

## ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ. ЛАЗЕРНАЯ ФИЗИКА

**Селективное стимулирование при лазероиндуцированном синтезе наночастиц серебра в нанопористом стекле**В. Г. Аракчеев,<sup>1, a</sup> А. Н. Бекин,<sup>1</sup> Н. В. Минаев,<sup>2</sup> В. Б. Морозов,<sup>1</sup> А. О. Рыбалтовский<sup>3</sup><sup>1</sup> *Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, международный учебно-научный лазерный центр и физический факультет, кафедра общей физики и волновых процессов, Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 62.*<sup>2</sup> *Институт фотонных технологий ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.*<sup>3</sup> *Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д. В. Скобельцына Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова.*

Поступила в редакцию 24.07.2020, после доработки 13.08.2020, принята к публикации 24.08.2020.

Лазеро-индуцированный синтез металлических наночастиц методом сверхкритического осаждения обеспечивает широкий спектр возможностей для реализации различных стратегий. В настоящей работе на примере наночастиц серебра в порах стекла Вайкор демонстрируется, что облучение на частоте плазмонного резонанса инспирирует преимущественный синтез целевой группы. В данном случае возникающий на начальном этапе ансамбль зародышей, характеризующийся пиком экстинкции на длине волны 440 нм, последовательно облучался на длинах волн 532 нм и затем 637 нм. Такое двухэтапное селективное воздействие приводит к появлению ярко выраженного второго пика на длине волны  $\sim 600$  нм, что указывает на существенный рост массовой доли соответствующей группы частиц, которая изначально отсутствует. Полученные результаты наглядно демонстрируют, что использование плазмонных свойств частиц позволяет целевым образом изменять свойства синтезируемого ансамбля.

**Ключевые слова:** сверхкритическое осаждение, лазероиндуцированный синтез наночастиц, нанопоры.

УДК: 538.911. PACS: 73.22.Lp, 78.67.Rb.

**ВВЕДЕНИЕ**

Синтез наночастиц металлов в порах объемных нанопористых композитов является актуальным для целого ряда практических применений, связанных с созданием пористых катализаторов [1], переработкой отходов [2], очисткой крови [3], созданием имплантатов и антибактериальных материалов [4, 5], топливных элементов [6], функциональных материалов для микроэлектроники и оптики [7]. Функциональные свойства таких композитов определяются параметрами находящихся в них частиц — их концентрацией, размером, формой. При этом практически важными часто являются именно свойства ансамбля, а не отдельной частицы. Поэтому создание методик управления свойствами этих наночастиц является актуальной задачей.

Наибольшей популярностью в области синтеза подобных композитов пользуется метод сверхкритического осаждения [8], основанный на импрегнировании пористого материала металлосодержащим прекурсором и последующем его конвертировании в металлическую фазу непосредственно в порах. Чаще всего для стимулирования конвертации применяется термическое или химическое воздействие [9]. Однако в случае прозрачных нанопористых материалов привлекательной альтернативой выступает облучение светом. Доступные в настоящее время объемные прозрачные материалы, такие как аэрогели [10], стекла [11] и иные материалы на основе диоксида кремния [12], а также матрицы шитых полимеров и некоторые другие позволяют реализовать

широкий спектр характеристик пористой структуры, таких как пористость, размер и форма пор, их степень взаимосвязи и упорядоченность. Это открывает широкие перспективы для создания на их основе композитов с различными свойствами и делает актуальной разработку методик, позволяющих управлять параметрами синтезируемых частиц.

Еще одним свойством прозрачных материалов, особенно удобным на стадии проведения исследований, является возможность осуществления оптической диагностики. Для этих целей все большую популярность обретает спектроскопия экстинкции, позволяющая охарактеризовать синтезируемые наночастицы по их плазмонным свойствам. Важным является то, что динамику синтеза и рост концентрации частиц можно наблюдать в реальном времени в режиме *in situ*, что дает существенное преимущество перед методами электронной микроскопии. Экстинкция, представляющая собой совокупный эффект от поглощения и рассеяния света на наночастицах, увеличивается с ростом их концентрации. При этом профиль спектров экстинкции определяется совокупностью факторов, таких как форма и размер наночастиц, морфология пор, степень однородности ансамбля, диэлектрические проницаемости материала матрицы и заполняющей поры среды. Кроме того, окружение частиц, состоящее из стенок пор, заполняющей их объем среды и других частиц, также является неоднородным. Поэтому детальное описание характеристик частиц на основании спектра экстинкции является затрудненным. Тем не менее зачастую этого оказывается достаточно для того, чтобы дать качественную оценку свойствам частиц и наблюдать проявление определенных эффектов.

<sup>a</sup> E-mail: arakcheev@physics.msu.ru

Развиваемая в последние несколько лет методика использования лазерного излучения для осаждения металлической фазы [13–17] обладает рядом привлекательных свойств, делающих его в широком смысле универсальным. Исследования показали, что облучение обеспечивает высокую скорость синтеза и возможность локализации областей с высокой концентрацией как в сверхкритических условиях в процессе импрегнирования образца, так и после его завершения в условиях открытой атмосферы [13]. Наибольшая скорость синтеза обеспечивается, если длина волны используемого облучения попадает в полосу поглощения прекурсора или соответствует плазмонному резонансу появляющихся частиц, а при отстройке от него заметно падает [14]. При этом достигать нужных значений концентрации можно за счет подбора интенсивности и времени экспозиции. Кроме того, интерференционные свойства света позволяют создавать локализованные периодические структуры с пространственной модуляцией концентрации [16].

Лазерные источники позволяют реализовать облучение в узкой спектральной области, что является многообещающим с точки зрения избирательного воздействия на синтезируемые частицы. Одна из идей — использование их плазмонных свойств, зависящих от таких факторов, как размер частиц, их форма, взаиморасположение и свойства окружения [18]. Воздействие на частоте плазмонного резонанса вызывает нагрев частицы и раствора прекурсора вокруг, тем самым приводя к термическому стимулированию конвертации. С другой стороны, резонансное облучение может приводить к усилению локального электрического поля вблизи частицы, что также может инспирировать более интенсивный распад молекул прекурсора в непосредственном окружении частицы. Таким образом, оба механизма могут приводить к росту частицы, резонансно взаимодействующей с падающим полем, и в конечном счете увеличивать массовую долю таких частиц. Однако возможность реализации неоднородного воздействия при синтезе частиц в нанопорах, а также его влияние на свойства конечного ансамбля находятся на начальной стадии исследований. На примере синтеза серебряных наночастиц в стекле Вайкор ранее было показано, что на начальном этапе синтеза непрерывное облучение на разных частотах оптического спектра приводит к возникновению достаточно однородного ансамбля наночастиц («зародышей»), что сопровождается появлением характерного пика экстинкции на частоте  $\sim 400\text{--}440$  нм, в зависимости от плотности наполняющей поры среды [13]. Форма зародышей близка к сферической, а размер составляет  $\sim 3$  нм. При этом результат последующего лазерного облучения зависит от длины волны [14]. Именно облучение на длине волны 405 нм, которая попадает в плазмонный резонанс зародышей, приводило к росту пика поглощения без существенного изменения его профиля. Такой же результат, хотя и со значительно меньшей скоростью, получался при облучении на длине волны 637 нм. Это указывало на возрастание концентрации наночастиц без качественного изменения их свойств.

В противоположность этому облучение на длине волны 532 нм, попадающей в длинноволновое крыло спектра наносфер, вызывало заметное расползание спектра экстинкции в сторону больших длин волн. Наблюдаемое уширение указывало на изменение статистических свойств ансамбля. Наиболее вероятным объяснением представлялась постепенная эволюция ансамбля в сторону большей неоднородности частиц по форме. Например, примерно так будет вести себя спектр экстинкции, если в ансамбле будет расти массовая доля слегка вытянутых частиц. В частности, для вытянутых частиц с аспектным соотношением  $\sim 1.5$  характерны два пика, и значение 532 нм близко к длинноволновому из них. Однако полученные на электронном микроскопе изображения не продемонстрировали видимых различий между формой и размерами частиц, синтезированных при облучении на длинах волн 405 и 532 нм. Поэтому, учитывая отсутствие явной двухпиковой структуры спектра, данная интерпретация носила характер предположения.

Настоящая работа является продолжением исследования возможности управления свойствами ансамблей, синтезируемых методом сверхкритического осаждения при помощи лазероиндуцированной конвертации. Влияние на ход синтеза осуществляется за счет резонансного воздействия на целевые группы частиц. Для этого задействованы перестраиваемые лазерные источники, позволяющие осуществить воздействие на ансамбль с последовательным увеличением длины волны. Кроме того, в фокусе внимания находится определение механизма, приводящего к стимулированию синтеза наночастиц при облучении. Используемые в работе лазерные источники наносекундной длительности обеспечивают, с одной стороны, сопоставимую с предыдущими исследованиями среднюю интенсивность, а с другой — значительно более высокое пиковое значение. Это позволяет исследовать вопрос о роли локального нагрева и усиления электрического поля вблизи наночастиц в стимулировании синтеза.

## 1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ

### 1.1. Нанопористый образец и подготовка эксперимента

Наночастицы серебра синтезировались в порах стекла Вайкор (пористость  $\sim 28\%$ , плотность  $1.5$  г/см<sup>3</sup>, площадь внутренней поверхности  $\sim 200$  м<sup>2</sup>/г, диаметр пор 4 нм с шириной распределения  $\sim 1$  нм) из прекурсора Ag(hfac)COD (изготовитель Sigma-Aldrich), растворенного в сверхкритической двуокиси углерода. Методика импрегнирования была аналогична применявшейся в предыдущих исследованиях [13, 14] и включала следующие этапы. Вначале стеклянный образец размером  $9 \times 5 \times 2$  мм помещался в кювету высокого давления объемом  $\sim 2$  см<sup>3</sup> вместе с 10 мг прекурсора. После этого кювета наполнялась жидкой двуокисью углерода и нагревалась до сверхкритической температуры  $36^\circ\text{C}$  и давления  $\sim 140$  атм. В сверхкритическом растворе образец выдерживался на протяжении примерно часа, при этом в режиме реального времени измерялся

спектр экстинкции. Проникновение молекул прекурсора в нанопоры в толще образца сопровождалось появлением и последующим ростом пика поглощения на длине волны  $\sim 300$  нм [14], характерного для  $\text{Ag}(\text{hfac})\text{COD}$ .

### 1.2. Методика облучения и диагностики синтеза частиц

Для облучения использовалась импульсная лазерная система, состоящая из перестраиваемого генератора (LT-2215-PC, Lotis TII), накачиваемого третьей гармоникой наносекундного лазера на кристалле Nd:YAG (LS-2147, Lotis TII). Для синтеза использовалось импульсное излучение длительностью  $\sim 12$  нс, частотой следования 10 Гц и энергией  $\sim 1$  мДж. Это обеспечивало среднюю интенсивность  $\sim 5$  мВт/мм<sup>2</sup>, что примерно соответствует интенсивности непрерывного излучения в предыдущем исследовании. При этом пиковая интенсивность составляла  $\sim 50$  кВт/мм<sup>2</sup>, то есть была примерно на семь порядков выше.

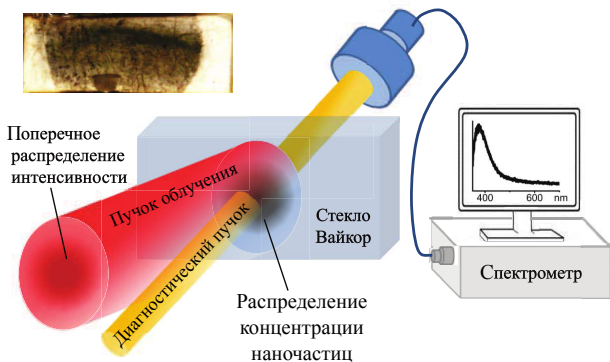


Рис. 1. Схема облучения образца и диагностики динамики синтеза наночастиц. Фотография образца после облучения: область потемнения отражает профиль лазерного пучка и определяется концентрацией наночастиц

Облучение приводило к появлению в образце ярко выраженной темной зоны, обусловленной плазмонным поглощением возникающих там наночастиц (рис. 1). Увеличение времени экспозиции приводило к росту их концентрации, в результате чего степень потемнения возрастала. Динамика синтеза диагностировалась путем непрерывного измерения коллимированного пропускания зоны облучения, пересчитанного в спектр экстинкции с учетом опорного сигнала, измеренного до начала облучения. Для подсветки использовалось широкополосное излучение дейтериево-галогенного источника DH-2000 (Ocean Optics), а для регистрации спектров — спектрограф Maya2000 Pro (Ocean Optics). Диагностический канал апертурой  $\sim 1$  мм<sup>2</sup> был уже пучка облучения и скрещивался с ним под небольшим углом, что позволяло зондировать наиболее темную область образца, в которой концентрация синтезируемых частиц высока.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Комплекс экспериментов, аналогичный проведенному ранее с непрерывным излучением [14], продемонстрировал, что синтез наночастиц проходит схожим образом. Так, облучение на длинах волн

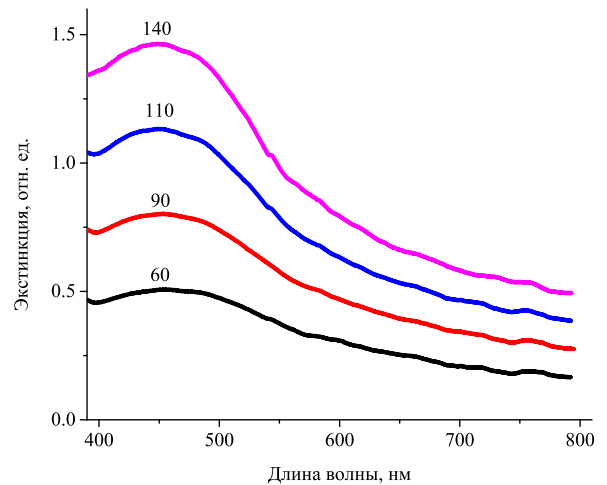


Рис. 2. Спектры экстинкции, полученные при облучении на длине волны 532 нм. Для каждого спектра подписано время экспозиции в минутах

405 и 532 нм приводит к росту пика поглощения на длине волны плазмонного резонанса сферических наночастиц, составляющей  $\sim 440$  нм. При увеличении экспозиции экстинкция растет, при этом профиль спектра на начальном этапе остается практически неизменным, что соответствует формированию первичного ансамбля зародышей. Скорость синтеза примерно соответствует наблюдавшейся ранее для этой системы (рис. 2). То есть переход на импульсное облучение и, как следствие, увеличение пиковой напряженности электрического поля на три порядка на динамике качественно не сказывается, что указывает на зависимость скорости конвертации именно от средней интенсивности. Таким образом, синтез стимулируется эффективным нагревом среды, окружающей частицы. Это значит, механизм конвертации прекурсора в металлическую фазу в конечном счете является термическим.

Как показали предшествующие исследования [13], ансамбль, синтезируемый на начальном этапе, состоит преимущественно из частиц околосферической формы диаметром  $\sim 3$  нм. Тем не менее в нем стохастически могут образовываться и частицы с отклонениями от сферической формы, а с ростом концентрации — также и кластеры из двух и более близкорасположенных частиц. Их плазмонные резонансы лежат главным образом в длинноволновой области по отношению к пику наносфер. Именно такие частицы целесообразно выбрать в качестве целевой группы для исследования возможности селективного воздействия. Для этого длина волны облучения должна быть перестроена на соответствующие значения. При этом необходимо, чтобы плазмонный резонанс частиц находился достаточно далеко от резонанса зародышей. С одной стороны, это нужно для того, чтобы облучение не попадало в крыло главного пика и не приводило к эффективному нагреву сферических частиц, иначе воздействие не будет селективным. С другой стороны, в случае успешной реализации преимущественного синтеза выбранной группы соответствующий ей пик должен быть различим на фоне широкого доминирующего пика, обусловленного наносферами.

Предыдущие результаты показали, что на начальном этапе синтеза ширина пика экстинкции зародышей велика и составляет порядка 150–200 нм, а при дальнейшем увеличении времени экспозиции может только возрастать. Причем аналогичные значения получаются при конвертации прекурсора как из сверхкритического [13, 14], так из спиртового [19] растворов. То есть, по всей видимости, такая ширина является типичной и, в известном смысле, неизбежной для системы серебро–Вайкор. Она обусловлена, с одной стороны, малым размером частиц, а с другой — неоднородностями их окружения внутри пор. Поэтому отстройка облучающего излучения в длинноволновую область должна по порядку величины составлять около двухсот нанометров, не уступая ширине. Однако в этом случае резонансных частиц в изначальном ансамбле зародышей оказывается слишком мало. Это, по всей видимости, и явилось причиной того, что предыдущая попытка длительного облучения на длине волны 637 нм не привела к видимым изменениям свойств ансамбля: концентрация частиц медленно росла, однако профиль спектра экстинкции качественно не менялся.

Ввиду этого в настоящей работе была выбрана стратегия синтеза, включающая дополнительный промежуточный этап. На этом этапе облучение проводилось на длине волны, лежащей посередине между пиками наносфер и целевой группы. То есть вначале, как и в предыдущих работах, синтезировался ансамбль зародышей. После этого проводилось длительное, в течение примерно трех часов, облучение на длине волны 532 нм, чтобы, согласно исследуемому здесь предположению, повысить массовую долю частиц, обладающих более длинноволновыми плазмонными резонансами. В результате после первых двух этапов было достигнуто достаточно высокое значение экстинкции  $\sim 0.5$  на 637 нм (рис. 3). И лишь затем длина волны перестраивалась на это значение, чтобы воздействовать на целевую группу частиц, чей плазмонный резонанс отстоит уже примерно на 200 нм от резонанса наносфер.

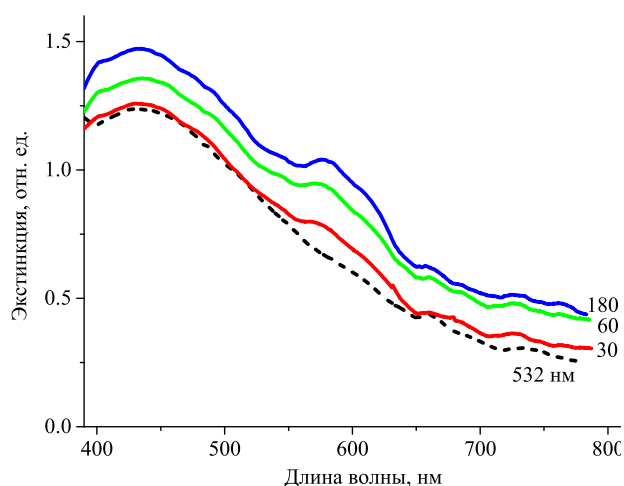


Рис. 3. Спектры экстинкции, полученные при облучении на длине волны 637 нм. Для каждого спектра подписано время экспозиции в минутах. Пунктиром показан спектр экстинкции, полученный в результате облучения на 532 нм и соответствующий началу облучения на 637 нм

После перестройки на 637 нм рост экстинкции ожидаемо замедлился. При этом вблизи значения 600 нм появился ярковыраженный широкий пик, который не возникал ранее при облучении на 405 и 532 нм. То есть отстройка от максимума главного пика в данном случае действительно оказалась достаточной, чтобы двухпиковая структура спектра оказалась визуально различимой. Увеличение времени экспозиции приводило к росту контраста этого пика по отношению к главному. Облучение проводилось в течение трех часов до тех пор, пока образец не стал слишком непрозрачным и не был исчерпан динамический диапазон системы измерения спектров. В результате зарегистрированный в спектре экстинкции второй пик оказался значительно меньше основного. Следовательно, массовая доля целевой группы в конце проведенного эксперимента все еще являлась относительно небольшой. Тем не менее на последнем этапе синтеза преимущественно синтезировались именно те частицы, для которых длина волны облучающего излучения близка к плазмонному резонансу. Таким образом, избирательное воздействие на изначальную практически отсутствующую группу частиц, приводящее к ее преимущественному синтезу, действительно было реализовано. Объяснение наблюдаемого эффекта, по-видимому, состоит в том, что резонансные частицы прогревают раствор в своей непосредственной окрестности. В результате молекулы прекурсора распадаются быстрее, что и приводит к их дальнейшему росту.

Таким образом, полученный результат позволяет сделать качественный вывод, что лазериндуцированная конвертация позволяет осуществлять селективное воздействие на определенную группу частиц и интенсифицировать ее синтез. Другими словами, облучение на различных длинах волн дает стратегическую возможность управлять свойствами ансамбля, синтезируемого методом сверхкритического осаждения. Причем интерационный подход, основанный на пошаговой перестройке длины волны, позволяет инспирировать преимущественный синтез частиц, плазмонный резонанс которых далек от пика наносфер. Пути оптимизации данной методики, равно как и ее ограничения, еще предстоит исследовать. При этом стоит отметить, что продемонстрированная возможность управления свойствами формируемых ансамблей может быть использована не только для прозрачных объемных матриц. Например, аналогичная методика может оказаться вполне применимой для создания планарных функциональных материалов. В этом случае частицы синтезируются на поверхности субстрата, что снимает требование к его прозрачности, а также позволяет проводить сканирующую электронную микроскопию или использовать иные методы анализа поверхности, обладающие достаточным разрешением.

Отдельного обсуждения достойны подходы к определению характеристик синтезируемых частиц. С точки зрения характерных размеров, составляющих порядка единиц нанометров, наиболее привлекательно выглядит использование просвечивающей электронной микроскопии. Однако предыдущие исследования показали, что обнаружить с ее помощью

какие-либо особенности в ансамбле наночастиц является проблематичным даже при заметной модификации профиля спектра экстинкции. Так происходит по нескольким причинам, главным образом связанным с невозможностью диагностики всего объемного образца целиком и необходимостью его разрушения. Во-первых, полученные изображения всегда относятся лишь к некоторой, как правило, небольшой выборке из синтезированных частиц, которая может оказаться существенно нерепрезентативной. В частности, доля частиц, характеризующихся специфической формой или взаиморасположением, может быть невелика. При этом они могут быть распределены по объему образца неравномерно, вследствие чего обнаружить их в дефрагментированном образце сложно. Во-вторых, в процессе разрушения образца частицы могут изменять свое взаиморасположение, в частности агломерировать. Из-за этого, например, две изначально близкорасположенные частицы могут слипнуться и оказаться на полученных изображениях неразличимыми. То есть просвечивающая электронная микроскопия, обладающая высоким разрешением и способная охарактеризовать размер и форму отдельных частиц, в данном случае может оказаться эффективной лишь в качестве вспомогательного метода. А для определения характеристик большого ансамбля, синтезируемого в порах твердых объемных субстратов, целесообразным является использование в первую очередь методов, поддерживающих возможность диагностирования всего образца целиком. Поэтому для прозрачных материалов привлекательной является именно спектроскопия экстинкции. При этом сопоставление и анализ результатов, полученных с помощью обоих вышеупомянутых методов, может позволить прийти и к возможности извлечения количественных характеристик синтезируемых частиц из спектров экстинкции.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе продемонстрировано, что облучение на частоте плазмонного резонанса позволяет реализовать преимущественный синтез соответствующих частиц. Последовательное облучение возникающих на начальном этапе синтеза зародышей, характеризующийся пиком экстинкции на длине волны 440 нм, на длинах волн 532 нм и затем 637 нм приводит к появлению ярко выраженного второго пика на длине волны  $\sim 600$  нм. Это указывает на стимулирование роста группы частиц, изначально в ансамбле практически отсутствующей. Полученные результаты демонстрируют, что использование лазерного облучения для синтеза металлических наночастиц методом сверхкритического осаждения позволяет целевым образом влиять на свойства получаемого ансамбля. Представленная методика является универсальной для различных оптически прозрачных объемных материалов с различными размерами, формой и топологией пор и может быть использована для создания на их основе функциональных материалов.

Исследовательские работы по синтезу и диагностике наночастиц, включая подготовку нанопористых образцов и непосредственно проведение экспериментов, выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 18-29-06056. Оптическая схема, позволяющая облучать и диагностировать образцы, помещенные в кювету со сверхкритическим флюидом, реализована при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 19-02-00978. Используемые в работе лазерные источники входят в КАРС-спектрометр, созданный при поддержке Программы развития Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dutta D.K., Borah B.J., Sarmah P.P. // *Catalysis Reviews*. 2015. **57**. P. 257.
2. Zabukovec Logar N., Kaucic V. // *Acta Chimica Slovenica*. 2006. **53** P. 117.
3. Malik D.J., Webb C., Holdich R.G. et al. // *Separation and Purification Technology*. 2009. **66**. P. 578.
4. Szegedi B., Popova M., Yoncheva K. et al. // *Journal of Materials Chemistry B*. 2014. **2**. P. 6283.
5. Massa M.A., Covarrubias C., Bittner M. et al. // *Materials Science and Engineering: C Materials for Biological Applications*. 2014. **45**. P. 146.
6. Tang J., Liu J., Torad N.L. et al. // *Nano Today*. 2014. **9**. P. 305.
7. Hüsing N., Schubert U. Aerogels, in: Wiley-VCH (Ed.) *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2nd edition. Wiley, Weinheim, 2006.
8. Bozbag S.E., Erkey C. // *J. Supercrit. Fluids*. 2015. **96**. P. 298.
9. Bozbag S.E., Sanli D., Erkey C. // *J. Mater. Sci*. 2012. **47**. P. 3469.
10. Gurav J.L., Jung I.-K., Park H.-H. et al. // *J. of Nanomaterials*. 2010. P. 409310.
11. Elmer T.H. Porous and reconstructed glasses, in: Schneider S.J.Jr. (Ed.), *Ceramics and Glasses of Engineered Materials Handbook*, Vol. 4 ASM International, Cleveland, Ohio, 1992.
12. Svyakhovskiy S.E., Kompanets V.O., Maydykovskiy A.I. et al. // *Phys. Rev. A*. 2012. **86**, N 1. P. 013843.
13. Arakcheev V., Bagratashvili V., Bekin A. et al. // *J. Supercrit. Fluids*. 2017. **127**. P. 176.
14. Arakcheev V., Bagratashvili V., Bekin A. et al. // *Journal of Supercritical Fluids*. 2018. **140**. P. 159.
15. Rybaltovskii A.O., Arakcheev V.G., Bekin A.N. et al. // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2015. **9**. P. 1137.
16. Bagratashvili V.N., Minaev N.V., Rybaltovskiy A.A. et al. // *Laser Phys*. 2010. **20**. P. 139.
17. Bagratashvili V.N., Rybaltovskiy A.O., Minaev N.V. et al. // *Laser Phys. Lett*. 2010. **7**. P. 401.
18. Климов В.В. Наноплазмоника. М: Физматлит, 2009. (V. V. Klimov, *Nanoplasmonics*, Pan Stanford, Singapore, 2013).
19. Аракчеев В.Г., Бекин А.Н., Владимировна Ю.В. et al. // *Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон.* 2014. N 4. С. 55. (Arakcheev V.G., Bekin A.N., Vladimirova Yu. V. et al. // *Moscow Univ. Phys. Bull*. 2014. **69**. P. 330)

**Selective Stimulation in Laser-Induced Synthesis of Silver Nanoparticles in Nanoporous Glass****V. G. Arakcheev<sup>a</sup>, A. N. Bekin, N. V. Minaev, V. B. Morozov, A. O. Rybaltovskii**<sup>1</sup>*Faculty of Physics and International Laser Center, Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.*<sup>2</sup>*Institute of Photon Technologies, Federal Scientific Research Centre «Crystallography and Photonics», Russian Academy of Sciences. Troitsk, Moscow 108840, Russia.*<sup>3</sup>*Skobeltsin Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia.*  
E-mail: <sup>a</sup>[arakcheev@physics.msu.ru](mailto:arakcheev@physics.msu.ru).

Laser-induced synthesis of metal nanoparticles by the method of supercritical deposition provides a wide range of opportunities for implementing various strategies. In the present work, based on the example of silver nanoparticles in the pores of Vycor glass, we demonstrate that irradiation at the plasmon resonance frequency initiates preferential synthesis of a target group. In the present case, the initial ensemble of seeds characterized by a plasmon band at 440 nm was sequentially irradiated at 532 nm and then at 637 nm. This two-stage selective treatment leads to the appearance of a well-defined second peak at  $\sim 600$  nm, which indicates significant growth of the mass fraction of the corresponding group of the particles that were initially missing. The results we obtained clearly demonstrate that the use of plasmon properties of the nanoparticles allows tuning of the properties of the synthesized ensemble in a targeted manner.

*Keywords:* supercritical deposition, laser-induced synthesis nanoparticles, nanopores.

PACS: 73.22.Lp, 78.67.Rb.

*Received 24 July 2020.*

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2020. **75**, No. 5. Pp. 469–474.

**Сведения об авторах**

1. Аракчеев Владимир Генрихович — канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник; e-mail: [arakcheev@physics.msu.ru](mailto:arakcheev@physics.msu.ru).
2. Бекин Алексей Николаевич — инженер; e-mail: [bekin.aleksey@physics.msu.ru](mailto:bekin.aleksey@physics.msu.ru).
3. Минаев Никита Владимирович — канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник; e-mail: [minaevn@gmail.com](mailto:minaevn@gmail.com).
4. Морозов Вячеслав Борисович — канд. физ.-мат. наук, доцент; e-mail: [morozov@phys.msu.ru](mailto:morozov@phys.msu.ru).
5. Рыбалтовский Алексей Ольгердович — канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник, ст. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-43-95, e-mail: [alex19422008@rambler.ru](mailto:alex19422008@rambler.ru).