

На правах рукописи



Чевычелова Тамара Андреевна

**НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАЗМОННЫХ
НАНОЧАСТИЦ И ИХ СМЕСЕЙ С МОЛЕКУЛАМИ КРАСИТЕЛЕЙ**

Специальность 1.3.6. Оптика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Воронеж 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Воронежский государственный университет»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Овчинников Олег Владимирович

Официальные оппоненты: **Смирнов Александр Михайлович**
доктор физико-математических наук, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», кафедра физики полупроводников и криоэлектроники физического факультета, доцент

Астапенко Валерий Александрович
доктор физико-математических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)», кафедра «Радиоэлектроники и прикладной информатики», профессор

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук», г. Москва

Защита состоится **«22» мая 2025 г.** в **15 ч. 10 мин.** на заседании диссертационного совета 24.2.288.03 при Воронежском государственном университете по адресу: 394018, г. Воронеж, Университетская пл., д. 1, ауд. 428.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет» и на сайте <http://www.science.vsu.ru/dissinfo&cand=3525>.

Автореферат разослан «21» марта 2025 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
24.2.288.03



Голощاپов Дмитрий Леонидович

АКТУАЛЬНОСТЬ

В последнее время возрастает интерес к оптике металлических наночастиц (НЧ), характерной особенностью которых является наличие интенсивных резонансов в спектрах экстинкции света, обусловленных высокодобротными коллективными когерентными колебаниями квазисвободных электронов, называемых локализованными плазмонами [1]. Положение, полуширина и интенсивность соответствующих резонансов зависят от оптических характеристик вещества НЧ, их формы, а также окружающей НЧ среды [1]. Наряду с интересными спектральными свойствами, ансамбли плазмонных НЧ демонстрируют сильный нелинейно-оптический отклик [1,2]. Значения коэффициентов нелинейной рефракции и поглощения лазерного излучения достигают $\gamma \sim 10^{-7}-10^{-11} \text{ см}^2 \cdot \text{Вт}^{-1}$, $\beta \sim 10^{-3}-10^{-10} \text{ см} \cdot \text{Вт}^{-1}$, соответственно [2], что оказывается многообещающим для создания новых устройств, построенных на эффектах управления интенсивностью и фазой электромагнитной волны, в том числе ограничителей мощности, корректоров волнового фронта, модуляторов и пр. [3].

Фундаментальной проблемой, сдерживающей активное развитие указанных приложений, является выяснение механизма возникновения нелинейно-оптического отклика в ансамблях плазмонных НЧ и приемов управления их эффективностью. Как известно, локализованный плазмон в НЧ серебра и золота в когерентном состоянии имеет малое время жизни $\sim 10-40 \text{ фс}$ [1]. Поэтому интерпретация нелинейно-оптического отклика, полученного при воздействии пико- и наносекундных импульсов, требует учета процессов распада когерентного состояния локализованного плазмона. Анализ более поздних стадий распада плазмона представляет интерес для выяснения закономерностей лазерно-индуцированной перестройки НЧ и ее вклада в наблюдаемые нелинейно-оптические отклики. Показано, что лазерно-стимулированная трансформация плазмонных НЧ происходит, как правило, в результате кулоновского взрыва, фототермической абляции, плавления, а также при одновременной реализации нескольких из указанных механизмов [4]. До настоящего времени влияние процессов лазерно-стимулированной трансформации НЧ благородных металлов на нелинейное поглощение и рефракцию лазерных импульсов не рассматривалось.

В свою очередь, установление механизмов возникновения нелинейного поглощения и рефракции лазерного излучения в ансамблях плазмонных НЧ с учетом динамики возбуждения открывает возможности для установления механизма влияния плазмон-экситонного взаимодействия в смесях молекул красителей и плазмонных НЧ на их нелинейно-оптический отклик [5]. Однако чувствительность к плазмон-экситонному взаимодействию нелинейного поглощения и рефракции лазерных импульсов, обладающих “накопительным” действием, возникающих в результате оптических переходов между реальными состояниями, остается не выясненной окончательно. Это направление особенно интересно с точки зрения создания новых квантовых сенсоров и датчиков [3]. Таким образом, выяснение механизмов формирования нелинейно-оптического отклика в плазмонных НЧ и их смесях с люминесцирующими молекулами красителей является **актуальной** задачей современной оптики наночастиц.

Целью работы является установление механизмов нелинейного поглощения и рефракции 10 нс импульсов второй гармоники YAG:Nd³⁺ лазера (532 нм) в ансамблях плазмонных НЧ разной формы и их смесях с органическими молекулами красителей с учетом фемтосекундной динамики электронных возбуждений.

Достижение поставленной цели предполагает решение следующих основных **задач**:

1. Установление закономерностей нелинейного поглощения и рефракции 10 нс импульсов второй гармоники YAG:Nd³⁺ лазера (532 нм) в ансамблях плазмонных НЧ серебра и золота разной формы методом Z-сканирования.
2. Эмпирическое обоснование механизмов нелинейного отклика в коллоидных растворах плазмонных НЧ серебра и золота разной формы, наблюдаемого в поле 10 нс импульсов второй гармоники YAG:Nd³⁺ лазера (532 нм).
3. Анализ фемтосекундной динамики электронных возбуждений НЧ Au и Au/SiO₂ сферической и цилиндрической формы методом время-разрешенной спектроскопии наведенного поглощения и детализация процессов их лазерно-стимулированной перестройки в условиях электрон-фононной релаксации декогерентного состояния плазмона, а также их взаимосвязи с данными, полученными методом Z-сканирования.
4. Установление механизмов влияния плазмонных НЧ на нелинейное поглощение и рефракцию 10 нс лазерных импульсов второй гармоники YAG:Nd³⁺ лазера (532 нм) органическими молекулами красителей.

Объектами исследования служили коллоидные НЧ золота и серебра сферической формы (далее НЧ Au и НЧ Ag) средним размером 15 нм и 20 нм, соответственно; наностержни золота (НСт Au) с различным средним аспектным соотношением сторон 6x18 нм, 4.5x16 нм и 6x26 нм; core/shell НЧ серебра и золота сферической и цилиндрической формы с толщиной оболочки из диоксида кремния от 5 до 25 нм (НЧ Au/SiO₂ и НСт Au/SiO₂); треугольные нанопризмы серебра (НТ Ag) средней длиной ребра 38 и 60 нм. Выбор коллоидных НЧ осуществляли на основании разной степени близости оптических резонансов в экстинкции света к длине волны пробных импульсов второй гармоники YAG:Nd³⁺ лазера. Кроме того, были получены смеси плазмонных НЧ с органическими молекулами красителей различных классов: фенфензиазин – метиленовый голубой (MB), цианиновый – индоцианин зеленый (ICG) и ксантеновый – роза бенгальская (RB). Молекулы органических красителей обладали спектрами поглощения и люминесценции, в достаточной степени перекрывающимися со спектрами экстинкции света ансамблями плазмонных НЧ.

Научная новизна работы

- 1) Определена критическая интенсивность 10 нс лазерных импульсов на длине волны 532 нм, составившая 17 МВт·см⁻², начиная с которой происходит фотодеструкция НЧ Au и Ag несферической геометрии.
- 2) Установлено, что формирование диэлектрической оболочки SiO₂ на сферических и цилиндрических НЧ Au обеспечивает их более эффективный нагрев вследствие замедления релаксационных процессов передачи тепла от решеточной подсистемы в окружающую среду из-за уменьшения константы тепловых потерь $h_{\text{core/shell}} < h_{\text{НЧ}}$ ($h_{\text{core/shell}} = 4 \cdot 10^8$ Вт·м⁻²·К⁻¹ для НЧ Au/SiO₂ и $h_{\text{НЧ}} = 8 \cdot 10^8$ Вт·м⁻²·К⁻¹ для НЧ Au), но диэлектрическая оболочка SiO₂ блокирует

лазерно-стимулированную деструкцию НЧ Au, препятствуя кулоновскому взрыву и стабилизируя горячее или расплавленное внутри нее металлическое ядро.

3) Впервые наблюдалось усиление нелинейного поглощения 10 нс импульсов второй гармоники YAG:Nd³⁺ лазера (532 нм) красителями MB и ICG в присутствии НЧ Au/SiO₂ и НСт Au/SiO₂, вызванное увеличением сечения триплет-триплетного перехода в молекулах MB и изменением синглет-синглетного и триплет-триплетного переходов в молекулах ICG при плазмон-экситонном взаимодействии.

4) Установлено возрастание коэффициентов нелинейного поглощения 10 нс импульсов второй гармоники YAG:Nd³⁺ лазера (532 нм) для водного раствора красителя MB ($\beta_{MB} = 0.90 \cdot 10^{-8} \text{ см} \cdot \text{Вт}^{-1}$) и этанольного раствора красителя ICG ($\beta_{ICG} = 9.00 \cdot 10^{-10} \text{ см} \cdot \text{Вт}^{-1}$) в присутствии НЧ Au/SiO₂ и НСт Au до значений, составляющих $\beta_{MB/Au/SiO_2} = 2.05 \cdot 10^{-8} \text{ см} \cdot \text{Вт}^{-1}$ и $\beta_{ICG/Au/SiO_2} = 6.00 \cdot 10^{-9} \text{ см} \cdot \text{Вт}^{-1}$, соответственно.

5) Продемонстрировано изменение знака и величины коэффициента нелинейной рефракции 10 нс импульсов второй гармоники YAG:Nd³⁺ лазера (532 нм) красителя RB $\gamma_{RB} = -2.00 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2 \cdot \text{Вт}^{-1}$ в присутствии плазмонных НТ Ag до значения $\gamma_{RB/HT Ag} = 4.00 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2 \cdot \text{Вт}^{-1}$, связанное с перераспределением заселенности синглетных и триплетных уровней молекул красителя.

Практическая ценность работы

Результаты фундаментальных исследований нелинейно-оптических свойств НЧ и их смесей с органическими красителями открывают новые возможности для разработки оригинальных систем управления интенсивностью лазерного излучения наносекундной длительности, в частности, пассивных ограничителей мощности оптического излучения и систем защиты глаз человека, а также приборов и устройств от мощного лазерного излучения. Разработанные приемы управления нелинейно-оптическим откликом в смесях НЧ с органическими красителями могут быть использованы при выравнивании интенсивности световых потоков в волоконно-оптических системах передачи и обработки информации, а также при создании новых конструкций модуляторов, корректоров волнового фронта и т. п.

Основные научные положения, выносимые на защиту:

1. Механизм просветления коллоидных растворов плазмонных сферических наночастиц и наностержней золота, сферических наночастиц и треугольных нанопризм серебра под действием 10 нс лазерных импульсов на длине волны 532 нм при интенсивностях излучения выше $17 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ состоит в лазерно-стимулированном преобразовании их формы и размера.

2. Значения констант электрон-фононного взаимодействия, полученных с помощью метода фемтосекундной спектроскопии наведенного поглощения, для сферических наночастиц и наностержней золота, составляют $\gamma_{НЧ} = 7 \cdot 10^{16} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{К}^{-1}$ и $\gamma_{НСт} = 12 \cdot 10^{16} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{К}^{-1}$, соответственно, а для сферических core/shell наночастиц Au/SiO₂ – $\gamma_{core/shell} = 5 \cdot 10^{16} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{К}^{-1}$.

3. Механизм лазерно-стимулированного преобразования наночастиц состоит в их плавлении под действием излучения второй гармоники YAG:Nd³⁺ лазера (532 нм), начиная с интенсивности, составляющей для коллоидных растворов наностержней золота – $17 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$, сферических наночастиц золота –

14 МВт·см⁻², треугольных нанопризм серебра – 5 МВт·см⁻² и сферических наночастиц серебра – 6 МВт·см⁻².

4. Эффект усиления обратного насыщенного поглощения и роста соответствующего коэффициента нелинейного поглощения более, чем в два раза ($\beta_{\text{MB/Au/SiO}_2} = 2.05 \cdot 10^{-8} \text{ см ВТ}^{-1}$), вызванный увеличением сечения триплет-триплетного перехода в молекулах метиленового голубого при плазмон-экситонном взаимодействии в присутствии плазмонных наночастиц Au/SiO₂ в органических молекулах красителя метиленового голубого.

Степень надежности и достоверности результатов диссертации

Надежность научных результатов, представленных в диссертации, обеспечивается применением комплексного подхода к исследованию закономерностей нелинейно-оптического отклика плазмонных НЧ серебра и золота, а также их гибридных ассоциатов с молекулами органических красителей современным методом Z-сканирования с привлечением результатов структурных и спектральных исследований, как компонентов, так и самих гибридных ассоциатов. Надежность научных результатов подтверждается также систематической воспроизводимостью исследуемых нелинейно-оптических свойств объектов и многократной экспериментальной проверкой результатов измерений.

Достоверность научных положений, выносимых на защиту, подтверждается независимыми экспертными оценками рецензентов научных журналов, входящих в перечень ВАК и индексируемых международными базами данных, в которых опубликованы статьи, содержащие основные результаты работы.

Личный вклад автора

Настоящая работа выполнена на кафедре оптики и спектроскопии ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет» и проводилась в соответствии с планом ее НИР (грант РФФИ № 19-12-00266 (2019-2021 гг.), грант Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ НШ-2613.2020.2. (2020-2021 гг.), грант РФФИ №22-22-00842 (2022-2023 гг.), грант Президента РФ МК-4408.2022.1.2 (2022-2023 гг.), госзадание Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности в рамках базовой части FZGU-2020-0035 (2020-2023 гг.), грант Президента РФ МК-3411.2021.1.2 (2021-2022 гг.), грант РФФИ № 20-52-81005 ЕАПИ_т (2020-2023 гг.)). Все включенные в диссертацию результаты получены лично автором или при его непосредственном участии. Автором осуществлено обоснование выбора методов исследования и выполнены эксперименты, анализ и интерпретация полученных результатов. Сформулированы основные выводы и научные положения, выносимые на защиту.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на Всероссийских и Международных конференциях различного уровня: XII Международная конференция «Фундаментальные проблемы оптики – 2020» (Санкт-Петербург, Россия, 2020), XXVI Международная научная конференция «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (Краснодар, Россия, 2020), X Международная конференция по фотонике и информационной оптике (Москва, Россия, 2021), XXI Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (Екатеринбург, Россия, 2021), XVIII молодежная конференция с международным участием по люминесценции и

лазерной физике LLPh-2021 (Иркутск, Россия, 2021), 14-я Международная конференция, посвященная 100-летию Белорусского государственного университета «Взаимодействие излучений с твердым телом» (Минск, Беларусь, 2021), 64-я Всероссийская научная конференция МФТИ (Догопрудный, Россия, 2021), XIX Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе, Россия, 2022), II Всероссийская научная конференция с международным участием «ЕНИСЕЙСКАЯ ФОТОНИКА – 2022» (Красноярск, Россия, 2022), II Всероссийская молодежная конференция «Высокоточная диагностика функциональных материалов лабораторные и синхротронные исследования» (Воронеж, Россия, 2022), XXVI Молодежная научная школа «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия» (Казань, Россия, 2022), XX Всероссийский Молодежный конкурс-конференция научных работ по оптике и лазерной физике, посвященный 100-летию со дня рождения Н.Г. Басова (Самара, Россия, 2022 г.).

Публикации

Основные результаты по теме диссертации изложены в 26 научных работах, в том числе в 9 научных статьях в ведущих рецензируемых изданиях, входящих в перечень ВАК и индексирующихся базами данных Web of Science и Scopus, а также в 1 Патенте РФ на изобретение. Работы [A1, A5] опубликованы в журналах первого квартала (Q1), [A4] – второго (Q2), [A2-A3, A6-A9] – третьего (Q3). В опубликованных работах полностью отражено основное содержание, результаты и выводы, сформулированные в диссертационной работе.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 174 страницах машинописного текста, содержит 55 рисунков, 6 таблиц. Список литературы содержит 238 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении выполнено обоснование актуальности темы диссертации, сформулированы цели, задачи и объекты исследования, положения, выносимые на защиту. Определена научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Приведены сведения о публикациях и апробации работы.

В первой главе выполнен анализ современных литературных данных, посвященных исследованиям нелинейно-оптических свойств плазмонных НЧ и их смесей с органическими молекулами красителей, свидетельствующий об актуальности установления механизмов возникающих нелинейностей. Обнаружено отсутствие корреляции нелинейно-оптических свойств в плазмонных металлических НЧ с длительностью зондирующего импульса и процессами лазерно-стимулированной трансформации формы и размера НЧ. При установлении причин возникновения эффекта просветления в Z-сканах для плазмонных НЧ не рассмотрено влияние их лазерно-стимулированной деструкции.

Во второй главе представлено описание основных методов исследования: Z-сканирования [6] и фемтосекундной спектроскопии наведенного поглощения [7].

Метод Z-сканирования состоит в измерении нормализованного пропускания образца в условиях изменяющейся интенсивности падающего сфокусированного лазерного излучения. Интенсивность зависит от поперечного размера гауссова

лазерного пучка, изменяющегося за счет перемещения исследуемого образца относительно фокальной плоскости собирающей линзы вдоль оптической оси z в положительном и отрицательном направлении (рис. 1).

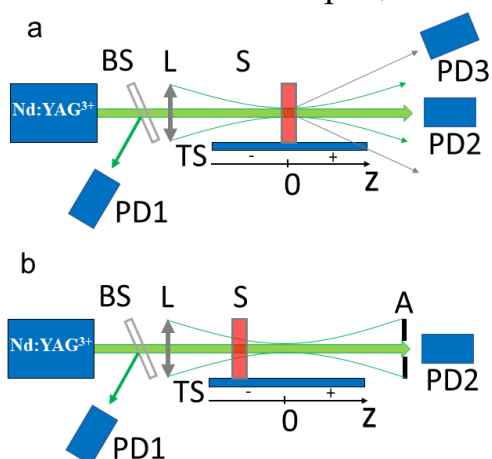


Рисунок 1 – Схема метода Z-сканирования в геометрии с открытой апертурой OA (a) и закрытой апертурой CA (b): YAG:Nd³⁺ лазер, BS – светоделитель, L – фокусирующая линза, S – образец, A – ограничивающая диафрагма, TS – линейный транслятор, PD1, PD2, PD3 – кремниевые фотодиоды

Интенсивность излучения на выходе регистрировали фотодиодом PD2 (ФД-24к) в дальней зоне. Флуктуации интенсивности излучения, составляющие порядка 10%, минимизировали нормированием сигнала фотодиода PD2 на сигнал дополнительного фотодиода PD1 (ФД-24к), на который отсекается часть лазерного излучения от источника светоделителем BS.

Схема Z-сканирования была откалибрована с использованием известных значений нелинейных параметров CS₂ [6]. Измеренный диаметр сфокусированного излучения составил $D = 75$ мкм, радиус перетяжки пучка $\omega_0 = 37.5$ мкм. Использовали два варианта установки: с закрытой (CA) и открытой апертурой (OA). В первом случае имели возможность наблюдать нелинейное преломление, а во втором – нелинейное поглощение образцами S. В этой же геометрии, используя дополнительный фотодиод (PD3), устанавливали вклад в наблюдаемую картину Z-сканирования процессов динамического рассеяния лазерного излучения.

Для измерения нестационарных спектров поглощения использовался фемтосекундный абсорбционный спектрометр [7], построенный на основе оригинального генератора фемтосекундных импульсов на кристалле Ti:Al₂O₃, синхронно накачиваемый импульсным лазером на YAG:Nd³⁺ с пассивной синхронизацией мод и отрицательной обратной связью (рис. 2). Импульсы основной частоты ($\lambda_{\max} = 800$ нм, длительность на полувысоте порядка 150 фс) получаемые на выходе из усилителя делились на две части в отношении 1:4. Более интенсивный пучок использовался для генерации с использованием кристалла ВВО толщиной 1.0 мм второй гармоники основной частоты титан-

В свою очередь, нормализованное пропускание T представляет собой отношение коэффициента пропускания образца $T_{\text{изм}}(z)$ в данной точке сканирования с координатой z к линейному пропусканию, измеренному вдали от фокальной плоскости $T_{\text{изм}}(z \rightarrow \infty)$:

$$T(z) = \frac{T_{\text{изм}}(z)}{T_{\text{изм}}(z \rightarrow \infty)} \quad (1)$$

Полученную зависимость и называют Z-сканом.

Z-сканы записывали с помощью автоматического комплекса, построенного на основе YAG:Nd³⁺ лазера (LS-2132UTF, LOTIS ТП), импульсы второй гармоники которого (532 нм) имели длительность импульсов 10 нс и частоту повторения 1 Гц. Образцы помещали в кварцевую кювету S толщиной 5 мм и перемещали вдоль оптической оси относительно фокальной плоскости линзы L с фокусным расстоянием 310 мм с помощью линейного транслятора 8MT50-200BS1-MEn1 (Standa) с шагом 0.5 мм.

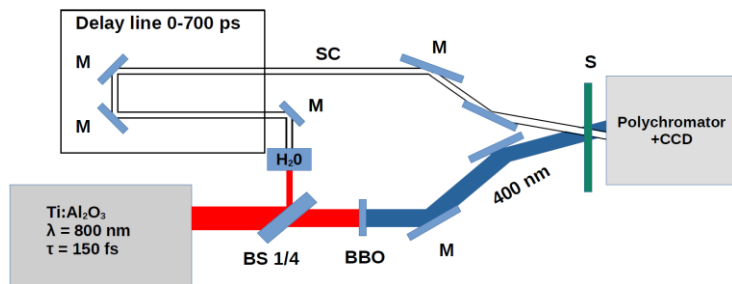


Рисунок 2 – Схема установки pump-probe [7]

сапфирового лазера, которая служила в качестве возбуждающего излучения ($\lambda_{\text{возб}} = 400 \text{ нм}$). Более слабый пучок после прохождения регулируемой линии задержки используется для генерации фемтосекундного суперконтинуума, служащего

зондирующим излучением. Зондирование исследуемых объектов после возбуждения осуществляли в спектральном диапазоне 400-900 нм. Диапазон изменения задержек пробного луча составлял от - 0.5 до 300 пс. Исследования были выполнены в Институте физики имени Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси в лаборатории физики инфракрасных лучей.

Вспомогательную аналитическую роль играли методы спектрофотометрии и люминесцентной спектроскопии.

Во втором параграфе представлены методики синтеза исследуемых образцов коллоидных НЧ Au, НСт Au, НЧ Ag, НТ Ag, core/shell НЧ Au/SiO₂, НСт Au/SiO₂, НЧ Ag/SiO₂ и их смесей с молекулами красителей MB, ICG и RB.

Синтез коллоидных НЧ Au и НЧ Ag осуществляли путем восстановления цитратом натрия золотохлороводородной кислоты (золотые НЧ) или нитрата серебра (серебряные НЧ) в кипящем водном растворе (метод Туркевича). Методом ПЭМ (Libra 120 (CarlZeiss, Германия)) было установлено, что сферические НЧ золота и серебра имели средний размер 15 нм и 20 нм, соответственно. Треугольные нанопризмы серебра средней длиной ребра 38 и 60 нм синтезировали путем последовательного восстановления нитрата серебра боргидридом натрия с последующей стабилизацией цитратом натрия и перекисью водорода. Наностержни золота были приготовлены беззародышевым методом с использованием поверхностно-активного вещества цетилтриметиламмония бромида (ЦТАБ) для анизотропного роста. Восстановителями золота выступают боргидрид натрия и аскорбиновая кислота. Использование в синтезе разного количества вносимого в раствор нитрата серебра обеспечивало изменение аспектного соотношения от 3 до 6 и формирование НСт средним размером 6x18 нм, 4.5x16 нм и 6x26 нм.

Формирование на НЧ оболочек из диоксида кремния SiO₂ осуществляли в рамках запатентованной оригинальной методики с использованием силанового источника АРТЕS или МРТMS в качестве поверхностного лиганда, обеспечивающего связь поверхности НЧ и основного материала оболочки – метасиликата натрия. Средний размер полученной оболочки составлял 5-20 нм.

Смеси молекул красителей RB, MB, ICG с плазмонными НЧ получали введением их водных и этанольных растворов в коллоидные растворы НЧ. Соотношение концентраций компонентов ассоциатов $[\nu(\text{MB})]:[\nu(\text{НЧ})]$ меняли в пределах от $3.2 \cdot 10^3$ до $6 \cdot 10^6$ м.д.

В третьей главе рассматриваются физические причины регистрируемого методом Z-сканирования эффекта просветления коллоидных растворов плазмонных НЧ серебра и золота в поле 10 нс импульсов второй гармоники (532 нм) YAG:Nd³⁺ лазера, наблюдаемого при значениях интенсивностей излучения от $10 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ до $10 \text{ ГВт} \cdot \text{см}^{-2}$ (рис.3). Исследуемыми образцами

служили коллоидные растворы, содержащие треугольные нанопризмы серебра (НТ Ag); наностержни золота (НСт Au) и core/shell НЧ на их основе (НСт Au/SiO₂); наносферы золота и серебра (НЧ Au и НЧ Ag), в том числе core/shell НЧ (НЧ Au/SiO₂ и НЧ Ag/SiO₂).

В каждом из Z-сканов одновременно наблюдали увеличение нормализованного пропускания по мере приближения образца к фокальной плоскости линзы, формирующее широкий контур просветления симметричный относительно $Z = 0$, а затем резкое его уменьшение. При повторном воздействии 60-80 импульсов той же энергии наблюдалась трансформация Z-скана. Контур просветления исчезал. Каждое последующее измерение давало один и тот же результат – уменьшение нормализованного пропускания, по мере приближения образца к фокальной плоскости линзы (рис. 3), которое наблюдали и до исчезновения контура просветления в Z-скане.

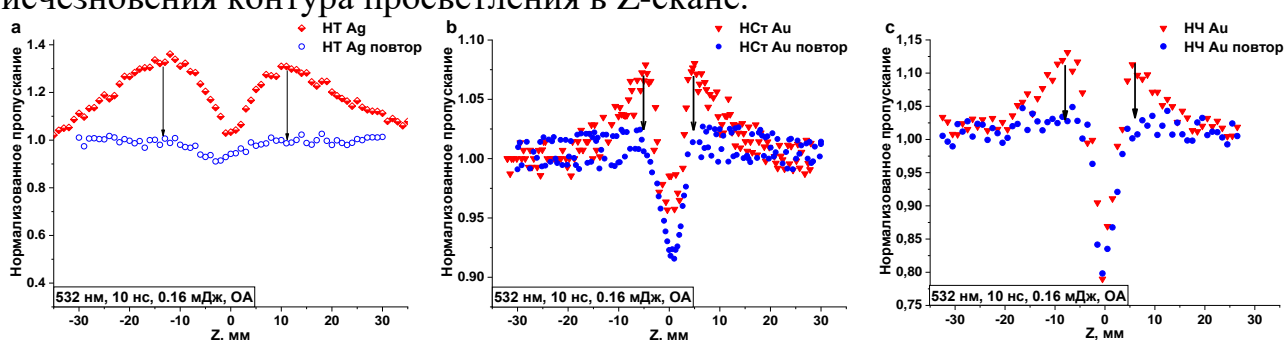


Рисунок 3 – Z-сканы коллоидных растворов НТ Ag (a), НСт Au (b) и НЧ Au (c)

Анализ трансформации спектров экстинкции света позволил предположить, что рост нормализованного пропускания, наблюдаемый в Z-сканах при воздействии лазерных импульсов с энергией 0.16 мДж (рис. 3, красные кривые) связан с лазерно-стимулированной перестройкой НЧ, в условиях которой происходит уменьшение оптической плотности коллоидного раствора на длине волны 532 нм зондирующего излучения (рис. 4).

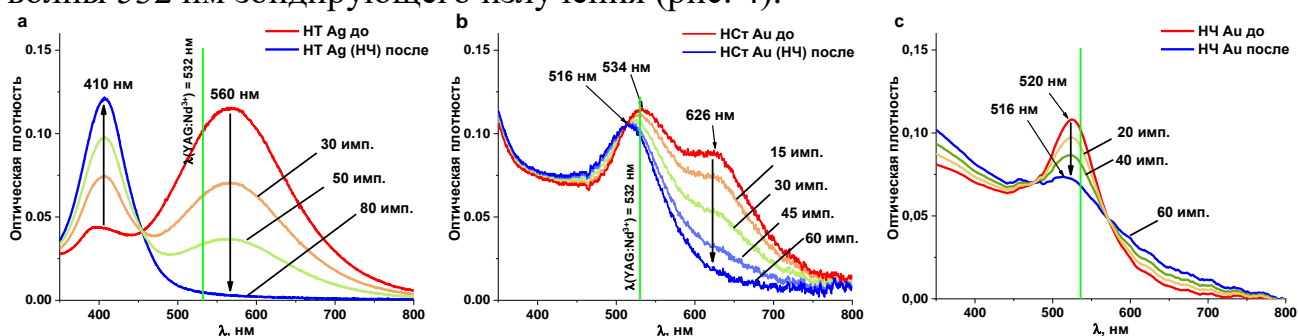


Рисунок 4 – Спектры экстинкции света исследуемых образцов НТ Ag (a), НСт Au (b) и НЧ Au (c) до и после воздействия лазерных импульсов с энергией 0.16 мДж

Это предположение было подтверждено путем сопоставления ПЭМ-изображений исследуемых ансамблей до и после воздействия лазерных импульсов с энергией 0.16 мДж образцов НТ Ag (рис. 5, a, d), НСт Au (рис. 5, b, e) и НЧ Au (рис. 5, c, f). Обнаружено разрушение исходных НЧ в коллоидном растворе и образование наносфер средним размером 4 нм независимо от размера и формы исходных НЧ, подвергшихся воздействию 60-80 лазерных импульсов (рис. 5, d, e, f). Определены пороговые интенсивности излучения второй гармоники YAG:Nd³⁺ лазера (532 нм), при которых наступает разрушение НЧ,

составившие для коллоидных растворов НСт Au – $17 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$, НЧ Au – $14 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$, НТ Ag – $5 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ и НЧ Ag – $6 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$.

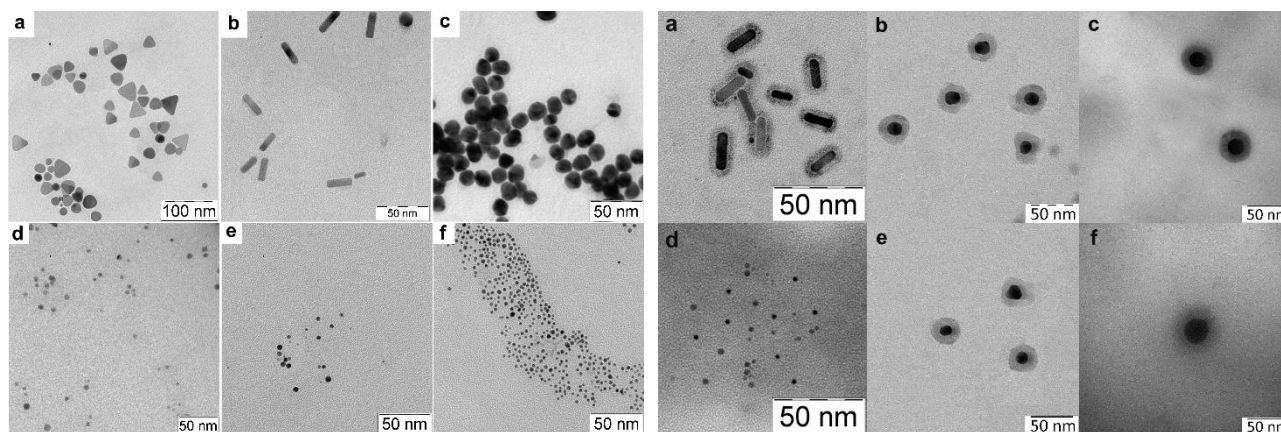


Рисунок 5 – ПЭМ-изображения НТ Ag (a, d), НСт Au (b, e) и НЧ Au (c, f) до и после воздействия лазерного излучения, соответственно

Рисунок 6 – ПЭМ-изображения НСт Au/SiO₂ (a, d) НЧ Au/SiO₂ (b, e) и НЧ Ag/SiO₂ (c, f) до и после воздействия лазерного излучения, соответственно

Вклад в наблюдаемые Z-сканы динамического рассеяния установили, используя дополнительный фотодиод в схеме PD3 Z-сканировании, расположенный под небольшим углом к оптической оси (рис. 1, а). В этом случае в Z-сканах наблюдали заметный сигнал рассеяния, представляющий собой симметричный пик с максимумом при $z = 0$. Такие Z-сканы рассеяния по форме совпадали с симметричным провалом в пропускании. Таким образом, было подтверждено динамическое рассеяние света образцами в поле лазерных импульсов, которое коррелирует с уменьшением нормализованного пропускания при приближении к фокальной плоскости линзы.

В Z-сканах коллоидных растворов, содержащих core/shell НЧ Au/SiO₂ и НЧ Ag/SiO₂, наблюдали отсутствие просветления, обусловленное предотвращающей разрушение НЧ диэлектрической оболочкой толщиной более 10 нм, (рис. 6).

В четвертой главе представлен анализ динамики электронных возбуждений в плазмонных НЧ методом фемтосекундной спектроскопии наведенного поглощения НСт Au, НЧ Au и core/shell НЧ Au/SiO₂.

Нестационарные спектры наведенного поглощения коллоидных растворов НСт Au и НЧ Au (рис. 7), полученные при временах задержки от 0 до 350 пс между возбуждающим (pump) и зондирующим (probe) импульсами, демонстрировали релаксацию сигналов просветления (отрицательная ΔD) вблизи максимума полосы плазмонного резонанса и наведенного поглощения (положительная ΔD) справа и слева относительно пиков просветления.

В спектрах наведенного поглощения НСт Au и НЧ Au с увеличением времени задержки наблюдали обесцвечивание полос в области поперечного и продольного резонансов локализованного плазмона и формирование крыльев наведенного поглощения, возникающих после импульсного возбуждения. Такое поведение, как правило, связывают с уменьшением добротности плазмонного резонанса и увеличении полуширины пика, вызванное нагревом как электронов, так и атомных остовов излучением накачки [8]. Коротковолновые пики наведенного поглощения слева от пиков просветления в НЧ Au связывают с одноэлектронным межзонным возбуждением и переходом их из глубокой 5d-зоны в bsp-зону проводимости [1,4,8].

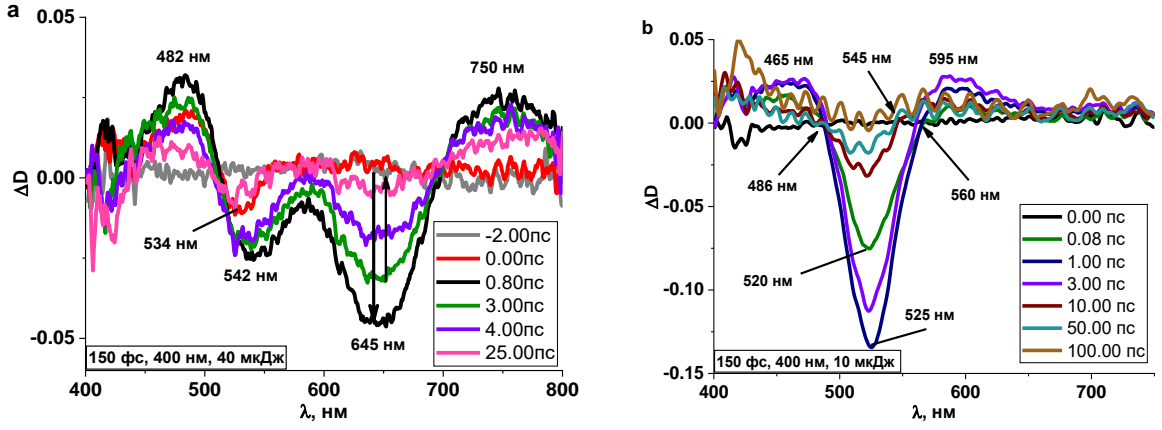


Рисунок 7 – Нестационарные спектры поглощения НСт Au (a) и сферических НЧ Au (b)

Возбужденные таким образом электроны принимают участие в формировании локализованного плазмона и далее релаксируют. Время передачи энергии от несфазированных горячих электронов, которые уже не являются плазмоном, к фононам решетки в НЧ варьируется по разным оценкам от 1 до 7 пс [1,4,8]. Сделан вывод о том, что наблюдаемые сигналы наведенного поглощения коллоидного раствора НЧ Au и НСт Au во временном интервале 100 и 25 пс определяются преимущественно нагревом электронной подсистемы с дальнейшим обменом тепловой энергией с атомными остовами (электрон-фононная релаксация) и окружающей средой (фонон-фононная релаксация) при температурах, обеспечивающих стабильность структуры [4,8].

Полученный профиль кинетики нестационарного поглощения исследуемых НЧ аппроксимировали теоретическим профилем температурной релаксации возбуждений, получаемого в рамках двухтемпературной модели теплопроводности (ДТМ), представляемой системой нестационарных дифференциальных уравнений [8]:

$$C_e(T) \frac{\partial T_e}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial z} \left(k_e \frac{\partial T_e}{\partial z} \right) - \gamma(T_e - T_l) + \frac{3K_{abs}I_0 f(t)}{4r_0}, \quad (1)$$

$$\rho_l C_l(T) \frac{dT_l}{dt} = \gamma(T_e - T_l) - \frac{3h}{4r_0} (T_l - T_m), \quad (2)$$

$$\rho_m C_m(T) \frac{dT_m}{dt} = - \mu_\infty \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial z} \left(r^2 \frac{\partial T_m}{\partial z} \right) + \frac{3h}{4r_0} (T_l - T_m), \quad (3)$$

где $C_e(T_e)$, $C_l(T_l)$, $C_m(T_m)$ и T_e , T_l , T_m – удельные теплоёмкости и температуры электронов, кристаллической решётки и окружающей среды, k_e – электронная теплопроводность, ρ – плотность золота, r_0 – радиус НЧ, K_{abs} – эффективность поглощения, z – направление, перпендикулярное поверхности НЧ, I_0 – интенсивность лазерного излучения, $f(t)$ – форма импульса, γ – константа электрон-фононного взаимодействия, μ_∞ – теплопроводность окружающей среды, h – коэффициент тепловых потерь НЧ в окружающую среду.

Путем сопоставления динамики сигнала pump-probe и расчётной температурной динамики были установлены константы электрон-фононного взаимодействия γ и коэффициенты тепловых потерь h для НСт Au, НЧ Au и core/shell НЧ Au/SiO₂, соответственно, $\gamma_{НСт} = 12 \cdot 10^{16} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{К}^{-1}$, $h_{НСт} = 16 \cdot 10^8 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$; $\gamma_{НЧ} = 7 \cdot 10^{16} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{К}^{-1}$, $h_{НЧ} = 8 \cdot 10^8 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$ и $\gamma_{\text{core/shell}} = 5 \cdot 10^{16} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{К}^{-1}$, $h_{\text{core/shell}} = 4 \cdot 10^8 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$. Установлено, что значения этих констант зависят от формы НЧ и их окружения.

Установлено также, что температура, достигаемая кристаллическими решетками сферических НЧ Au и НСт Au под действием излучения второй гармоники YAG:Nd³⁺ лазера (532 нм) длительностью 10 нс с энергией в импульсе 0.16 мДж, находится вблизи температуры плавления золота (1361 К). Сделан вывод, что наиболее вероятным механизмом лазерно-стимулированного разрушения НЧ Au и НСт Au является их плавление.

Обнаружено, что наличие оболочки диоксида кремния приводит к замедлению процессов электрон-фононной и фонон-фононной релаксации в НЧ золота, что приводит к увеличению температуры золотого ядра. Однако относительно холодная диэлектрическая оболочка SiO₂ блокирует лазерно-стимулированную деструкцию НЧ Au/SiO₂, препятствуя кулоновскому взрыву и стабилизируя горячее или расплавленное внутри нее металлическое ядро.

В пятой главе представлены результаты экспериментального исследования механизмов влияния плазмонных НЧ на нелинейное поглощение и рефракцию 10 нс лазерных импульсов второй гармоники YAG:Nd³⁺ лазера (532 нм) органическими молекулами красителей метиленового голубого (MB), индоцианина зеленого (ICG) и розы бенгальской (RB).

Впервые наблюдалось усиление нелинейного поглощения красителя MB и ICG в присутствии золотых НЧ в поле 10 нс импульсов второй гармоники YAG:Nd³⁺ лазера (532 нм), проявляющееся в уменьшении нормализованного пропускания более чем в 2.5 раза относительно растворов красителей (рис.8, синие кривые). Установлены коэффициенты нелинейного поглощения для водного раствора красителя MB и этанольного раствора ICG, а также для растворов смесей с НЧ золота, составившие, соответственно, $\beta_{MB}=0.90 \cdot 10^{-8} \text{ см} \cdot \text{Вт}^{-1}$, $\beta_{ICG}=9.00 \cdot 10^{-10} \text{ см} \cdot \text{Вт}^{-1}$ и $\beta_{MB/Au/SiO_2}=2.05 \cdot 10^{-8} \text{ см} \cdot \text{Вт}^{-1}$ и $\beta_{ICG/Au/SiO_2}=6.00 \cdot 10^{-9} \text{ см} \cdot \text{Вт}^{-1}$.

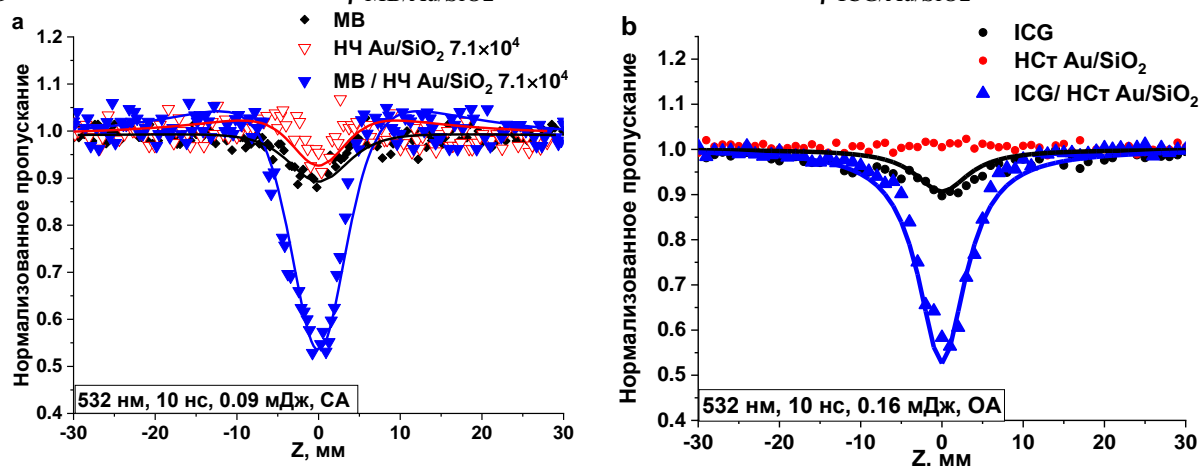


Рисунок 8 – Z-сканы смесей красителей MB и НЧ Au/SiO₂ (a) и ICG и НСт Au/SiO₂ (b)

Методом фемтосекундной спектроскопии наведенного поглощения с длиной волны возбуждения 400 нм было показано, что полоса просветления при 665 нм совпадает с полосой поглощения мономеров MB и определяется опустошением основного состояния красителя (рис. 8). Сигнал просветления формируется в течение длительности импульса (~230 фс), а поглощение в течение 200 пс практически не восстанавливается, что свидетельствует о долгоживущем возбужденном состоянии MB. При этом появляется широкая полоса наведенного поглощения в области от 500 до 1000 нм, обусловленная триplet-триpletным поглощением. Скорость нарастания сигнала наведенного поглощения (рис. 8, а, врезка) одинакова для обоих образцов, что свидетельствует об идентичности

константы скорости интерспиновой конверсии для чистого раствора МВ и смеси с НЧ Au/SiO₂. Таким образом, присутствие плазмонных НЧ Au/SiO₂ приводит к увеличению сечения триплет-триплетного поглощения в МВ.

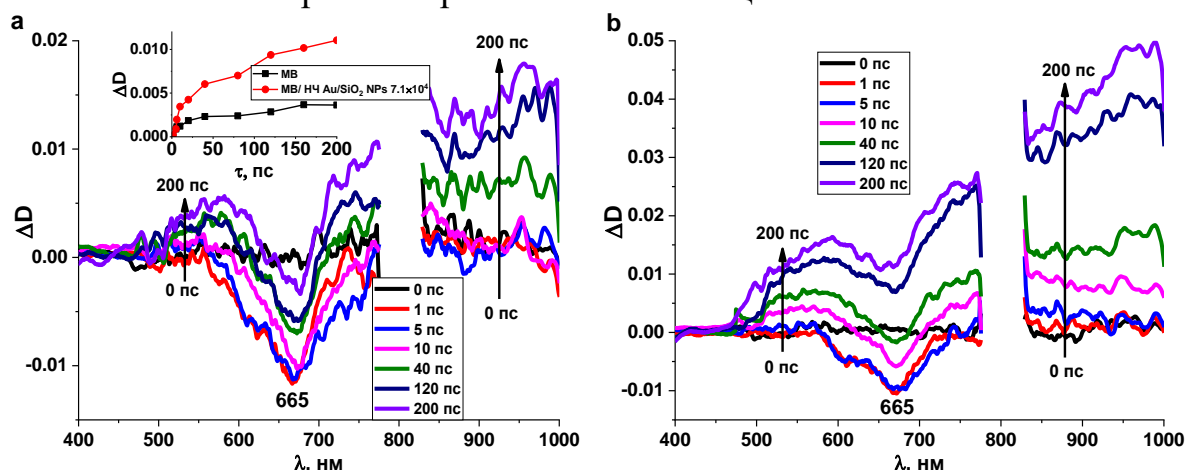


Рисунок 9 – Спектры наведенного поглощения раствора МВ (а) и смеси МВ / НЧ Au/SiO₂ в соотношении [МВ]:[НЧ Au/SiO₂] = 7.1·10⁴ (б). На врезке: динамика на длине волны 532 нм

Установление механизма увеличения нелинейного поглощения ICG в присутствии НСт Au/SiO₂ осуществлялось с использованием данных время-разрешенной люминесцентной спектроскопии. Кривые затухания люминесценции для растворов ICG и ICG / НСт Au/SiO₂ оказались идентичными. Время жизни возбужденного синглетного состояния красителя не изменялось при добавлении в раствор НСт Au/SiO₂ и составляло $\tau_1 = 360$ пс. На основе анализа полученных экспериментальных результатов с учетом литературных данных сделан вывод о том, что изменение эффективности RSA может определяться, как увеличением сечений синглет-синглетных, так и триплет-триплетных переходов.

Впервые наблюдалось изменение знака нелинейной рефракции 10 нс импульсов второй гармоники YAG:Nd³⁺ лазера (532 нм) красителем эти константы также не изменяются. Таким образом, в присутствии НТ Ag. Нелинейный показатель преломления этанольного раствора RB $\gamma_{RB} = -2.00 \cdot 10^{-14}$ см²/Вт менялся в присутствии НТ Ag до значения $\gamma_{RB/HT Ag} = 4.00 \cdot 10^{-13}$ см²/Вт. При этом в спектре люминесценции смеси RB / НТ Ag наблюдается значительное падение интенсивности в полосе мономера, которое не наблюдалось в смесях RB с НЧ Ag, имеющих слабое перекрытие спектров экстинкции света НЧ и люминесценции красителя RB. Наблюдаемые изменения оптических свойств RB в присутствии НТ Ag могут быть обусловлены несколькими процессами: перенос заряда между компонентами смеси и перераспределение заселенности уровней, участвующих в процессах поглощения света и дезактивации электронного возбуждения, на которые может оказывать влияние поле плазмонных НЧ.

В заключении приведены основные результаты диссертации.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

В результате проведенных исследований установлены закономерности нелинейно-оптического отклика в наночастицах золота и серебра разной формы и их смесей с молекулами органических красителей различных классов, определены механизмы наблюдаемых нелинейностей и получены следующие наиболее **значимые результаты:**

1. Просветление коллоидных растворов плазмонных сферических НЧ и наностержней золота, сферических НЧ и треугольных нанопризм серебра под действием 10 нс лазерных импульсов на длине волны 532 нм при интенсивностях излучения выше $17 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ обусловлено лазерно-индуцированным преобразованием их формы и размера. Значение пороговой интенсивности лазерного излучения, при которой происходит лазерно-стимулированная деструкция, зависит от коэффициента поглощения наночастиц на данной длине волны.

2. Уменьшение пропускания в Z-сканах наночастиц золота и серебра сферической и несферической геометрии под действием 10 нс импульсов второй гармоники YAG:Nd³⁺ лазера (532 нм) представляет собой динамическое рассеяние на новообразованных наносферах после лазерно-стимулированной деструкции.

3. Для 10 нс импульсов второй гармоники YAG:Nd³⁺ лазера (532 нм) впервые наблюдалось усиление нелинейного поглощения красителей метиленового голубого и индоцианина зеленого в присутствии золотых наночастиц. Присутствие плазмонных наночастиц золота приводит к увеличению сечения триплет-триплетного поглощения в красителе метиленовом голубом при плазмон-экситонном взаимодействии, что проявляется в тушении флуоресценции и усилении обратного насыщенного поглощения, происходящего при оптических переходах с участием синглетных и триплетных состояний красителя. В красителе индоцианине зеленом присутствие плазмонных наностержней золота приводит к изменению сечений синглет-синглетного и триплет-триплетного поглощения при плазмон-экситонном взаимодействии. Установлены коэффициенты нелинейного поглощения для водного раствора красителя метиленового голубого и этанольного раствора индоцианина зеленого, а также красителей в присутствии наночастиц золота составившие, соответственно, $\beta_{\text{MB}} = 0.90 \cdot 10^{-8} \text{ см} \cdot \text{Вт}^{-1}$, $\beta_{\text{ICG}} = 9.00 \cdot 10^{-10} \text{ см} \cdot \text{Вт}^{-1}$ и $\beta_{\text{MB/Au/SiO}_2} = 2.05 \cdot 10^{-8} \text{ см} \cdot \text{Вт}^{-1}$ и $\beta_{\text{ICG/Au/SiO}_2} = 6.00 \cdot 10^{-9} \text{ см} \cdot \text{Вт}^{-1}$.

4. Взаимодействие молекул красителя розы бенгальской с плазмонными нанопризмами серебра приводит к перераспределению заселенности синглетных и триплетных уровней красителя, в результате которого нелинейная среда меняет знак нелинейного показателя преломления с отрицательного на положительный. Нелинейный показатель преломления этанольного раствора красителя розы бенгальской $\gamma_{\text{RB}} = -2.00 \cdot 10^{-14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{Вт}$ меняется в присутствии серебряных треугольных нанопризм до значения $\gamma_{\text{RB/HT Ag}} = 4.00 \cdot 10^{-13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{Вт}$.

Список цитированной литературы:

1. Amendola, V. [et. al] // J. Phys.: Condens. Matter. – 2017. – V.29, №20. – P. 203002.
2. Zhang, Y. [et. al] // RSC Adv. – 2017. – V.7. – P. 45129.
3. Dhama, R. [et. al] // Nat. Commun. – 2022. – V. 13. – P.3114.
4. Jeon, J.-W. [et. al] // Appl. Sci. – 2018. – V. 8, №1. – P. 112.
5. Martinez Porcel, J.E. [et. al] // J. Photochem. Photobiol. A. – 2022. – V. 431. – P. 114016.
6. Sheik-Bahae, M. [et. al] // IEEE J. Quantum Electron. – 1990. – V. 26. – P. 760-769.
7. Blokhin, A.P. [et al.] // J. Appl. Spectrosc. – 2003. – V. 70. – P. 70-78.
8. Werner, D. [et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2011. – V. 115. – P. 5063–5072.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

- A1 Chevychelova, T.A. Nonlinear optical properties of Ag nanoparticles with and without silicon dioxide shell / T.A. Chevychelova, I.G. Grevtseva, A.I. Zvyagin, [et al.] // Opt. Mater. – 2021. – V. 111. – P.110583.
- A2 Гревцева, И.Г. Спектральные проявления формирования core/shell наночастиц Au/SiO₂ / И.Г. Гревцева, Т.А. Чевычелова, В.Н. Дерепко, [и др.] // Краткие сообщения по физике ФИАН. – 2021. – Т. 48, №3. – P. 29-37.
- A3 Чевычелова, Т.А. Влияние лазерного разрушения на нелинейно-оптические свойства core/shell наностержней Au/SiO₂ / Т.А. Чевычелова, А.И. Звягин, О.В. Овчинников, [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2021. – Т. 129, №. 12. – С. 1583-1588.
- A4 Chevychelova, T.A. Role of photoinduced destruction of gold nanorods in the formation of nonlinear optical response / T.A. Chevychelova, A.I. Zvyagin, A.S. Perepelitsa, [et. al] // Optik. – 2022. – V. 250, №. 2. – P. 168352.
- A5 Ovchinnikov, O.V. Nonlinear absorption enhancement of Methylene Blue in the presence of Au/SiO₂ core/shell nanoparticles / O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, T.A. Chevychelova, [et al.] // Dyes and Pigments. – 2022. – V. 197. – P. 109829.
- A6 Кондратенко, Т.С. Механизмы трансформации люминесценции красителя индоцианина зеленого в присутствии наностержней золота / Т.С. Кондратенко, Т.А. Чевычелова, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, А.С. Перепелица // Оптика и спектроскопия. – 2022. – Т. 130. № 6. – С. 930-936.
- A7 Kondratenko, T.S. Nonlinear Optical Properties of Rose Bengal Dye in the Near Field of Silver Nanoparticles / T.S. Kondratenko, T.A. Chevychelova, O.V. Ovchinnikov, [et al.] // J. Russ. Laser. Res. – 2023. – V. 44. – P. 179–186.
- A8 Chevychelova, T.A. Picosecond Dynamics Features of Electronic Excitations in Gold Nanorods / T.A. Chevychelova, O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov [et. al] // J. Russ. Laser Res. – 2023. –V. 44. – P. 82–91.
- A9 Smirnov, M. Effect of Silica Shell on Electronic Excitations Dynamics in Au/SiO₂ Core/Shell Nanoparticles / M. Smirnov, T. Chevychelova, O. Ovchinnikov, [et al.] // Plasmonics. – 2024. –V. 19. – P. 311-318.

Патент

- A10 Патент на изобретение 2769057 Российская Федерация, МПК С01В 33/143, С01G 7/00, В82В 3/00, В82У 30/00, В82У 40/00. Способ синтеза покрытий из диоксида кремния для коллоидных наночастиц золота различной геометрии / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, И.Г. Гревцева, А.С. Перепелица, Т.С. Кондратенко, Т.А. Чевычелова, В.Н. Дерепко; заявитель и патентообладатель Воронеж. гос. ун-т (ФГБОУ ВО "ВГУ"). – № 2020142262; заявл. 22.12.2020; опубл. 28.03.2022, Бюл. № 10. – 11 с.