

# 飞秒激光烧蚀氯金酸水溶液制备金纳米粒子

杜传梅<sup>1</sup>, 吕良宏<sup>2</sup>, 张明旭<sup>3</sup>

<sup>1</sup>安徽理工大学土木建筑学院, 安徽 淮南 232001;

<sup>2</sup>安徽师范大学原子与分子物理研究所, 安徽 芜湖 241000;

<sup>3</sup>安徽理工大学材料科学与工程学院, 安徽 淮南 232001

**摘要** 利用波长为 800 nm、脉宽为 30 fs 的脉冲激光聚焦后烧蚀氯金酸( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )水溶液制备了金纳米粒子, 借助紫外-可见吸收光谱、透射电镜形貌、X 射线衍射谱和选区电子衍射谱分析了氯金酸水溶液浓度、激光脉冲能量和分散剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP)添加量等对金纳米粒子粒径及其分布的影响。实验结果表明: 金纳米粒子的表面等离子体共振吸收峰约在 530 nm 波长处; 在其他条件不变的条件下, 较低的溶液浓度、较高的激光能量和较高的 PVP 添加量有利于获得粒径较小、粒径变化范围较窄且分散性较高的金纳米粒子; 制备的金纳米粒子绝大多数为球形, 并具有多晶结构, 金纳米晶体的(111)、(200)、(220)和(311)晶面都有较强的 X 射线衍射峰; 金纳米粒子的生长过程分为团聚和吸附两个阶段。

**关键词** 材料; 激光技术; 飞秒激光; 金纳米粒子; 氯金酸

中图分类号 TN249

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201744.0803003

## Preparation of Gold Nanoparticles by Femtosecond Laser Ablation in Chloroauric Acid Trihydrate Aqueous Solution

Du Chuanmei<sup>1</sup>, Lü Lianghong<sup>2</sup>, Zhang Mingxu<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*School of Civil Engineering and Architecture, Anhui University of Science and Technology, Huainan, Anhui 232001, China;*

<sup>2</sup>*Institute of Atomic and Molecular Physics, Anhui Normal University, Wuhu, Anhui 241000, China;*

<sup>3</sup>*School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan, Anhui 232001, China*

**Abstract** Gold nanoparticles are prepared in chloroauric acid trihydrate ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) aqueous solution by the ablation with a focused femtosecond pulse laser beam of 800 nm wavelength and 30 fs pulse duration. The effects of  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  aqueous solution concentration, laser pulse energy and dispersant polyvinyl pyrrolidone (PVP) amount on particle size and size distribution of gold nanoparticles are investigated by means of UV-Vis absorption spectrum, transmission electron microscopic morphology, X-ray diffraction spectrum, and selected area electron diffraction pattern. The results show that the surface plasma resonance absorption peak of the gold nanoparticles locates around 530 nm. Lower solution concentration, higher laser pulse energy and higher PVP amount are helpful to obtain nanoparticles with smaller average particle size, narrower particle size range and higher dispersion when other experimental parameters are fixed at certain values. The prepared particles are mostly spherical and display multi-nanocrystal surface structure. The strong X-ray diffraction peaks of (111), (200), (220) and (311) crystal planes of gold nanocrystal are observed. The growth process of gold nanoparticle includes aggregation stage and adsorption stage.

**Key words** materials; laser technique; femtosecond laser; gold nanoparticle; chloroauric acid trihydrate

**OCIS codes** 160.4236; 140.3590; 300.6360

收稿日期: 2017-03-31; 收到修改稿日期: 2017-05-19

基金项目: 安徽省自然科学基金(1608085ME117)、国家自然科学基金青年基金(51404012)

作者简介: 杜传梅(1971—), 女, 博士, 副教授, 主要从事环境工程方面的研究。E-mail: ducm1997@126.com

## 1 引 言

近年来,贵金属纳米粒子以其独特的性质引起了研究人员的极大关注,并在生物<sup>[1-3]</sup>、催化<sup>[4-5]</sup>、传感<sup>[6-9]</sup>和医学<sup>[10-11]</sup>等领域都有重要应用。例如,金纳米粒子可以应用在光学成像<sup>[12-13]</sup>以及表面增强拉曼光谱(SERS)<sup>[14-15]</sup>等分析技术中;金纳米粒子的尺寸会对其催化活性产生强烈的影响<sup>[16]</sup>;胶体金的光学吸收来源于金纳米粒子表面自由电子的等离子体共振(SPR),其最大吸收峰的位置主要取决于粒子的尺寸和形状,但粒子周围的介质和环境温度也起着非常重要的作用<sup>[17-20]</sup>。

金纳米粒子多采用湿化学还原法<sup>[21-22]</sup>制备,但由于溶液温度、还原剂性质以及反应时间等因素的影响,该方法不易控制纳米粒子的尺寸和粒径分布范围,并且剩余的阴离子和还原剂会污染粒子表面。此外,湿化学还原法所用的化学试剂具有一定的毒性,这使得制备的纳米粒子也具有一定的毒性,从而在一定程度上限制了纳米粒子的应用范围。

飞秒激光自问世以来,已在许多领域获得了应用,如在固体材料表面实现了微加工<sup>[23-24]</sup>。为了克服湿化学还原法的不足,有人采用激光在液相中烧蚀金靶的方法制备了金纳米粒子,该方法已成功替代了传统的湿化学还原法,但该方法难以控制粒子的尺寸及其粒径分布<sup>[25-29]</sup>。虽然采用激光对纳米粒子进行再烧蚀可以减小粒子的尺寸及其粒径分布范围<sup>[30]</sup>,但实际上这属于二次合成。2007年,Nakamura等<sup>[31]</sup>采用波长为780 nm的飞秒激光脉冲照射加有表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的氯金酸水溶液制备了金纳米粒子,该方法大大提高了纳米粒子的制备效率。除了PVP可以有效控制纳米粒子的粒径分布范围外,十二烷基磺酸钠(SDS)<sup>[32]</sup>、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)<sup>[33]</sup>和环糊精<sup>[34]</sup>等都可以用来控制纳米粒子的尺寸和粒径分布范围。

本课题组将波长为800 nm、脉宽为30 fs的飞秒脉冲激光聚焦后照射氯金酸水溶液,制备了空间高度分散的金纳米粒子,通过紫外-可见吸收光谱、透射电镜形貌、X射线衍射谱(XRD)和选区电子衍射(SAED)谱,研究了氯金酸水溶液浓度、烧蚀激光脉冲能量和表面活性剂PVP的添加量等对纳米粒子尺寸和粒径分布的影响。

## 2 实 验

实验用氯金酸( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )为分析纯,购于上海晶纯实业有限公司,其纯度不低于99.9%,氯金酸中金的质量分数不低于47.8%。用去离子水将其配制成浓度为0.1,0.4,0.7,1.0  $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯金酸水溶液,备用。实验用表面活性剂为PVP(分析纯,纯度不低于99.9%),购于国药集团化学试剂有限公司。实验装置示意图如图1所示。将装有2.5 mL氯金酸水溶液的石英比色皿(10 mm × 10 mm × 45 mm)放置于二维电动平移台上。波长为800 nm、重复频率为1 kHz、脉宽为30 fs的飞秒激光束经衰减片衰减到需要的能量后,再经焦距为50 mm的平凸透镜聚焦,然后垂直照射比色皿中的溶液。焦点位于溶液内,且距比色皿前后表面的距离均为5 mm。入射激光是与激光束传输方向垂直的线性偏振光。在计算机的控制下,二维电动平移台可以在垂直光束方向上做垂直移动和水平移动,比色皿跟随电动平移台一起移动,以保证溶液能被均匀烧蚀。电动平移台在水平方向上的移动速度为0.25  $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ,在垂直方向上的移动速度为0.1  $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

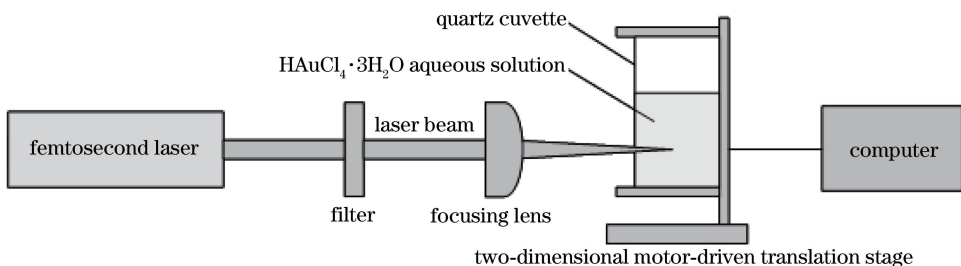


图1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic of experimental setup

### 3 实验结果与讨论

#### 3.1 激光烧蚀时间对胶体金浓度的影响

取 2.5 mL 浓度为  $0.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的氯金酸水溶液放入石英比色皿中,再加入 0.5 mg 的 PVP,然后采用脉冲能量为  $235 \mu\text{J}$  的会聚飞秒激光束分别烧蚀 0, 3, 6, 11, 20 min, 观察胶体金的颜色变化,并采用 UV-2450 型 UV-Vis 分光光度计(岛津公司,日本)测定胶体金的吸收光谱。由图 2 可以看出:未经飞秒激光束烧蚀的溶液是无色透明的;随着烧蚀时间延长,胶体金的颜色由无色逐渐变为紫红色,这表明胶体金的浓度在逐渐增大。

图 3 为烧蚀不同时间制备的胶体金的 UV-Vis 吸收光谱。可以看出:随着烧蚀时间延长,胶体金的吸收强度逐渐增加,表明胶体金的浓度逐渐增大;吸收峰波长位置基本保持不变,均出现在 530 nm 左右,表明制备的金纳米粒子的尺寸保持不变。

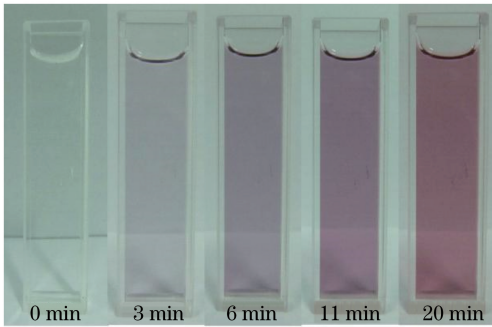


图 2 不同烧蚀时间下制备的胶体金

Fig. 2 Colloidal gold prepared for different laser irradiation durations

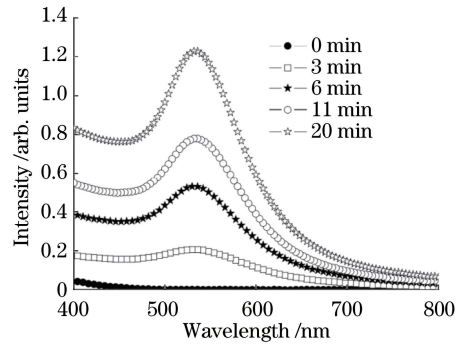


图 3 不同烧蚀时间下制备胶体金的 UV-Vis 吸收光谱

Fig. 3 UV-Vis absorption spectra of colloidal gold prepared for different laser irradiation durations

#### 3.2 溶液浓度对金纳米粒子尺寸和粒径分布的影响

取 4 种浓度的氯金酸水溶液各 2.5 mL 放入比色皿中,而后各加入 0.5 mg 的 PVP,然后采用脉冲能量为  $235 \mu\text{J}$  的激光分别烧蚀 15 min。采用透射电镜(TEM)观察金纳米粒子的形貌。从 4 种胶体金中各取一滴胶体分别滴到 4 张镀有碳膜的铜网上,在室温下干燥后采用透射电镜测定金纳米粒子的尺寸,金纳米粒子的 TEM 形貌及粒径分布如图 4 所示,图中的  $D_{\text{ave}}$  为粒子的平均直径。从图 4 和图 5(a)可以看出:绝大多数金纳米粒子为球形,分散度较高;当溶液浓度为  $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,金纳米粒子的尺寸和粒径分布范围均最小;随着溶液浓度增加,金纳米粒子的平均粒径逐渐增大,且其分布范围也逐渐增大。

图 5(b)为不同浓度溶液中制备胶体金的 UV-Vis 吸收光谱。可以看出,随着溶液浓度增加,吸收峰的强度逐渐增大,并且吸收峰的位置逐渐发生了红移。由此可知,在 4 种不同浓度的溶液中,当烧蚀激光能量和表面活性剂 PVP 的添加量都相同时,浓度最大的溶液中生成的纳米粒子的数量最多,胶体金的浓度最大,所以吸收峰的强度也最大。在表面活性剂 PVP 的添加量相等的条件下,当胶体中金纳米粒子的数量最大时,小的纳米粒子凝聚成尺寸更大的纳米粒子的概率也最大,故随着溶液浓度增大,吸收峰逐渐红移,纳米粒子的平均粒径增大。

#### 3.3 烧蚀激光能量对金纳米粒子尺寸和分布的影响

在 2.5 mL  $0.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  溶液中加入 0.5 mg 的 PVP,然后采用脉冲能量分别为 93, 163, 235, 320  $\mu\text{J}$  的激光烧蚀 15 min。图 6 为该制备方法制备的金纳米粒子的 TEM 形貌及其相应的粒径分布。可以看出,当烧蚀激光能量最小时,金纳米粒子的尺寸最大,且粒径的分布范围也最大。

图 7(a)为不同激光能量下制备金纳米粒子的平均粒径。可以看出,随着激光能量增加,金纳米粒子的粒径逐渐减小,且其变化范围也逐渐减小。图 7(b)为不同激光能量下制备的胶体金的 UV-Vis 吸收光谱。可以看出,随着烧蚀激光能量增大,吸收峰的强度也逐渐增大,并且吸收峰的位置逐渐发生蓝移,表明胶体金的浓度逐渐增大,粒径逐渐减小。这主要是因为溶液浓度和表面活性剂的添加量都相同时,增大烧蚀激光能量能使其焦点周围的环境温度升高,从而导致纳米粒子凝聚成大的纳米粒子的概率减小;同时,高温下大粒

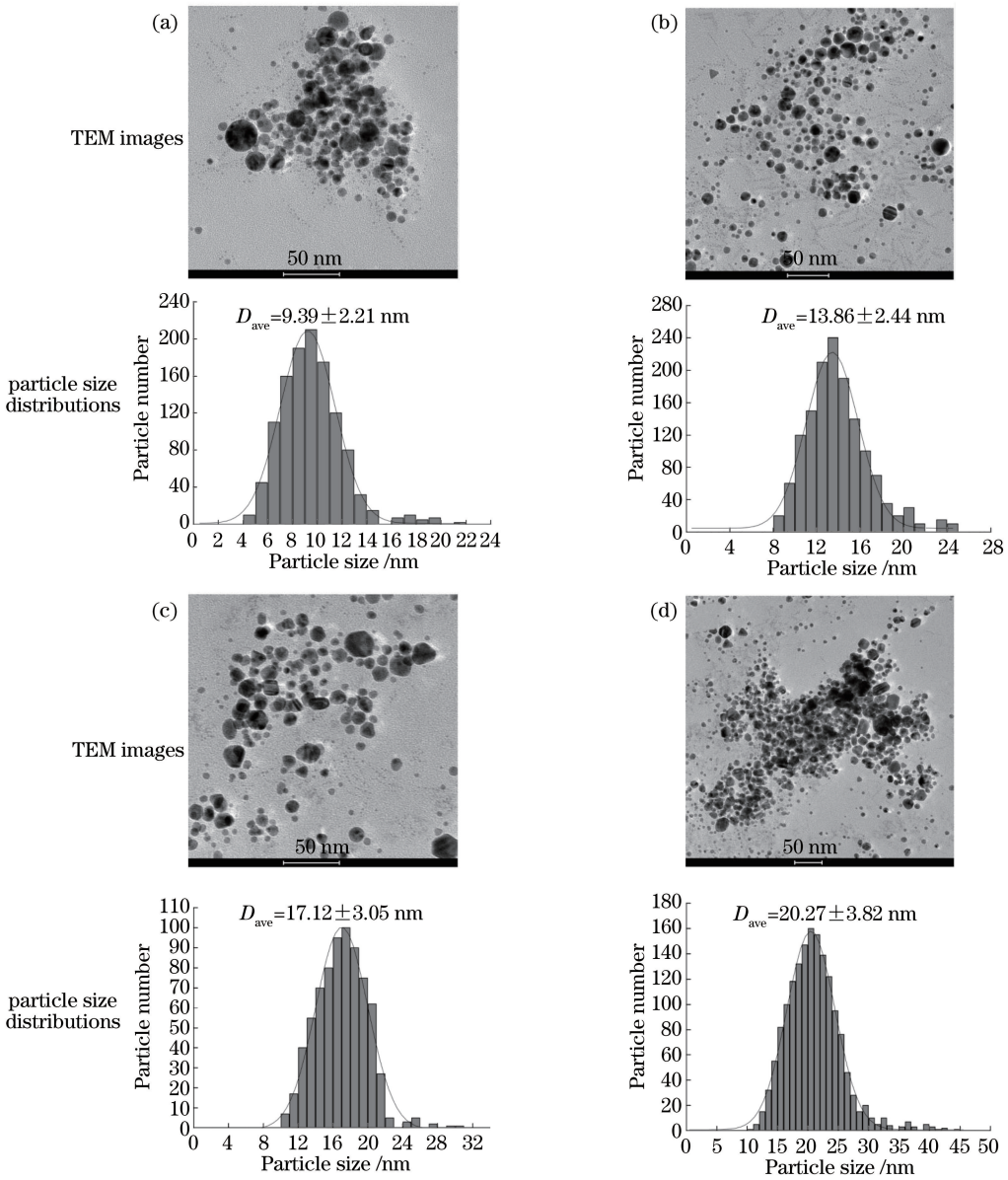


图 4 不同浓度溶液中制备金纳米粒子的 TEM 形貌及粒径分布。(a)  $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (b)  $0.4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (c)  $0.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (d)  $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

Fig. 4 TEM images and particle size distributions of gold nanoparticles prepared at different concentrations of solution.

(a)  $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (b)  $0.4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (c)  $0.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (d)  $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

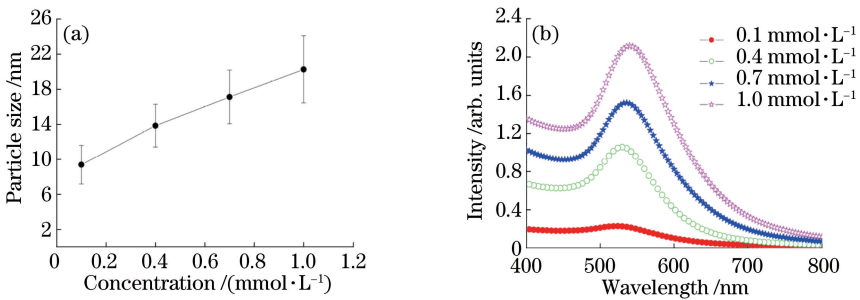


图 5 不同浓度溶液中制备 (a) 金纳米粒子的粒径及 (b) 胶体金的 UV-Vis 吸收光谱

Fig. 5 (a) Particle size of gold nanoparticles and (b) UV-Vis absorption spectra of colloidal gold prepared in different concentrations of solution

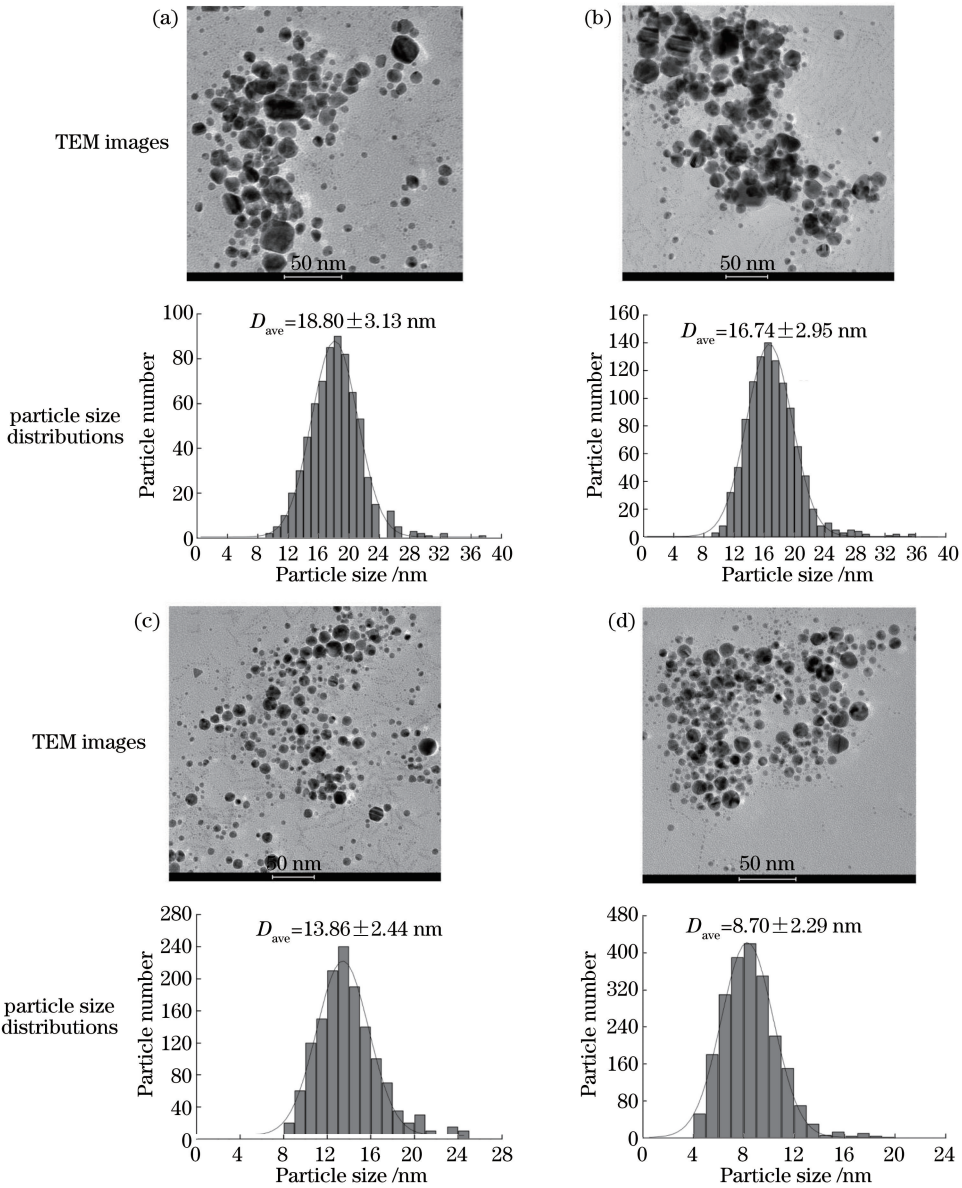


图 6 不同激光能量下制备金纳米粒子的 TEM 形貌及粒径分布。(a) 93  $\mu\text{J}$ ; (b) 163  $\mu\text{J}$ ; (c) 235  $\mu\text{J}$ ; (d) 320  $\mu\text{J}$   
 Fig. 6 TEM images and particle size distributions of gold nanoparticles prepared at different laser pulse energies.

(a) 93  $\mu\text{J}$ ; (b) 163  $\mu\text{J}$ ; (c) 235  $\mu\text{J}$ ; (d) 320  $\mu\text{J}$

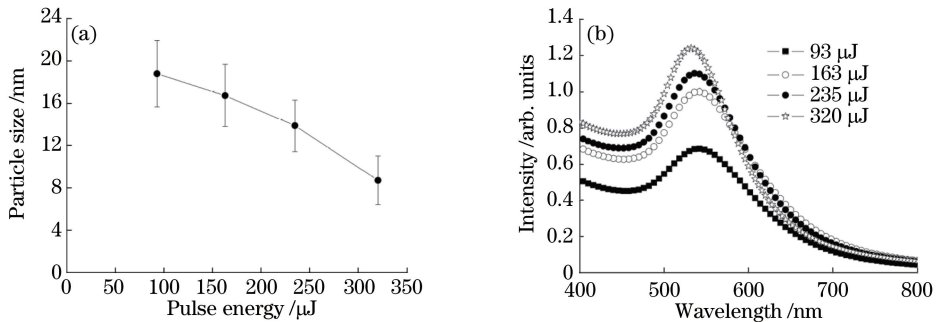


图 7 不同激光能量下制备 (a) 金纳米粒子的粒径及 (b) 胶体金的 UV-Vis 吸收光谱

Fig. 7 (a) Particle size of gold nanoparticles and (b) UV-Vis absorption spectra of colloidal gold prepared at different laser pulse energies

子分解成小粒子的概率也增大,最终导致在相同的烧蚀时间下,烧蚀激光能量越大,纳米粒子的数量越多,粒径越小。

### 3.4 PVP 添加量对金纳米粒子尺寸和分布的影响

在 2.5 mL 0.4 mmol · L<sup>-1</sup> 的溶液中分别加入 0.2, 0.5, 1.0 mg 的 PVP, 然后用脉冲能量为 235 μJ 的激光烧蚀 15 min。测定不同 PVP 添加量下制备胶体金的吸收光谱,并用 TEM 测量金纳米粒子的粒径。由图 8 和图 9(a)可以看出:当 PVP 添加量为 0.2 mg 时,金纳米粒子的平均粒径最大,且其变化范围也最大;随着 PVP 添加量增加,金纳米粒子的平均粒径逐渐减小,且其变化范围也逐渐减小。图 9(b)为不同 PVP 添加量下制备的胶体金的 UV-Vis 吸收光谱。可以看出,随着 PVP 添加量逐渐增大,吸收峰的强度逐渐增大,并且吸收峰的位置逐渐发生蓝移。这是因为在这三种 PVP 添加量下,当溶液浓度和激光能量都相同时,PVP 添加量最大的溶液中纳米粒子凝聚成大颗粒的概率最小,所以纳米粒子的浓度相对最大,粒径相对最小,从而导致 UV-Vis 吸收峰的强度最大,吸收峰的位置逐渐发生蓝移。

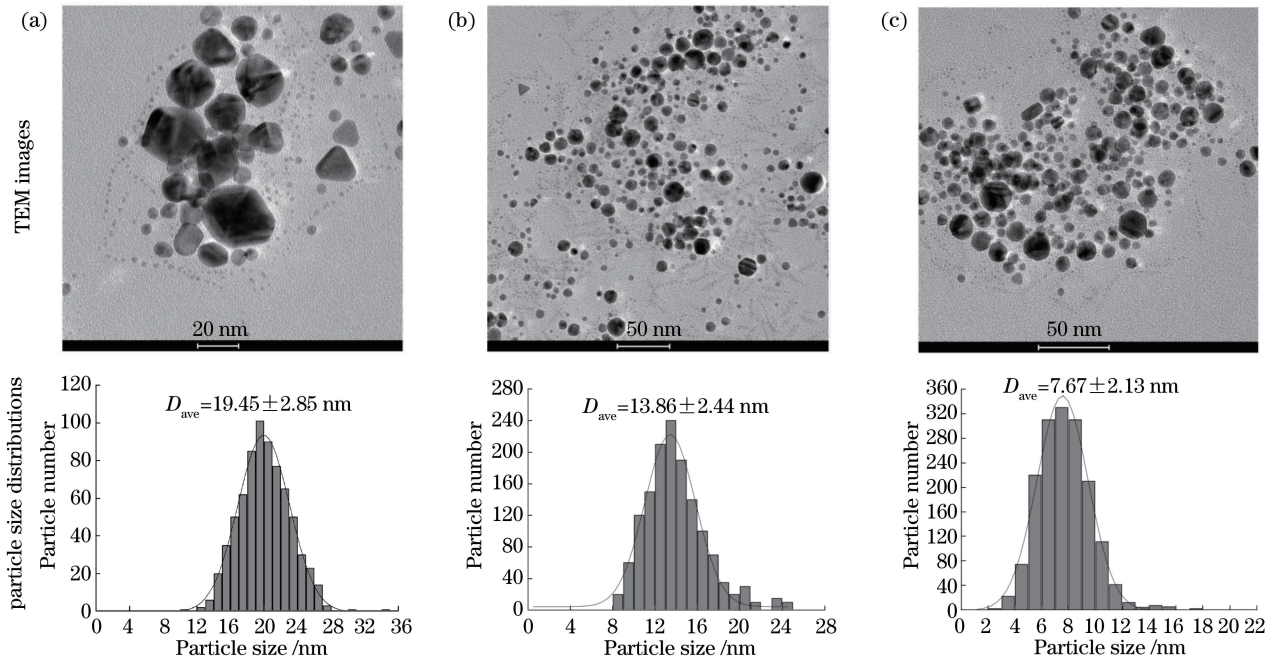


图 8 不同 PVP 添加量下制备金纳米粒子的 TEM 形貌及粒径分布。(a) 0.2 mg; (b) 0.5 mg; (c) 1.0 mg  
Fig. 8 TEM images and particle size distributions of gold nanoparticles prepared at different PVP amounts.

(a) 0.2 mg; (b) 0.5 mg; (c) 1.0 mg

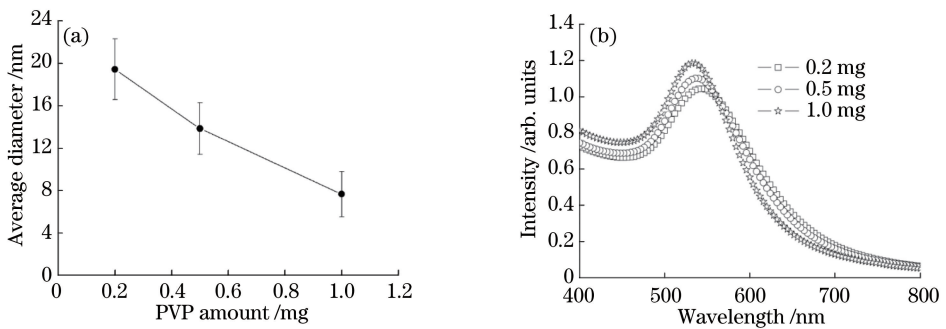


图 9 不同 PVP 添加量下制备 (a) 金纳米粒子的粒径及 (b) 胶体金的 UV-Vis 吸收光谱

Fig. 9 (a) Particle size of gold nanoparticles and (b) UV-Vis absorption spectra of colloidal gold prepared at different PVP amounts

### 3.5 金纳米粒子的晶体性质

将每次制备的胶体金溶液收集到一起,在真空状态下低温烘干,得到纳米金粉末,用 XRD-6000 型 X 射

线衍射仪(岛津公司,日本)对其晶体性质进行检测。图 10 为金纳米粒子的选区电子衍射谱,该衍射谱由一系列的环状结构组成,说明实验制备的金纳米粒子为多晶结构。图 11 是直径约为 5 nm 的金纳米粒子的高分辨透射电镜(HRTEM)形貌。由图 11 可知,金纳米晶体的晶面间距为 0.235 nm,这和金(111)面的晶面间距是一致的。图 12 为金纳米晶体的 XRD 谱。由图 12 可知,当  $2\theta$  为  $20^\circ\sim 80^\circ$  时,主要有 4 个衍射峰,它们的位置分别为  $38.38^\circ$ 、 $44.54^\circ$ 、 $64.74^\circ$  和  $77.78^\circ$ ,分别对应金(111)、(200)、(220)和(311)面的衍射。衍射峰右边的数据分别为该晶面的晶面间距。

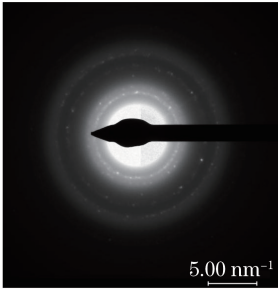


图 10 金纳米粒子的 SAED 谱

Fig. 10 SAED pattern of gold nanoparticle

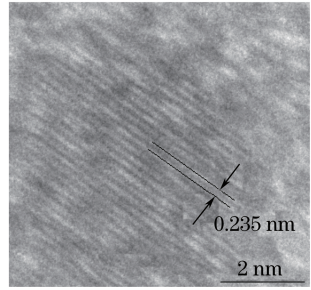


图 11 金纳米晶体(111)面的 HRTEM 形貌

Fig. 11 HRTEM image of gold nanocrystal (111) plane

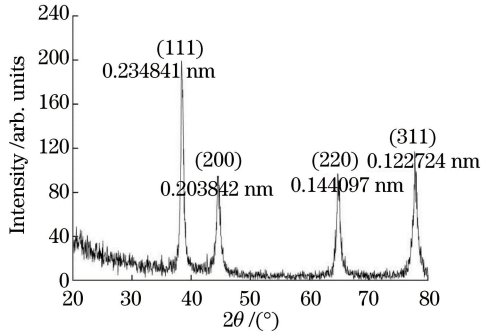


图 12 金纳米晶体的 XRD 谱

Fig. 12 XRD pattern of gold nanocrystal

### 3.6 金纳米粒子的形成机理

实验中金纳米粒子的形成是一种超快、高压和高能量的非平衡态反应过程,也是一个多光子的吸收过程。根据实验中测定的结果,并参考相关文献的结论,本课题组认为实验所用的脉冲激光经过聚焦后,其焦点中光场的能量远远超过了分子中电子的结合能,会诱导氯金酸分子发生光解离,进而产生金原子和其他碎片,这些金原子会在周围低温环境的冷却过程中通过相互碰撞而结合成尺寸更大的金粒子,同时这些大的金粒子会吸附周围未结合的金原子或更小的金粒子而生长,经过这一系列的过程,长大成为纳米量级尺寸的颗粒。金纳米粒子的生长过程可以分为团聚和吸附两个阶段。在团聚阶段,氯金酸分子发生光解离释放出金原子,这些金原子之间的相互作用比金原子与水分子之间的作用要强得多,因此这些金原子会以少量的金原子为核心并向其靠拢,而后快速团聚形成小尺寸的金纳米粒子,直到核心附近(小于 100 nm)的金原子全部耗尽。在吸附阶段,当外部区域(距核心距离大于 100 nm)的金原子及金的小颗粒通过漂移接触到小尺寸的金纳米粒子时,该纳米粒子会继续吸附并缓慢生长成为大尺寸的金纳米粒子。通过上述的团聚和吸附两个阶段,金原子可以在极短的时间内形成最初的纳米粒子。

## 4 结 论

以 PVP 为表面活性剂,采用飞秒脉冲激光烧蚀氯金酸水溶液制备了不同粒径的金纳米粒子,通过 TEM、UV-Vis、HRTEM、SAED 和 XRD 等手段对金纳米粒子的形貌、尺寸、吸收和晶体性质进行表征,分析了氯金酸水溶液浓度、激光能量和 PVP 添加量对金纳米粒子尺寸和粒径分布的影响。通过分析实验结果可

知,较低浓度的氯金酸水溶液、较高的烧蚀激光能量和 PVP 添加量都有利于获得尺寸较小、粒径变化范围较窄以及分散性较高的金纳米粒子。进一步分析后可知制备的纳米粒子具有多晶结构。该制备方法具有简单、可重复性好、粒径容易控制等优点,不仅适用于制备单金属纳米粒子,而且适用于在混合溶液中制备金纳米粒子以及尺寸和粒径分布可控的半导体及其他材料的纳米粒子。

由于飞秒脉冲激光具有更高的峰值功率和超短的脉冲作用时间,可以通过优化实验条件和参数,更有效地控制纳米粒子的尺寸和形貌,最终控制纳米粒子的结构。飞秒激光在液相中制备金纳米粒子的研究有助于研究人员进一步理解和掌握金属原子聚集直至形成纳米粒子的动力学过程,继而推动纳米粒子的实际应用和纳米科技的发展。

## 参 考 文 献

- [1] Jain P K, Huang X H, El-Sayed I H, *et al.* Noble metals on the nanoscale: optical and photothermal properties and some applications in imaging, sensing, biology, and medicine[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2008, 41: 1578-1586.
- [2] Wang A, Sun W, Wang C, *et al.* Gold nanoparticles modified by new conjugated S=C=N terminal and its biological imaging application[J]. *Dyes and Pigments*, 2017, 141: 13-20.
- [3] de Mrinmoy B, Ghosh P S, Rotello V M. Applications of nanoparticles in biology[J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(22): 4225-4241.
- [4] Jin Jing, Zhu Shoujun, Song Yubin, *et al.* Facile synthesis of Ag/CDs composite using CDs as reductant for SERS[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2016, 36(10): 291-292.  
金 静, 朱守俊, 宋玉彬, 等. 银/碳点复合纳米粒子的构筑及其 SERS 研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2016, 36(10): 291-292.
- [5] Zoladek S, Rutkowska I A, Blicharska M. Evaluation of reduced-graphene-oxide-supported gold nanoparticles as catalytic system for electroreduction of oxygen in alkaline electrolyte[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 233: 113-122.
- [6] Okada T, Suehiro J. Synthesis of nano-structured materials by laser-ablation and their application to sensors [J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253(19): 7840-7847.
- [7] Khodaveisi J, Shabani A M, Dadfarnia S, *et al.* A novel sensor for determination of naproxen based on change in localized surface plasmon peak of functionalized gold nanoparticles[J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2017, 179: 11-16.
- [8] Kneipp J, Li X T, Sherwood M, *et al.* Gold nanolenses generated by laser ablation-efficient enhancing structure for surface enhanced Raman scattering analytics and sensing[J]. *Analytical Chemistry*, 2008, 80(11): 4247-4251.
- [9] Li Ming, Li Kaiwei, Dai Fang, *et al.* Highly sensitive optical nanofiber sensor based on gold nanorod amplification[J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(12): 1206001.  
李 明, 李凯伟, 代 方, 等. 基于金纳米棒放大的高灵敏度纳米光纤生化传感器[J]. *光学学报*, 2015, 35(12): 1206001.
- [10] Nirmala J G, Akila S, Narendhirakannan R T, *et al.* *Vitis vinifera* peel polyphenols stabilized gold nanoparticles induce cytotoxicity and apoptotic cell death in A431 skin cancer cell lines [J]. *Advanced Powder Technology*, 2017, 28(4): 1170-1184.
- [11] Wang X Y, Zou M J, Xu X, *et al.* Determination of human urinary kanamycin in one step using urea-enhanced surface plasmon resonance light-scattering of gold nanoparticles [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2009, 395(7): 2397-2403.
- [12] Guevel X L. Recent advances on the synthesis of metal quantum nanoclusters and their application for bioimaging[J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2014, 20(3): 6801312.
- [13] Jiang Y Q, Horimoto N N, Imura K, *et al.* Bioimaging with two-photon-induced luminescence from triangular nanoplates and nanoparticle aggregates of gold[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(22): 2309-2313.
- [14] Wang M H, Hu J W, Li Y J, *et al.* Au nanoparticle monolayers: preparation, structural conversion and their surface-enhanced Raman scattering effects[J]. *Nanotechnology*, 2010, 21(14): 145608.
- [15] Zhang Jie, Chen Yulin, Zhu Yong. Raman spectrum of carbon nanotubes coated by Au nano particles film [J]. *Chinese J Lasers*, 2012, 39(11): 1115001.  
张 洁, 陈俞霖, 朱 永. 碳纳米管和金属纳米粒子复合结构的拉曼光谱特性研究 [J]. *中国激光*, 2012, 39(11): 1115001.
- [16] Hvolbæk B, Janssens T V W, Clausen B S, *et al.* Catalytic activity of Au nanoparticles [J]. *Nanotoday*, 2007, 2(4): 14-18.



- [17] Xu X H N, Huang S, Brownlow W, *et al.* Size and temperature dependence of surface plasmon absorption of gold nanoparticles induced by tris(2,2'-bipyridine) ruthenium(II)[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(40): 15543-15551.
- [18] Kelly K L, Coronado E, Zhao L L, *et al.* The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(3): 668-677.
- [19] Link S, El-Sayed M A. Size and temperature dependence of the plasmon absorption of colloidal gold nanoparticles[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103(21): 4212-4217.
- [20] Raschke G, Kowarik S, Franzl T, *et al.* Biomolecular recognition based on single gold nanoparticle light scattering[J]. *Nano Letters*, 2003, 3(7): 935-938.
- [21] Jana N R, Gearheart L, Murphy C J. Evidence for seed-mediated nucleation in the chemical reduction of gold salts to gold nanoparticles[J]. *Chemistry of Materials*, 2001, 13(7): 2313-2322.
- [22] Sau T K, Murphy C J. Room temperature, high-yield synthesis of multiple shapes of gold nanoparticles in aqueous solution[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(28): 8648-8649.
- [23] Zhou Shuqing, Ma Guojia, Wang Chunhua, *et al.* Rule of morphology variation of Ti alloy surface induced by femtosecond lasers[J]. *Chinese J Lasers*, 2016, 43(9): 0902003.  
周树清, 马国佳, 王春华, 等. 飞秒激光诱导钛合金表面形貌变化的规律[J]. *中国激光*, 2016, 43(9): 0902003.
- [24] Du Lingyan, Wu Zhiming, Hu Zheng, *et al.* Progress in fabrication and application of doping black silicon by femtosecond laser[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2015, 52(10): 100005.  
杜玲艳, 吴志明, 胡 征, 等. 飞秒激光制备掺杂黑硅及其应用进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2015, 52(10): 100005.
- [25] Sylvestre J P, Poulin S, Kabashin A V, *et al.* Surface chemistry of gold nanoparticles produced by laser ablation in aqueous media[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(43): 16864-16869.
- [26] Mafune F, Kohno J, Takeda Y, *et al.* Full physical preparation of size-selected gold nanoparticles in solution: laser ablation and laser-induced size control[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(31): 7575-7577.
- [27] Haider A F M Y, Sengupta S, Abedin K M, *et al.* Fabrication of gold nanoparticles in water by laser ablation technique and their characterization[J]. *Applied Physics A*, 2011, 105(2): 487-495.
- [28] Kabashin A V, Meunier M. Synthesis of colloidal nanoparticles during femtosecond laser ablation of gold in water[J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, 94(12): 7941-7943.
- [29] Sylvestre J P, Kabashin A V, Sacher E, *et al.* Femtosecond laser ablation of gold in water: influence of the laser-produced plasma on the nanoparticle size distribution[J]. *Applied Physics A*, 2005, 80(4): 753-758.
- [30] Takami A, Kurita H, Koda S. Laser-induced size reduction of noble metal particles[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103(8): 1226-1232.
- [31] Nakamura T, Mochidzuki Y, Takasaki K, *et al.* Fabrication of gold nanoparticles in intense optical field by femtosecond laser irradiation of aqueous solution[J]. *Journal of Materials Research*, 2008, 23(4): 968-974.
- [32] Mafune F, Kohno J Y, Takeda Y, *et al.* Formation of gold nanoparticles by laser ablation in aqueous solution of surfactant[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105(22): 5114-5120.
- [33] Sobhan M A, Withford M J, Goldys E M. Enhanced stability of gold colloids produced by femtosecond laser synthesis in aqueous solution of CTAB[J]. *Langmuir*, 2012, 26(5): 3156-3159.
- [34] Sylvestre J P, Kabashin A V, Sacher E, *et al.* Stabilization and size control of gold nanoparticles during laser ablation in aqueous cyclodextrins[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(23): 7176-7177.