

На правах рукописи

Прощенко Дмитрий Юрьевич

**НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ
НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БИОСИЛИКАТОВ
И ПОЛИМЕРОВ**

Специальность: 01.04.21 – лазерная физика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук



Владивосток – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте автоматики и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук

Научный руководитель:

Майор Александр Юрьевич,
доктор технических наук

Официальные оппоненты:

Мишина Елена Дмитриевна,
доктор физико-математических наук,
профессор, ФГБОУ ВПО Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики, зав. лабораторией “Фемтосекундная оптика для нанотехнологий”

Криштоп Виктор Владимирович,
доктор физико-математических наук,
профессор, ФГБОУ ВПО Дальневосточный государственный университет путей сообщения, проректор по учебной работе

Ведущая организация:

ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

Защита состоится « 26 » июня 2015 г. в 12 часов на заседании диссертационного совета Д 005.007.02 в Институте автоматики и процессов управления ДВО РАН по адресу: 690041, г. Владивосток, ул. Радио, 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института автоматики и процессов управления ДВО РАН и на сайте ИАПУ ДВО РАН по адресу <http://www.iacp.dvo.ru/russian/institute/dissertation/notice.html>

Автореферат разослан «__» _____ 2015 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д005.007.02,

к.т.н., доцент

Гамаюнов Е.Л.

Общая характеристика работы

Актуальность темы

Изучение взаимодействия лазерного излучения с различными средами открыло явление филаментации и сопровождающей генерации суперконтинуума. При распространении высокоинтенсивных лазерных импульсов в прозрачной среде из-за проявления конкурирующих процессов самофокусировки и образования лазерной плазмы происходит распад исходного импульса вследствие неустойчивости Беспалова-Таланова и формирование светящихся тонких нитей с высокой энергетической локализацией, называемыми филаментами. Появление лазеров ультракоротких импульсов (УКИ), обладающих сверхвысокой интенсивностью импульса при малой средней энергии, предоставило новые возможности для исследования материалов и расширило круг исследуемых прозрачных сред. Это привело к прорывным достижениям в области лазерной спектроскопии, метрологии, квантовой оптике, в области атмосферного мониторинга и лазерной биомедицины.

В настоящее время преимущественно в качестве генераторов суперконтинуума используются оптические волокна. Однако они не обеспечивают возможность управления пространственными параметрами генерируемого излучения, что востребовано в целом ряде применений, и прежде всего - в научных исследованиях. В частности в случае фотонных кристаллических волокон пространственный профиль суперконтинуума определяется модовой структурой волокна, тогда как при генерации суперконтинуума в сплошной однородной среде, где отсутствует модовая селекция, пространственная структура полученного излучения суперконтинуума может определяться пространственной модой исходного лазерного импульса. Это позволяет в случае однородных прозрачных сред генерировать излучение суперконтинуума, обладающее сложной пространственной конфигурацией. Для создания таких генераторов белого света необходимы материалы, отвечающие целому ряду определенных критериев, и в которых относительно просто реализуется возможность их допирования различными компонентами для повышения нелинейно-оптических характеристик и управления параметрами излучения суперконтинуума. Весьма перспективным подходом является синтез новых типов гибридных нанокompозитов с помощью нового биомиметического модифицированного метода золь-гель химии, в основе которого лежит направленный синтез нанокompозитных материалов на самоорганизующихся матрицах из белков и полисахаридов с регулируемой структурой, свойствами и функциональностью. С помощью данного подхода были синтезированы новые прозрачные монолитные нанокompозитные материалы, в которых для повышения нелинейно-оптических свойств были использованы различные типы полисахаридов, макромолекулы гиперразветвленных полиглицидолов (НВР) с возможностью допирования наночастицами золота, квантовые точки (КТ) сульфида кадмия (CdS) и соединения β -дикетонатов дифторида бора (AntBF_2). В качестве матрицы основы для AntBF_2 был взят полиметилметакрилат. Для остальных добавок использовался прекурсор (тетракис (2-гидроксиэтил) ортоси-

ликат) THEOS. Преимуществом данного прекурсора, по сравнению со стандартным TEOS, является присутствие вместо спирта этиленгликоля, который хорошо совместим с биообъектами. Небольшие концентрации органических макромолекул при этом играют роль скелета, что в итоге может привести к существенному изменению структуры гибридного материала, а, следовательно, и нелинейно-оптических свойств среды. Это дало основание предполагать, что данные материалы обладают хорошими нелинейно-оптическими свойствами и являются перспективными для прикладных задач фотоники – создание генераторов белого света, оптических коммутаторов, формирование объёмных микроструктур. Поэтому исследование оптических и нелинейно-оптических характеристик этих материалов и разработка экспериментальных комплексов для проведения таких исследований является актуальной задачей.

Цель и задачи исследования

Целью настоящей работы является исследование нелинейно-оптических характеристик новых нанокompозитных материалов на основе прекурсора тетраакис (2-гидроксиэтил) ортосиликата (THEOS) и полиметилметакрилата, и определить возможность применения этих материалов для генерации широкополосного излучения суперконтинуума.

Для достижения поставленной цели в работе сформулированы **следующие задачи:**

1. Установить энергетические пороги формирования филаментов и генерации суперконтинуума в новых нанокompозитных материалах;
2. Определить значения нелинейно-оптических коэффициентов кубической восприимчивости исследуемых материалов;
3. Исследовать спектральные и частотно-угловые характеристики суперконтинуума в новых нанокompозитных материалах;
4. Определить эффективность преобразования излучения основной гармоники титан-сапфирового фемтосекундного лазера в спектр суперконтинуума в диапазоне длин волн 420-700 нм.

Научная новизна результатов

1. Экспериментально исследованы нелинейно-оптические характеристики новых биосиликатных нанокompозитных материалов на основе THEOS
2. Экспериментально определены энергетические пороги филаментации в исследуемых материалах, а также эффективность преобразования в спектр суперконтинуума в диапазоне 420-700 нм.
3. Показано существование безыонизационной филаментации в ППМА+AntBF2 и определён энергетический диапазон её существования.

Научные положения, выносимые на защиту

1. Добавление в структуру THEOS+HBP наночастиц золота с процентным содержанием $46 \times 10^{-5}\%$ приводит к увеличению нелинейного показателя преломления в 4.5 раз, снижению порога возникновения филаментов в 7 раз и повышению эффек-

тивности преобразования исходного излучения в спектр суперконтинуума в диапазоне 420-700 нм до 8 раз относительно плавленого кварца при взаимодействии с ультракороткими импульсами (УКИ) на длине волны 800 нм

2. Добавление в THEOS полисахарида гиалуроната Na концентрацией 1% приводит к возрастанию нелинейного показателя преломления более чем в 2.5 раза, снижению порога филаментации более чем в 3 раза, увеличению эффективности преобразования падающего излучения в СК в области 420-700 нм более чем в 4 раза относительно плавленого кварца при взаимодействии с УКИ на длине волны 800 нм

3. Установлены пороговые уровни энергии падающего излучения, превышение которых приводит к оптической модификации материалов при взаимодействии с УКИ на длине волны 800 нм. Для образца с наночастицами золота порог модификации ~ 450 ГВт/см², для образца с КТ CdS ~ 530 ГВт/см²

4. Допирование полиметилметакрилата соединениями β -дикетонатов дифторида бора приводит к безыонизационной филаментации при облучении материала лазерными импульсами 800 нм с интенсивностью в диапазоне от 0.2 до 70 ГВт/см²

Практическая значимость результатов,

Были исследованы новые монолитные нанокompозитные материалы на основе полностью водорастворимого прекурсора тетраакис (2-гидроксиэтил) (THEOS), перспективные для применения в различных задачах фотоники – создание генераторов белого света, оптических коммутаторов, формирование объёмных микроструктур.

Созданы автоматизированный комплекс для исследования коэффициентов нелинейной кубической восприимчивости в диапазоне 400-1100 нм и экспериментальная установка для исследования характеристик филаментации оптических прозрачных материалов.

Результаты работы были использованы при выполнении следующих проектов:

Проект 4.11. «Исследование процессов распространения ультракоротких импульсов в нанокompозитных средах и методов абляционной модификации сред» по программе фундаментальных исследований Президиума РАН «Экстремальные световые поля и их приложения».

Грант РФФИ 11-02-98542_p_восток_a. «Нелинейно-оптические свойства органо-силикатных наноструктурированных материалов, допированных наночастицами из металлов и оксидов металлов».

Достоверность полученных результатов обусловлена использованием современных методов и оборудования для получения и анализа экспериментальных материалов. Результаты работы не противоречат и дополняют ранее полученные данные других авторов.

Личный вклад автора

Автор работы принимал участие в подготовке и выполнении всех экспериментальных исследованиях и обработке полученных данных. Участвовал в написании ста-

тей и монографий, готовил материалы для докладов на конференциях и лично представлял их.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы, содержащего 194 библиографических ссылок. Общий объем диссертации составляет 128 страниц. Работа содержит 59 рисунков.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность выбранной темы и сформулирована научная новизна диссертационной работы.

В главе I обоснован выбор для исследований новых оптических материалов на основе биосиликатов и полимеров и рассмотрены возможные области их применения с учетом относительной технологической простоты синтеза.

В параграфе 1.1 описаны способы повышения нелинейно-оптических характеристик материалов, которые могут представлять интерес для различных задач фотоники.

В параграфе 1.1.1 более подробно рассмотрен способ повышения нелинейно-оптических характеристик материалов за счет внедрения различных типов металлических наночастиц.

В параграфе 1.1.2 рассмотрены особенности внедрения квантовых точек в различные оптические материалы.

В параграфе 1.2 представлена концепция новой перспективной нелинейной среды на основе ортосиликата THEOS и ее возможная модификация для повышения нелинейно-оптических характеристик путем внедрения различных добавок.

В главе II рассмотрены общие технологические особенности синтеза исследуемых образцов.

В параграфе 2.1 рассмотрены нанокompозитные материалы с включением биомакромолекул различных типов полисахаридов.

В параграфе 2.2 рассматриваются материалы на основе макромолекул гиперразветвленных полиглицидолов с включением наночастиц золота.

В параграфе 2.3 представлены материалы с включением квантовых точек сульфида кадмия

В параграфе 2.4 рассмотрены образцы на основе полиметилметакрилата с добавлением соединений β -дикетонатов дифторида бора (2,2-Дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборином)

Третья глава посвящена изучению особенностей взаимодействия фемтосекундного лазерного излучения с исследуемыми материалами

В параграфе 3.1 описан лазерный комплекс ультракоротких импульсов, включающий генератор Tsunami и усилитель Spitfire PRO XP5W (Spectra Physics, USA).

В параграфе 3.2 рассмотрены критерии отбора образцов для последующих исследований

В параграфе 3.3 даны оценки энергетических пороговых значений филаментации для исследуемых образцов. Для образца с THEOS без содержания добавок порог составил 2.5×10^{11} Вт/см². Для внедрения наночастиц золота использовалась композиция THEOS + HBP, которая сама по себе повышает порог на 17% по сравнению с чистым THEOS. Добавление тетрахлорозолотой кислоты с последующим формированием сверхмалых концентраций 46×10^{-5} % наночастиц золота размером ~ 6 нм приводит к семикратному снижению порога до 3.9×10^{10} Вт/см². При внедрении в THEOS КТ CdS концентрацией 0.1 % так же наблюдается снижение порога в 2.5 раза до 1×10^{11} Вт/см². В образцах THEOS с природным полисахаридом гиалуронатом Na наблюдалось снижение порогов формирования филаментной структуры в зависимости от концентрации полисахарида. У образца с концентрацией 0.125 % порог составил 1.6×10^{11} Вт/см², а с концентрацией 1 % - 7.5×10^{10} Вт/см². Пороги устойчивой множественной филаментации составили для THEOS – 3×10^{11} Вт/см², для THEOS+HBP – 3.6×10^{11} Вт/см², для THEOS+HBP с наночастицами Au – 9.7×10^{10} Вт/см², THEOS с КТ CdS – 1.3×10^{11} Вт/см², THEOS с гиалуронатом Na – 2.5×10^{11} Вт/см² при 0.125 % и 9.7×10^{10} Вт/см² при 1 %.

Определив значения порогов филаментации, с помощью полуэмпирической формулы Марбургера [1]

$$n_2 = \frac{3,72\lambda^2}{8\pi n_0 P} \left(\sqrt{\left(\frac{0.367kn_0 r_0^2}{z_c}\right)^2 + 0.0219 + 0.852} \right)^2, \quad (1)$$

где k – волновое число, r_0 – начальный радиус пучка, n_0 – линейный показатель преломления материала, z_c – расстояние до начальной точки филаментации, P – пороговая мощность, была произведена оценка нелинейного показателя преломления, согласно которой в исследуемых материалах наблюдается увеличение до двух порядков значения нелинейного показателя преломления.

В параграфе 3.4 представлены исследования спектральных характеристик излучения суперконтинуума. На рис. 1 даны спектры конического излучения суперконтинуума в образцах на основе композиции THEOS+HBP. Согласно полученным данным наноразмерные частицы золота, являющиеся легированной примесью, имели существенное влияние на процесс частотной трансформации УКИ. Удельная спектральная интенсивность прошедшего излучения для образцов с добавлением наночастиц золота (рис.1 кривые 2,3) в диапазоне длин волн от 420 до 720 нм более чем на порядок превышала соответствующие показатели для образцов на основе макромолекул HBP (кривая 1). Согласно графикам пропускания (рис. 2) наблюдается наличие плазмонного резонанса наночастиц золота, а также области поглощения в диапазоне 800 нм.

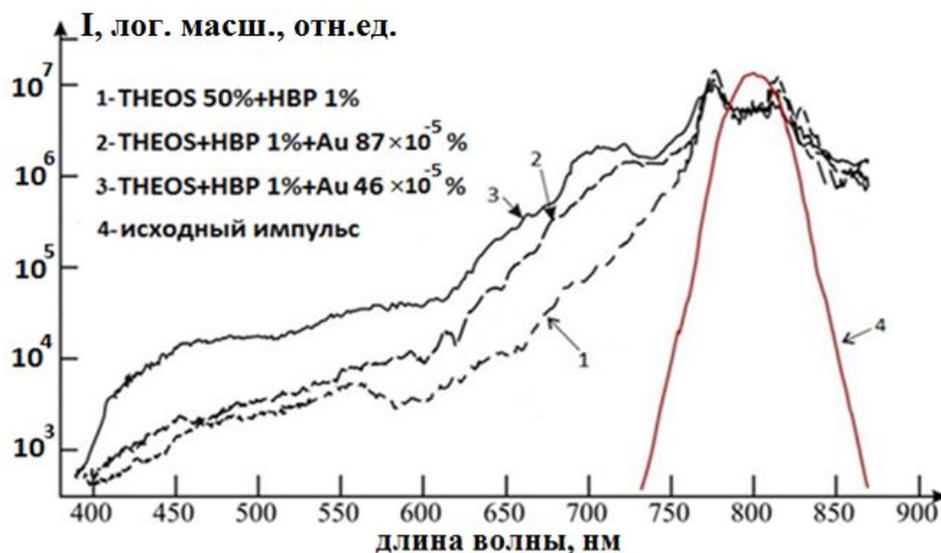


Рис.1 Начальный и прошедшие спектры УКИ в логарифмическом масштабе

Данные спектры пропускания характерны в случае эллиптических золотых наночастиц в биосиликатном окружении и формирования агрегационных скоплений, в которых наблюдается междипольное взаимодействие между наночастицами, за счет чего может проявляться поглощение вдали от резонансной частоты [2]. Сопоставление кривых 2 и 3 рис.1 приводит к заключению, что при повышении концентрации наночастиц золота наблюдается спад интенсивности суперконтинуума во всем наблюдаемом диапазоне длин волн. Это обусловлено увеличением фазовых рассогласований и существенным увеличением коэффициента линейного поглощения с ростом концентрации наночастиц [3].

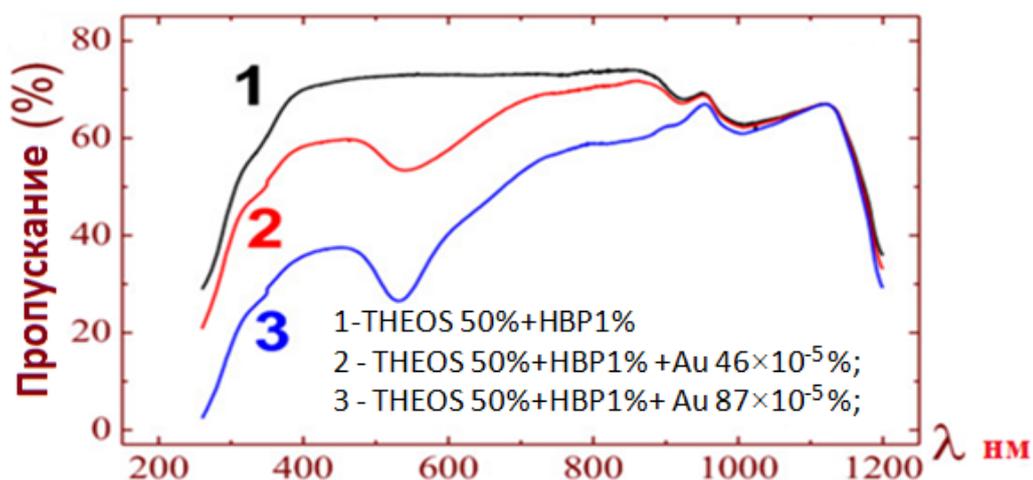


Рис.2 Спектры пропускания образцов

В свою очередь в образцах длиной 15 мм на основе ТГЭОС (50% по весу) с гиалуронатом натрия наличие малых концентраций наночастиц золота приводило к менее эффективному преобразованию энергии исходного лазерного импульса в результирующие спектры суперконтинуума по сравнению с аналогичными образцами без Au наночастиц (рис. 3). Это обусловлено наличием наночастиц с более выраженной сферической формой, отличием в окружении, а также менее значительной агрегацией наночастиц, что приводит к отсутствию области поглощения в диапазоне 800 нм (рис.4).

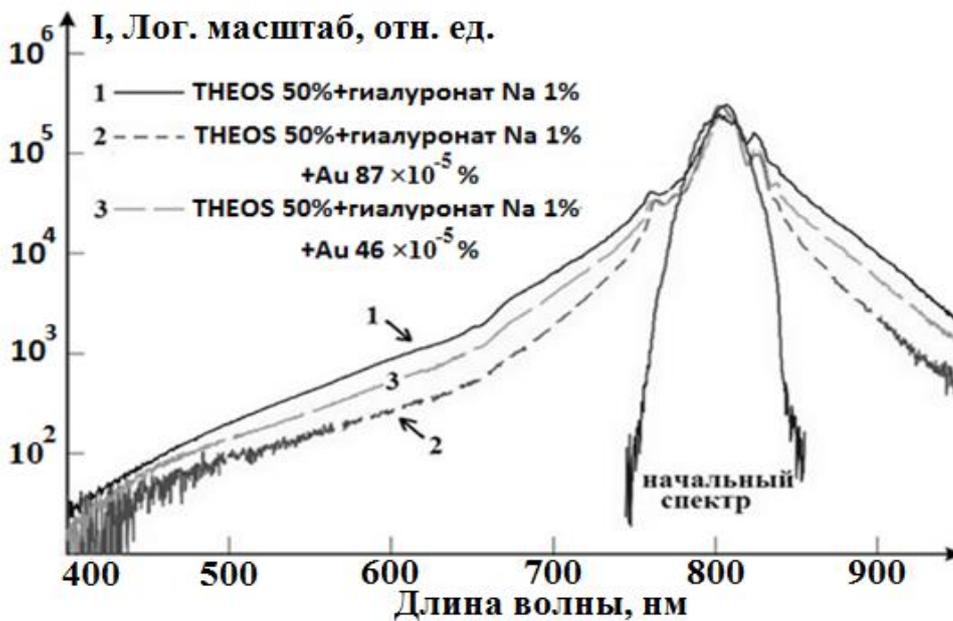


Рис. 3. Спектры суперконтинуума, генерируемого в образцах на основе THEOS (50% по весу), гиалуроната Na с различной концентрацией наночастиц Au

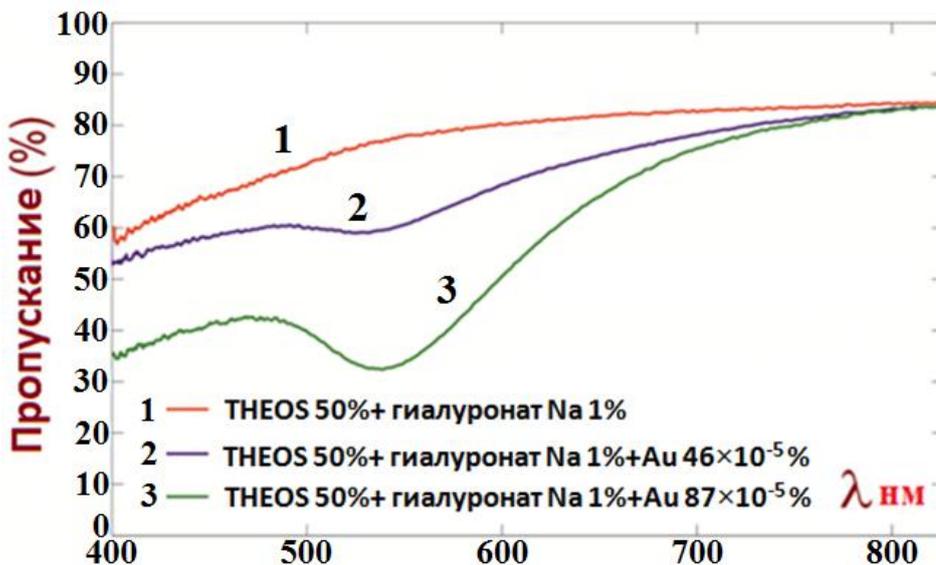


Рис.4. Спектры пропускания для образцов на основе THEOS + гиалуронат Na с различной концентрацией наночастиц золота

На рис. 5 приведены нормированные на максимум спектры исследуемых образцов. Из полученных спектральных характеристик видно, что большей интенсивностью в синей области спектра СК обладают образцы с гиалуронатом Na и наночастицами золота. У образца с гиалуронатом Na наблюдается характерный локальный максимум в области 500-550 нм, который может быть связан с формированием ударной волны при самоукручении огибающей на заднем фронте импульса, а также с перекачкой энергии излучения при возникновении условия фазового синхронизма для 3-х волнового смешения [4]. При этом такое немонотонное спектральное уширение характерно в случае генерации СК в области нулевой, либо отрицательной дисперсии групповых скоростей, что позволяет предположить о существенном изменении дисперсионных свойств материала на основе THEOS при внедрении полисахарида гиалуроната Na.

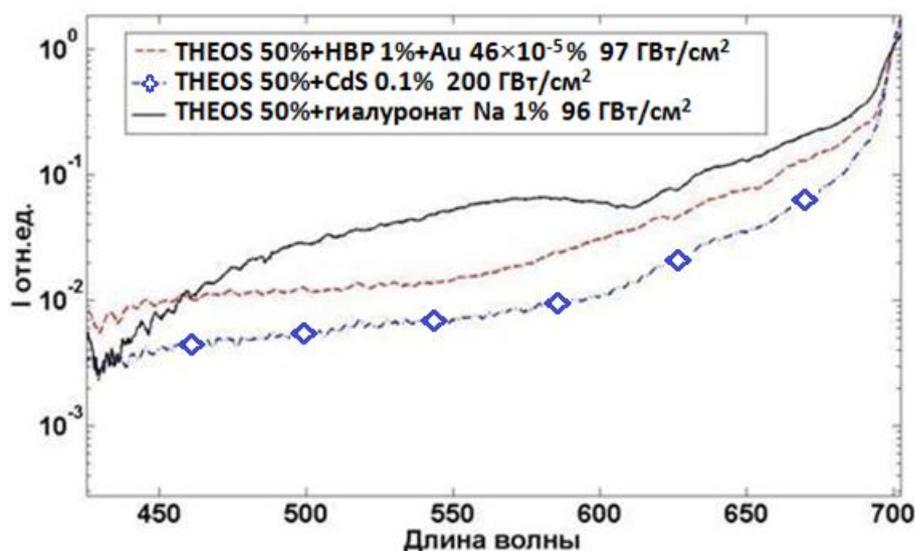


Рис.5. Спектры СК исследуемых образцов в условиях множественной филаментации в области 420-700 нм

В параграфе 3.5 рассмотрена эффективность преобразования исходного излучения лазера 800 нм с длительностью импульса 45 фс в спектр СК в области 420-700 нм для исследуемых образцов представлена на рис. 6. Образцы, обладающие более низкими порогами филаментации, имеют более высокую эффективность преобразования в

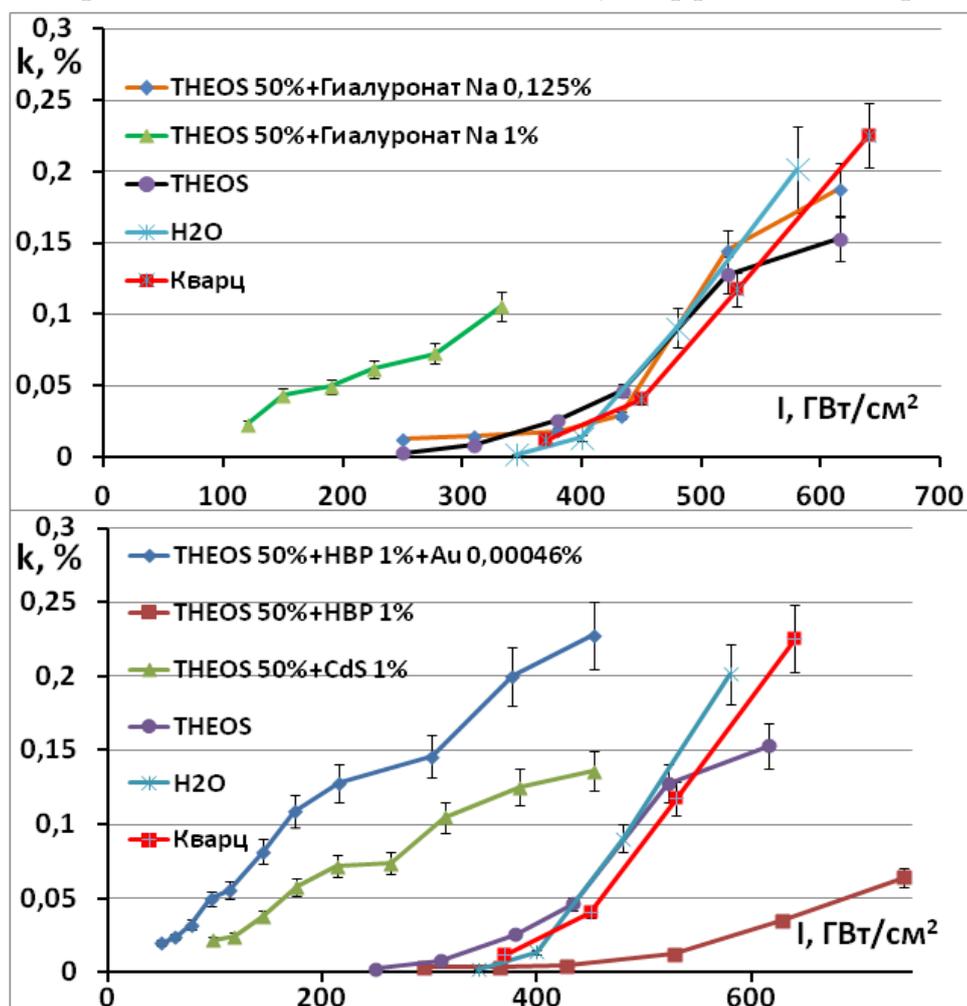


Рис.6 Эффективность преобразования в СК в области 420-700 нм

спектр СК. В случае с образцами с наночастицами золота и CdS имеются пороговые уровни энергии падающего излучения, превышение которых приводит к изменению свойств данных материалов, что выражается в повышении порога возникновения филаментов и снижении эффективности преобразования исходного излучения в суперконтинуум (рис.7). Для образца с наночастицами золота порог модификации ~ 450 ГВт/см², для образца с КТ CdS ~ 530 ГВт/см². Порог филаментации этих образцов повысился до 250 ГВт/см², при этом значительно снизилась эффективность преобразования в спектр СК. Также здесь представлена эффективность преобразования этих материалов до модификации сплошными линиями, пунктиром - после. Исследования порогов филаментации, проведённые через несколько часов и на следующий день, показали, что образец с наночастицами золота сохранял высокий порог, а у образца с КТ CdS порог снизился в течение первых часов, но не достиг исходного уровня. В случае с КТ происходит их агломерация в более крупные структуры по сравнению с первоначальным распределением [5]. Данное обстоятельство приводит к снижению вклада локального поля. В случае с наночастицами Au наблюдается изменение окружения, плавление наночастиц золота и ослабление междипольного взаимодействия [3,6,7]. Это сужает спектр поглощения наночастиц. В результате исчезает возможная область возбуждения наночастиц золота в данной композиции материала, что приводит к существенному повышению порога филаментации и уменьшению эффективности генерации СК.

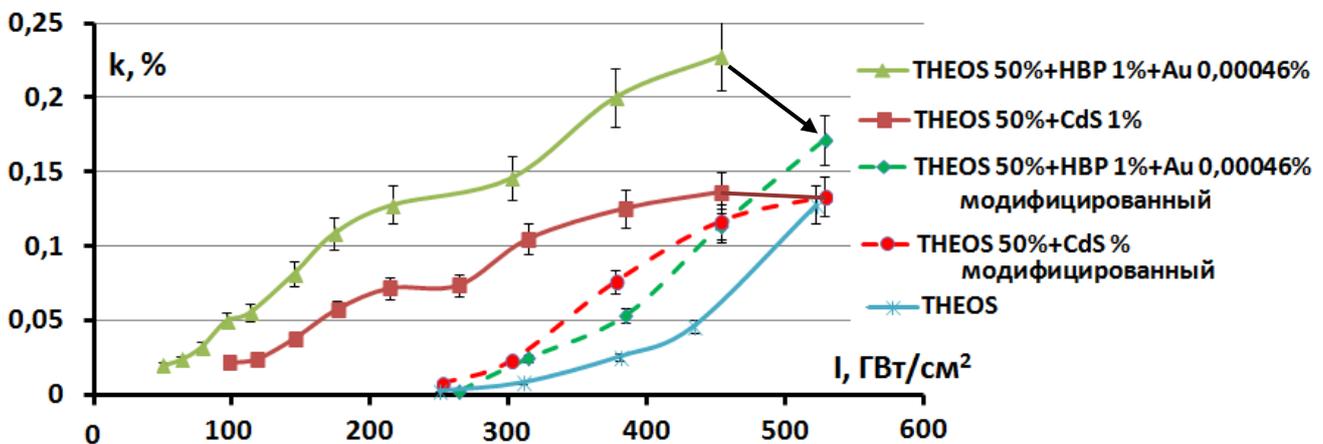


Рис.7 Снижение порогов филаментации и эффективности преобразования исходного излучения в образцах с наночастицами золота и КТ CdS

В параграфе 3.6 даны результаты исследований конической эмиссии суперконтинуума в исследуемых образцах. При увеличении энергии импульсов наблюдалось появление кольца в конической эмиссии СК. При пороговых для филаментации значениях энергии импульсов наблюдался только центральный круг конической эмиссии СК. С увеличением энергии импульсов до уровней, не превышающих порогов множественной филаментации образцов, наблюдалось появление кольца в конической эмиссии СК в области 650 нм. При достижении энергии импульсов порогов множественной филаментации наблюдалось появление кольца в конической эмиссии СК в области 600

нм. Дальнейшее увеличение энергии импульсов приводит к появлению кольца в конической эмиссии СК образцов только в области 550 нм, в сине-зелёной области 450-500 нм не наблюдается до предельно допустимых значений энергии импульсов. С возрастанием энергии импульсов положение максимума интенсивности кольца остаётся фиксированным, но происходит увеличение угла расхождения центрального круга конической эмиссии СК до слияния с кольцом. Для образцов с полисахаридом гиалуроната Na не наблюдалось формирование кольца во всем наблюдаемом энергетическом диапазоне. Согласно ряду работ [8] по изучению особенностей пространственного распределения излучения суперконтинуума данное обстоятельство может быть связано со смещением области нулевой и отрицательной дисперсии групповых скоростей на длину волны излучения УКИ при добавлении в структуру THEOS данного типа полисахарида. но – угловые характеристики конической эмиссии СК образцов имеют линейную зависимость по частоте как для центрального круга, так и для кольца конической эмиссии СК (рис. 8). Кольца конической эмиссии СК образцов имеют близкие значения частотно – угловых характеристик в пределах $\pm 5\%$.

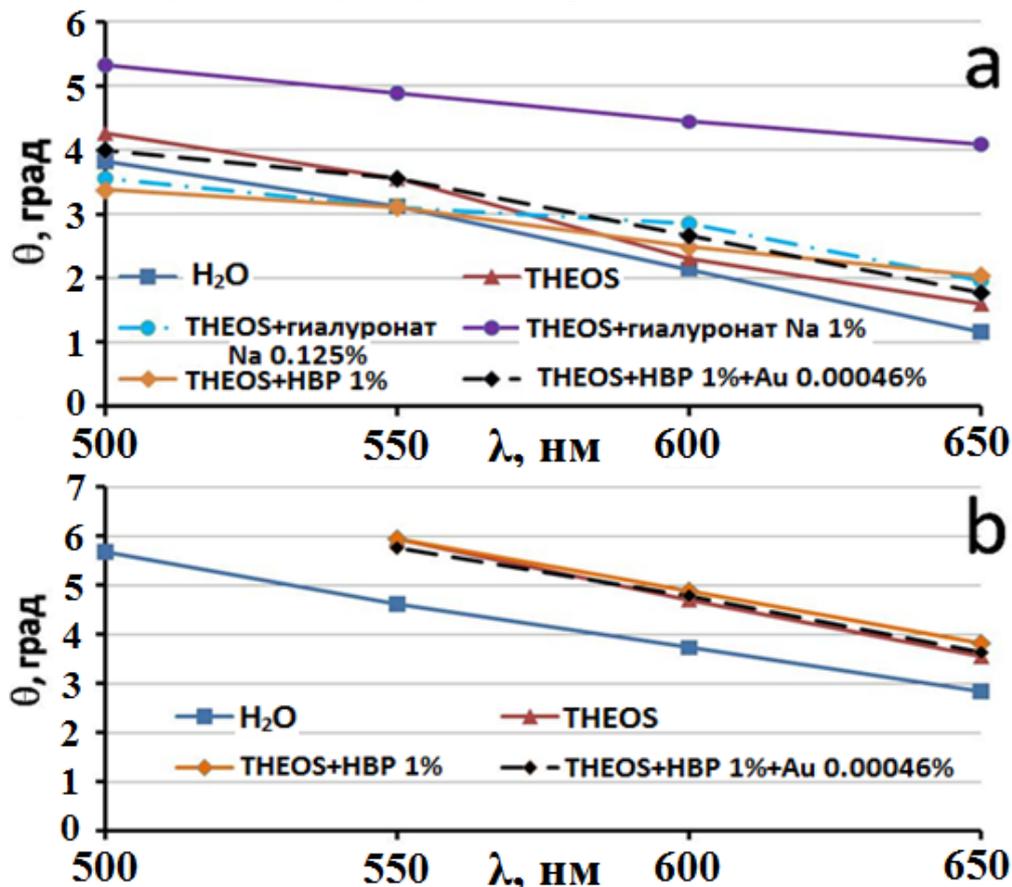


Рис. 8 – Частотно – угловые зависимости конической эмиссии СК а - центральный круг; б – кольцо; погрешность ± 0.5

В параграфе 3.7 рассмотрен образец полиметилметакрилата, допированный соединениями β -дикетонатов дифторида бора, на предмет возможного применения в качестве благоприятной среды для генерации широкополосного излучения суперконтинуума при облучении лазерными импульсами длительностью 45 фс на длине волны

800 нм. Было установлено, что он не является пригодным материалом для данных целей. В свою очередь в данном образце наблюдалась безыонизационная филаментация. Согласно полученным данным данное явление наблюдается при интенсивности в диапазоне от 0.2 до 70 ГВт/см². В случае превышения значения выше 50 ГВт/см² наблюдается модификация коэффициента пропускания материала. На рис.9 представлен спектр люминесценции образца под действием фемтосекундных импульсов с $\lambda = 800$ нм (кривая 1). Для сравнения на этом же рисунке (кривая 2) представлен спектр люминесценции этого же образца, наблюдаемый в процессе его фотомодификации излучением с $\lambda = 400$ нм. Хорошие совпадения кривых 1 и 2 позволяют предположить, что под действием излучения с $\lambda = 800$ нм в материале проходят такие же фотохимические процессы, что и в случае однофотонного поглощения. Наличие яркого свечения люминесценции при порогах идентичных керамическим анализаторам позволяет говорить о возможности применения данного материала в качестве детекторов инфракрасного излучения, преимуществом которых является прозрачность и возможность наблюдения лазерного луча под любым углом.

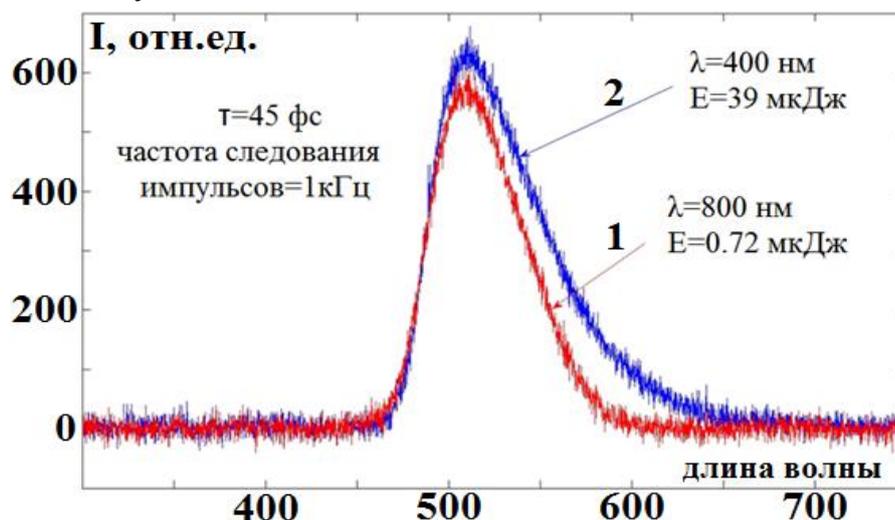


Рис.9 Спектры люминесценции ПММА+ AntBF₂

В [параграфе 3.8](#) представлены основные выводы по третьей главе.

Глава 4 посвящена рассмотрению экспериментального комплекса на основе метода Z-scan и определению нелинейно-оптических характеристик исследуемых материалов.

В [параграфе 4.1](#) рассмотрен разработанный автоматизированный экспериментальный комплекс для определения нелинейно-оптических коэффициентов.

В [параграфе 4.2](#) дано теоретическое рассмотрение метода z-scan.

В [параграфе 4.3](#) приведены результаты полученных нелинейно-оптических коэффициентов. На рис.10 показаны экспериментальные данные, полученные в ходе проведения измерения в случае с образцом на основе гиалуроната Na с концентрацией 0,125%, а также аппроксимирующая кривая.

Согласно полученным результатам значение нелинейного показателя преломления образца чистого THEOS почти на 30% выше чем у плавленого кварца. В свою оче-

редь при добавлении в структуру THEOS различных добавок наблюдается различный характер изменения нелинейных коэффициентов. Так в случае природного полисахарида гиалуроната Na наблюдается увеличение значения нелинейного показателя преломления более чем в 2 раза при концентрации гиалуроната Na 0,125% и более

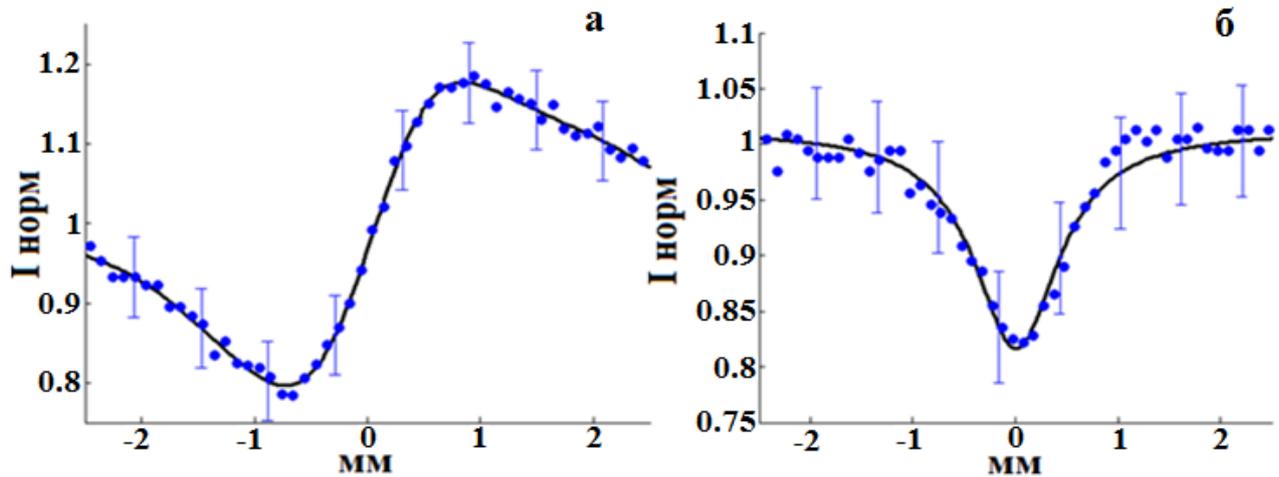


Рис.10 Нормализованные экспериментальные данные и аппроксимирующая кривая для образца THEOS+HBP 1% с добавлением наночастиц золота концентрацией $Au\ 53 \times 10^{-5}$ % а) в случае с закрытой диафрагмой при энергии падающих импульсов 50 нДж; б) в случае с открытой диафрагмой при энергии падающих импульсов 118 нДж

чем в 2.5 раза при концентрации 1%. Наличие в составе биосиликатных нанокомпози- тов макромолекул гиперразветвленных полиглицидолов HBP вызывает увеличение n_2 лишь на 17 %. При этом добавление на этапе синтеза тетрахлорозолотой кислоты $HAuCl_4$, в результате чего происходит формирование в компонентном составе наночастиц золота концентрацией 46×10^{-5} %, приводит к более чем четырёхкратному увеличению нелинейного показателя преломления. Дальнейшее повышение концен- трации наночастиц золота сопровождается снижением значения n_2 . Полученные нели- нейные коэффициенты с погрешностью 15% представлены в таблице 1.

Таблица 1

Основа	Используемая добавка	Концентрация добавки	n_2 [см ² /Вт] $\times 10^{-16}$	β [см/Вт]
Кварц			1.7	3.0×10^{-12}
THEOS 50%	-	-	2.2	8.0×10^{-12}
THEOS 50%	гиалуронат Na	0.125%	4.3	6.5×10^{-12}
THEOS 50%	гиалуронат Na	1%	4.9	9.9×10^{-12}
THEOS 50%	HBP	1%	2	6.5×10^{-12}
THEOS 50%	HBP+Au	HBP 1%, Au 46×10^{-5} %	7.7	9.3×10^{-12}
THEOS 50%	HBP+Au	HBP 1%, Au 53×10^{-5} %	6.4	9.5×10^{-12}
ППМА	-		3.2	7.9×10^{-12}
ППМА	AntBF ₂	1%	2.8	5.4×10^{-11}

Сопоставляя полученные данные с результатами по формуле Марбургера, наблюдается существенное расхождение результатов. Это обусловлено тем, что формула Марбургера не учитывает нанопористую структуру исследуемых образцов, вследствие которой следует учитывать влияние локального поля, величина которого характеризуется поляризацией отдельных компонент материала [3]. При этом, особенно в случае с наночастицами, наблюдается существенно неоднородное распределение поля в объеме среды, а вместе с ним, существенно более неоднородное распределение показателя преломления, что в свою очередь является затравочным механизмом формирования филаментов [9].

В параграфе 4.4 представлены основные выводы по четвертой главе.

В заключение диссертации перечислены основные результаты.

- Исследованы нелинейно-оптические свойства новых биосиликатных нанокompозитных материалов на основе прекурсора тетрааксис (2-гидроксиэтил) ортосиликата (ТНЕОS) и полиметилметакрилата.
- Установлено, что включение полисахаридов и наночастиц Au+НВР и КТ CdS в ТНЕОS значительно снижает пороги филаментации образцов и повышает эффективность выхода СК в видимой области. Включение чистого НВР повышает порог филаментации образца и снижает эффективность выхода СК в видимой области. Добавление малых концентраций наночастиц золота ($46 \times 10^{-5}\%$) в структуру ТНЕОS+НВР приводит к существенному повышению интегральной интенсивности прошедшего излучения по сравнению с образцами на основе макромолекул НВР, не содержащих наночастиц в своем составе. При добавлении идентичных концентраций наночастиц золота в образцы на основе ТНЕОS (50% по весу) с гиалуронатом натрия наблюдается противоположный эффект: рост концентрации наночастиц индуцирует спад спектральной интенсивности во всем наблюдаемом диапазоне длин волн.
- Определены эффективности преобразования исходного излучения в диапазоне 420-700 нм.
- Показано, что материалы с наночастицами Au+НВР и КТ CdS имеют пороги энергии падающего излучения, превышение которых приводит к изменению свойств филаментации материалов – повышение порогов филаментации до уровня ТНЕОS и снижение эффективности преобразования в СК. У материалов с наночастицами Au+НВР изменения необратимы. У материалов с КТ CdS происходит постепенное частичное восстановление свойств в течение нескольких часов.
- Установлены частотно – угловые характеристики конической эмиссии СК данных образцов. Наибольшее угловое расхождение конической эмиссии (более 5^0) наблюдается в случае с образцом ТНЕОS+гиалуронат Na 1%.

- Обнаружена безыонизационная филаментация в полиметилметакрилате, допированного соединениями β -дикетонатов дифторида бора с концентрацией 1%, при облучении лазерными импульсами 800 нм. Определено, что данное явление наблюдается при интенсивности в диапазоне от 0.2 до 70 ГВт/см².
- Разработан автоматизированный комплекс для исследования коэффициентов нелинейной кубической восприимчивости в диапазоне 400-1100 нм

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Marburger J. H. Self-focusing: theory//Progress in Quantum Electronics.-1975.-Vol. 4.-PP. 35-110.
2. Хлебцов Н.Г. Оптика и биофотоника наночастиц с плазмонным резонансом// Квантовая электроника.-2008.-№ 38.- С. 504-529.
3. Займидорога О.А., Самойлов В.Н., Проценко И.Е. Проблема получения высокого показателя преломления и оптические свойства гетерогенных сред//Физика элементарных частиц и атомного ядра.-2002.-№ 33.-С. 101-157.
4. Kolesik M., Katona G., Moloney J.V., Wright E.M. Physical Factors Limiting the Spectral Extent and Band Gap Dependence of Supercontinuum Generation//Phys. Rev. Lett.-2003.-Vol.91.-P. 043905.
5. Voznesenskiy S. S., Sergeev A. A., Galkina A. N., Kulchin Yu. N., Shchipunov Yu. A., Postnova I. V. Laser-induced photodynamic effects at silica nanocomposite based on cadmium sulphide quantum dots//OPTICS EXPRESS .-2014.-Vol.22.-PP. 2105-2110.
6. Link S., El-Sayed M.A. Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods//J. Phys. Chem. B.-1999.-Vol. 103.-PP. 8410-8426.
7. Ghosh S.K and Pal T. Interparticle Coupling Effect on the Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoparticles: From Theory to Applications//Chemical Reviews.-2007.-Vol.107.-PP. 4797-4862.
8. Кандидов В.П., Сметанина Е.О., Дормидонов А.Е., Компанец В.О., Чекалин С.В. Формирование конической эмиссии суперконтинуума при филаментации фемтосекундного лазерного излучения в плавленом кварце//ЖЭТФ.-2011.-№ 140.-С. 484-496.
9. Беспалов В.И., Таланов В.И. О нитевидной структуре пучков света в нелинейных жидкостях//Письма в ЖЭТФ.-1966.-Vol.3.-PP. 471-476.

Публикации

По теме диссертации, опубликовано 6 печатных работ, из них 3 статьи в журналах из перечня ВАК РФ [1-3] и 3 статьи, входящих в перечень SCOPUS [4-6], а также раздел в коллективной монографии [7]. Опубликованы тезисы докладов в трудах 15-и конференций.

Публикации по результатам работы, опубликованные в журналах из перечня ВАК

[1] Кульчин Ю. Н., Голик С. С., **Прощенко Д. Ю.**, Чехленок А. А., Постнова И. В., Майор А. Ю., Щипунов Ю. А. Определение энергетических порогов филаментации и спектральных характеристик суперконтинуума в нанокompозитных кремний органических средах на основе THEOS//Квантовая электроника-2014.-Vol.44.-С. 793–797.

[2] Кульчин Ю. Н., Голик С. С., **Прощенко Д. Ю.**, Чехленок А. А., Постнова И. В., Майор А. Ю., Щипунов Ю. А. Генерация суперконтинуума и филаментация лазерных УКИ в гибридных силикатных нанокompозитных материалах на основе полисахаридов и гиперразветвленных полиглицидолов//Квантовая электроника.- 2013. – Vol. 43. - С. 370-373.

[3] Кульчин Ю.Н., Витрик О.Б., Чехленок А.А., Жижченко А.Ю., **Прощенко Д.Ю.**, Мирочник А.Г., Жуох Л. Фоторегистрация множественной филаментации фемтосекундного лазерного излучения в полиметилметакрилате, допированном 2,2-дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборином// Квантовая электроника.- 2013.-Vol.43.-С. 1118–1121.

[4] **Proschenko D.**, Golik S., Chekhlenok A., Postnova I., Shchipunov Yu., Kulchin Yu. Nonlinear Optical Properties of Biosilicate Nanocomposite Materials//Advanced Materials Research.-2013.-Vol.677.-PP. 3-8.

[5] **Proschenko D.**, Mayor A., Bukin O., Golik S., Chehlenok A., Postnova I., Kulchin Yu. Interaction of the Femtosecond laser pulses with the new Silica Nanocomposites containing Au and CdS//Advanced materials research.-2014.-Vol. 834-836. - PP. 60-63.

[6] **Proschenko D.**, Mayor A., Bukin O., Golik S., Postnova I., Shchipunov Y., Kulchin Y. Determination of Nonlinear Refractive Index and Two-Photon Absorption Coefficients of New Nanocomposite Materials Based on Biosilicates Using Z-Scan Method//Advanced Materials Research.-2014.-Vol.1025.- PP. 776-781.

Раздел в коллективной монографии:

[7] Кульчин Ю. Н., Безвербный А. В., Голик С.С., **Прощенко Д.Ю.**, Чехленок А.А., Щипунов Ю.А., Постнова И.В. Нелинейно-оптические свойства биомиметических органо-неорганических материалов/Перспективные направления развития нанотехнологий в ДВО РАН, том 4.- Владивосток: ИАПУ ДВО РАН.-2011.- С. 27-39.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на 15-и конференциях, результаты опубликованы в трудах конференций:

1. Proshchenko D.Yu., Chekhlenok A.A., Bezverbny A.V., Golik S.S. Propagation of ultrashort pulses in new biosilica nanocomposite materials//Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials, Vladivostok, Russia- 2011, PP. 241-242.

2. Прощенко Д.Ю., Чехленок А.А., Безвербный А.В., Голик С.С. Исследование особенностей распространения ультракоротких лазерных импульсов в новых биосиликатных нанокompозитных материалах//Всероссийская конференция студентов, аспирантов и молодых ученых, Владивосток-2011, С.102-103.

3. Проценко Д.Ю., Чехленок А.А., Безвербный А.В. Исследование нелинейно-оптических свойств биологических нанокompозитных стеклянных морских губок// 58-я международная молодежная научно-техническая конференция “Молодежь наука инновации”, Владивосток.-2010, 24-25 ноября, С. 181-183.

4. Chekhlenok A.A., Proshchenko Yu., Bezverbny A.V., Golik S.S. Measurement of fast nonlinear optical properties of biomimetical materials// ASCO-NANOMAT, Vladivostok, Russia.-2011, PP. 235-236.

5. Проценко Д.Ю., Чехленок А.А., Голик С.С. Исследование генерации суперконтинуума в прозрачных биосиликатных нанокompозитных материалах// Всероссийская конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по физике, Владивосток.-2010, 12-14 мая, С. 138.

6. Проценко Д.Ю., Чехленок А.А., Нагорный И.Г. Использование метода Z-SCAN для измерения нелинейно-оптических биомиметических материалов// Всероссийская конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по физике, Владивосток.-2010, 12-14 мая, С. 148.

7. Проценко Д.Ю., Чехленок А.А., Голик С.С. Генерация спектров суперконтинуума в биосиликатных нанокompозитных материалах на основе природных полисахаридов//60-я международная молодежная научно-техническая конференция Молодежь, Наука, Инновации, Владивосток.- 2012.

8. Проценко Д.Ю., Чехленок А.А., Нагорный И.Г. Исследование брэгговского отражения в наноструктурированных волокнах биологического происхождения// ВНКСФ-15, Кемерово.-2009.- С. 394-395.

9. Proschenko D., Golik S., Chekhlenok A., Postnova I., Shchipunov Y., Bukin O. and Kulchin Yu. Measurement of Nonlinear Refractive Index and Two Photon Absorption Coefficient of Biosilicate Nanocomposite Materials by Z-scan method//ICONOLAT, Moscow.-2013, June 18–22.

10. Golik S., Chekhlenok A., Postnova I., Proschenko D., Shchipunov Yu., Bukin O. and Kulchin Yu. Supercontinuum generation in hybrid nanocomposite materials with the inclusion of Na-hyaluronate and measurement of nonlinear refractive index by Z-scan// 6-th International Symposium on Modern Problems of Laser Physics, Novosibirsk.- 2013, August 25-31, PP. 243-244.

11. Kulchin Yu.N., Bukin O.A., Golik S.S., Proschenko D.Yu., Chekhlenok A.A., Kolesnikov A.G., Postnova I.V., Shchipunov Yu. A. Investigation of peculiarity of interaction of the femtosecond laser radiation with new hybrid materials based on hyperbranched polyglycidol//Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials Vladivostok, Russia.-2013, 20 – 27 August.

12. Proschenko D., Mayor A., Bukin O., Golik S., Chehlenok A., Postnova I., Kulchin Yu. Interaction of the Femtosecond laser pulses with the new Silica Nanocomposites containing Au and CdS//International Conference on Materials and Products Manufacturing Technology, Changsha, China.-2013, September 25-26.

13. Kulchin Yu.N., Shchipunov Yu.A., Bezverbny A.V., Golik S.S., Nagorniy I.G., Proschenko D.Yu., Chechlenok A.A., Postnova I.V. Effective supercontinuum spectra generation in transparent biosilicate nanocomposites/ The International Conference on Coherent and Nonlinear Optics and Lasers, Applications, and Technologies, Kazan, Russia.-2010, August 23-27.

14. Kulchin Yu.N., Bukin O.A., Bezverbny A.V., Golik S.S., Nagorniy I.G., Proschenko D.Yu., Chechlenok A.A., Sokolova E.B. Spectral and spatial properties of supercontinuum generated in biosilicate nanocomposites//Asia-Pacific Conference on Fundamental Problems of Opto & Microelectronics, Vladivostok.-2009, September14-17.

15. Proschenko D., Mayor A., Bukin O., Golik S., Postnova I., Shchipunov Yu.A., Kulchin Yu. Determination of nonlinear refractive index and two-photon absorption coefficients of new nanocomposite materials based on biosilicates using Z-scan method//Advanced Material and Structural Mechanical Engineering Conference, Jeju Island, South-Korea.-2014, on August. 9th.

Проценко Дмитрий Юрьевич

НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БИОСИЛИКАТОВ И ПОЛИМЕРОВ

автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Подписано к печати: 10.08.2014
Формат 60 × 84/16.

Усл. печ. л. 1,0.
Тираж 100

Уч.- изд. л. 0,8.
Заказ № 55

Издано ИАПУ ДВО РАН. Владивосток, Радио, 5
Отпечатано участком оперативной печати ИАПУ ДВО РАН
Владивосток, Радио, 5