

Федеральное бюджетное государственное учреждение науки  
Институт автоматки и процессов управления  
Дальневосточного отделения Российской академии наук

На правах рукописи

Проценко Дмитрий Юрьевич

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

01.04.21 – лазерная физика

ДИССЕРТАЦИЯ  
на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук



Научный руководитель:  
Д.Т.Н.  
Майор Александр Юрьевич

Владивосток - 2015

## Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА I. СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВЫСОКОИНТЕНСИВНОГО ФЕМТОСЕКУНДНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ПРОЗРАЧНЫМИ СРЕДАМИ .....	
1.1 Способы повышения нелинейно-оптических характеристик материалов для различных задач фотоники .....	18
1.1.1 Повышение нелинейно-оптических характеристик материалов за счет внедрения металлических наночастиц .....	18
1.1.2 Особенности внедрения в оптические материалы квантовых точек.....	20
1.2 Концепция новой перспективной нелинейной среды на основе ортосиликата ТНЕОS, модифицированной путем внедрения различных добавок.....	21
ГЛАВА II. ИССЛЕДУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ.....	24
2.1. Нанокompозитные материалы с включением биомакромолекул различных типов полисахаридов .....	26
2.2. Материалы на основе макромолекул гиперразветвленных полиглицидолов с включением наночастиц золота.....	27
2.3. Материалы с включением квантовых точек сульфида кадмия.....	30
2.4. Образцы на основе полиметилметакрилата с добавлением соединений β- дикетонатов дифторида бора (2,2-Дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2- диоксаборином).....	32
ГЛАВА III. ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФЕМТОСЕКУНДНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ИССЛЕДУЕМЫМИ НАНОКОМПОЗИТНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ.....	
3.1. Фемтосекундный комплекс.....	37

3.2. Селекция исследуемых материалов на основании критерия оптической стабильности к падающему высокоинтенсивному лазерному излучению.....	41
3.3. Оценки энергетических пороговых значений филаментации.....	43
3.4. Исследование спектральных характеристик.....	55
3.5. Эффективность преобразования падающего фемтосекундного излучения на длине волны 800 нм в спектр суперконтинуума в диапазоне 400-700 нм.....	70
3.6. Исследование пространственных параметров суперконтинуума.....	73
3.7 Особенности взаимодействия УКИ с полиметилметакрилатом, допированным соединениями $\beta$ -дикетонатов дифторида бора .....	79
3.8 ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ III.....	82
ГЛАВА IV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ИССЛЕДУЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	83
4.1 Экспериментальный комплекс для определения коэффициентов нелинейного показателя преломления и двухфотонного поглощения материалов.....	84
4.2. Определение нелинейно-оптических коэффициентов исследуемых материалов .....	92
4.3 Полученные нелинейно-оптические характеристики исследуемых материалов .....	97
4.4 ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ IV.....	105
Основные результаты .....	106
Список литературы .....	108

## ВВЕДЕНИЕ

Изучение взаимодействия лазерного излучения с различными средами открыло явление филаментации и сопровождающей генерации широкополосного излучения суперконтинуума (СК). Уникальные свойства данных феноменов нашли широкое применение в различных научных и практических сферах. При этом наиболее простая возможность реализации филаментации и суперконтинуума наблюдается в случае прозрачных сплошных конденсированных сред, которые обладают рядом преимуществ по сравнению с другими источниками широкополосного излучения. Для создания генераторов белого света необходимы материалы, отвечающие целому ряду определенных критериев, и в которых относительно просто реализуется возможность допирования различными компонентами для повышения нелинейно-оптических характеристик и управления параметрами излучения суперконтинуума. Поэтому поиск новых перспективных материалов и исследование их оптических и нелинейно-оптических характеристик является актуальной задачей.

**Целью диссертационной 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 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.

#### **Методы исследования.**

Для реализации поставленных задач был собран ряд экспериментальных установок на базе фемтосекундного лазерного комплекса, состоящего из осциллятора Tsunami и регенеративного усилителя Spitfire 40F-1k-5W (Spectra Physics). Для автоматизации процесса проведения исследований и обработки полученных данных были использованы методы объектно-ориентированного программирования, методы математической статистики и вычислительной математики.

#### **Научная новизна результатов**

1. Экспериментально исследованы нелинейно-оптические характеристики новых биосиликатных нанокompозитных материалов на основе прекурсора THEOS
2. Экспериментально определены энергетические пороги филаментации исследуемых новых материалов и эффективности преобразования в спектр суперконтинуума в диапазоне 430-700 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 эффективности 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  $\sim 450$  ГВт/см<sup>2</sup>, для образца с КТ CdS  $\sim 530$  ГВт/см<sup>2</sup>;

4. Допирование полиметилметакрилата соединениями  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора приводит к безыонизационной филаментации при облучении материала лазерными импульсами 800 нм с интенсивностью в диапазоне от 0.2 до 70 ГВт/см<sup>2</sup>.

### **Практическая значимость результатов**

Были исследованы новые монолитные нанокompозитные материалы на основе полностью водорастворимого прекурсора тетракис (2-гидроксиэтил) (THEOS), а также материалы на основе полиметилметакрилата с добавлением соединений  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора (2,2-Дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборином), являющиеся перспективными 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 200-1100 нм и экспериментальные установки для исследования процессов филаментации и суперконтинуума оптических прозрачных материалов.

### **Апробация работы**

Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих отечественных и международных конференциях:

- 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.
- 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 по физике, Владивосток.-2011, С. 102-103.
- Прощенко 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.
- Chekhlenok A.A., Proshchenko Yu., Bezverbny A.V., Golik S.S. Measurement of fast nonlinear optical properties of biomimetical materials//Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials, Vladivostok, Russia.-2011, P.. 235-236.
- Прощенко 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.
- Прощенко 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.
- Прощенко 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.

- Прощенко Д.Ю., Чехленок А.А., Нагорный И.Г. Исследование брэгговского отражения в наноструктурированных волокнах биологического происхождения// 15-я всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых Кемерово.-2009.- С. 394-395.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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 supercon-tinuum 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.

- 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 and Microelectronics, Vladivostok.-2009, September,14-17.
- 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.

**Публикация результатов работы.** По материалам диссертации, опубликовано 6 печатных работ, из них 3 статьи в журналах из перечня ВАК РФ и три статьи, входящие в перечень SCOPUS, а также раздел в коллективной монографии.

**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 статей 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**

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

**Во второй главе** рассмотрены общие технологические особенности синтеза исследуемых образцов.

**В третьей главе** дано описание экспериментальных установок, рассмотрены энергетические пороги филаментации, представлены исследования спектральных характеристик излучения суперконтинуума, а также исследована эффективность преобразования исходного излучения лазера 800 нм с длительностью импульса 45 фс в спектр СК в области 420-700 нм.

**Четвертая глава** посвящена рассмотрению экспериментального комплекса на основе метода Z-scan и определению нелинейно-оптических характеристик исследуемых материалов.

## **ГЛАВА I. СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВЫСОКОИНТЕНСИВНОГО ФЕМТОСЕКУНДНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ПРОЗРАЧНЫМИ СРЕДАМИ**

Уникальные свойства ультракоротких лазерных импульсов (УКИ) обуславливают их широчайший спектр применения во всевозможных научных и прикладных задачах [1-12]. В свою очередь особое внимание исследователей привлекает изучение особенностей распространения и взаимодействия импульсов фемтосекундной длительности с газами и прозрачными конденсированными средами благодаря возможности достижения существенно более высоких значений интенсивностей без оптического пробоя материала по сравнению с импульсами пико и наносекундной длительности. При этом на первый план в случае с центральносимметричными средами выходят нелинейно-оптические процессы, обусловленные Керровской нелинейностью, и исключается ряд инерционных оптических явлений. В результате нелинейно-оптического взаимодействия высокоинтенсивных УКИ с прозрачной средой в ходе проявления конкурирующих процессов самофокусировки и образования лазерной плазмы является распад исходного импульса вследствие неустойчивости Беспалова-Таланова и формирование светящихся тонких длинных нитей с высокой энергетической локализацией, называемыми филаментами [13-19]. Явление филаментации впервые было зарегистрировано в 1965 году при фокусировке лазерных импульсов наносекундной длительности мощностью порядка 20 МВт в кювету с жидкостями на органической основе [20]. Уникальные свойства данного явления находят широкое практическое применение. Благодаря наличию высокой плотности мощности в канале филамента на практике широко используют данное явление в целях микромодификации различных материалов [21,22]. Так были получены гексагональные массивы связанных элементов [23], фокусирующие транспаранты [24], волноводные ответвители [25-27] и дифракционные решетки [28].

Существенный интерес представляет возможность заданного изменения показателя преломления в ходе процесса филаментации в кварце и других конденсированных средах. Так возможно создание волноводных структур [29], запоминающих оптических устройств высокой плотности [30], формирование упорядоченных массивов для создания просветленных дифракционных решеток [31].

Высокая интенсивность в канале филаментов применима для определения компонентного состава материала по методу лазерно-индуцированной эмиссионной спектроскопии (LIBS), а способность достигать требуемых мощностей на больших расстояниях позволяет использовать данный метод для зондирования удаленных объектов по спектрам люминесценции индуцированной плазмы [32-35].

Также в перспективе возможна реализация нетривиального практического применения эффекта филаментации. В частности использование проводящих плазменных каналов филаментов для создания управляемого электрического разряда, что позволит производить контроль над грозовыми разрядами молний [36,37].

Иным весьма перспективным возможным применением филаментации является использование плазменного канала филамента в качестве виртуальной излучающей антенны [38]. Данная плазменная нить может рассматриваться в качестве линии для направленной передачи электромагнитного излучения в широком диапазоне длин волн.

В ходе пространственно-временной локализации энергии процесса филаментации наблюдается существенное спектральное уширение исходного лазерного импульса. Данный феномен впервые был выявлен Альфано и Шапиро в 1970 году, наблюдавших данный процесс в ходе распространения лазерного импульса пикосекундной длительности в объеме боросиликатного стекла [39]. Это в свою очередь предопределило последующие бурные исследования в изучении данного феномена. В результате явление спектрального сверхуширения, названное в

последствии эффектом генерации суперконтинуума, удалось наблюдать в различных газах, жидкостях, твердых телах, обладающих, так и не обладающих молекулярным центром симметрии [40,41], а также при распространении лазерного импульса в волноводном режиме [42]. В ходе взаимодействия высокоинтенсивного излучения с веществом происходит существенная трансформация пространственных и временных характеристик электромагнитного поля, что является следствием проявления различных нелинейных процессов. В результате возникает явление сверхширения частотного спектра импульса и, в некоторых случаях, формирование концентрических колец, называемое конической эмиссией суперконтинуума. Согласно [43] данный процесс обуславливается интерференцией излучения от различных протяженных когерентных источников, образующихся при многократной рефокусировке импульса в среде с сильной материальной дисперсией.

Результирующее излучение обладает целым рядом уникальных свойств [13-16]. Генерируемые частотные спектры суперконтинуума являются непрерывными, без ярко выраженных спектральных линий, и способны перекрывать одну или более октаву в видимой или инфракрасной области. В некоторых случаях спектральное уширение может достигать более 3 октав [44]. Составляющие спектральные компоненты излучения проявляют высокую степень пространственной и временной когерентности, причем они являются фазокогерентными относительно начального лазерного импульса [45,46].

Создание фотонно-кристаллических волокон [47] с возможностью выбора значения длины волны нулевой дисперсии на этапе изготовления волноводов и последующая демонстрация высокоэффективной генерации спектров суперконтинуума при значительно меньших порогах генерации в работе [48] породило новую волну повышенного интереса к данному явлению. Фотография электронного микроскопа поперечной структуры фотонно-кристаллического волокна представлена на рисунке 1б [47].

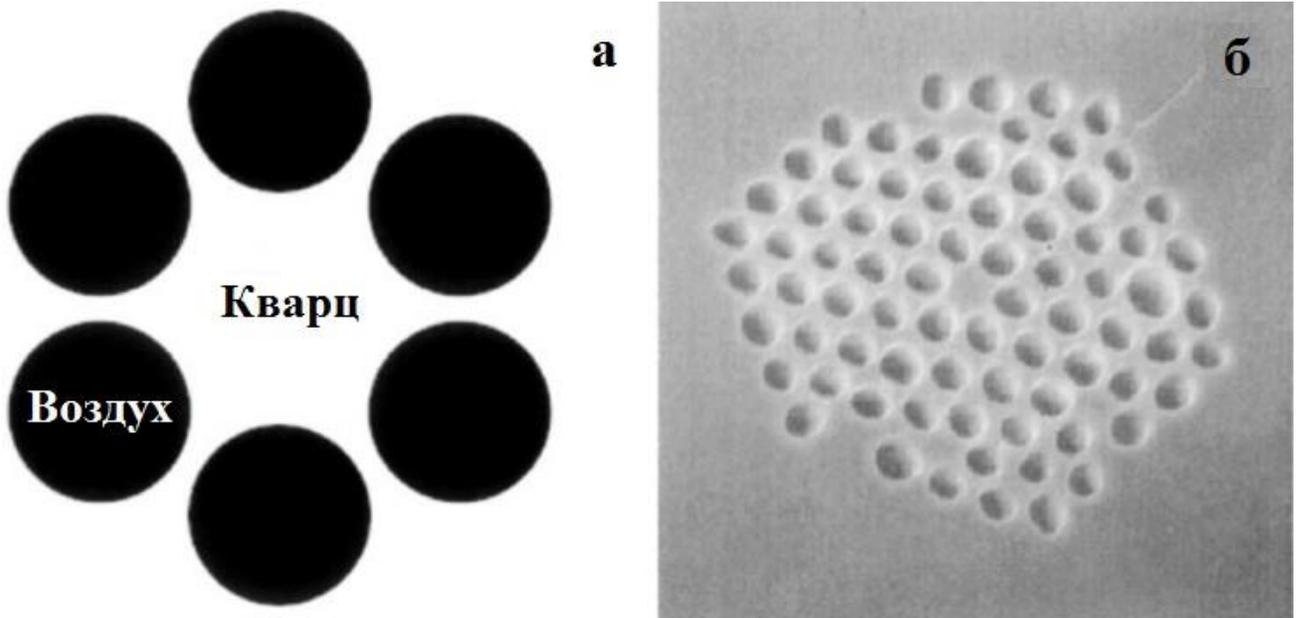


Рис.1. а) Схематическое представление микроструктурированного волокна, состоящего из кварцевой сердцевины, окруженной кольцевыми воздушными полостями; б) Фотография сканирующего электронного микроскопа микроструктурированного волокна в поперечном разрезе

Развитие исследований в области генерации спектров суперконтинуума привело к широкому применению данного эффекта в различных практических областях.

Новейшие системы оптической метрологии, основанные на использовании широких континуальных частотных гребенок, используют эффект суперконтинуума, генерируемый в микроструктурированных волокнах [49,50]. Данная техника применяется для измерений фундаментальных физических величин и создания современных схем оптических часов.

В телекоммуникационных системах на основе технологии спектрального уплотнения (WDM) была продемонстрирована возможность создания информационных каналов связи более 1000 штук в оптическом кабеле с пропускной способностью порядка 2,67 Гбит/с каждый [51].

Данный феномен нашел свое применение в области атмосферного мониторинга и зондирования в результате ряда существенных преимуществ по сравнению с традиционными методами. Способность ультракоротких лазерных импульсов распространяться на большие расстояния с последующим зажиганием филаментов и возникновением спектров суперконтинуума позволяет выделить в принимаемом сигнале огромный объем информации о трехмерной концентрации газов и твердых частиц [52]. Так же имеется возможность идентифицировать аэрозоли биологического происхождения и диагностировать опасные органические вещества без непосредственной перестройки длины лазерного излучения [53].

Использование источников излучения с уникальными свойствами, присущими излучению спектров суперконтинуума, является основой для прецизионных методов диагностики, в частности для оптической когерентной томографии. [54].

В работе [55] впервые непосредственно на основе использования эффекта генерации суперконтинуума был осуществлен захват и последующая манипуляция взвешенных в воде полимерных сферических микрообъектов. В отличие от классического подхода создания оптического пинцета с использованием монохроматического лазерного излучения в случае с суперконтинуумом возможна реализация дополнительной степени свободы - длины волны. Благодаря возможности пространственного перераспределения различных спектральных компонент с помощью дифракционно-дисперсионных оптических элементов удается создать монохроматические оптические ловушки, что обеспечивает дополнительную универсальность данного метода. На основе широкополосного оптического пинцета удается осуществить оптическую рассеивающую спектроскопию одиночного удерживаемого микрообъекта в широком диапазоне длин волн.

Помимо исследования и использования на практике “классических свойств” излучения суперконтинуума, существенный интерес представляет детальное изучение его шумовых характеристик. Данное обстоятельство связано с

возможностью применения флуктуаций интенсивности и фазы сгенерированного широкополосного излучения в качестве генераторов случайных чисел [56], что является весьма востребованным для информационной теории, криптографии, имитационного моделирования по методу Монте-Карло. Преимуществом данного подхода является возможность генерации случайных чисел с высокой частотой повторения. В то же время в отличие от оптических генераторов случайных чисел на основе полупроводниковых лазеров и суперлюминесцентных диодов [57-60], работающих в ограниченном частотном диапазоне, в случае суперконтинуума имеется возможность в произвольном выборе требуемой длины волны из заданного широкополосного спектра излучения.

Исследование взаимосвязи механизма возникновения шумов в сгенерированном излучении суперконтинуума с определенными физическими моделями, в частности с проблемой зарождения океанических блуждающих волн, является весьма перспективным направлением [61]. Так специалистами из Калифорнийского университета Лос-Анджелеса была установлена возможность зарождения оптических “блуждающих волн” [62] в процессе пороговой генерации суперконтинуума в виде редких статистических солитонов, связанных со смещением в длинноволновую область спектра и существенным увеличением интенсивности. Т.к. эксперимент численного моделирования данного процесса реализовывался в режиме, при котором ключевую роль играла модуляционная неустойчивость, то можно провести соответствующую аналогию с гидродинамикой зарождения океанических блуждающих волн, возникновение которых рассматривается с аналогичных позиций неустойчивости Бенджамина-Фейра [63,64]. Последующее изучение случайных процессов суперконтинуума, возможно, позволит по-новому интерпретировать физику блуждающих океанических волн, а также даст возможность прогнозировать их появления [65].

Несмотря на то, что преимущественно в качестве генераторов спектров суперконтинуумов используются оптические волокна, разрабатываемые в последние годы несколькими компаниями подобные генераторы не обеспечивают возможность управления параметрами генерируемого излучения, что востребовано в целом ряде применений и, прежде всего, в научных исследованиях с использованием суперконтинуума [66]. 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 [67]. Это позволяет в случае однородных прозрачных сред генерировать излучение спектров суперконтинуума со сложной пространственной конфигурацией [68]. Так, в работе [67] впервые была продемонстрирована возможность генерации СК-спектров в образце  $\text{CaF}_2$  под воздействием лазерного излучения фемтосекундной длительности, обладающего винтовым вращением волнового фронта. В результате возникающие винтовые дислокации с различными частотами могут представлять интерес в таких областях, как интерферометрия [69], формирование изображений [70], а также в области микроскопии и литографии [71].

Данные обстоятельства обуславливают необходимость создания новых материалов для генерации спектров суперконтинуума с необходимыми параметрами. При этом новые синтезированные нелинейные среды должны отвечать целому ряду определенных критериев, таких как наличие больших значений нелинейно-оптических восприимчивостей и быстрого нелинейного отклика на внешнее электромагнитное поле, проявление оптической стабильности к распространяющимся высокоинтенсивным лазерным импульсам и наличие малых оптических потерь. Помимо физических характеристик немаловажными факторами

являются стоимость производства, степень простоты изготовления, надежность в использовании, а также возможность интеграции в различные оптические устройства. Все приведенные критерии необходимо учитывать на этапах разработки и исследования новых образцов.

## **1.1 Способы повышения нелинейно-оптических характеристик материалов для различных задач фотоники**

В настоящее время чтобы повысить эффективность современных нелинейно-оптических устройств используются материалы на основе ниобатов [72], ортосиликатов, допированных различными редкоземельными элементами [73], а также нецентральносимметричные кристаллы с многофункциональными свойствами [74], которые обладают быстрым и большим по величине откликом на внешнее поле за счет сильных нелинейно-оптических взаимодействий. Иным перспективным направлением является биомиметическое моделирование иммобилизации органического материала в силикатной матрице основы. Существенным преимуществом данного подхода создания оптических материалов является низкая себестоимость синтеза, в отличие от специализированных неорганических соединений. Для создания новых композитных материалов в настоящее время широко используются различные биополимеры, в частности белки и различные типы полисахаридов, широко применяющиеся в пищевой и фармацевтической промышленности [75].

### **1.1.1 Повышение нелинейно-оптических характеристик материалов за счет внедрения металлических наночастиц**

Весьма перспективным направлением создания новых материалов для задач нелинейной оптики является использование гибридных материалов с внедрением наночастиц различных металлов. За последние годы особенности взаимодействия

лазерного излучения с подобными средами являются предметом всесторонних исследований как с позиции фундаментальной науки, так и с позиции прикладного значения [76]. Оптические свойства благородных металлов в основном определяются когерентными колебаниями электронов зоны проводимости-плазмонами [77,78]. Взаимодействие лазерного излучения с материалами, содержащими металлические наночастицы, преимущественно осуществляется на локализованных поверхностных плазмонных резонансах [79], которые способствуют существенному локальному усилению электромагнитного поля [80]. Металлические наноструктуры находят широкое применение в прикладных задачах, что позволяет говорить о высоком потенциале подобных материалов. В частности, они существенно повышают уровень сигнала и разрешающую способность в спектроскопии комбинационного рассеяния, что позволяет регистрировать отдельные молекулярные соединения [81]. Одним из способов усиления молекулярной флуорисценции является внедрение наночастиц металлов [82], что в перспективе позволит создавать новые поколения светоизлучающих устройств и новые формы флуоресцентной микроскопии. Также существует возможность генерации высоких гармоник фемтосекундными лазерными импульсами с энергией порядка нескольких нДж без непосредственного использования усилителей [83]. Структурированные пленки, содержащие локализованные металлические плазмоны, позволяют осуществлять коммутацию оптических сигналов с наносекундным разрешением [84,85]. Весьма существенной особенностью металлических наночастиц является наличие высоких значений коэффициентов нелинейных восприимчивостей. Так в случае водных коллоидов с наночастицами серебра для нерезонансных плазмонных частот нелинейный показатель преломления может более чем на 6 порядков превышать аналогичное значение для плавленого кварца [86]. Как результат можно ожидать существенного прироста нелинейных коэффициентов при внедрении наночастиц в структуру других материалов. С

помощью металлических наночастиц возможен синтез новых сред, обладающих отрицательными значениями нелинейных показателей преломления [87,88], что является необходимым условием создания суперлинз. Другим важным аспектом применения подобных структур является способность низкопороговой генерации суперконтинуума [89], сопровождаемое процессом филаментации в исследуемой среде.

### **1.1.2 Особенности внедрения в оптические материалы квантовых точек**

Существенный интерес представляют материалы с включением квантовых точек (КТ), представляющих собой нанокристаллы проводников и полупроводников. Они существуют, когда радиус Бора для экситона становится больше размеров наночастицы по всем трем измерениям. При этом возникают пространственные ограничения для его перемещений, что в свою очередь приводит к квантовым ограничениям и вытекающим из этого квантовым эффектам, включая поверхностный плазмонный резонанс и люминесценцию [90-92]. КТ обладают уникальными оптическими свойствами, к числу которых относится очень узкий и симметричный эмиссионный пик, возможность варьирования длины волны излучения простым изменением размеров нанокристаллов, высокий квантовый выход, значительно лучшие фото и химическая стабильность в сравнении с органическими красителями. Данные обстоятельства привлекли к ним повышенное внимание с самого начала и определяют их широкое использование в самых различных областях, включая люминесцентные материалы, (био)сенсорику и медицинскую диагностику, фотокатализ, конверсию солнечной энергии, оптоэлектронику и электронику [93-98].

## **1.2 Концепция новой перспективной нелинейной среды на основе ортосиликата THEOS, модифицированной путем внедрения различных добавок**

Из всего вышесказанного видна необходимость поиска новых сред для различных задач нелинейной оптики, а также актуальность исследования их нелинейно-оптических характеристик. В данной работе представлены результаты исследований нелинейно-оптических свойств новых прозрачных монолитных нанокompозитных материалов на основе полностью водорастворимого прекурсора тетраакис (2-гидроксиэтил) ортосиликата (THEOS) с добавлением различных природных полисахаридов и макромолекул гиперразветвленных полиглицидолов (НВР) с возможностью внедрения наночастиц золота. Также исследовались материалы, имеющие в своем составе квантовые точки сульфида кадмия (CdS). Образцы получены с помощью нового биомиметического подхода путем направленного синтеза нанокompозитных материалов на самоорганизующихся матрицах из белков и полисахаридов с регулируемой структурой, свойствами и функциональностью. Для формирования нанокompозитов был применен модифицированный метод золь-гель химии, подобный синтезу биоминералов. Формирование неорганических соединений в живых организмах происходит в результате их осаждения (биоминерализации) на биомacroмолекулах, которые выступают в роли темплатов. Методами золь-гель химии они получаютс включением биополимеров в сетчатую структуру из неорганических частиц золя на стадии золь-гель перехода. Поскольку включение биомacroмолекул происходит чисто механически, они не оказывают заметного влияния на процессы и на структуру формируемых материалов. Предлагаемый подход к синтезу силикатов основан на применении нового прекурсора (тетраакис (2-гидроксиэтил) ортосиликат, THEOS), впервые синтезированного индийскими исследователями в 1967 г. замещением этанольных групп на этиленгликолевые, предложенного для замены

TEOS. При подборе прекурсора был использован именно THEOS по той причине, что вместо спирта он содержит этиленгликоль, который хорошо совместим с биообъектами. Первые эксперименты, проведенные с полисахаридами - йота-, каппа- и лямбда-каррагинанами и с другими типами полисахаридов – показали, что THEOS не вызывал их осаждения или фазового расслоения в ходе формирования гибридного нанокompозитного материала в отличие от стандартного TEOS, где все отмеченное имело место. Полученные данные указывают на то, что THEOS позволяет синтезировать гибридные материалы принципиально иным образом, отличным от того, который применяется в настоящее время. Он сам, а также продукты его гидролиза осаждаются на биомакромолекулах, что позволило добиться их минерализации. По своей сути это близко к процессам формирования неорганических соединений в живой клетке. Подход характеризуется универсальностью. С его помощью можно провести минерализацию любых биополимеров и в самых разных условиях - в широком диапазоне pH и ионной силы растворов, а также при низких температурах.

Механизмы биоминерализации вызывают огромный интерес, в частности, потому, что биосиликаты отличаются повышенной механической прочностью и твердостью (различие достигает 4 порядков) в сравнении с аналогичными материалами геологического или промышленного происхождения. Исследования биосиликатов, проводимые в ряде ведущих зарубежных коллективов, выявили ряд структурных особенностей, которые указывают на природу столь уникальных свойств. Нанокompозиты природного происхождения имеют каркас, сформированный биополимерами, и силикат располагается вдоль него в виде кластеров. Поэтому механические нагрузки приводят к деформации биополимерной основы, которая является эластичной и механически прочной в сравнении с неорганическими материалами. Кроме того, наличие биополимерной основы

приводит к появлению уникальных нелинейно-оптических свойств, в частности, генерации излучения суперконтинуума.

В связи с вышесказанным был поставлен вопрос о возможности использования данных материалов в различных приложениях нелинейной оптики, в частности, в качестве оптически стойких и дешевых сред для генерации широкополосного излучения суперконтинуума, в которых относительно просто реализуется возможность управления параметрами генерируемого излучения путем вариации типа добавки и ее концентрации на этапе синтеза.

## ГЛАВА II. ИССЛЕДУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Одним из широко распространенных и хорошо изученных методов синтеза новых сред является метод золь-гель процесса, который позволяет получать материалы с хорошими механико-оптическими свойствами [99]. В настоящее время данный метод позволяет создавать образцы, нанокompозитная структура которых дает возможность исследователям разрабатывать и легко получать материалы, являющиеся перспективными для создания широкого спектра различных типов материалов для задач фотоники, в частности для формирования объёмных микроструктур, создания генераторов белого света, оптических коммутаторов.

Материалы на основе ортосиликатов, являющиеся предметом исследования в данной работе, были созданы при помощи нового одностадийного метода золь-гель синтеза, в котором отсутствовала фаза формирования раствора золя, имеющая место в традиционном многоэтапном процессе [100-104]. В общем виде данный метод основан на повышенной склонности ортокремниевой кислоты ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ), находящейся в водном растворе, к реакциям конденсации [102,105]. В результате протекания реакции  $(\text{OH})_3\text{Si}-\text{OH} + \text{HO}-\text{Si}(\text{OH})_3 \rightarrow (\text{OH})_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}$  образуется силоксановая связь  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ , в которой два атома кремния связаны через кислородный мостик. Три оставшиеся силанольные группы  $\text{Si}-\text{OH}$  могут также вовлекаться в реакции конденсации, что приводит к полимеризации  $\text{Si}(\text{OH})_4$  и формированию поликремниевых кислот. При их высушивании и удалении воды получается силикат  $\text{SiO}_2$ .

Непосредственные процессы, протекающие в ходе химических реакций при объединении всех компонент золь-гель процесса, можно разделить на три основных этапа [103]:

1. Частичный гидролиз алкоксида после смешивания с водой, приводящий к образованию одной или нескольких силанольных групп в гидролизующейся молекуле;
2. Поликонденсация с участием образовавшихся Si-OH групп, приводящая к формированию олигомерных продуктов в виде наночастиц золя;
3. Сшивка наночастиц золя, сопровождающаяся переходом в состояние геля – золь-гель переход.

Данный метод обладает рядом преимуществ по сравнению с классическим подходом синтеза по золь-гель технологии. В частности, он позволяет управлять осаждением силиката на биомакромолекулах, тем самым формировать требуемую структуру нанокompозитных материалов. Важно подчеркнуть, что в золь-гель процессе с использованием TNEOS нанокompозитные материалы синтезируются при низких температурах, не превышающих 70 °C. Биосовместимость данного Si-прекурсора исключает эффект денатурации биополимеров, т. е. макромолекулы полисахаридов, белков и ДНК не разлагаются на отдельные составляющие. Небольшие концентрации органических макромолекул в получаемых материалах играют роль морфообразующего матрикса в виде сложного пересечения фибрилл, пронизывающих весь материал. Остальной объем материала заполнен силикатными частицами сферической формы, осажденными на органический матрикс. При этом небольшие концентрации органических макромолекул играют роль скелета, что в итоге может привести к существенному изменению структуры гибридного материала, а следовательно, непосредственно влияет на нелинейно-оптические свойства среды. Это дало основание предполагать, что данные материалы могут обладать хорошими нелинейно-оптическими характеристиками при определенных соотношениях концентраций компонентных составляющих и являются перспективными средами для различных прикладных задач нелинейной оптики.

## 2.1. Нанокompозитные материалы с включением биомакромолекул различных типов полисахаридов

Материалы с добавлением природных полисахаридов были синтезированы на основе кремнийсодержащего прекурсора тетраакис (2-гидроксиэтил ортосиликата) (THEOS) с помощью вышеупомянутого нового одностадийного метода синтеза биомиметических гибридных нанокompозитных структур [100-104]. Структурная формула прекурсора представлена на рисунке 2.

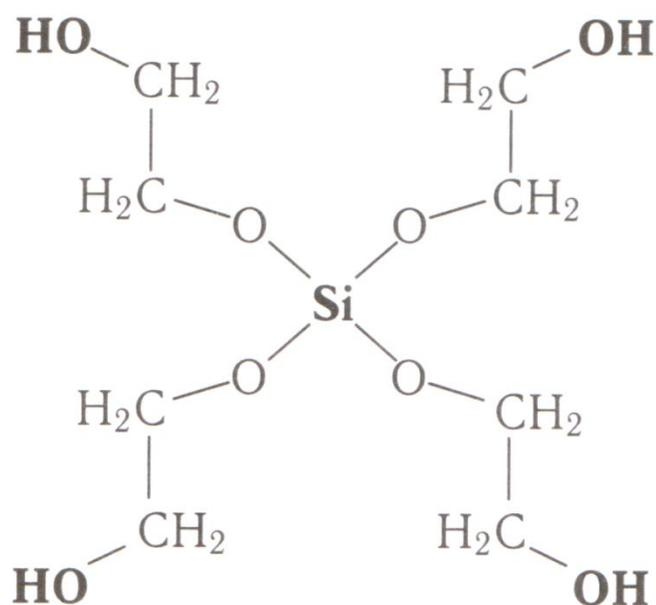


Рис.2. Структурная формула прекурсора силиката тетраакис (2-гидроксиэтил ортосиликат) THEOS

Основной морфологической особенностью синтезированных таким способом нанокompозитных материалов является их сетчатая структура, составленная из сшитых фибрилл. При этом в данном случае наблюдается не механическое включение биомакромолекул в неорганическую матрицу, как в случае традиционного золь-гель метода, а происходит минерализация биополимера. Структура неорганической составляющей получаемого материала определяется органическим матриксом - полисахаридом, аналогично формированию

неорганических соединений в живых организмах, происходящему в результате их осаждения (биоминерализации) на биомакромолекулах, выступающих в роли темплатов. Это свидетельствует о биомиметическом характере синтеза полисахарид-силикатных нанокомпозитов.

На рисунке 3 представлены изображение синтезированного образца с полисахаридом гиалуроната Na и SEM-фотографии синтезированного прозрачного нанокомпозита, образованного 10 масс.% прекурсора в растворе с гиалуронатом натрия с концентрацией 0,5 % и в растворе с концентрацией ксантана 0,5 % (по весу).

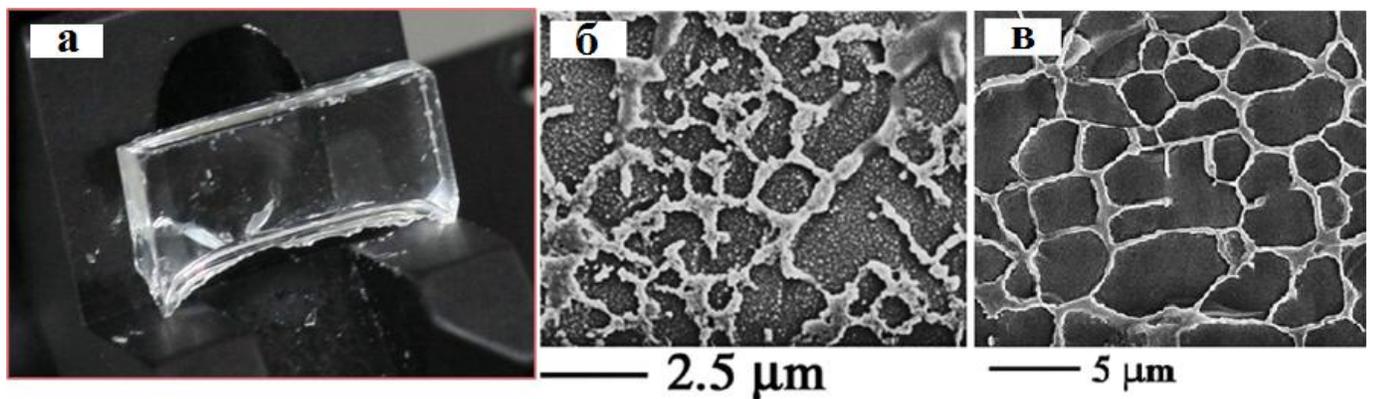


Рис.3. Пример исследуемого образца и SEM-фотографии синтезированного гибридного нанокомпозита, образованного 10 % (по весу) прекурсора: б) в растворе с гиалуронатом Na с концентрацией 0.5 %, в) в растворе с концентрацией ксантана 0.5 % (по весу).

## **2.2. Материалы на основе макромолекул гиперразветвленных полиглицидолов с включением наночастиц золота**

Другим типом исследуемых материалов являлись образцы на основе макромолекул НВР (hyperbranched polyglycidol) [106]. Структурная особенность данных гидроксилсодержащих полимеров представлена на рисунке 4 НВР молекулы формируются в древовидные макромолекулы со случайной разветвленной конфигурацией. Согласно SEM-фотографиям данные молекулы имеют сферическо-

эллиптическую форму с плотно распределенной структурой. Молекулы НВР обладают алифатической полиэфирной основой, содержащей

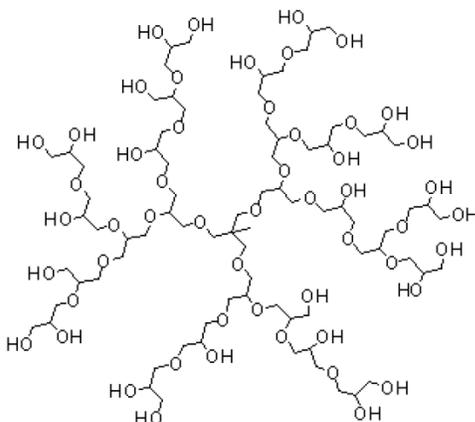


Рис.4. Структурная формула НВР молекул

множество окончных гидроксильных групп. Это позволило, как и в случае с природными полисахаридами, применять процедуру биомиметической минерализации с помощью силикатного прекурсора, tetrakis (2-hydroxyethyl) orthosilicate (THEOS). Преимуществом данного метода является прекрасная совместимость используемого прекурсора с биополимерами и макромолекулами НВР.

В свою очередь были получены образцы на основе макромолекул НВР с внедрением наночастиц золота. Они были получены путем добавления тетрахлорозолотой кислоты  $\text{HAuCl}_4$  в раствор НВР, в результате чего после восстановления в кислой среде происходит формирование наночастиц золота. Это является возможным благодаря наличию алифатической полимерной основы, содержащей многочисленные гидроксильные группы. Согласно SEM-фотографиям данные молекулы имеют сферическо-эллиптическую форму с плотно распределенной структурой.

Следующий этап при создании материалов на основе молекул гиперразветвленных полиглицидолов состоял в их минерализации. Для этого в уже сформированный раствор на основе молекул НВР и Au-наночастиц добавлялось

определенное количество прекурсора tetrakis(2-hydroxyethyl) orthosilicate (THEOS). Данный прекурсор, как и в случае с природными полисахаридами, является наиболее приемлемым благодаря своей полной совместимости с используемой основой. В конечном итоге процесс завершался гелеобразованием данного раствора и формированием НВР макромолекул в структуре минерализованного материала. Основные этапы синтеза образцов на основе НВР макромолекул и Au-наночастиц представлены на рисунке 5.

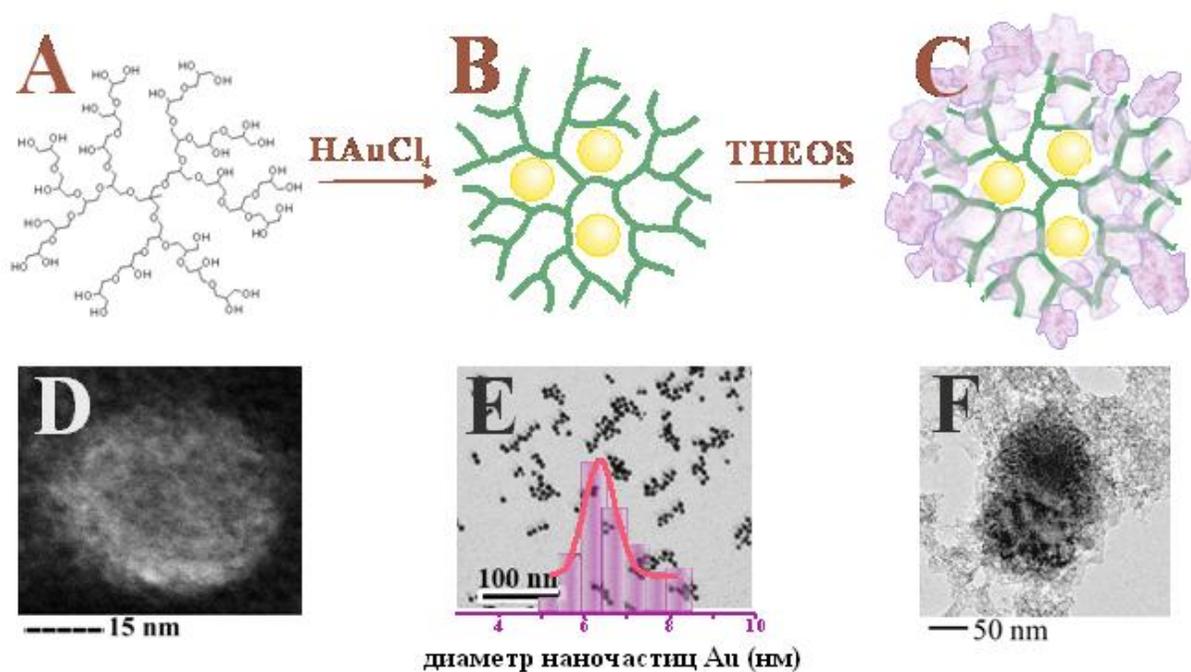


Рис.5. Схематическая иллюстрация основных этапов синтеза нанокompозитов на основе макромолекул НВР с восстановленными Au-наночастицами:

- A - структурная формула НВР молекул;
- B, C- схематическое изображение молекулы НВР с наночастицами золота;
- D- ТЕМ-фотография Au-наночастиц;
- E- диаграмма распределения Au-наночастиц по размерам;
- F- ТЕМ-фотография минерализованной макромолекулы НВР;

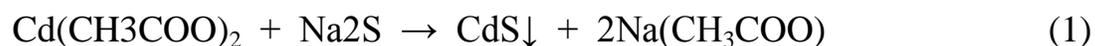
### 2.3. Материалы с включением квантовых точек сульфида кадмия

Последним типом исследуемых образцов на основе ортосиликата THEOS являлись образцы с включением квантовых точек сульфида кадмия, синтезированных в присутствии меркаптоянтарной кислоты (МЯК), в силикатную матрицу, формируемую с помощью прекурсора с остатками этиленгликоля. Синтез квантовых точек проводился с помощью модифицированного метода, предложенного в работе [107]. Для его реализации были приготовлены 3 исходных раствора: МЯК, ацетат кадмия и сульфид натрия. Изначально проводилось интенсивное смешивание растворов ацетата кадмия и МЯК на магнитной мешалке. Через 5 – 10 минут рН реакционной смеси доводили до значения, равного 10, путем добавления NaOH. Полученный раствор быстро приливали к раствору сульфида натрия и оставляли перемешиваться до следующего дня. Наличие квантовых точек выявлялось путем освещения люминесцентной лампой, в результате чего наблюдалось свечение люминесценции КТ. Изменение мольных соотношений и концентраций входящих компонентов смеси приводило к изменению окрашивания раствора, что свидетельствовало о формировании наночастиц разного диаметра.

КТ из реакционной смеси выделяли осаждением, добавляя избыток 96%-го этилового спирта. Осадок отделяли центрифугированием.

Для включения КТ в силикатную матрицу брали как реакционные смеси, так и выделенные КТ, диспергированные в деионизированной воде в концентрации 0,3 мас. %. В них вводили THEOS, интенсивно перемешивали в течение нескольких минут для получения гомогенных смесей и заливали в спектрофотометрические кюветы для проведения оптических измерений.

Непосредственное формирование КТ происходило в результате обменной реакции:



Она протекала сразу же после смешения растворов МЯК, ацетата кадмия и сульфида натрия. При этом образовывалось нерастворимое соединение  $CdS$  и создавалось пересыщение, что обуславливало нуклеацию сульфида кадмия в виде кластеров. МЯК, присутствующая также в реакционной смеси, адсорбировалась на их поверхности. Ее связывание с поверхностью кластеров происходило по тиольной группе, а обе карбоксильные группы оказывались ориентированными в сторону водного раствора. Молекулы МЯК образовывали оболочку, которая создавала стерический барьер, препятствующий флокуляции и выпадению кластеров в осадок. Этому препятствовало также электростатическое отталкивание, обусловленное зарядением карбоксильных групп вследствие диссоциации в щелочной области. Соотношение между тремя компонентами реакционной смеси –  $Cd_{2+}$ ,  $S_{2-}$  и МЯК - определяло размер формирующихся кластеров и, соответственно, КТ. Особенности структурной организации и структуры синтезированных КТ выявляются из изображений, полученных с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения. Они приведены на рисунке 6 [106].

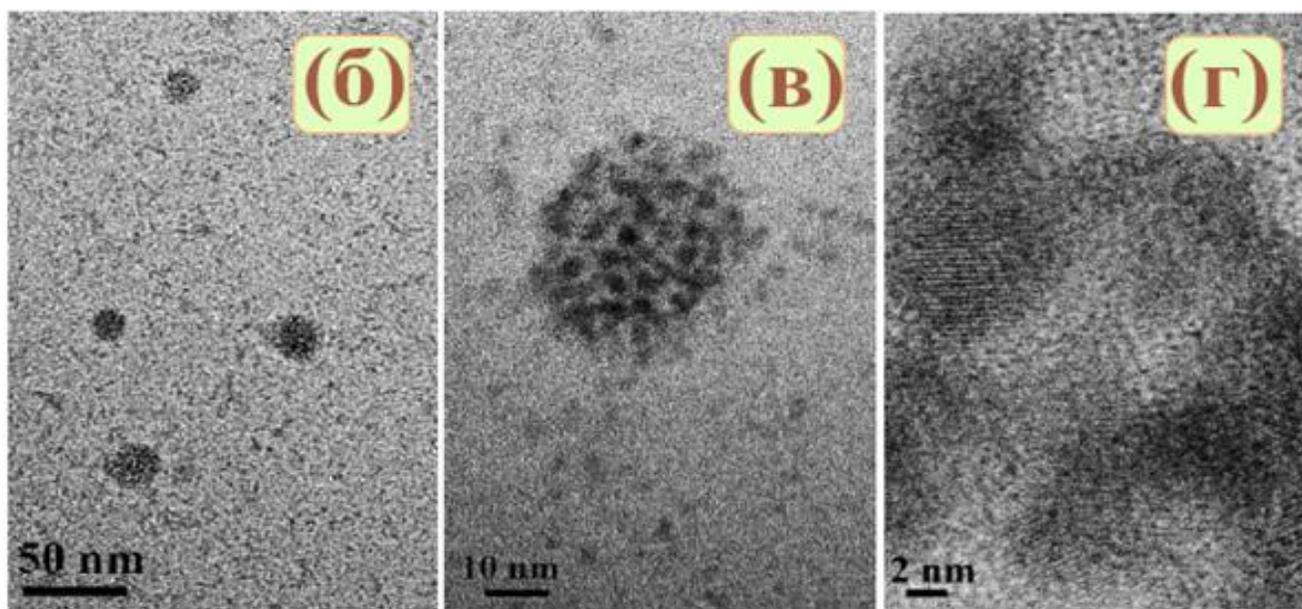
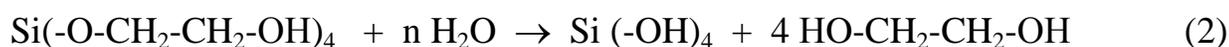


Рис.6. Структуры синтезированных КТ

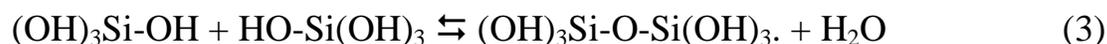
Снимки, сделанные с тремя разными увеличениями, относятся к одному образцу с голубой люминесценцией. Видно (рисунок бб и бв), что наряду с

многочисленными отдельными КТ имеются также их скопления, в которых они находятся на близком расстоянии друг от друга. Анализ изображений показал, что слияния наночастиц в точках соприкосновения, как правило, не наблюдается (рисунок 6г). Это можно отнести к защитному действию стабилизатора, который, сорбируясь на их поверхности, предотвращает плотный контакт. На микрофотографии, полученной с максимальным увеличением (рисунок 6г), можно видеть хорошо различимую кристаллическую решетку, что подтверждает кристаллическую природу синтезированных КТ.

Формирование силиката происходит при введении прекурсора в водный раствор. Процесс начинается с гидролиза ТНЕОС, который можно представить уравнением [106]:



Гидролитическое отщепление этиленгликоля приводит к появлению силанольных групп  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{H}$ , которые вовлекаются в реакции конденсации:



или



приводящие к формированию силоксановой связи  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ . Конечным продуктом являются поликремневые кислоты  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , называемые силикатом.

#### **2.4. Образцы на основе полиметилметакрилата с добавлением соединений $\beta$ -дикетонатов дифторида бора (2,2-Дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборином)**

Для синтеза соединения 2,2-Дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборина [108] (структурная формула представлена на рисунке 7) газообразный трифторид бора  $\text{BF}_3$  пропускали через смесь уксусного ангидрида объемом 150 мл и

антрацена (22,3 г), перемешивая в охлажденной емкости, пока не наступит насыщение проводимой химической реакции. После добавлялось

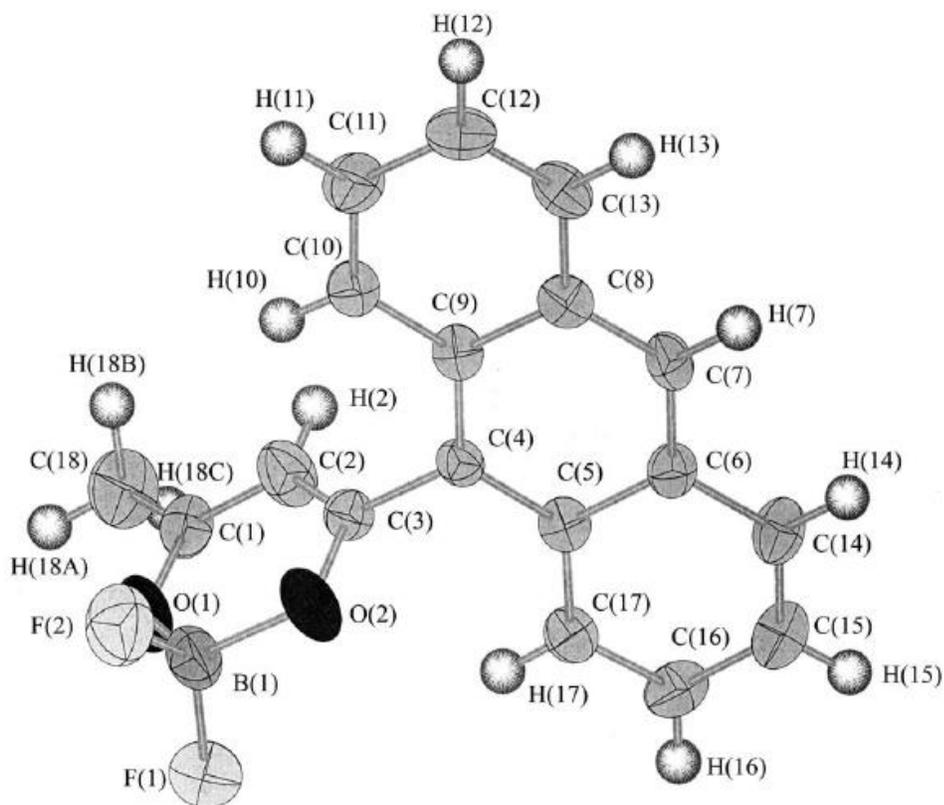


Рис.7. Структурная формула 2,2-Дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборина

300 мл дистиллированной воды. Далее производился нагрев полученной смеси, в результате чего происходило формирование темно-коричневого осадка, который подвергался фильтрации и процессу рекристаллизации из толуола при помощи экстрактора Сокслета. Далее проводилась повторная рекристаллизация из ацетонитрила. Для процесса адсорбции производилось добавление 1,25 г. силикагеля в соотношении 5/40 к 25 мл хлороформа. Далее полученную смесь перемешивали в течение пяти часов в светоизолированном помещении. После проводилась очистка реакционной среды с помощью фильтрующей воронки. Образовавшийся осадок выдерживался две минуты в 12 мл диэтилового эфира с последующей фильтрацией

водяной струей. Сушка образца протекала в течение одного часа при температуре 40°C в темноте.

Для синтеза исследуемых образцов на основе полиметилметакрилата 0,06 г. 2,2-Дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборина смешивали с 0,005 г перекиси бензоила и затем полученную смесь растворяли в 8 мл форполимера ПММА [109]. Раствор фильтровали, обезгаживали, нагревали до температуры 60°C и выдерживали в течение 20 часов. Полученный в результате этих операций полимер выдерживали 4 часа при температуре 40°C. После чего из полученного полимера изготавливались образцы в виде пластинок с длиной 3 см, шириной 1,5 см, толщиной 3 мм. Фотография полученного образца представлена на рисунке 8.



Рис.8. Образец ПММА, допированный соединениями  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора

Основные характеристики всех исследуемых материалов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики исследуемых материалов

Основа	Добавка	Концентрация	Длина
precursor tetrakis THEOS,50%	Гиалуронат Na	0,125% - 2%	1 – 15мм
precursor tetrakis THEOS,50%	Ксантан	0,125%	1 – 15мм
precursor tetrakis THEOS,50%	Альгинат Na	0,125% - 1%	1 – 15мм
precursor tetrakis THEOS,50%	Сапонит	0,5% - 1,27%	1 – 15мм
precursor tetrakis THEOS,50%	НВР	НВР 1%	1 – 15мм
precursor tetrakis THEOS,50%	НВР+HAuCl <sub>4</sub>	НВР 1% HAuCl <sub>4</sub> 0,0008-0,0015%	1 – 15мм

precursor tetrakis THEOS,50%	KT CdS	CdS+thiomalic acid (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> S), 0.1%	1–15 mm
PMMA	AntBF <sub>2</sub>	1%	15 mm

## **ГЛАВА III. ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФЕМТОСЕКУНДНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ИССЛЕДУЕМЫМИ НАНОКОМПОЗИТНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ**

Для исследования особенностей процессов филаментации и генерации суперконтинуума использовался фемтосекундный лазерный комплекс, состоящий из осциллятора Tsunami и регенеративного усилителя Spitfire 40F-1k-5W (Spectra Physics) (рисунок 9). Существенным преимуществом применения в качестве объекта воздействия на исследуемые материалы лазерных импульсов фемтосекундной длительности является исключение ряда оптических эффектов, связанных с тепловым самовоздействием, рефракцией на акустических волнах, электрострикцией. Это связано с тем обстоятельством, что приведенные эффекты являются слишком медленными по сравнению с длительностью волнового пакета импульса, и в этом случае взаимодействие лазерного излучения с исследуемой средой определяется Керровской нелинейностью и индуцированной лазерной плазмой в условиях сильного светового поля падающего излучения. Это, в свою очередь, позволяет достичь требуемого значения интенсивности падающего излучения в материале, при котором наблюдается возникновение филаментационных процессов и формирование широкополосного излучения суперконтинуума без разрушения образца и его необратимой модификации.

### **3.1. Фемтосекундный комплекс**

Основными составляющими фемтосекундного лазерного комплекса являлись Ti:sapphire генератор ультракоротких импульсов (УКИ) Tsunami (Spectra-Physics,) с твердотельным полупроводниковым лазером накачки Millenia Pro (Spectra-Physics) и регенеративный усилитель Spitfire 40F-1k-5W (Spectra Physics) с лазером накачки

Millenia Pro с кристаллом Nd:YVO<sub>4</sub>, генерирующем излучение на длине волны 532 нм.



Рис.9. Фемтосекундный комплекс

Фемтосекундный титан-сапфировый лазер представляет собой перестраиваемый твердотельный лазер с пассивной синхронизацией мод 3-го поколения. Модовая синхронизация осуществляется с помощью самоселекционной системы, основанной на возникновении высокоинтенсивных фемтосекундных флуктуационных выбросах, интенсивность которых достаточна для проявления нелинейно-оптического эффекта самофокусировки в кристалле титан-сапфира, и дифракционной щели, частично ограничивающей в пространстве более слабые импульсы. Таким образом, происходит постепенное усиление флуктуационного выброса за счет меньших

потерь и более высокой вероятности индуцированных переходов в активной среде внутреннего резонатора для данного импульса. Нивелирование эффекта дисперсионного расплывания производится при помощи системы призменной компенсации. В итоге наблюдается выход на стабильный моноимпульсный режим генерации УКИ с частотой повторения, зависящей от длины резонатора. В нашем случае частота повторения составляла 80 МГц. Оптическая схема фемтосекундного лазера Tsunami представлена на рисунке 10.

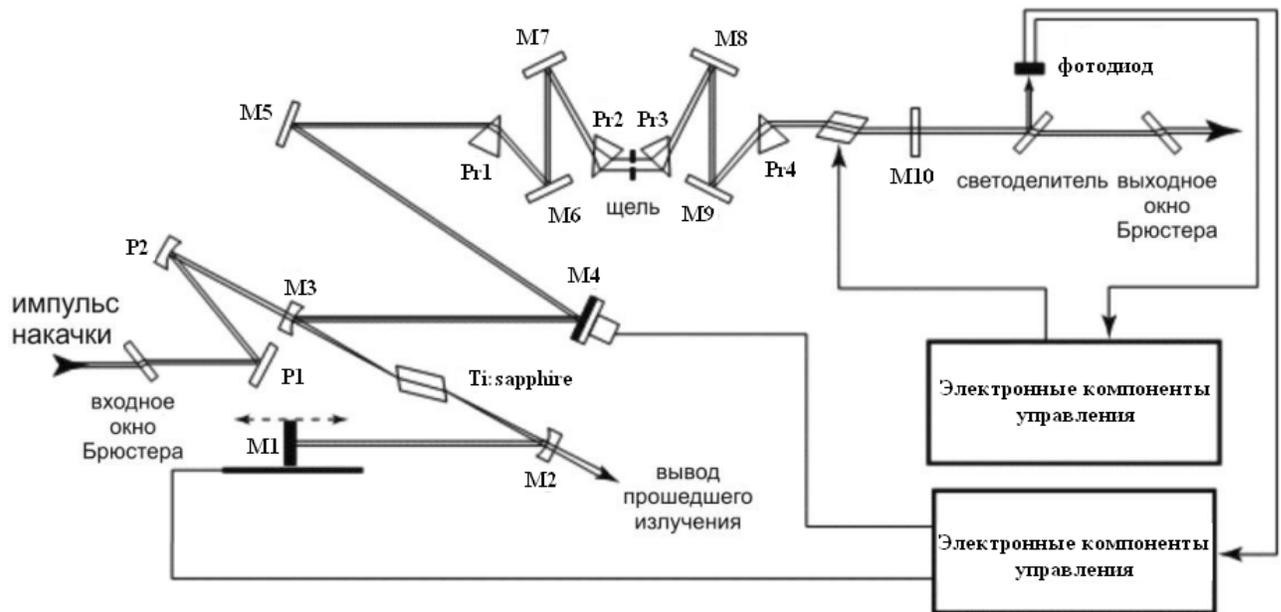


Рис.10. Принципиальная схема титан-сапфирового лазера Tsunami (Spectra-Physics)

Для усиления сгенерированных фемтосекундных лазерных импульсов использовался регенеративный усилитель Spitfire 40F-1k-5W (Spectra-Physics), в качестве активной среды в котором также выступал кристалл Ti:sapphire. Основной принцип усиления аналогичен усилению высокочастотных сигналов в радиоэлектронике. А именно: для предотвращения необратимого разрушения активной среды усилителя предварительно с помощью системы дифракционных решеток производилось дополнительное чирпирование ультракороткого синхронизованного исходного импульса, в результате чего наблюдалось его уширение и снижение его пиковой мощности. С помощью импульсного лазера накачки Empower (Spectra-Physics) создавалась инверсия населенности в кристалле

активной среды усилителя, в результате чего после прохождения растянутого исходного импульса происходило индуцированное излучение, которое усиливало выходной пучок на одной длине волны и в том же направлении. Затем производилось сжатие усиленного импульса с помощью системы дифракционных решеток до своей первоначальной длительности. Схематически процесс усиления представлен на рисунке 11.

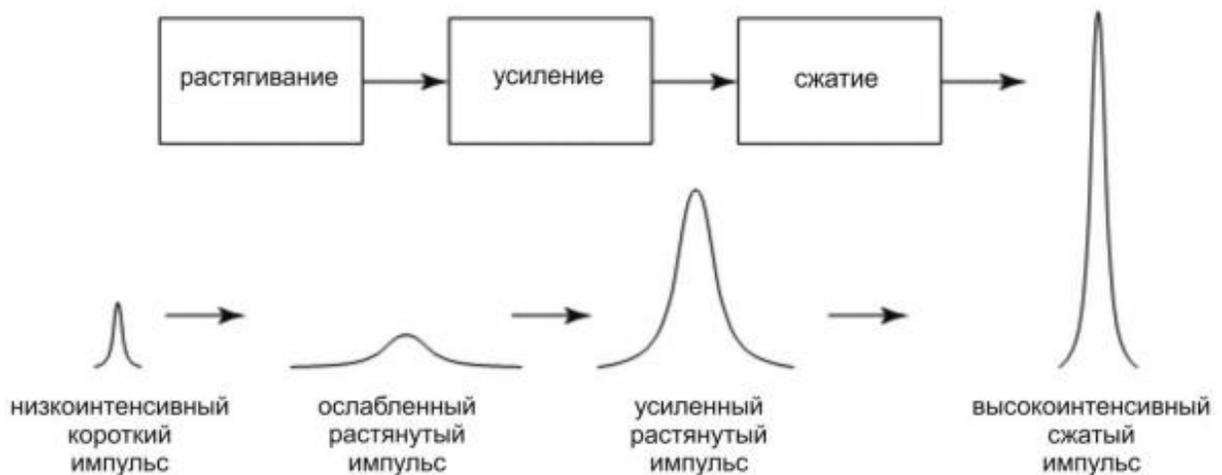


Рис.11. Схематический принцип усиления фемтосекундных импульсов в регенеративном усилителе Spitfire Pro 40F

Принципиальная схема фемтосекундного усилителя Spitfire 40F-1k-5W изображена на рисунке 12. Синхронизация мод в регенеративном усилителе осуществляется с помощью ячейки Погкельса и при двукратном проходе через ячейку поляризация луча меняется на  $90^\circ$  с вертикальной на горизонтальную. Т.е. выходное излучение будет горизонтально поляризованным на длине волны 780-800 нм и энергией в импульсе  $> 1$  мДж. Длительность составит  $< 40$  фс, а частота будет варьироваться от 10 Гц до 1 кГц.

Используя в качестве источника УКИ вышеизложенный фемтосекундный лазерный комплекс, были собраны все экспериментальные установки для определения особенностей взаимодействия лазерного излучения с исследуемыми материалами и их нелинейно-оптических характеристик.

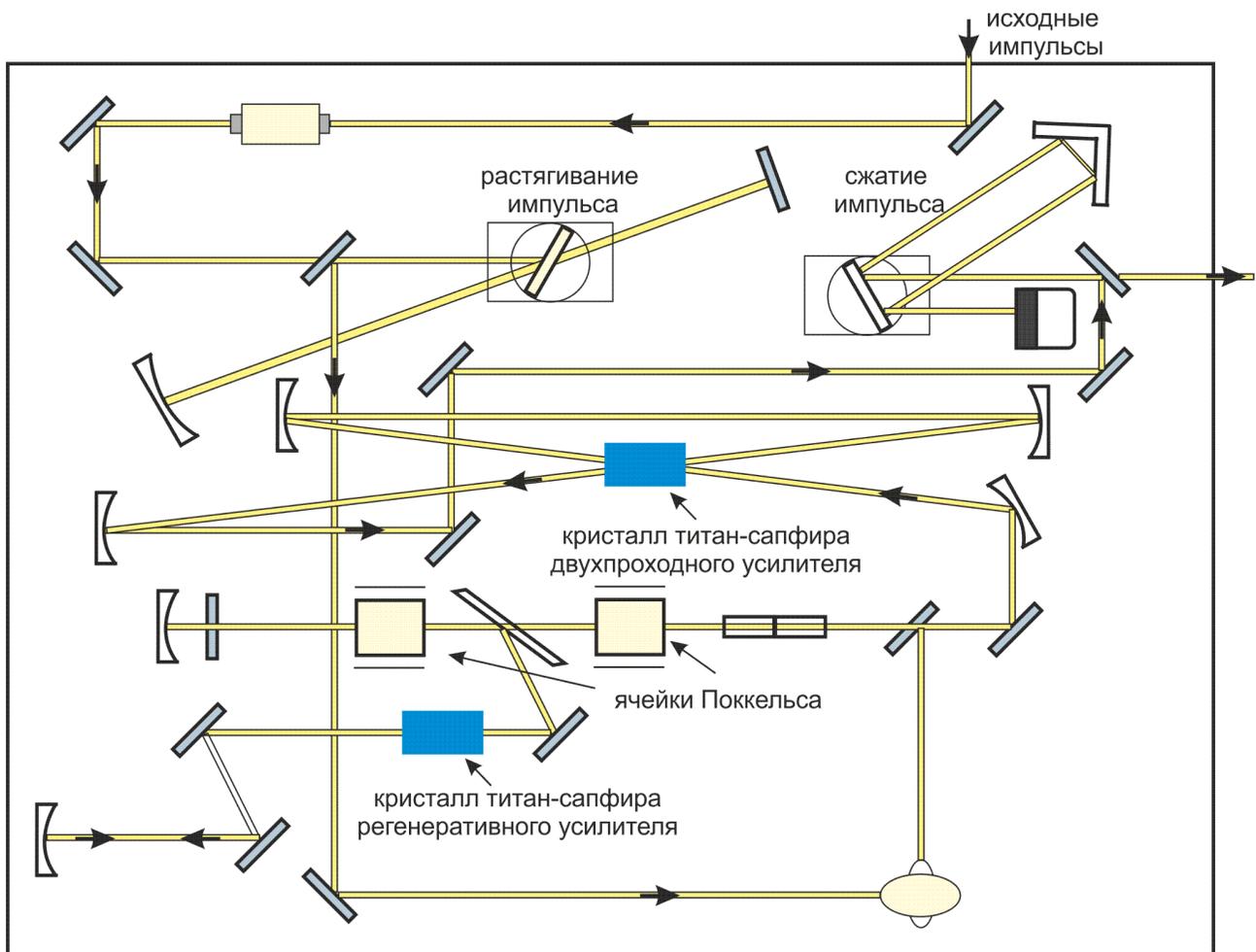


Рис.12. Фемтосекундный усилитель Spitfire 40F-1k-5W

### 3.2. Селекция исследуемых материалов на основании критерия оптической стабильности к падающему высокоинтенсивному лазерному излучению

Начальным этапом исследований было выявление наиболее оптически стабильных образцов путем воздействия высокоинтенсивных фемтосекундных лазерных импульсов в течение длительного промежутка времени. В ходе данного процесса рассматривалась стабильность устойчивой картины генерации суперконтинуума и характер зависимости интегральной мощности УКИ от времени взаимодействия (рисунок 13).

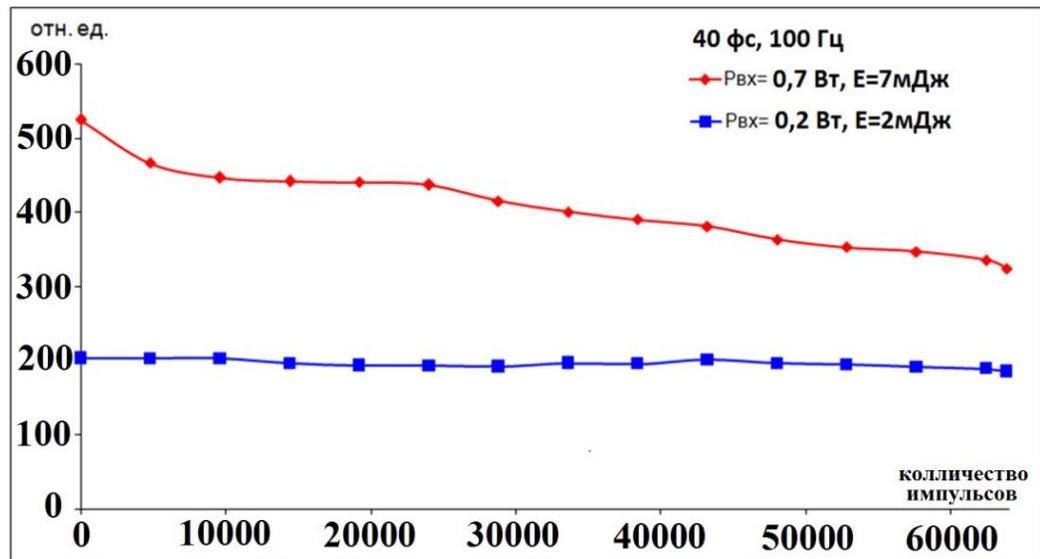


Рис.13. Усредненные характеристики зависимости интегральной мощности от времени взаимодействия

Согласно полученным экспериментальным данным в случае с образцами с альгинатом Na и сапонитом за короткий промежуток времени распределение интенсивности в поперечном сечении излучения суперконтинуума трансформировалось из начальной упорядоченной структуры в спекл-структуру. Сопоставление интегральной эффективности для оставшихся образцов с природными полисахаридами выявило существенно более высокую эффективность генерации суперконтинуума (более чем на порядок) в широком диапазоне энергии для образца с гиалуронатом Na по сравнению с ксантаном, который демонстрировал высокую степень поглощения. В результате для дальнейших исследований были отобраны следующие образцы (таблица 2).

Таблица 2. Образцы, отобранные для проведения дальнейших экспериментов

Основа	Тип добавки
THEOS,50%	НВР
THEOS,50%	НВР+Au

THEOS,50%	Гиалуронат Na
THEOS,50%	Гиалуронат Na+Au
THEOS,50%	КТ CdS
ПММА	AntBF <sub>2</sub>

В случае с образцом на основе полиметилметакрилата, допированного соединениями  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора, генерация суперконтинуума возникала лишь в течение нескольких секунд с момента начала взаимодействия с УКИ, после чего наблюдалась лишь интенсивная люминесценция. В свою очередь он проявил другие интересные особенности, которые будут рассмотрены позднее.

### 3.3. Оценки энергетических пороговых значений филаментации

Реализация компактных и относительно дешевых комплексов для генерации широкополосного излучения суперконтинуума возможна благодаря использованию в качестве формирующей излучение среды нелинейных материалов, в которых реализуется возможность низкопороговой филаментации. Подобные комплексы могут найти применение в таких областях, как оптическая метрология для повышения точности измерения путем генерации суперконтинуума в нелинейных средах излучением лазерных установок, генерирующих УКИ с частотой повторения порядка нескольких гигагерц без использования усилителя и при отсутствии в схеме установки интерферометра Фабри-Перо [89]. На предмет возможного применения в качестве благоприятных сред для низкопороговой филаментации были рассмотрены исследуемые нанокompозитные материалы. Для этих целей была собрана следующая экспериментальная установка, представленная на рисунке 14.

Фемтосекундный лазерный комплекс Tsunami+Spitfire 40f-1k-5W генерировал УКИ длительностью порядка 45 фс на длине волны 800 нм по полуширине  $\Delta\lambda$  35 нм и максимальным значением энергии импульса 2.5 мДж с одним усилителем. Диаметр пучка составлял 6 мм. В ходе эксперимента для

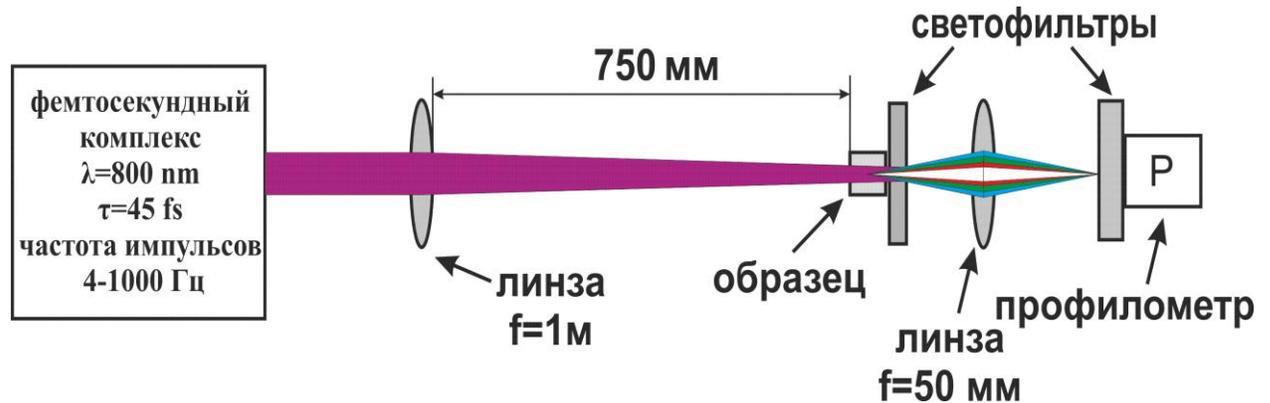


Рис.14. Схема экспериментального комплекса для исследования порогов филаментации

исключения повреждения образцов и достижения оптимального режима генерации СК энергия импульсов регулировалась током накачки усилителя, а частота импульсов задавалась от 10 до 100 Гц. Параметры излучения лазера контролировались между сериями измерений – длительность импульса автокоррелятором PulsScout (Spectra Physics), энергия измерителем мощности 407A (Spectra Physics). Лазерное излучение поджималось линзой с фокусным расстоянием 1 м. Исследуемый образец, в котором наблюдался процесс формирования филаментов, располагался до фокуса линзы на расстоянии 25 см. Площадь лазерного пучка на передней грани образца составила  $1.7\text{ мм}^2$ . Падающее излучение за образцом подавлялось набором светофильтров: СЗС -25, СЗС-27 и 10SWF-700-В (Newport) с полосой пропускания 430-700 нм. Результирующая характеристика светофильтров представлена на рисунке 15. Для исследования структуры филаментов использовался профилометр LBP-HR (Newport) с набором переключаемых нейтральных светофильтров. Линза с фокусным расстоянием 50 мм

располагалась на двойном фокусном расстоянии от области формирования филаментов в образце и профилометра для получения изображения филаментов.

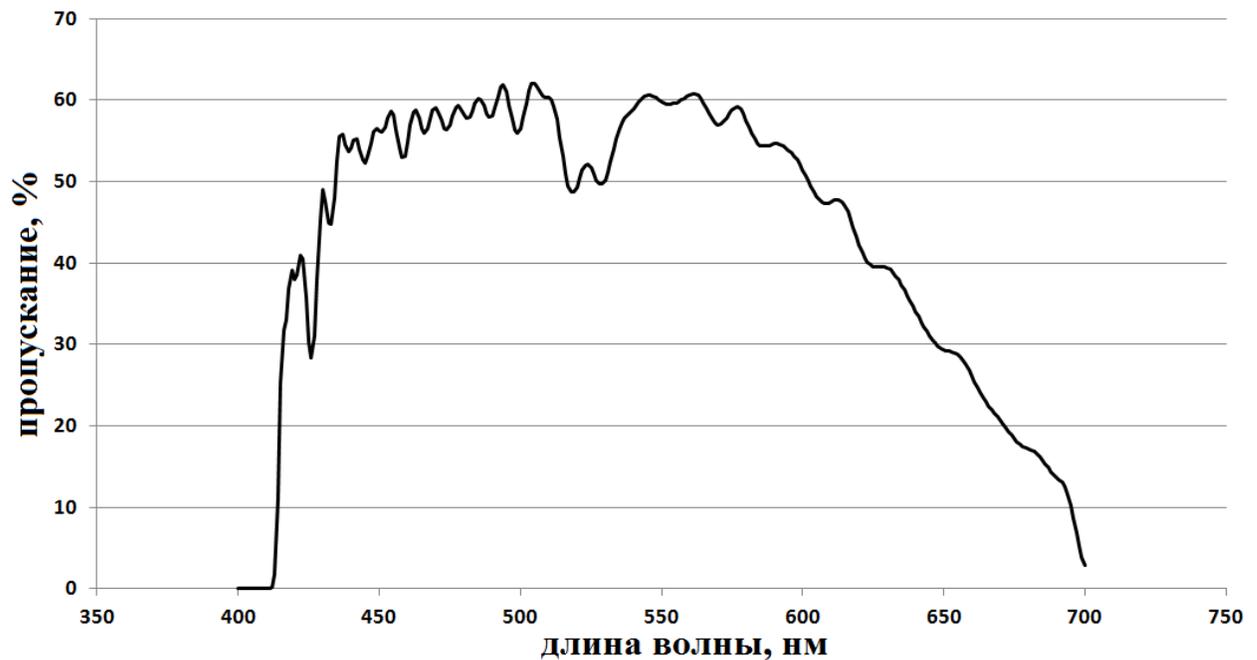


Рис.15. Результирующая характеристика светофильтров СЗС -25, СЗС-27 и 10SWF-700-В (Newport)

В ходе проведения экспериментов было установлено, что при частотах следования УКИ от 4 до 200 Гц не наблюдается влияние термических процессов на структурные особенности образцов, что выразилось в сохранении величин порогов интенсивностей для всех рассматриваемых материалов на данных частотных режимах. При дальнейшем повышении частоты следования УКИ наблюдалось плавное снижение величины порога формирования филаментов. На частоте 1000 Гц величина порога в среднем была ниже порядка 7% по сравнению со значениями на частотах от 4 до 200 Гц.

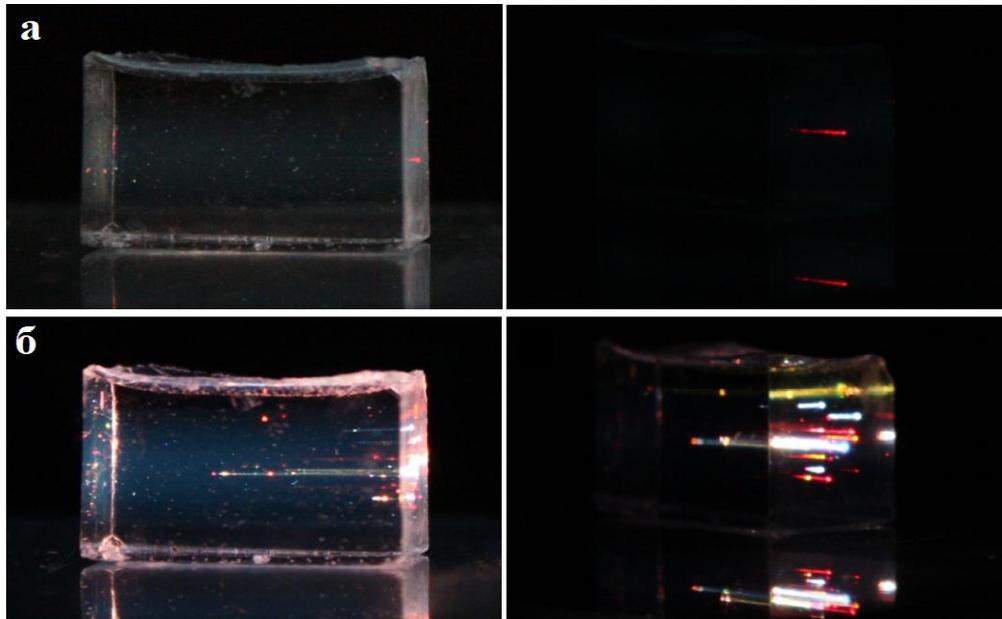


Рис.16. Фотографии филаментов в образце ТГЭОС 50%+НВР 1%

а- вблизи порога филаментации;

б-множественная филаментация;

Полученные картины пространственного распределения для различных образцов вблизи порога формирования филаментов и порога множественной филаментации представлены на рисунках 17-22. Так для образца с THEOS без содержания добавок порог составил  $2.5 \times 10^{11}$  Вт/см<sup>2</sup>. Для композиции THEOS + НВР, используемой для внедрения наночастиц золота, наблюдалось повышение порога на 17% по сравнению с чистым THEOS. Добавление сверхмалых концентраций наночастиц золота приводит к семикратному снижению порога. При внедрении в THEOS КТ CdS наблюдается снижение порога в 2.5 раза. В образцах THEOS с природным полисахаридом гиалуроната Na также наблюдалось снижение порогов формирования филаментов: с концентрацией 0.125 % на 35%, а с концентрацией 1 % - более чем в 3 раза. Непосредственные значения порогов формирования филаментов, а также порогов множественной филаментации представлены в таблицах 3,4 [110,118].

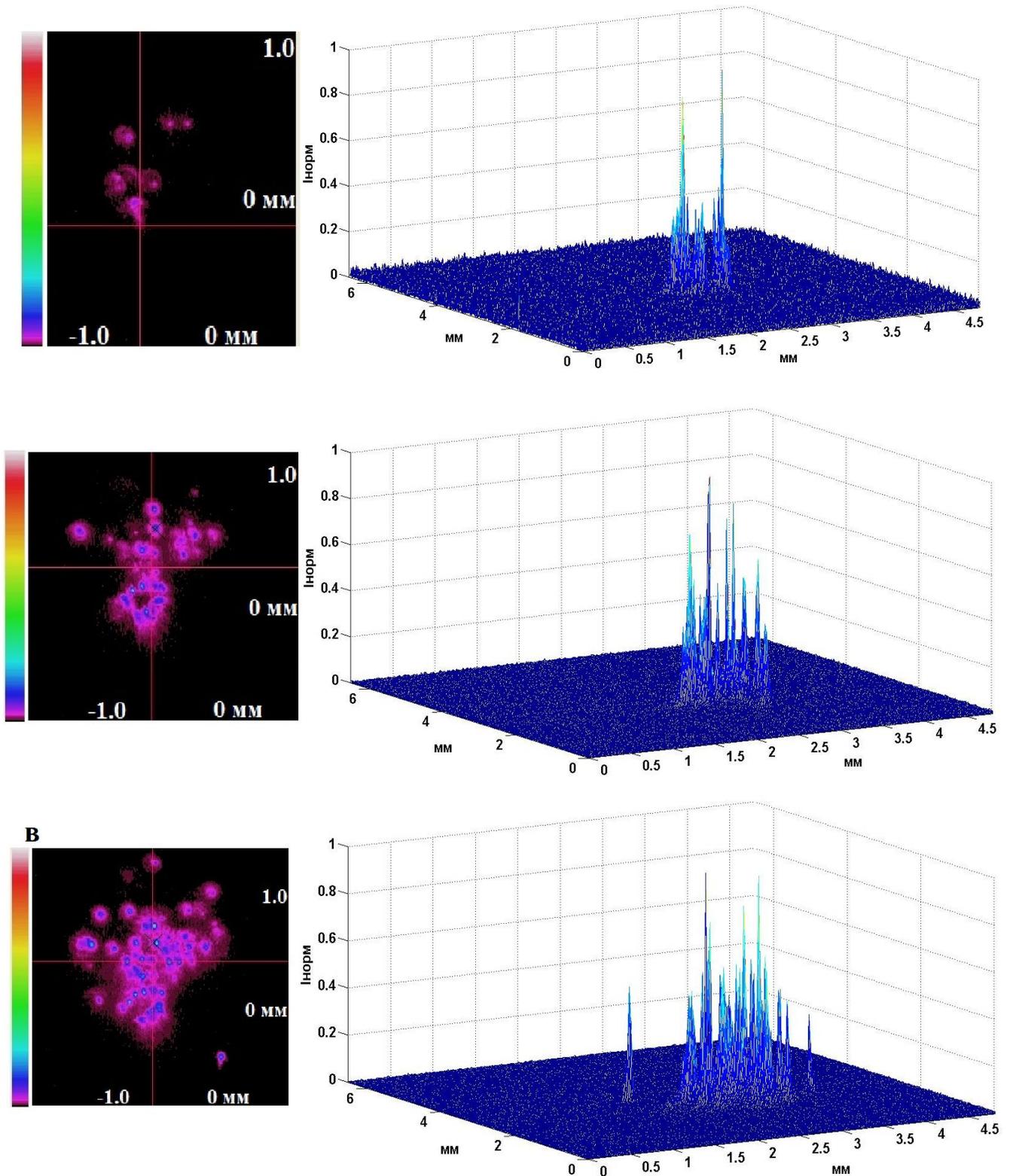


Рис.17. 2D и 3D распределения интенсивности в случае начала формирования филаментов и пороговой множественной филаментации при частоте следования импульсов 100 Гц длительностью 45 фс для образца чистого THEOS, а также последующая динамика филаментов при увеличении интенсивности до  $380 \text{ ГВт/см}^2$

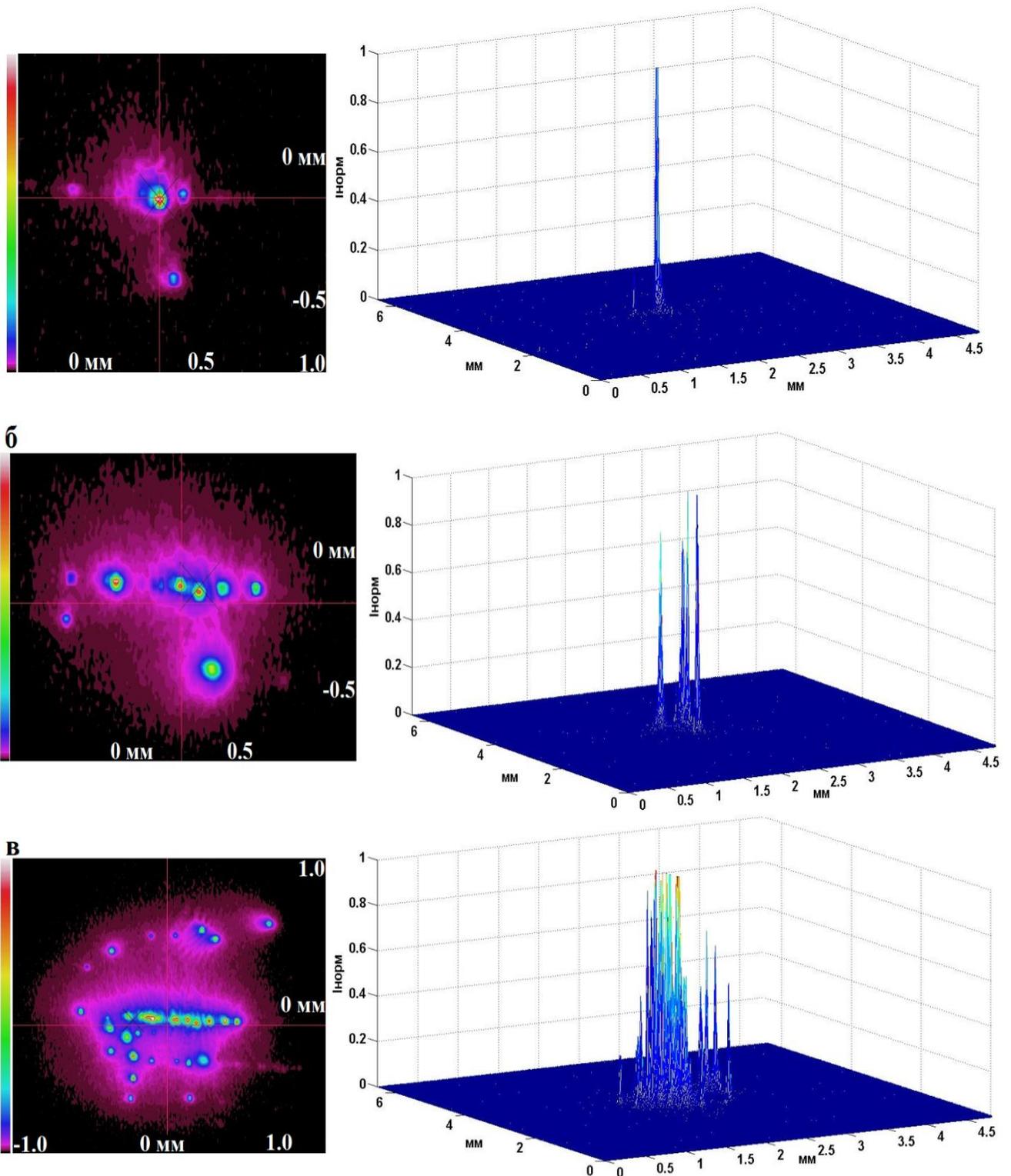


Рис.18. 2D и 3D распределения интенсивности в случае начала формирования филаментов (а) и пороговой множественной филаментации (б) при частоте следования импульсов 100 Гц длительностью 45 фс для образца THEOS с макромолекулами НВР, а также последующая динамика филаментов при увеличении интенсивности до  $520 \text{ ГВт/см}^2$  (в)

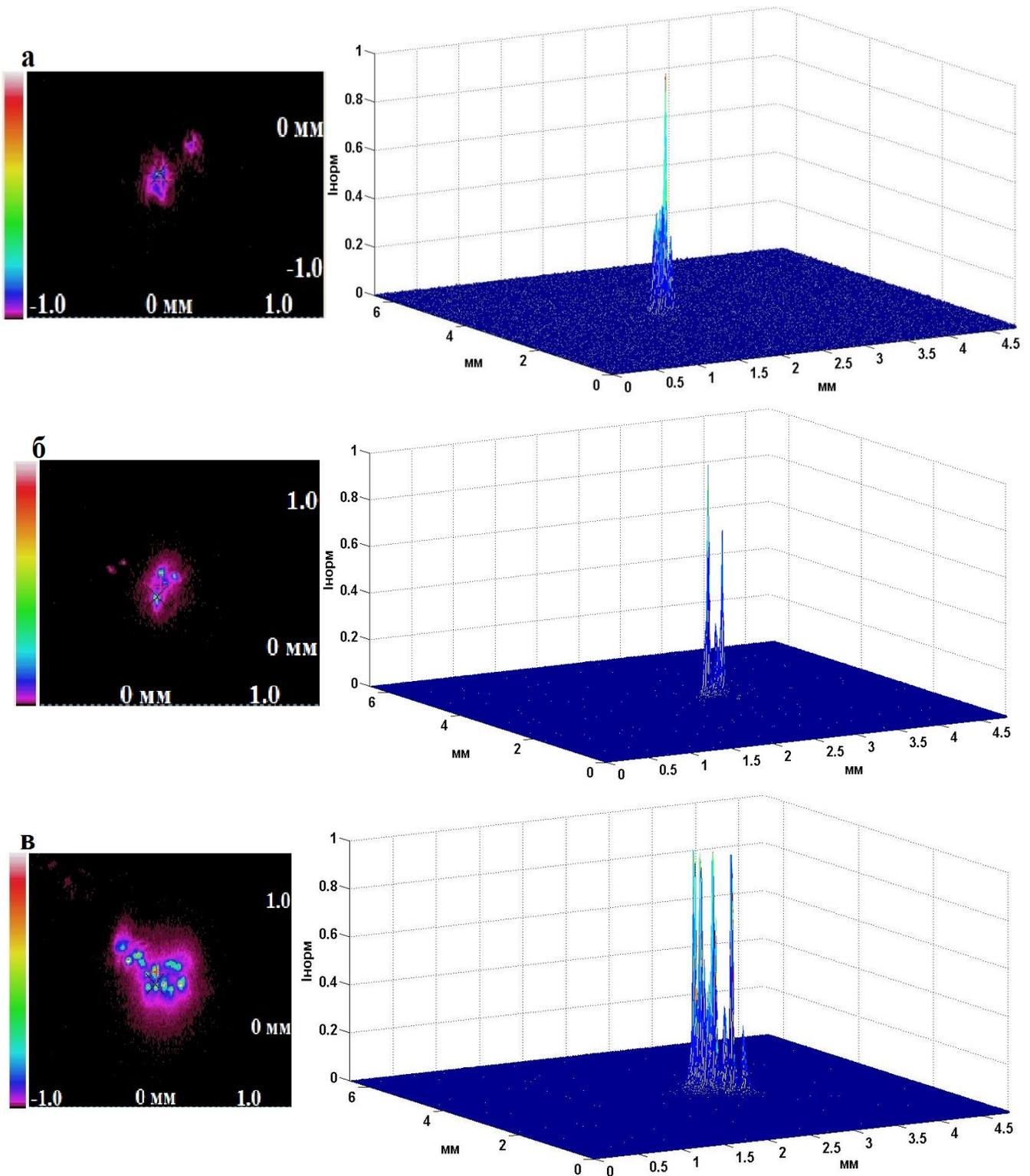


Рис.19. 2D и 3D распределения интенсивности в случае начала формирования филаментов (а) и пороговой множественной филаментации (б) при частоте следования импульсов 100 Гц длительностью 45 фс для образца на основе композиции ТНЕОS+НВР с добавлением наночастиц золота, а также последующая динамика филаментов при увеличении интенсивности до  $120 \text{ ГВт/см}^2$  (в)

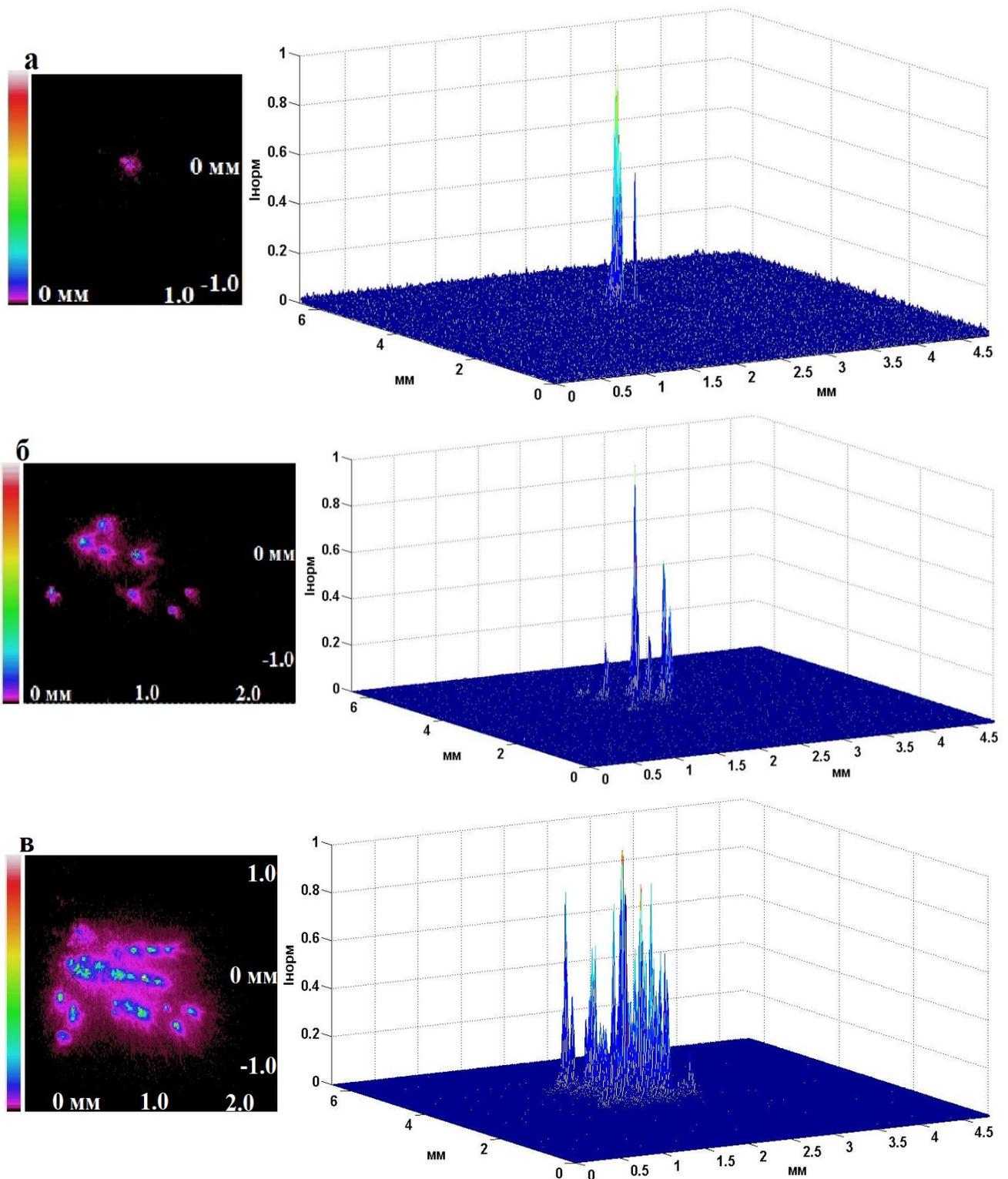


Рис.20. 2D и 3D распределения интенсивности в случае начала формирования филаментов (а) и пороговой множественной филаментации (б) при частоте следования импульсов 100 Гц длительностью 45 фс для образца на основе композиции THEOS+квантовые точки CdS, а также последующая динамика филаментов при увеличении интенсивности до  $200 \text{ ГВт/см}^2$  (в)

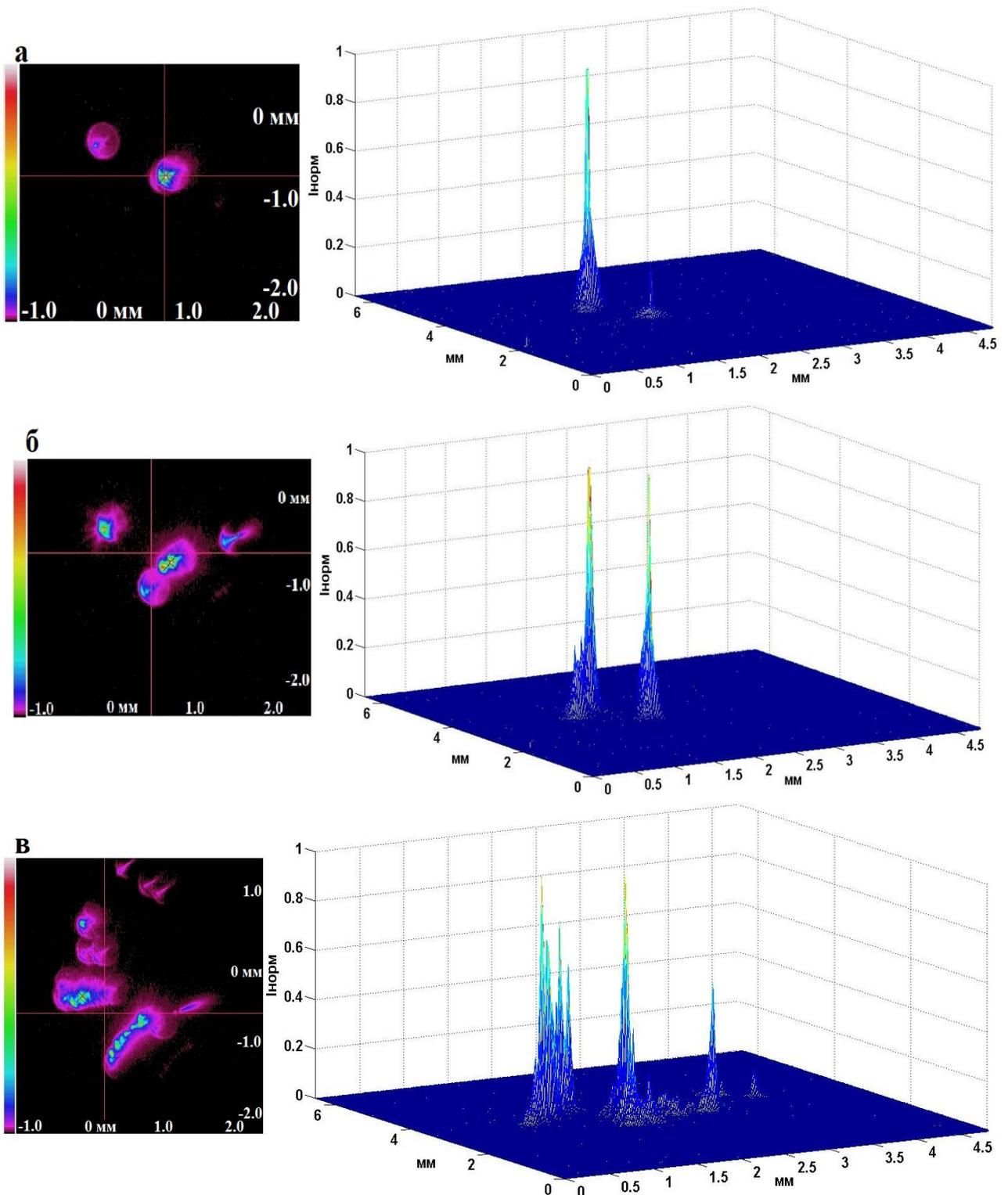


Рис.21. 2D и 3D распределения интенсивности в случае начала формирования филаментов (а) и пороговой множественной филаментации (б) при частоте следования импульсов 100 Гц длительностью 45 фс для образца на основе композиции THEOS+полисахарид гиалуронат Na 0.125%, а также последующая динамика филаментов при увеличении интенсивности до  $300 \text{ ГВт/см}^2$  (в)

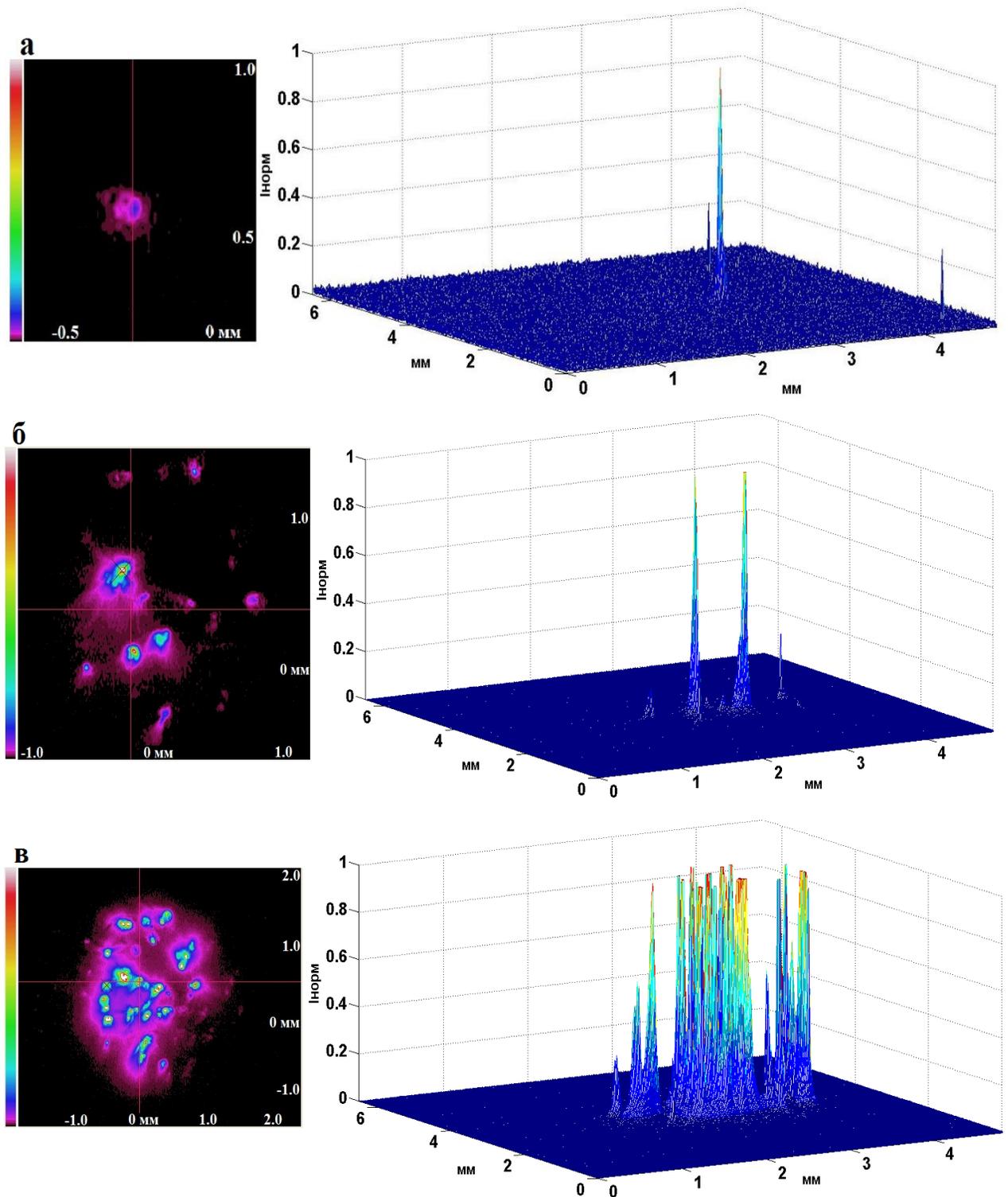


Рис.22. 2D и 3D распределения интенсивности в случае начала формирования филаментов (а) и пороговой множественной филаментации (б) при частоте следования импульсов 100 Гц длительностью 45 фс для образца на основе композиции ТНЕОS+полисахарид гиалуронат Na 1%, а также последующая динамика филаментов при увеличении интенсивности до 200 ГВт/см<sup>2</sup> (в)

Таблица 3. Энергетические пороги формирования филаментов

Образец	THEOS	THEOS+ Гиалуронат Na 0,125%	THEOS+ Гиалуронат Na 1%	THEOS+ CdS	THEOS+ HBP 1%	THEOS+ HBP 1% + Au 0.00046%
Порог филаментации [Вт/см <sup>2</sup> ]	$2.5 \times 10^{11}$	$1.6 \times 10^{11}$	$7.5 \times 10^{10}$	$1 \times 10^{11}$	$3 \times 10^{11}$	$3.9 \times 10^{10}$
Изменение относительно THEOS	-	уменьшение на 35%	уменьшение в 3 раза	уменьшение в 2,5 раза	повышение на 17%	уменьшение в 7 раз

Таблица 4. Энергетические пороги формирования множественной филаментации

Образец	THEOS	THEOS+ Гиалуронат Na 0,125%	THEOS+ Гиалуронат Na 1%	THEOS+ CdS	THEOS+ HBP 1%	THEOS+ HBP 1% + Au 0.00046%
Порог множественной филаментации [Вт/см <sup>2</sup> ]	$3 \times 10^{11}$	$2.5 \times 10^{11}$	$9.7 \times 10^{10}$	$1.3 \times 10^{11}$	$3.6 \times 10^{11}$	$9.7 \times 10^{10}$

С помощью полученных распределений филаментов были установлены зависимости числа филаментов от энергии падающих импульсов. Данные представлены на рисунке 23.

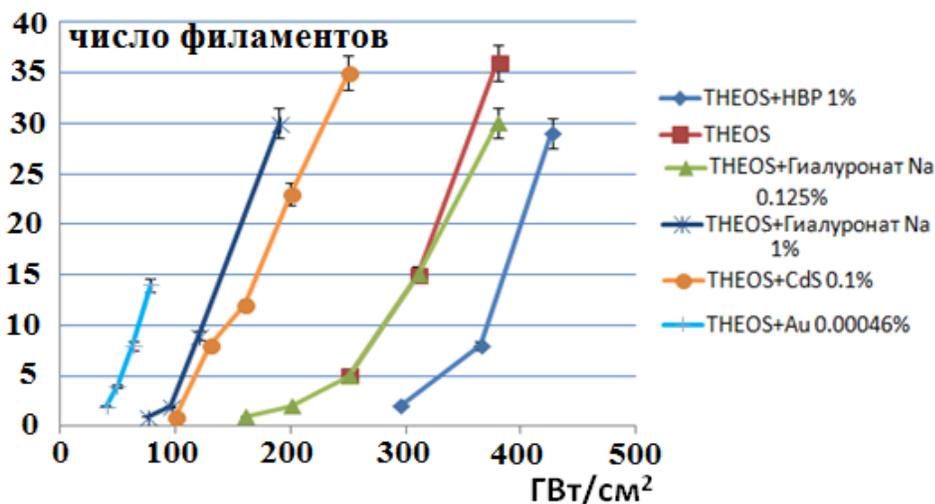


Рис.23. Зависимость количества филаментов от интенсивности падающих импульсов

Определив значения порогов филаментации, была произведена предварительная оценка нелинейного показателя преломления  $n_2$  исследуемых материалов [111]. Для этого использовалась полуэмперическая формула Марбургера [112] для критического значения входной мощности УКИ

$$P_c = \frac{3.72 \lambda^2}{8\pi n_2 n_0}, \quad (6)$$

и расстояния до начальной точки филаментации

$$z_c = \frac{0.367 k n_0 r_0^2}{\left[ \left( \sqrt{P/P_c} - 0.852 \right)^2 - 0.0219 \right]^{1/2}}, \quad (7)$$

где  $k$  – волновое число,  $r_0$  – начальный радиус пучка,  $n_0$  – линейный показатель преломления материала. Кривая дисперсионной зависимости чистого THEOS представлена на рисунке 24.

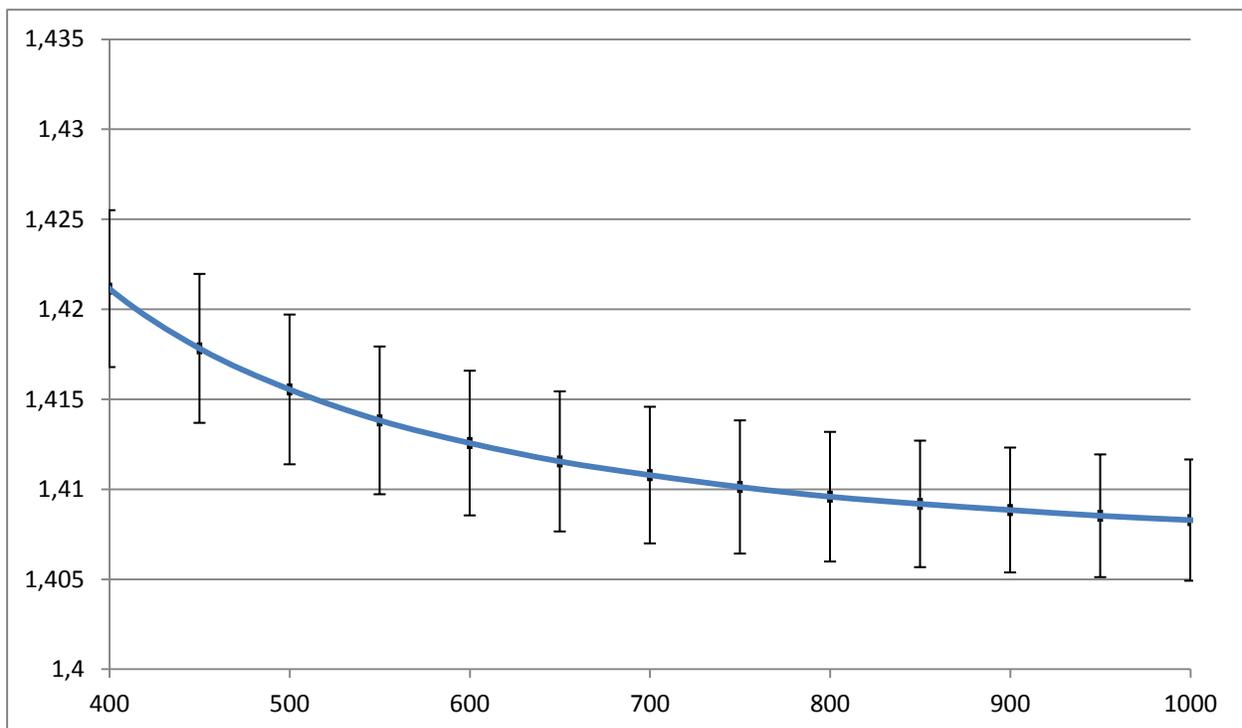


Рис.24. Дисперсионная зависимость в случае образца чистого THEOS

Из уравнений (6), (7) непосредственно определяется нелинейный показатель преломления:

$$n_2 = \frac{3,72\lambda^2}{8\pi n_0 P_{\text{порог}}} \left( \sqrt{\left( \frac{0,367kn_0r_0^2}{z_c} \right)^2 + 0,0219 + 0,852} \right)^2, \quad (8)$$

Где  $P_{\text{порог}}$  соответствует мощности, при которой наблюдается формирование филаментов в образце. Длина образцов составляла 15 мм. В результате были полученные следующие оценочные значения (таблица 5), согласно которым в исследуемых материалах наблюдается увеличение до двух порядков значения нелинейного показателя преломления по сравнению с плавленным кварцем.

Таблица 5. Значения  $n_2$ , полученные по формуле Марбургера

Образец	THEOS	THEOS+ Гиалуронат Na 0,125%	THEOS+ Гиалуронат Na 1%	THEOS+ HBP 1%	THEOS+ HBP 1% + Au 0.00046%	Кварц
$n_2$ (согласно формуле Марбургера) [см <sup>2</sup> /Вт]	$3,8 \times 10^{-15}$	$5,8 \times 10^{-15}$	$1,2 \times 10^{-14}$	$3,2 \times 10^{-15}$	$2,4 \times 10^{-14}$	$4,5 \times 10^{-16}$

### 3.4. Исследование спектральных характеристик

Исследование спектральных характеристик проводилось при помощи модифицированной экспериментальной схемы, представленной на рисунке 25. Данная схема представляет собой модификацию экспериментальной установки для исследования процессов филаментации. В данной схеме вместо профилометра использовался световод с опаловым косинусным рассеивателем апертурой 4 мм. Излучение регистрировалось спектрометром Maya 2000Pro (Ocean Optics).

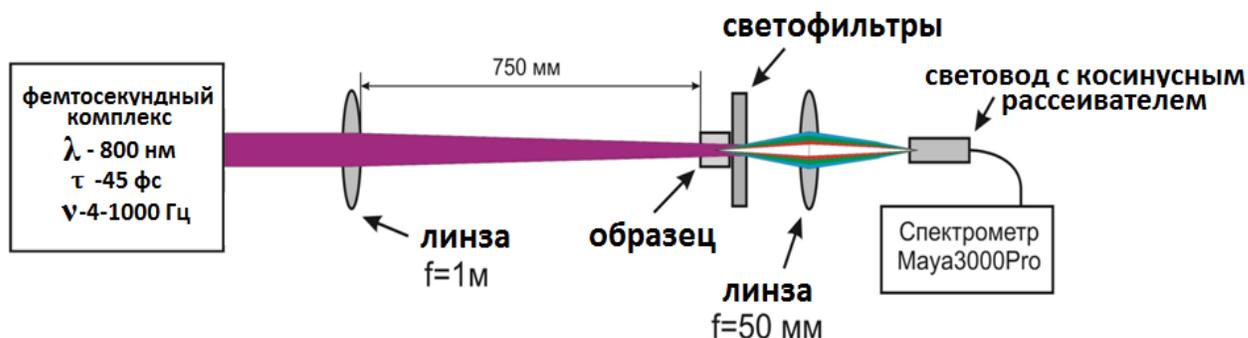


Рис.25. Схема экспериментального комплекса для исследования спектральных характеристик СК

Согласно полученным результатам наноразмерные частицы золота, являющиеся легирующей примесью данных материалов, имеют существенное влияния на процесс трансформации фемтосекундных импульсов (рисунок 26) [111,113].

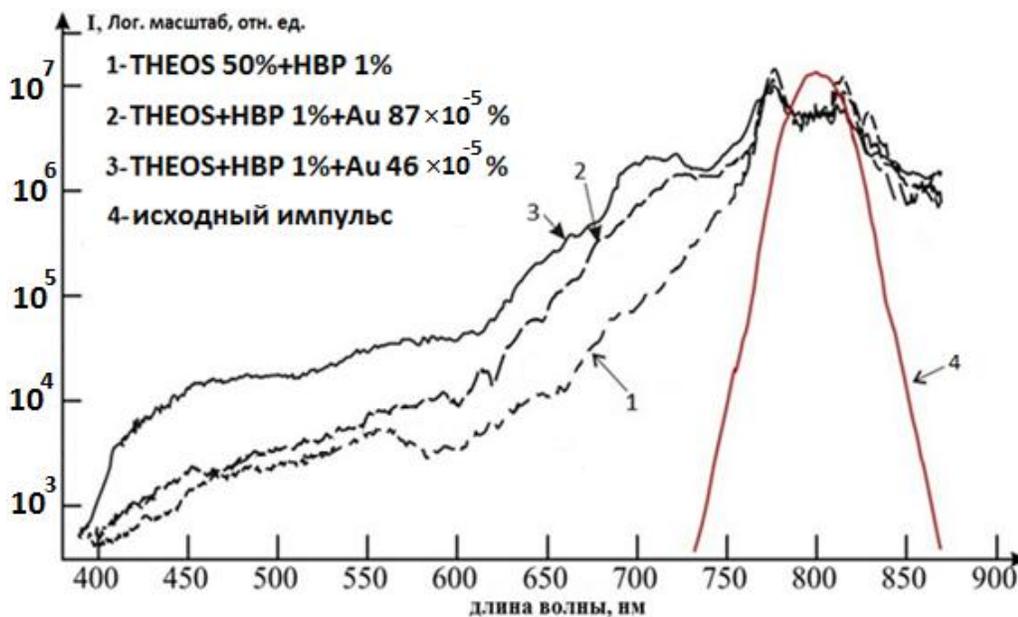


Рис.26. Начальный и прошедшие спектры УКИ в логарифмическом масштабе.

1 - THEOS 50%+НВР с концентрацией 1%; 2 - THEOS 50%+НВР с концентрацией 1% по весу +наночастиц золота концентрацией  $87 \times 10^{-5} \%$ ; 3 - THEOS 50%+НВР с концентрацией 1% по весу и с добавлением наночастиц золота концентрацией  $46 \times 10^{-5} \%$ ; 4-исходный спектр

Интегральная интенсивность прошедшего излучения для образцов с добавлением наночастиц золота в диапазоне длин волн от 420 до 700 нм более чем на порядок превышала соответствующие показатели для образцов на основе макромолекул НВР.

Согласно графикам пропускания (рисунок 27а) наблюдается наличие

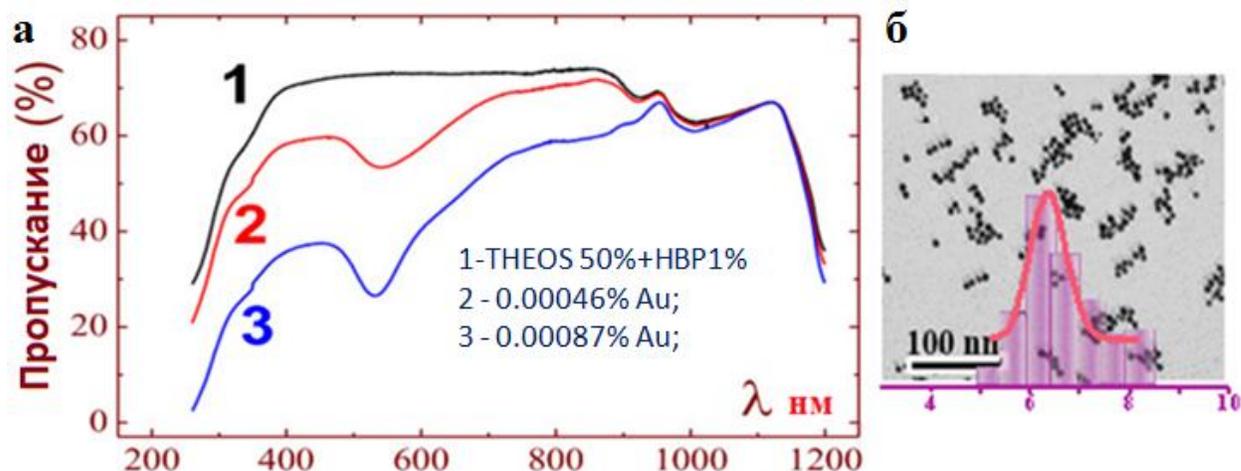


Рис. 27. а - Спектры пропускания образцов на основе композиции THEOS 50%+НВР 1% с добавлением наночастиц золота при длине образцов 15 мм; б- диаграмма распределения Au-наночастиц по размерам;

плазмонного резонанса наночастиц золота, а также области поглощения в диапазоне 800 нм [111]. 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 него может проявляться поглощение вдали от резонансной частоты [114]. Подобная конфигурация распределения наночастиц золота наблюдается в случае образцов на основе композиции THEOS 50%+НВР 1% согласно фотографии просвечивающего электронного микроскопа и диаграмме распределения наночастиц по размерам (рисунок 27б). Увеличение концентрации наночастиц золота вызывало спад интенсивности суперконтинуума во всем наблюдаемом диапазоне длин волн. Это обусловлено увеличением фазовых

рассогласований, и существенным увеличением коэффициента линейного поглощения с ростом концентрации наночастиц [115].

В образцах на основе THEOS с гиалуронатом Na наличие малых концентраций наночастиц золота приводило к менее эффективному преобразованию энергии исходного лазерного импульса в спектры суперконтинуума по сравнению с образцами без Au наночастиц (рисунок 28) [111].

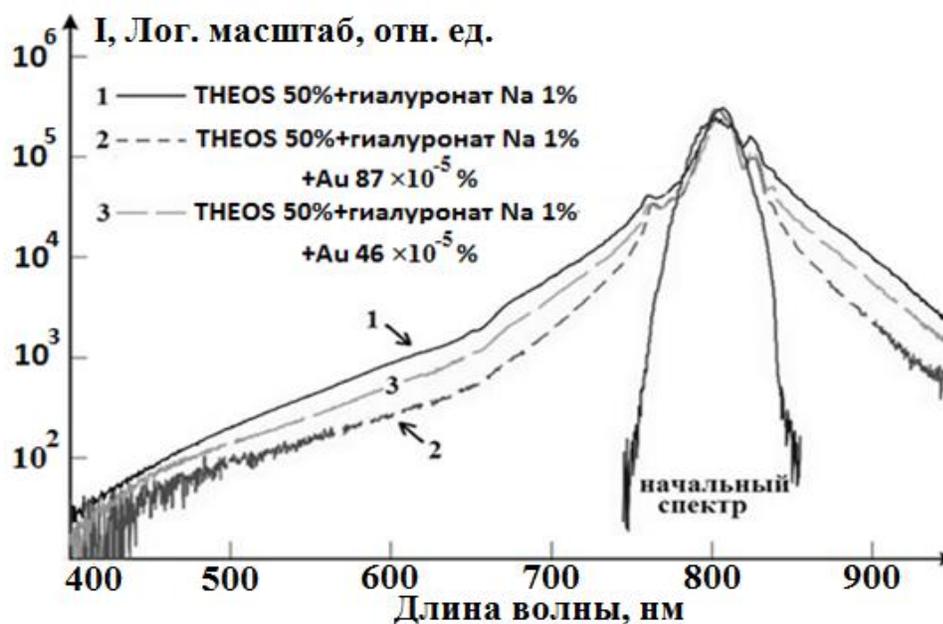


Рис.28. Начальный и прошедшие спектры УКИ в логарифмическом масштабе.

1-THEOS 50%+гиалуронат Na с концентрацией 1% по весу; 2-THEOS 50%+гиалуронат Na с концентрацией 1% по весу +наночастиц золота концентрацией  $87 \times 10^{-5}\%$ ; 3-THEOS 50%+ гиалуронат Na с концентрацией 1% по весу и с добавлением наночастиц золота концентрацией  $46 \times 10^{-5}\%$

Это обусловлено отличием в окружении наночастиц, что приводит к отсутствию области поглощения в диапазоне 800 нм (рисунок 29). Основываясь на данных спектра поглощения и исходя из результатов, полученных другими авторами в работах [116,117], можно обосновать, что в случае с образцами на основе композиции THEOS+гиалуронат Na форма наночастиц золота приближена к сферической и наблюдается их незначительная агрегация.

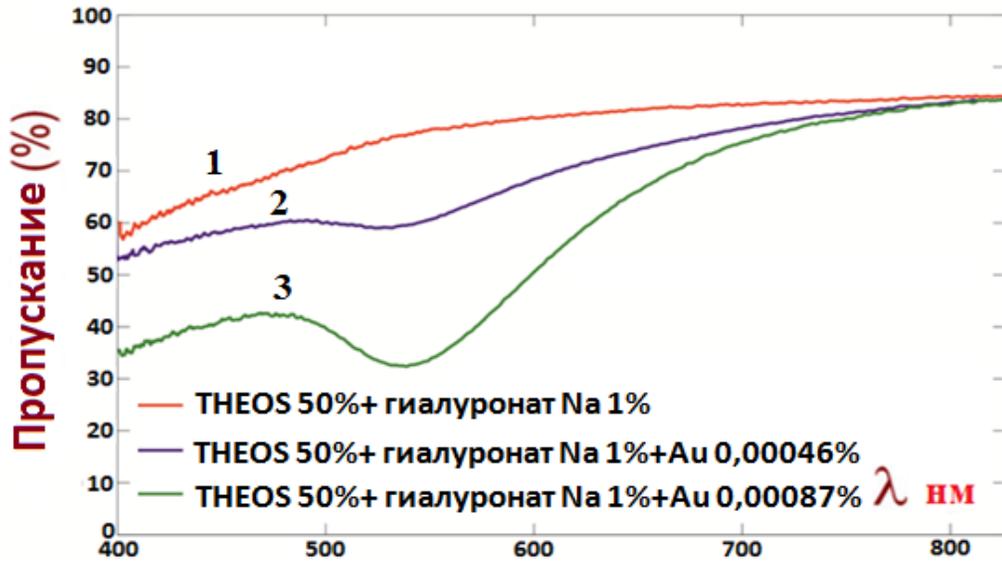


Рис. 29. Спектры пропускания образцов на основе композиции THEOS 50%+гиалуронат Na с концентрацией 1%

1- Без наночастиц

2- С наличием наночастиц золота концентрацией  $46 \times 10^{-5} \%$

3- С наличием наночастиц золота концентрацией  $87 \times 10^{-5} \%$

Динамика эволюции спектров суперконтинуума в зависимости от интенсивности падающих импульсов представлена на рисунках 30-35 [118].

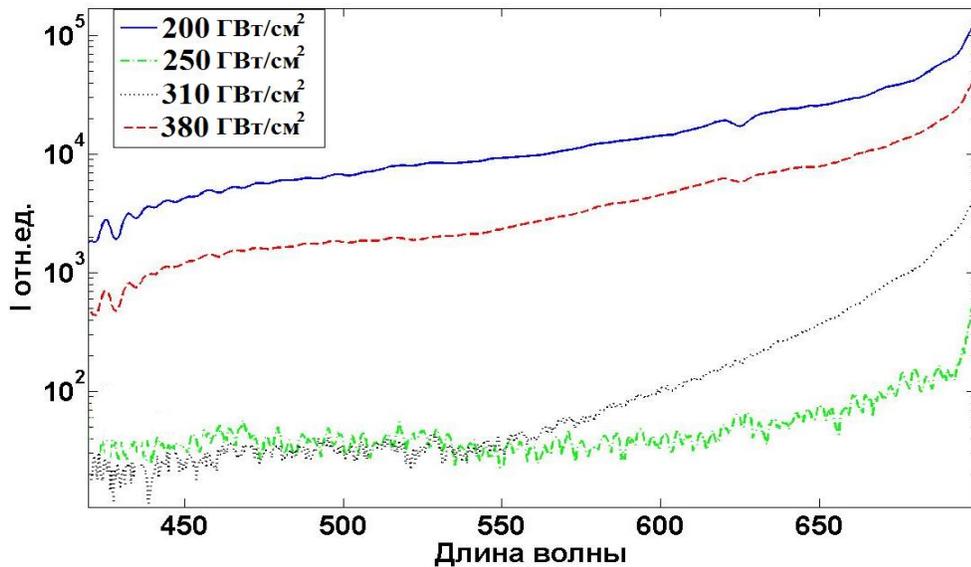


Рис.30. Динамика эволюции спектров суперконтинуума с увеличением интенсивности падающих импульсов в случае с образца чистого THEOS

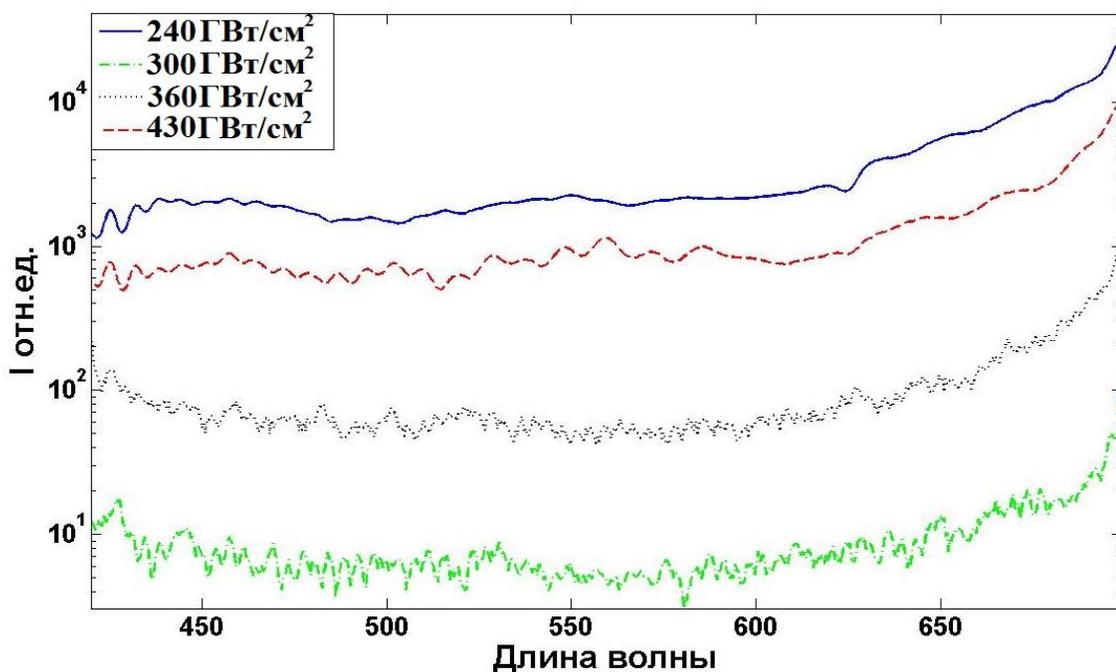


Рис.31. Динамика эволюции спектров суперконтинуума с увеличением интенсивности падающих импульсов в случае с образцом на основе композиции THEOS 50%+ макромолекулы НВР с концентрацией 1% по весу

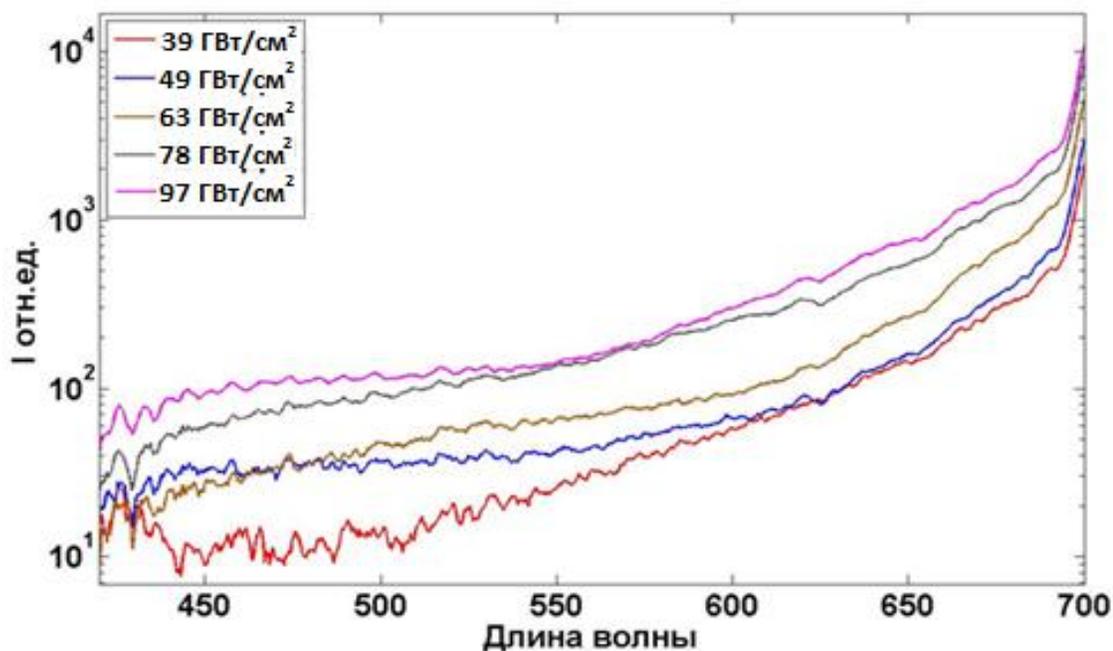


Рис.32. Динамика эволюции спектров суперконтинуума с увеличением интенсивности падающих импульсов в случае с образцом на основе композиции THEOS 50%+ макромолекулы НВР с концентрацией 1% по весу и с добавлением наночастиц золота концентрацией  $46 \times 10^{-5}\%$

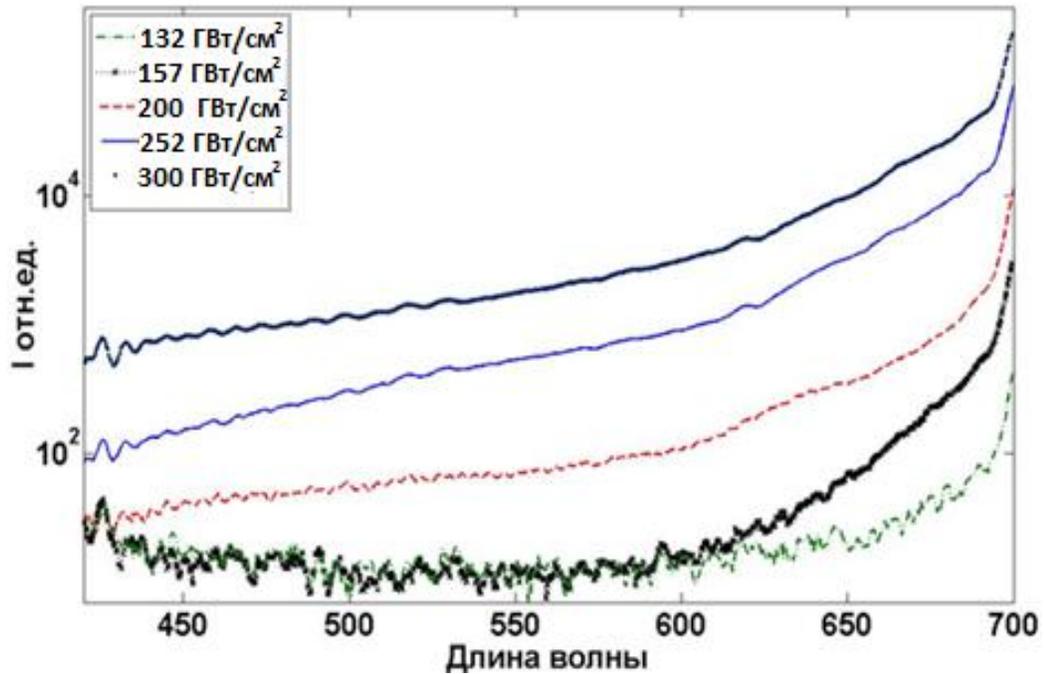


Рис.33. Динамика эволюции спектров суперконтинуума с увеличением интенсивности падающих импульсов в случае с образцом на основе композиции THEOS 50%+ квантовые точки CdS 1%

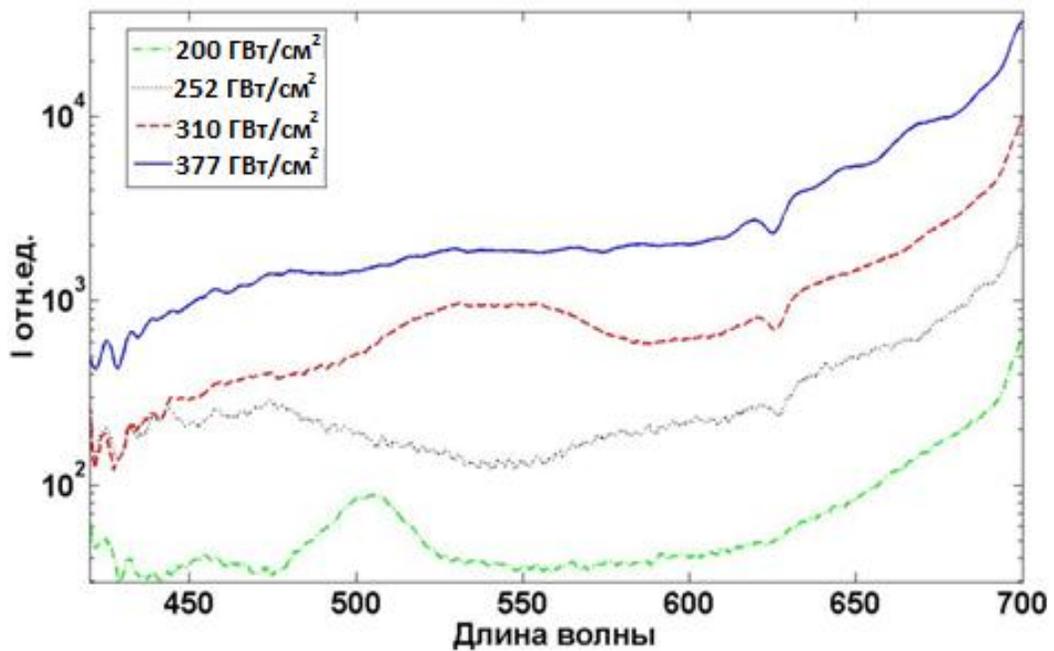


Рис.34. Динамика эволюции спектров суперконтинуума с увеличением интенсивности падающих импульсов в случае с образцом на основе композиции THEOS 50%+ полисахарид гиалуронат Na концентрацией 0.125%

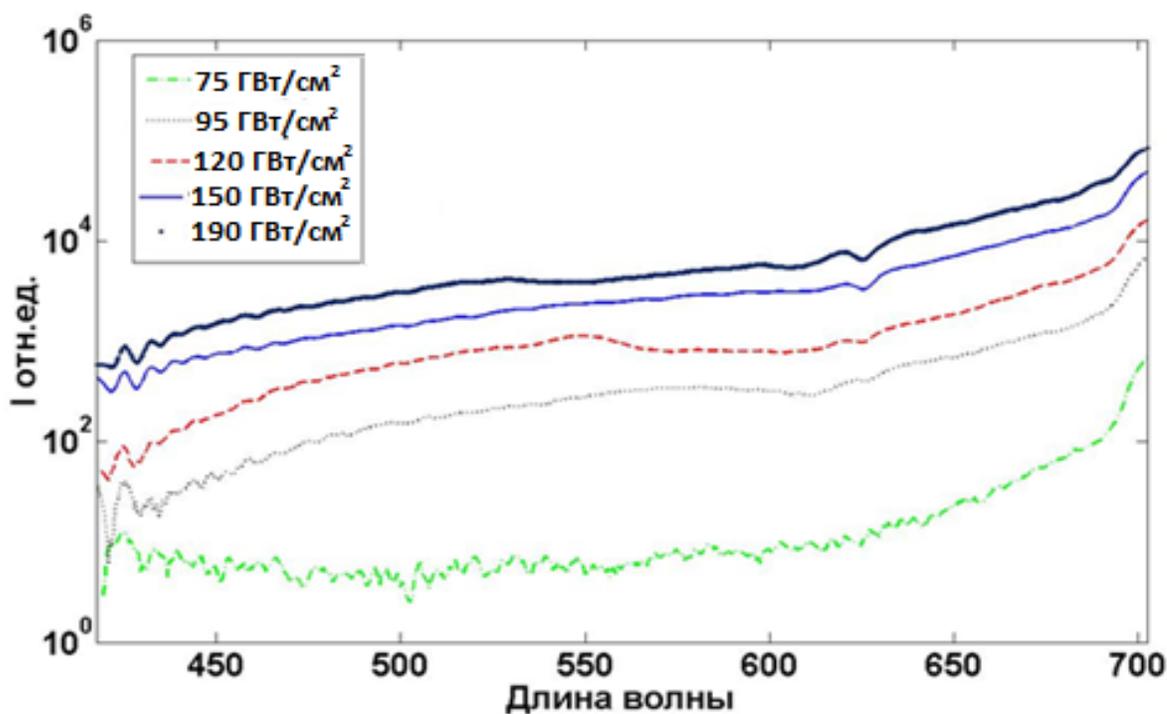


Рис.35. Динамика эволюции спектров суперконтинуума с увеличением интенсивности падающих импульсов в случае с образцом на основе композиции ТНЕОС 50%+ полисахарид гиалуронат Na концентрацией 1%

Для сравнения также представлены спектры в случае плавленого кварца (рисунок 36).

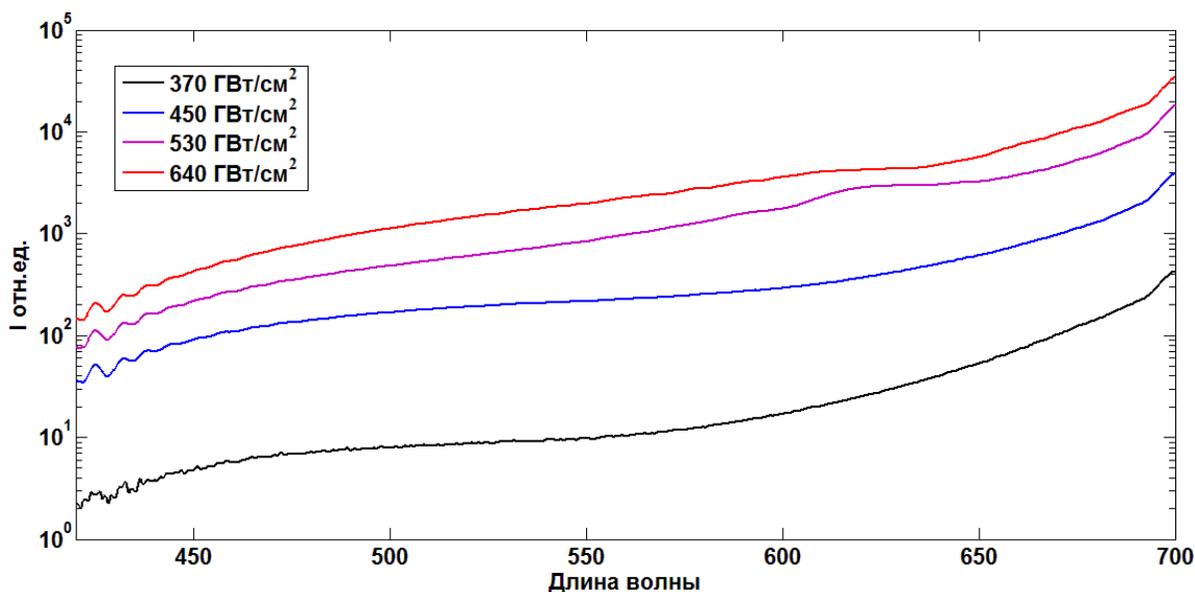


Рис.36. Динамика эволюции спектров суперконтинуума с увеличением интенсивности падающих импульсов в случае с плавленым кварцем

Как видно из полученных результатов спектральное уширение во всех образцах происходит до достижения порога множественной филаментации и с дальнейшим увеличением энергии импульсов наблюдается увеличение интенсивности во всём наблюдаемом диапазоне. На рисунке 37 приведены нормированные на максимум спектры исследуемых образцов [118].

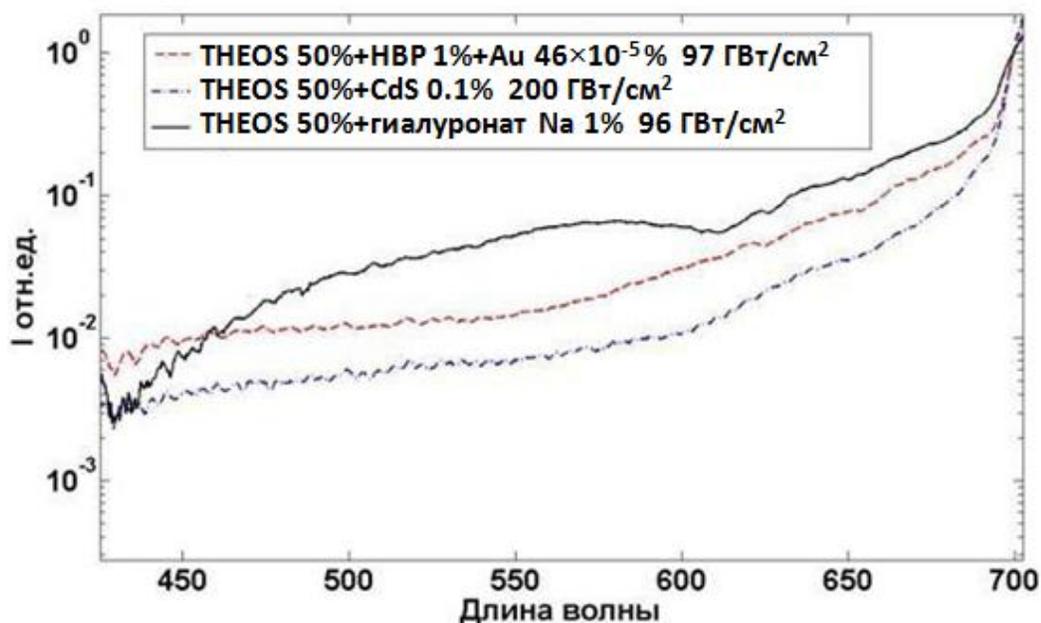


Рис.37. Спектры СК исследуемых образцов в условиях множественной филаментации в области 420-700 нм

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 перекачкой энергии излучения при возникновении условия фазового синхронизма для 3-х волнового смещения [119]. При этом такое немонотонное спектральное уширение характерно в случае генерации суперконтинуума 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.

Основными физическими процессами, ответственными за спектральное уширение в ходе генерации суперконтинуума в антистоксовую область спектра являются фазовая самомодуляция, протекающая в условиях Керровской и плазменной нелинейности, и формирование ударной волны огибающей импульса.

При распространении высокоинтенсивных лазерных импульсов вследствие зависимости показателя преломления от интенсивности (9) помимо эффекта самофокусировки наблюдается эффект фазовой самомодуляции. В случае излучения фемтосекундной длительности можно не учитывать эффекты теплового самовоздействия, рефракции на акустических волнах, эффекта электрострикции и полагать, что взаимодействие со средой определяется Керровской нелинейностью. В частности простейшая модель спектрального уширения суперконтинуума основывается на данном эффекте. В процессе распространения лазерного излучения через среды с дисперсией происходит существенная трансформация спектральной составляющей оптических импульсов в средах с дисперсией и Керровской нелинейностью. Пусть имеется лазерный импульс  $\tilde{E}(r; t) = \tilde{A}(r)e^{i(k_0z - \omega_0t)} + c.c.$ , распространяющийся в среде с нелинейным показателем преломления  $n(t) = n_0 + n_2 I(t)$ . В приближении мгновенной реакции среды на лазерное возмущение при распространении света в среде фазовая самомодуляция вызывает набег фазы:

$$\Phi_{NL}(t) = -n_2 \frac{\omega_0 L}{c} I(t) \quad (32)$$

Из-за зависимости фазы от  $t$  спектра распространяющегося импульса будет изменяться. Для описания спектрального изменения импульса рассмотрим мгновенную частоту

$$\omega(t) = \omega_0 + \delta\omega(t) \quad (33)$$

где

$$\delta\omega(t) = \frac{d}{dt} \Phi_{Nl}(t) \quad (34)$$

есть отклонение мгновенной частоты от исходной  $\omega$ .

Если распространяющийся импульс имеет вид:

$$I(t) = I_0 \operatorname{sech}^2(t/\tau_0), \quad (35)$$

то согласно (32) нелинейный набег фазы будет:

$$\Phi_{Nl}(t) = -n_2 \frac{\omega_0}{c} LI_0 \operatorname{sech}^2(t/\tau_0) \quad (36)$$

и  $\delta\omega(t)$  будет составлять:

$$\delta\omega(t) = 2n_2 \frac{\omega_0}{c} LI_0 \operatorname{sech}^2(t/\tau_0) \tanh(t/\tau_0). \quad (37)$$

На переднем крае импульса происходит сдвиг частот в стоксовую область ( $\omega(t) < \omega_0$ ), а на заднем фронте—сдвиг в антистоксовую область ( $\omega(t) > \omega_0$ ). Наибольшее значение частотного сдвига составляет:

$$\delta\omega_{max} \approx \frac{\Delta \Phi_{Nl}^{(max)}}{\tau_0},$$

где

$$\Delta \Phi_{Nl}^{(max)} \approx n_2 \frac{\omega_0}{c} LI_0$$

В свою очередь, результаты численного моделирования спектрального уширения на основе лишь эффекта фазовой самомодуляции в условиях Керровской нелинейности показывают, что получаемая картина в полной мере не соответствуют

результатам, наблюдаемым в эксперименте, что свидетельствует о необходимости принятия во внимание дополнительных факторов.

В частности необходимо учитывать вклад плазменных эффектов. Так нелинейное приращение к показателю преломления, с учетом плазменного вклада имеет вид [120]:

$$\Delta n = n_2 I - \frac{\rho_e(r, t)}{2\rho_c}, \quad (38)$$

где  $\rho(r, t)$ - плотность свободных электронов, а  $\rho_c = \frac{\varepsilon_0 m_e \omega_0^2}{e^2}$ , где  $m_e$  и  $e$  есть масса и заряд электрона- критическая плотность плазмы, превышение которой приводит к тому, что среда становится непрозрачной. Изменение со временем плотности определяется изменением распределения концентрации электронов  $N_e(r, z, t)$ , которое характеризуется вкладами фотоионизации, многофотонной и лавинной ионизациями, туннельным эффектом и надбарьерным развалом, а также скоростью рекомбинационных процессов. В теории ионизации оптическими полями было показано, что граница между многофотонной и туннельной ионизацией определяется величиной адиабатического параметра Келдыша [121]:

$$\gamma = \omega_0 \frac{\sqrt{2m_e U_i}}{|q_e| E_p} \quad (39)$$

Случай  $\gamma^2 \gg 1$  соответствует многофотонной ионизации, проявляющейся в случае относительно слабых полей высокой частоты, а при  $\gamma^2 \ll 1$  превалирует туннельная ионизация, которая имеет место в случае полей высокой интенсивности. Если внешнее и внутриатомное поля противоположно направлены, то в этом случае возникает потенциальный барьер конечной ширины, зависящей от интенсивности внешнего поля, в результате чего возможно проявление туннельного эффекта, а также процесса надбарьерного развала. Здесь  $E_p$  определяет максимальное значение амплитуды. Для интенсивностей лазеров

$I = |\varepsilon|^2 < 10^{13} \frac{Bm}{cm^2}$  вероятность многофотонной ионизации характеризуется соотношением:

$$W(I) \rightarrow W_{мфu} = \sigma K I^K \quad (40)$$

где  $K = [U_i / \hbar \omega_0]$  есть необходимое число фотонов для высвобождения одного электрона. При увеличении интенсивности начинает играть роль туннельный эффект, т.е. атом начинает ионизироваться в процессе одного оптического цикла. В туннельном пределе его вероятность определяется выражением:

$$W_{тун} = \left[ -\frac{2(2E_i)^{3/2}}{3E_p} \right], \quad (41)$$

где  $E_i$ - потенциал ионизации. В итоге изменение концентрации электронов описывается уравнением:

$$\frac{\partial \rho_e}{\partial t} = R(I)(\rho_0 - \rho_e) + \nu_i - \beta N_e^2, \quad (42)$$

где  $N_0$ - плотность нейтральных частиц,  $R(I)$ - скорость ионизации,  $\nu_i$ - скорость лавинной ионизации,  $\beta$ - коэффициент излучательной рекомбинации электронов. Зная плотность свободных электронов, мгновенная частота в условиях Керровской и плазменной нелинейностей будет определяться выражением:

$$\omega(t) \sim \omega_0 + \frac{\omega_0 z}{c} \left( -n_2 \frac{\partial I}{\partial t} + \frac{1}{2n_0 \rho_e} \frac{\partial \rho_e}{\partial t} \right) \quad (43)$$

В ходе распространения УКИ на переднем фронте импульса происходит формирование плазмы, основной вклад которой в спектральное уширение заключается в генерации новых частотных компонент в антистоксовой области спектра согласно формуле (43).

При рассмотрении лазерного импульса в пространстве времени вследствие зависимости показателя преломления от интенсивности наблюдается различная

скорость распространения пика импульса и его фронтов. Это приводит к самоукручению огибающей на заднем фронте импульса, в результате чего схлопывание заднего фронта вследствие процесса самофокусировки происходит быстрее по сравнению с передним фронтом и наблюдается формирование новых частотных компонент в коротковолновой части спектра вследствие трансформации огибающей импульса. Для определения результирующего спектра следует от временного представления огибающей импульса перейти к спектральному, используя преобразование Фурье.

Учет запаздывающего Керровского нелинейного отклика среды позволяет включать в рассмотрение вклад в спектральное уширение со стороны молекулярного рассеяния (эффект Рамана). Высокоинтенсивные УКИ способны возбуждать в среде большое число колебательно-вращательных мод вследствие наличия широкого спектра в отдельном импульсе. Основным механизмом в данном случае выступает нерезонансное возбуждение среды (электронные переходы между уровнями 1,2 и 3 рисунок 38) через низкоэнергетические колебательно-вращательные уровни 1 и 2.

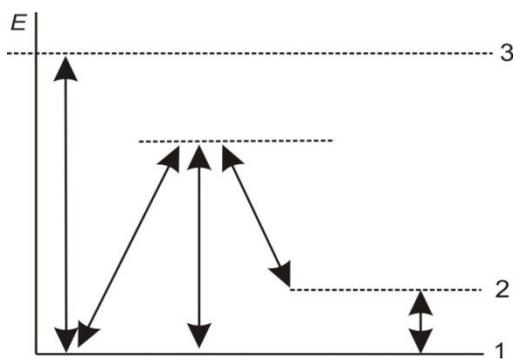


Рис.38. Трехуровневая энергетическая схема

Данный процесс аналогичен параметрическому возбуждению связанных осцилляторов и проявляется в поляризации среды с запаздыванием  $P_{nl} = \epsilon_0 Q_R(t)E$ , где функция рамановского отклика  $Q_R(t)$  определяется как:

$$\frac{\partial^2 Q_R}{\partial t^2} + 2\Gamma \frac{\partial Q_R}{\partial t} + \Omega^2 Q_R = \omega_R \frac{\Omega_R^2}{\Omega_{31}} \frac{|E|^2}{E_0^2}, \quad (44)$$

где  $\Omega^2 = \omega_R^2 + \Gamma^2$ ,  $\omega_R$  - фундаментальная частота вращения,  $\hbar\omega_R$ -разность энергии вращательных уровней,  $\Gamma$  - скорость релаксации дипольного момента вращательного перехода затухания,  $\Omega_R = \mu E_0 / \hbar$  - частота Раби, связанная со значением амплитуды лазерного излучения  $E_0$ ,  $\mu$  - элемент матрицы перехода дипольного момента, связанный с переходами на возбуждённые уровни,  $\Omega_{31}$ -частота, связанная с переходом с верхнего уровня на один из колебательно-вращательных уровней. Условие применимости:  $t_p \geq \Omega_R^{-1}$ . Функция рамановского отклика находится из (10):

$$\Omega_R(t) = 2\alpha n_2 n_0 \int_0^t \mathcal{R}(t-t') |E(t')|^2 dt', \quad (45)$$

где  $\mathcal{R}(t) = \Omega^2 \omega_R^{-1} \sin(\omega_R t) \exp(-\Gamma t)$  и  $\alpha n_2 = \omega_R \Omega_R^2 / n_0 \Omega^2 \Omega_0 E_0^2$  обозначают запаздывающие рамено-керровские компоненты в эффекте Керра. В результате нелинейная поляризация третьего порядка  $\mathbf{P}_{nl}(t)$  может быть аппроксимирована в дипольном приближении, в виде суммы мгновенного и запаздывающего отклика:

$$\mathbf{P}_{nl}(t) = \varepsilon_0 2n_0 n_2 [(1 - \alpha)I(t) + \alpha \int_0^{+\infty} I(t - \tau) \mathcal{R}(\tau) d\tau] \mathbf{E}(t) \quad (46)$$

Основной вклад со стороны молекулярного рассеяния наблюдается в стоксовой части спектра.

Помимо вышеперечисленных механизмов спектрального уширения дополнительный вклад происходит за счет генерации высоких гармоник, а также параметрических процессов различных порядков. Основные теоретические модели, используемые для описания процессов распространения и эволюции ультракоротких лазерных импульсов, представлены в работах [122-132].

### 3.5. Эффективность преобразования падающего фемтосекундного излучения на длине волны 800 нм в спектр суперконтинуума в диапазоне 400-700 нм

Исследование эффективности преобразования исходного лазерного излучения УКИ на длине волны 800 нм с длительностью импульса 45 фс в спектр СК в области 420-700 нм производилось на основе установки, представленной в параграфе 3.4, в которой для измерения мощности излучения СК в видимой области на место профилометра устанавливался измеритель мощности SOLO-2 (Gentec). Эффективность определялась по соотношению

$$k = \frac{P_{\text{прош}}}{P_{\text{пад}}} \times 100\%, \quad (47)$$

где  $P_{\text{пад}}$  - мощность исходного излучения,  $P_{\text{прош}}$  - мощность регистрируемого излучения суперконтинуума в диапазоне 420-700 нм. Полученные графики эффективности представлены на рисунке 39 [118]. Для сравнения также представлены зависимости для образца плавленого кварца и дистиллированной воды. Согласно графикам образцы, обладающие более низкими порогами филаментации, имеют более высокую эффективность преобразования в спектр суперконтинуума. В случае с образцами, содержащими в своем составе наночастицы золота и квантовые точки CdS имеются пороговые уровни энергии падающего излучения [118], превышение которых приводит к изменению свойств данных

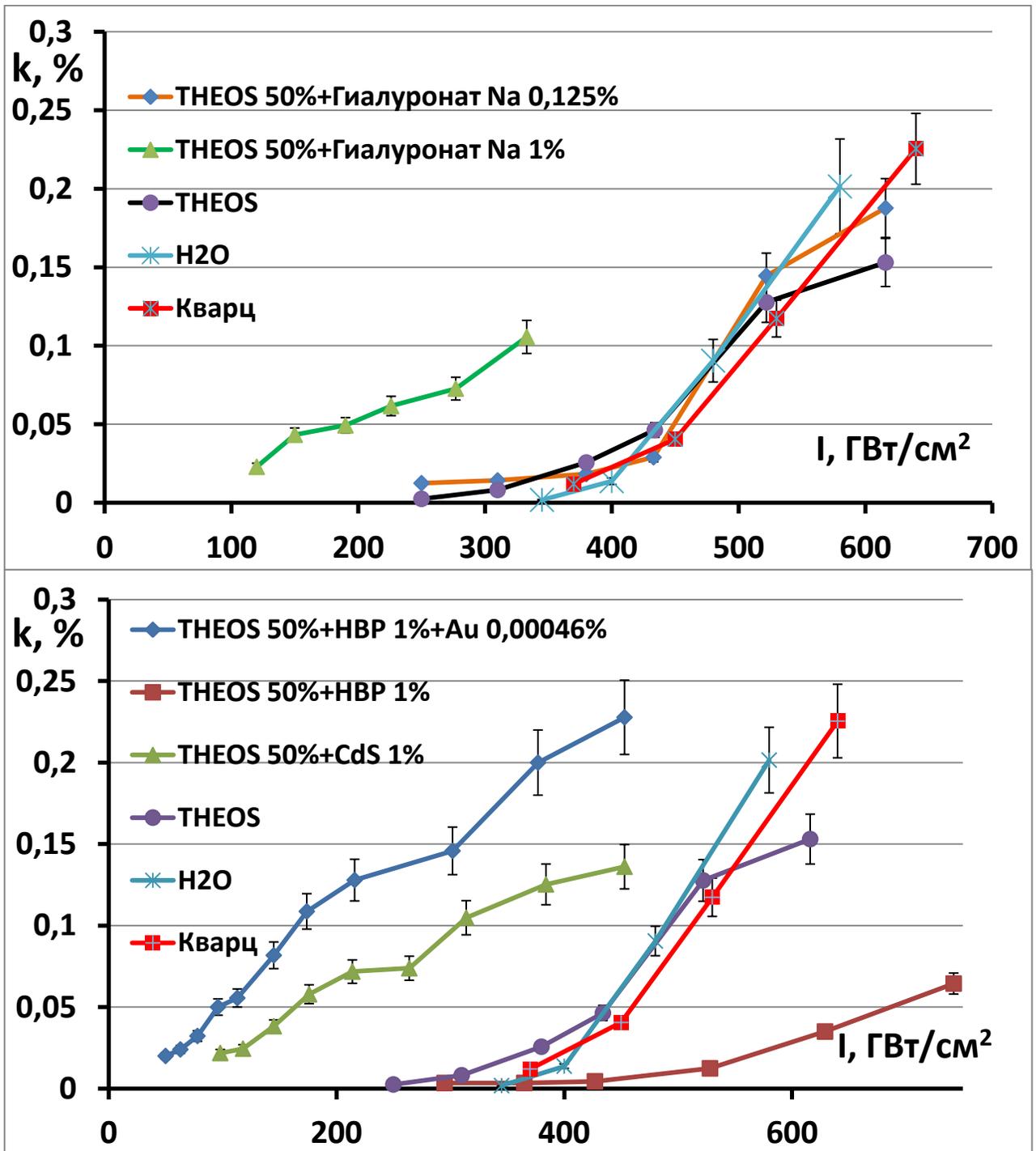


Рис.39. Эффективность преобразования в спектр суперконтинуума в области 420-700

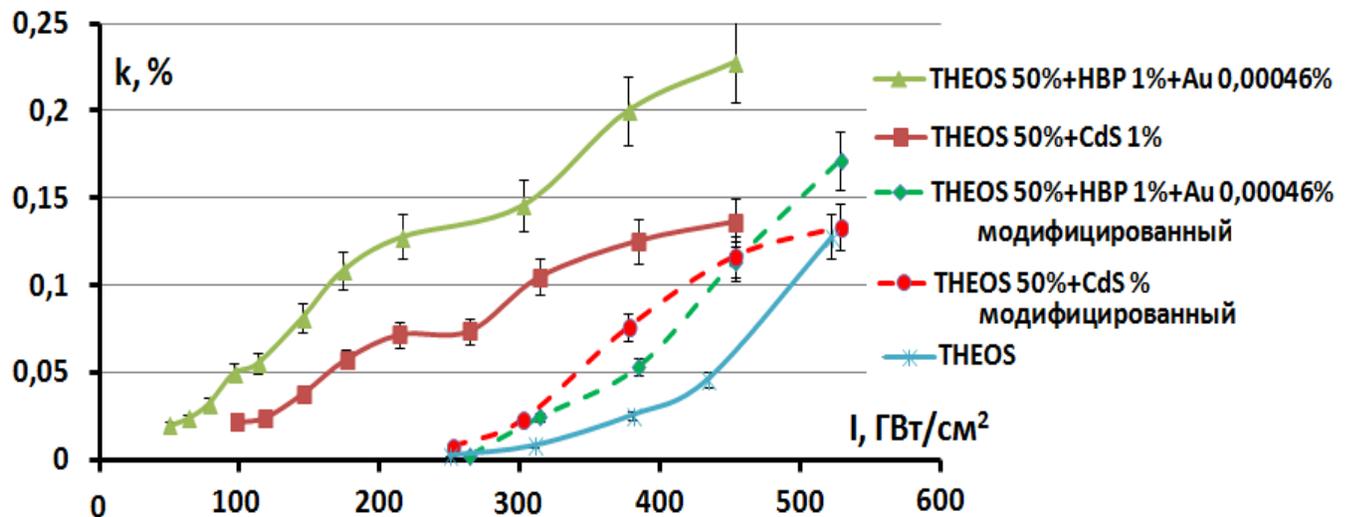


Рис.40. Снижение порогов филаментации и эффективности преобразования исходного излучения в образцах с наночастицами золота и квантовыми точками CdS

материалов, что выражается в повышении порога возникновения филаментов и снижении эффективности преобразования исходного излучения в суперконтинуум (рисунок 40). Для образца с наночастицами золота порог модификации составил ~ 450 ГВт/см<sup>2</sup>, для образца с КТ CdS ~ 530 ГВт/см<sup>2</sup>. Порог филаментации этих образцов повысился до 250 ГВт/см<sup>2</sup>, 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, проведенные 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 агломерация КТ в более крупные структуры по сравнению с первоначальным распределением [133]. Данное обстоятельство приводит к снижению вклада локального поля. В случае с наночастицами золота наблюдается изменение окружения, плавление наночастиц золота и ослабление междипольного взаимодействия. Это сужает спектр поглощения наночастиц [115, 116, 134]. В

результате исчезает возможная область возбуждения наночастиц золота в данной композиции материала, что приводит к существенному повышению порога филаментации и уменьшению эффективности генерации СК.

### 3.6. Исследование пространственных параметров суперконтинуума

Исследование конической эмиссии суперконтинуума осуществлялось при помощи экспериментальной установки, представленной на рисунке 41. На расстоянии 33 см от области филаментации был установлен градуированный экран. Изображение регистрировалось фотокамерой CANON 450D. Для выделения исследуемых областей спектра использовались интерференционные фильтры с полосой пропускания по полувысоте 10 нм из набора FKB-VIS-10 (Thorlabs). Полученные пространственные распределения представлены на рисунке 42.

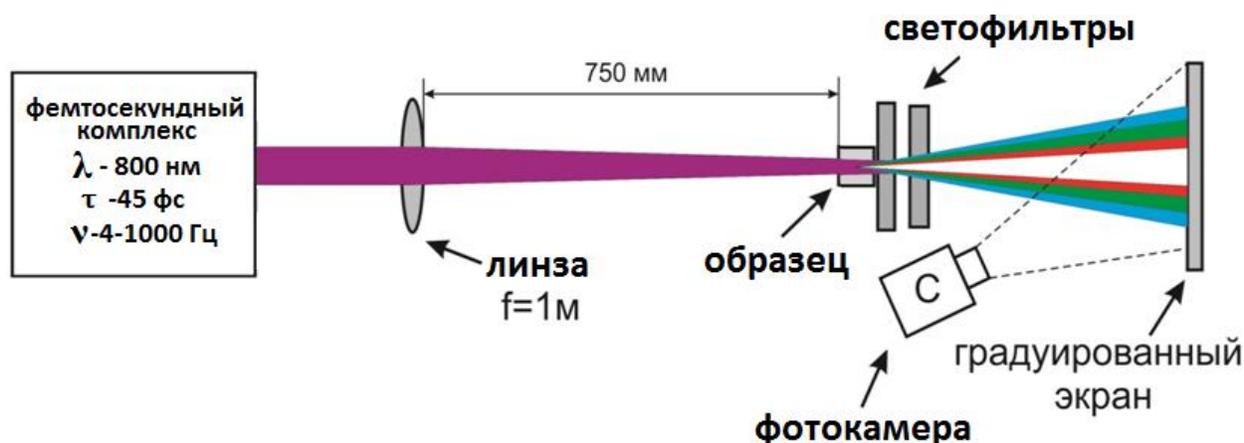


Рис.41. Схема экспериментального комплекса для исследования пространственных характеристик СК

При исследовании конической эмиссии СК образцов наблюдалось пространственное разделение на две области – центральный круг и кольцо (рисунок 42). Постепенное увеличение энергии падающих импульсов приводило первоначально к появлению центрального круга излучения суперконтинуума при интенсивности, соответствующей началу формирования филаментов в образце. При

дальнейшем увеличении энергии импульсов до уровней, не превышающих порогов множественной филаментации образцов, наблюдалось появление кольца

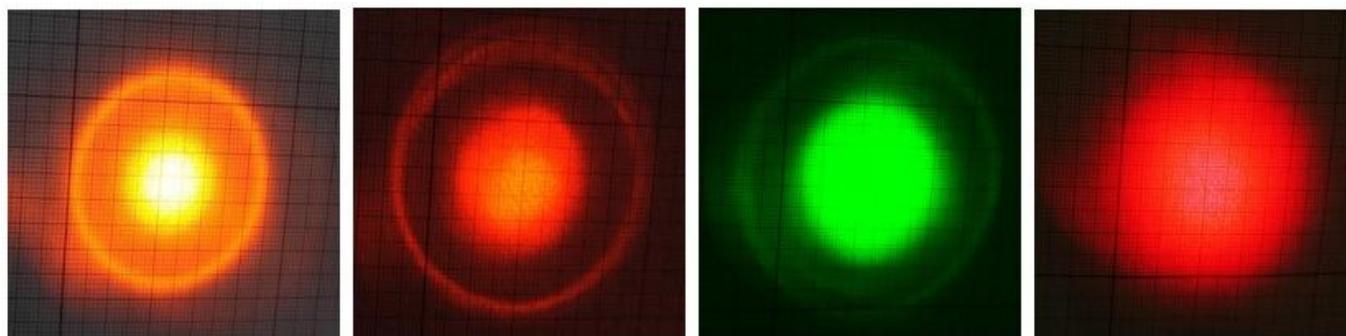


Рис.42. Угловое распределение СК для а) для дистиллированной воды в диапазоне  $600 \pm 5$  нм; б) THEOS в диапазоне  $650 \pm 5$  нм; в) THEOS в диапазоне  $550 \pm 5$  нм; д) THEOS+гиалуронат Na 1%; в диапазоне  $600 \pm 5$  нм;

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 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 [135]. Частотно – угловые характеристики конической эмиссии СК образцов имеют линейную зависимость по частоте как для центрального круга, так и для кольца конической эмиссии СК (рисунок 43) [118]. Кольца конической эмиссии СК

образцов имеют близкие значения частотно – угловых характеристики, в пределах  $\pm 5\%$ .

Для физической интерпретации формирования конической эмиссии суперконтинуума существуют различные теоретические подходы. Так еще в начале девяностых годов прошлого столетия было реализовано ряд работ, в которых обосновывалось прекращение схлопывания лазерного излучения вследствие дисперсии групповых скоростей. Это следовало при теоретическом моделировании нелинейного уравнения Шредингера, в котором учитывались лишь вклады керровской нелинейности и нормальной дисперсии групповых скоростей. В работе [136] было высказано предположение, что на основании данной модели могут формироваться условия фазового синхронизма и наблюдаться процессы четырехволнового взаимодействия, в результате чего может происходить перекачка энергии в антистоксовую область со сдвигом частоты и вариации волнового вектора, что тесно связано с модуляционной неустойчивостью. Следствием такой спектрально-пространственной трансформации является формирование внеосевого частотно-смещенного излучения в дальней зоне импульса, проявляющееся в качестве ярких цветных колец.

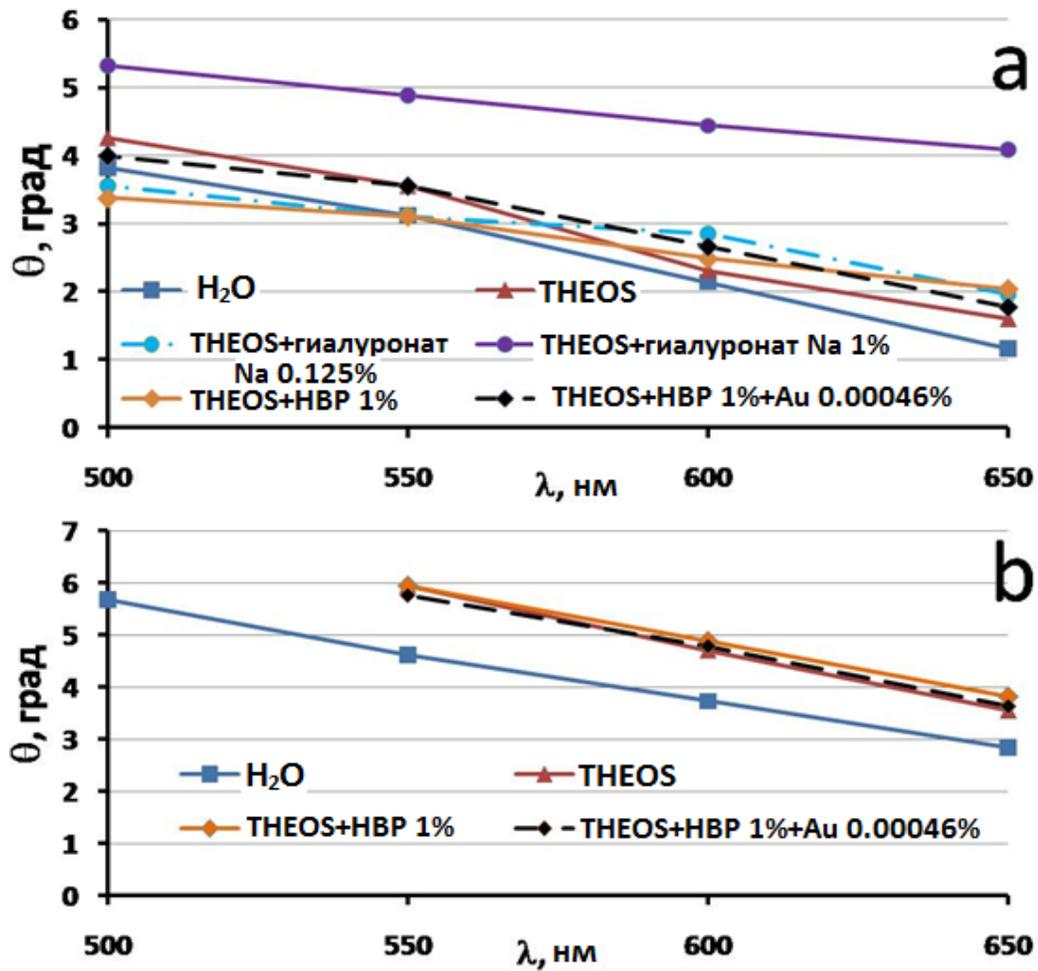


Рис.43. – Частотно – угловые зависимости конической эмиссии СК  
 а - центральный круг; б – кольцо; погрешность  $\pm 0.5$

Другой подход для обоснования конической эмиссии основывается на излучении Черенкова [137]. В данном случае наведенная поляризация в канале филамента, распространяющегося с групповой скоростью импульса  $v_{гр}$ , является источником излучения на частотах, удовлетворяющих условию, при которых может наблюдаться излучение Черенкова в направлении конического угла  $\theta = v_{ф}/v_{гр}$ , где  $v_{ф} = c/n(\omega)$  фазовая скорость генерируемого излучения. Вследствие дисперсионных свойств среды происходит частотная селекция Фурье-компонент, генерируемых за счет нелинейной поляризации под определенным углом. Также на данной концепции основана работа [138], в которой рассматривается волноводная модель с фазовой

скоростью в плазменном канале филамента, которая превышает скорость света в воздушной оболочке, окружающей канал.

На представлении о неразрывной связи трансформации лазерного импульса в пространстве и во времени основываются работы по интерпретации генерации конического излучения суперконтинуума [139-142].

За счет того, что в ходе распространения высокоинтенсивных импульсов в диспергирующей среде с керровской и плазменной нелинейностями фазовый набег  $\Delta\varphi(\mathbf{r},z,t)$  зависит как от времени, так и от пространственных координат, то в результате данную функцию в пространстве и во времени можно представить в виде [13]:

$$\varphi(\mathbf{r},z,t) = \varphi_0(\mathbf{r}',z,t') + \Delta\omega(\mathbf{r}',z,t')t' + \Delta\mathbf{k}_\perp(\mathbf{r}',z,t')\mathbf{r}' + \Delta^2 \quad (48)$$

где в  $\Delta^2$  включены слагаемые, содержащие вторые и более высокие производные фазы при ее разложении в ряд Тейлора. При этом вариация поперечной составляющей волнового вектора  $\Delta\mathbf{k}_\perp$ , отвечающая за угловую расходимость спектральных компонент, в условиях керровской и плазменной нелинейности определяется пространственным градиентом фазы [139]:

$$\Delta k_\perp(t) = \frac{d\varphi}{dr} \sim \frac{\omega_0 z}{c} \left( -n_2 \frac{\partial I(r,t)}{\partial r} + \frac{1}{2n_0 \rho_c} \frac{\partial \rho(r,t)}{\partial r} \right) \quad (49)$$

В ходе распространения ультракоротких импульсов влияние наведенной лазерной плазмы проявляется в основном на хвосте импульса, где вариация поперечной составляющей волнового вектора  $\Delta\mathbf{k}_\perp$  отрицательна и наблюдается формирование низкочастотных компонент спектра в виде радиально-симметричных дискретных концентрических колец. При этом излучение в стоксовой части спектра, сгенерированное преимущественно на переднем краю импульса, не наблюдается в виде конического излучения суперконтинуума, а концентрируется в виде осесимметричного излучения на оси лазерных импульсов. В работе [43] угловое расщепление кольцевой структуры конического излучения суперконтинуума

объясняется на основании интэрференционной модели, согласно которой при спектральном сверхуширении исходного излучения вследствие фазовой самомодуляции и лазерной плазмы происходит формирование когерентных источников конического излучения суперконтинуума в канале филамента. В результате интерференции от пространственно-протяженной последовательности данных источников, формирующихся в процессе многократной рефокусировки в ходе распространения интенсивных УКИ, наблюдается расщепление на узкие кольцевые структуры, разделенные интерференционными минимумами.

Также для интерпретации явления конической эмиссии рядом авторов используется концепция X-волн, основывающаяся на представлении импульса в виде пакета конических волн. При представлении распределения интенсивности в дальней зоне в координатах  $\theta, \lambda$  в ходе процесса филаментации в среде с нормальной дисперсией имеет место характерная X-образная форма. В зависимости от свойств среды и от длины волны возбуждения могут наблюдаться конические волны со сдвигом как в стоксову, так и в антистоксову часть спектра (в воде при длине волны возбуждения 527 нм), так и наличие конических волн только в голубой области спектра (в воздухе при длине волны возбуждения 800 нм) [143]. Согласно результатам численного моделирования в условиях нормальной дисперсии в ходе конкурирующих процессов керровской нелинейности и дифракции возможны стационарные, слаболокализованные X-волны, являющиеся решением нелинейного уравнения Шредингера для огибающей импульса [144]. В случае генерации конического излучения суперконтинуума в среде с аномальной дисперсией происходит уменьшение углового расхождения с увеличением антистоксова сдвига спектральных компонент [145,146]. При этом представление спектра импульса в переменных  $\theta, \lambda$  имеет характерную эллипсообразную форму [147].

### 3.7 Особенности взаимодействия УКИ с полиметилметакрилатом, допированным соединениями $\beta$ -дикетонатов дифторида бора

При рассмотрении образца полиметилметакрилата, допированного соединениями  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора, на предмет возможной благоприятной среды для генерации суперконтинуума было установлено, что он не является пригодным материалом для данных целей. При воздействии на данный образец УКИ интенсивностью более  $70 \text{ ГВт/см}^2$  наблюдалась генерация суперконтинуума в течение нескольких секунд. Генерируемый кратковременный спектр представлен на рисунке 44.

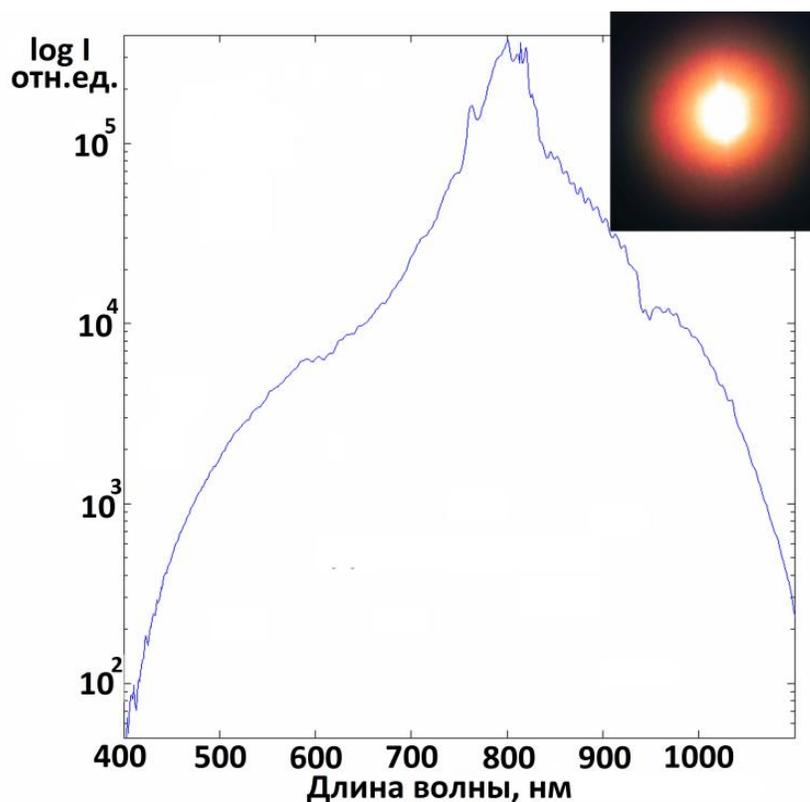


Рис.44. Спектр суперконтинуума, генерируемого в ПММА + AntBF2 и фотография конической эмиссии

Одновременно с генерацией суперконтинуума на расстоянии 1,5 см от входного торца возникало множество микровспышек, возникающие вследствие локальной ионизации вещества из-за вторичной фокусировки лазерного излучения. После этого

в соответствующих местах наблюдались области разрушения (пробоя) материала образца с характерными размерами  $\sim 50$  мкм.

При интенсивности падающих импульсов от 0.25 до 70 ГВт/см<sup>2</sup> в материале согласно фотографии на рисунке 45 происходят схожие процессы, что и в другим материалах [148] при филаментации (исчезновение филаментов из-за уширения диаметра, перефокусировки и т. п.), что позволяет утверждать, что в данном случае наблюдается множественная филаментация, сопровождаемая люминесценцией [149]. Средняя длина филаментов составляет 9 мм, их диаметр,

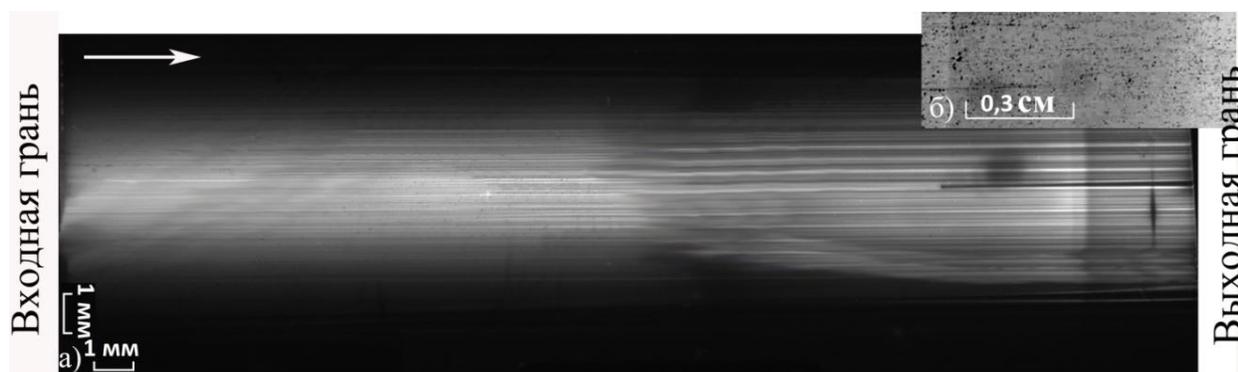


Рис.45. Фотография множественной филаментации в образце , сопровождаемой двухфотонной люминесценцией

измеренный вблизи входной грани образца  $\sim 10$  мкм. При этом генерация суперконтинуума в исследуемой среде не наблюдается. Генерация суперконтинуума, по современным представлениям, во многом связана с процессами ионизации среды, которые вносят существенный вклад в нелинейный отклик среды и тем самым влияют на спектральную, временную и пространственную динамику лазерного импульса. В связи с этим можно утверждать, что в данном случае имеет место известный из литературы безыонизационный режим филаментации [150-152].

На рисунке 46 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 позволяет предположить, что под действием излучения с  $\lambda = 800$  нм в материале проходят такие же фотохимические процессы, что и в случае однофотонного поглощения.

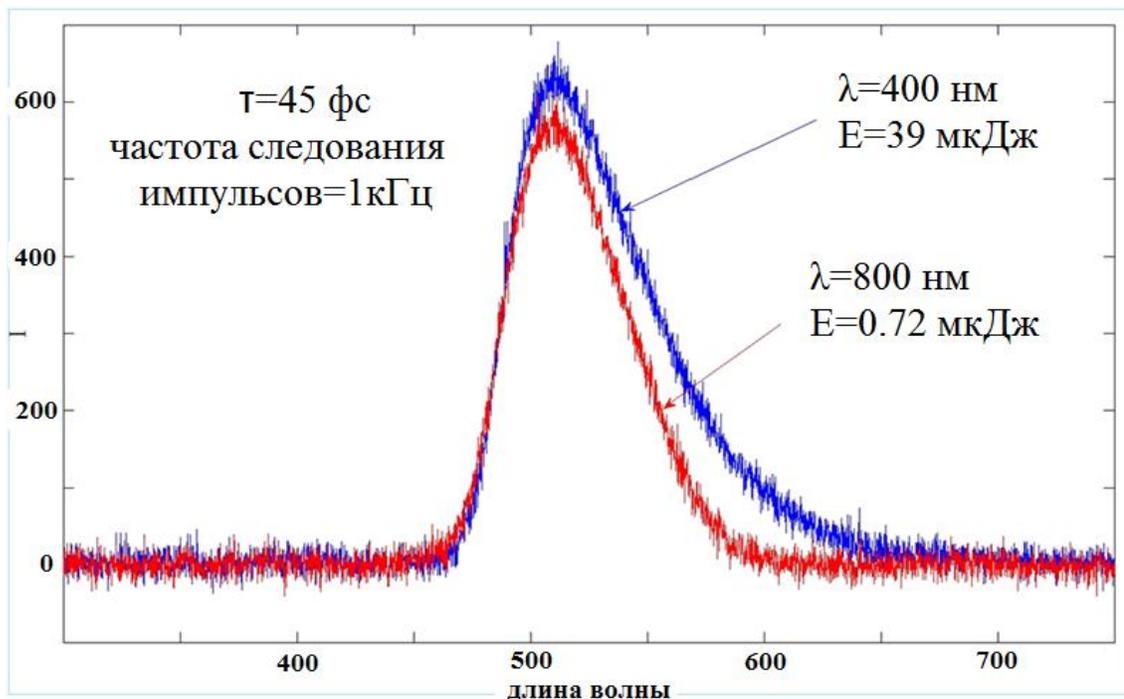


Рис.46. Спектры люминесценции ПММА+ AntBF<sub>2</sub>

Наблюдаемая модификация образца, полученная в ходе процесса безыонизационной филаментации, позволяет говорить о возможности использования данного материала в качестве среды для создания объемных микроструктур [149].

Также 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.

### 3.8 ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ III

С помощью созданных экспериментальных установок были определены величины энергетических порогов филаментации, а также спектральные характеристики излучения суперконтинуума в новых материалах на основе биосиликатов и полимеров. Было установлено, что включение полисахаридов, наночастиц Au+НВР и КТ CdS в THEOS значительно снижает пороги филаментации образцов и повышает эффективность выхода СК в диапазоне 420-700 нм. Выявлено, что материалы с наночастицами Au+НВР и КТ CdS имеют пороги энергии падающего излучения, превышение которых приводит к изменению свойств филаментации материалов, выражающиеся в повышении порогов филаментации до уровня THEOS и снижении 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. Были определены частотно – угловые характеристики конической эмиссии СК исследуемых образцов. Согласно полученным данным для образцов с полисахаридом гиалуроната Na наблюдается картина распределения, характерная для области нулевой или отрицательной дисперсии групповых скоростей на длине волны 800 нм. Для образца полиметилметакрилата, допированного соединениями  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора, обнаружена безыонизационная филаментация при облучении лазерными импульсами на длине волны 800 нм интенсивностью в диапазоне от 0.2 до 70 ГВт/см<sup>2</sup>.

## ГЛАВА IV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ИССЛЕДУЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ

Одним из наиболее важных параметров оптических сред является значение нелинейного показателя преломления, который характеризует степень нелинейности материала и определяет возможность его использования в практических целях. Для достижения необходимых оптических и нелинейно-оптических характеристик среды используются как различные методы изготовления материала, так и различные молекулярные основы с возможностью конструирования определенных молекулярных цепочек на атомарном уровне. Так в случае периодической матрицы с трехгранными наночастицами золота, изготовленной на кварцевой основе при помощи наносферной литографии [153], были получены значения нелинейного показателя преломления порядка  $10^{-17}$  см<sup>2</sup>/Вт [154]. Для увеличения нелинейности среды широко применяется легирование материала различными наночастицами, что в свою очередь позволяет увеличить значение показателя преломления на несколько порядков. Так в случае оптоволоконных световодов на основе алюминие-германиево-силикатного стекла, созданного при помощи модифицированного метода химического осаждения из газовой фазы (MCVD) [155], добавление наночастиц кремния и ионов эрбия позволяет увеличить  $n_2$  до значения  $3.8 \times 10^{-15}$  см<sup>2</sup>/Вт [156]. Аналогичные результаты повышения нелинейных свойств при легировании материала различными наночастицами были продемонстрированы в работах [157-159].

Наличие в материалах высоких значений нелинейных восприимчивостей третьего порядка позволяет говорить о возможности их использования в различных прикладных задачах. В частности подобные материалы находят широкое применение в таких областях, как оптическая коммутация [160], двухфотонная лазерная сканирующая микроскопия [160], трехмерные оптические системы

хранения данных [162-164], создание различных микроструктурированных объектов [165,166].

#### **4.1 Экспериментальный комплекс для определения коэффициентов нелинейного показателя преломления и двухфотонного поглощения материалов**

Существуют различные экспериментальные методы, позволяющие определять нелинейно-оптические свойства исследуемых материалов в различных частотных диапазонах. Так в методе нелинейной интерферометрии, используя интерферометр Маха-Цандера [167-168], либо модифицированный интерферометр Майкельсона [169], при распространении высокоинтенсивного лазерного импульса в исследуемом образце, расположенного в одном из плечей интерферометра, происходит индуцированное изменение показателя преломления, что вызывает смещение на выходе интерференционной картины. Данный сдвиг пропорционален приращению показателя преломления, что позволяет вычислить нелинейную добавку  $n_2$ . В методе вырожденного четырехволнового смещения (degenerate four-wave mixing) в результате взаимодействия в исследуемом образце трех волн одинаковой частоты происходит генерация четвертой волны, называемой сигнальной. Данные волны подчиняются зависимости

$$E_s = n_2 E_b E_f E_p, \quad (5)$$

где  $E_b$ ,  $E_f$ ,  $E_p$  и  $E_s$  соответственно напряженности обратной, прямой, зондирующей и сигнальной волн. Данное уравнение позволяет определить значение нелинейного показателя преломления [170]. Эффект межволнового взаимодействия используется для определения нелинейной восприимчивости третьего порядка в методе квазивырожденного трехволнового взаимодействия (nearly degenerate three-wave mixing) [171]. Методика D-Scan (Dispersive-scan method) позволяет посредством варьирования величины дисперсии (чирпа) фемтосекундного лазерного импульса

определять величину нелинейного показателя преломления как в объемных средах, так и в волоконных световодах [172]. Также известны метод эллиптического вращения [173] и метод измерения искажений лазерного импульса (beam distortion measurements) [174,175].

Широкое распространение получили однократные методы измерения нелинейно-оптических характеристик, основанные на анализе пространственного распределения прошедшего излучения в дальнем поле [176-181].

Несмотря на то, что все вышеприведенные методы позволяют с достаточно высокой степенью точности определять нелинейные параметры исследуемых материалов, наиболее применяемым на практике является метод Z-scan [182,183], преимуществом которого является простота исполнения и точность получаемых результатов. Следует отметить, что данная методика позволяет производить независимые измерения различных нелинейно-оптических процессов, что решает проблему их совместного проявления. Также существуют различные модификации данного метода [184-187].

Стандартный метод z-scan в случае с закрытой апертурой для определения нелинейного показателя преломления реализуется путем перемещения образца в области перетяжки  $Z_0$  сфокусированного линзой лазерного пучка. В результате при отдалении образца от фокусирующей системы при интенсивности лазерного излучения больше, чем  $P_{кр}$ , возникает эффект самофокусировки, приводящий к смещению нелинейного фокуса в сторону линзы, что в итоге вызывает заметное расхождение излучения в дальнем поле и за счет закрытой апертуры происходит снижение результирующего пропускания. После фокуса положительная самофокусировка уменьшает угловое расхождение, увеличивая при этом процент пропускания исходного излучения апертурой в дальней зоне. Данная картина характерна в случае образцов, обладающих положительной добавкой к показателю преломления ( $n_2 > 0$ ). В противном случае ( $\Delta n < 0$ ) в образце будет наблюдаться

самодефокусировка, что приведет к зеркальной картине зависимости отношений интенсивности прошедшего излучения к опорному сигналу от координаты (рисунок 47.а). Диапазон сканирования определяется параметрами лазерного излучения и исследуемого образца [188]. Так в случае приближения тонких образцов ( $L \leq Z_0$ ) не смотря на то, что теоретически вся информация содержится в области  $\pm Z_0$ , предпочтительнее производить измерения в образце в пределах порядка  $\pm 5Z_0$  [189].

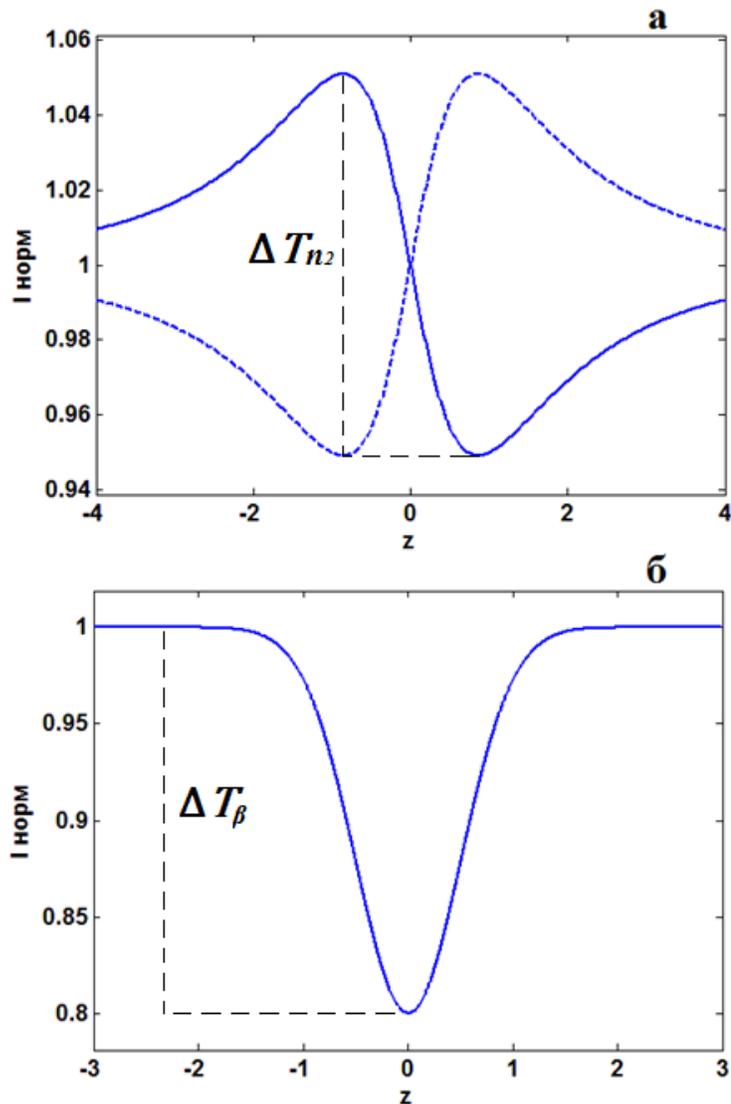


Рис.47. Характерные кривые зависимостей пропускания а) в случае закрытой диафрагмы в зависимости от знака нелинейной добавки к показателю преломления; б) в случае полностью открытой диафрагмы

Данное приближение позволяет утверждать, что в результате распространения лазерного излучения в рассматриваемой среде не происходит изменения профиля пучка за счет дифракции и нелинейного преломления.

Еще одним приближением, позволяющим свести расчет коэффициентов нелинейной восприимчивости  $\chi^{(3)}$  к аналитическим выражениям, при этом, существенно не теряя в точности полученных результатов, является приближение медленно меняющейся огибающей (SVEA) [190].

Исключение влияния нестабильности лазерного поля возможно благодаря введению в экспериментальную схему опорного датчика, регистрирующего ответвленное излучение. Учет данных опорного канала на этапе количественной оценки позволяет нивелировать флуктуацию мощности лазерного излучения.

В большинстве экспериментов для определения нелинейной добавки к показателю преломления коэффициент пропускания апертуры устанавливают в пределах  $0,1 < S < 0,5$ . Для определения мнимой части  $\chi^{(3)}$  задают  $S=1$ , что соответствует полному пропусканию прошедшего излучения через апертуру. Характерная зависимость в данном случае представлена на рисунке. 47.б.

Для исследования коэффициентов кубической восприимчивости была собрана портативная установка на базе метода Z-scan, схема которого изображена на рисунке 48. Фотография установки представлена на рисунке 49.

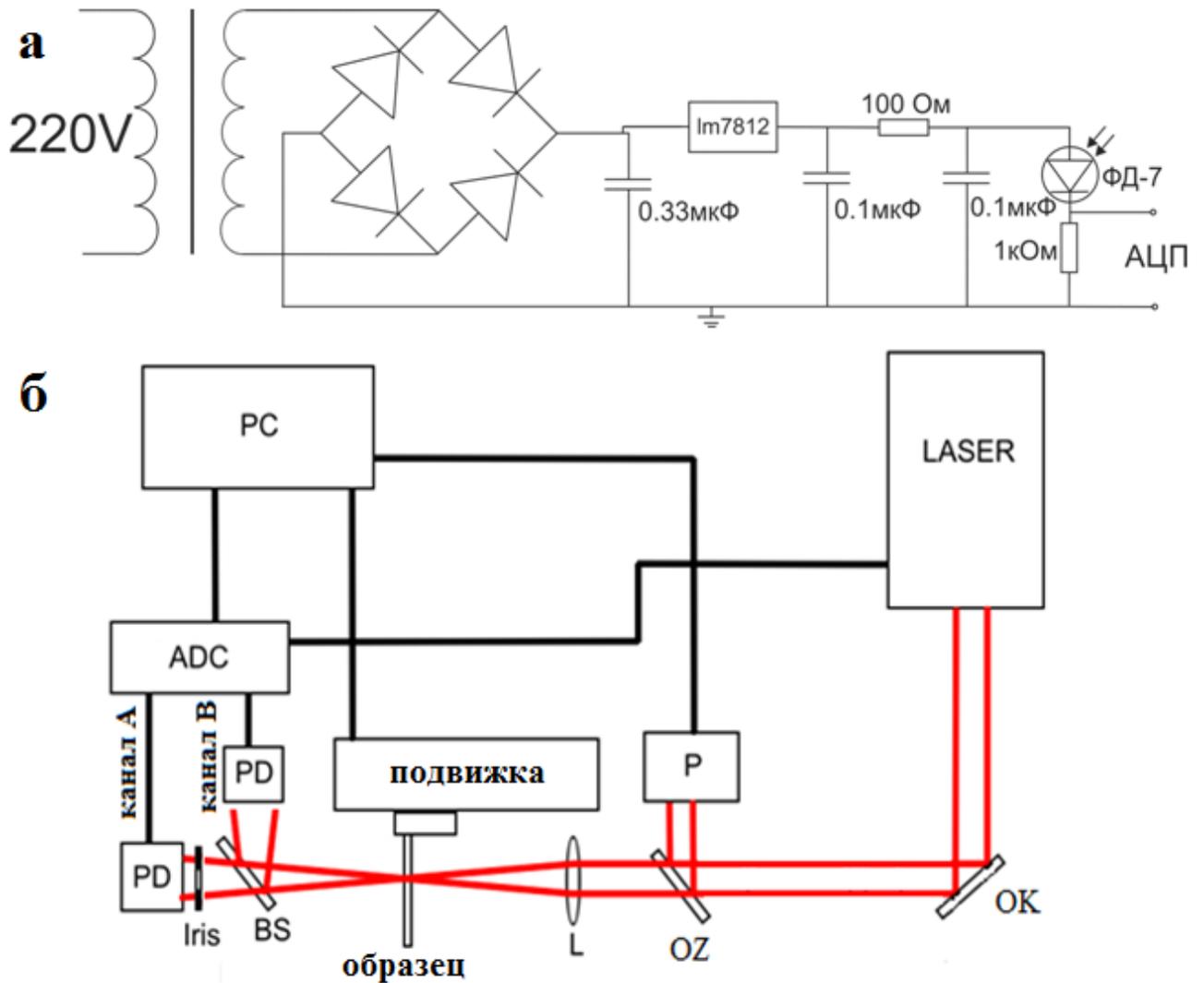


Рис.48. а) Схема подключения фотодиодов; б) Экспериментальный комплекс для измерения нелинейно-оптических коэффициентов на основе метода Z-scan; LASER – лазерный комплекс Spitfire 40F-1k-5W+ Tsunami; ОК- клиновидная пластина; OZ-откидное зеркало; BS – оптический делитель; P – измеритель мощности; L – линза с фокусным расстоянием  $f=200\text{mm}$ ; PD – фотодиод; Iris – ирисовая диафрагма; ADC – осциллограф TDS 2024B Tektronix

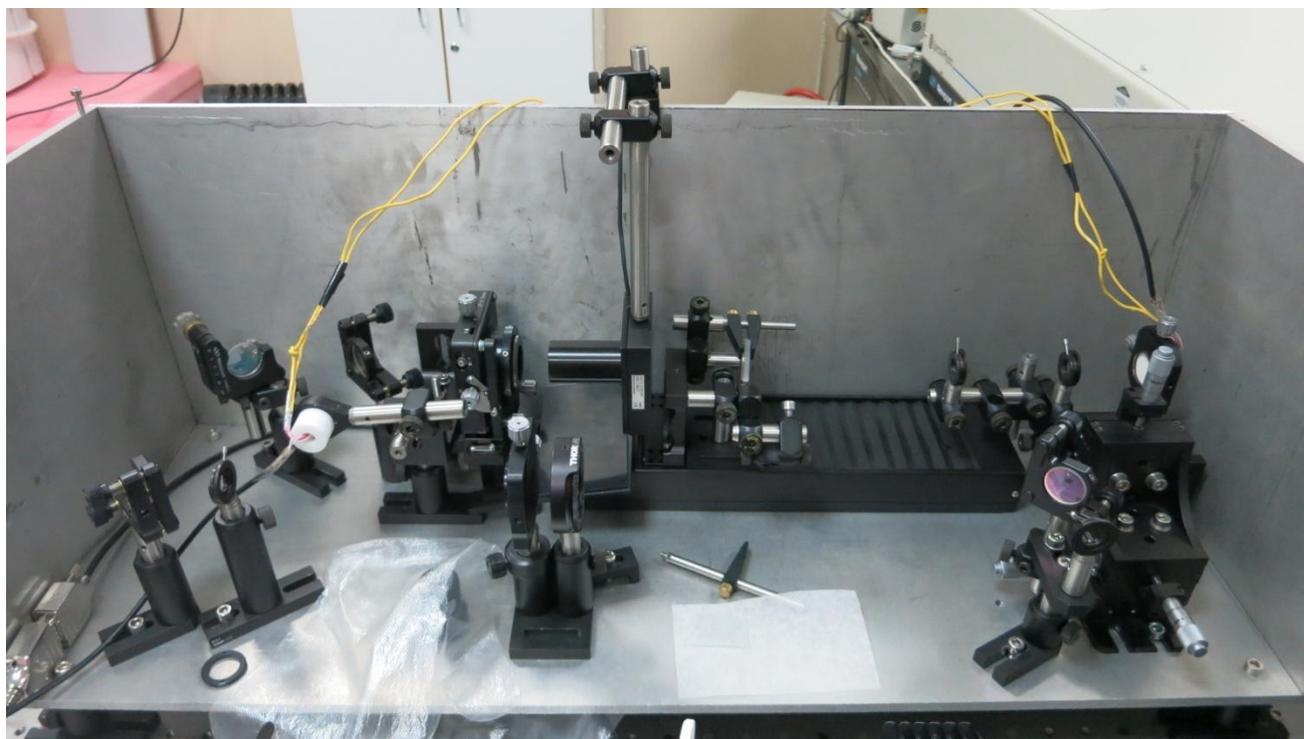


Рис.49. Портативный экспериментальный комплекс на базе Z-scan

Лазерный комплекс, состоящий из фемтосекундного генератора Tsunami (1) и регенеративного усилителя Spitfire PRO 40F (2) (Spectra Physics, USA), генерировал импульсы длительностью порядка 45 фс с центральной длиной волны 800 нм и полушириной спектра  $\Delta\lambda = 35$  нм. Максимальная энергии в импульсе – 1 мДж, диаметр пучка - 6 мм, частота следования импульсов - 100 Гц. Длительность входного импульса контролировалась методом автокорреляции с генерацией второй гармоники. УКИ фокусировались линзой с  $F = 20$  см, при этом интенсивность поля в фокусе варьировалась с помощью тока накачки лазера.

Лазерное излучение разделялось на две составляющие. Интенсивность луча, прошедшего через исследуемый образец, измерялась в канале А. В то же время канал В использовался для регистрации интенсивности опорного сигнала входного излучения. Сам эксперимент заключался в перемещении образца в области перетяжки сфокусированного линзой лазерного пучка. В результате интенсивность прошедшего излучения менялась при перемещении образца, в результате чего

получались характерные кривые зависимости отношений интенсивности прошедшего излучения к опорному сигналу от координаты. Это позволяло определить знак и величину нелинейного показателя преломления. Определив экспериментально изменение пропускания между максимумом и минимумом нормализованного пропускания  $\Delta T$ , а также применяя метод медленно меняющейся огибающей и предполагая, что не происходит изменения профиля пучка в нелинейном образце (приближение тонкого образца) можно определить соответствующие нелинейно-оптические коэффициенты.

Для проведения эксперимента в среде LabView была написана программа, позволяющая синхронизировать работу отдельных узлов рабочего комплекса, в автоматическом режиме производить сбор данных по предварительно заданному алгоритму, осуществлять управление подвижкой, отображать получаемые данные в виде графика, что позволяло, при необходимости, в реальном времени вносить требуемые корректировки в процессе эксперимента. Панель управления изображена на рисунке 50. Блок-диаграмма разработанной программы представлена на рисунке 51.



Рис.50. Лицевая панель управления экспериментальным комплексом

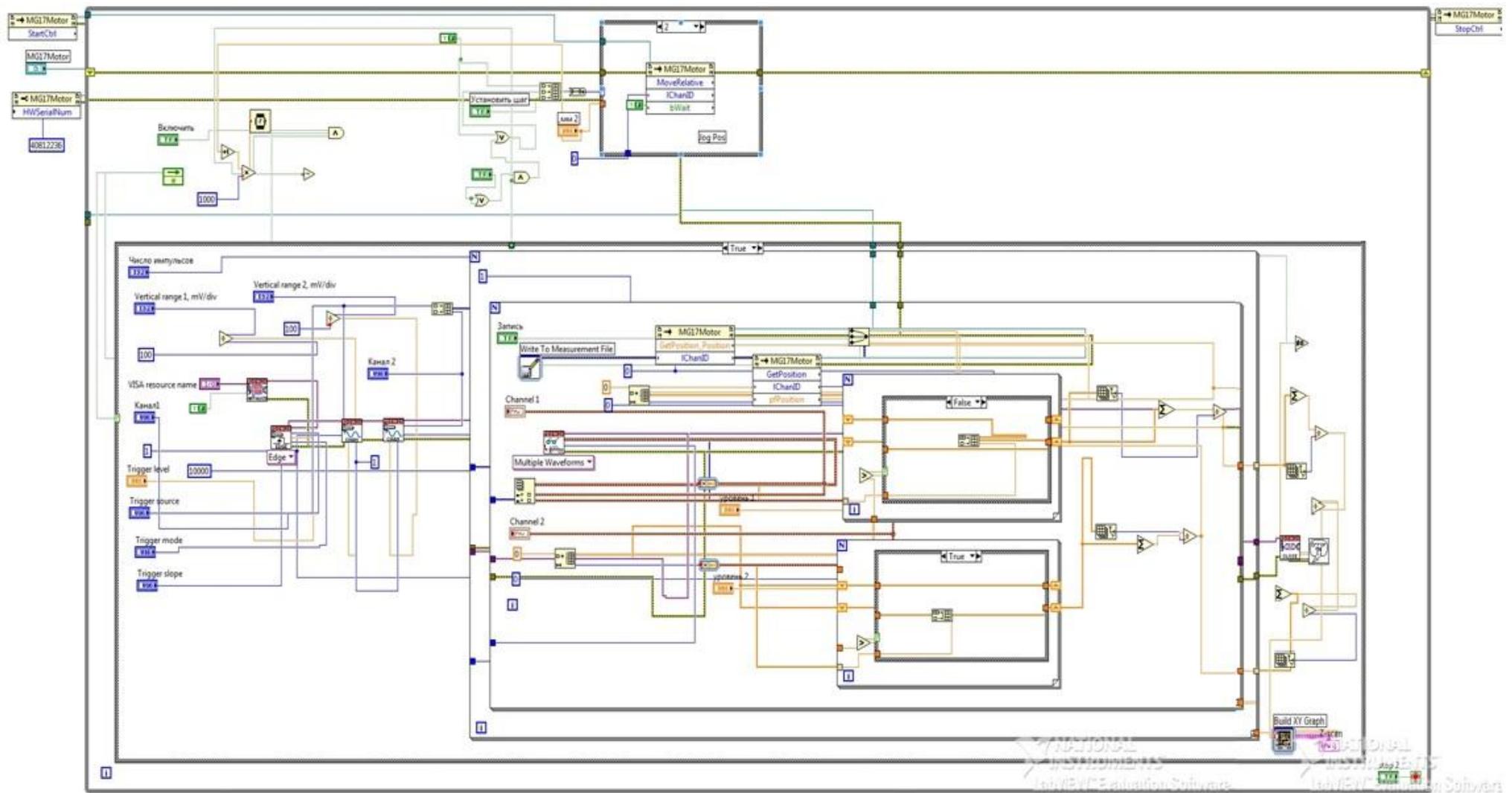


Рис.51. Блок диаграмма программы управления экспериментального комплекса

## 4.2. Определение нелинейно-оптических коэффициентов исследуемых материалов

Для более точной оценки нелинейно-оптических характеристик была собрана портативная автоматизированная экспериментальная установка на основе метода Z-scan, описание которой приведено в параграфе 4.1. Основопологающим фактором данного метода является зависимость добавки к показателю преломления от интенсивности лазерного излучения в среде с керровской нелинейностью:

$$n = n_0 + n_2 I \quad (9)$$

С учетом приближения медленно меняющейся огибающей и полагая, что исследуемый образец удовлетворяет критерию  $L \ll Z_0$  и  $L \ll Z_0/\Delta\Phi_0$  (критерий тонкого образца [191]), зависимость приращения нелинейного набега фазы и интенсивности выражается следующей парой уравнений [183]:

$$\frac{d\Delta\varphi}{dz'} = \frac{\omega}{c} n_2 I = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n I, \quad (10)$$

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha(I) I, \quad (11)$$

где коэффициент  $\alpha(I)$  включает в себя линейное поглощение ( $\alpha$ ) и нелинейную добавку  $\Delta\alpha = \beta I$ , а  $z'$  это глубина прохождения в образце.

Если положить, что отсутствует двухфотонное поглощение, то совместное решение уравнений (10,11) дает зависимость для фазового набега и распределения интенсивности на выходе из образца [183]:

$$I_e(z, r, t) = \frac{I(z, r, t) \exp^{-\alpha L}}{1 + q(z, r, t)}, \quad (12)$$

$$\Delta\varphi(z, r, t) = \frac{\Delta\Phi_0}{1 + \frac{z^2}{z_0^2}} \exp\left[-\frac{2r^2}{\omega^2(z)}\right], \quad (13)$$

где

$$\Delta\Phi_0(t) = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n_0(t) \frac{1-e^{-\alpha L}}{\alpha}, \quad (14)$$

$L$ -толщина образца,  $\Delta n_0(t)$  мгновенное значение приращения показателя преломления в фокусе ( $z=0$ ). Пусть исходное излучение имеет гауссово распределение. Тогда на расстоянии  $z$  от фокуса оно может быть представлено в виде [183]:

$$E(r, t, z) = E_0(t) \frac{\omega_0}{\omega(z)} \exp\left(\frac{r^2}{\omega^2(z)} - \frac{ikr^2}{2R(z)}\right) e^{-i\varphi(z,t)}, \quad (15)$$

где  $E_0(t)$ - величина напряжения в области перетяжки,  $\omega_0$ -начальный радиус пучка,  $\omega(z)$ - радиус луча в точке  $z$ ,  $k$ - волновой вектор,  $R(z)$ -радиус кривизны волнового фронта,  $\varphi(z,t)$ -фаза в произвольной точке с координатами  $r, z$ . С учетом фазового набег (13) на выходе образца поле может быть представлено в виде:

$$E_B(r, t, z, L) = E(r, t, z) e^{-\frac{\alpha L}{2}} e^{i\Delta\varphi} \quad (16)$$

Для радиально симметричных систем можно воспользоваться преобразованием Ханкеля нулевого порядка (преобразование Фурье-Бесселя), чтобы получить распределение поля  $E_a$  после прохождения через диафрагму, расположенную на расстоянии  $d$  от точки фокусировки. В этом случае выражение будет иметь вид:

$$E_a(Z, r, t, d) = \frac{2\pi}{i\lambda d'} \exp\left(\frac{i\pi r^2}{\lambda d'}\right) \int_0^{+\infty} r' dr' E_e\left(Z, r', t - \frac{d'}{c}\right) \exp\left(\frac{i\pi r'^2}{\lambda d'}\right) J_0\left(\frac{2\pi r r'}{\lambda d'}\right), \quad (17)$$

где  $d'=d-Z$  расстояние от образца до апертуры. В свою очередь основываясь на предположении малого фазового набег на выходе из образца можно воспользоваться гауссовым разложением [192], учитывающим лишь несколько первых членов экспоненциального члена поля, содержащего нелинейный фазовый набег, представленного в ряд Тейлора. Разложение имеет следующий вид [183]:

$$e^{i\Delta\varphi} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\varphi_0(z, t)]^m}{m!} e^{\frac{2mr^2}{\omega^2(z)}} \quad (18)$$

Общее распределение поля в дальней зоне перед диафрагмой, расположенной на расстоянии  $d$  от фокуса, может быть выражено следующим образом [183]:

$$E_a(r, t) = E(z, r = 0, t) e^{\frac{-\alpha L}{2}} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\Phi_0(z, t)]^m}{m!} \frac{\omega_{m0}}{\omega_m} \exp\left(-\frac{r^2}{\omega_m^2} - \frac{ikr^2}{2R_m} + i\theta_m\right), \quad (19)$$

где введены следующие параметры:

$$\omega_m^2 = \omega_{m0}^2 \left(g^2 + \frac{d^2}{d_m^2}\right),$$

$$d_m = \frac{k\omega_{m0}^2}{2},$$

$$\omega_{m0}^2 = \frac{\omega^2(z)}{2m+1},$$

$$R_m = d \left(1 - \frac{g}{g^2 + \frac{d^2}{d_m^2}}\right)^{-1},$$

$$\theta_m = \tan^{-1} \left[ \frac{d/d_m}{g} \right]$$

$$g = 1 + \frac{d}{R(z)}$$

Величина, измеряемая в ходе эксперимента, есть средняя мощность, прошедшая через диафрагму с радиусом  $r_a$ :

$$P_{\text{прош}} = c\varepsilon_0 n_0 \pi \int_0^{r_a} |E_a(r, t, d)|^2 r dr \quad (20)$$

Нормализованное пропускание выражается как:

$$T(z, t) = \frac{\int_0^{r_a} |E_a(r, t, d)|^2 r dr}{S \int_0^\infty |E_a(0, r, t, d)|^2 r dr}, \quad (21)$$

где  $S$ - коэффициент пропускания апертуры в линейном режиме.

Полагая, что коэффициент пропускания диафрагмы существенно меньше единицы, в результате чего  $S \cong 0$ ,  $r = 0$  и нелинейный фазовый набег является малой величиной ( $|\Delta\Phi_0| \ll 0$ ), можно в выражении (19) учитывать лишь первые два члена разложения. В результате нормализованное пропускание примет вид:

$$T(z) = \frac{\left| \left( g + i \frac{d}{d_0} \right)^{-1} + i \frac{\Delta\Phi_0}{1 + \frac{z^2}{z_0^2}} \left( g + i \frac{d}{d_1} \right)^{-1} \right|^2}{\left| \left( g + i \frac{d}{d_0} \right)^{-1} \right|^2} \quad (22)$$

При условии, что расстояние до диафрагмы существенно больше дифракционной длины пучка ( $d \gg z_0 = \frac{k\omega_0^2}{2}$ ) выражение (22) можно привести к следующему виду:

$$T(z) \cong 1 - \frac{4\Delta\Phi_0 \frac{z}{z_0}}{\left( \left( \frac{z}{z_0} \right)^2 + 9 \right) \left( \left( \frac{z}{z_0} \right)^2 + 1 \right)} \quad (23)$$

Положение характерных максимума и минимума кривой (23) можно определить из условия  $\frac{dT}{dz} = 0$ . Решением данного уравнения являются величины  $\pm 0.858$ . Используя полученные значения, величина перепада нормированной кривой определяется соотношением [183]:

$$\Delta T_{\text{пер}} = 0.406 \left| \Delta\Phi_0 \right| \quad (24)$$

Для учета зависимости коэффициента при фазовом набеге от коэффициента пропускания диафрагмы, основываясь на эмпирических данных, был введен универсальный поправочный коэффициент  $(1 - S)^{0.25}$ . В этом случае выражение (24) будет иметь вид:

$$\Delta T_{\text{пер}} = 0.406(1 - S)^{0.25} |\Delta\Phi_0| = 0.406(1 - S)^{0.25} \frac{2\pi I_0 L n_2}{\lambda} \quad (25)$$

Из выражения (25) непосредственно определяется величина нелинейного показателя преломления [183]:

$$n_2 = \frac{\Delta T_{\text{пер}} \lambda}{0.406(1 - S)^{0.25} 2\pi I_0 L} \quad (26)$$

Для определения коэффициента двухфотонного поглощения реализуется случай с полностью открытой диафрагмой. Для определения зависимости нелинейного поглощения вновь решается система уравнений (10) и (11). При этом сохраняется член, содержащий коэффициент  $\beta$ . Решение имеет вид [183]:

$$I_e(z, r, t) = \frac{I(z, r, t) \exp^{-\alpha L}}{1 + \beta I \frac{1 - e^{-\alpha L}}{\alpha}}, \quad (27)$$

$$\Delta\varphi(z, r, t) = \frac{k\gamma}{\beta} \ln \left[ 1 + \beta I \frac{1 - e^{-\alpha L}}{\alpha} \right], \quad (28)$$

В случае данной геометрии эксперимента отсутствует влияние нелинейного показателя преломления на коэффициент пропускания, в результате чего он определяется лишь влиянием нелинейного поглощения. В этом случае можно дважды проинтегрировать полученное выражение для интенсивности (27) по пространству и по времени. В результате можно определить зависимость нормализованного пропускания от позиции образца в области перетяжки:

$$T(z) = \frac{1}{\sqrt{\pi} \frac{\beta I_0 \frac{1 - e^{-\alpha L}}{\alpha}}{1 + \frac{z^2}{z_0^2}}} \int_{-\infty}^{\infty} \ln \left( 1 + \frac{\beta I_0 \frac{1 - e^{-\alpha L}}{\alpha}}{1 + \frac{z^2}{z_0^2}} e^{-\tau^2} \right) d\tau \quad (29)$$

Полагая, что  $\left| \beta I \frac{1 - e^{-\alpha L}}{\alpha} \right| \ll 1$  выражение (29) можно представить в виде ряда

$$T(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left( -\frac{\beta I_0 \frac{1 - e^{-\alpha L}}{\alpha}}{1 + \frac{z^2}{z_0^2}} \right)^n}{(n+1)^{3/2}}, \quad (30)$$

в котором можно учитывать первые два члена разложения. В результате величина нормализованного перепада определяется из условия  $\Delta T_{\text{пер}\beta} = 1 - T(z)$ , из которого непосредственно определяется коэффициент нелинейного поглощения [183]:

$$\beta = \frac{2\sqrt{2}\Delta T_{\text{пер}\beta}}{I_0 \frac{1 - e^{-\alpha L}}{\alpha}}, \quad (31)$$

### 4.3 Полученные нелинейно-оптические характеристики исследуемых материалов

С помощью экспериментального комплекса были получены кривые зависимостей пропускания излучения в зависимости от позиции образца в области перетяжки в случаях с закрытой и открытой диафрагмы. Приведенные нормализованные кривые представлены на рисунках 52-59.

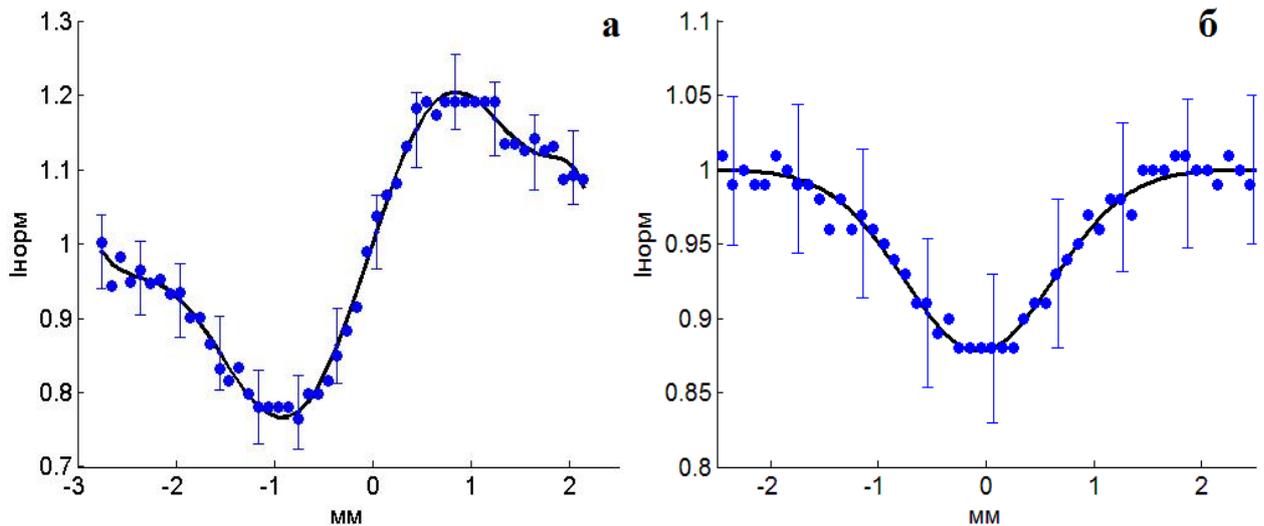


Рис.52. Нормализованные экспериментальные данные и аппроксимирующая кривая для плавленого кварца а) в случае с закрытой диафрагмой при энергии падающих импульсов 160 нДж; б) в случае с открытой диафрагмой при энергии падающих импульсов 235 нДж;

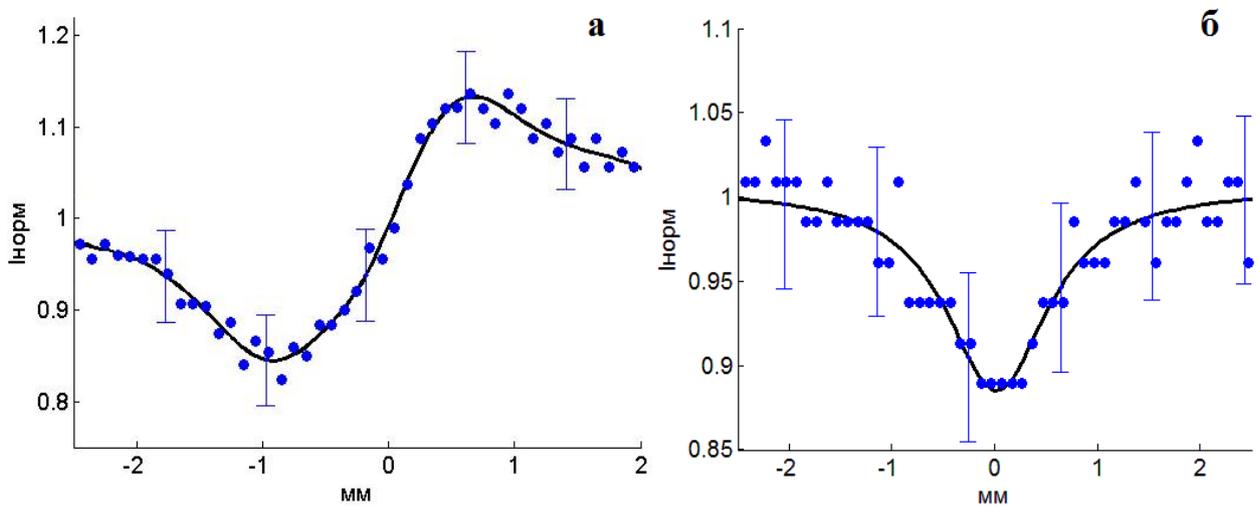


Рис.53. Нормализованные экспериментальные данные и аппроксимирующая кривая для образца чистого THEOS а) в случае с закрытой диафрагмой при энергии падающих импульсов 160 нДж; б) в случае с открытой диафрагмой при энергии падающих импульсов 125 нДж;

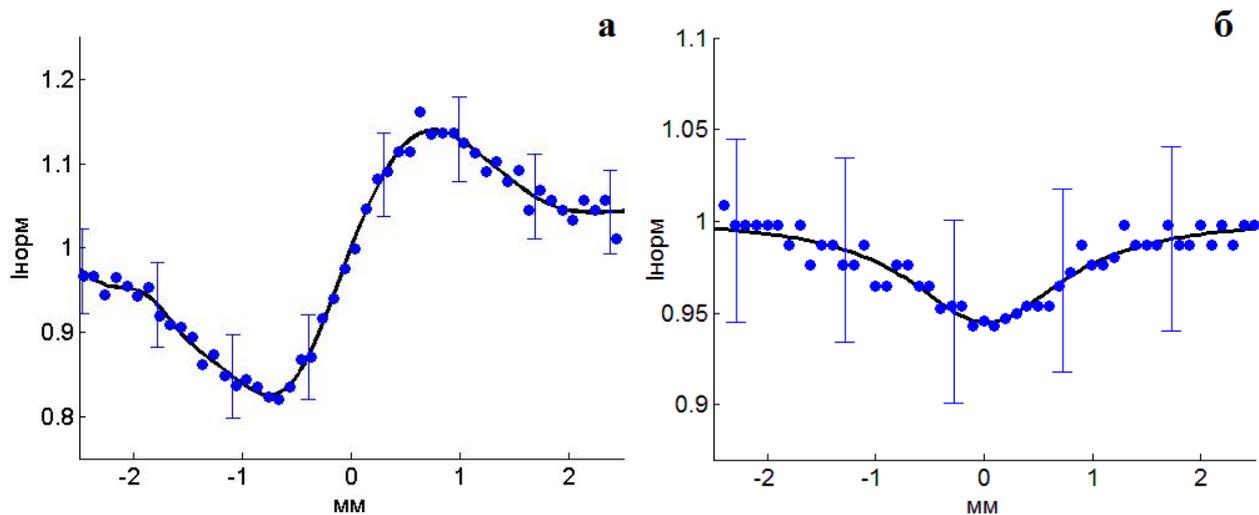


Рис.54. Нормализованные экспериментальные данные и аппроксимирующая кривая для образца THEOS+гиалуронат Na 0.125% а) в случае с закрытой диафрагмой при энергии падающих импульсов 97 нДж; б) в случае с открытой диафрагмой при энергии падающих импульсов 100 нДж;

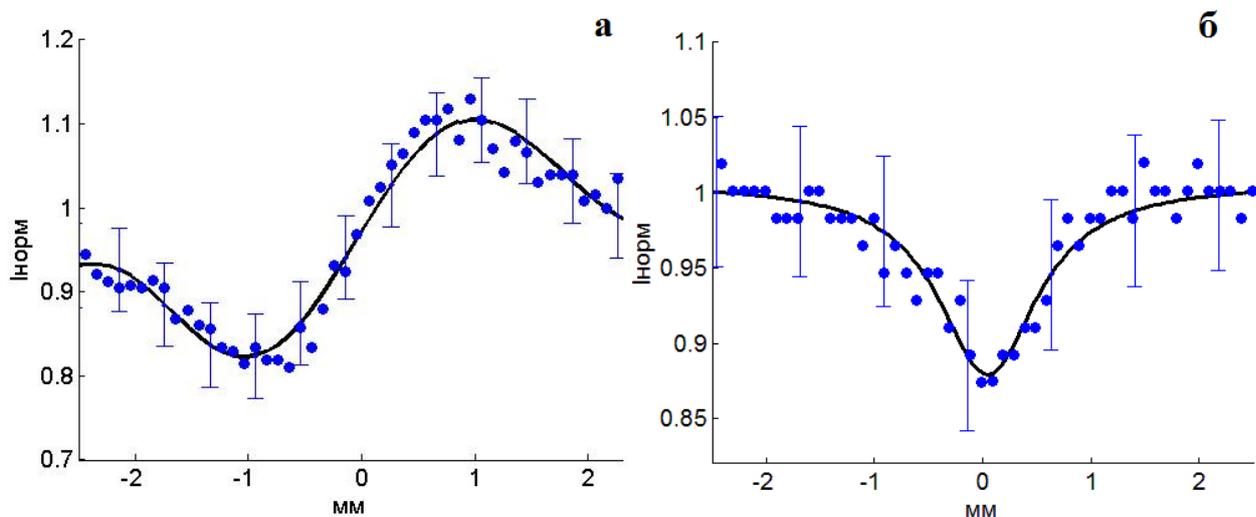


Рис.55. Нормализованные экспериментальные данные и аппроксимирующая кривая для образца THEOS+гиалуронат Na 1% а) в случае с закрытой диафрагмой при энергии падающих импульсов 82 нДж; б) в случае с открытой диафрагмой при энергии падающих импульсов 140 нДж;

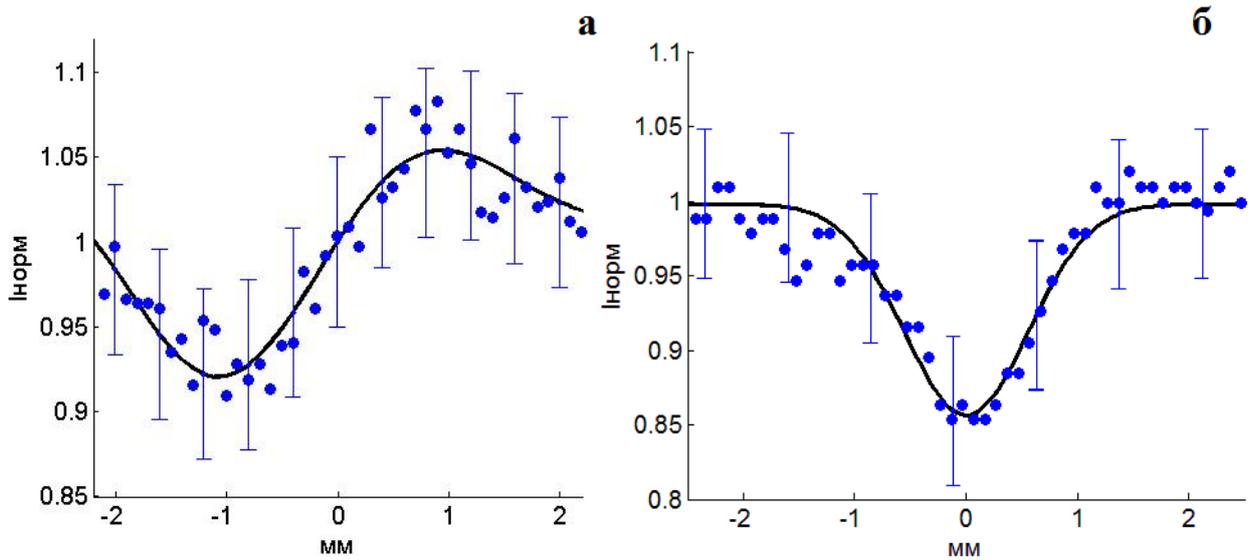


Рис.56. Нормализованные экспериментальные данные и аппроксимирующая кривая для образца с композицией THEOS+HBP 1% а) в случае с закрытой диафрагмой при энергии падающих импульсов 90 нДж; б) в случае с открытой диафрагмой при энергии падающих импульсов 285 нДж;

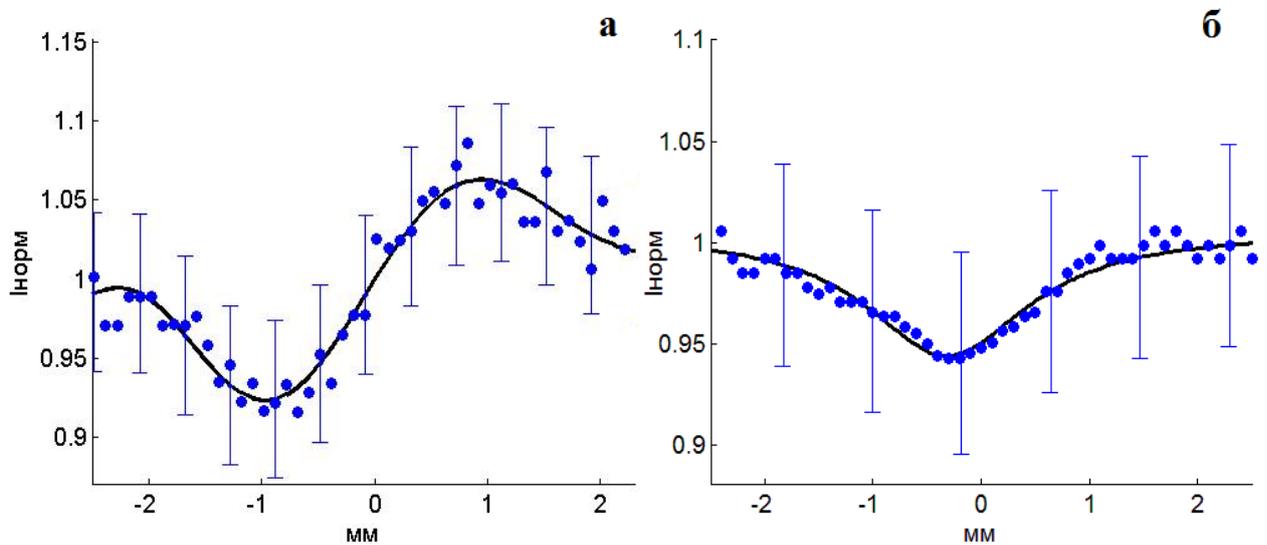


Рис.57. Нормализованные экспериментальные данные и аппроксимирующая кривая для образца с композицией THEOS+HBP 1% с добавлением наночастиц золота концентрацией Au  $53 \times 10^{-5} \%$  а) в случае с закрытой диафрагмой при энергии падающих импульсов 50 нДж; б) в случае с открытой диафрагмой при энергии падающих импульсов 118 нДж;

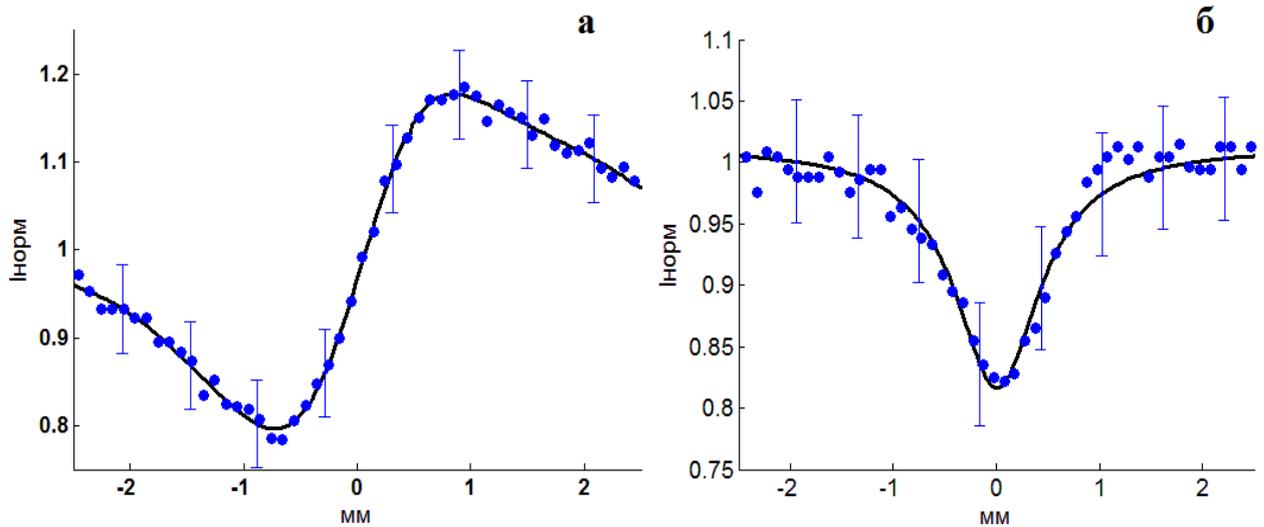


Рис.58. Нормализованные экспериментальные данные и аппроксимирующая кривая для образца с композицией THEOS+HBP 1% с добавлением наночастиц золота концентрацией  $\text{Au } 46 \times 10^{-5} \%$  а) в случае с закрытой диафрагмой при энергии падающих импульсов 90 нДж; б) в случае с открытой диафрагмой при энергии падающих импульсов 380 нДж;

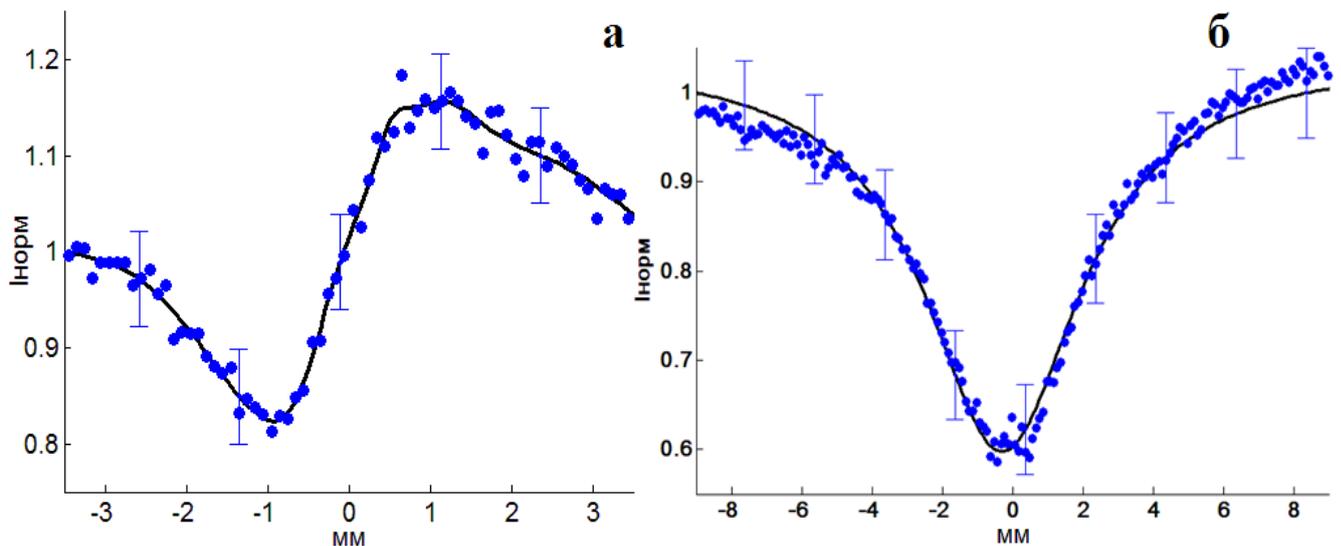


Рис.68. Нормализованные экспериментальные данные и аппроксимирующая кривая для образца полиметилметакрилата, допированного соединениями  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора а) в случае с закрытой диафрагмой при энергии падающих импульсов 70 нДж; б) в случае с открытой диафрагмой при энергии падающих импульсов 80 нДж;

Характеристики образцов и параметры условий эксперимента представлены в таблице 6.

Таблица 6. Характеристики образцов и параметры эксперимента

Образец	THEOS	THEOS+ Гиалуронат Na 0,125%	THEOS+ Гиалуронат Na 1%	THEOS+ HBP 1%	THEOS+ HBP 1% + Au $53 \times 10^{-5}$ %	THEOS+ HBP 1% + Au $46 \times 10^{-5}$ %	Кварц
Толщина [мм]	1	1	1	0.9	0.6	0.6	2
Радиус перетяжки [мкм]	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17
Коэффициент пропускания диафрагмы	0.23	0.246	0.247	0.228	0.245	0.247	0.247
Энергия падающих импульсов [нДж]	160	97	82	90	50	55	160

Используя приведенные параметры, а также полученные экспериментальные результаты с помощью формул (26), (31) были получены коэффициенты нелинейного показателя преломления  $n_2$  и двухфотонного поглощения  $\beta$  исследуемых материалов. Полученные данные представлены в таблице 7 [193].

Таблица 7. Нелинейно-оптические коэффициенты исследуемых материалов

Основа	Используемая добавка	Концентрация добавки	$n_2$ [см <sup>2</sup> /Вт] по Марбургеру $\times 10^{-16}$	$n_2$ [см <sup>2</sup> /Вт] Z-scan $\times 10^{-16}$	$\beta$ [см/Вт]
Кварц			4.5	1.7	$3.0 \times 10^{-12}$
THEOS 50%	-	-	38	2.2	$8.0 \times 10^{-12}$
THEOS 50%	гиалуронат Na	0.125%	58	4.3	$6.5 \times 10^{-12}$
THEOS 50%	гиалуронат Na	1%	120	4.9	$9.9 \times 10^{-12}$

THEOS 50%	HBP	1%	32	2	$6.5 \times 10^{-12}$
THEOS 50%	HBP+Au	HBP 1%, Au $46 \times 10^{-5}$ %	240	7.7	$9.3 \times 10^{-12}$
THEOS 50%	HBP+Au	HBP 1%, Au $53 \times 10^{-5}$ %	–	6.4	$9.5 \times 10^{-12}$
ППМА	–	1%	–	3.2	$7.9 \times 10^{-12}$
ППМА	AntBF <sub>2</sub>	1%	–	2.8	$5.4 \times 10^{-11}$

Согласно полученным результатам значение нелинейного показателя преломления образца чистого THEOS почти на 30% выше, чем у плавленого кварца. В свою очередь 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 чем в 2.5 раза при концентрации 1%. Наличие в составе биосиликатных нанокомпозитов макромолекул гиперразветвленных полиглицидолов HBP вызывает увеличение  $n_2$  лишь на 17%. При этом добавление на этапе синтеза тетрахлорозолотой кислоты  $\text{HAuCl}_4$ , в результате чего происходит формирование в компонентном составе наночастиц золота концентрацией  $46 \times 10^{-5}$  %, приводит к более чем четырёхкратному увеличению нелинейного показателя преломления. Дальнейшее повышение концентрации наночастиц золота сопровождается снижением значения  $n_2$ .

Сопоставляя полученные результаты с результатами по формуле Марбургера, наблюдается существенное расхождение результатов. Данное обстоятельство можно обосновать особенностью образования филаментов в образце. А именно механизмами, приводящими к развалу исходного импульса и формированию высокоэнергетических пространственных локализаций. Так при распространении УКИ в среде с керровской нелинейностью в ходе

пространственного самовоздействия наблюдается нелинейная рефракция импульсов, приводящая к приосевому стягиванию лазерного излучения- процесс самофокусировки. Данное явление возникает в результате неоднородного поперечного распределения интенсивности, что приводит к различным значениям показателя преломления по профилю пучка в соответствии формулой (9) для общего показателя преломления. При  $n_2 > 0$  значение показателя преломления в центре будет больше, чем на периферии. В итоге действие среды на лазерное излучение подобно собирающей линзе, фокусирующей луч внутри материала. При этом происходит постепенное увеличение интенсивности лазерного пучка. При достижении порогового значения интенсивности наблюдается распад исходного импульса и формирование мелкомасштабной самофокусировки вследствие шумовых возмущений профиля исходного импульса, а также за счет нарушения аксиальной симметрии, либо флуктуацией показателя преломления в объеме среды. Впервые о формировании нитиевидной структуры при распространении лазерных импульсов в условиях наличия шума в нелинейной среде было рассмотрено Беспаловым и Талановым в работе [194]. В отличие от плавленого кварца исследуемые образцы обладают нанопористой структурой, вследствие которой следует учитывать влияние локального поля, величина которого характеризуется поляризацией отдельных компонент материала [115]. 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. Поэтому в случае с биосиликатными нанокompозитными материалами при расчете нелинейного показателя преломления по формуле Марбургера наблюдается завышение значения  $n_2$  на порядок, в отличие от кварца.

#### 4.4 ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ IV

На основе метода Z-scan создан портативный автоматизированный экспериментальный комплекс, позволяющий производить оперативные измерения нелинейно-оптических характеристик материалов в широком диапазоне длин волн. С помощью созданной измерительной установки были определены коэффициенты нелинейно-оптических восприимчивостей исследуемых материалов. Согласно полученным экспериментальным данным в представленных образцах возможно получение требуемых значений нелинейно-оптических характеристик в широком диапазоне значений путем добавления и варьирования концентрации различных добавок. Сопоставление результатов, полученных с помощью метода Z-scan и по формуле Марбургера, показало, что наблюдается существенное завышение результатов для нанокompозитных материалов, обусловленное нанопористой структурой данных образцов. Это накладывает ограничение на возможность использования формулы Марбургера для определения нелинейного показателя преломления к данному классу материалов.

## Основные результаты

- Исследованы нелинейно-оптические свойства новых биосиликатных нанокомпозитных материалов на основе прекурсора тетрааксис (2-гидроксиэтил) ортосиликата (THEOS) и полиметилметакрилата
- Установлено, что включение полисахаридов и наночастиц Au+HBP и КТ CdS в THEOS значительно снижает пороги филаментации образцов и повышает эффективность выхода СК в видимой области. Включение чистого HBP повышает порог филаментации образца и снижает эффективность выхода СК в видимой области. Добавление малых концентраций наночастиц золота ( $46 \times 10^{-5}\%$ ) в структуру THEOS+HBP приводит к существенному повышению интегральной интенсивности прошедшего излучения по сравнению с образцами на основе макромолекул HBP, не содержащих наночастиц в своем составе. Добавление идентичных концентраций наночастиц золота в образцы на основе THEOS (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 430-700 нм
- Показано, что материалы с наночастицами Au+HBP и КТ CdS имеют пороги энергии падающего излучения, превышение которых приводит к изменению свойств филаментации материалов – повышение порогов филаментации до уровня THEOS и снижение эффективности преобразования в СК. У материалов с наночастицами Au+HBP 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 50) наблюдается в случае с образцом THEOS+гиалуронат Na 1%.
- Обнаружена безыонизационная филаментация в образце полиметилметакрилата, допированного соединениями  $\beta$ -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/см<sup>2</sup>.
- Разработан автоматизированный комплекс для исследования коэффициентов нелинейной кубической восприимчивости в диапазоне 400-1100 нм

## Список литературы

1. Крюков П.Г. Лазеры ультракоротких импульсов//Квантовая электроника.-2001.-№31.-С. 95-119.
2. Крюков П.Г. Фемтосекундные импульсы. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. - 208 с.
3. Drexler W., Morgner U., Kartner F.X., Pitris C., Voppart S.A, Li X.D., Ippen E.P. Ultrahigh-resolution optical coherence tomography//Optics letters.-1999.-Vol.24.-PP.- 1221-1223.
4. Niering M., Holzwarth R., Reichert J., Pokasov P., Udem Th., Weitz M., Hansch T.W., Lemonde P., Santarelli G., Abgrall M., Laurent P., Salomon C., Clainon A. Measurement of the Hydrogen 1S- 2S Transition Frequency by Phase Coherent Comparison with a Microwave Cesium Fountain Clock//Phys. Rev.Letts.-2000.-Vol.84.P. 5496.
5. Birks T.A., Wadsworth W.J., Russell P.St.J. Supercontinuum generation in tapered fibers//Optics Letts.-2000.-Vol.25.-PP. 1415-1417.
6. Liu X., Du D., Mourou G. Laser ablation and micromachining with ultrashort laser pulses//IEEE Quantim Electron.-1997.-Vol. 33.-PP. 1706-1716.
7. Momma C., Nolte S., Kamlage G., von Alvensleben F., Tunnermann A. Beam delivery of femtosecond laser radiation by diffractive optical elements //Applied Physics A: Materials Science & Processing.-1998.-Vol. 67.-PP. 517-520.
8. Chang Z., Rundqnist A., Wang H., Murnane M.N., H Kapteyn H.C. Generation of coherent soft X rays at 2.7 nm using high harmonics//Phys.Rev.Letters.-1997.-Vol.79.-PP. 2967-2970.
9. Bula C., McDonald K.T., Prebys E.J., Bamber C., Boege S., Kotseroglou T., Melissinos A.C., Meyerhofer D.D., Ragg W., Burke D.L., Field R.C., Horton-Smith G., Odian A.C., Spencer J.E., Walz D., Berridge S.C., Bugg W.M.,

- Shmakov K., Weidemann A.W. Observation of nonlinear effects in Compton scattering// *Phys.rev.Letts.*-1996.-Vol. 76.- P. 3116.
10. Burke D.L., Field R.C., Horton-Smith G., Kotseroglou T., Walz D., Berridge S.C., Bugg W.M., Shmakov K., Weidemann A.W., Bula C., McDonald K.T., Prebys E.J., Bamber C., Boege S., Koffas T., Melissinos A.C., Meyerhofer D.D., Reis D.A., Ragg W. Positron Production in Multiphoton Light-by-Light Scattering// *Phys.Rev.Letts.*-1997.-Vol. 79.-PP. 1626-1630.
  11. Ledingham K.W.D., Spencer I., McCanny T., Singhal R.P., Santala M.I.K., Clark E., Watts I., Beg E.N., Zepf M., Krushelnick K., Tatarakis M., Danger A.E., Norrey P.A., Allot R., Neely D., Clark R.J., Machacek A.C., Wark J.S., Cresswell A.J., Sanderson D.C.W., Magill J. Photonuclear Physics when a Multiterawatt Laser Pulse Interacts with Solid Targets//*Phys.Rev.Letts.*-2000.-Vol.84.-PP. 899-903.
  12. Cowan T.E., Hunt A.W., Phillips T.W., Wilks S.C., Perry M.D., Brown C., Fountain W., Hatchett S., Johnson J., Key M.H., Parnell T., Pennington D.M., Snavely R.A., Takahashi Y. Photonuclear Fission from High Energy Electrons from Ultraintense Laser-Solid Interactions//*Phys.Rev.Letts.*-2000.-Vol.84.- PP. 903-951.
  13. Кандидов В.П., Шленов С.А., Косарева О.Г. Филаментация мощного фемтосекундного лазерного излучения//*Квантовая электроника.*-2009.-№ 39.-С. 205-228.
  14. Couairon A., Mysyrowicz A. Femtosecond filamentation in transparent media//*Phys. Rep.*-2007.-Vol. 441.-PP. 47-189.
  15. Чекалин С.В., Кандидов В.П. От самофокусировки световых пучков-к филаментации лазерных импульсов// *Успехи физических наук.*-2013.-№ 183.-С. 133-152.
  16. Chin S.L., Hosseini S.A., Liu W., Luo Q., Theberge F., Akozbek N., Becker A., Kandidov V.P., Kosareva O.G., Schroeder H. The propagation of powerful

- femtosecond laser pulses in optical media: physics, applications, and new challenges//*Can.J.Phys.*-2005.-Vol. 83.-PP. 863-905.
17. Kasparian J., Wolf J.-P. Physics and applications of atmospheric nonlinear optics and filamentation// *Opt.Express.*-2008.-Vol. 16.-PP. 466-493.
  18. Boyd R.W., Lukishova S.G., Shen Y.R. *Self-focusing: Past and Present. Fundamentals and Prospects.*- Berlin: Springer., 2008.
  19. Chin S.L., Wang T.-J., Marceau C., Wu J., Liu J.S., Koareva O., Panov N., Chen Y.P., Daigle J.-F., Yuan S., Azarm A., Liu W.W., Seideman T., Zeng H.P., Richardson M., Li R. and Xu Z.Z. Advances in intense femtosecond laser filamentation in air// *Laser Physics.*-2012.-Vol. 22.-PP. 1-53.
  20. Пилипецкий Н.Ф., Рустамов А.Р. Наблюдение самофокусировки света в жидкостях//*Письма в ЖЭТФ.*-1965.-№ 2.-С. 88-90.
  21. Yamada, K., Watanabe, W., Toma, T., Itoh, K., & Nishii, J. In situ observation of photoinduced refractive-index changes in filaments formed in glasses by femtosecond laser pulses// *Opt. Lett.*-2001.-Vol. 26.-PP. 19-21.
  22. Onda S., Watanabe W., Yamada K., Itoh K.J. Study of filamentary damage in synthesized silica induced by chirped femtosecond laser pulses//*Opt.Soc.Am. B.*-2005.-Vol. 22.-PP. 2437-2443.
  23. Szameit A., Bloemer D., Burghoff J., Pertsch T., Nolte S., Tünnermann A. Hexagonal waveguide arrays written with fs-laser pulses//*Appl.Phys. B.*-2006.-Vol. 82.-PP. 507-512.
  24. Yamada K., Watanabe W., Li Y., Itoh K., Nishii J. Multilevel phase-type diffractive lenses in silica glass induced by filamentation of femtosecond laser pulses//*Opt. Lett.*-2004.-Vol. 29.- 1846-1848.
  25. Watanabe W., Asano T., Yamada K., Itoh K. Wavelength division with three-dimensional couplers fabricated by filamentation of femtosecond laser pulses//*Opt. Lett.*-2003.-Vol. 28.-PP. 2491-2493.

26. Minoshima, K., Kowalevich, A. M., Hartl, I., Ippen, E. P., & Fujimoto, J. G. Photonic device fabrication in glass by use of nonlinear materials processing with a femtosecond laser oscillator//Opt. Lett.-2001.-Vol. 26.-PP. 1516-1518.
27. Chen H., Chen X., Xia Y., Liu D., Li Y., Gong Q. Beam coupling in 2x2 waveguide arrays in fused silica fabricated by femtosecond laser pulses//Opt. Express.-2007.-Vol. 15.- 5445-5450.
28. Yamada K., Watanabe W., Nishii J., Itoh K.J. Anisotropic refractive-index change in silica glass induced by self-trapped filament of linearly polarized femtosecond laser pulses//Appl.Phys.-2003.-Vol. 93.- 1889-1892.
29. Davis K.M., Miura K., Sugimoto N., Hirao K. Writing waveguides in glass with a femtosecond laser//Opt. Lett.-1996.-Vol.21.-PP. 1729-1731.
30. Glezer E.N., Milosavljevic M., Huang L., Finlay R.J., Her T.-H., Callan J.P., Mazur E. Three-dimensional optical storage inside transparent materials//Opt. Lett.-1996.-Vol.21.-PP. 2023-2025.
31. Kondo Y., Nouchi K., Mitsuyu T., Watanabe M., Kazansky P.G., Hirao K. Fabrication of long-period fiber gratings by focused irradiation of infrared femtosecond laser pulses//Optics Letters.-1999.- Vol. 24.- (10), 646-648.
32. Stelmaszczyk K., Rohwetter P., Méjean G., Yu J., Salmon E., Kasparian J., Ackermann R., Wolf J.-P., Wöste L. Long-distance remote laser-induced breakdown spectroscopy using filamentation in air// Appl. Phys. Lett.- 2004.- Vol. 85.-PP. 3977–3979.
33. Rohwetter P., Yu J., Méjean G., Stelmaszczyk K., Salmon E., Kasparian J., Wolf J.-P., Wöste L. Remote LIBS with ultrashort pulses: characteristics in picosecond and femtosecond regimes// J. Anal. At. Spectrom.- 2004.Vol. 19.- PP. 437–444.
34. Rohwetter P., Stelmaszczyk K., Wöste L., Ackermann R., Méjean G., Salmon E., Kasparian J., Yu J., Wolf J.-P. Filament-induced remote surface ablation for

- long range laser-induced breakdown spectroscopy operation//Spectrochimica Acta Part B.- 2005.-Vol. 60.-PP. 1025–1033.
35. Hashida M., Semerok A. F., Gobert O., Petite G., Izawa Y., Wagner J. F. Ablation threshold dependence on pulse duration for copper//Appl. Surf. Sci.- 2002.-Vol. 197.-PP. 862-867.
  36. Comtois D., Chien C.Y., Desparois A., Genin F., Jarry G., Johnston T.W., Kieffer J.-C., La Fontaine B., Martin F., Mawassi R., Pepin H., Rizk F.A.M., Vidal F., Couture P., Mercure H.P., Potvin C., Bondiou-Clergerie A., Gallimberti I. Triggering and guiding leader discharges using a plasma channel created by an ultrashort laser pulse// Applied Physics B: Lasers and Optics.- 2000.-Vol. 76.-PP. 819-821.
  37. Chin S.L., Miyazaki K. A. Comment on lightning control using a femtosecond laser//Jpn. Applied Physics B.-1999-Vol.38.
  38. Валуев В.В., Кандидов В.П., Черепенин В.А. Перспективы применения мощного фемтосекундного излучения для формирования Г-лучей и передачи СВЧ энергии по беспроводным линиям связи// Интеграл.-2006.- № 6.-С. 6-9.
  39. Alfano R.R., Shapiro S.L. Emission in the region 4000 to 7000 Å via four-photon coupling in glass//Phys. Rev. Lett.-1970.-Vol. 24.-P. 584.
  40. Lin C., Stolen R. H. New nanosecond continuum for excited-state spectroscopy//App. Phys. Lett.-1976.-Vol. 28.-PP. 216–218.
  41. Alfano R.R. The Supercontinuum Laser Source.- N.Y., Springer-Verlag, 1989.
  42. Lin C., Nguyen V., French W. Wideband near-I.R. continuum (0.7-2.1 μm) generated in low-loss optical fibres//Elect. Lett.-1978.-Vol. 14.-PP. 822–823.
  43. Дормидонов А.Е., Кандидов В.П., Компанец В.О., Чекалин С.В. Дискретные кольца конической эмиссии при филаментации

фемтосекундного лазерного импульса в кварце//Квантовая электроника.-2009.-№ 39.-С. 653-657.

44. Omenetto F. G., Wolchover N. A., Wehner M. R., Ross M., Efimov A., Taylor A. J., Kumar V. V. R. K., George A. K., Knight J. C., Joly N. Y., Russell P. St. J. Spectrally smooth supercontinuum from 350 nm to 3  $\mu$ m in sub-centimeter lengths of soft-glass photonic crystal fibers//Optics Express.-2006.-Vol. 14.- PP. 4928-4934.
45. Dudley, J. M., & Coen, S. Coherence properties of supercontinuum spectra generated in photonic crystal and tapered optical fibers//Optics letters.-2002.-Vol.27.-PP. 1180-1182.
46. Kobtsev S. M., Kukarin S. V., Fateev N. V., Smirnov, S. V. Coherent, polarization and temporal properties of self-frequency shifted solitons generated in polarization-maintaining microstructured fibre//Applied Physics B.-2005.-Vol.81.-PP. 265-269.
47. Knight J. C., Birks T., Russell P., Atkin D. All-silica single-mode optical fiber with photonic crystal cladding// Opt. Lett.-1996.-Vol. 21.-PP. 1547-1549.
48. Ranka J. K., Windeler R. S., Stentz A. J. Optical properties of high-delta air silica microstructure optical fibers//Opt. Lett.-2000.-Vol. 25.-PP. 796-798.
49. Udem T., Reichert J., Holzwarth R., Hänsch T. Accurate measurement of large optical frequency differences with a mode-locked laser//Opt. Lett.-1999.-Vol. 24.-PP. 881-883.
50. Holzwarth R., Udem T., Hänsch T. W., Knight J. C., Wadsworth W. J., Russell P. St. J. Optical Frequency Synthesizer for Precision Spectroscopy//Phys. Rev. Lett.-2000.-Vol. 85.-PP. 2264-2268.
51. Ohara T., Takara H., Yamamoto T., Masuda H., Morioka T., Abe M., Takahashi H. Over-1000-channel ultradense WDM transmission with supercontinuum multicarrier source//Lightwave Technology.-2006.-Vol. 24.-PP. 2311-2317.

52. Mejean G., Kasparian J., Salmon E., Yu J., Wolf J.-P., Bourayou R., Sauerbrey R., Rodriguez M., Woste L., Lehmann H., Stecklum B., Laux U., Eisloffel J., Scholz A., Hatzes A.P. Towards a supercontinuum-based infrared lidar//Applied Physics B: Lasers and Optics.-2003.-Vol.77.-PP. 357-359.
53. Mejean G., Kasparian J., Yu J., Frey S., Salmon E., Wolf J.-P. Remote detection and identification of biological aerosols using a femtosecond terawatt lidar system//Applied Physics B: Lasers and Optics.-2004.-Vol.78.-PP. 535-537.
54. Moon S., Kim D. Y. Ultra-high-speed optical coherence tomography with a stretched pulse supercontinuum source//Optics Express.-2006.-Vol. 14.-PP. 11575-11584.
55. Peng Li, Kebin Shi, Zhiwen Liu. Manipulation and spectroscopy of a single particle by use of white-light optical tweezers//Optics Letters.-2005.-Vol. 30.-PP. 156-158.
56. Wetzel B., Blow K.J., Turitsyn S.K., Millot G., Larger L., Dudley J.M. Random walks and random numbers from supercontinuum generation//OPTICS EXPRESS.-2012.-Vol. 20.-PP. 11143-11152.
57. Uchida A., Amano K., Inoue M., Hirano K., Naito S., Someya H., Oowada I., Kurashige T., Shiki M., Yoshi-mori S., Yoshimura K., Davis P. Fast physical random bit generation with chaotic semiconductor lasers//Nat. Photonics.-2008.-Vol. 2.-PP. 728–732.
58. Kanter I., Aviad Y., Reidler I., Cohen E., Rosenbluh M. An optical ultrafast random bit generator// Nat. Photonics.-2010.-Vol. 4.-PP. 58–61.
59. Li P., Wang Y.-C., Zhang J.-Z. All-optical fast random number generator// Opt. Express.-2010.-Vol. 18.-PP. 20360–20369.
60. Li X., Cohen A. B., Murphy T. E., Roy R. Scalable parallel physical random number generator based on a superluminescent LED//Opt. Lett.-2011.-Vol. 36.-PP. 1020–1022.

61. Dudley J. M., Genty G., Eggleton B. J. Harnessing and control of optical rogue waves in supercontinuum generation//OPTICS EXPRESS.- 2008.-Vol. 16.- PP. 3644-3651.
62. Solli D. R., Ropers C., Koonath P., Jalali B. Optical rogue waves// Nature – Letters.-2007.-Vol. 450.-PP. 1054-1058.
63. Dyachenko A. I., Zakharov V. E. Modulation instability of Stokes wave implies a freak wave// JETP Lett.-2005.-Vol. 81.-PP. 255-259.
64. Onorato M., Osborne A. R., Serio M. Modulational instability in crossing sea states: A possible mechanism for the formation of freak waves//Phys. Rev. Lett.- 2006.-Vol. 96.-P. 014503.
65. Dudley, J.M., Wetzel B., Turitsyn S., Blow K.J., Dias F. From rogue waves to random walks: Nonlinear instabilities in supercontinuum generation//14th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON 2012), Coventry, England, 2 – 5 July, 2012, IEEE PP. 1-3.
66. Savage N. Supercontinuum sources //Nature Photonics.- 2009.- V.3.-PP. 114-115.
67. Neshev D., Dreischuh A., Maleshkov G., Samoc M, Kivshar Yu. Supercontinuum generation with optical vortices//Optics Express.-2010.-Vol. 18.-PP. 18368-18373.
68. Bellini M., Hansch T. W. Phase-locked white-light continuum pulses: toward a universal optical frequency-comb synthesizer//Opt. Lett.-2000.-Vol. 25.-PP. 1049–1051.
69. Furhapter S., Jesacher A., Bernet S., Marte M. R. Spiral interferometry//Opt. Lett.-2005.-Vol. 30.-PP. 1953–1955.
70. Foo L. C. R. G., Palacios D., Hockel H., Swartzlander G. A. Imaging through an optical vortex// in Frontiers in Optics, OSA Technical Digest (CD) (Optical Society of America, 2003), paper ThLL2.

71. Scott T. F., Kowalski B. A., Sullivan A. C., Bowman C. N., McLeod R. R. Two-color single-photon photoinitiation and photoinhibition for subdiffraction photolithography//*Science*.-2009.-Vol. 324.-PP. 913–917.
72. Kaminskii A.A., Dong J., Eichler H.J., Hanuza J., Ueda K., Maczka M., Rhee H., Bettinelli M. Laser and nonlinear-laser properties of undoped and Nd<sup>3+</sup>-doped orthorhombic Ca (NbO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> single crystals: new stimulated-emission performance and high-order picosecond stimulated Raman scattering covering more than two octave Stokes and anti-Stokes wavelengths//*Laser Phys. Lett.*-2009.-Vol. 6.-P. 821.
73. Kaminskii A., Bagayev S.N., Ueda K., Dong J., Eichler H.J. New passively Q-switched LD-pumped self-Raman laser with single-step cascade SE→ SRS wavelength conversion on the base of monoclinic Nd<sup>3+</sup>: Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> crystal//*Laser Phys. Lett.*-2010.Vol. 7.-PP. 270-279.
74. Becker P., Bohaty L., Liebertz J., Kleebe H.-J., Muller M., Eichler H.J., Rhee H., Hanuza J., Kaminskii A.A. Non-centrosymmetric tetragonal Sr<sub>2</sub>ZnGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>—a novel melilite-type nonlinear-laser crystal offering  $\chi$  (2)-,  $\chi$  (3)-, and cascaded  $\chi$  (3)  $\rightarrow$   $\chi$  (2)-interactions//*Laser Phys. Lett.*-2010.-Vol. 7.-P. 367.
75. Ruiz-Hitzky E., Darder M., Aranda P. An Introduction to Bio-nanohybrid Materials//In *Bio-inorganic hybrid nanomaterials*.-Weinheim: Wiley-vCH, 2007.-PP.1-40.
76. Pelton M., Aizpurua J., Bryant G. Metal-nanoparticle plasmonics//*Laser Phot. Rev.*-2008.-Vol. 2.-PP. 136-159.
77. Bohm D.and Pines D. A Collective Description of Electron Interactions. I. Magnetic Interactions//*Phys. Rev.*-1951.-Vol. 82.-PP. 625-635.
78. Govorov A., , Richardson R. Generating heat with metal nanoparticles//*Nano Today*.-2007.-Vol. 2.-PP. 30-38.
79. Kreibig U., Vollmer M. *Optical Properties of Metal Clusters*.-Berlin: Springer.,1995.

80. Durach M., Rusina A., Stockman M. I., Nelson K. Toward full spatiotemporal control on the nanoscale//Nano Lett.-2007.-Vol. 7.-PP. 3145-3149.
81. Nie S., Emory S. R. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering//Science.-1997.-Vol. 275.- PP. 1102-1106.
82. Tam F., Goodrich G. P., Johnson B. R., Halas N. J. Plasmonic enhancement of molecular fluorescence//Nano Lett.-2007.-Vol. 7.-PP. 496-501.
83. Kim S., Jin J., Kim Y. J., Park I. Y., Kim Y., Kim S. W. High-harmonic generation by resonant plasmon field enhancement//Nature.-2008.-Vol. 453.-PP. 757-760.
84. Sweatlock L. A., Maier S. A., Atwater H. A., Penninkhof J. J., Polman A. Highly confined electromagnetic fields in arrays of strongly coupled Ag nanoparticles// Phys. Rev.-2005.-Vol. 71.-P. 235408.
85. Bozhevolnyi S., Volkov V., Devaux E., Ebbesen T. Channel plasmon-polariton guiding by subwavelength metal grooves//Phys. Rev. Lett.-2005.-Vol. 95.-P. 046802.
86. Driben R., Husakou A., Herrmann J. Supercontinuum generation in aqueous colloids containing silver nanoparticles//Optics Letters.-2009.-Vol. 34.-PP. 2132-2134.
87. Murray W. A. and Barnes W. L. Plasmonic materials//Advanced materials.-2007.-Vol. 19.-PP. 3771-3782.
88. Shalaev V. M. Optical negative-index metamaterials//Nature Photonics.-2007.-Vol. 1.-PP. 41-48.
89. Driben R., Husakou A., and Herrmann J. Low-threshold supercontinuum generation in glasses doped with silver nanoparticles//OPTICS EXPRESS.-2009.-Vol. 17.-PP. 17989-17995.
90. Rogach A. L., Talapin D. V., Weller H. Colloids and colloid assemblies.-Weinheim: Wiley-VCH., 2004.

91. Ремпель А. А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов//Усп. хим.-2007.-№ 76.-С. 474–500.
92. Schaefer H.-E. Nanoscience. The Science of the Small in Physics, Engineering, Chemistry, Biology and Medicine.-Berlin: Springer., 2010.
93. Michalet X., Pinaud F.F., Bentolila L.A., Tsay J.M., Doose S., Li J.J., Sundaresan G., Wu A.M., Gambhir S.S., Weiss S. Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics//Science.-2005.-Vol. 307.- P.P. 538-544.
94. Jiang W., Singhal A., Fischer H. Therapeutic micro/nanotechnology.-N.Y.: Springer, 2006.-P. 137.
95. Lin C.-A. J., Li J. K., Sperling R. A. Annual review of nano research.-Singapore: World Scientific Publishing, 2006.-P. 467.
96. Олейников В. А., Суханова А. В., Набиев И. Р. Флуоресцентные полупроводниковые нанокристаллы в биологии и медицине//Рос. нанотехнол.-2007.-№ 2.- С. 160.
97. de Dios A. S., Diaz-Garcia M. E. Multifunctional nanoparticles: analytical prospects// Analytica chimica acta.-2010.-Vol. 666.-PP. 1-22.
98. Purcell-Milton F., Gun'ko Y. K. Quantum dots for luminescent solar concentrators// J. Mater. Chem.-2012.-Vol. 22.-PP. 16687-16697.
99. Liu H., Tan W., Si J., Liu X., Hou X. Acquisition of gated spectra from a supercontinuum using ultrafast optical Kerr gate of lead phthalocyanine-doped hybrid glasses//Opt. Express.-2008.-Vol. 16.-PP. 13486-13491.
100. Shchipunov Yu.A., Karpenko T. Yu. Hybrid Polysaccharide-silica nanocomposites prepared by the sol-gel technique//Langmuir.-2004.-Vol.20.-PP. 3882-3887.
101. Shchipunov Yu.A., Kojima A., Imae T. Polysaccharides as a template for silicagenerated by sol-gel processes//J. Colloid Interface Sci.-2005.-Vol. 285.- PP. 374-380.

102. Shchipunov Yu.A. Entrapment of biopolymers into sol-gel-derived silica nanocomposites.- Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2007.-P. 75-117.
103. Shchipunov Yu.A., Krapenko T.Yu., Krekoten A.V. Hybrid organic-inorganic nanocomposites fabricated with a novel biocompatible precursor using sol-gel processing//Composite Interfaces.-2005.-Vol. 11.-PP. 587-607.
104. Shchipunov Yu.A., Shipunova N. Regulation of silica morphology by proteins serving as a template for mineralization//Colloid. Surf. B.-2008.-Vol. 63.-PP. 7-11.
105. Iler R. K. The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surfaces Properties, and Biochemistry. - New York: Wiley, 1979. - P. 607.
106. Shchipunov Y. A. Bio-inorganic hybrid nanomaterials.-Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2008.-P. 75.
107. Xiao Q., Xiao C. Surface-defect-states photoluminescence in CdS nanocrystals prepared by one-step aqueous synthesis method//Appl. Surf. Sci.-2009.-V. 255.-P. 7111-7114.
108. Fedorenko E.V., Bukvetskii B.V., Mirochnik A.G., Shlyk D.H., Tkacheva M.V., Karpenko A.A. Luminescence and crystal structure of 2, 2-difluoro-4-(9-anthracyl)-6-methyl-1, 3, 2-dioxaborine//J. Luminescence. -2010.-Vol. 130.-PP. 756-761.
109. Кухарский М., Линдеман Я., Мальчевский Я., Рабек Т. Лабораторные работы по химии и технологии полимерных материалов. М.: Химия, 1965.-С. 227-229.
110. 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.

111. Кульчин Ю. Н., Голик С. С., Проценко 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.-№43.-С. 370-373.
112. Marburger J. H. Self-focusing: theory//Progress in Quantum Electronics.-1975.- Vol. 4.-PP. 35-110.
113. 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.
114. Хлебцов Н.Г. Оптика и биофотоника наночастиц с плазмонным резонансом//Квантовая электроника.-2008.-№ 38.- 504-529.
115. 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.
116. Ghosh S.K, 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;
117. Norman T.J., Grant C.D., Magana D., Zhang J.Z. Near Infrared Optical Absorption of Gold Nanoparticle Aggregates//J. Phys. Chem. B.-2002.- Vol.106.-PP. 7005-7012.
118. Кульчин Ю. Н., Голик С. С., Проценко 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.-№8.-С. 793–797.

119. 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.
120. Feit, M.D., Fleck, J.A. Effect of refraction on spot-size dependence of laser-induced breakdown// Appl. Phys. Lett.- 1974.-Vol.24.-PP. 169–172.
121. Келдыш Л. В. Ионизация в поле сильной электромагнитной волны//ЖЭТФ.-1964.-№47.-С. 1945-1956.
122. Mlejnek M., Wright E.M., Moloney J.V. Dynamic spatial replenishment of femtosecond pulses propagating in air//Optics Letters.-1998.-Vol.23.-PP. 382-384.
123. Akozbek N., Bowden C.M., Talebpour A., Chin S.L. Femtosecond pulse propagation in air: variational analysis//Physical Review E.-2000.-Vol.61.-PP. 4540.
124. Braun A., Korn G., Liu X., Du D., Squier J., Mourou G. Self-channeling of high-peak-power femtosecond laser pulses in air//Optics Letters.-1995.-Vol.20.-PP. 73–75.
125. Peñano J.R., Sprangle P., Serafim P., Hafizi B. Ting A. Stimulated Raman scattering of intense laser pulses in air//Phys. Rev E.-2003.-Vol.68.-P. 056502.
126. Tzortzakis S., Bergé L., Couairon A., Franco M., Prade B., Mysyrowicz A. Break-up and fusion of self-guided femtosecond light pulses in air//Phys. Rev. Lett.-2001.-Vol.86.-PP. 5470–5473.
127. Brabec T., Krausz F. Nonlinear optical pulse propagation in the single-cycle regime//Phys. Rev. Lett.-1997.-Vol.78.-PP. 3282–3285.
128. Kandidov V.P., Kosareva O.G., Shlenov S.A. Spatiotemporal instability of an intense subpicosecond laser pulse in gases//Quantum Electronic.-1997.-Vol.27.-PP. 441-444.

129. Couairon A., Mechain G., Tzortzakis S., Franco M., Lamouroux B., Prade B., Mysyrowicz A. Propagation of twin laser pulses in air and concatenation of plasma strings produced by femtosecond infrared filaments//Optics Communications.-2003.-Vol.225.-PP. 177-192.
130. Fibich G., Ilan B. Deterministic vectorial effects lead to multiple filamentation//Optics Letters.-2001.-Vol.26.-PP. 840-842.
131. Kolesik M., Moloney J.V., Mlejnek M. Unidirectional optical pulse propagation equation//Physical Review Letters.-2002.-Vol.89.-PP. 283902.
132. Fibich G., Ilan B. Vectorial and random effects in self-focusing and in multiple filamentation// Physica D: Nonlinear Phenomena.-2001.-Vol.157.-PP. 112-146.
133. 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.
134. 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.
135. 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 плавленном кварце//ЖЭТФ.-2011.-№ 140.-С. 484-496.
136. Luther G.G., Newell A.C., Moloney J.V., Wright E.M. Short pulse conical emission and spectral broadening in normally dispersive media//Opt. Lett.- 1994.-Vol.19.-PP. 789–791.
137. Golub, I. Optical characteristics of supercontinuum generation//Opt. Lett.-1990.- Vol.15.-PP. 305-307.

138. Nibbering E.T.J., Curley P.F., Grillon G., Prade B.S., Franco M.A., Salin F., Mysyrowicz A. Conical emission from self-guided femtosecond pulses in air// *Opt. Lett.*-1996.-Vol.21.-PP. 62–64.
139. Kosareva O.G., Kandidov V.P., Brodeur A., Chien C.Y., Chin S.L. Conical emission from laser-plasma interactions in the filamentation of powerful ultrashort laser pulses in air//*Opt. Lett.*-1997.-Vol.22.-PP. 1332–1334.
140. Golubtsov I.S., Kosareva, O.G., Mozhaev E.I. Nonlinear optical spectral transformation of the powerful femtosecond laser pulse in air//*Phys. Vibr.*-2000.-Vol.8.-PP. 73–78.
141. Chin S. L., Hosseini S. A., Liu W., Luo Q., Théberge F., Aközbek N., Becker A., Kandidov V. P., Kosareva O. G., Schroeder H. The propagation of powerful femtosecond laser pulses in optical media: physics, applications, and new challenges//*Can.J.Phys.*-2005.-Vol.83.-PP. 863-905.
142. Kandidov V. P., Kosareva O. G., Golubtsov I. S., Liu W., Becker A., Akozbek N., Bowden C. M., Chin S. L. Self-transformation of a powerful femtosecond laser pulse into a white-light laser pulse in bulk optical media (or supercontinuum generation)//*Appl. Phys. B.*-2003.-Vol.77.-PP. 149-165.
143. Couairon A., Gaižauskas E., Faccio D., Dubietis A., Di Trapani P. Nonlinear X-wave formation by femtosecond filamentation in Kerr media // *Phys. Rev. E.*-2006.-Vol.73.-P. 016608.
144. Conti C., Trillo S., Di Trapani P., Valiulis G., Piskarskas A., Jedrkiewicz O., Trull J. Nonlinear electromagnetic X-waves//*Phys. Rev. Lett.*-2003.-Vol. 90.-P. 170406.
145. Moll K.D., Gaeta A. Role of dispersion in multiple-collapse dynamics//*Opt.Lett.*-2004.-Vol.29.-PP. 995-997.
146. Berge L., Skupin S. Self-channeling of ultrashort laser pulses in materials with anomalous dispersion//*Phys. Rev. E.*-2005.-Vol.71.-P. 065601.

147. Porras M. A., Dubietis A., Matijošius A., Piskarskas R., Bragheri F., Averchi A., Trapani P. D. Characterization of conical emission of light filaments in media with anomalous dispersion//*J. Opt. Soc. Am. B.*-2007.-Vol.24.-PP. 581-584.
148. Schroeder H., Chin S.L. Visualization of the evolution of multiple filaments in methanol//*Opt. Commun.*-2004.-Vol.234.-PP. 399–406.
149. 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.-№43.-С. 1118–1121.
150. Bejot P., Kasparian J. Higher-order kerr terms allow ionization-free filamentation in gase// *Physical Review Letters.*-2010.-Vol.104.-P. 103903.
151. Kasparian J., Sole J., Richard M., Wolf J.-P. Ray-tracing simulation of ionization-free filamentation//*Applied Physics B.*-2004.-Vol.79.-PP. 947–951.
152. Echain G. M., Couairon A. Long-range self-channeling of infrared laser pulses in air: a new propagation regime without ionization//*Appl. Phys. B.*-2004.-Vol.79.-PP. 379–382.
153. Haynes, C. L., & Van Duyne, R. P. Nanosphere Lithography: A Versatile Nanofabrication Tool for Studies of Size-Dependent Nanoparticle Optics//*J. Phys. Chem. B.*-2001.-Vol.105.-PP. 5599–5611.
154. Kai W., Hua L., Ming F., Guang Y., Pei-Xiang L. Off-Resonant Third-Order Optical Nonlinearity of Au Nanoparticle Array by Femtosecond Z-scan Measurement//*Chinese Phys. Lett.*-2010.-Vol.27.-P. 124204.
155. áde Vries, Karel J. Kinetic study of the modified chemical vapour deposition process in porous media//*J. Mater. Chem.*-1993.-Vol.3.-PP. 1307-1311.

156. Watekar P.R., Moon S., Lin A., Ju S., Han W.T. Linear and Nonlinear Optical Properties of Si Nanoparticles/ Er-Ions Doped Optical Fiber//Journal of lightwave technology.-2009.-Vol.27.-PP. 568-575.
157. Ito M., Imakita K., Fujii M., Hayashi S. Nonlinear optical properties of phosphorus-doped silicon nanocrystals/nanoclusters//J. Phys. D: Appl. Phys.-2010.-Vol.43.-PP. 505101.
158. Yan D., Jing S. Photoinduced Reorientation Process and Nonlinear Optical Properties of Ag Nanoparticle Doped Azo Polymer Films//Chinese Phys. Lett.-2010.-Vol.27.-P. 024204.
159. Shettigar, S., Umesh, G., Poornesh, P., & Murthy, Y. L. N. Effect of polymer host on third order nonlinear optical properties of newly synthesized organic liquid crystal// ICTON Mediterranean Winter Conference.-Issue Date:6-8 Dec. 2007.-PP. 1-4.
160. Ogusu K., Yamasaki J., Maeda S., Kitao M., Minakata M. Linear and nonlinear optical properties of Ag-As-Se chalcogenide glasses for all-optical switching//Opt.Lett.-2004.-Vol.29.-PP.265-267.
161. Polyzos I., Tsigaridas G., Fakis M., Parthenios J., Fragos A., Giannetas V., Persephonis P., Mikroyannidis J. Examination of spatial distribution of radiation of dyes or polymers in thin films through two photon microscopy//Chem. Monthly.-2001.-Vol.132.-PP. 169-175.
162. Parthenopoulos D.A., Rentzepis P.M. Three-dimensional optical storage memory//Science.-1989.-Vol.245.-PP. 843-845.
163. Polyzos I., Tsigaridas G., Fakis M., Giannetas V., Persephonis P. Three photon induced photobleaching in a three-dimensional memory material//Opt. Lett.-2005.-Vol.30.-PP. 2654-2656.
164. Polyzos I., Tsigaridas G., Fakis M., Parthenios J., Fragos A., Giannetas V., Persephonis P., Mikroyannidis J. Two-photon absorption properties of novel

- organic materials for three-dimensional data storage//Chemical Physics Letters-2003.-Vol.369.-PP. 264-268.
165. Maruo S., Nakamura O., Kawata S. Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization//Opt. Lett.-1997.-Vol.22.-PP.132-134.
  166. Wang I., Bouriau M., Baldeck P. L., Martineau C., Andraud C. Three-dimensional microfabrication by two-photon-initiated polymerization with a low-cost microlaser//Optics Letters-2002.-Vol.27.-PP.1348-1350 (2002).
  167. Bliss E. S., Speck D. R., Simmons W. W. Direct interferometric measurements of the nonlinear refractive index coefficient  $n_2$  in laser materials//Appl. Phys. Lett.-1974.-Vol. 25.-PP. 728-730.
  168. Moran M. J., She C. Y., Carman R. L. Interferometric measurements of the nonlinear refractive-index coefficient relative to CS<sub>2</sub> in laser-system-related materials//IEEE J. Quantum Electron.-1975.-Vol.11.-P. 259.
  169. Weber M. J., Milam D., Smith W. L. Nonlinear refractive index of glasses and crystals//Opt. Eng.-1978.-Vol.17.-PP. 175463-175463.
  170. Friberg S. R., Smith P. W. Nonlinear optical glasses for ultrafast optical switches//IEEE J. Quantum Electron.-1987.-Vol. 23.-PP. 2089-2094.
  171. Adair R., Chase L. L., and Payne S. A. Nonlinear refractive-index measurements of glasses using three-wave frequency mixing //J. Opt. Soc. Am.B.-1987.-Vol. 4.-PP. 875-881.
  172. Louradour F., Lopez-Lago E., Couderc V., Messenger V., Barthelemy A. Dispersive-scan measurement of the fast component of the third-order nonlinearity of bulk materials and waveguides//Opt.Lett.-1999.-Vol. 24.-PP. 1361-1363.
  173. Owyong A. Ellipse rotations studies in laser host materials//IEEE J. Quantum Electron.-1973.-Vol. 9.-PP. 1064-1069.
  174. Williams W. E., Soileau M. J., E. W. Van Stryland. Optical switching and  $n_2$

- measurements in CS2//Opt. Commun.-1984.-Vol.50.-PP. 256-260.
175. Boulder. C.O. Simple direct measurements of  $n_2$  in Proc: 15th Annu. Symp. Opt. Materials for High Power Lasers, 1983.
  176. Boudebs G., Cherukulappurath S. Nonlinear optical measurements using a 4f coherent imaging system with phase objects//Phys. Rev. A.-2004.-Vol.69.-P. 053813.
  177. Cherukulappurath S., Boudebs G., Monteil A. 4f coherent imager system and its application to nonlinear optical measurements//J. Opt. Soc. Am. B.-2004.-Vol.21.-PP. 273-279.
  178. Hein J., Helbig M., Rentsch S. Measurements of a nonlinear refractive index with a single laser pulse//Appl. Opt.-1997.-Vol.36.-PP. 1173-1176.
  179. Marcano A., Maillotte H., Gindre D., Métin D. Picosecond nonlinear refraction measurement in single-beam open Z-scan by charge-coupled device image processing//Opt. Lett.-1996.-Vol.21.-PP. 101-103.
  180. Jayabalan J., Singh A., Oak S.M. Single-shot measurement of nonlinear absorption and nonlinear refraction//Appl. Opt.-2006.-Vol.45.-PP. 3852-3858.
  181. Ganeev R.A., Kulagin I.A. Single-shot Y-scan for characterization of the nonlinear optical parameters of transparent materials//J. Opt. A.-2009.-Vol.11.-P. 085001.
  182. Sheik-Bahae M., Said A. A., Van Stryland E. W. High-sensitivity, single-beam  $n_2$  measurements//Opt. Lett.-1989.-Vol.14.-PP. 955-957.
  183. Sheik – Bahae M., Said A.A., Wei T.H., Hagan D.J., Van Stryland E.W. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam//IEEE J. Quantum Elect.-1990.-Vol.26.-P. 760-769.
  184. Ma H., Gomes A. S. L, de Araujo C. B. Measurements of nondegenerate optical nonlinearity using a two-color single beam method//Appl. Phys. Lett.-1991.-Vol.59.-PP. 2666-2668.

185. Tian J. G., Zang W. P., Zhang G. Two modified Z-scan methods for determination of nonlinear-optical index with enhanced sensitivity//Opt. Commun.-1994.-Vol.107.-PP. 415-419.
186. Petrov D. V., A. S. L. Gomes, Cid B. de Araújo Spatial phase modulation due to the thermal nonlinearity in semiconductor-doped glasses//Phys. Rev.B.-1994.-Vol.50.-P. 9092.
187. Xia T., Hagan D.J, Sheik-Bahae M., Van Stryland E.W. Eclipsing Z-scan measurement of  $\lambda/10^4$  wavefront distortion//Opt.Let.-1994.-Vol.19.-PP.317-319.
188. Sheik-Bahae M., Wang J., DeSalvo J.R., Hagan D.J., Van Stryland E.W. Measurement of Nondegenerate Nonlinearities using a 2-Color Z-Scan//Opt. Lett.-1992.-Vol.17.-PP. 258-260.
189. Wang J., Sheik-Bahae M., Said A.A., Hagan D.J., Van Stryland E.W. Time-Resolved Z-Scan Measurements of Optical Nonlinearities//JOSA B.-1994.-Vol.11.-PP. 1009-1017.
190. Агравал Г., Нелинейная волоконная оптика.-М.:Мир, 1996.
191. Kaplan A.E. External self-focusing of light by a nonlinear layer//Radiophysics and Quantum Electronics.-1969.-Vol.12.-PP. 692–696.
192. Weaire D., Wherrett B. S., Miller D. A. B., Smith S. D. Effect of low-power nonlinear refraction on laser-beam propagation in InSb//Optics Letters.-1979.-Vol. 4.-PP. 331-333.
193. 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.
194. Беспалов В.И., Таланов В.И. О нитевидной структуре пучков света в нелинейных жидкостях//Письма в ЖЭТФ.-1966.-Vol.3.-PP. 471-476.