

На правах рукописи



ПОВАРОВ
Святослав Андреевич

Нелинейное пропускание лазерного излучения в материалах с углеродными наночастицами и гибридными системами на их основе

Специальность 01.04.05 – Оптика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург – 2019

Работа выполнена в Национальном исследовательском университете ИТМО

Научный руководитель: Доктор физико-математических наук, доцент
Венедиктов Владимир Юрьевич

Официальные оппоненты: **Князьков Анатолий Викторович**
доктор физико-математических наук, доцент
федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования «Санкт-Петербургский
политехнический университет Петра
Великого», высшая школа высоковольтной
энергетики, доцент.

Майоров Евгений Евгеньевич
кандидат технических наук, доцент
Автономная некоммерческая организация
высшего образования "Университет при
Межпарламентской Ассамблее ЕврАзЭС",
Кафедра математики и информационных
технологий, заведующий кафедрой.

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования «Национальный
исследовательский ядерный университет
«МИФИ»

Защита состоится 18 декабря 2019 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета Д 999.022.02 при АО «ГОИ им. С.И. Вавилова», АО «НПО ГОИ им. С.И. Вавилова» по адресу: 199053, Санкт-Петербург, Кадетская линия В.О., дом 5, корп. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Государственного оптического института им. С.И. Вавилова по адресу: Кадетская линия В.О., дом 5, корпус 2, С.-Петербург, Россия, 199053. и на сайте АО «ГОИ им. С.И. Вавилова»:

<http://www.npkgoi.ru/?module=articles&c=Personal&b=7&a=25>

Автореферат разослан « ____ » _____ 2019 года.

Отзывы и замечания по автореферату в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба высылать по вышеуказанному адресу на имя ученого секретаря диссертационного совета.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 999.022.02,
кандидат физико-математических наук



Журенков А.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы:

Нелинейно-оптическое переключение и ограничение лазерного излучения активно исследуется в течение последних нескольких десятилетий. Интерес к нему продиктован появлением и развитием в современном мире множества практических применений лазеров и распространением лазерной техники. Задачи сокращения импульса за счёт переключения добротности лазера необычайно актуальны как для наносекундной лазерной техники, так и для получения сверхкоротких фемто- и аттосекундных импульсов. Поскольку в настоящее время наносекундная лазерная техника широко используется для дальнометрии и лазерной локации, требования к таким переключателям добротности (Q-свитчерам) трансформируются в сторону компактизации, облегчения и уменьшения энергопотребления, что повышает интерес к пассивным, т.е. управляемым излучением, фильтрам. Такие фильтры конструируются на основе нелинейно-оптических материалов, обладающих поглощением на длине волны лазерной генерации, но просветляющимся при превышении интенсивности лазерного излучения определенного порога. Здесь основным механизмом, определяющим просветление материала, является эффект насыщенного поглощения, индицирующий способность электронной структуры вещества сохраняться достаточно длительное время в возбуждённом состоянии.

С другой стороны, такое широкое применение короткоимпульсной лазерной техники, которое имеет место в настоящее время, может представлять опасность для органов зрения людей и приёмников излучения оптических приборов, оказавшихся в зоне воздействия высокоэнергетического лазерного излучения. Практика применения лазеров, несмотря на ратификацию ведущими странами Международного конвенционного протокола от 05.10.99 "О запрещении лазерного оружия ослепляющего действия", может иметь последствия в виде травмирования персонала и разрушения чувствительных элементов оптических приборов. Поэтому требуется разработка эффективной защиты от поражения приёмников лазерным излучением.

Получение эффективных нелинейно-оптических устройств – ограничителей, связано с детальным пониманием физических процессов, происходящих в нелинейно-оптической среде. Одними из наиболее перспективных материалов для оптического ограничения являются суспензии наночастиц углерода (аморфный углерод – сажа, фуллерены, астралены, луковицы многослойные и однослойные нанотрубки, графен). Основными механизмами ограничения в таких материалах является светоиндуцированное рассеяние на пузырьке пара из сублимированной углеродной наночастицы и буфера суспензии. При этом для повышения эффективности нелинейно-оптического процесса (снижение порога, повышение динамического диапазона и т.д.) требуется интенсификация процессов локального тепловыделения вокруг поглощающих частиц наноуглерода.

Для улучшения упомянутых выше характеристик в настоящее время активно исследуются гибридные системы на основе наночастиц углерода, соединённых тем или иным образом с другим нелинейно-оптическим материалом (красителем). В таких системах ожидается реализация процессов переноса энергии или заряда между компонентами гибрида, что способно дать синергетический вклад в оптическое ограничение.

Цель работы:

Определение путей достижения сочетания характеристик нелинейно-оптического материала, таких как низкий порог наступления нелинейности, высокий уровень пропускания и порог оптического пробоя, либо возможность восстановления структуры материала для потенциальных применений в качестве переключателей и ограничителей лазерного излучения.

Задачи:

1) Исследование механизмов переноса энергии в системах агрегатов углеродных наночастиц, приводящих к нелинейности его пропускания. Основным интересом было сосредоточено на кристаллических агрегатах sp^2 -гибридизованного углерода: однослойных нанотрубок и графена. При этом, агрегаты: пучки нанотрубок и многослойный графен – могут рассматриваться как своего рода автогибриды, в которых возможны процессы обмена, накопления и релаксации энергии фотовозбуждения, аналогичные тем, которые имеют место в гетероструктурном гибриде.

2) Исследование влияния атомов тяжёлых металлов и галогенов на процессы нелинейного поглощения в порфиринах и их олигомерах, а также влияние наличия π -сопряжения в последних на нелинейное поглощение.

3) Исследование процессов нелинейного поглощения в гетероструктурных гибридах нековалентно связанных однослойной нанотрубки с молекулами красителей, в том числе, порфиринов и их олигомеров.

4) Исследование механизмов нелинейного пропускания суспензии углеродных наночастиц, внедрённых в твёрдоподобной полимерную матрицу.

Методы исследования:

Исследование упомянутых процессов, определяющих нелинейное пропускание, проводилось наиболее современными экспериментальными методами: измерением зависимостей $T(I)$ как при сканировании энергии импульса (I -скан) и при изменении плотности энергии (Z -скан). При этом суждение о природе происходящих процессов делалось на основе изменения формы кривой в зависимости от длительности импульса и величины интенсивности излучения, т.е. от быстродействия уровня порога наблюдаемого процесса. Исследования нелинейных зависимостей пропускания дополнялись измерением кинетики возбуждения, переноса энергии и релаксации вещества методами накачки-зондирования, как фемтосекундной, так и непрерывным зондированием при наносекундной накачке.

Научная новизна:

Продемонстрировано решающее влияние степени агрегированности углеродных наночастиц на процессы нелинейно-оптического ограничения. При этом установлено что часть энергии лазерного импульса тратится на разрушение агрегата, чем определяется снижение насыщения поглощения в фемтосекундной временной области и улучшение оптического ограничения наносекундных импульсов.

Обнаружено, что присоединение галогенов и формирование димера как с π -сопряжением, так и без него не вызывает каких-либо существенных изменений спектральных характеристик вещества, тогда как допирование атомами свинца и цинка кардинально изменяет спектр порфирина.

Установлено, что модификация тетрафенилпорфирина атомом свинца и галогенами, также, как и наличие π -сопряжения в димерах порфиринов приводит к усилению обратно-насыщаемого поглощения на триплетных переходах и определяемого им оптического ограничения наносекундного излучения видимого спектра.

Впервые получены гибридные структуры нековалентно связанных ОУНТ (одностенных углеродных нанотрубок) с красителями хлорином Е6 и чикагским небесно-голубым.

Экспериментально подтверждено, что нековалентно связанные гибриды ОУНТ с родамином 6Ж, метиленовым синим, чикагским небесно-голубым, и хлорином Е6, усиливают оптическое ограничение в видимой области спектра по сравнению с чистыми ОУНТ. Усиление становится возможным благодаря эффективному π -стакингу (ван-дер-ваальсовому взаимодействию) красителя со стенкой нанотрубки.

Определено, что π -сопряжение компонентов гибридов красителей (хлорин Е6 и чикагский небесно-голубой) с ОУНТ оказывает положительный эффект на величину нелинейно-оптических характеристик гибрида.

Показано, что гибридная структура компропорфирин III+ОУНТ обнаруживает усиление оптического ограничения в узкой спектральной области соответствующей области поглощения металлических ОУНТ в популяции за счёт переноса заряда.

Подтверждён факт ухудшения оптического ограничения наносекундного лазерного излучения в гидрогеле плуроника F127 по сравнению с суспензией чистых УНЧ (углеродных наночастиц), при усилении эффектов насыщенного поглощения в фемтосекундной временной области.

Практическая значимость: выявлены новые взаимосвязи между степенью агрегированности УНЧ и эффективностью процессов оптического ограничения в наносекундном диапазоне и насыщенного поглощения в фемтосекундном диапазоне. Также установлены факторы, влияющие на спектральные характеристики и эффективность оптического ограничения в модифицированных тетрафенилпорфиринах. Особенное значение имеют результаты исследования механизмов оптического ограничения и насыщенного поглощения в нековалентно связанных гибридных структурах ОУНТ с красителями. Сочетание оптических и физических свойств исследованных гидрогелей плуроника допированных УНЧ позволяет создавать устойчивые к повреждению лазерным излучением оптические элементы особенно эффективные в фемтосекундной временной области как насыщаемые поглотители. Полученные результаты представляются полезными для создания нелинейно-оптических пассивных защитных устройств для ограничения лазерного излучения, для защиты как приёмников электронно-оптических приборов так и глаза человека, а также создания новых переключателей добротности для фемтосекундной техники

Выносимые положения:

1. Нелинейное пропускание суспензии одномерных и двумерных углеродных наночастиц (нанотрубок и графена) определяется локальным нагревом этих частиц, который зависит от степени их агрегированности. При этом, часть энергии лазерного импульса, как фемтосекундного, так и наносекундного тратится на разрушение агрегата, чем определяется снижение насыщения поглощения в фемтосекундной

временной области и улучшение оптического ограничения наносекундных импульсов.

2. Модификация тетрафенилпорфирина атомом свинца и галогенами, также, как и наличие π -сопряжения в димерах порфирина приводит к двукратному усилению обратно-насыщаемого поглощения на триплетных переходах и определяемого им оптического ограничения наносекундного излучения видимого спектра. Причем, присоединение галогена и формирование димера, в отличие от внедрения атомов металлов, не вызывает кардинальных изменений в спектральных характеристиках вещества.

3. Нековалентно связанные гибриды ОУНТ с родамином 6Ж, метиленовым синим, чикагским небесно-голубым, и хлорином Е6, усиливают оптическое ограничение в видимой области спектра по сравнению с чистыми ОУНТ. Усиление становится возможным благодаря эффективному π -стакингу (ван-дер-ваальсовому взаимодействию) красителя со стенкой нанотрубки. При этом, в случае родамина и метиленового синего эффекту способствуют наличие радикала N^+ в структуре молекулы, тогда как в случае чикагского небесно-голубого и хлорина Е6 эффект определяется разветвлённой π -электронной структурой молекулы, которая, в случае хлорина Е6, расширяется благодаря самосборке сопряжённых структур красителя на поверхности нанотрубки.

4. Гибридная структура ОУНТ-копропорфиринов III, обладая другим характером взаимодействия с нанотрубочкой вследствие наличия карбоксильных групп COO^+ и отсутствия радикала N^+ , ослабляет эффект оптического ограничения в видимой области, но обнаруживает усиление этого эффекта в узкой области спектра за счет переноса заряда при взаимодействии с металлическими нанотрубками в популяции.

5. Твердоподобная матрица гидрогеля плуроника F127 ухудшает механизм оптического ограничения наносекундного лазерного излучения суспензией нанотрубок, усиливая при этом эффект насыщенного поглощения в этой суспензии в фемтосекундной временной области. Усиление происходит за счёт участия полимера Плуроник F-127 в нелинейно-оптических процессах: в нем имеет место двухфотонное поглощение и насыщение возбуждённого состояния.

Публикации и апробация результатов работы: результаты работы представлялись на международных конференциях Laser Optics 2014, Фотоника и Информационная Оптика 2015, Photoptics 2015, ECIS 2015, Laser Optics 2016 и Pacific Rim Laser Damage 2017 и опубликованы в шести статьях в рецензируемых журналах Scopus и Web of Science, а также в пяти сборниках трудов международных конференций. Часть результатов использована в ОКР «Фильтр» и ОКР «Барьер», проводившихся по заказу Минпромторга РФ. На гидрогель плуроник с углеродными наночастицами, как материал нелинейно-оптического фильтра, получен патент РФ № 2617707 от 26.04.2017.

Личный вклад автора: заключается в подборе составляющих гибридных структур, приготовлении ряда суспензий экспериментальных образцов (графенов, допированных тетрафенилпорфиринов, гибридов и гидрогелей), проведении экспериментальных исследований оптических и нелинейно-оптических свойств материалов современными методиками (I- и Z-скан, HR ТЕМ микроскопия, рамановская спектроскопия, фемтосекундные измерения методом накачка-

зондирование), анализе и интерпретации результатов, подготовке публикаций, докладов и патента.

Структура и объем диссертации: диссертационная работы объемом 124 страницы состоит из введения, обзора литературы, описания объектов исследования и экспериментальных методик, результатов исследований изложенных в, их обсуждений и выводов, изложенных в шести главах. Диссертационная работа содержит 69 рисунков и 6 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** кратко обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи диссертации, а также её научная новизна, сформулированы защищаемые положения.

Глава 1. Литературный обзор.

Первая глава повествует о внутренних фотонных процессах, приводящих к нелинейности пропускания вещества, совокупность которых изучается в диссертационной работе. Рассматривается насыщенное и обратно насыщаемое поглощение, двухфотонное поглощение, нелинейный показатель преломления и светоиндуцированное рассеяние, характер и роль каждого процесса в зависимости от условий облучения, структуры фотоактивных компонентов и их микроокружения. Рассмотрены известные свойства наиболее перспективных в плане нелинейного спектропропускания углеродных и органических структур: фуллеренов, порфиринов, однослойных углеродных нанотрубок и графенов, гибридов нанотрубок с красителями. Степень влияния полимерной среды на оптические и фотодинамические характеристики фильтра-модулятора света изучена на примере обзора современных жидкокристаллических систем: полимерных дисперсий и сеток, способного проявлять, аналогично углеродной суспензии свойства светорассеяния при определенных внешних условиях.

В обзоре сознательно опущены нелинейные эффекты вынужденных рассеяний (Мандельштам-Бриллюэна, теплового, комбинационного и крыла Рэлея), как процессы, обладающие слишком высокими порогами и/или недостаточно эффективными для влияния на нелинейность пропускания, необходимую для решения вышеупомянутых задач.

Глава 2. Методы исследований гибридных систем.

Применённые методы исследования нелинейно-оптических свойств подробно описаны во второй главе диссертации, так же приведены методы приготовления суспензий углеродных наночастиц, гибридов и гидрогелей.

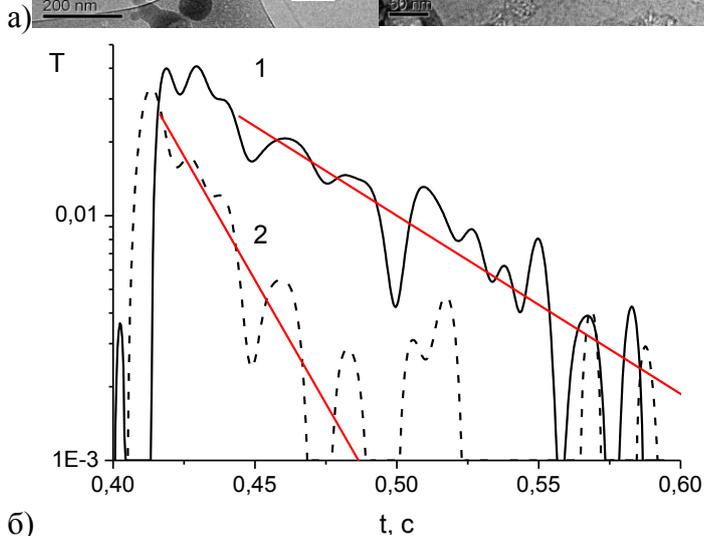
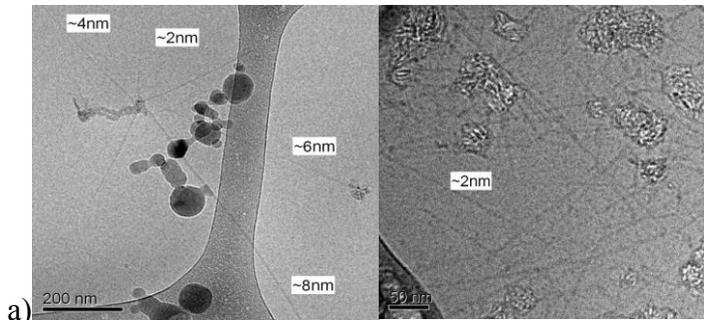
Исследование нелинейно-оптических свойств в гибридных системах ОУНТ-краситель проводилось с рядом водных систем, среди которых: ОУНТ (газоразрядного типа) – копропорфирин III, ОУНТ (NiPCO) в сочетании с метиленовым синим, чикагским голубым, родамином 6Ж и хлорином Е6 (“Фотодитазин”). Дополнительно были приготовлены суспензии нанотрубок и графенов с ПАВ. В качестве ПАВ был использован полимер Плюроник F-127(2%).

Исследование процессов, определяющих нелинейное пропускание, проводилось наиболее современными экспериментальными методами: измерением зависимостей

$T(I)$ как при сканировании энергии импульса (I -скан) и при изменении плотности энергии (Z -скан). При этом суждение о природе происходящих процессов делалось на основе изменения формы кривой в зависимости от длительности импульса и величины интенсивности излучения, т.е. от быстродействия уровня порога наблюдаемого процесса. Исследования нелинейных зависимостей пропускания дополнялись измерением кинетики возбуждения, переноса энергии и релаксации вещества методами накачки-зондирования, как фемтосекундной, так и непрерывным зондированием при наносекундной накачке.

Глава 3. Исследование процессов нелинейно-оптического ограничения в агрегатах углеродных наночастиц.

Третья глава описывает результаты исследования процессов, приводящих к нелинейному пропусканию в агрегатах углеродных наночастиц: пучках нанотрубок и многослоных графенах. Микрофотографии суспензий нанотрубок (рисунок 1 (а)) с



б) Рисунок 1. Микрофотографии суспензий ОУНТ с разным временем ультразвуковой обработки (а); (б) Кинетика пропускания лазерного импульса с энергией 1 мДж в суспензиях ОУНТ, полученных с УЗ обработкой в течение 1 (1) и 60 мин (2).

гибридизованного углерода – графена. Мною были приготовлены суспензии графеновых хлопьев обработанные ультразвуковым диспергатором разное время: 15 мин, 30 мин, 45 мин, 60 мин, 90 мин и 120 мин. Рамановские спектры полученных суспензий, представленные на рисунке 2, выявляют сильное и монотонное увеличение концентрации дефектов (рост интенсивности дефектных мод D и D') при увеличении времени воздействия УЗ во всей области его изменения (вплоть до 120 минут). При этом, трансформация формы полосы двойного резонанса G' ,

разным временем ультразвуковой обработки прямыми наблюдениями подтверждают уменьшение размеров агрегатов ОУНТ. На рисунке 1 (б) линиями показаны зависимости затухания сигналов, обработанные по методу наименьших квадратов. Для суспензий с разной степенью ультразвуковой обработки это время различно, образец, содержащий более крупные пучки ОУНТ (1 минута обработки) восстанавливается дольше чем образец с более тонкими пучками (обработка 60 минут), за 60 и 20 мс соответственно. Что позволяет сделать вывод о большей интенсивности процессов теплопередачи и большем размере возникающих микронеоднородностей в суспензии с крупными пучками.

Проверка этого тезиса в моей работе была распространена на агрегаты другой структурной формы sp^2 -

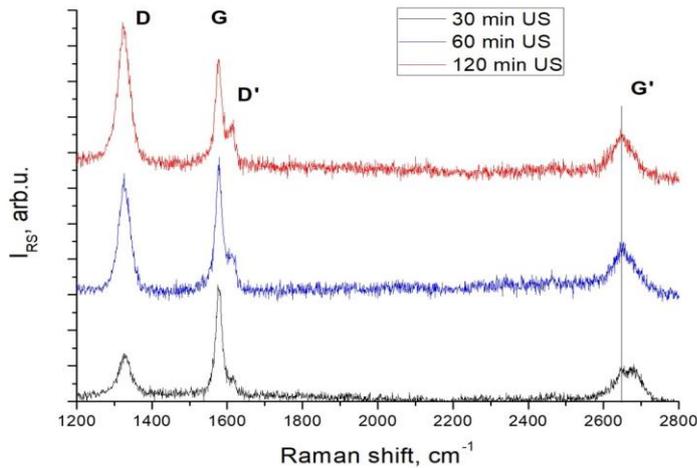
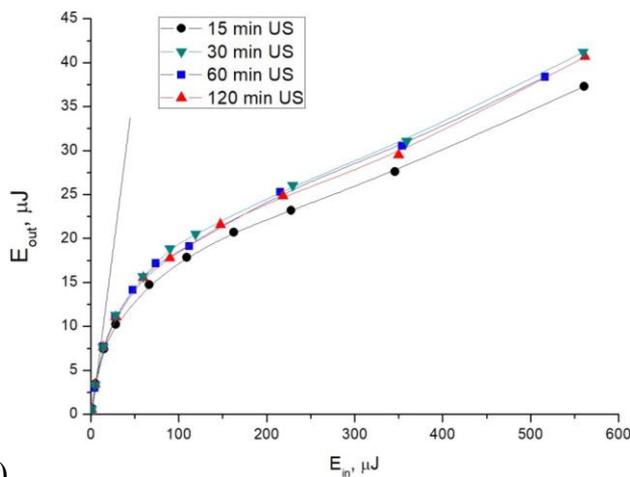


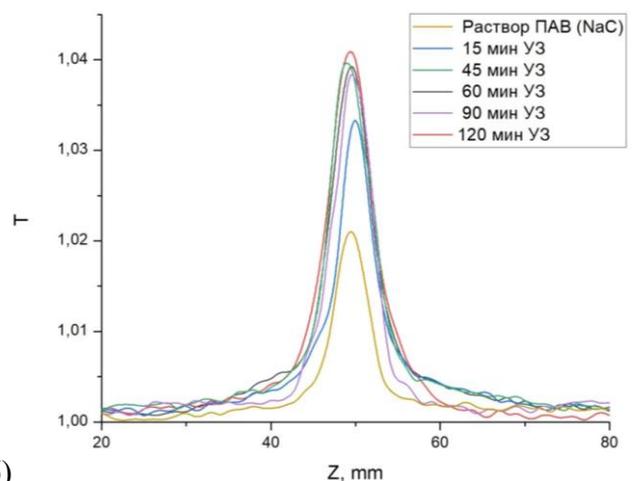
Рисунок 2. Спектры комбинационного рассеяния суспензий графена, полученных при разном времени ультразвуковой обработки.

свидетельствуют, таким образом, о том, что в суспензиях, обработанных более 30 минут, основная часть углеродных частиц представляет собой монослои графена, при дальнейшей обработке их толщина не меняется, а лишь накапливаются дефекты поверхности.

Кривые нелинейного пропускания, измеренные в этих суспензиях (рисунок 3 (а)) показывают эффект, аналогичный тому, который наблюдался в пучках нанотрубок различного диаметра: параметры оптического ограничения лучше в несколько-слойных графенах (15 мин УЗ), и перестают меняться после выхода суспензий монослойных частиц (после 30 мин УЗ).



а)



б)

Рисунок 3. (а) Оптическое ограничение; (б) фемтосекундный Z-скан суспензий графена, полученных при разном времени ультразвуковой обработки

За длительность 350 фс образцы демонстрируют ярко выраженное насыщенное поглощение (рисунок 3 (б)), причём суспензия, обработанная наименьшее время (15 минут), также, как и в случае оптического ограничения в наносекундах, имеет заметно меньшую величину нелинейности, чем остальные. Такое поведение образцов позволяет сделать вывод о том, что в многослойных графеновых частицах, из которых состоит 15-минутная суспензия, насыщение возбуждённых состояний графена происходит не так эффективно, как в монослойной структуре, а, поскольку,

характеризующая слойность графеновой частицы, меняется только при очень коротких временах ультразвуковой обработки (~30 минут), выявляя там многослойность структуры: наличие двух максимумов и более широкой полосы в спектре по сравнению с характерной формой этой полосы в монослое графена: симметричный треугольный профиль с максимумом, расположенным в коротковолновой части полосы.

Полученные спектры

релаксационные процессы в пределах 1 пс происходят не успевают, этот эффект следует отнести исключительно к меньшему поглощению света агрегированным графеном. Предположение о большей эффективности нелинейных процессов в суспензиях с большим временем ультразвуковой обработки, а значит и большем количестве монослойных графенов меньшего размера, подтверждают измерения кинетики пропускания фемтосекундного лазерного импульса (рисунок 4).

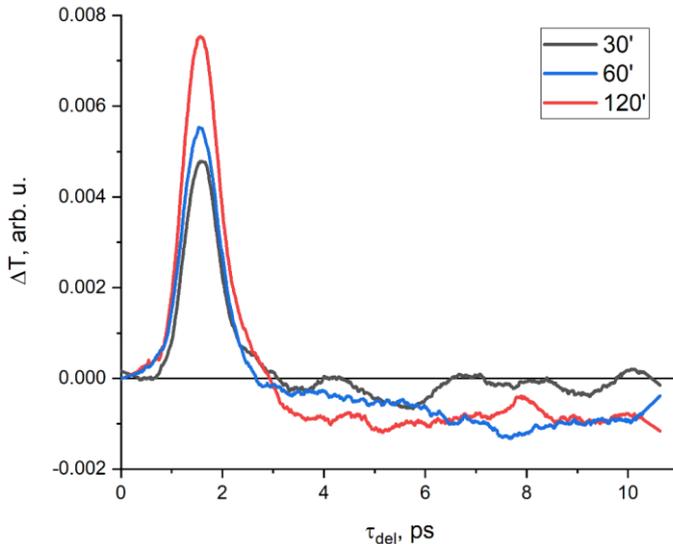


Рисунок 4. Кинетика пропускания фемтосекундного лазерного импульса в пикосекундном масштабе времени суспензиями графена с разной степенью ультразвуковой обработки.

на отдельные слои (или трубки) падающим излучением. Следствием этого является то, что меньшая часть поглощённой энергии застревает в возбуждённом состоянии индивидуальной структуры, а следовательно, больше энергии может трансформироваться в тепло в наносекундном временном масштабе.

В суспензии с большим временем ультразвуковой обработки (120 минут) эффективность процессов насыщенного поглощения значительно выше, также эффективнее происходят процессы RSA (поглощение возбуждённых состояний), в суспензии с временем обработки 30 минут, процессы поглощения возбуждённых состояний проявляются в значительной мере ниже.

Таким образом, в агрегатах графена, как и в агрегатах нанотрубок, поглощение световой энергии индивидуальной частицей (монослоем или ОУНТ) идёт менее интенсивно, что объясняется разрушением агрегата

Глава 4. Исследование гибридных структур металлизированных порфиринов.

В четвертой главе приводятся результаты исследования нелинейного пропускания в металло- и галогеновых комплексах и димерах порфирина, синтезированных на базе наиболее стандартного в нелинейной оптике представителя этого ряда: тетрафенилпорфирина.

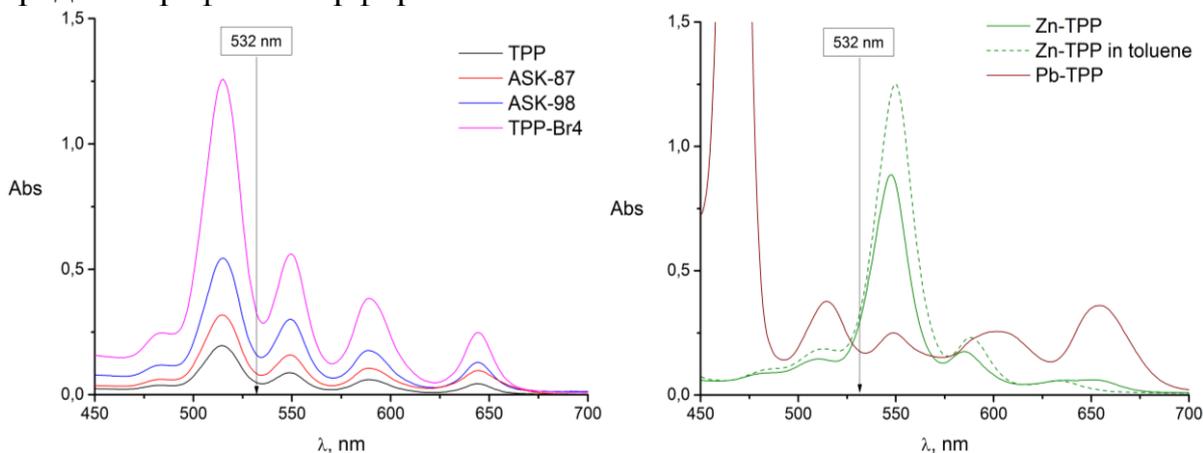


Рисунок 5. Спектры оптического поглощения модифицированных тетрафенилпорфиринов и димеров

Спектры оптического поглощения димеров, а также модифицированного бромом тетрафенилпорфирина (рисунок 5) демонстрируют сохранение особенностей спектра, а именно характерных полос ТРР, напротив же, модификация металлами существенно изменяет соотношение интенсивностей полос поглощения порфирина ТРР. Искажение спектров оптического поглощения может быть вызвано внедрением атома металла в центр порфиринового ядра, что изменяет структуру электронной оболочки центрального ядра, определяющего основные свойства порфирина, тогда как допирование галогеном или образование димера происходит, не затрагивая центральное ядро. Исследованные в работе димеры порфиринов представляют собой сложные структуры, состоящие из двух отдельных макроциклов порфирина соединенных мостом, в одном случае допускающим образование π -сопряжения электронных облаков отдельных макроциклов, в противном случае – нет. Полученные результаты позволили вычислить нелинейные коэффициенты для исследуемых образцов.

Таблица 1. Нелинейные коэффициенты β и ω_0 модифицированных тетрафенилпорфиринов и димеров.

Sample	β	ω_0
ASK098	1.14E-09	5.31E-05
ASK087	3.45E-10	6.55E-05
TRP	4.85E-10	5.40E-05
Pb-TRP	1.25E-09	6.07E-05
Zn-TRP	1.68E-09	6.70E-05
TRP-Br ₄	1.80E-09	6.69E-05

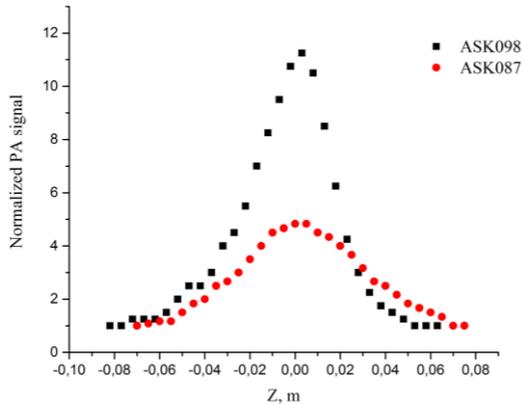


Рисунок 6. Фотоакустический наносекундный Z-скан димеров порфиринов.

Результаты показывают преобладающее влияние атома Pb в серии других тяжёлых атомов и даже атомов галогенов на нелинейное поглощение RSA типа. Результаты, полученные для ансамблей TRP (рисунок 6) показывают двукратное усиление свойств нелинейного поглощения в случае π -сопряжения по сравнению с системой, в которой π -сопряжение исключено. Это позволяет сделать вывод о том, что ДФП напрямую зависит от расширения π -электронной оболочки молекулярного ансамбля, которое приводит к увеличению значения третьей гиперполяризуемости.

Глава 5. Исследование гибридных систем углеродных нанотрубок с органическими красителями на водной основе.

В пятой главе изложены результаты исследования гибридов углеродных нанотрубок с набором полиароматических красителей, в ряду которых выбраны как относительно простые структуры: родамин бЖ и метиленовый синий, так и димерная ароматическая структура: чикагский голубой, и разновидность порфириновой структуры: хлорин Еб. Все выбранные красители водорастворимы и подходят для организации систем на водной основе, а также обладают склонностью к π -стакингу с нанотрубкой.

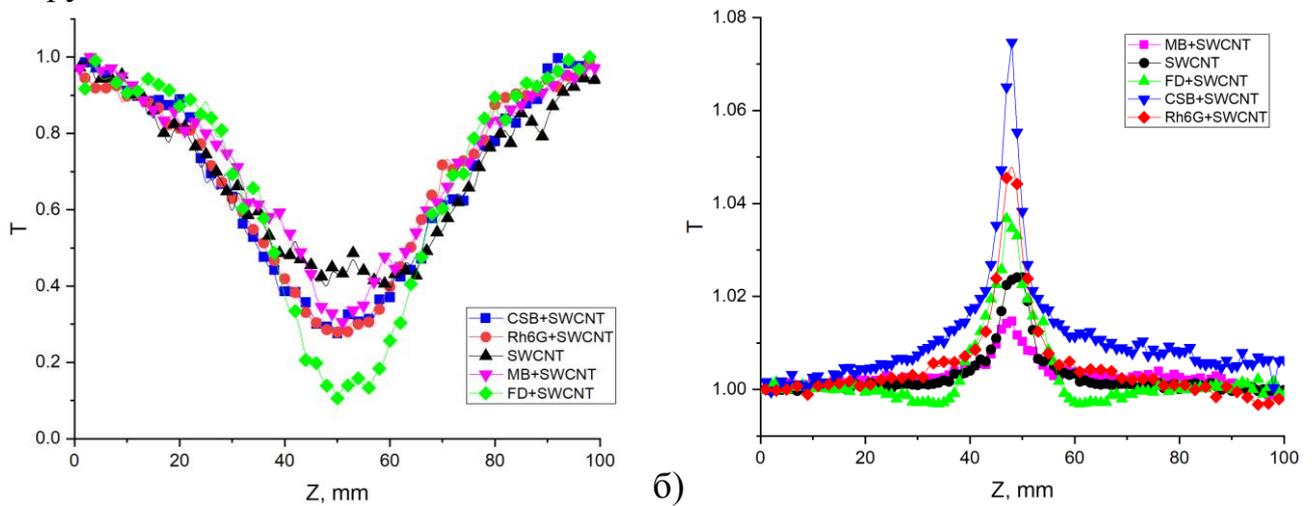


Рисунок 7. Наносекундный (а) и фемтосекундный Z-скан гибридных структур ОУНТ с красителями.

Результаты измерений Z-скана в нано- и фемтосекундных импульсах демонстрируют увеличение нелинейно-оптических свойств всех гибридных структур относительно нанотрубок, в наносекундных импульсах наиболее мощный эффект демонстрирует гибридная структура ОУНТ+хлорин Еб(фотодитазин), при фемтосекундных импульсах наибольшее насыщаемое поглощение демонстрирует гибридная система ОУНТ+чикагский небесно-голубой.

При детальном рассмотрении результатов можно условно разделить полученные структуры на две группы, первая – структуры продемонстрировавшие слабые

эффекты (гибриды с Rh6G и MB) и лидеры (гибриды с CSB и FD). Дальнейшие исследования проходящих процессов проводились методом накачка-зондирования с использованием фемтосекундного лазера, результаты представлены для характерных представителей групп гибридов, родамина 6Ж+ОУНТ (рисунок 8) и хлорин Е6+ОУНТ (рисунок 9).

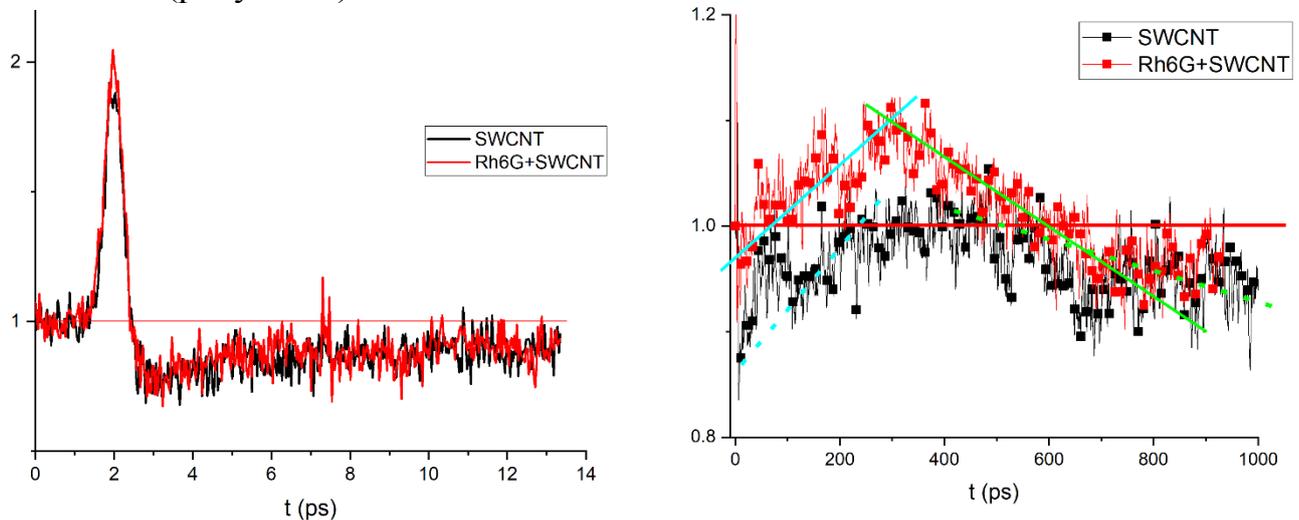


Рисунок 8. Кинетика пропускания фемтосекундного лазерного импульса в гибридной системе родамин 6Ж+ОУНТ.

Для Rh6G на малых временах отличий по сравнению с суспензией чистых нанотрубок практически не наблюдается, с той лишь разницей что величина уровня насыщения в гибриде больше (на 10%), в больших временных масштабах гибрид демонстрирует укорачивание времени жизни экситонов и более раннее начало переноса энергии в среду с образованием неоднородности, что объясняет большую эффективность по сравнению с нанотрубками при наносекундном z-scan.

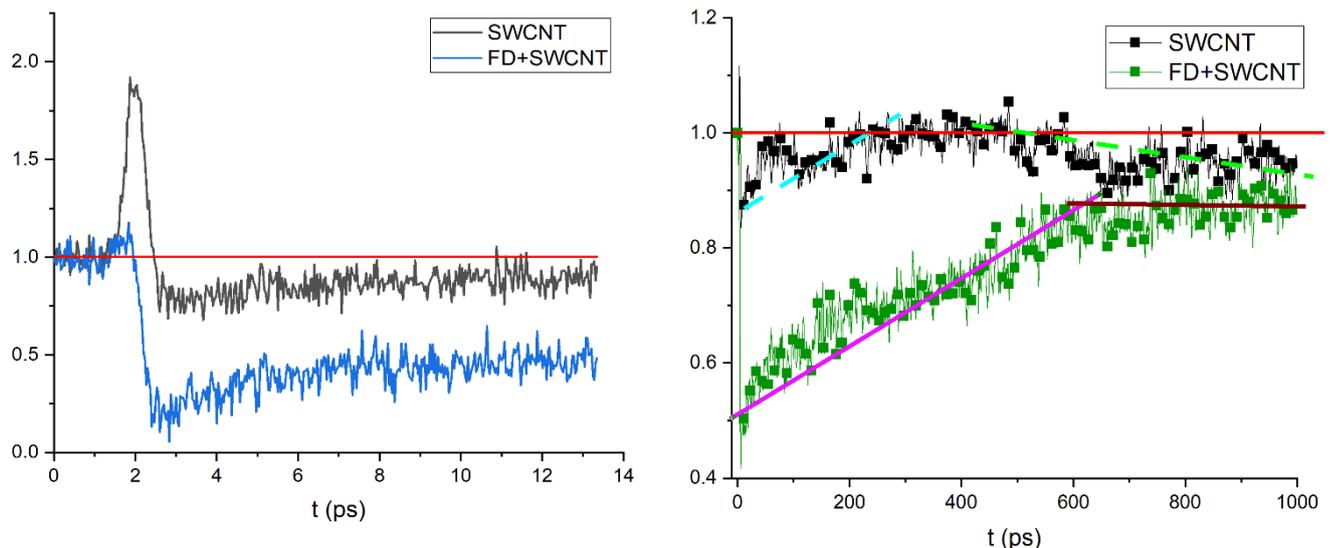


Рисунок 9. Кинетика пропускания фемтосекундного лазерного импульса в гибридной системе хлорин Е6+ОУНТ.

В гибридной структуре FD+SWCNT напротив, на малых временах пик насыщаемого поглощения практически отсутствует, однако переходит в значительно более мощный RSA эффект (более 12 раз), с временем релаксации намного дольше чем в чистых нанотрубках (600 пикосекунд против 200), плавно переходящий в

релаксацию с передачей тепла в среду, что и объясняет высокую эффективность гибридной структуры FD+SWCNT при наносекундном z-scan. Подобное усиление RSA эффекта определяется разветвлённой π -электронной структурой молекулы, которая, в случае хлорина Е6, расширяется благодаря самосборке сопряжённых структур красителя на поверхности нанотрубки.

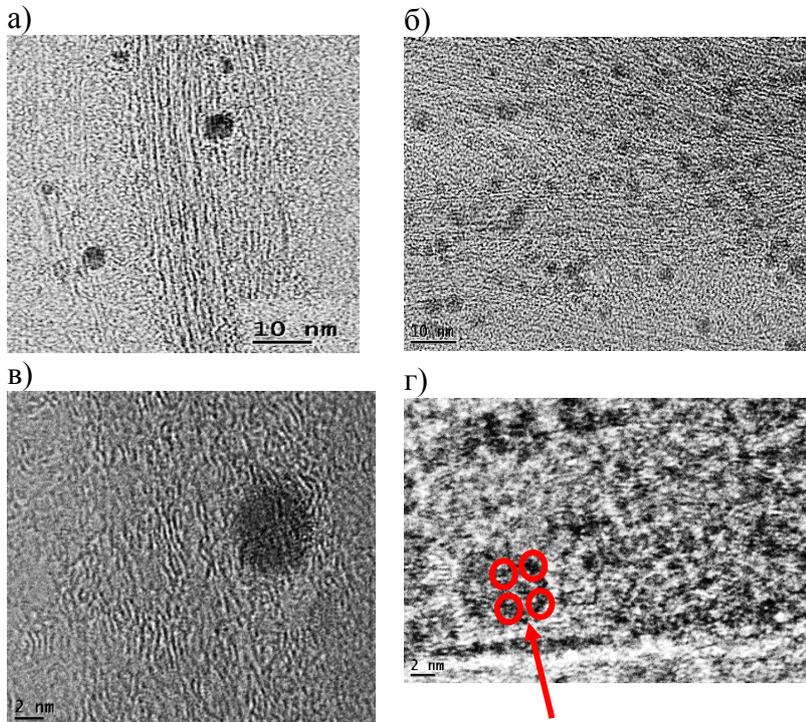


Рисунок 10. Микрофотографии гибридных структур родамин 6Ж+ОУНТ (а, в) и хлорин Е6+ОУНТ (б, г).

Полученные ТЕМ HR микрофотографии данных гибридных структур (рисунок 10) подтверждают склонность хлорина Е6(фотодитазина) к самосборке в π -сопряженные структуры, но уже на поверхности углеродной нанотрубки, при максимальном разрешении снимка можно отчётливо увидеть 4 порфириновых ядра объединённых в плоскость на поверхности пучка трубок. При большем поле зрения можно видеть множество подобных сборок на поверхности пучка.

Глава 6. Процессы нелинейно-оптического ограничения на углеродных наночастицах в гелевой матрице.

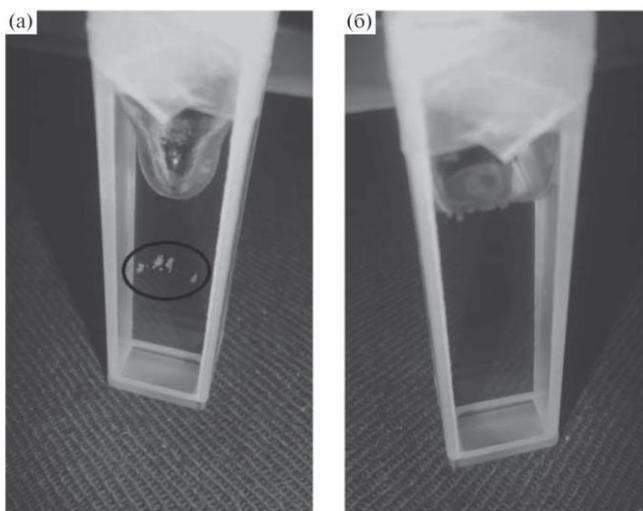


Рисунок 11. Вид оптических кювет с гидрогелем Плюроника F127 с ОУНТ: (а) после воздействия мощного лазерного импульса; (б) после регенерации повреждённого материала за счёт фазового перехода.

Шестая глава посвящена исследованию процессов нелинейного пропускания углеродного материала в твердopodobной матрице гидрогеля, полученного из полимера Плюроник F-127. Совокупность свойств гидрогеля с внедрёнными в него УНЧ позволяет создать оптические компоненты устойчивые к повреждениям лазерным излучением, благодаря возможности осуществления управляемого фазового перехода (рисунок 11)

Существующий в гидрогелевом материале эффект ухудшения нелинейных свойств, а именно ограничения в наносекундных импульсах (рисунок 12 (а)), объясняется крайне высокой вязкостью затруднения для образования

гидрогелевой матрицы, создающей

микронеоднородностей. При этом, использование гидрогелевой матрицы в связке с УНЧ для фемтосекундной временной области предпочтительно, в следствии синергизма сополимера плюроник F127 с УНЧ, в частности продемонстрировано улучшение параметров насыщенного поглощения гидрогелевого материала F127+CB(Carbon black – аморфный нанougлерод) (рисунок 12 (б)).

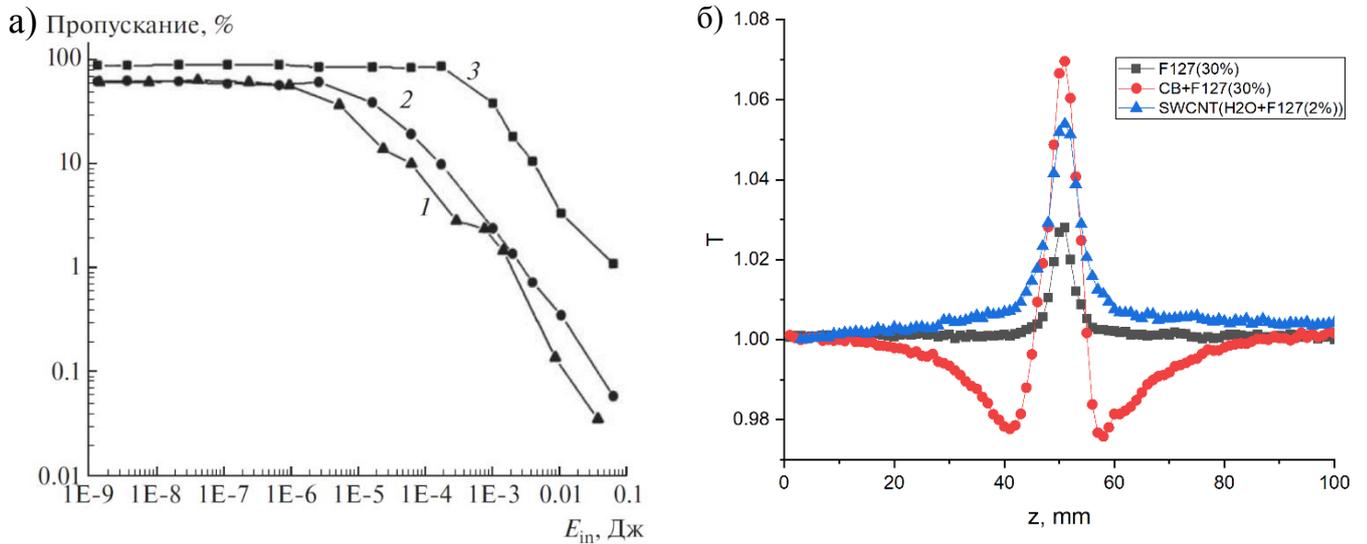


Рисунок 12. (а) Кривые оптического ограничения гидрогелевых систем с УНЧ. 1 – ОУНТ в воде (ПАВ – SDBS); 2 – ОУНТ в гидрогеле (18 вес.%); 3 – гидрогель (18 вес.%); (б) Фемтосекундный Z-scan гидрогелевой системы нанougлерод+плюроник F127(30%), чистого плюроник F127(30%) и суспензия SWCNT+ ПАВ Плюроник F127(2%) (515 нм, 155 нДж, 340 фс.)

ВЫВОДЫ

1. Результаты измерений кинетики наносекундного импульса в суспензиях нанотрубок с разной степенью ультразвукового воздействия подтверждают тезис об определяющем характере локального тепловыделения в процессе падения пропускания наносекундных лазерных импульсов.
2. В агрегатах УНЧ поглощение света индивидуальной частицей идёт менее интенсивно, что объясняется разрушением агрегата, вследствие чего меньшая часть поглощённой энергии переходит на возбуждённые уровни индивидуальной структуры, и больше энергии трансформируется в тепло.
3. При допировании тетрафенилпорфирина атомами металлов и галогенов, преобладающий эффект на эффективность RSA процессов оказывает элемент с большим порядковым номером.
4. При образовании ди- и более мерной структуры расширение π -электронной оболочки молекулярного ансамбля оказывает решающее значение на нелинейно-оптические свойства.
5. Нековалентно связанные гибридные структуры ОУНТ с красителями: метиленовый синий, чикагский небесно-голубой, родамин 6Ж и хлорин Е6 усиливают оптическое ограничение в видимой области спектра по сравнению с чистыми ОУНТ.
6. Образование на поверхности ОУНТ π -сопряжённых с ОУНТ ди- и более мерных хлорином Е6 и чикагским небесно-голубым оказывает крайне благоприятное воздействие на эффективность нелинейно-оптических процессов как в нанотак и фемтосекундной временной области.
7. В системе гибрида ОУНТ+СРШ в зелёной части видимого спектра наблюдается деструктивное влияние в отношении оптического ограничения, что связано нарушением электронной структуры СРШ и уменьшает сечение переносов энергии в гибриде.
8. В спектральном диапазоне поглощения металлической популяцией ОУНТ в гибридной структуре ОУНТ+СРШ наблюдается эффект усиления оптического ограничения, связанный с активным механизмом переноса энергии/заряда с красителя СРШ на металлические ОУНТ.
9. Совокупность нелинейно-оптических и термодинамических свойств гидрогеля с внедрёнными УНЧ позволит создавать оптические компоненты устойчивые к повреждениям лазерным импульсом, благодаря восстановлению через фазовый переход.
10. Ухудшение нелинейно-оптических свойств ОУНТ в гидрогеле объясняется затруднениями образования микронеоднородностей в экстремально вязком материале.
11. Максимально предпочтительным вариантом использования гидрогеля с внедрёнными УНЧ является фемтосекундная временная область, в следствие синергетического эффекта полимерных компонентов гидрогелевой матрицы в связке с УНЧ, в частности – усиление параметров насыщенного поглощения.

СПИСОК РАБОТ ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Nonlinear Optical Studies of SWCNT+Coproporphyrin III Hybrid Systems // Advanced Materials Research, 2013. V. 818. P. 132-136.
2. Aqueous suspensions of singlewall carbon nanotubes: Degree of aggregation into bundles and optical properties // Optics and spectroscopy - 2014, Vol. 116, No. 3, pp. 418–423.
3. Copper-containing potassium-alumina-borate glass: Structure and nonlinear optical properties correlation // PHOTOPTICS 2015 - 3rd International Conference on Photonics, Optics and Laser Technology, Proceedings - 2015, Vol. 1, pp. 108-112
4. Elimination of bleaching in a material based on aqueous fluid with carbon nanoparticles for optical limiters // Optics and spectroscopy - 2017, Vol. 123, No. 2, pp. 305-308
5. Nano-carbon in a hydrogel matrix for nonlinear optical applications // Optical Materials - 2017, Vol. 66, pp. 338-343
6. Nonlinear optical limiter of pulsed laser radiation based on potassium–aluminum–borate glass with copper chloride nanocrystals // Journal of Optical Technology - 2017, Vol. 84, No. 10, pp. 705-709
7. Optical Limiting in Pluronic F-127 Hydrogel with Nanocarbon Inclusions // Optics and spectroscopy - 2017, Vol. 122, No. 2, pp. 243-249

Доклады на конференциях:

1. 2nd International Workshop "Laser Photonics", Russia, Saint Petersburg, 4 Birzhevaya line.
2. 16th International Conference «Laser Optics 2014», 196084, Russia, St. Petersburg, Moskovsky pr. 97
3. Povarov S.A., Vlasov A.Y., Kislyakov I.M. Nanocarbon composites based on aqueous polymer matrices: phase, aggregative and nonlinear optical properties//ECIS-2015, IET - 2015
4. Sokolov A.V., Kislyakov I.M., Povarov S.A., Yelleswarapu C.S. Enhancement of optical limiting by polymer doping of aqueous nano-carbon suspensions // International Conference Laser Optics, LO 2016 - 2016, pp. R42
5. Povarov S.A., Kislyakov I.M., Vlasov A.Y., Nikolaeva A.L., Sokolov A.V. Polymer doping of nano-carbon aqueous suspensions: augmenting of non-linear optical materials for laser-light-harvesting, IET - 2017, pp. 10339-69

Патенты:

- 1) Нелинейно-оптический композиционный материал, RU 2617707.