫХ СРЕД, СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Разработан метод диагностики параметров ультрадисперсных оптически прозрачных сред, содержащих наночастицы благородных металлов (Au, Ag). Для изучения параметров низкоразмерных частиц из золота и серебра (эффективного диаметра, концентрации и дисперсии распределения по размерам) в конденсированных оптически прозрачных средах предлагается использовать в совокупности методы лазерного зондирования такой среды и двухфакторного анализа полосы поверхностного плазмонного резонанса на основе моделирования размерной и спектральной зависимостей факторов эффективности экстинкции и рассеяния излучения этой средой в соответствии с теорией Ми.

Ключевые слова: лазерное зондирование оптически прозрачных сред, факторы эффективности экстинкции и рассеяния излучения, наночастицы благородных металлов, поверхностный плазмонный резонанс, теория Ми.

Введение. При производстве и применении ультрадисперсных оптически прозрачных материалов зачастую необходимо осуществлять оперативный контроль параметров содержащихся в них низкоразмерных структур, таких как эффективный диаметр, концентрация и дисперсия распределения по размерам. Подобная проблема может возникнуть, например, при формировании коллоидных растворов благородных металлов (Ag, Au) [1], а также композитных металлосодержащих полимерных пленок на основе этих металлов [2, 3]. Такие модифицированные среды широко применяются в нефтехимии, органической химии, химии полимеров и легкой промышленности [4]. Однако их диагностика является нетривиальной практической задачей, поскольку прямые оптические методы (например, микроскопия) не применимы в данном случае вследствие существования дифракционного предела для визуализации наноразмерных систем, а другие прямые методы (электронная и зондовая микроскопия) не пригодны в принципе для исследования жидких сред и массивных объектов.

В настоящей работе предпринята попытка решить указанную задачу с применением комплексного бесконтактного оптического метода, позволяющего косвенно определить основные характеристики ультрадисперсной металлосодержащей среды на основе моделирования спектральных и размерных зависимостей факторов эффективности экстинкции и рассеяния излучения этой средой и сравнения этих зависимостей с экспериментальными данными.

Методика эксперимента. Для определения спектральной и размерной зависимостей фактора эффективности экстинкции ультрадисперсных сред применялся подход, основанный на теории взаимодействия электромагнитного поля с малыми сферическими частицами, разработанной Ми (Mie), который заключается в разложении электромагнитного поля, взаимодействующего с малой частицей, по векторным сферическим гармоникам с последующим расчетом коэффициентов этого разложения. Основные положения использованного подхода для широкого круга приложений приведены в [5]. Численные расчеты проводились с помощью свободно распространяемого программного обеспечения MiePlot в версии 4207. Эта программа позволяет промоделировать факторы эффективности экстинкции ($Q_{\text{экт}}$), поглощения ($Q_{\text{пог}}$) и рассеяния ($Q_{\text{рас}}$) оптически прозрачной металлосодержащей средой падающего на нее плоско-поляризованного излучения в зависимости от длины волны этого излучения и размеров взаимодействующих с ним сферических частиц с учетом спектральных зависимостей мнимой и действительной частей показателя преломления материала частиц и окружающей их среды.

Лазерное зондирование. В теории Ми факторы экстинкции и рассеяния излучения средой вычисляются по следующим соотношениям [5–7]:

$$Q_{\text{рас}} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)(|a_n|^2 + |b_n|^2), \quad (1)$$

$$Q_{\text{экт}} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re}(a_n + b_n), \quad (2)$$

Соотношения (1) и (2) представляют собой бесконечные ряды с комплексными коэффициентами a_n и b_n , зависящими от параметра дифракции $x = (\pi d)/\lambda$ и комплексных показателей преломления материала частиц и окружающей их среды. В данном случае программное обеспечение MiePlot 4207 позволяет рассчитать зависимость теоретических значений факторов эффективности экстинкции и рассеяния излучения исследуемым образцом от эффективного диаметра частиц, содержащихся в нем, для конкретной длины волны падающего на образец излучения с учетом характеристик материала частиц и окружающей их среды.

Методика лазерного зондирования [8, 9] основана на анализе соотношения мощностей рассеянного и поглощенного полупрозрачной ультрадисперсной металлосодержащей средой лазерного зондирующего излучения. При этом, при измерении мощности падающего на среду и прошедшего через нее излучения, принципиально важно разделять потери за счет рассеяния и поглощения. Для выполнения этого условия мишень помещается в центр интегрирующей сферы, что позволяет одновременно контролировать все компоненты зондирующего объект излучения: падающую, прошедшую и рассеянную, а следовательно и определить из баланса энергии лазерного излучения его поглощенную компоненту (рис. 1).

В случае низкой концентрации частиц в исследуемом материале и невысокой интенсивности падающего на него излучения, когда нелинейными оптическими эффектами можно пренебречь, для зондирующего излучения справедливо следующее уравнение:

$$P_{\text{пад}}(t) = P_{\text{пр}}(t) + P_{\text{рас}}(t) + P_{\text{пог}}(t).$$

Нормируя это уравнение на единицу, получаем

$$K_{\text{пр}}(t) + K_{\text{рас}}(t) + K_{\text{пог}}(t) = 1,$$

где $K_{\text{пр}}(t) = P_{\text{пр}}(t)/P_{\text{пад}}(t)$, $K_{\text{рас}}(t) = P_{\text{рас}}(t)/P_{\text{пад}}(t)$, $K_{\text{пог}}(t) = P_{\text{пог}}(t)/P_{\text{пад}}(t)$. Таким образом, измеряя $P_{\text{пад}}(t)$, $P_{\text{пр}}(t)$ и $P_{\text{рас}}(t)$, можно найти коэффициенты пропускания и рассеяния зондирующего излучения ($K_{\text{пр}}(t)$ и $K_{\text{рас}}(t)$), а следовательно и вычислить коэффициент поглощения ($K_{\text{пог}}(t)$).

В работах [6, 7] установлено, что в случае однократного рассеяния в монодисперсных средах, справедливо соотношение

$$Q_{\text{рас}}/Q_{\text{экт}} = K_{\text{рас}}/(K_{\text{погл}} + K_{\text{рас}}). \quad (3)$$

В работе [10] отмечено, что при диаметрах сферических частиц менее 0.15 мкм их полидисперсность (ширина распределения частиц по размерам) не оказывает существенного влияния на отношение показателей поглощения и рассеяния при условии однократности процесса рассеяния. Для того, чтобы рассеяние было однократным, средняя длина свободного пробега фотона по рассеянию должна быть больше, чем размер зондируемого объекта l :

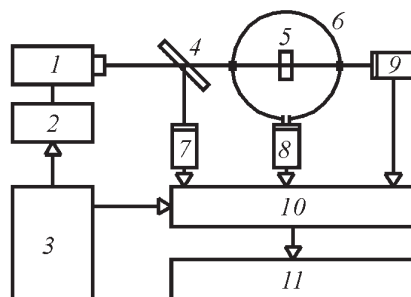


Рис. 1. Схема установки для реализации метода лазерного зондирования: 1 — рубиновый лазер; 2 — блок питания рубинового лазера; 3 — система синхронизации; 4 — делительная пластина; 5 — исследуемый образец; 6 — интегрирующая сфера; 7 — датчик регистрации интенсивности зондирующего излучения; 8 — датчик регистрации интенсивности рассеянного излучения; 9 — датчик регистрации интенсивности прошедшего излучения; 10 — аналого-цифровой преобразователь; 11 — компьютер

$$l' = \frac{l}{N\sigma_{\text{рас}}} > l. \quad (4)$$

Условие (4) накладывает ограничение на максимальную концентрацию частиц, для которой справедливо приближение (3):

$$N < \frac{4}{\pi d^2 Q_{\text{рас}}}. \quad (5)$$

Для удовлетворения условия (5) потери излучения в зондируемом образце с эффективным диаметром взаимодействующих частиц $d < 100$ нм не должны превышать 30% [10].

Следовательно, сравнивая экспериментально определенное отношение $K_{\text{рас}}/(K_{\text{погл}} + K_{\text{рас}})$ с теоретически рассчитанным $Q_{\text{рас}}/Q_{\text{экт}}$ для данного параметра дифракции и зная длину волны зондирующего излучения и компоненты показателей преломления, можно рассчитать эффективный диаметр частиц в прозрачной среде. Метод, использованный в настоящей работе, обладает более высокой точностью и более широкими пределами применимости, по сравнению с методом лазерного зондирования, описанным в [9], поскольку в основе предлагаемого подхода лежат более строгие соотношения теории Ми, а не приближение Рэлея (Rayleigh). Как показано в [10], числовая концентрация частиц может быть определена по соотношению $N = \frac{4(K_{\text{рас}} + K_{\text{погл}})}{\pi d^2 Q_{\text{экт}} l}$.

В настоящей работе метод лазерного зондирования был реализован по схеме, представленной на рис. 1. Исследуемый объект (содержащий наночастицы металлов) в прямоугольной плоскопараллельной кювете 5, помещается в центр интегрирующей сферы 6. Если же наночастицы содержатся в твердой матрице (стекло, пленка, кристалл), то зондирование должно производиться в направлении, ортогональном плоскопараллельным граням образца непосредственно (без помещения его в кювету). Через отверстие в сфере, перпендикулярно передней грани прямоугольной кюветы, подается зондирующее излучение рубинового лазера 1 в режиме свободной генерации. Часть лазерного излучения при помощи пластины 4 подается на оптический датчик регистрации интенсивности зондирующего объект излучения 7. Через второе отверстие в сфере выводится прошедшее через объект излучение, интенсивность которого контролируется оптическим датчиком 9.

Некоторая часть рассеянного на объекте излучения через третье отверстие в сфере попадает на оптический датчик 8. Необходимость применения лазерного излучения обусловлена требованием присутствия достаточно интенсивного сигнала на канале регистрации рассеянной компоненты. Аналоговые сигналы с датчиков регистрации интенсивностей падающего, прошедшего и рассеянного излучения подаются на аналого-цифровой преобразователь (АЦП) 10, после чего обрабатываются на компьютере 11. Для согласования по времени работы лазера и АЦП используется система синхронизации 3.

Метод двухфакторного анализа полосы поверхностного плазмонного резонанса. Согласно основополагающим трудам в области исследования взаимодействия оптического излучения с ультрадисперсными средами [5–7] среди доминирующих факторов, оказывающих влияние на спектральную форму полосы поверхностного плазмонного резонанса (ППР), можно выделить тип материала частиц, их размер, форму и внутреннюю структуру (слоистость, наличие включений), характеристики среды окружения, упорядоченность расположения частиц, дисперсию частиц по размерам.

Многие авторы [11–14], обсуждая спектральное положение максимума полосы ППР λ_{max} , говорят о конкретном материале частиц в определенной оптической среде и, как правило, используют приближение сферических монолитных частиц равномерно распределенных по объему среды с отсутствием разброса по размерам, когда дисперсия распределения частиц по размерам $\sigma = 0$. Со всеми этими допущениями, за исключением последнего, можно согласиться, так как они позволяют получить хорошее приближение для приемлемой оценки эффективного диаметра частиц в образце d . Нивелирование же вклада полидисперсности частиц по размерам существенно снижает достоверность производимых оценок, тем более, что в целом ряде работ, относящихся к проблемам формирования металлических коллоидов как химическими [11, 15], так и физическими [16, 17] методами, зафиксирован существенный разброс размеров наночастиц получаемых металлов.

Таким образом, именно двухфакторный анализ зависимости λ_{max} одновременно от d и σ позволяет значительно повысить достоверность оценки средних размеров нанообъектов на основе абсорбционной спектроскопии [18]. Для этого предлагается использовать двухфакторную модель (зависимость от d и σ) для λ_{max} и

спектральной полуширины полосы ППР $\Delta\lambda$, которая также является удобной для измерения спектральной характеристикой коллоидных систем, и ее учет позволяет повысить надежность диагностики в целом.

При моделировании $Q_{\text{экт}}$ серебра и золота в диапазонах $d = 20\text{--}100$ нм и $\sigma = 0\text{--}50\%$ были получены трехмерные поверхности для λ_{max} и $\Delta\lambda$ в зависимости от d и σ , представленные на рис. 2. Оптические постоянные для исследуемых металлов были взяты из [19]. Путем проектирования на плоскость $d_0\sigma$ линий пересечения модельных поверхностей с эквидистантными плоскостями может быть построен аналог двухмерного топологического изображения изучаемых поверхностей. Для целей диагностики параметров коллоидных систем целесообразно совмещать двухмерные топологические изображения $\lambda_{\text{max}}(d, \sigma)$ и $\Delta\lambda(d, \sigma)$. Полученное комбинированное изображение будет представлять собой своеобразный калибровочный график для определения d и σ по известным измеренным значениям λ_{max} и $\Delta\lambda$. Такие двухмерные топологические картины для серебра и золота приведены в [18]. Необходимо дополнительно отметить, что данные, полученные при моделировании экстинкции для частиц серебра с $d \sim 100$ нм, достаточно сложно интерпретировать в связи с присутствием в спектре $Q_{\text{экт}}$ наряду с дипольным пиком ППР квадрупольного [5]. В связи с этим к результатам для данного диапазона размеров достаточно крупных серебряных наночастиц следует относиться с осторожностью, допуская возможность снижения достоверности оценки. В числе особенностей поведения рассматриваемых характеристик золотых наночастиц можно отметить слабую зависимость полуширины полосы ППР от среднего диаметра частиц и их дисперсии для малых золотых сфер с размерами приблизительно 20–30 нм.

Комплексный оптический метод экспресс-диагностики прозрачных сред, содержащих наночастицы благородных металлов (Ag, Au). Предлагаемый комплексный оптический метод диагностики ультрадисперсных сред, содержащих частицы серебра и золота, включает следующие стадии:

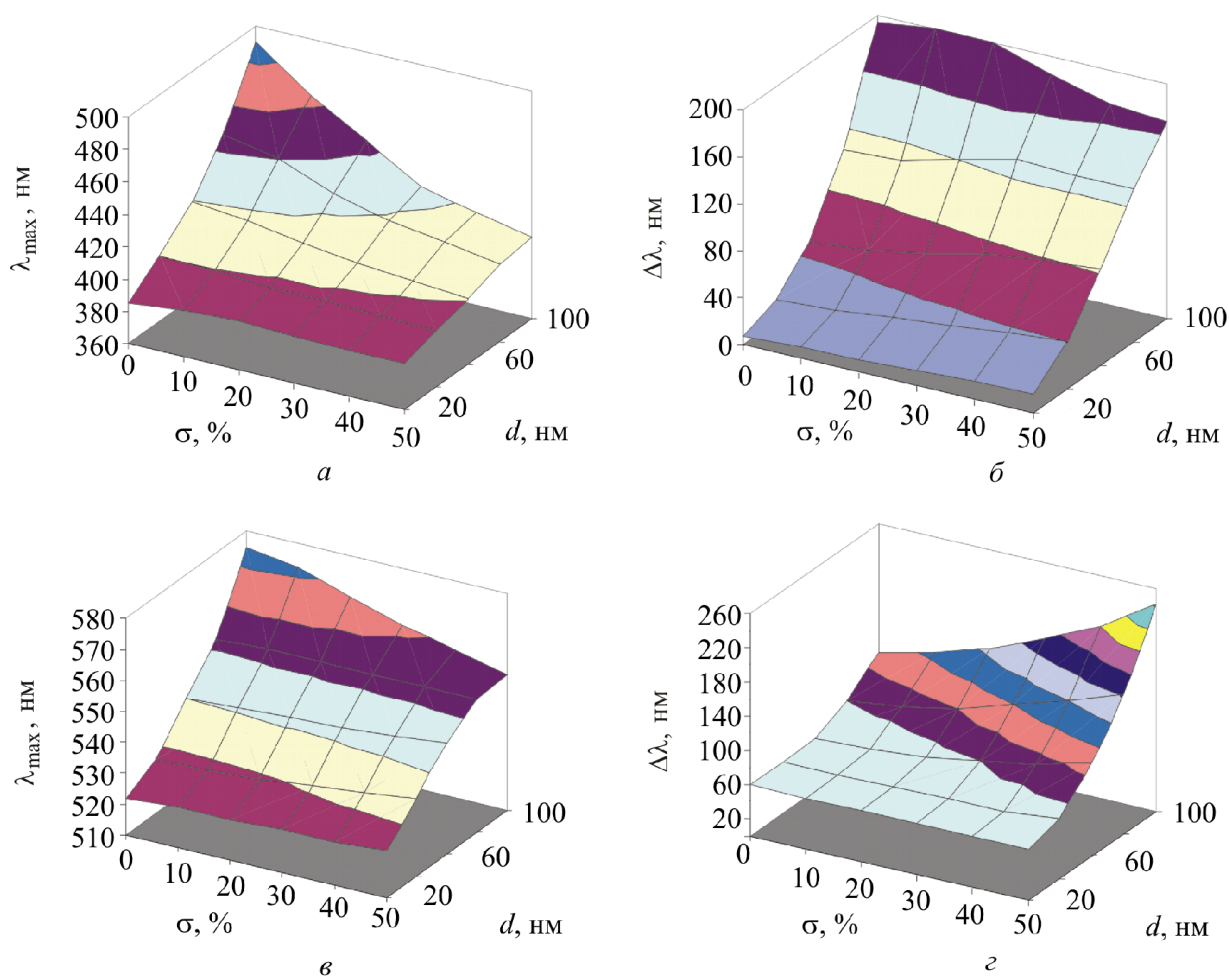


Рис. 2. Результаты моделирования зависимости фактора эффективности экстинкции от эффективного диаметра серебряных (а, б) и золотых (в, г) наночастиц и дисперсии их распределения по размерам: а, в — $\lambda_{\text{max}}(d, \sigma)$; б, г — $\Delta\lambda(d, \sigma)$

- 1) лазерное зондирование образца коллоидного раствора серебра или золота и оценка по полученным данным эффективного диаметра содержащихся в нем частиц металла d и их численной концентрации N ;
- 2) регистрация спектра экстинкции зондирующего излучения образцом и определение значений спектрального положения максимума полосы ППР $\lambda_{\max}$ и спектральной полуширины этой полосы $\Delta\lambda$;
- 3) по пересечению экспериментальных зависимостей $\lambda_{\max}$ и $\Delta\lambda$ от d и σ на соответствующей данному металлу двумерной топологической картине [18] оцениваются значения d и σ для исследуемого образца.

Таким образом, на основе двух независимых измерений (лазерного зондирования и анализа полосы ППР) можно определить две пары параметров (d, N и d, σ соответственно). При этом параметр d определяется дважды, что значительно повышает достоверность метода. В результате комплексного исследования образца формируется необходимый набор параметров (d, N, σ) ультрадисперсной фазы серебра или золота в оптически прозрачной среде.

Авторы работ [20, 21] предлагают внешне схожий метод оценки размеров и концентрации наночастиц золота в коллоидном растворе на основе анализа размерной и спектральной зависимостей фактора эффективности экстинкции излучения этим раствором и сравнения их с реальной формой полосы ППР коллоида. Однако, в этом случае измерения ограничены регистрацией полосы ППР и отсутствует учет влияния дисперсии размеров частиц на фактор эффективности экстинкции, несмотря на то, что в экспериментах, проведенных в [20], дисперсия распределения частиц по размерам была значительной, что подтверждено данными растровой электронной микроскопии (РЭМ). Кроме того, в указанных работах отсутствует оценка предельной концентрации частиц металла, для которой справедливо приближение Ми. Эти факты позволяют рассматривать предлагаемый в настоящей работе комплексный оптический метод экспресс-диагностики оптически прозрачных сред как более адекватный реальности.

Обсуждение результатов. Для апробации разработанного метода были исследованы экспериментальные образцы водных коллоидных растворов серебра и золота, полученные при многоимпульсной лазерной эрозии соответствующих металлических мишеней в воздушной среде [1]. Этот способ формирования потоков наночастиц является высокопроизводительным и обеспечивает высокую эффективность производства металлических наноструктур [16].

Лазерное зондирование сформированных образцов коллоидов серебра и золота позволило оценить параметры эффективного диаметра их частиц — 47 и 41 нм соответственно, и концентрации этих коллоидов — $5 \cdot 10^{11}$ и $9 \cdot 10^{11}$ см⁻³ соответственно. На основе спектров экстинкции зондирующего излучения раствором серебра (рис. 3, а) были определены параметры $\lambda_{\max} = 405$ нм и $\Delta\lambda = 52$ нм. Относящаяся к этим параметрам область на топологической картине (рис. 3, а) дает оценки $d \sim 45$ нм и $\sigma \sim 25\%$. Аналогично, на рис. 3, б приведены результаты измерений для водного коллоида золота, спектр экстинкции которого дает значения $\lambda_{\max} = 528$ нм и $\Delta\lambda = 65$ нм. Относящаяся к ним область на топологической картине [18] дает оценку $d \sim 40$ нм и $\sigma \sim 30\%$. Таким

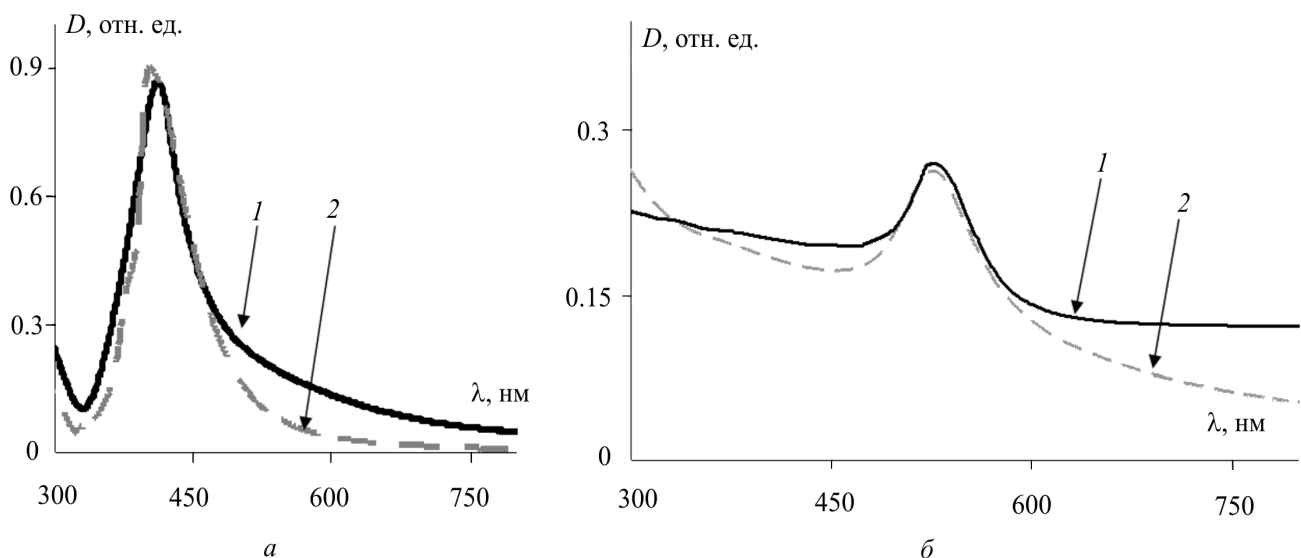


Рис. 3. Спектры полосы ППР серебра (а) и золота (б): 1 — эксперимент; 2 — расчет

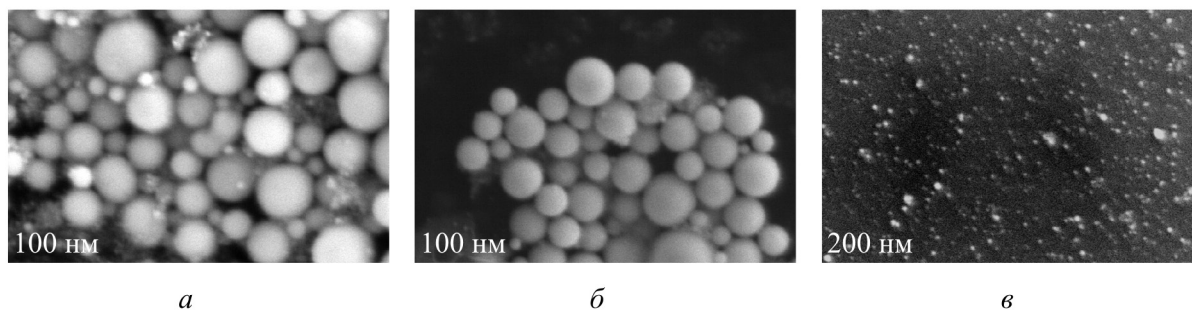


Рис. 4. РЭМ-изображения частиц, осажденных на подложку из водных коллоидов серебра (а) и золота (б, в)

образом в процессе исследования получены следующие значения параметров ультрадисперсной фазы для серебра: $d = 45\text{--}47$ нм, $N = 5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ и $\sigma = 25\%$, и для золота: $d = 40\text{--}41$ нм, $N = 9 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ и $\sigma = 30\%$. Для сравнения на рис. 3 наряду с реальными полосами ППР (кривая 1) приведены модельные спектральные зависимости оптической плотности исследованных растворов (кривая 2), при расчете которых использовались параметры d , N и σ , определенные в настоящей работе.

Далее экспериментальные образцы исследовались с применением метода растровой электронной микроскопии, для чего небольшие объемы (~ 1 мл) каждого металлического коллоидного раствора наносились на углеродную пленку, вода из них медленно выпаривалась и наночастицы металла постепенно осаждались на подложку. После этого сформированные препараты коллоидов вакуумировались и подвергались растровой электронной микроскопии. РЭМ-изображения для каждого коллоида представлены на рис. 4. На этих изображениях видны в основном сферические нанообъекты, значительно отличающиеся по размерам. Общей чертой рассматриваемых снимков является группировка более мелких объектов вокруг крупных, что может говорить о механизме агрегации визуализируемых конгломератов частиц.

Обработка большого количества таких снимков показала, что при отсутствии локальных крупных объектов в исследованных растворах, более мелкие частицы неохотно образуют массивы, стремясь равномерно распределиться по площади подложки (рис. 4, в). Таким образом, визуализируемые объединения частиц зачастую не могут являться репрезентативными для определения средних размеров частиц реального коллоида и характеристик их распределения по размерам, давая, по сути, лишь информацию о преимущественной форме получаемых нанообъектов.

Закключение. Для количественной оценки основных параметров ультрадисперсных оптически прозрачных сред (эффективного диаметра содержащихся в них частиц, их концентрации и дисперсии распределения частиц по размерам) предложено использовать комплексный оптический метод экспресс-диагностики таких сред, характеризующийся простотой в применении, требующий для своей реализации относительно дешевого оборудования и позволяющий исследовать отдельные образцы в процессе их изготовления.

Обозначения

D — оптическая плотность образца ультрадисперсной среды; d — эффективный диаметр частиц металла в образце, нм; $K_{\text{пр}}$, $K_{\text{рас}}$ и $K_{\text{пог}}$ — относительные коэффициенты пропускания, рассеяния и поглощения излучения образцом; l — длина взаимодействия зондирующего излучения с образцом, см; l' — средняя длина свободного пробега фотона, см; N — числовая концентрация частиц металла в образце, см^{-3} ; $Q_{\text{экст}}$, $Q_{\text{пог}}$ и $Q_{\text{рас}}$ — факторы эффективности экстинкции, поглощения и рассеяния излучения образцом; $P_{\text{пад}}$, $P_{\text{пр}}$, $P_{\text{рас}}$ и $P_{\text{пог}}$ — мощность падающего, прошедшего, рассеянного и поглощенного излучения, отн. ед.; t — время, мкс; x — параметр дифракции; $\Delta\lambda$ и λ_{max} — спектральная полуширина полосы ППР и спектральное положение ее максимума, нм; λ — длина волны зондирующего излучения, нм; $\sigma_{\text{рас}}$ — сечение рассеяния излучения на одной частице, см^2 ; σ — дисперсия распределения частиц по размерам, %. Индексы: max — максимальный; пад — падающий; пр — прошедший; рас — рассеянный; пог — поглощенный; экст — экстинкция.

Литература

1. Гончаров В. К., Козадаев К. В., Щегрикович Д. В. Лазерный синтез и исследование спектрально-морфологических характеристик водных коллоидов благородных металлов (Ag, Au, Pt). *Инженерно-физический журнал*. 2012, Т. 85, № 4. С. 725–730.

2. Гончаров В. К., Козадаев К. В., Шиман Д. И. Формирование и комплексная диагностика спектрально-морфологических параметров наноразмерной фазы серебра в полимерной пленке. *Журн. прикл. спектроскопии*. 2010. Т. 77, № 5. С. 732–736.
3. Гончаров В. К., Козадаев К. В., Шиман Д. И., Щегрикович Д. В. Формирование и исследование оптических сред, содержащих золотые наночастицы. *Инженерно-физический журнал*. 2012, Т. 85, №1. С. 38–42.
4. Аваделькарим О. О., Бай Ч., Капица С. П. Нанонаука и нанотехнологии. *Энциклопедия систем жизнеобеспечения*. Москва: ИД МАГИСТР-ПРЕСС, 2011.
5. Kreibig U. and Volmer M. *Optical Properties of Metal Clusters*. USA: Springer, 1993.
6. Борен К., Хафмен Д. *Поглощение и рассеяние света малыми частицами*. Москва: Мир, 1986.
7. Ван де Хюлст Г. *Рассеяние света малыми частицами*. Москва: Иностр. лит, 1961.
8. Гончаров В. К., Козадаев К. В., Пузырев М. В. Диагностика низкоразмерных металлических структур в прозрачных конденсированных средах. *Электроника-инфо*. 2010. № 6. С. 72–74.
9. Гончаров В. К., Козадаев К. В., Куницкий М. И., Пузырев М. В. Лазерное зондирование оптических сред с наноразмерными частицами. *Инженерно-физический журнал*. 2005, Т. 78, № 6. С. 122–126.
10. Гончаров В. К., Карабань В. И., Колесник А. В., Радюк И. М. Пространственно-временное распределение жидких капель в эрозионном факеле при воздействии лазерного излучения на свинцовую мишень. *Квантовая электроника*. 1988. Т. 15, № 12. С. 2575–2577.
11. Ершов Б. Г. Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и каталитические свойства. *Российский хим. журн*. 2001. № 3. С. 20–30.
12. Симакин А. В., Воронов В. В., Шафеев Г. А. Образование наночастиц при лазерной абляции твердых тел в жидкостях. *Тр. Ин-та общей физики им. Прохорова РАН*. 2004. Т. 60. С. 83–107.
13. Бураков В. С., Буцень А. В., Тарасенко Н. В. Лазерно-индуцированная плазма в жидкостях для синтеза наночастиц. *Журн. прикл. спектроскопии*. 2010. Т. 77, № 3. С. 416–424.
14. Попок В. Н., Степанов А. Л., Оджаев В. Б. Синтез наночастиц серебра в стеклах методом ионной имплантации и исследование их оптических свойств. *Журн. прикл. спектроскопии*. 2005. Т. 72, № 2. С. 218–223.
15. Богатырев В. А., Дыкман Л. А., Хлебцов Н. Г. *Методы синтеза наночастиц с плазмонным резонансом*. Саратов: СГУ им. Н. Г. Чернышевского, 2009.
16. Гончаров В. К., Козадаев К. В. Формирование конденсированной фазы металлов при воздействии на них субмикросекундных лазерных импульсов. *Инженерно-физический журнал*. 2010. Т. 83, № 1. С. 80–84.
17. Burakov V. S., Tarasenko N. V., Butsen A. V., et al. Formation of nanoparticles during double-pulse laser ablation of metals in liquids. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 2005. No. 30. Pp. 107–112.
18. Козадаев К. В. Диагностика водных коллоидов благородных металлов путем моделирования их экстинкции на основе теории Ми. *Журн. прикл. спектроскопии*. 2011. Т. 78, № 5. С. 742–748.
19. Palik E. D. *Handbook of Optical Constants of Solids*. USA, Orlando: Acad. Press, 1985.
20. Haiss W., Thanh N., Aveyard J., and Fernig D. Determination of size and concentration of gold nanoparticles from UV-Vis spectra. *Anal. Chem.* 2007. Vol. 79. Pp. 4215–4221.
21. Khlebtsov N. G. Determination of size and concentration of gold nanoparticles from extinction spectra. *Anal. Chem.* 2008. Vol. 80. Pp. 6620–6625.