

На правах рукописи



Панамарёв Николай Семёнович

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ЛАЗЕРНОГО
ИЗЛУЧЕНИЯ С ГЕТЕРОГЕННЫМИ СРЕДАМИ НА ОСНОВЕ
РАСТВОРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ
НАНОСТРУКТУР**

Специальности:

01.04.05 – оптика по физико-математическим наукам

01.04.21 – лазерная физика по физико-математическим наукам

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Томск — 2012

Работа выполнена на кафедре оптико-электронных систем и дистанционного зондирования Национального исследовательского Томского государственного университета и в лаборатории распространения оптических волн ОСП «СФТИ ТГУ»

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук,
доцент **Землянов Алексей Анатольевич**

Научный консультант: доктор физико-математических наук,
профессор **Донченко Валерий Алексеевич**

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор **Копылова Татьяна Николаевна**

доктор физико-математических наук,
профессор **Кистенёв Юрий Владимирович**

Ведущая организация: Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева
Сибирского отделения РАН

Защита состоится «16» февраля 2012 г. в 14 ч. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.267.04 при Национальном исследовательском Томском государственном университете по адресу: г. Томск, пр. Ленина, 36, ауд. 119.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Национального исследовательского Томского государственного университета.

Автореферат разослан «14» января 2012 г.

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 634050 г. Томск, пр. Ленина 36, РФФ, ученому секретарю диссертационного совета Д 212.267.04.

Ученый секретарь диссертационного совета



/Пойзнер Б.Н./

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Одной из важнейших задач лазерной физики является создание высокоэффективных лазерных сред. В этом плане весьма многообещающим является направление, связанное с исследованием активных сред, представляющих собой композиты, составленные из лазерно-активных молекул и наноструктур различных материалов. В настоящее время исследования лазерного эффекта в случайно-неоднородных средах образуют новый раздел лазерной физики, который в зарубежной литературе получил название «random lasers» - случайные лазеры. По физике процессов и методам исследования задачи этого раздела смыкаются с задачами о локализации света и фотонных кристаллах. Безрезонаторная генерация света в сильно рассеивающей усиливающей среде была предсказана в 1967 г. В.С. Летоховым [1], а в 1986 г. этот эффект был впервые экспериментально продемонстрирован В. М. Маркушевым на порошках кристаллов, содержащих редкоземельные ионы [2]. В последние годы наблюдается новый всплеск интереса к данной проблеме: лазерная генерация была продемонстрирована для растворов красителя, содержащего сильно рассеивающие частицы TiO_2 [3, 4], порошков ZnO [5] и красителей в полимерных матрицах с наночастицами различных материалов.

Лазерные активные среды на базе композитов «активные молекулы – наночастицы» представляют интерес прежде всего потому, что пороги вынужденного излучения в этих средах значительно ниже, чем в активных средах без наночастиц. Этот факт открывает широкие перспективы для создания высокоэффективных лазерных микроизлучателей оптического диапазона. В настоящее время существуют две концепции объяснения физических механизмов понижения порогов вынужденного излучения в таких средах, на которых строится классификация этих сред.

Лазерные активные среды на базе композитов «активные молекулы – наночастицы» по типу используемых наночастиц условно можно разделить на два класса: активные среды с наночастицами, обладающими в используемом спектральном диапазоне выраженными плазмонно-резонансными свойствами и активные среды с наночастицами, не проявляющими указанных свойств (плазмонные

резонансы этих наночастиц не совпадают с частотой излучения накачки и люминесценции лазерно-активных молекул), зато обладающие сильными рассеивающими свойствами. Соответственно, физические причины уменьшения порогов генерации в этих двух классах композитов трактуются по-разному. Для первого класса композитов уменьшение порогов объясняется значительным, до нескольких порядков, увеличением локальных оптических полей накачки вблизи поверхности наночастиц (и, соответственно, увеличением числа возбужденных активных молекул) в случае реализации плазмонного резонанса. В видимом диапазоне плазмонными резонансами обладают наночастицы золота, серебра, меди и некоторых соединений редкоземельных металлов. Этот факт существенно ограничивает спектральные возможности микроизлучателей, создаваемых на основе эффекта плазмонного резонанса. Для второго класса нанокompозитов причиной уменьшения порогов принято считать увеличение времени взаимодействия фотонов вторичного излучения с молекулами активного вещества за счет многократного светорассеяния на наночастицах. При этом, чем больше времени находится свет в активной среде, тем больше коэффициент усиления вынужденного излучения. Такой режим наиболее эффективно реализуется при диффузном рассеянии, но при этом в рассеивающей среде существенно падает уровень оптической накачки.

Однако и при отсутствии эффекта плазмонных резонансов, как показывают теоретические исследования, вблизи поверхности наноструктур существуют зоны, в которых интенсивности локальных оптических полей могут превышать интенсивность внешнего падающего поля на один-два порядка и даже более в случае агломерированных наноструктур со сложной поверхностью. Расчеты, выполненные различными группами исследователей, показывают, что применение агломерированных наночастиц во-первых, расширяет спектр плазмонного резонанса частиц, во-вторых, приводит к повышению интенсивности локальных оптических полей вблизи поверхности наноагрегатов. Однако агрегирование наночастиц приводит к увеличению их размеров и, следовательно, к увеличению их рассеивающих свойств, что может негативно сказаться на эффективности возбуждения вынужденного излучения. Очевидно, что для создания эффективной лазерно-активной среды должны быть выбраны оптимальные соотношения таких параметров системы «излучающие молекулы – наночастицы» как концентрация

красителя, концентрация наночастиц, материал и морфология наночастиц, величина возбуждаемого объема рабочей смеси.

К моменту начала работы над диссертацией в литературе практически отсутствовали теоретические описания процессов вынужденного излучения (суперлюминесценции) в таких лазерно-активных средах как композиции растворов органических красителей и наноразмерных кластеров. Это обстоятельство делало весьма актуальной работу по теоретическим и экспериментальным исследованиям характеристик вынужденного излучения в рассматриваемых средах.

Цель диссертационной работы: повышение эффективности суперлюминесценции суспензий агрегатов металлических наночастиц в этаноле, допированных лазерным красителем.

Для достижения поставленной цели в процессе выполнения работы решались следующие **задачи**:

1. Рассчитать оптические характеристики (показатель преломления и показатель поглощения) изотропных гетерогенных сред на основе металлических наночастиц из Ag, Zn, Ni, Al, Cu помещенных в диэлектрическую среду.
2. Путем численного моделирования оценить рассеивающие свойства агрегатов наночастиц из Ag, Zn, Ni, Al, Cu в зависимости от размера агрегата, степени его заполнения наночастицами и материала наночастиц.
3. Экспериментально исследовать спектрально-энергетические характеристики свечения раствора родамин 6Ж в этаноле с внедренными в него наноструктурами из Ag, Zn, Ni, Al.
4. Экспериментально и теоретически исследовать проявление нелинейных эффектов при прохождении низкоинтенсивного ($< 2,5 \text{ Вт/см}^2$) непрерывного лазерного излучения ($\lambda = 532 \text{ нм}$) через тонкий ($10^2\text{-}10^4 \text{ мкм}$) слой нанокolloидной среды.

Методы исследования:

При решении поставленных в работе задач использовались: теория эффективной среды в приближении Клаузиуса-Моссотти; теория рассеяния плоской волны на шаре Г. Ми, а также метод физического эксперимента. Для теоретического описания проявления нелинейных эффектов при прохождении низкоинтенсивного непрерывного лазерного излучения через тонкий слой нанокolloидной среды использовался дифракционный интеграл Кирхгофа в приближении оптически тонкого

слоя поглощающей среды с нелинейностью керровского типа, имеющей тепловую природу.

Положения, выносимые на защиту:

1. В диапазоне длин волн, соответствующих полосе поглощения и полосе люминесценции родамина 6Ж, показатели преломления гетерогенных сред на основе наночастиц Ag, Zn, Ni, Al Cu в этаноле отличаются не более чем на 30 % при изменении фактора заполнения от 0,02 до 0,35. При увеличении фактора заполнения от 0,35 до 0,7 показатель преломления среды на основе наночастиц серебра резко возрастает (до ≈ 13 при $f = 0,68$), превышая показатели преломления сред на основе других металлов приблизительно в 13 раз для Cu и в 3 раза для Zn, Ni, Al.

С увеличением фактора заполнения показатели поглощения гетерогенных сред на основе наночастиц Zn, Ni в этаноле монотонно возрастают до значения $\approx 1,8$ (Zn, Ni), в то время как показатель поглощения среды на основе серебра резко возрастает до значения ≈ 13 (при $f \approx 0,7$). Наименьший показатель поглощения ($< 0,3$) у сред на основе алюминия.

2. При одинаковых размерах агрегатов ($a \approx 100$ нм) из наночастиц со средним диаметром ~ 5 нм на длине волны $\lambda = 550$ нм максимальные значения сечения рассеяния ($S_{\text{расс}}$) и сечения поглощения ($S_{\text{погл}}$) составляют: для Ag – $S_{\text{расс}} \approx 3,3 \cdot 10^{-9}$ см², $S_{\text{погл}} \approx 10^{-10}$ см²; для Al – $S_{\text{расс}} \approx 3,0 \cdot 10^{-9}$ см², $S_{\text{погл}} \approx 2,5 \cdot 10^{-10}$ см² и реализуются при факторе заполнения $f \approx 0,40$;

для Ni – $S_{\text{расс}} \approx 3,0 \cdot 10^{-9}$ см², $S_{\text{погл}} \approx 6,0 \cdot 10^{-10}$ см² – при факторе заполнения $f \approx 0,57$;
для Zn – $S_{\text{расс}} \approx 3,5 \cdot 10^{-9}$ см², $S_{\text{погл}} \approx 5,0 \cdot 10^{-10}$ см² – при факторе заполнения $f \approx 0,62$.

3. Внедрение в раствор красителя Р6Ж с концентрацией 10^{-2} моль/литр наночастиц серебра со средним диаметром ~ 5 нм приводит к понижению порога суперлюминесценции на порядок величины.

4. Проявление нелинейных эффектов при прохождении низкоинтенсивного ($< 2,5$ Вт/см²) непрерывного лазерного излучения ($\lambda = 532$ нм) через тонкий (10^2 - 10^4 мкм) слой нанокolloидной среды обусловлено тем, что в зоне воздействия пучка за время порядка нескольких секунд возникает прогрессирующий к оси пучка отрицательный фазовый сдвиг, который действует на проходящее излучение подобно дефокусирующей абберационной линзе.

Достоверность и обоснованность научных положений и полученных результатов:

Достоверность и обоснованность результатов расчета оптических характеристик гетерогенных сред, а также сечения рассеяния и сечения поглощения агрегатов наночастиц, обеспечивается известными методами расчетов [6-9] и апробированными программными продуктами, а также хорошим совпадением представленных в работе теоретических результатов с экспериментальными данными и данными исследований других авторов, выполненных при схожих условиях [6, 7, 10, 11].

Результаты исследования спектрально-энергетических характеристик раствора Р6Ж наночастицами металлов не противоречат результатам других авторов [10, 11].

Достоверность результатов исследования нелинейных эффектов при прохождении низкоинтенсивного непрерывного лазерного излучения через тонкие слои нанокolloидной среды подтверждается согласием (от полного совпадения до 10 % различия) с экспериментальными результатами.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Впервые рассчитаны оптические характеристики (показатель преломления и показатель поглощения) лазерно-активных сред на основе раствора родамина 6Ж в этаноле с внедренными в него наноструктурами цинка, никеля и алюминия.
2. В видимом диапазоне длин волн рассчитаны сечения рассеяния и сечения поглощения сферически агрегированных наночастиц Al, Ag, Ni, Zn в этанольном растворе родамина 6Ж при изменении радиуса агрегатов от 50 до 250 нм и изменении фактора их заполнения от 0,02 до 0,7.
3. Впервые получена суперлюминесценция в этанольном растворе родамина 6Ж с агрегированными наночастицами Al, Ni, Zn при возбуждении импульсами наносекундной длительности.
4. Выявлен, теоретически описан и экспериментально подтвержден механизм проявления нелинейных эффектов при прохождении низкоинтенсивного ($< 2,5 \text{ Вт/см}^2$) непрерывного лазерного излучения ($\lambda = 532 \text{ нм}$) через тонкие ($10^2\text{-}10^4 \text{ мкм}$) слои нанокolloидной среды.

Научная ценность исследования:

1. В видимом диапазоне длин волн вычислены оптические характеристики

композитов на основе наночастиц Zn, Ag, Ni, Al в этаноле в широком (от 0,02 до 0,7) интервале изменения фактора заполнения, которые могут служить справочным материалом.

2. Рассчитанные сечения рассеяния и сечения поглощения сферически агрегированных наночастиц из Ag, Zn, Ni и Al, частота плазмонного резонанса которых не попадает в полосу поглощения и полосу люминесценции родамина 6Ж, позволяют использовать их в математических моделях при оценках влияния степени агрегации наночастиц указанных материалов на спектрально-энергетические характеристики растворов органических красителей, а также в инженерных расчетах при разработке новых лазерно-активных сред.

3. Наночастицы Ag, Zn, Ni и Al (частота плазмонного резонанса которых не попадает в полосу поглощения и полосу люминесценции родамина 6Ж), внедренные в раствор органического красителя могут служить не только поглотителями (ослабителями излучения), но и понижать порог генерации.

4. На длине волны $\lambda = 532$ нм нанокolloидные среды на основе металлических наночастиц проявляют нелинейные свойства показателя преломления при интенсивности зондирующего излучения $< 2,5$ Вт/см², что на несколько порядков меньше, чем в большинстве известных материалов не содержащих наночастицы [12].

Практическая ценность исследования:

Практическая ценность диссертации в том, что используемые в работе подходы для расчета оптических характеристик композитов на основе наночастиц Al, Ag, Ni, Zn и найденные решения могут найти применение при создании эффективных и экономичных лазерных сред, прежде всего потому, что пороги вынужденного излучения в таких средах значительно (на порядок величины) ниже, чем в активных средах без наночастиц.

Результаты экспериментальных исследований взаимодействия лазерного излучения с агрегатами металлических наночастиц, помещенных в лазерно-активную среду, могут найти применение при создании высокоэффективных микроизлучателей и преобразователей оптического диапазона на основе механизма «random lasers».

Исследования нелинейных эффектов при прохождении низкоинтенсивного лазерного излучения слоя нанокolloидной среды могут найти практическое применение при создании оптических ограничителей для защиты фотосенсоров и при

расчетах нанолазеров.

Апробация и внедрение результатов исследования:

Основные результаты работы обсуждались на научных семинарах в Томском государственном университете и на конференциях различного уровня: VIII Int. Conf. “Atomic and Molecular Pulsed Lasers” (Tomsk, 2007), The 9-th Russian-Chinese Symposium on Laser Physics and Laser Technologies (Tomsk, 2008), IX Int. Conf “Atomic and molecular pulsed lasers” (Tomsk, 2009), 16-th International conference modern technique and technologies (Tomsk, 2010), Региональная конференция «Наука и образование: проблемы и перспективы» (Бийск, 2010), 16-th International conference modern technique and technologies (Tomsk, 2010). Результаты диссертации внедрены в ОСП «СФТИ ТГУ».

Публикации:

Основные результаты диссертации опубликованы в 16 печатных работах, в том числе 5 в журналах из списка ВАК.

Личное участие автора:

Все приведенные в диссертации результаты получены автором лично либо при его непосредственном участии. Результаты экспериментальных исследований получены совместно с к. ф.-м. н. Земляновым Ал.А., магистрантом Харенковым В.А. и инженером Красиловым М.Н. Результаты, приведенные в пятой главе, получены совместно с д. ф.-м. н. Ю.Э. Гейнцем.

Структура и объём диссертации:

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы. Материал изложен на 127 страницах, содержит 38 рисунков, 1 таблицу и библиографический список из 141 наименований.

Краткое содержание диссертации:

Во **введении** содержится описание области научных исследований, к которой относится данная работа. Обоснована актуальность выбранного направления исследования, сформулированы цель и задачи исследования, основные положения, выносимые на защиту, представлено краткое содержание диссертации.

Первая глава посвящена краткому обзору литературы, отражающему современное состояние проблем, касающихся особенностей люминесценции и лазерной генерации в растворах органических красителей с наноструктурами.

Глава 2 посвящена исследованию процессов вынужденного излучения молекул лазерно-активного вещества при наличии металлических наночастиц. В первом параграфе главы анализируется возможность увеличения вероятности индуцированного излучения возбужденной внешним полем накачки молекулы активного вещества, находящейся в системе из наночастицы и находящейся вблизи ее поверхности другой молекулы.

Показано, что модификация пространственной структуры поля вблизи рассматриваемой системы (по сравнению со структурой поля одиночного диполя) приводит к увеличению плотности мощности поля системы в некотором объеме, размеры которого задаются углом раскрытия диаграммы направленности.

Во втором параграфе **главы 2** представлены результаты расчета коэффициента усиления оптического излучения в композите «усиливающая среда–металлические наноструктуры». Показано, что спектральная зависимость коэффициента усиления в композите, представляющем собой этанольный раствор родамина 6Ж с внедренными в него металлическими наночастицами, от коэффициента усиления исходной матрицы носит экстремальный характер (рисунок 1). При расчетах предполагалось, что молекулы красителя имеют максимум усиления на длине волны λ_L , соответствующей максимуму полосы люминесценции красителя, а контур полосы усиления имеет лоренцеву форму. В качестве гетерогенной среды использовался раствор родамина 6Ж (концентрацией 10^{-2} моль/л) в этаноле с внедренными в него наночастицами серебра. Установлено, что при малых коэффициентах усиления в среде присутствует значительное поглощение на длинах волн, близких к плазмонному резонансу наночастиц серебра. Повышение коэффициента усиления приводит к практическому исчезновению поглощения и росту коэффициента усиления в композите. При высоком факторе заполнения ($f = 0,45$) рост коэффициента усиления в матрице приводит к расширению спектра усиления композита и смещению в длинноволновую сторону коэффициента поглощения наночастиц серебра.

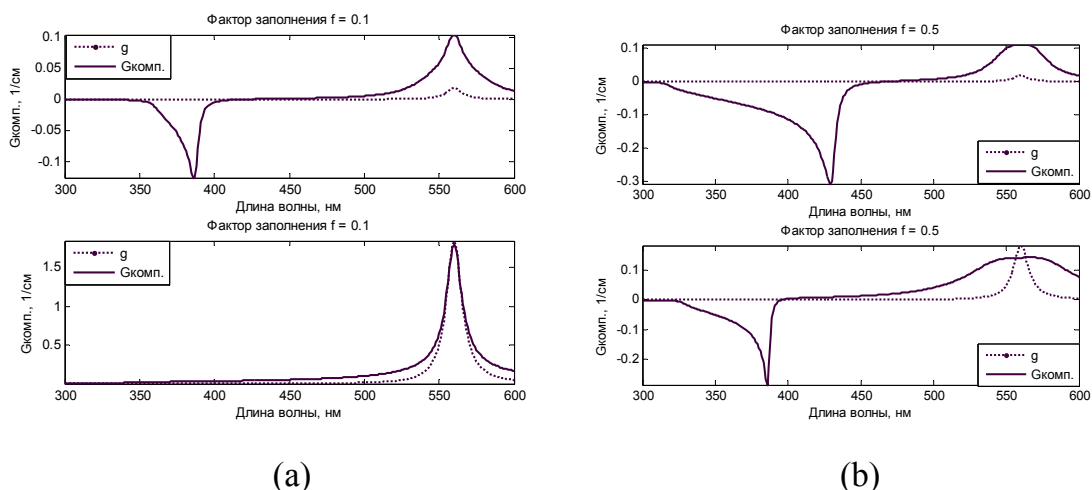


Рисунок 1 – Расчетные спектры коэффициента усиления ($G_{\text{компл.}}$) композита «раствор родамина бЖ–наночастицы серебра» в зависимости от коэффициента усиления (g) матрицы при малых (а) и больших (б) концентрациях наночастиц серебра

Последние два параграфа посвящены расчету средней длины свободного пробега фотона в системе металлических наночастиц и изложению качественной модели развития суперлюминесценции в системе «краситель–металлические наночастицы».

Влияние материала, линейных размеров и концентрации наночастиц на длину свободного пробега фотона в рассеивающей лазерно-активной среде от длины волны излучения видно на рисунке 2.

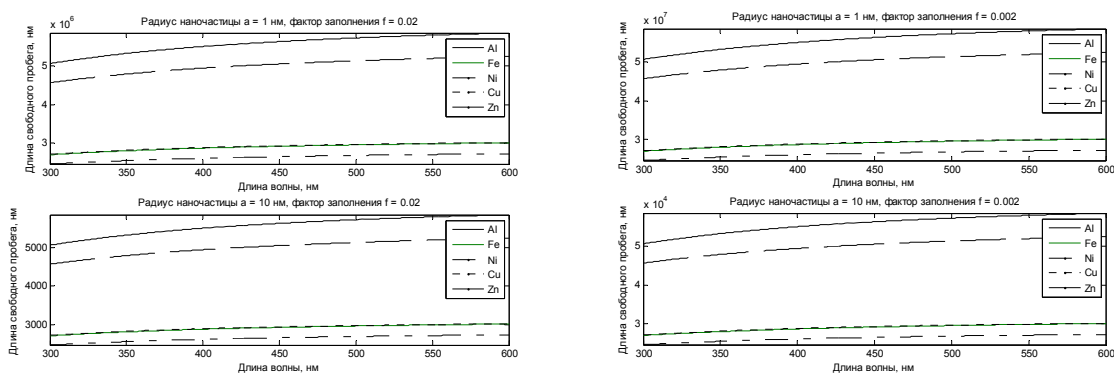


Рисунок 2 – Зависимость длины свободного пробега фотона от длины волны излучения для разных значений радиуса наночастицы и разных значениях фактора заполнения

Третья глава включает в себя оценку рассеивающих свойств агрегатов наночастиц Ag, Cu, Zn, Ni, Al. Для численных расчетов была выбрана модель

сферически-агрегированных наночастиц, что обосновано их широким использованием в задачах как прикладного, так и фундаментального характера. Для соблюдения логической последовательности приводится расчет оптических характеристик гетерогенных сред на основе наночастиц Ag, Cu, Zn, Ni, Al внедренных в диэлектрическую среду. Для расчета оптических характеристик указанных сред применена модель эффективной среды и использовалось приближение Клаузиуса–Моссотти в соответствии с методикой предложенной авторами [6, 7]. Следуя этим авторам, эффективная диэлектрическая проницаемость гетерогенной среды определяется выражением:

$$\varepsilon_{\text{эфф.}}(\lambda) = \frac{\varepsilon_b(\varepsilon_m + 2) + 2f(\varepsilon_m - \varepsilon_b)}{(\varepsilon_m + 2) - f(\varepsilon_m - \varepsilon_b)}. \quad (1)$$

Здесь ε_b – диэлектрическая функция материала дисперсной фазы; ε_m – диэлектрическая функция среды, в которой взвешены наночастицы металлов; f – объемная доля (фактор заполнения) металлических наночастиц.

Диэлектрическая функция раствора родамина 6Ж вычислялась по формуле

$$\varepsilon_h(\lambda) = n_h^2 - \left(\frac{\lambda}{4\pi} g_{\pm} \right)^2 \pm i \frac{\lambda}{2\pi} n_h g_{\pm}, \quad (2)$$

где n_h – показатель преломления, g_{\pm} – коэффициент поглощения (g_+) и коэффициент усиления (g_-). Коэффициент поглощения g_+ связан с молярным десятичным коэффициентом экстинкции ($\chi(\lambda)$, л·моль⁻¹·см⁻¹) и концентрацией красителя (M, моль/л) соотношением [13]

$$g_+(\lambda) = \chi(\lambda)M \ln(10). \quad (3)$$

Зависимость коэффициента усиления g_- от длины волны аппроксимировалась лоренцианом с максимумом на длине волны $\lambda_L = 574$ нм, соответствующей максимуму полосы люминесценции родамина 6Ж в этаноле.

В результате в рамках вышеуказанной модели были рассчитаны оптические характеристики (показатель преломления и коэффициент поглощения) изотропных гетерогенных сред на основе металлических наночастиц Ag, Zn, Ni, Al (средний диаметр которых ~ 5 нм), частота плазмонного резонанса которых не попадает в полосы поглощения и люминесценции молекул лазерно-активного вещества (родамина 6Ж).

Самый общий анализ выражения (1) показал, что зависимость показателя

преломления $\text{Re}(m) = \text{Re}\left(\sqrt{\varepsilon_{\text{эфф.}}(\lambda)}\right)$ и коэффициента поглощения $\text{Im}(m) = \text{Im}\left(\sqrt{\varepsilon_{\text{эфф.}}(\lambda)}\right)$ гетерогенной среды от действительной части диэлектрической функции дисперсной фазы ($\text{Re}(\varepsilon_b)$) имеет ярко выраженный экстремальный характер, а зависимость от мнимой ($\text{Im}(\varepsilon_b)$) части – относительно монотонный (рисунок 3).

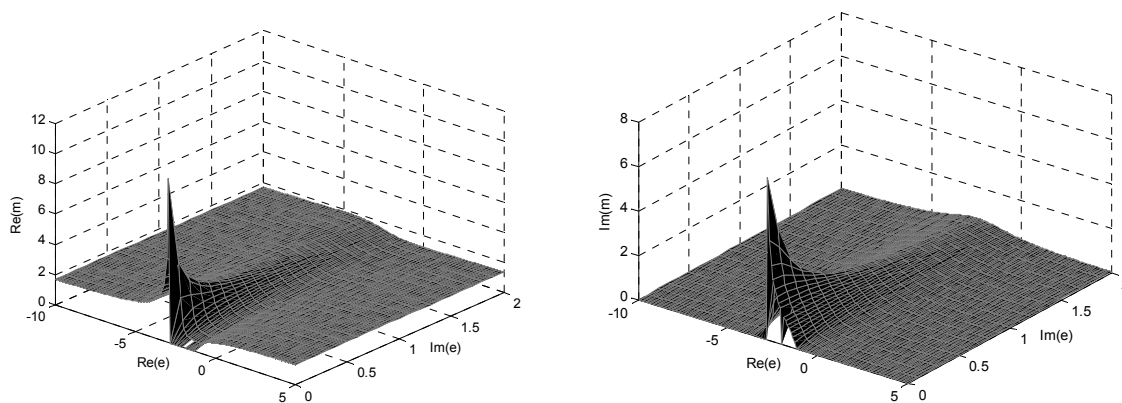


Рисунок 3 – Зависимость действительной ($\text{Re}(m)$) и мнимой ($\text{Im}(m)$) частей комплексного показателя преломления гетерогенной среды от диэлектрической проницаемости дисперсной фазы при факторе заполнения $f = 0,4$

С целью исследования влияния агрегации наночастиц на их рассеивающие свойства проведены оценки сечений ослабления, рассеяния и поглощения для наноразмерных агрегатов металлических наночастиц в зависимости от размера агрегата, степени его заполнения наночастицами и физических свойств материала наночастиц.

В соответствие с моделью эффективной среды и теорией Г. Ми оптические сечения ослабления и рассеяния выражаются в виде бесконечной суммы парциальных электрических и магнитных волн в сферической симметрии. Выражения для сечений ослабления и рассеяния имеют вид [8]

$$S_{\text{осл.}} = \frac{2\pi}{k_0^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \text{Re}(a_l + b_l) \quad (4)$$

$$S_{\text{расс.}} = \frac{2\pi}{k_0^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) (|a_l|^2 + |b_l|^2), \quad (5)$$

где k_0 – волновое число, l – порядок сферического мультипольного возбуждения в частице. Коэффициенты a_l и b_l выражаются через сферические функции Бесселя первого и третьего рода следующим образом:

$$a_l = \frac{(m\rho j_l(m\rho))' \rho j_l(\rho) - m\rho j_l(m\rho)(\rho j_l(\rho))'}{(m\rho j_l(m\rho))' \rho h_l^{(2)}(\rho) - m\rho j_l(m\rho)(\rho h_l^{(2)}(\rho))'}, \quad (6)$$

$$b_l = \frac{j_l(\rho) j_l'(m\rho) - m j_l'(\rho) j_l(m\rho)}{m h_l^{(2)'}(\rho) j_l(m\rho) - h_l^{(2)}(\rho) j_l'(m\rho)}. \quad (7)$$

Здесь $m = \sqrt{\varepsilon_{\text{эфф.}}}$ – комплексный показатель преломления эффективной среды, $\rho = k_0 a$ – параметр дифракции, штрих означает дифференцирование по всему аргументу.

Выражения (2)–(7) используются для моделирования спектров сечений экстинкции и рассеяния агрегатов металлических наночастиц Ag, Zn, Ni, и Al, находящихся в растворе этанола с родамином 6Ж. В данных теоретических расчетах агрегаты наночастиц аппроксимировались шаром радиуса a , комплексная диэлектрическая постоянная материала которого $\varepsilon_{\text{эфф.}}$ рассчитывалась по формуле (1). Вычисления сечений экстинкции и рассеяния были проведены для агрегатов (средний радиус 50–250 нм) металлических наночастиц (средним диаметром ~ 5 нм) ряда металлов (Al, Zn, Ni, Ag), принимая во внимание размеры наночастиц-мономеров и их агрегатов, наблюдаемых на микрофотографиях используемых в эксперименте наночастиц. Влияние фактора заполнения и размера агрегата из наночастиц серебра и никеля в растворе этанола на поглощение и рассеяние оптического излучения иллюстрируется на приведенных ниже расчетных графиках (рисунки 4 и 5).

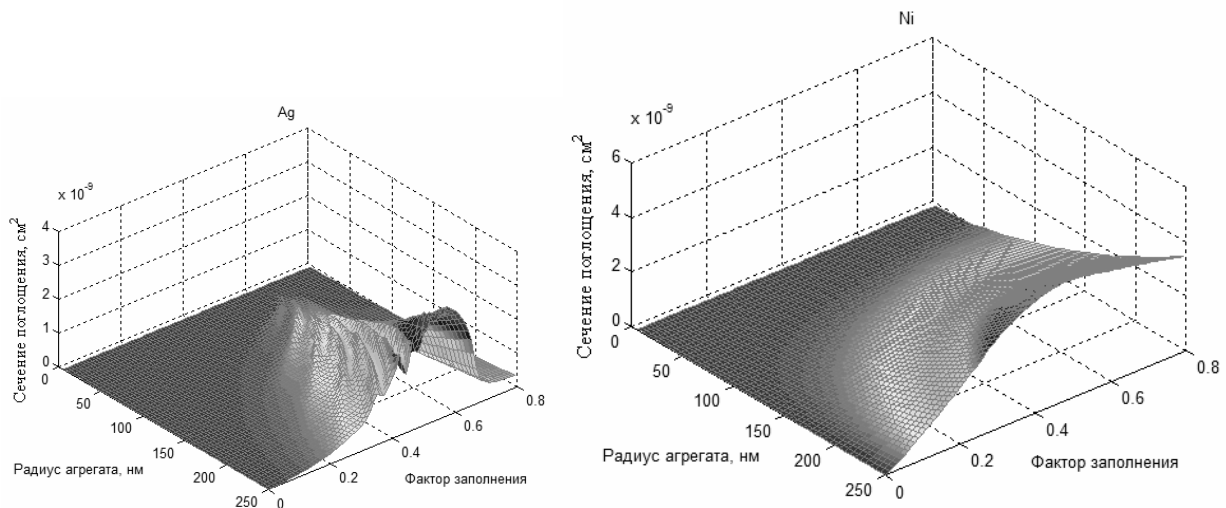


Рисунок 4 – Расчетные зависимости сечений поглощения агрегированных наночастиц серебра и никеля от радиуса агрегата и фактора заполнения

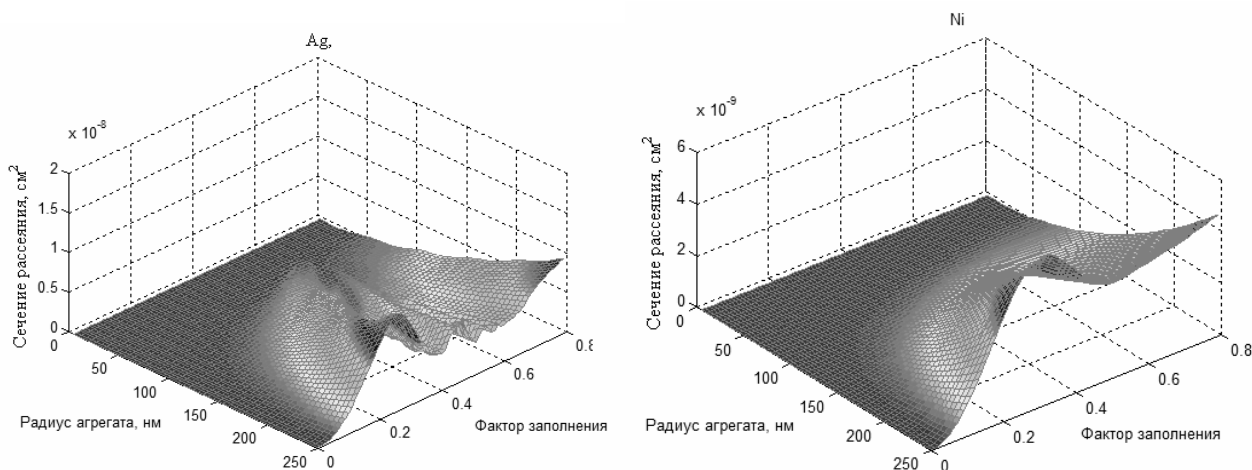


Рисунок 5 – Расчетные зависимости сечений рассеяния агрегированных наночастиц серебра и никеля от радиуса агрегата и фактора заполнения

Из анализа приведенных выше графиков (рисунки 4, 5) можно заключить, что зависимость сечений поглощения и рассеяния агрегатов наночастиц металлов от фактора заполнения имеет четко выраженный экстремальный характер, причем положение этих максимумов существенным образом зависит от вида металла.

Четвертая глава посвящена экспериментальным исследованиям спектрально-энергетических характеристик свечения этанольных растворов красителя родамин 6Ж разной концентрации с взвешенными в них как отдельными наночастицами-мономерами Al, Ag, Ni, Zn, так и их агрегатами.

В экспериментах по исследованию спектрально-энергетических характеристик в качестве излучения накачки использовалось импульсное лазерное излучение на длине волны 532 нм, которое фокусировалось на кювету (толщиной 630 мкм) с раствором родамина 6Ж в этаноле и наночастицами различных материалов.

Спектры суперлюминесценции, полученные при различных концентрациях наночастиц серебра, представлены на рисунке 6 а). На рисунке 6 б) представлены спектры свечения растворов Р6Ж с агломератами серебра.

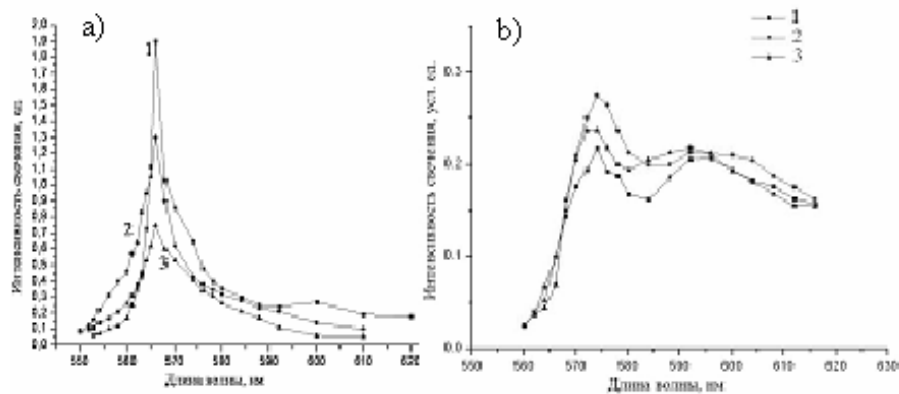


Рисунок 6 – Спектры суперлюминесценции: а) – при различных концентрациях мономеров Ag (1 – объёмная доля Ag = 2 %, 2 – 4 %, 3 – 6 %); б) – при различных концентрациях агрегированных частиц Ag (1 – 0,25 %; 2 – 1 %; 3 – 2 %)

Из анализа приведенных рисунков видно, что: 1) при повышении концентрации наночастиц серебра уменьшается интенсивность суперлюминесценции; 2) при внедрении в раствор агрегированных наночастиц значительно уменьшается интенсивность свечения; 3) наблюдается появление дополнительного широкополосного спектрального пика в длинноволновой части спектра.

На рисунке 7 показана зависимость интенсивности свечения раствора родамина 6Ж с наночастицами различных материалов от энергии лазерной накачки.

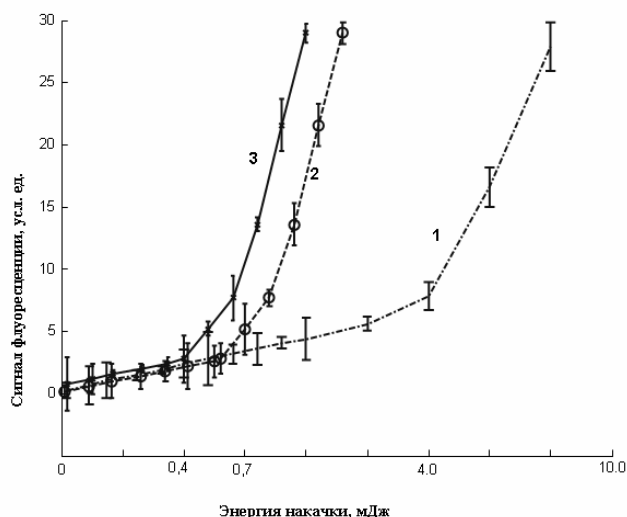


Рисунок 7 – Зависимость интенсивности свечения спиртовых растворов родамина 6Ж от энергии лазерной накачки: 1 – без наночастиц, 2 – с добавлением наночастиц цинка, 3 – с добавлением наночастиц серебра.

Видно, что добавление наночастиц цинка в раствор красителя уменьшает пороги вынужденного излучения примерно в 4 раза. В то же время, добавление наночастиц серебра приводит к уменьшению порогов приблизительно в 10 раз.

В главе 5 приведены результаты экспериментальных и теоретических исследований динамики интенсивности оптического поля гауссовского лазерного пучка проходящего через тонкие (от 100 мкм до 10 мм) слои некоторых жидкостей (вода, водный раствор этанола, водные и спиртовые растворы глицерина, ацетон) с взвешенными в них наночастицами различных материалов (колларгола, Ag, Al, Cu, Ni, Zn, TiO₂, люминофоры LCUD-575).

Экспериментальные исследования показали, что в некоторых случаях пространственное распределение энергии лазерного излучения ($\lambda = 532$ нм), прошедшего слой жидкости с наночастицами, имело вид спекл-картины с ярким центральным пятном, соответствующим проекции основного пучка, что является типичным для рассеяния света в дисперсной среде. В других же ситуациях наблюдалась устойчивая структура, состоящая из нескольких концентрических колец различной ширины, иногда деформированных в своей верхней части. В процессе исследований было установлено, что регистрируемые на экране проекции прошедшего через кювету излучения существенным образом зависят от мощности лазерного излучения, концентрации наночастиц, их размера и толщины слоя. В то же время, зависимость характера дифракционной картины от материала наночастиц и применяемых жидкостей (за исключением воды) при прочих равных условиях оказалась незначительной.

Эволюция суммарного размера проекционной картины D_{Σ} и размеров отдельных колец ($d1, d3, d5$ – диаметры темных, а $d2, d4$ – соответственно светлых колец) для раствора колларгола в глицерине, представлена в виде графика на рисунке 8.

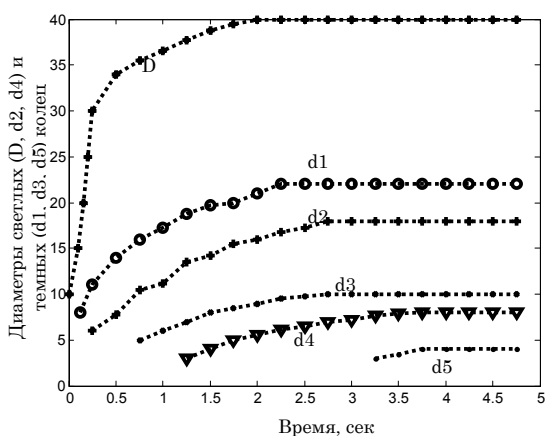


Рисунок 8 – Динамика формирования картины дифракции от кюветы (толщиной 2 мм) с раствором колларгола в глицерине

Зависимость диаметра внешнего светлого кольца D_Σ от мощности лазерного излучения P_0 и от оптической толщи τ коллоида приведена на рисунке 9.

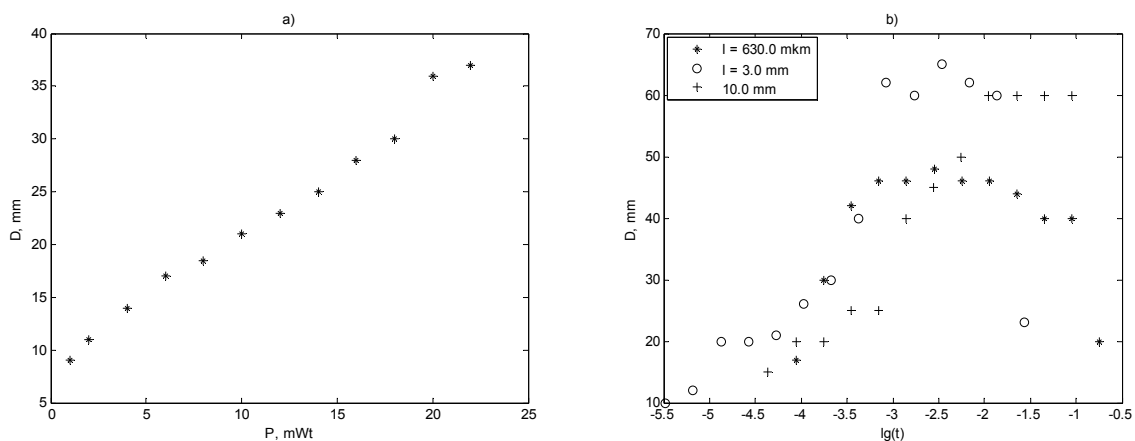


Рисунок 9 – Зависимость диаметра внешнего светлого кольца дифракционной картины: а) – от мощности лазерного излучения; б) – от оптической толщи коллоидного раствора с частицами колларгола в глицерине

Теоретическая интерпретация экспериментальных результатов дана с точки зрения теплового самовоздействия лазерного излучения в поглощающей среде. Наночастицы выступают в роли эффективно поглощающих свет центров, которые за счет теплопроводности прогревают жидкую основу коллоида, приводя к появлению градиента температуры по сечению лазерного пучка. Поскольку термо-оптическая нелинейность жидкости понижает показатель преломления там, где температура среды выше, то в зоне воздействия пучка возникает прогрессирующий к центру отрицательный фазовый сдвиг, который действует на проходящее излучение подобно дефокусирующей абберационной линзе и приводит к формированию наблюдаемых в дальней зоне колец. На основе аналитического решения одномерного (в цилиндрических координатах) уравнения теплопроводности однородной среды с тепловым источником, обусловленным линейным поглощением света, рассчитаны пространственно-временные профили приращения температуры коллоидных растворов.

Для определения структуры дальнего поля был использован интеграл Кирхгофа в приближении дифракции Фраунгофера

$$I(\beta, t) = \frac{\pi c}{2(\lambda D)^2} \left| \int_0^\infty E_L(r', t) J_0(kr' \beta) r' dr' \right|^2 \quad (8)$$

где $E_L(r')$ – комплексная амплитуда электрического поля световой волны на выходной плоскости кюветы с раствором; $\beta = r/D$, r , r' – угловая и радиальные координаты в плоскости регистрации (экрана) и кюветы соответственно; D – расстояние до экрана; $k = 2\pi/\lambda$ – волновое число; c – скорость света в вакууме; t – время; $J_0(x)$ – цилиндрическая функция Бесселя нулевого порядка. Комплексная амплитуда поля E_L представляется в виде:

$$E_L(r',t) = E_0(r') \exp\left(-ikL \cdot \overline{\Delta m}(r',t)\right), \quad (9)$$

где $E_0(r')$ – профиль амплитуды поля пучка на входной плоскости кюветы; $\overline{\Delta m}$ – среднее изменение комплексного коэффициента преломления среды $m = n - ik$ на толщине кюветы. Тогда амплитуда поля на выходной плоскости кюветы с раствором определяется выражением:

$$E_L(r',t) = E_0(r') \exp(-\alpha L/2) \cdot \exp(-i\Delta\varphi(r',t)), \quad (10)$$

где $\alpha = 2kn_c k_c$ – объемный коэффициент поглощения коллоида, $\Delta\varphi(r',t) = kL[n_c(r',t) - n_c^0(r')]$, а $n_c^0(r') = n_c(r',0)$ и n_c , k_c – показатели преломления и поглощения коллоидной среды (предполагается, что в стенках кюветы и в воздухе поглощение света отсутствует, т. е. $\Delta k_m = k_c$). После подстановки (10) в (8), получим:

$$I(\beta,t) = \frac{\pi c}{2(2D)^2} e^{(-\tau)} \left| \int_0^\infty E_0(r') \cdot \exp(-i\Delta\varphi(r',t)) J_0(kr'\beta) r' dr' \right|, \quad (11)$$

где τ – оптическая толщина среды.

При тепловом самовоздействии светового пучка источником изменения показателя преломления коллоидной среды является вариация ее температуры $\Delta T(r,t)$:

$$n_c(r,t) = n_c^0(r) + \frac{dn}{dT} \Delta T(r,t), \quad (12)$$

где dn/dT – термо-оптический коэффициент среды.

На основе аналитического решения одномерного (в цилиндрических координатах) уравнения теплопроводности однородной среды с тепловым источником, обусловленным линейным поглощением света

$$\frac{\partial T(\mathbf{r}_\perp, t)}{\partial t} = \chi_r \Delta_\perp T(\mathbf{r}_\perp, t) + \frac{\alpha}{\rho C_p} I(\mathbf{r}_\perp, t), \quad (13)$$

где $\mathbf{r}_\perp \equiv (x, y)$; α , ρ , C_p , χ_r – объемный коэффициент поглощения, плотность, удельная изобарная теплоемкость и коэффициент температуропроводности коллоидной среды соответственно; $\Delta_\perp = \partial^2 / \partial x^2 + \partial^2 / \partial y^2$ – поперечный Лапласиан, рассчитаны пространственно-временные профили приращения температуры коллоидных растворов:

$$T(r, t) = \frac{P_0 \alpha}{4\pi\lambda} \left[\text{Ei} \left(-\frac{r^2}{R_0^2} \right) - \text{Ei} \left(-\frac{r^2}{R_0^2 (1 + t/t_\chi)} \right) \right]. \quad (14)$$

Здесь λ – коэффициент теплопроводности коллоида, $P_0 = \pi R_0^2 I_0$ – мощность лазерного излучения на входе в нелинейную среду.

На рисунке 10 показана рассчитанная по (14) временная динамика нагрева коллоидного раствора серебра в воде при облучении его лазерным пучком с длиной волны $\lambda = 532$ нм, $R_0 = 0,5$ мм и $P_0 = 10$ мВт.

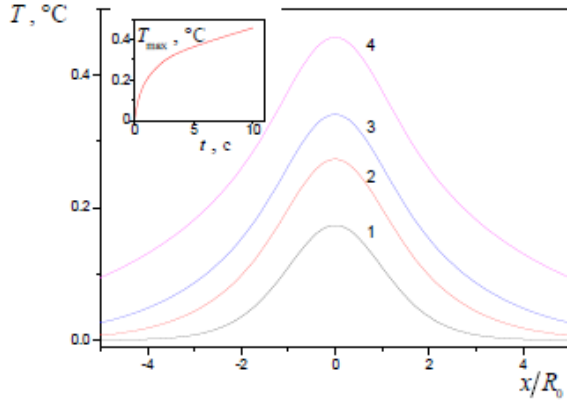


Рисунок 10 – Поперечный профиль температуры водного раствора серебра, облученного лазерным излучением, в различные моменты времени: $t = 0,5$ (1); 2(2); 3,5(3) и 10 с (4). Временная динамика температуры на оси пучка показана на врезке

Считалось, что кювета с коллоидными частицами ($a_0 = 10$ нм, объемная доля серебра $\delta = 10^{-5}$) имеет толщину 3 мм, что дает эффективное поглощение $\alpha \approx 0,09$ мм $^{-1}$.

Используя (11), (12) и (14) получено выражение для максимального числа наблюдаемых светлых колец в установившейся дифракционной картине

$$N_R = \left\lfloor \frac{P_0 \tau_{eff}}{4\pi\lambda\lambda} \left| \frac{dn}{dT} \right| \right\rfloor \quad (15)$$

(здесь $\tau_{eff} = \alpha_{eff} L = 1 - \exp(-\tau)$). Дифференцированием (15) по радиальной координате получено соотношение связывающее угловой размер дифракционной картины с

мощностью излучения или числом светлых колец в плоскости наблюдения

$$\theta_{\max} = \frac{1.2P_0\tau_{eff}}{4\pi\lambda\Lambda} \left| \frac{dn}{dT} \right| \propto N_R \frac{\lambda}{R_0}. \quad (16)$$

В **заключении** обобщены результаты исследования, изложены его основные выводы, научно-практические рекомендации, перспективные вопросы дальнейших исследований.

Основные результаты работы:

1. В видимом диапазоне длин волн вычислены оптические характеристики (показатель преломления и показатель поглощения) изотропных гетерогенных сред на основе металлических наночастиц из Ag, Zn, Ni, Al, Cu различной концентрации, помещенных в диэлектрическую среду (раствор этанола).
2. В видимом диапазоне длин волн рассчитаны сечения рассеяния и сечения поглощения сферически агрегированных наночастиц Al, Ag, Ni, Zn в этанольном растворе родамина 6Ж при изменении размеров агрегатов от 50 до 250 нм и изменении фактора их заполнения от 0,02 до 0,7.
3. Впервые получена суперлюминесценция в этанольном растворе родамина 6Ж с агрегированными наночастицами Al, Ni, Zn при возбуждении импульсами наносекундной длительности.
4. Дана теоретическая интерпретация экспериментальных результатов прохождения непрерывного лазерного луча слабой интенсивности через слои коллоидных растворов с точки зрения теплового самовоздействия лазерного излучения в поглощающей среде.
5. В результате анализа прохождения непрерывного лазерного луча слабой интенсивности через слои различных типов металлических коллоидных растворов подробно исследована временная динамика и структурные характеристики дифракционной картины, формирующейся в дальнем поле излучения.
6. Проведено теоретическое описание теплового самовоздействия лазерного излучения в поглощающей среде с использованием дифракционного интеграла Кирхгофа в приближении оптически тонкой поглощающей среды с нелинейностью керровского типа, имеющей тепловую природу.

Список цитированной литературы

1. Летохов В. С. Генерация света рассеивающей средой с отрицательным резонансным поглощением // ЖЭТФ. – 1967. – Т. 53. – С. 1442.
2. Markushev V.M., Zolin V.F. & Briskina Ch. M. Powder laser // Zh. Prikl. Spektrosk. – 1986. – V. 45. – P. 847–850.
3. Hirakawa E., Kamat P. V. Charge separation and catalytic activity of Ag @ TiO₂ core-shell composite clusters under UV-irradiation // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – V. 127(11). – P. 3928.
4. Блинов Л.М. Рассеяние и усиление света в слое нематического жидкого кристалла // Письма в ЖЭТФ. – 2008. – Т. 88, № 3. – С. 189-193.
5. Рыжков М.В. Лазерное излучение в случайно-неоднородных средах на основе ZnO при наносекундном возбуждении: Дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.03. – Москва, 2007. – 97 с.
6. Ораевский А.Н., Проценко И.Е. Высокий показатель преломления и другие оптические свойства гетерогенных сред // Письма в ЖЭТФ. – 2000. – Т. 72. – С. 641–646.
7. Ораевский А.Н., Проценко И.Е. Оптические свойства гетерогенных сред // Квантовая электроника. – 2001. – Т. 31, № 3. – С. 252–246.
8. Пришивалко А.П., Бабенко В.А., Кузьмин В.Н. Рассеяние и поглощение света неоднородными и анизотропными сферическими частицами. – Мн.: Наука и техника, 1984. – 263 с.
9. Журавлев А. В. Резонансное рассеяние электромагнитных волн сферическими частицами: Дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.03. – Москва, 2009. – 178 с.
10. Sha W.L., Liu C. H., Alfano R.R. Spectral and temporal measurements of laser action of Rhodamine 640 dye in strongly scattering media // Opt. Lett. – 1994. – № 19. – P. 1922–1924.
11. Sarychev V.M., Shalaev V.M. Nonlinear optics of random metal-dielectric films // Physical Review B. – 1998. – Vol. 57, № 20. – P. 13265–13287.
12. Ganeev R. A., Ryasnyansky A. I., Kamalov Sh. R., Kodirov M. K., Usmanov T. Nonlinear susceptibilities, absorption coefficients and refractive indices of colloidal metals // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2001. – V. 34. – P. 1602-611.
13. Лазеры на красителях / Под. Ред. Ф. П. Шеффера /. – М.: Мир, 1976. –

330 с.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. *Красилов М.Н., Землянов Ал.А., Панамарев Н.С.* О формировании лазерного излучения в растворах красителей с металлическими наноструктурами // Научный форум "Молодежь и наука - третье тысячелетие". – Красноярск. – 2006. – С. 146–148.
2. *Donchenko V.A., Zemlyanov Al.A., Panamarev N.S., Krasilov M.N.* Fluorescence of dye drops with silver nanostructures under the two-photon nanosecond pulse pump // Atomic and Molecular Pulsed Lasers: Proc. of VIII Int. Conf. – Tomsk. – 2007. – P. – 112.
3. *Донченко В.А., Землянов Ал.А., Панамарев Н.С., Красилов М.Н.* Угловое распределение энергии суперфлуоресценции в каплях при двухфотонном поглощении нано- и фемтосекундных лазерных импульсов // Изв. вузов. Физика. – 2008. – № 1. – С. 3–5.
4. *Донченко В.А., Землянов Ал.А., Панамарев Н.С., Юзефович А.В.* О возможном механизме уменьшения порогов индуцированного излучения в лазерных красителях с наночастицами // Изв. вузов. Физика. – 2008. – № 9/3. – С. 169–170.
5. *Донченко В.А., Землянов Ал.А., Панамарев Н.С., Красилов М.Н.* Суперлюминесценция в композитах «органический краситель с наночастицами» в режиме однократного рассеяния // Изв. вузов. Физика. – 2008. – № 9/3. – С. 173–174.
6. *Донченко В.А., Землянов Ал.А., Панамарев Н.С., Кириенко В.В., Красилов М.Н.* Уменьшение величины порога суперлюминесценции в композитах «органический краситель с наночастицами» // Изв. вузов. Физика. – 2008. – № 9. – С. 77–82.
7. *Zemlyanov A.A., Donchenko V.A., Panamarev N.S.* The reduction of optical radiation oscillation threshold in dye solutions with nanoparticles // The 9-th Russian-Chinese Symposium on Laser Physics and Laser Technologies. – Tomsk. – 2008. – P. 12–14.
8. *Donchenko V.A., Zemlyanov Al.A., Zemlyanov A.A., Panamarev N.S.* The reduction of optical radiation oscillation threshold in dye solutions with nanoparticles //

- Atomic and molecular pulsed lasers. – Tomsk. – 2009. – P. 13–15.
9. Харенков В.А., Землянов Ал.А., **Панамарев Н.С.** Модель эффективной среды для агломератов металлических наночастиц высокой концентрации // Материалы конференции «Первый Томский Фестиваль науки», 9-10 октября 2009 года. – С.182-184.
 10. **Панамарев Н.С.**, Землянов Ал.А., Харенков В.А. Средняя длина свободного пробега фотона в системе наночастиц неблагородных металлов // 16-th International conference modern technique and technologies. – Tomsk. – 2010. – С. 67–68.
 11. **Панамарев Н.С.**, Землянов Ал.А., Харенков В.А. Оптические характеристики коллоидных растворов высокой концентрации // Материалы Всерос. конф. «Наука и образование: Проблемы и перспективы». – Бийск. – 2010.
 12. Донченко В.А., Землянов Ал.А., **Панамарев Н.С.**, Харенков В.А. Коэффициент усиления оптического излучения в композите «органический краситель – металлические наночастицы» // Изв. вузов. Физика. – 2010. – № 9/3. – С. 73–74.
 13. Донченко В.А., Землянов Ал.А., **Панамарев Н.С.**, Харенков В.А. Трансформация оптических свойств канала маломощного лазерного пучка в средах с наночастицами // Изв. вузов. Физика. – 2010. – № 9/3. – С. 65–67.
 14. Гейнц Ю.Э., Донченко В.А., Землянов Ал.А., **Панамарев Н.С.** Временная динамика пространственной структуры интенсивности дальнего поля лазерного пучка, прошедшего тонкий слой нанокolloидной среды // Оптика атмосферы и океана. – 2011. – Т. 24, № 3. – С. 190-198.
 15. Донченко В.А., Землянов Ал.А., **Панамарев Н.С.**, Харенков В.А. Влияние рассеяния на развитие суперлюминесценции в композитах «раствор красителя – наночастицы» // Изв. вузов. Физика. – 2011. – № 4. – С. 88-94.
 16. Geints Y.E., **Panamarev N.S.**, Zemlyanov A.A. Transient behavior of far-field diffraction patterns of a Gaussian laser beam due to the thermo-optical effect in metal nanocolloids // Journal of Optics. – 2011. – V. 13, 055707. – P. 1-9.