Письма в ЖЭТФ, том 115, вып. 1, с. 20 – 27 © 2022 г. 10 января

Физические процессы при лазерной абляции в жидкость

Н. А. Иногамов[+*1)], *В. В. Жаховский*[×*], *В. А. Хохлов*[+*]

[+]*Институт теоретической физики им. Л. Д. Ландау РАН, 142432 Черноголовка, Россия*

[*]*Объединенный институт высоких температур РАН, 125412 Москва, Россия*

[×] *Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н. Л. Духова, 127055 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 18 ноября 2021 г.
После переработки 20 ноября 2021 г.
Принята к публикации 21 ноября 2021 г.

Проведено численное моделирование абляции в жидкость. Применены коды молекулярной динамики и гидродинамики. Лазерное излучение проходит через прозрачную жидкость и освещает металлическую мишень. Происходит поглощение и отражение света от мишени. Рассмотрен диапазон поглощенных энергий F_{abs} порядка 1 Дж/см^2, представляющий интерес для технологий: ниже этих значений образуется мало наночастиц в расчете на один лазерный импульс, выше – оптический пробой жидкости. Развита теория, которая с помощью данных моделирования и термодинамической информации (уравнения состояния вещества) позволяет оценить массу и состав наночастиц, сформированных лазерным воздействием.

DOI: 10.31857/S1234567822010049

1. Введение. Много внимания уделяется проблемам производства наночастиц (НЧ) при лазерной абляции в жидкость (англ. LAL – *laser ablation in liquid*). Достаточно обратится к материалам недавних конференций, чтобы получить детальное представление о современном состоянии

(А) 6th international conference on Advanced Nanoparticle Generation & Excitation by Lasers in Liquids (ANGEL), June 2021, Chine, http://angel-conference.org

(Б) https://www.cecam.org/workshop-details/1068 Flagship Workshop: Multi-approach modeling of alloy nanoparticles: from non-equilibrium synthesis to structural and functional properties, July 2021 (CECAM – Centre Européen de Calcul Atomique et Moléculaire).

Потоком идут экспериментальные работы химико-физического плана, в которых совершенствуются самые тонкие приемы для повышения выхода НЧ (по количеству) и управления их составом и внутренней структурой. Например, создают структуры ядро-оболочка (core-shell НЧ) для приложений в медицине и нанотехнологиях [1–4]. Для управления составом НЧ используют мишени в виде сплавов или применяют постобработку НЧ в жидкости, которая является раствором специально подобранных солей. Скажем, для создания НЧ из металлов M1 и M2 облучают мишень из их сплава или воздействуют на наноламинат из чередующихся слоев M1 и M2. В другом подходе M1 – это мишень, а M2 находится в составе растворенной соли.

Безусловно, начальные стадии являются определяющими для последующей череды событий. На них происходит поглощение лазерного излучения, нагрев мишени и жидкости, начинается движение поверхностного слоя в сторону жидкости. Вследствие нагрева, движения и остывания формируется исходный состав НЧ. На поздних этапах протекают процессы дальнейшей трансформации НЧ.

В работах [5–9] были начаты первые численные расчеты, направленные на количественное описание начальных стадий, см. также [10] и обзор [11]. До этого говорили на языке качественных характеристик – образование и эволюция плазмы (фиксировали свечение, определяли спектры [4, 12]), затем зарождение, расширение и осцилляции кавитационного пузырька [12–14]. При этом оставалось неясным, как появление НЧ связано с плазменной вспышкой и пузырьком. Даже исследования с импульсным рентгеновским просвечиванием области плазмы и зачатка пузырька [15] не позволяли полностью понять происходящее. Просвечивания [15] происходили на достаточно поздней стадии (после 10 мкс), когда пузырек достигал размера порядка долей миллиметра, тогда как определяющие термомеханические процессы протекают на временах 0.1–10 нс.

[1)]e-mail: nailinogamov@gmail.com

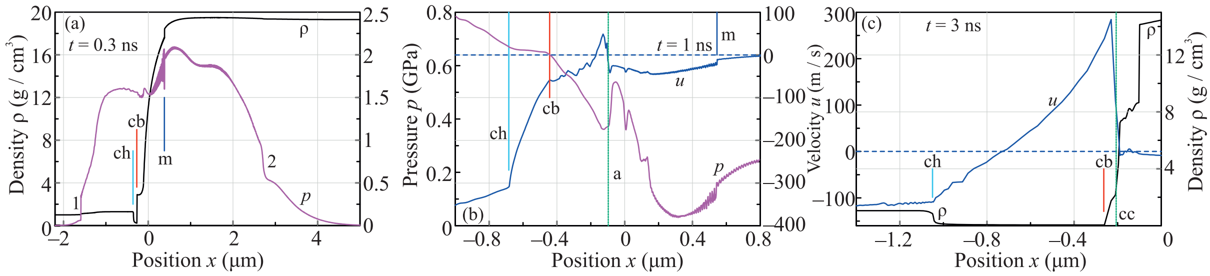

Рис. 1. (Цветной онлайн) (a) – Профили плотности и давления в момент $t = 0.3$ нс. Показано все поле течения. Точкой "m" обозначен фронт плавления. (b) – Профили давления и скорости в окрестности контакта cb, $t = 1$ нс. Вертикаль "m" относится к фронту плавления. (c) – Скорость и плотность, окрестность контакта cb, $t = 3$ нс. Правее точки "cc" золото является плотным и практически неподвижно

В настоящей работе мы развиваем подход с численным гидродинамическим и молекулярно-динамическим (МД) моделированием. Используем уравнения термодинамического состояния веществ и фазовые диаграммы для того, чтобы понять, как происходит разделение вещества поверхностного слоя на часть, которая преобразуется в НЧ, и часть, которая остается на мишени.

На динамике абляции самым существенным образом сказывается длительность импульса. Имеются два качественно различных режима: "откольный" (короткие импульсы) и "безоткольный" (длинные импульсы). В первом из них растягивающие напряжения превосходят прочность материала, поэтому начинается нуклеация каверн, кавитация, расширение слоя пены и отрыв поверхностного слоя [16]. Возникает течение, в котором находятся две области сплошного вещества, разделенные двухфазной смесью (пена); эти области суть оторвавшийся слой и остаток мишени. Теплопроводность пены мала [16], теплоотдача в жидкость невелика (мала теплопроводность жидкости), поэтому оторвавшийся слой медленно снижает свою энтропию. Во втором режиме сплошность мишени не нарушается. Этот режим рассматривается ниже.

Амплитуда растягивающих напряжений растет при увеличении поглощенного флюенса F_{abs} и убывает при увеличении продолжительности импульса τ_L; рассматриваются аппроксимации функцией Гаусса временной зависимости интенсивности импульса $I \propto \exp(-t^2/\tau_L^2)$. Существует порог F_a, выше которого начинается нуклеация, если F_{abs} превышает F_a. В статьях, связанных с лазерными воздействиями, этот порог называют порогом термомеханической абляции. Порог $F_a(\tau_L)$ и глубина $d_{\rm nucl}(\tau_L)$, на которой появляются первые зародыши (каверны), зависят от длительности импульса τ_L.

Известно, что соотношение между акустическим масштабом $t_s = d_T/c_s$ и длительностью τ_L определяет, будет ли иметь место разрыв вещества за счет нуклеации; здесь d_T – толщина слоя прогрева, c_s – скорость звука. В зависимости от конкретного металла масштаб t_s порядка 5–50 пс. В золоте из-за высокой теплопроводности, медленности электрон-ионного теплообмена (поэтому велика толщина d_T) и малости скорости звука достигаются наибольшие значения $t_s \approx 50$ пс. Фемтосекундные воздействия, несомненно, относятся к случаю с отколом: $\tau_L < 1$ пс, а $t_s \sim 5{-}50$ пс.

Интересной, как будет видно ниже, является ситуация с наносекундным импульсом. Наши расчеты для случая пары золото и вода показывают, что при $\tau_L = 0.5$ нс и больше нуклеации паровых каверн в золоте нет. Причем воздействия с энергетикой $F_{abs} \sim 1$ Дж/см^2 таковы, что во время действия импульса золото в поверхностном слое переводится в состояния выше критической точки по температуре и давлению.

2. Наносекундное воздействие. На рисунке 1 представлены, в качестве иллюстрации, мгновенные пространственные распределения переменных на моменты времени $t = 0.3$, 1 и 3 нс. К этим моментам в металл перешло 80, 99.8 и 100 % от поглощенной энергии F_{abs}. Параметры: золото-вода, $F_{abs} = 0.9$ Дж/см^2, $\tau_L = 0.5$ нс, в момент $t = 0$ достигается максимальное значение поглощаемой интенсивности, которая задается, как сказано выше, функцией Гаусса. Расчет начинается в момент $-3\tau_L$; стартуя с этого момента вместо $-\infty$, мы теряем 10^{-5} от F_{abs}. До начала действия лазерного импульса контакт между золотом и водой находился в точке $x = 0$, см. рис. 1. До импульса система нагрета до комнатной температуры.

Вертикалью "cc" (*condensation curve*, кривая конденсации) на рис. 1c обозначена точка на профиле золота, которая в данный момент времени находится на кривой конденсации, см. также рис. 2b. Вертикалями ch, cb, a обозначены соответственно гра-

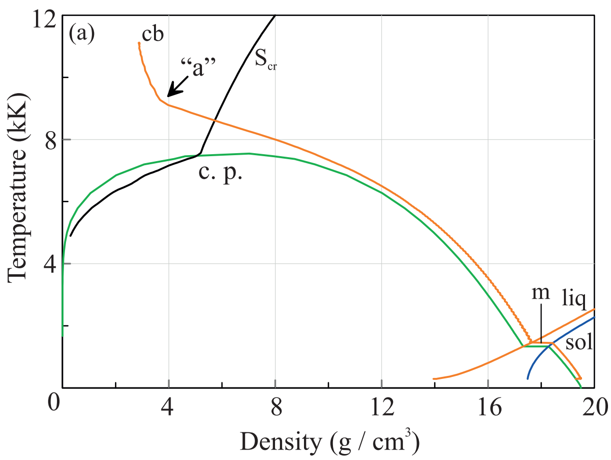

Рис. 2. (Цветной онлайн) Эволюция фазового состояния золота (a) $t = 0.3$ нс; (b) – $t = 1$ нс. В процессе эволюции происходит понижение положения точки cb в сторону приближения к кривой конденсации. Это связано с расширением и охлаждением приконтактного слоя золота. Зеленая кривая – бинодаль золота; с.р. – критическая точка. Черная кривая $S_{\rm cr}$ относится к изэнтропе, проходящей через критическую точку

ница между холодной и горячей водой (cold/hot), контакт золото-вода (*contact boundary*) и "верхняя" граница "атмосферы" ("a"). Холодной называется вода комнатной температуры. Верхней является граница атмосферы по отношению к вектору ускорения свободного падения g. Здесь говорится об эффективной гравитации в неинерциальной системе координат, связанной с контактом cb. Вектор g имеет направление, противоположное вектору торможения контактной границы cb.

Термин атмосфера перенесен сюда из работы [7]. Там исследовалось действие ультракороткого импульса $\tau_L = 100$ фс. При этом золото возле контакта сильнейшим образом тормозится водой после начального резкого ускорения до высокой скорости расширения в воду [7]. Оказалось, что и при наносекундном воздействии замедления g границы cb достигают значений, сопоставимых со случаем $\tau_L = 100$ фс. Кстати, эти значения порядка гравитационного ускорения на поверхности нейтронной звезды. В расчете, показанном на рис. 1, максимальная скорость контакта 490 м/с достигается в момент времени 70 пс, максимальное значение замедления равно $g = 8 \cdot 10^{13}$ см/с^2 в момент $t = 620$ пс, см. также рис. 3 ниже и п. 8. Скорость контакта cb в момент 1 нс, показанный на рис. 1b, снижается до 63 м/с за счет замедления $g(t)$.

Поле g существенно снижает давление на толщине атмосферы d, располагающейся между границ cb и a. На рисунке 1b понижение давления на атмосфере за счет веса вышележащих слоев составляет примерно 0.3 ГПа = 3000 атм. Эта величина порядка гидростатической разницы давлений $\rho_{\rm atm} g d$

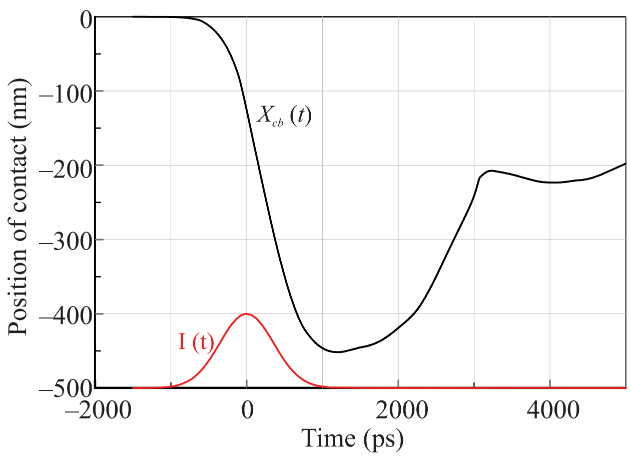

Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимость интенсивности от времени показана красной кривой. При нагреве контакт $x_{cb}(t)$ начинает двигаться в сторону воды, ср. с рис. 1. После прекращения лазерного воздействия контакт поворачивает назад в момент 1.2 нс под действием давления в слое горячей воды. В момент 3.2 нс контакт останавливается. Это связано с исчезновением газовой части профиля золота – точка cb на диаграмме вида рис. 2 уходит под кривую конденсации, см. текст

на атмосфере, где $\rho_{\rm atm}$ – плотность горячего золота в атмосфере. При этом толщина d и замедление g таковы, что пространственный масштаб атмосферы $h = c_s^2/g$ на порядок превосходит толщину d. Поэтому плотность на толщине d меняется мало, см. рис. 2. На рисунке 2 перенесены границы атмосферы cb и a. В формуле для h скорость звука в золоте на контакте cb обозначена c_s. Изменение обусловлено давлением вышележащих слоев. Правее границы “a” на рис. 1a, b золото еще “не знает” о торможении водой и расширяется так, как в случае разлета в вакуум.

При наносекундном воздействии существенно, как заданы поглощение излучения и теплопроводность. В случае фемтосекундных импульсов умеренной интенсивности учет поглощения проще. Поглощение происходит в практически неподвижном скин-слое. Правда, необходимо учитывать изменения в коэффициенте отражения из-за возбуждения электронной подсистемы. Оправдано использование эффективного коэффициента поглощения, который относится ко всему фемтосекундному импульсу в целом и берется из опытов.

В нашей модели с наносекундным импульсом при описании поглощения учтено существенное смещение границы золота с водой (контакт cb) во время импульса. Плотность золота на контакте во время действия импульса с $\tau_L = 0.5$ нс снижается до значений порядка термодинамической критической плотности. Толщина слоя $\Delta x_{\rm crit}$ с такой плотностью меняется от ~ 10 до ~ 100 нм во время действия основной части импульса. В приведенных расчетах (рис. 1) толщина слоя поглощения не размазана по слою с околокритической плотностью. Используется аппроксимация с поглощением в скин-слое. Вариация толщины скина в диапазоне 15–30 нм мало сказывается на результатах, поскольку величина $\Delta x_{\rm crit}$ невелика. Модель теплопроводности κ золота взята из работы [17]. В этой модели учтена зависимость κ от температуры и плотности. Теплопроводность воды берется по справочным данным [18, 19].

3. Фазовые переходы. На рисунке 2 представлены мгновенные фазовые диаграммы на моменты времени 0.3 и 1 пс, относящиеся к профилям на рис. 1a, b. Уравнения состояния золота и воды взяты согласно широкодиапазонному многофазному представлению [20–23]. На рисунке 2 оранжевые кривые, начинающиеся от точки cb, представляют собой профили золота. Вода находится левее контакта cb на рис. 1. Вода на рис. 2 не показана. Оранжевые кривые – это параметрические зависимости $p(x,t), \rho(x,t)$, из которых исключена координата x.

На рисунке 2 показана линия сосуществования конденсированной и паровой фаз (зеленая кривая). Левее критической точки эта линия называется кривой конденсации. Часть бинодали между критической и тройной точками – это кривая кипения. Ниже тройной точки располагается кривая сублимации. Фронт плавления “m” на профиле с рис. 1 перешел на рис. 2 в виде горизонтального отрезка m. На этом отрезке происходит примерно 10 % уменьшение плотности при плавлении. Кривые “sol” (солидус) и “liq” (ликвидус) ограничивают коридор плавления.

Давление существенно меньше объемного модуля золота 1.8 Мбар, см. рис. 1. Поэтому на рис. 2a часть профиля (оранжевая кривая), относящаяся к относительно холодному золоту (энтропия ниже критической) сильно прижимается к кривой кипения. На рисунке 2a вне бинодали находится вся атмосфера cb-a. На рисунке 2b часть атмосферы начинает заходить в двухфазную область через кривую конденсации. При этом в области газоподобного золота остается только другая часть атмосферы: cb-cc. Более того, после прекращения ускорения контакта cb в сторону мишени давлением горячей воды атмосфера полностью исчезает. Это происходит в момент времени 3.2 нс, см. рис. 3 и пп. 4 и 8.

4. Исчезновение газоподобных состояний в золоте. Упомянутое выше замедление g снижает скорость, с которой золото расширяется в воду. Замедление g вызвано градиентом давления – давление на контакте cb выше, чем давление в золоте у поверхности. Это так после ухода акустической волны далеко в объем мишени из золота. За счет градиента давления движение контакта в сторону воды замедляется, останавливается и меняет знак. Таким образом, имеет место поворот назад траектории контакта cb, см. рис. 3.

На рисунках 1 и 2 видно, что с течением времени контакт cb (концевая точка оранжевой кривой на рис. 2) снижает свои значения плотности и температуры. В задаче учитывается теплопроводность золота и воды, поэтому значение энтропии золота в точке cb снижается. Все-таки, приближенно, точка cb движется вдоль изэнтропы. Эта изэнтропа находится значительно левее изэнтропы S_{cr} на рис. 2 – значение $S_{cb}(t)$ больше, чем S_{cr}. Таким образом, при расширении и охлаждении происходит спуск точки cb на кривую конденсации.

Давление в слое горячей воды ch-cb (рис. 1), во-первых, расширяет этот слой и, во-вторых, выталкивает контакт cb направо. Это видно из профиля скорости, показанного на рис. 1c синей кривой. Причем плотное золото покоится. За счет этого остаток cb-cc, находящийся в газоподобном состоянии над кривой конденсации, сокращает свою толщину, см. рис. 1c и рис. 2b. В момент 3.2 нс остаток cb-cc полностью исчезает. После этого горячий слой воды граничит уже с неподвижным плотным конденсированным золотом. Поэтому расширение слоя горячей воды в сторону золота прекращается. Соответственно контакт cb останавливается, см. рис. 3.

5. Стадия с нулевым поверхностным натяжением. Поверхностное натяжение значительно разреженного сверхкритического золота на границе cb с водой равно нулю, пока точка cb находится выше кривой конденсации, см. рис. 2. В таком газоподобном состоянии золота контакт cb является механическим контактом между двумя газами, а не между конденсированной и газовой фазами. Поэтому поверхностный энергетический барьер на контакте cb отсутствует, и атомы золота не испаряются, а свободно диффундируют в водяной газ, как и молекулы воды диффундируют в газ золота.

При принятых нами параметрах лазерного воздействия стадия существования газоподобного золота длится примерно 3 нс.

6. Оценка массы атомов золота в диффузионном слое. В принятой нами численной гидродинамической схеме используется разбиение на цепочку лагранжевых узлов. Слева от точки cb на рис. 1 находятся узлы воды, справа – узлы золота. В такой схеме нет диффузионного смешивания, размывающего границу cb.

Оценим коэффициент диффузии атомов золота в горячей воде. Длина свободного пробега равна $l = 1/(n\sigma)$. Сечение $\sigma = \pi(r_{\rm Au} + r_{wt})^2$. Справочные данные по радиусам таковы: $r_{\rm Au} = 0.17$ нм, $r_{\rm H_2O} = 0.15$ нм, $r_{\rm H} = 0.12$ нм, $r_{\rm O_2} = 0.15$ нм. Концентрацию молекул и атомов воды (температуры в горячем слое достаточно велики для частичной диссоциации молекул) оценим по плотности. Плотность воды в горячем слое составляет примерно 0.05 г/см^3, см. рис. 1c. Подставляя тепловую скорость v_T атомов золота при наших температурах, получаем $D = (1/3)lv_T = 3\cdot 10^{-3}$ см^2/с.

Толщина слоя диффузии, сформировавшегося за $t_{\rm diff} = 3$ нс, составляет $d_{\rm diff} = 2\sqrt{Dt_{\rm diff}} = 60$ нм. Отсюда получаем выход наночастиц, равный 10^{-5} г/см^2 при плотности флюида золота 1–2 г/см^3 (см. рис. 1) на границе cb на промежутке времени отсутствия поверхностного барьера. Если принять средний размер наночастиц в 5–10 нм (процесс конденсации описан ниже), то получим выход наночастиц на одно облучение порядка 10^{12} НЧ/см^2.

7. Конденсация атомарного золота. На рисунке 4 показан процесс конденсации золота (Au). Описание получено с помощью молекулярно-динамического (МД) моделирования. Размеры расчетного параллелепипеда $x \times y \times z$ равны $40 \times 200 \times 100$ нм^3. Всего $2.5\cdot 10^6$ частиц. Оси x, y и z направлены соответственно по горизонтали, вертикали и нормали к плоскости рис. 4. Размеры параллелепипеда намного больше длины свободного пробега. Приведенный размер по оси x – это начальный размер. С течением времени происходит увеличение этого размера.

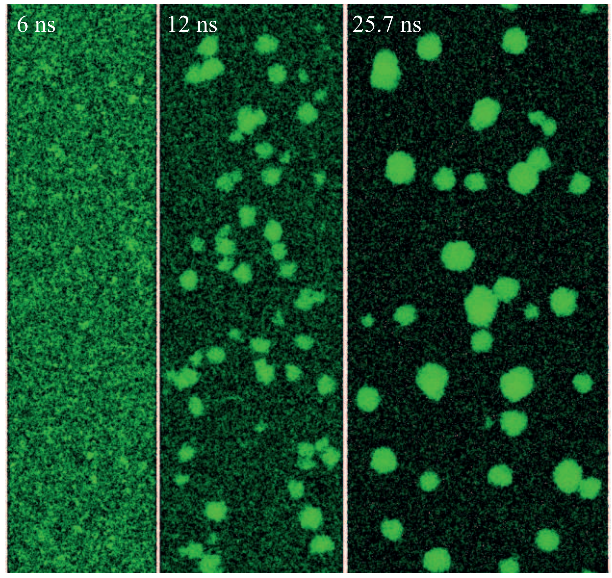

Рис. 4. (Цветной онлайн) Процесс формирования кластеров и затем наночастиц в смеси частиц воды и атомов золота, см. текст

Моделирование диффузии атомов в горячей бинарной смеси Au-вода было проведено с использованием трех различных потенциалов, описывающих взаимодействие между атомами Au–Au, вода–вода и Au–вода. Вода рассматривается в нашем моделировании как моноатомная система, для которой был разработан EAM (*embedded atom method*) потенциал, см. [7, 24]. Потенциал вода-вода обеспечивает правильные механические свойства жидкой воды, включая плотность, скорость звука и ударную адиабату (адиабату Гюгонио).

Из-за недостатка информации, взаимодействие атома золота и молекулы воды значительно упрощено до парного потенциала между атомами Au и воды. При построении этого потенциала мы использовали, во-первых, ван-дер-ваальсовские радиусы 0.166 нм для Au и 0.152 нм для атома кислорода, и, во-вторых, предполагали, что между частицами имеется сильное отталкивание, пропорциональное $1/r^{11}$.

Расчетный параллелепипед представляет собой небольшую часть слоя диффузионного смешивания. Охватить весь слой смешения не позволяют ограничения на вычислительные ресурсы. В расчете, показанном на рис. 4, по оси x происходит расширение смеси 50 на 50 атомов золота и воды. Выбор скорости расширения осуществляется по градиенту гидродинамической скорости $\partial u/\partial x$ в слое горячей воды, см. рис. 1. Градиент постепенно уменьшается с течением времени. Нас интересуют времена порядка 10 нс, когда происходит формирование наночастиц. В расчете на рис. 4 выбрана скорость расширения, равная 2 м/с. К моменту 25.7 нс происходит более чем двукратное увеличение объема смеси 2 м/с × 25.7 нс = 51.4 нм; начальная ширина параллелепипеда по оси x равна 40 нм.

По y- и z-граням параллелепипеда $x \times y \times z$ поставлены периодические граничные условия. По x-граням стоят подвижные твердые стенки. Стенки в МД расчете реализованы с помощью пристеночного потенциала, отражающего частицы. При отражении частиц от подвижных стенок, одноосно расширяющих объем параллелепипеда, происходит адиабатическое охлаждение смеси из-за отскока с немного меньшей скоростью. Скорость расширения параллелепипеда мала по сравнению с тепловыми скоростями.

В начальном состоянии атомы золота в параллелепипеде находятся немного выше кривой конденсации, см. рис. 2. Их плотность 0.516 г/см^3, температура 6.1 кК и давление 936 атм примерно соответствуют ситуации на фазовой диаграмме в момент времени 3 нс. В конце расчета $t = 25.7$ нс, показанного на рис. 4, параметры смеси снижаются до значений: $\rho = 0.226$ г/см^3, температура 5.2 кК и давление 324 атм. Температура двухфазной системы все еще существенно превышает температуру плавления. Поэтому наночастицы золота остаются в жидком состоянии.

После пересечения диффузными атомами Au кривой конденсации, на некотором расстоянии под нею, начинают формироваться кластеры золота. Эволюция смеси показана на рис. 4. Сначала происходит конденсация в кластеры, а затем начинается коагуляция кластеров и наночастиц. Расчет показывает, что температуры наночастиц и окружающей атомарной среды примерно одинаковы – имеет место интенсивный теплообмен в достаточно плотной среде. Зависимость $p(\rho)$ после начала конденсации становится менее крутой (понижение эффективного показателя адиабаты). Это обусловлено выделением большой энергии испарения при конденсации.

На рисунке 4 мы смотрим вдоль оси z, т.е. перпендикулярно плоскости рисунка. Толщина параллелепипеда в этом направлении 100 нм. Поле рис. 4 составлено из $x \times y$-сетки пикселей. Каждый пиксель предоставляет информацию о потенциальной энергии, усредненной вдоль оси z. Чем светлее оттенок зеленого, тем глубже потенциальная энергия. Светло-зеленые пятна – это наночастицы (НЧ). Действительно, в НЧ связанные атомы золота имеют более низкую потенциальную энергию, чем свободные атомы. На поздней стадии диаметры НЧ становятся около 10 нм.

8. Диффузия и неустойчивость Релея–Тейлора. Потерянный путь $s = \int_{t1}^{t3} d\tau \int_{t1}^{\tau} g(t)dt = (\int_{t1}^{t2} + \int_{t2}^{t3}) v(\tau) d\tau$ набирается на двух участках; путь, потерянный по сравнению с прямолинейным движением. Первый участок связан с торможением контакта cb на промежутке времен от момента t_1 до момента t_2. В момент $t_1 = 0.07$ нс достигается максимальная скорость на траектории cb и происходит перегиб траектории $x_{cb}(t)$, см. рис. 3. В момент $t_2 = 1.2$ нс граница cb останавливается, см. рис. 3. Вклад в потерянный путь на первом участке составляет примерно 200 нм.

Второй участок $t_2 < t < t_3$ – это участок движения контакта назад, $t_3 = 3.2$ нс, см. рис. 3. Ускорение $g(t)$ определяется инерцией вытесняемой воды и давлением в расширяющемся слое ch-cb горячей воды, см. рис. 1. Величина g на втором участке меньше, чем на первом участке, зато действие более продолжительное. В результате вклад в потерянный путь на втором участке также составляет примерно 200 нм.

На обоих участках эффективное ускорение свободного падения (вес) в неинерциальной системе координат, зацепленной за контакт cb, направлено от тяжелого (золото) к легкому (вода). Соответственно на этих участках граница cb неустойчива по Релею–Тейлору [6, 7, 9]. В отсутствие стабилизирующих факторов (поверхностное натяжение, вязкость, диффузия) толщина гидродинамически перемешанного слоя (за счет неустойчивости) составит 5–10 % от пути s, т.е. 20–40 нм [7].

Как видим, эта толщина порядка толщины слоя смешения за счет диффузии, см. п. 6 выше. Поэтому в случае с наносекундным импульсом нет формирования крупных наночастиц за счет неустойчивости, ср. со случаем фемтосекундного импульса, рассмотренным в [6, 7, 9]. В фемтосекундном случае такие наночастицы имеются [6, 7, 9]. Их диаметр определяется капиллярным масштабом и составляет несколько десятков нм. В нашей ситуации поверхностное натяжение появляется после момента времени 3.2 нс, когда исчезает газоподобный участок профиля золота. Но торможение/ускорение границы cb прекращается как раз в этот момент, см. рис. 3.

Заключение. (a) Проанализирована абляция в жидкость и формирование первичных наночастиц в случае наносекундного импульса. В основном на таких импульсах создают наночастицы в современных технологиях. Показано, что при поглощенных энергиях порядка 1 Дж/см^2 вещество в окрестности границы мишени переходит в состояние сверхкритического флюида. При этом граница лишается капиллярного натяжения, а с ним поверхностного барьера, препятствующего свободной диффузии атомов мишени в горячий слой жидкости. Это обстоятельство резко повышает выход наночастиц в расчете на одну лазерную вспышку.

(b) Изучен процесс диффузии. Он определяет последующее появление наночастиц. Атомы золота диффузионно испускаются в воду с кончика оранжевой кривой (это точка cb) на фазовой диаграмме на рис. 2. Интенсивное испускание происходит до тех пор, пока точка cb находится над кривой конденсации.

Ограниченность во времени сверхкритического эпизода в абляционном течении обусловлена гидродинамическими причинами; на этом эпизоде происходит интенсивная диффузия. Разница давлений в горячей воде и конденсированном золоте и неподвижность конденсированного золота приводит к гидродинамическому движению назад контакта cb. В результате за конечный промежуток времени газоподобный участок профиля золота пропадает и точка cb уходит под кривую конденсации.

(c) Изучен процесс конденсации в диффузионно перемешанном слое атомов мишени и молекул/атомов жидкости. Работы по кинетике конденсации переохлажденного пара имеются, см. важную работу [25], посвященную конденсации золота. Но эти работы далеки от нашей постановки с динамическим пересечением кривой насыщения и последующей (с определенной задержкой) конденсацией в адиабатически расширяющемся объеме. Обычно используют буферный газ с поддерживаемой температурой, стартуют от переохлажденного пара в фиксированном объеме. Эти постановки далеки от нашей задачи с абляцией в жидкость.

Авторы благодарят Министерство науки и высшего образования РФ за финансовую поддержку (соглашение с ОИВТ РАН # 075-15-2020-785 от 23 сентября 2020 г.).

1. Ch.-Y. Shih, Ch. Chen, Ch. Rehbock, A. Tymoczko, U. Wiedwald, M. Kamp, U. Schuermann, L. Kienle, S. Barcikowski, and L. V. Zhigilei, J. Phys. Chem. C **125**(3), 2132 (2021).
2. A. A. Nastulyavichus, S. I. Kudryashov, N. A. Smirnov, A. A. Rudenko, A. Yu. Kharin, N. I. Busleev, D. A. Zayarny, A. A. Ionin, D. A. Kirilenko, and P. N. Brunkov, Laser Phys. Lett. **16**(9), 096002 (2019).
3. V. Amendola, S. Scaramuzza, F. Carraro, and E. Cattaruzza, J. Colloid Interface Sci. **489**, 18 (2017).
4. N. Tarasenka, A. Nominé, A. Nevar, M. Nedelko, H. Kabbara, S. Bruyère, J. Ghanbaja, C. Noel, A. Krasilin, G. Zograf, V. Milichko, N. Kulachenkov, S. Makarov, Th. Belmonte, and N. Tarasenko, Phys. Rev. Appl. **13**, 014021 (2020).
5. M. E. Povarnitsyn and T. E. Itina, Appl. Phys. A **117**(1), 175 (2014).
6. Ch.-Y. Shih, R. Streubel, J. Heberle, A. Letzel, M. V. Shugaev, Ch. Wu, M. Schmidt, B. Gokce, S. Barcikowski, and L. V. Zhigilei, Nanoscale **10**, 6900 (2018).
7. N. A. Inogamov, V. V. Zhakhovskii, and V. A. Khokhlov, JETP **127**(1), 79 (2018).
8. N. A. Inogamov, V. A. Khokhlov, Yu. V. Petrov, and V. V. Zhakhovsky, Optical and Quantum Electronics **52**, 63 (2020).
9. Ch.-Yu. Shih, M. V. Shugaev, Ch. Wu, and L. V. Zhigilei, Phys. Chem. Chem. Phys. **22**, 7077 (2020).
10. Н. А. Иногамов, С. А. Ромашевский, А. И. Игнатов, В. В. Жаховский, В. А. Хохлов, Е. М. Еганова, Е. А. Першина, С. И. Ашитков, Письма в ЖЭТФ **113**, 84 (2021) [N. A. Inogamov, S. A. Romashevskiy, V. V. Zhakhovsky, A. I. Ignatov, V. A. Khokhlov, E. M. Eganova, E. A. Pershina, and S. I. Ashitkov, JETP Lett. **113**(2), 75 (2021)].
11. S. I. Anisimov, V. V. Zhakhovsky, N. A. Inogamov, K. P. Migdal, Yu. V. Petrova, and V. A. Khokhlov, JETP **129**(4), 757 (2019).
12. K. Sasaki and N. Takada, Pure Appl. Chem. **82**(6), 1317 (2010).
13. D. Amans, W. Cai, and S. Barcikowski, Appl. Surf. Sci. **488**, 445 (2019).
14. X. Song, X. Q. Wu, K. L. Xiao, C. Li, H. Y. Wang, and M. Q. Jiang, Philos. Mag. **100**(21), 2708 (2020).
15. S. Reich, J. Göttlicher, A. Ziefuss, R. Streubel, A. Letzel, A. Menzel, O. Mathon, S. Pascarelli, T. Baumbach, M. Zuber, B. Gökce, S. Barcikowski, and A. Plech, Nanoscale **12**, 14011 (2020).
16. I. Milov, B. Ziaja, D. Ilnitsky, E. Louis, F. Bijkerk, I. Makhotkin, K. Migdal, N. Inogamov, N. Medvedev, V. Zhakhovsky, V. Medvedev, V. Khokhlov, V. Lipp, and Y. Petrov, Appl. Surf. Sci. **528**, 14652 (2020).
17. S. I. Ashitkov, P. S. Komarov, V. V. Zhakhovsky, Yu. V. Petrov, V. A. Khokhlov, A. A. Yurkevich, D. K. Ilnitsky, N. A. Inogamov, and M. B. Agranat, J. Phys.: Conf. Ser. **774**(1), 012097 (2016).
18. E. W. Lemmon, M. O. McLinden, and D. G. Friend, *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*, Gaithersburg MD (2019), p. 20899.

19. Calculation of thermophysical properties of water and its vapor using. http://www.ivpromenergo.ru/page/programs/watersteamcalculator.php.
20. A. V. Bushman and V. E. Fortov, Sov. Phys. Usp. **26**(6), 465 (1983).
21. A. V. Bushman, G. I. Kanel', A. L. Ni, and V. E. Fortov, *Intense dynamic loading of condensed matter*, Taylor & Francis, Washington, D.C. (1993).
22. K. V. Khishchenko, S. I. Tkachenko, P. R. Levashov, I. V. Lomonosov, and V. S. Vorobev, Int. J. Thermophys. **23**(5), 1359 (2002).
23. I. V. Lomonosov, Laser and Particle Beams **25**, 567 (2007).
24. Development of interatomic eam potentials. https://www.researchgate.net/project/Development-of-interatomic-EAM-potentials.
25. D. I. Zhukhovitskii and V. V. Zhakhovsky, J. Chem. Phys. **152**(22), 224705 (2020).