

На правах рукописи

Кудрявцев Андрей Владимирович

**НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИКРОКРИСТАЛЛОВ
ГЛИЦИНА И ФЕНИЛАЛАНИНОВ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Воронеж-2015

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики».

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор

Мишина Елена Дмитриевна

Официальные оппоненты:

Коротков Леонид Николаевич, доктор физико-математических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Воронежский государственный технический университет», факультет радиотехники и электроники, кафедра физики твёрдого тела, доцент.

Бессонов Владимир Олегович, кандидат физико-математических наук, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», младший научный сотрудник международного учебно-научного лазерного центра (МЛЦ) МГУ.

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тверской государственный университет».

Защита состоится 21 мая 2015 г. В 15 ч. 10 м. на заседании диссертационного совета Д 212.038.06 в Воронежском государственном университете по адресу: 394006, г. Воронеж, Университетская площадь, 1, ауд. 428.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Воронежского государственного университета и на сайте <http://www.science.vsu.ru>

Автореферат разослан «___» _____ 2015 года

Учёный секретарь
диссертационного совета

Дрождин Сергей Николаевич

ВВЕДЕНИЕ

Диссертационная работа посвящена экспериментальному исследованию методом генерации второй оптической гармоники (ГВГ) нелинейно-оптических характеристик органических кристаллов на основе глицина и фенилаланинов. Выбор материалов для исследования обусловлен перспективами их применения в биосовместимых экологически чистых микро- и наноустройствах, в первую очередь - нелинейно-оптических преобразователях.

Актуальность

Пептидные наноструктуры и, в частности, пептидные нанотрубки (ПНТ), представляющие собой один из объектов исследования данной работы, являются перспективным биосовместимым материалом. В них обнаружены сильные нелинейно-оптический и пьезоэлектрический эффекты. Другим объектом исследования данной работы являются микрокристаллы γ - и β -глицина. β -глицин считается перспективным нелинейно-оптическим материалом. Он обладает большим количеством полезных оптических свойств: высоким значением коэффициента нелинейно-оптической восприимчивости, сильным двулучепреломлением, широким окном прозрачности, высоким порогом разрушения, и т.д. При этом β -глицин допускает возможность химической модификации с помощью молекулярной инженерии. Кроме того, в глицине было обнаружено сегнетоэлектричество при комнатной температуре, обнаружен значительный пьезоэффект.

Исследование нелинейно-оптических свойств подобных функциональных материалов и, в частности, определение эффективных нелинейных восприимчивостей и вычисление компонент тензоров нелинейной восприимчивости, актуально как с прикладной, так и с фундаментальной точек зрения. Кроме того, тензоры оптической нелинейной восприимчивости и пьезоэффекта являются тензорами третьего ранга и имеют одинаковый вид, который зависит от типа кристаллической структуры материала. Таким образом, определение вида тензора квадратичной нелинейной восприимчивости несёт информацию и о пьезоэлектрических свойствах данных структур.

Метод генерации второй оптической гармоники с использованием фемтосекундного лазерного излучения является бесконтактным неразрушающим методом исследования функциональных материалов, в том числе органических. Данный метод чувствителен к симметричным особенностям структуры вещества, в результате чего он является более информативным по сравнению с линейно-оптическими методами исследования и позволяет получать информацию не только о величине нелинейно-оптических эффектов в веществе, но и о структурных особенностях данного вещества. Таким образом, исследование функциональных биоорганических материалов методом генерации второй оптической гармоники является актуальной задачей с фундаментальной и прикладной точек зрения.

На данный момент одним из наиболее освоенных направлений применения дифенилаланиновых пептидных наноструктур является использование их в различных электрохимических устройствах, в частности, в биосенсорах и суперконденсаторах – перспективных устройствах накопления энергии. Они могут работать при высокой скорости процессов заряда/разрядки в течение почти неограниченного количества циклов. Это связано с тем, что фарадеевские окислительно-восстановительные реакции на их электродах пренебрежимо малы. Принцип работы суперконденсаторов основан на образовании двойного электростатического слоя между электролитом и электродом. В результате расстояние между электродами определяется толщиной слоя Гельмгольца. Кроме того, дифенилаланиновые нанотрубки или наноточки существенно увеличивают эффективную площадь электродов, а, следовательно, и их ёмкость. На данный момент создан прототип зарядного устройства на основе дифенилаланиновых наноточек, обладающий малым временем зарядки и высокой продолжительностью работы.

Актуальной задачей является также изучение пептидных микро- и наноструктур различных типов и поиск структур, обладающих наиболее подходящими характеристиками с точки зрения их возможного прикладного применения. Помимо дифенилаланиновых нанотрубок в данной работе исследуются также нелинейно-оптические характеристики наноструктур на основе пептида трифенилаланина, для которых были вычислены компоненты тензора нелинейной восприимчивости.

Цель работы

Целью настоящей работы является изучение нелинейно-оптических характеристик органических микрокристаллов глицина и самоорганизованных пептидных наноструктур на основе фенилаланинов и выявление структурных особенностей экспериментальных образцов на основе полученных характеристик.

Для достижения поставленной цели в работе сформулированы соответствующие **задачи** исследования:

1. Определить величины эффективных восприимчивостей микрокристаллов β -глицина и отдельных компонент тензоров эффективных нелинейных восприимчивостей исследуемых микро- и наноструктур.
2. Определить тип кристаллической структуры пептидных нанолент на основе трифенилаланина.
3. Методом силовой микроскопии пьезоотклика исследовать пьезоэлектрический эффект в пептидных нанолентах на основе трифенилаланина и оценить величину эффективного пьезоэлектрического коэффициента в данных структурах.
4. Определить механизм появления двухфотонной и однофотонной люминесценции в нанотрубках на основе дифенилаланина в процессе термического отжига.

Научная новизна

1. Впервые исследованы нелинейно-оптические характеристики микрокристаллов β -глицина, определена величина эффективной нелинейной восприимчивости данного материала; вычислены значения компонент тензоров нелинейной восприимчивости микрокристаллов глицина и пептидных наноструктур на основе трифенилаланинов.
2. Определён тип кристаллической структуры пептидных нанолент на основе трифенилаланина.
3. Выявлен и исследован пьезоэффект в пептидных нанолентах на основе трифенилаланина, оценена величина эффективного пьезоэлектрического коэффициента.
4. Объяснён механизм появления однофотонной и двухфотонной люминесценции в нанотрубках на основе дифенилаланина в результате термоиндуцированного фазового перехода.

Практическая значимость

Порядок величины вычисленных значений нелинейных восприимчивостей пептидных нанотрубок на основе дифенилаланина, и микрокристаллов глицина позволяет использовать данные структуры в качестве нелинейно-оптических элементов устройств микро- и наноэлектроники.

Понимание природы возникновения люминесценции в ПНТ на основе дифенилаланина открывает перспективы для разработки физиологически совместимых источников видимого излучения.

Методы исследования

Образцы самоорганизованных пептидных микро- и наноструктур были изготовлены методом осаждения из раствора на кремниевую подложку. Структуры на основе

дифенилаланина были изготовлены в МГТУ МИРЭА, структуры на основе трифенилаланина были изготовлены в университете г. Тель-Авив, Израиль.

Микрокристаллы глицина были изготовлены методом осаждения из раствора на подложку (111)Pt/SiO₂/Si (Centre for Research in Ceramics and Composite Materials of University of Aveiro, Portugal).

Исследование нелинейно-оптических характеристик экспериментальных образцов проводилось методом генерации второй оптической гармоники (ГВГ). Для экспериментов по нелинейно-оптическому картированию использовались автоматический двухфотонный сканирующий микроскоп, исследования двухфотонной и однофотонной люминесценции проводились с использованием сканирующего ближнепольного оптического микроскопа с функцией сканирующей атомно-силовой и конфокальной микроскопии Witek. Для получения поляризационных зависимостей интенсивности второй оптической гармоники использовался автоматический двухфотонный сканирующий микроскоп. При проведении нелинейно-оптических исследований использовалось излучение фемтосекундного лазера с длительностью импульса 100 фс, длиной волны 800 нм и средней мощностью от 5 до 150 мВт. Для получения линейных оптических изображений образцов использовался оптический конфокальный микроскоп, а также камера с увеличивающим объективом. Экспериментальное исследование пьезоэлектрических свойств пептидных нанолент на основе трифенилаланина было проведено в ЦКП «Материаловедение и металлургия» на базе НИТУ «МИСиС».

Отжиг образцов дифенилаланиновых нанотрубок осуществлялся двумя способами: образцы первой серии отжигались в печи в воздухе, а также в потоке азота или аргона. Образцы второй серии отжигались в запаянных ампулах с воздухом, кислородом или аргоном. Во всех случаях отжиг проводился в течение часа при температуре 150° С. Измерение спектров двухфотонной и однофотонной люминесценции образцов проводилось с использованием спектрометра Avantes.

Обработка экспериментальных результатов, а также аппроксимация поляризационных зависимостей интенсивности второй оптической гармоники проводилась с использованием программы Origin 8.1. Моделирование поляризационных зависимостей интенсивности второй оптической гармоники проводилось с помощью системы компьютерной алгебры WolframMathematica 9.0.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Величины компонент тензора нелинейной оптической восприимчивости пептидных нанотрубок на основе дифенилаланина равны $\chi_{113} = -14 \pm 1$ пм/В, $\chi_{123} = 57 \pm 3$ пм/В, $\chi_{311} = -59 \pm 3$ пм/В, $\chi_{333} = 84 \pm 5$ пм/В.
2. Пептидные наноленты на основе трифенилаланина с наибольшей вероятностью обладают моноклинной структурой с точечной группой C_2 , а поверхность роста ленты трифенилаланина на кремниевой подложке представляет собой срезы (010).
3. Величины компонент тензора квадратичной нелинейной восприимчивости пептидных нанолент на основе трифенилаланина равны $\chi_{123} = (40 \pm 2) * 10^{-2}$ пм/В, $\chi_{213} = -(65.5 \pm 0.9) * 10^{-2}$ пм/В, $\chi_{312} = -(32.6 \pm 1.3) * 10^{-2}$ пм/В, $\chi_{211} = (1.8 \pm 0.8) * 10^{-2}$ пм/В, $\chi_{112} = (11.8 \pm 1.2) * 10^{-2}$ пм/В, $\chi_{222} = (38 \pm 3) * 10^{-2}$ пм/В, $\chi_{233} = (26 \pm 2) * 10^{-2}$ пм/В, $\chi_{323} = (26 \pm 3) * 10^{-2}$ пм/В.
4. Величина эффективной нелинейной восприимчивости микрокристаллов β -глицина составляет 1.0 ± 0.1 пм/В.
Величины компонент тензора нелинейной восприимчивости микрокристаллов β -глицина равны $\chi_{123} = 0.34 \pm 0.04$ пм/В, $\chi_{213} = -32 \pm 1$ пм/В, $\chi_{312} = -46 \pm 1$ пм/В, $\chi_{211} = 0.31 \pm 0.01$ пм/В, $\chi_{112} = 1.74 \pm 0.03$ пм/В, $\chi_{222} = -0.26 \pm 0.03$ пм/В, $\chi_{233} = 10.3 \pm 0.3$ пм/В, $\chi_{323} = 5.7 \pm 0.3$ пм/В.

5. Пептидные наноленты на основе трифенилаланина обладают пьезоэлектрическими свойствами. Оценочная величина эффективного пьезокоэффициента данных структур составляет 2-5 пм/В.
6. С наибольшей вероятностью механизм появления однофотонной (ОФЛ) и двухфотонной (ДФЛ) люминесценции в пептидных нанотрубках на основе дифенилаланина в процессе отжига связан с интеркаляцией молекул азота во внутренние гидрофильные каналы нанотрубок, а также в дефекты структуры, образовавшиеся в процессе отжига.

Личный вклад автора

В диссертации представлены результаты, в получении и интерпретации которых автору принадлежит определяющая роль. Вклад диссертанта состоит в создании экспериментальных установок, проведении экспериментов по изучению нелинейно-оптических свойств экспериментальных образцов, обработке и анализе экспериментальных результатов, их интерпретации и обсуждении. Постановка задач исследований осуществлялась научным руководителем.

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

Апробация результатов

Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на 7th International Conference on Materials Science and Engineering MSCMP-2014 (Chisinau, Moldova, 2014), 1st SPIE Student Chapter Symposium (Tel-Aviv, Israel, 2013), Progress In Electromagnetics Research Symposium (Москва, 2012), XI Международной научно-технической конференции INTERMATIC-2014 (Москва, 2014), 62-й научно-технической конференции МГТУ МИРЭА (Москва, 2013), 63-й научно-технической конференции МГТУ МИРЭА (Москва, 2014)

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка использованных источников, включающего 147 наименований. Объём диссертации насчитывает 149 страниц машинописного текста, включая 46 рисунков.

Содержание работы

Во введении дана общая характеристика диссертационной работы, даётся обоснование актуальности темы диссертации, формулируются цель работы и основные положения, выносимые на защиту. Даётся обоснование новизны и практической значимости полученных результатов, приведены структура и краткое содержание диссертации.

Первая глава является обзорной и посвящена физическим свойствам самоорганизованных наноструктур на основе фенилаланинов и, в частности, дифенилаланина, а также микрокристаллов на основе глицина, в особенности микрокристаллов на основе β -глицина – одного из полиморфов глицина. Особое внимание уделено описанию оптических и пьезоэлектрических свойств исследуемых структур, а также перспективам их применения в нанотехнологии и биомедицине.

Раздел 1.1 посвящён описанию преимуществ пьезоэлектрических материалов в различных областях микро- и нанoeлектроники и описанию преимуществ органических пьезоэлектрических материалов по сравнению с неорганическими. Приводятся данные об известных на данный момент органических веществах, обладающих пьезоэлектрическими свойствами. В разделе 1.2 описывается процесс молекулярной самосборки, приводящий к созданию высокоупорядоченных органических микро- и наноструктур, в первую очередь

– пептидных. Приводятся описания различных типов пептидных наноструктур, приводятся примеры их применения в бионанотехнологии.

В разделе 1.3 описаны особенности самоорганизованных наноструктур на основе пептида дифенилаланина, в первую очередь – пептидных нанотрубок (FF-ПНТ). Проводится обзор литературы, посвящённой применению FF-ПНТ в нанотехнологии и биомедицине. В разделе 1.4 описаны оптические свойства дифенилаланиновых пептидных микро- и наноструктур. Данные свойства определяются наличием в этих структурах квантово-размерных эффектов. Наличие данных эффектов является одной из главных особенностей подобных структур, определяющей уникальность их физических свойств. Приводятся данные об исследованиях люминесценции, оптического поглощения и генерации второй оптической гармоники (ГВГ) в нанотрубках, наносферах и гидрогелях на основе дифенилаланина и его производных.

В разделе 1.5 описывается термоиндуцированный фазовый переход в FF-ПНТ, описано изменение оптических свойств пептидных нанотрубок в процессе перехода.

В разделе 1.6 приводятся данные экспериментальных исследований пьезоэлектрических свойств дифенилаланиновых пептидных нанотрубок, проводившихся методом атомно-силовой микроскопии в пьезоде. В разделе 1.7 описаны другие свойства пептидных нанотрубок на основе дифенилаланина и возможные применения FF-ПНТ, связанные с данными свойствами.

В разделе 1.8 описаны микрокристаллы на основе глицина. Основное внимание уделяется микрокристаллам на основе β -глицина – одной из полиморфных форм глицина. Описываются основные физические свойства, преимущества и перспективы применения микрокристаллов глицина. Описан процесс роста микрокристаллов из раствора на подложке (111)Pt/SiO/Si. Подробно описаны результаты экспериментальных исследований сегнетоэлектрических и пьезоэлектрических свойств микрокристаллов β -глицина, проводившихся методом атомно-силовой микроскопии в пьезоде.

Вторая глава посвящена описанию экспериментальных методик, использованных при выполнении работы для исследования нелинейно-оптических свойств исследуемых образцов, а также для исследования пьезоэлектрических свойств пептидных нанолент на основе трифенилаланина.

Раздел 2.1 посвящён теоретическому описанию методики исследования нелинейно-оптических свойств функциональных материалов методом генерации второй оптической гармоники (ГВГ).

Для вычисления поля ВГ использовалось выражение

$$E_i(2\omega) = \chi_{ijk}^{(2)} f_i^{2\omega} f_j^\omega f_k^\omega E_j(\omega) E_k(\omega) \quad (1)$$

Здесь f^ω и $f^{2\omega}$ – френелевские факторы на частоте накачки и второй гармоники, соответственно.

Для оценки величины эффективной нелинейной восприимчивости использовалось общее соотношение

$$\left(\chi^{(2)}\right)^2 = \left(\chi_{ref}^{(2)}\right)^2 \left(\frac{I^{2\omega}}{I_{ref}^{2\omega}}\right) \left(\frac{I_{ref}^\omega T_{ref}^\omega}{I^\omega T^\omega}\right)^2 \left(\frac{A}{A_{ref}}\right) \left(\frac{n^\omega}{n_{ref}^\omega}\right)^2 \left(\frac{n^{2\omega}}{n_{ref}^{2\omega}}\right) \left(\frac{l_{coh,ref}}{l_{coh}}\right)^2 \frac{e^{-\alpha_{ref}^{2\omega} l_{coh,ref}}}{e^{-\alpha^{2\omega} l_{coh}}} \quad (2)$$

Здесь величины с индексом *ref* относятся к материалу, используемому в качестве эталонного. Символы без индекса относятся к исследуемому материалу. Нелинейно-оптическая восприимчивость эталонного материала известна и равна $\chi_{ref}^{(2)}$. В данной работе в качестве эталонного материала был выбран кварц. Величина его нелинейной восприимчивости известна и составляет около 0.8 пм/В. $I^{2\omega}$, $I_{ref}^{2\omega}$ – экспериментально измеренные интенсивности сигнала ВГ для обоих материалов; I^ω , I_{ref}^ω – интенсивности излучения накачки; T^ω , T_{ref}^ω – коэффициенты пропускания на частоте накачки; $\alpha^{2\omega}$, $\alpha_{ref}^{2\omega}$ – коэффициенты поглощения на частоте ВГ; A , A_{ref} – площади облучения; n^ω и n_{ref}^ω –

коэффициенты преломления на частоте накачки; $n^{2\omega}$ и $n_{ref}^{2\omega}$ – коэффициенты преломления на частоте ВГ; l_{coh} , $l_{coh,ref}$ – когерентные длины.

Данное соотношение использовалось в работе для оценки величины нелинейной восприимчивости микрокристаллов β -глицина. Эксперименты для глицина и для кварца проводились в равных условиях, поэтому можно считать, что $I^\omega = I_{ref}^\omega$, $A = A_{ref}$. Микрокристаллы глицина при расчёте считались прозрачными, т.е. $T^\omega = T_{ref}^\omega = 1$, $\alpha^{2\omega} = \alpha_{ref}^{2\omega} = 0$.

Величина когерентной длины определяется из соотношения $l_{coh} = \frac{\lambda}{4(n^\omega \pm n^{2\omega})}$. Знак «-» здесь относится к геометрии «на просвет», а знак «+» - к геометрии «на отражение».

В данной работе измерялись поляризационные зависимости интенсивности сигнала ВГ. Падающая световая волна была линейно поляризованной, при этом плоскость её поляризации вращалась при фиксированном положении образца (поляризационная зависимость отклика ВГ).

В случае произвольного вида тензора χ_{ijk} выражение для интенсивности сигнала ВГ в лабораторной системе координат можно привести к виду

$$I_{2\omega}(\psi) = \{a_0 + \sum_{n=1}^4 (a_n \cos(n\psi) + b_n \sin(n\psi))\}^2 E_0^4(\omega). \quad (3)$$

Здесь $E_0(\omega)$ – амплитуда волны накачки, ψ – угол поворота плоскости поляризации падающего излучения, a_n и b_n представляют собой линейные комбинации компонент тензора нелинейной восприимчивости χ_{ijk} , умноженных на френелевские факторы. Для заданной геометрии эксперимента и заданного вида тензора нелинейной восприимчивости χ_{ijk} единственными неизвестными величинами в выражении (3) останутся компоненты тензора χ_{ijk} . При наличии экспериментальной зависимости $I_{2\omega}(\psi)$, зная вид выражения (3) и задавая компоненты тензора χ_{ijk} в качестве параметров, можно получить численными методами значения компонент тензора. Таким образом, описанный метод можно использовать для количественного анализа нелинейно-оптических свойств вещества.

Раздел 2.2 посвящён описанию использованных в процессе выполнения работы экспериментальных установок.

Третья глава посвящена исследованию нелинейно-оптических свойств пептидных наноструктур на основе ди- и трифенилаланина.

Раздел 3.1 посвящён описанию методики изготовления исследуемых образцов. В работе исследовались образцы пептидных нанотрубок на основе дифенилаланина, а также образцы пептидных нанолент (ПНЛ) и пептидных наносфер (ПНС) на основе трифенилаланина. Образцы были изготовлены методом самоорганизации из раствора.

Разделы 3.2-3.3 посвящены измерению нелинейных восприимчивостей пептидных наноструктур на основе ди- и трифенилаланина. Для каждого из образцов проводилось нелинейно-оптическое картирование и снималось линейное изображение одного и того же участка образца. Длина волны лазерного излучения составляла 800 нм, мощность на образце – 35 мВт. Для каждого из образцов форма и положение структур на нелинейных и линейных изображениях полностью соответствовали друг другу (рисунок 1). Такое соответствие подтверждает нецентросимметричную структуру исследуемых образцов. Тем не менее, на линейных изображениях FF-ПНТ и FFF-ПНЛ выглядят намного более однородными. Это связано как с неоднородностью структуры исследуемых материалов, так и с анизотропией сигнала ВГ, из-за которой интенсивность ВГ зависит от ориентации структур на подложке.

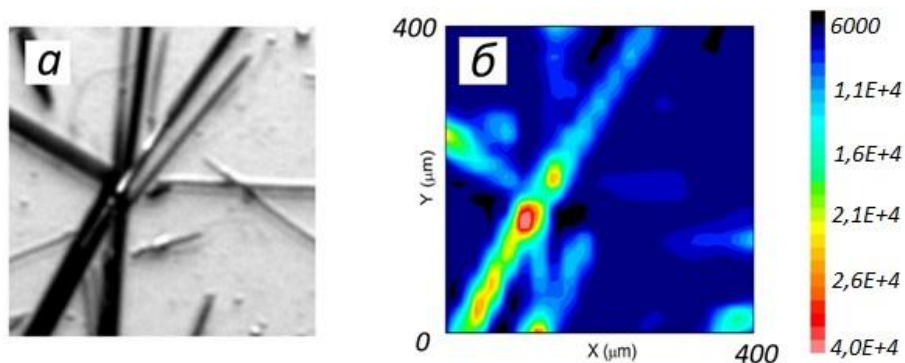


Рисунок 1 - Изображения участка образца FF ПНТ: а) линейное изображение, б) изображение на длине волны ВГ. Длина волны падающего излучения составляла 800 нм, мощность в плоскости образца – 35 мВт. Шаг сканирования – 10 мкм. Размеры изображённого участка образца – 400x400 мкм². Шкала яркости справа – интенсивность ВГ в относительных единицах.

Для вычисления нелинейно-оптических характеристик FF-ПНТ и FFF-ПНЛ в точке образца с наиболее интенсивным сигналом ВГ были измерены поляризационные зависимости сигнала второй гармоники.

Тип кристаллической структуры FF-ПНТ принадлежит к гексагональной точечной группе 6. В соответствии с методикой, описанной в главе 2, были вычислены значения отдельных компонент тензора нелинейной восприимчивости данного типа структур. Данные значения составляют:

$$\begin{aligned} \chi_{113} = \chi_{223} &= -14 \pm 1 \text{ пм/В}, & \chi_{311} = \chi_{322} &= -59 \pm 3 \text{ пм/В}, \\ \chi_{123} = \chi_{213} &= 57 \pm 3 \text{ пм/В}, & \chi_{333} &= 84 \pm 5 \text{ пм/В}. \end{aligned}$$

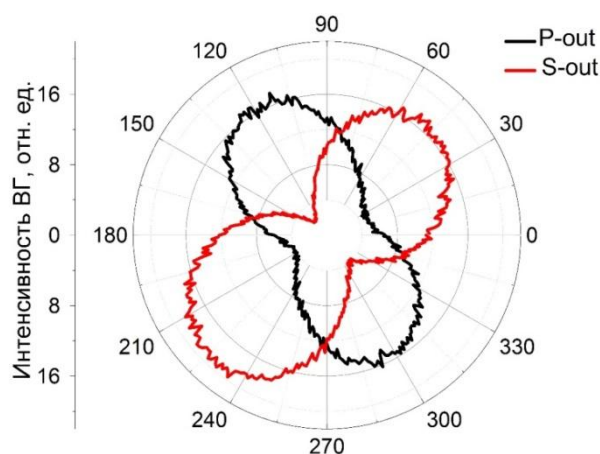


Рисунок 2 - поляризационные зависимости интенсивности ВГ для поляризационных конфигураций p-out и s-out соответственно от горизонтально ориентированной трубки.

Кристаллическая структура FFF-ПНЛ точно не определена. Согласно результатам рентгеновского дифракционного анализа [1], их структура может быть либо моноклинной с точечной группой C_2 , либо орторомбической с точечной группой D_2 . Обе кристаллические структуры являются нецентросимметричными. На основе анализа особенностей поляризационных зависимостей в данных структурах (рисунок 3) было установлено, что трифенилаланиновые наноленты с наибольшей вероятностью обладают моноклинной структурой с точечной группой C_2 , а поверхность экспериментальных образцов представляет собой срез (010).

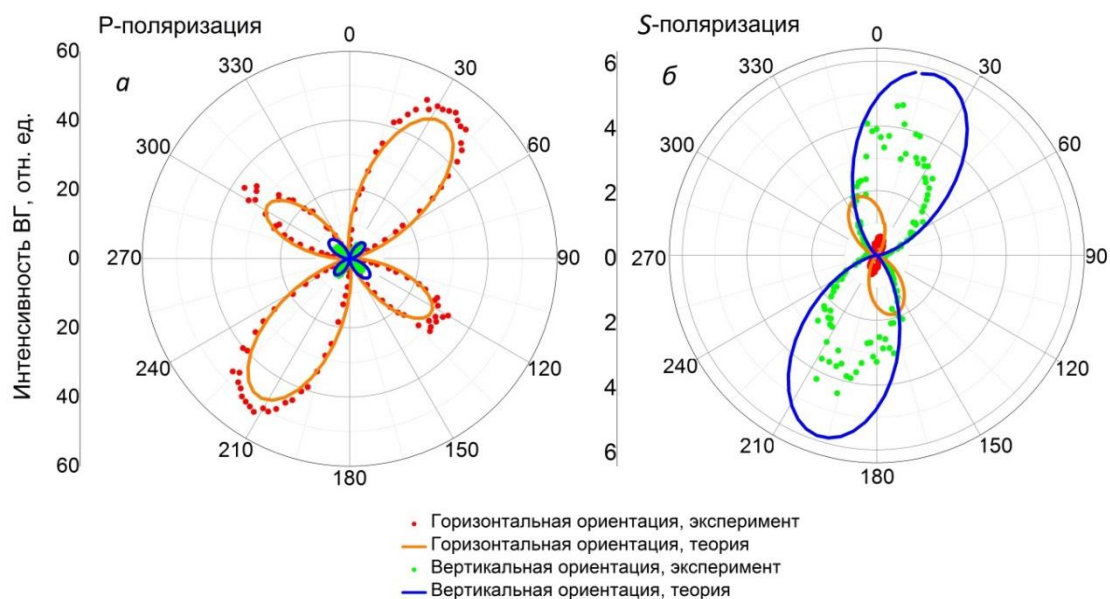


Рисунок 3 - поляризационные зависимости интенсивности второй гармоники (в относительных единицах) в FFF-ПНЛ. Зависимости получены для вертикальной и горизонтальной ориентации наноленты и были измерены для р- и s- ориентаций поляризации выходного излучения. Представлены также расчётные зависимости интенсивности ВГ.

Исходя из данного предположения, в соответствии с методикой, описанной в Главе 2, были вычислены величины компонент тензора нелинейной восприимчивости для FFF-ПНЛ. Данные величины составляют

$$\begin{aligned}
 \chi_{123} &= (40 \pm 2) \cdot 10^{-2} \text{ пм/В}, & \chi_{112} &= (11.8 \pm 1.2) \cdot 10^{-2} \text{ пм/В}, \\
 \chi_{213} &= -(65.5 \pm 0.9) \cdot 10^{-2} \text{ пм/В}, & \chi_{222} &= (38 \pm 3) \cdot 10^{-2} \text{ пм/В}, \\
 \chi_{312} &= -(32.6 \pm 1.3) \cdot 10^{-2} \text{ пм/В}, & \chi_{233} &= (26 \pm 2) \cdot 10^{-2} \text{ пм/В}, \\
 \chi_{211} &= (1.8 \pm 0.8) \cdot 10^{-2} \text{ пм/В}, & \chi_{332} &= (26 \pm 3) \cdot 10^{-2} \text{ пм/В}.
 \end{aligned}$$

Несоответствие между расчётными и экспериментальными зависимостями s-поляризованного сигнала ВГ может быть связано с частичным несовпадением точки падения луча на образец при горизонтальной и вертикальной ориентациях наноленты из-за погрешности вращательной платформы. Данное несоответствие находит отражение в больших относительных погрешностях величин некоторых компонент.

В разделе 3.4 описано исследование термоиндуцированного фазового перехода методом микроскопии ВГ. Нагрев трубок проводился при помощи того же лазера, которым осуществлялось нелинейно-оптическое зондирование. Для нагрева мощность излучения повышалась (среднее значение составляло от 40 до 135 мВт) и проводилось локальное облучение образца в течение 10 минут. После этого для каждого значения мощности нагрева выполнялись поляризационные измерения при средней мощности лазерного излучения 35 мВт.

В результате совместной подгонки кривых для различных мощностей нагрева было установлено, что все компоненты тензора нелинейной восприимчивости уменьшаются с увеличением мощности нагрева, но неодинаково, следствием чего является поворот поляризационных «восьмёрок». Как следует при этом из работ, в которых изучался фазовый переход в FF-ПНТ, после фазового перехода интенсивность второй гармоники практически равна нулю. Уменьшение интенсивности второй гармоники не до нулевых значений при максимальном нагреве в лазерном луче может быть связано с неоднородностью гауссова пятна.

В разделе 3.5 описывается исследование пьезоэлектрических свойств FFF-ПНЛ методом атомно-силовой микроскопии в пьезоде. Для одного и того же участка образца были получены топографическое изображение, а также изображения как латерального (сдвигового), так и внеплоскостного пьезоотклика (рисунок 5) Результаты свидетельствует о наличии в исследуемых образцах как латерального, так и вертикального пьезоотклика. Величина сдвигового пьезоотклика заметно превосходит величину вертикального. На основе этого можно сделать предположение о том, что в FFF-ПНЛ наиболее сильной является поляризация, направленная вдоль оси ленты.

Оценочная величина сдвигового пьезоэлектрического коэффициента, согласно результатам, составляет 2-5 пм/В. Данное значение на порядок ниже величины аналогичного коэффициента в FF-ПНТ (~35 пм/В).

Четвёртая глава посвящена исследованию нелинейно-оптических свойств микрокристаллов β - и γ -глицина.

Раздел 4.1 посвящён описанию методики изготовления образцов микрокристаллов β - и γ -глицина. Образцы были изготовлены методом осаждения из водного раствора на подложку (111)Pt/SiO/Si (рисунок 4)

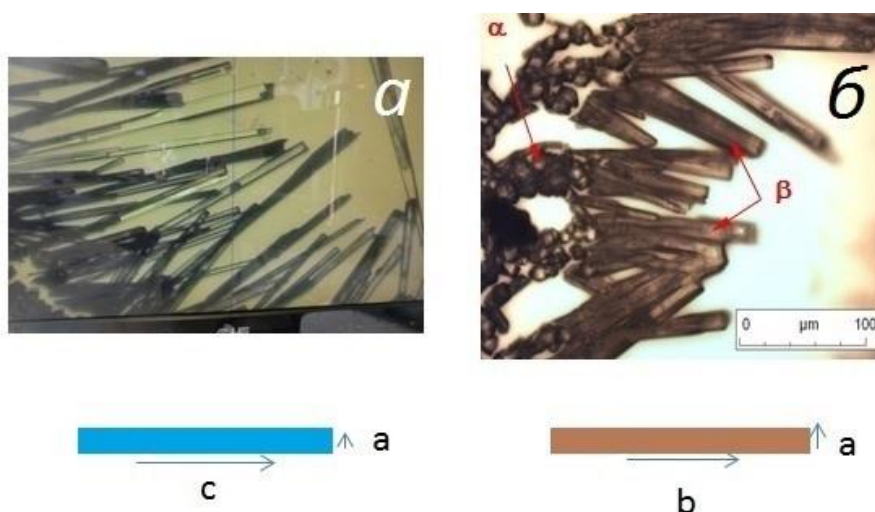


Рисунок 4 - Линейные изображения исследуемых микрокристаллов а) γ -глицина и б) β -глицина. На изображениях указаны точечные группы соответствующих полиморфов глицина и направления кристаллографических осей относительно кристаллов.

Раздел 4.2 посвящен экспериментальному исследованию нелинейно-оптических свойств микрокристаллов β - и γ -глицина.

Как и в случае пептидных наноструктур, проводилось нелинейно-оптическое картирование образцов и измерение поляризационных зависимостей (рисунок 5) в наиболее яркой в сигнале ВГ точки образца. Поляризационные зависимости ВГ измерялись для вертикальной и горизонтальной ориентаций вытянутого микрокристалла.

На основе полученных результатов в соответствии с формулой (2) была вычислена эффективная нелинейная восприимчивость β -глицина. В качестве эталонного материала с известной нелинейной восприимчивостью использовался кварц, вырезанный в кристаллической плоскости (001) (z-cut). В качестве значений интенсивностей сигнала ВГ от глицина и кварца использовались максимальные сигналы ВГ на поляризационных зависимостях сигнала ВГ от данных материалов. Величина эффективной нелинейной восприимчивости β -глицина составила 1.0 ± 0.1 пм/В.

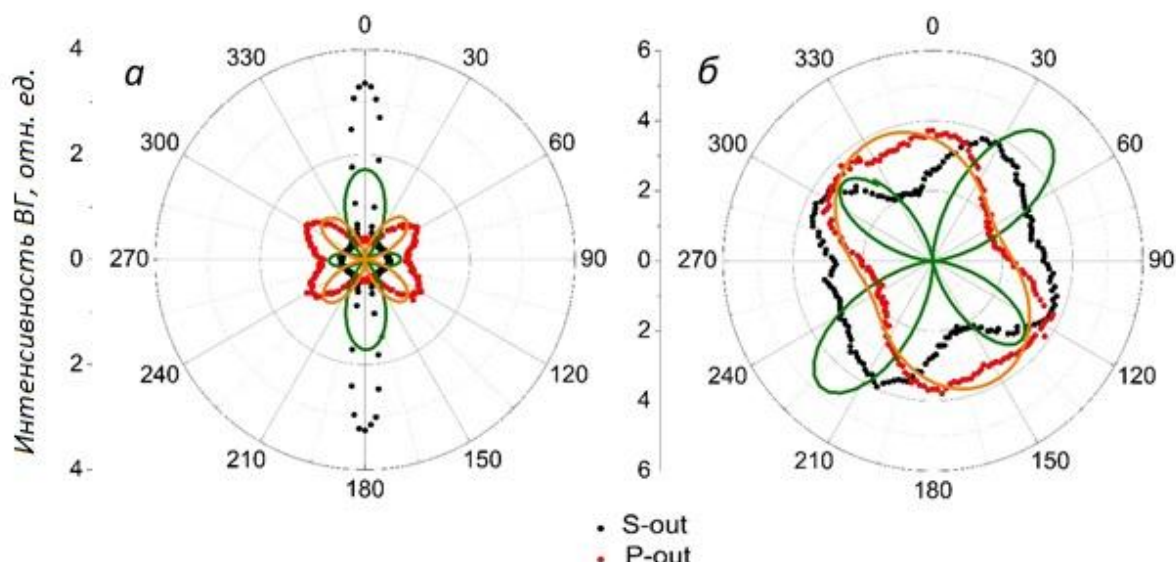


Рисунок 5 - а),б) - поляризационные зависимости сигнала второй оптической гармоники для вертикальной и горизонтальной ориентаций микрокристалла β -глицина соответственно. Точки – экспериментальные данные, линии – аппроксимация. Длина волны падающего излучения составляла 800 нм, мощность в плоскости образца – 28 мВт.

В соответствии с методикой, изложенной в главе 2, на основе анализа поляризационных зависимостей интенсивности ВГ были вычислены значения компонент тензора нелинейной восприимчивости β -глицина.

Данные значения составили

$$\begin{aligned} \chi_1 = \chi_{123} = \chi_{132} &= 0.34 \pm 0.04 \text{ пм/В}; & \chi_5 = \chi_{112} = \chi_{121} &= 1.74 \pm 0.03 \text{ пм/В}; \\ \chi_2 = \chi_{213} = \chi_{231} &= -32 \pm 1 \text{ пм/В}; & \chi_6 = \chi_{222} &= -0.26 \pm 0.03 \text{ пм/В}; \\ \chi_3 = \chi_{312} = \chi_{321} &= -46 \pm 1 \text{ пм/В}; & \chi_7 = \chi_{233} &= 10.3 \pm 0.3 \text{ пм/В}; \\ \chi_4 = \chi_{211} &= 0.31 \pm 0.01 \text{ пм/В}; & & \end{aligned}$$

Отличительной особенностью экспериментальных поляризационных кривых является наличие большого неполяризованного фона, в то время как в расчётных зависимостях при некоторых значениях угла поворота плоскости поляризации интенсивность достигает нулевого значения.

Ненулевой фон может быть связан с наличием в кристаллах существенной доли некогерентных рассеивателей (например, доменов с размерами порядка длины волны [2]).

Пятая глава посвящена исследованию природы ОФЛ и ДФЛ, возникающей в FF-ПНТ в процессе фазового перехода.

Для исследования данного явления одна из серий образцов FF-ПНТ отжигалась в печи при температуре 150° С в течение часа в воздухе, а также в потоках азота и аргона

Спектры ВГ неотожжённых трубок, как и ожидалось, для каждого из образцов представляют собой узкий интенсивный пик на длине волны ВГ (400 нм), ДФЛ отсутствует. Спектры излучения отожжённых трубок представляют собой низкоинтенсивные широкие пики ДФЛ, сигнал ВГ на всех спектрах полностью отсутствует. Описанные спектры излучения отожжённых и неотожжённых трубок измерялись в отдельных точках образцов, являвшихся наиболее яркими на нелинейно-оптических изображениях. Эти результаты подтверждают результаты, полученные в работе [3]. Исчезновение ВГ связано с изменением кристаллической структуры трубок с нецентросимметричной на центросимметричную в результате циклизации дифенилаланина.

Для сравнения интенсивности ДФЛ после отжига в различных газах были измерены зависимости интенсивности ДФЛ вдоль трубок. Полученные зависимости интенсивности

ДФЛ от координаты участка трубки были нормированы на квадраты диаметров соответствующих трубок, так как выбранные для измерения трубки имели различные размеры. Данные результаты представлены на рисунке 6.

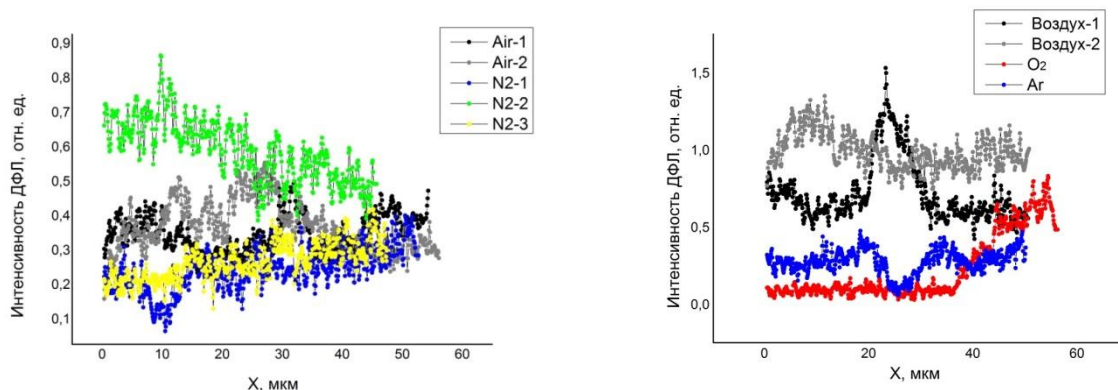


Рисунок 6 - Зависимости интенсивности ДФЛ от координаты X вдоль оси дифенилаланиновых трубок, отожжённых в потоке в воздухе (чёрная и серая кривые) и азоте (синяя, жёлтая и зелёная кривые).

Рисунок 7 - Зависимости интенсивности ДФЛ от координаты X вдоль оси дифенилаланиновых трубок, отожжённых в ампулах в воздухе (чёрная и серая кривые), кислороде (красная кривая) и аргоне (синяя кривая).

В обоих случаях интенсивности нормированы на квадраты толщин трубок. Длина волны накачки составляла 800 нм, мощность – 100 мВт.

Заметно выделяется кривая для одной из трубок, отожжённых в азоте (зелёная кривая), которая лежит выше остальных кривых. Интенсивности ДФЛ от остальных четырёх трубок примерно совпадают друг с другом. Совпадение между собой значений интенсивности ДФЛ для случаев отжига в воздухе и азоте не противоречит предположению о том, что определяющее влияние на возникновение ДФЛ в FF-ПНТ оказывает именно азот, то так как содержание азота в воздухе составляет до 70% по объёму.

Отжиг в потоке газа обладает недостатками из-за отсутствия герметичности печи, в которой проводился отжиг, а также из-за того, что поток воздуха, проходящий в непосредственной близости от поверхности образца, может приводить к охлаждению последнего. В связи с этим был проведён отжиг ещё одной серии образцов в откачанных ампулах с различными газами: воздухом, кислородом и аргонном. Отжиг этой серии образцов также проводился в течение часа при температуре 150°C. Для данной серии образцов были проведены те же измерения, что и для образцов первой серии, а также измерены спектры ОФЛ.

Результаты нелинейно-оптической микроскопии и спектроскопии ВГ и ДФЛ также подтвердили появление ДФЛ и исчезновение ВГ в результате отжига.

Зависимости интенсивности ДФЛ от координаты вдоль оси трубки представлены на рисунке 7. Наиболее интенсивной является ДФЛ от образцов, отожжённых в воздухе (чёрная и серая кривые). Поскольку кислород и аргон входят в состав воздуха, но не оказывают существенного влияния на интенсивность ДФЛ, то на основе приведённых зависимостей можно делать вывод о том, что на природу ДФЛ в FF-ПНТ существенное влияние оказывает газ, входящий в состав воздуха, но не использованный в данном конкретном эксперименте, а именно азот. Данный вывод совпадает с выводом, сделанным на основе результатов по отжигу FF-ПНТ в потоке газа.

На рисунке 8 представлены спектры однофотонной люминесценции, полученные от второй серии образцов пептидных нанотрубок. Спектры нормированы на максимальное значение интенсивности люминесценции, достигнутое в эксперименте. Нормировка на квадрат диаметров трубок в данном случае не проводилась, так как для данного

эксперимента были выбраны трубки одинаковой толщины. Максимум спектра интенсивности люминесценции образца, отожжённого в воздухе, приблизительно в 5 раз превышает максимумы спектров люминесценции образцов, отожжённых в аргоне и кислороде. При этом интенсивности ОФЛ последних двух образцов равны по порядку величины. На основе данных результатов можно сделать вывод о том, что аргон и кислород не оказывают существенного влияния на появление ОФЛ в FF-ПНТ в результате отжига.

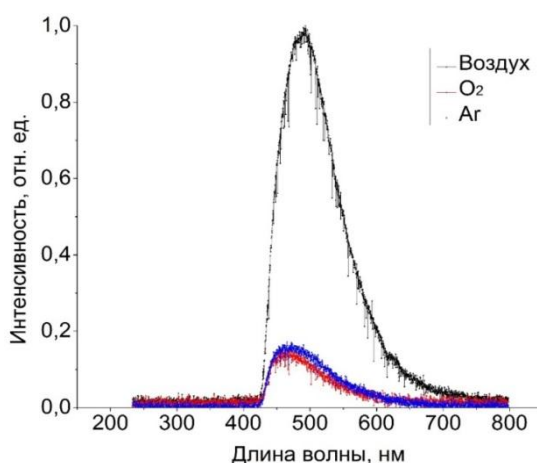


Рисунок 8 - Спектры ОФЛ FF-ПНТ, отожжённых на воздухе (чёрная кривая), а также в кислороде и аргоне (красная и синяя кривые, соответственно). Спектры получены при длине накачки 400 нм.

В работе [4] установлено, что количество молекул воды во внутренних каналах напрямую влияет на люминесцентные свойства дифенилаланиновых нанотрубок. Вероятно, подобный процесс имеет место и в случае молекул газов. Так, на некоторых линейных изображениях отожжённых трубок заметны выбросы вещества трубок, произошедшие, очевидно, в процессе отжига. Таким образом, можно предположить, что интеркаляция – включение молекул газа в структуру трубок – может происходить не только за счёт заполнения молекулами газа гидрофильных каналов, но и за счёт их включения в дефекты структуры, образовавшиеся в процессе отжига. Тот факт, что наиболее интенсивная люминесценция наблюдается в случае отжига в азоте, который является наиболее лёгким из всех использованных в эксперименте газов, делает данное предположение весьма правдоподобным.

В **заключении** диссертации перечислены основные результаты диссертационной работы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В соответствии с поставленными задачами в результате исследования нелинейно-оптических свойств органических микрокристаллов на основе глицина и фенилаланинов получены следующие результаты:

1. На основе анализа результатов исследований методом ГВГ было установлено, что величина эффективной нелинейной восприимчивости микрокристаллов β -глицина составляет 1.0 ± 0.1 пм/В. На основе анализа поляризационных зависимостей интенсивности ВГ установлено, что пептидные наноленты на основе трифенилаланина обладают моноклинной структурой с точечной группой C_2 , а поверхность роста ленты трифенилаланина на кремниевой подложке представляет собой срез (010). Путём подгонки экспериментальных зависимостей установлены величины компонент тензора квадратичной нелинейной восприимчивости FF-

ПНТ: $\chi_{113} = -14 \pm 1$ пм/В, $\chi_{123} = 57 \pm 3$ пм/В, $\chi_{311} = -59 \pm 3$ пм/В, $\chi_{333} = 84 \pm 5$ пм/В, а также величины компонент тензора χ_{ijk} для FFF-ПНЛ: $\chi_{123} = (40 \pm 2) * 10^{-2}$ пм/В, $\chi_{213} = -(65.5 \pm 0.9) * 10^{-2}$ пм/В, $\chi_{312} = -(32.6 \pm 1.3) * 10^{-2}$ пм/В, $\chi_{211} = (1.8 \pm 0.8) * 10^{-2}$ пм/В, $\chi_{112} = (11.8 \pm 1.2) * 10^{-2}$ пм/В, $\chi_{222} = (38 \pm 3) * 10^{-2}$ пм/В, $\chi_{233} = (26 \pm 2) * 10^{-2}$ пм/В, $\chi_{323} = (26 \pm 3) * 10^{-2}$ пм/В и β -глицина: $\chi_{123} = 0.34 \pm 0.04$ пм/В, $\chi_{213} = -32 \pm 1$ пм/В, $\chi_{312} = -46 \pm 1$ пм/В, $\chi_{211} = 0.31 \pm 0.01$ пм/В, $\chi_{112} = 1.74 \pm 0.03$ пм/В, $\chi_{222} = -0.26 \pm 0.03$ пм/В, $\chi_{233} = 10.3 \pm 0.3$ пм/В, $\chi_{323} = 5.7 \pm 0.3$ пм/В.

2. Методом атомно-силовой микроскопии в пьезомоде обнаружен и исследован пьезоэффект в пептидных нанолентах на основе трифенилаланина. Обнаружено наличие латерального и внеплоскостного пьезоотклика, причём латеральный отклик существенно превышает внеплоскостной. Предполагается, что наибольшей по величине является компонента поляризации, направленная вдоль оси нанолент. Оценочная величина эффективного латерального пьезокоэффициента составляет 2-5 пм/В.

3. На основе результатов исследования однофотонной и двухфотонной люминесценции в дифенилаланиновых ПНТ, отожжённых в атмосферах различных газов, сделан вывод о том, что наиболее вероятной причиной возникновения люминесценции в FF-ПНТ в процессе отжига является интеркаляция молекул азота в структуру трубок как за счёт заполнения молекулами газа гидрофильных каналов, так и за счёт их включения молекул газа в дефекты структуры, образовавшиеся в процессе отжига.

Список цитируемой литературы

1. A.Handelman, S.Lavrov, A.Kudryavtsev, A.Khatchatouriants, Y.Rosenberg, E.Mishina, G.Rosenman. Nonlinear Bioinspired Peptide Nanostructures. // Advanced Optical Materials. 2013. V 1. P.875-884.
2. E.D.Mishina, N.E.Sherstyuk, D.R.Barskiy, A.S.Sigov, Yu.I.Golovko, V.M.Mukhortov, M.De Santo, and Th.Rasing. // J. Appl. Phys. 2003. V.93. P. 6216.
3. S.Semin, A. van Etteger, L.Cattaneo, N.Admursky, L.Kulyuk, S.Lavrov, A.Sigov, E.Mishina, G.Rosenman, T.Rasing. Strong Thermo-Induced Single and Two-Photon Green Luminescence in Self-Organized Peptide Microtubes. // 2014. Small. Published online. Doi: 10.1002/sml.201401602.
4. M.Wang, S.Xiong, X.Wu, P.K.Chu. Effects of water molecules on photoluminescence from hierarchical peptide nanotubes and water probing capability. // Small. 2011. V.7. P.2801-2807.

Основные публикации по теме диссертации

Публикации в журналах, входящих в перечень ВАК РФ:

1. Е.Д.Мишина, С.В.Семин, К.В.Швырков, А.В.Кудрявцев, Н.А.Ильин, Н.Э.Шерстюк, В.М.Мухоротов. Нелинейно-оптическая микроскопия и спектроскопия сегнетоэлектрических и мультиферроидных материалов. // Физика твёрдого тела. 2012. Том 54. Вып.5. С.836-842.
2. А.В.Кудрявцев, К.В.Швырков, Е.Д.Мишина, А.С.Сигов, А.Handelman, N.Admursky, G.Rosenman. Биосегнетоэлектричество и биопьезоэлектричество. // Физика твёрдого тела, 2012. Том 54. Вып.6. сС1180-1185.
3. А.Кудрявцев, Исследование микроструктур на основе глицина методом двухфотонной сканирующей микроскопии. // Известия РГПУ им. А.И. Герцена. Научный журнал. 2013. № 154. С.105-114

Публикации в индексируемых зарубежных журналах:

1. E.Mishina, A. Kudryavtsev, N.Admursky, G.Rosenman. Bioinspired Peptide Nanotubes: Ferroelectricity at Nanoscale. // Integrated Ferroelectrics: An International Journal. 2012. V.134. P.48-49 (Web of Science).
2. A.Handelman, S.Lavrov, A.Kudryavtsev, A.Khatchatouriants, Y.Rosenberg, E.Mishina, G.Rosenman. Nonlinear Bioinspired Peptide Nanostructures. // Advanced Optical Materials. 2013. V 1. P.875-884 (Web of Science).
3. E.Seyedhosseini, M.Ivanov, M.Bystrov, I.Bdikin, P.Zelenovskiy, V.Y.Shur, A.Kudryavtsev, E.D.Mishina, A.S.Sigov, and A.L.Kholkin. Growth and Nonlinear Optical Properties of β -Glycine Crystals Grown on Pt substrates. // Cryst. Growth. Des. 2014. V.14. I.6. P.2831-2837 (Web of Science).

Сборники трудов конференций:

1. S.Lavrov, E.Mishina, A.Kudryavtsev, A.Handelman, G.Rosenman. Two-photon Confocal and Near-field Optics of Bio-inspired Peptide Nanostructures // PIERS 2012 in Moscow Proceedings, August 19-23, 2012, Moscow, RUSSIA. P.1483-1486.
2. A.V.Kudryavtsev. Investigation of nonlinear optical properties of glycine microcrystals by the method of confocal nonlinear optical microscopy. // 7-th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics MSCMP-2014, September 16-19, 2014. Abstracts. P.86.
3. А.В.Кудрявцев. Исследование нелинейно-оптических свойств микрокристаллов глицина методом конфокальной нелинейно-оптической микроскопии. // Материалы Международной научно-технической конференции INTERMATIC-2014 (Москва, 1-5 декабря 2014 г.). Часть 1. С.15-16.

Остальные публикации:

1. А.В.Кудрявцев. Однофотонная и двухфотонная люминесценция в пептидных нанотрубках на основе дифенилаланина при фазовом переходе. // Вестник МГТУ МИРЭА. 2015. №1.