

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ

КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ

КАФЕДРА ПРИКЛАДНОЇ ФІЗИКИ

Дипломна робота

Характеризація оптичної якості гібридних систем  
на основі полімеру з різною концентрацією частинок  
 $TiO_2$

Виконав студент 4-го курсу  
група ФФ-91  
Мультян Володимир Вікторович

Науковий керівник  
канд. фіз-мат. наук,  
Гайворонський Володимир Ярославович

# Зміст

Вступ	2
1 Стан наукової проблеми	3
2 Опис досліджуваних зразків	5
2.1 Наноструктуровані <i>pHEMA</i> – $TiO_2$ гібридні матеріали . . . . .	5
2.1.1 Hybrid preparation . . . . .	6
3 Методики вимірювань та теоретичні основи експериментів	8
3.1 Схема експерименту для дослідження самовпливу . . . . .	8
3.2 Теоретичні основи дослідження самовпливу та розрахунку НЛО коефіцієнтів . . . . .	10
4 Результати експериментів	14
4.1 Дослідження індикатрис розсіювання органо-неорганічних гібридів рНЕМА- $TiO_2$ . . . . .	14
4.2 Результати дослідження фотоіндукованих змін оптичного пропускання гібридів рНЕМА- $TiO_2$ . . . . .	18
4.3 Результати дослідження фотоіндукованих змін приосьового пропускання гібридів рНЕМА- $TiO_2$ . . . . .	19
4.4 Дослідження змін коефіцієнтів поглинання та заломлення . . . . .	20
Заклучение	27
Список рисунков	28
Список таблиц	29
Литература	30
А Название первого приложения	30

# Вступ

Впродовж останнього десятиліття було досягнуто великого прогресу як в синтезі нових функціональних органічно-неорганічних гібридних матеріалів так і в розумінні їх фізичних властивостей. Велика різноманітність таких гібридів розвивалися для застосування в фотоніці, датчиках, біомедицині, фото-каталізі, сонячних елементах і т.п. Серед них, гібриди на основі діоксиду титану викликають особливий інтерес головним чином через біологічну сумісність, електропровідні, механічні та оптичні властивості.

Матеріали на основі діоксиду титану можуть бути використані в якості пігментів, порошків для каталітичних або фотокаталітичних додатків, як колоїди і тонкі плівки для фотоелектричних, електрохромних, фотохромних, електролюмінесцентних приладів і датчиків, в якості компонентів для просвітлюючих покриттів, як пористі мембрани для ультрафільтрації або навіть як вогнетривке волокно та ін.

# Розділ 1

## Стан наукової проблеми

Organic–inorganic sol–gel hybrid compounds combining useful properties of both organic and inorganic components have attracted much attention during the last decades. Much progress has been attained in creation of new multifunctional materials and comprehension of the underlying chemistry and physics. The seemingly unlimited variety, unique structure–property control, and the compositional and shaping flexibility give these hybrid materials a high potential. Indeed, functional hybrid materials have had an explosive development since the eighties and some of them are already commercial. Many studies have shown that optical properties of the hybrid materials can be considerably enhanced as compared to organic polymer materials, making them promising systems for nanophotonic and nanobiophotonic applications in the coming years.

Although most research is done on silica-based hybrids, titania-based hybrids deserve an increased interest.  $TiO_2$  is usually added to hybrid composition to improve mechanical properties and optical properties: (i) linear—addition of  $TiO_2$  changes the refractive index and (ii) nonlinear-addition of  $TiO_2$  increases NLO  $\chi^{(3)}$  properties of the material. UV radiation can initiate polymerization of unsaturated organic bonds allowing densification and shaping of the hybrid network. Moreover, the photo-induced polymerization of the hybrid solutions is used for fabrication of surface-relief gratings, details of micrometre sizes, and 2D and 3D photonic structures with micrometric periodicity.

Less attention has been paid to the photochromic properties of organic–inorganic  $TiO_2$ -based hybrids. We have recently demonstrated that the inorganic component in  $TiO_2$  wet-gels offers a high efficiency towards photo-induced charge separation and long-term storage of electrons in form of small polarons. The reported  $TiO_2$  wet-gels were prepared by the polycondensation in acidic conditions of titanium alkoxides in alcohol. The electron transport process can be initiated by laser photons, in particular, and the high photo- activity of these “alcogels” can be explained by a macroscopic inorganic bulk structure, which differs from that of conventional solids by the existence of an extended liquid/solid hybrid interface. Despite the high photosensitivity of the wet  $TiO_2$  alcogels, their poor mechanical toughness restricts their potential applications. Consequently, high photonic sensitivity inherent to the inorganic component has been lately reported on  $TiO_2$  hybrid materials including two macroscopic interpenetrating (i) inorganic oxo-titanate, and (ii) organic poly(hydroxyethyl methacrylate) PHEMA, networks. These nanocomposites are obtained without shrinkage, have high transparency, and possess sufficient thermal stability and mechanical toughness to allow optical-grade surface polishing. The extended coupling between the inorganic and organic backbones assures rapid holes scavenging and long-term trapped electron stability and their ability to 3D-laser microstructuring has been demonstrated.

In wet  $TiO_2$  alcogels, the liquid phase (alcohol) enables efficient hole scavenging, in contrast to conventional  $TiO_2$  solids where the hole remaining in the material bulk provokes a rapid

charge annihilation process. Moreover, external agents like oxygen heal surface  $Ti^{3+}$  sites. The organic–inorganic hybrids may take benefit of a large interface between the two components, which is able to strongly affect their electronic structure and electron transport. The existence of efficient and processing-tunable interfacial electron transport in  $TiO_2$  hybrid materials constitutes the main issue of the present study. Up to now no comparative studies of  $TiO_2$  hybrids have been performed in order to inspect the influence of their nano- and microstructure on photonic sensitivity. This kind of study represents an indispensable work for the design of tailor- made sol–gel-derived hybrid materials. The present work is a first step in this direction.

## Розділ 2

### Опис досліджуваних зразків

#### 2.1 Наноструктуровані *pHEMA* – $TiO_2$ гібридні матеріали

The exceptional electronic properties of these hybrids are related to those of  $TiO_2$  colloids discovered a long time ago,<sup>11</sup> in which the electron–hole separation efficiency under UV illumination was reported below 16% due to the trapped electrons. The absorption of a photon results in the electron transition from the valence band (VB) formed by  $O\ 2p$ -orbitals to the conduction band (CB) due to  $Ti\ 3d$ -orbitals.<sup>12</sup> The  $e^-h^+$  recombination can be prohibited in the alcohol solutions, which rapidly scavenge the photogenerated VB holes. This is consistent with a high electron loading capacity of 112 mM  $M^{-1}$  (Ti) observed in new porous  $TiO_2$  materials.<sup>13</sup> Dissociation of excitons at the organic–inorganic nano-interface can enhance the photocarrier generation. The related mechanism is a basis for relevant charge-separation devices and intimately mixed at nanoscale biphasic materials deserve now much attention.

The  $TiO_2$  gels are not fundamentally different from colloids, since they are colloidal in nature and formed by nanoparticles. As our studies have shown<sup>16,17</sup> titania alcogels offer even higher charge separation efficiency of 20–25%. In our previous papers,<sup>18,19</sup> we have developed new photochromic *pHEMA*/  $TiO_2$ -gel based hybrids (*pHEMA* 1/4 poly(2-hydroxyethyl methacrylate)) with a high charge separation efficiency of 12%. The  $TiO_2$  gels are not fundamentally different from colloids, since they are colloidal in nature and formed by nanoparticles. As our studies have shown<sup>16,17</sup> titania alcogels offer even higher charge separation efficiency of 20–25%. In our previous papers,<sup>18,19</sup> we have developed new photochromic *pHEMA*/  $TiO_2$ -gel based hybrids (*pHEMA* 1/4 poly(2-hydroxyethyl methacrylate)) with a high charge separation efficiency of 12% and electron loading capacity of 14%. Furthermore, we have observed that the electron transfer depends on the material microstructure, which can be affected by the materials chemistry and processing. Tuning a delay between the inorganic polycondensation (gelation) and organic polymerization stages of the system allows optimisation of the photochromic responses of the resulting nanocomposites.<sup>19</sup> As these studies show, the building inorganic nanounits have a crucial importance for the material photonic sensitivity. In particular, hybrids formed of smallest  $Ti_6O_4(OEt)_8(OEMA)_8$  nanobuilding block (OEMA is the deprotonated form of HEMA) covalently linked to the organic polymer *pHEMA* were developed:<sup>20–22</sup> these structurally% and electron loading capacity of 14%. Furthermore, we have observed that the electron transfer depends on the material microstructure, which can be affected by the materials chemistry and processing. Tuning a delay between the inorganic polycondensation (gelation) and organic polymerization stages of the system allows optimisation of the photochromic responses of the resulting nanocomposites.<sup>19</sup> As these studies show, the building inorganic nanounits have a crucial importance for the material photonic sensitivity. In particular, hybrids formed of smallest  $Ti_6O_4(OEt)_8(OEMA)_8$  nanobuilding block (OEMA is the deprotonated form of HEMA) covalently linked to the organic polymer *pHEMA* were developed:<sup>20–22</sup> these

structurally well-defined Ti16-based nanocomposites differ essentially from the other hybrids by nature of the internal interface and confinement of the photoactive sites and show a relatively low photonic sensitivity.

An important task in order to further increase the material photonic sensitivity is to properly design the nanoscale bulk interface between TiO<sub>2</sub> and polymer that enables the charge injection into two different material components: VB-hole escapes into the organic one and CB-electron remains onto the inorganic one as Ti<sup>3+</sup> polaron-like centre. In this sense, the nanoscale unit size has to be optimized and macroscopic quantity of the identical nanounits has to be assembled into the high- optical quality bulk material.

In the present communication we propose an original solution to the above problem by the size-selective fabrication of oxo- TiO<sub>2</sub> nanoparticles, their surface exchange and covalent binding into a polymer network, which allows the material morphology control.

### 2.1.1 Hybrid preparation

A polymerisation of the HEMA– TiO<sub>2</sub> precursor was realised in the present work thermally with the addition of an AIBN initiator to the nanoparticulate precursor. Non-colored transparent hybrids were obtained after 24 h of heating at a temperature of 75 0 C. Mabilieu et al.<sup>34</sup> have recently proposed to monitor the monomer polymerization by Raman spectroscopy, observing characteristic vibrational peaks of C]C at 1407 and 1641 cm<sup>-1</sup>, associated with C]CH<sub>2</sub> stretching and C]C aliphatic stretching vibrations, respectively. The Raman spectra of our several obtained hybrids are shown in Fig. 3. They evidence a complete polymerization of the pure HEMA (b) and HEMA–TiO<sub>2</sub> precursor with Ti concentration of 0.15 M (c). Indeed, the intensity of the two C]C bands vanishes; at the same time, the intensity of the C–C band at 1455 cm<sup>-1</sup> associated with the deformation of the C–H group increases indicating the elongation of the polymeric chain. On the other hand, some intensity of the C]C peaks remains when the nanoparticle loading increases (Fig. 3d). Higher temperature treatment is known to provide diffusion possibilities and allows better steric adjustment for the efficient organic polymerisation of HEMA moieties. We have observed that both longer (75 0C/ 48 h) and higher temperature (90 0C/24 h) treatments decrease the non-polymerised organic component by up to 30% (temperatures above 110 0C were skipped in the present study, since they produce non-desirable yellowish coloration of samples). No systematic quantitative estimations of the extent of polymerisation were carried out because no safe procedure is available for peak normalisation between different samples. However, residual HEMA monomers were always observed in most concentrated hybrid samples ( $C_{Ti} \geq 1.5M$ ) indicating that the corresponding organic polymerisation is extended but incomplete.

The nanoscale morphology of the prepared hybrid materials (size, shape and distribution of TiO<sub>2</sub> particles in pHEMA polymer matrix) was characterised by JEOL2011 high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) operated at 200 keV with an emission type LaB<sub>6</sub> (field emission). Also, a Gatan Imaging Filter 2000 system connected to the TEM offered us access to element maps, by energy filtered transmission electron microscopy (EFTEM). The resolution of the energy filter is 1 eV and the dimensional resolution is 1 nm. The corresponding images of the polymer (a) and hybrid (b and c) with titanium molar concentrations of 3.0 M are shown in Fig. 4. A comparison between HRTEM images (a) and (b) evidences a strong modification of the material morphology at nanoscale: while disordered polymer chains are observed in pure pHEMA, the polymer structure is superposed with that of the inorganic component in the hybrid. The unit size of the bright Ti domains (c) can be estimated as 4 nm, which is in agreement with the core size of the colloidal precursor nanoparticles (if the OEMA ligand length is subtracted from their hydrodynamic size of 5.0 nm). The nanoparticles are not aggregated with the mean interparticle distance close to the particle size. It seems, however, that

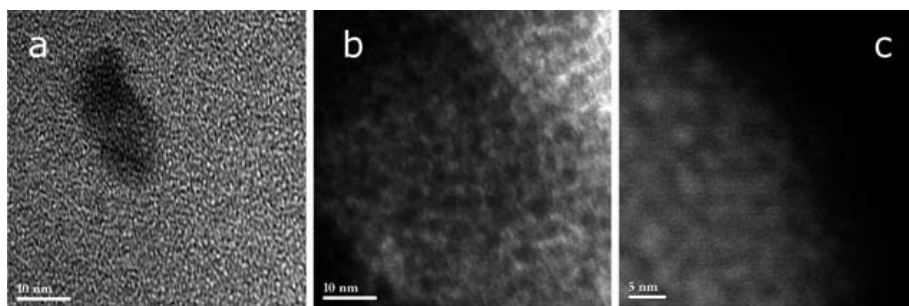


Рисунок 2.1: HRTEM (a and b) and EFTEM (c) images of pHEMA (a) and pHEMA-oxo-TiO<sub>2</sub> hybrid (b and c) with titanium molar concentrations of 3.0 M.

the polymer chains are more organized in the hybrid than in the pure pHEMA, forming locally quasi-ordered domains with the period of 0.6–0.7 nm that can terminate/originate on/from nanoparticles. This may be a reason for not complete polymer- isation of the hybrids.



## Розділ 3

# Методики вимірювань та теоретичні основи експериментів

### 3.1 Схема експерименту для дослідження самовпливу

Оптичну схему лазера Л1 наведено на рис. 3.1. Резонатор задаючого генератора являє собою інтерферометр Сан'яка з антирезонансним відбивачем, який складається з подільної пластини (з коефіцієнтом відбиття  $R_4=50\%$ ), трьох дзеркал ( $R_1=R_2=R_3=100\%$ ) та вихідного напівпрозорого дзеркала ( $R_5=80\%$ ). Квантрон з активним елементом розташовується в інтерферометрі Сан'яка, в оптичному центрі якого знаходиться кювета з розчином барвника 3274У (поглинач, що просвітлюється під дією оптичного випромінювання) в етанолі для отримання пасивної синхронізації мод в режимі модуляції добротності.

Вертикальна поляризація лазерного випромінювання в тракці задаючого генератора визначається тим, що кювета з барвником орієнтована під кутом Брюстера до оптичної осі установки.

Лазер генерує квазімонохроматичне випромінювання на основній довжині хвилі 1.064 мкм та довжині хвилі другої гармоніки (ДГ) 532 нм в режимі генерування одиночного імпульсу пікосекундної тривалості при імпульсній накачці з частотою до 10 Гц. Конструктивно лазер складається із задаючого генератора, блока виділення одиночного імпульсу з цугу та перетворювача частоти лазерного випромінювання.

Для дослідження нелінійно-оптичних властивостей було застосовано оптичну схему, що наведена на Рис. 3.2. Для зміни інтенсивності лазерного випромінювання, що потрапляє на зразок, було використано оптичний атенюатор А. Він представляє собою нейтральний фільтр, імплантований металічними іонами з монотонним градієнтом поглинання уздовж довгої сторони. Атенюатор має розмір 12.5 см, оптичне пропускання при цьому змінюється від 1 до 50 %, таким чином вздовж області, що підпадає під пучок лазера ( $\varnothing \approx 0.5\text{мм}$ ) поглинання атенюатора змінюється незначно. При переміщенні атенюатора лазерний пучок не відхиляється від початкового напрямку. В системі (Рисунок 3.2) застосовано три вимірювальні канали: опорний канал (детектор 1), який фіксує потужність випромінювання, відведена поділювачем П1 від пучка, і відповідно, відносну потужність, що падає на зразок; канал повного пропускання (детектор 2), який вимірює потужність хвилі, яка пройшла крізь зразок і відведена поділювачем П2; та канал приосьового пропускання (детектор 3), що вимірює осьову частину профілю пучка, що пройшов крізь діафрагму. Пучок з гаусовим розподілом інтенсивності фокусується лінзою L на зразок, що розташований на певній відстані за перетяжкою пучка. Гаусовий просторовий розподіл інтенсивності лазерного пучка контролюється ПЗЗ лінійкою (АМКО LTI MuLTItay, 1064 пікселі, розмір пікселя 25 мкм). Діапазон інтенсивності випромінювання визначається відстанню від зразка до лінзи. Знаючи радіус плями на вході, відстань від зразку до лінзи та її фо-

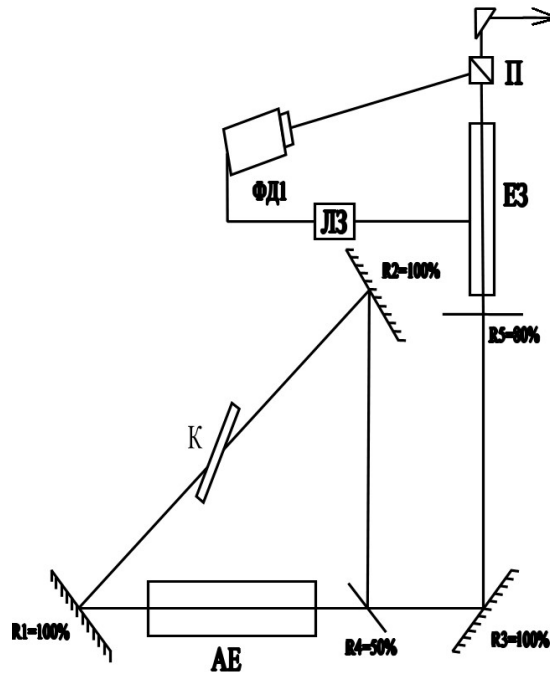


Рисунок 3.1: Оптична схема лазера  $Nd^{3+} : \text{АПГ}$  (Л1), що працює в режимі пасивної синхронізації мод. АЕ – активний елемент, ФД1 – фотодіод виділення одиночного імпульсу, ЕЗ – електронний затвор, ЛЗ – лінія затримки, К – кювета з барвником. П – призма Глана, R1-R5 – дзеркала (в % вказані коефіцієнти відбиття на  $\lambda = 1064 \text{ нм}$ )

кусну відстань, можна однозначно визначити розмір плями на зразку, що необхідно для розрахунку падаючої інтенсивності.

Випромінювання, що пройшло крізь зразок, розділяється поділювальною пластинкою. Частина проходить далі, і в далекому полі вимірюється осьове пропускання, інша ж частина повертається на 90° і заводиться в канал вимірювання повної інтенсивності, що пройшла крізь зразок. В цьому каналі перед вимірювальним пристроєм стоїть збиральна лінза. Це зроблене для мінімізації втрат, пов'язаних із спотворенням пучка, що пройшов через зразок, та можливим розсіянням.

При переміщенні атенюатора змінюється інтенсивність падаючого випромінювання, що дає можливість реєструвати фотоіндуковану зміну оптичного пропускання в залежності від інтенсивності. З отриманої залежності визначається ефективний коефіцієнт ДФП  $\beta_{eff}$ , що пропорційний до уявної частини ефективної нелінійної сприйнятливості третього порядку  $\text{Im}(\chi^{(3)})$ . За рахунок наявності дійсної частини нелінійної кубічної діелектричної сприйнятливості відбувається зміна ширини та форми профілю лазерного променя. При проходженні світла крізь НЛО середовище відбувається зміна показника заломлення в залежності від інтенсивності світла. В найпростішому випадку це лінійна залежність (керрівська нелінійність). Одним із способів аналізу фотоіндукованих рефрактивних змін у зразку є дослідження зміни потужності, що відповідає окремій частині (геометрично діафрагмованої) профілю лазерного променя від інтенсивності, падаючої на зразок. Ідея методу полягає в тому, що при проходженні променя середовище впливає на нього як додаткова лінза у системі. При позитивному знаку нелінійно-оптичного коефіцієнта ця лінза буде така, що фокусує промінь, і навпаки - така, що дефокусує, у випадку негативного знаку. При цьому змінюється форма профілю пучка та його розміри, це суттєво змінює частину потоку, що проходить крізь діафрагму. При вимірюванні пропускання на

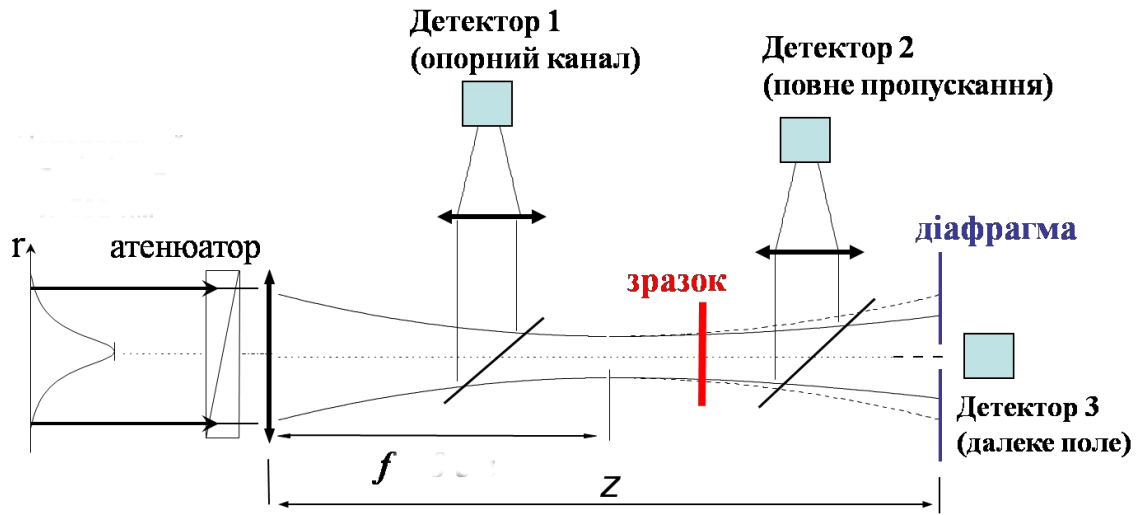


Рисунок 3.2: Оптична схема дослідження фотоіндукованої зміни профілю пучка в далекому полі. L – лінза з фокусною відстанню  $f$ ; П1, П2 – поділювачі.

осі сигнал збільшується при фокусуючих властивостях та зменшується при дефокусуючих, якщо зразок розташовано за фокусом лінзи. При розташуванні зразка перед фокусом лінзи характер зміни сигналу, пов'язаного із пропусканням на осі, зворотній.

### 3.2 Теоретичні основи дослідження самовпливу та розрахунку НЛО коефіцієнтів

При використанні лазерів в якості джерел збудження, за умови великої інтенсивності випромінювання, зв'язок між поляризацією середовища  $P$  і полем  $E$  втрачає лінійний характер (границя застосовності законів лінійної оптики) і записується як:

$$P = \chi E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots \quad (3.1)$$

Коефіцієнти  $\chi$ ,  $\chi^{(2)}$ ,  $\chi^{(3)}$ ... в (3.1) залежать від властивостей середовища і називаються оптичними сприйнятливостями. Зокрема,  $\chi$  – лінійна оптична сприйнятливість,  $\chi^{(2)}$  – нелінійна сприйнятливість другого порядку,  $\chi^{(3)}$  – нелінійна сприйнятливість третього порядку і т.д. Нелінійна залежність поляризації середовища від зовнішнього поля призводить до самовпливу лазерного випромінювання, взаємодії лазерних пучків між собою та порушення принципу суперпозиції.

В ізотропних середовищах або кристалічних структурах з центром інверсії найнижчою нелінійністю, відмінною від нуля, є кубічна нелінійність  $\chi^{(3)}$ . В наближенні безінерційного відгуку матеріальне рівняння такого середовища має вигляд:

$$P = \chi E + \chi^{(3)} E^3 \quad (3.2)$$

Показник заломлення нелінійного середовища можна представити в вигляді:

$$n = n_0 + n_{NLO}(I) \quad (3.3)$$

де  $n_0$  – показник заломлення в лінійному наближенні,  $I$  – інтенсивність світлової хвилі,  $n_{NLO}(I)$  – нелінійна складова, вид якої визначається конкретним механізмом нелінійного

відгуку середовища. В найпростішому випадку нелінійну частину можна представити у вигляді ряду по степеням інтенсивності світлової хвилі:

$$n_{NLO} = n_2 I + n_4 I^2 + \dots \quad (3.4)$$

В більшості експериментів самовплив визначається найнижчим членом розкладу в 3.4 (керрівська нелінійність). Тоді формула для показника заломлення матиме вигляд:

$$n_{NLO} = n_2 I + n_4 I^2 + \dots \quad (3.5)$$

Величина  $n_2$ , що має розмірність оберненої інтенсивності світла, є зручною характеристикою кубічної нелінійності середовища.

Коефіцієнт оптичного поглинання також має залежність від інтенсивності, яку в найпростішому випадку можна виразити формулою:

$$\alpha = \alpha_0 + \beta I \quad (3.6)$$

де  $\beta$  - коефіцієнт двохфотонного поглинання (ДФП).

По фотоіндукованим змінам повного пропускання можна розрахувати зміну коефіцієнту поглинання  $\Delta\alpha$  та значення дійсної та уявної частини кубічної нелінійної сприйнятливості  $Im(\chi^{(3)})$  за формулою (в одиницях СГС<sub>е</sub>):

$$\begin{aligned} Im(\chi^{(3)}) &= \frac{n_0^2 c \lambda}{19.2 \pi^3} \cdot \beta \quad \left[ \frac{\text{см}}{\text{МВт}} \right], \\ Re(\chi^{(3)}) &= 3 \cdot \left( \frac{n_0}{4\pi} \right)^2 \cdot n_2 \quad \left[ \frac{\text{см}^2}{\text{кВт}} \right] \end{aligned} \quad (3.7)$$

За законом Бугера-Ламберта-Бера поширення світла в лінійному оптичному середовищі описується можна описати формулою, що в диференціальній формі матиме вигляд:

$$dI = -\alpha I dx \quad (3.8)$$

Тут  $I$  - інтенсивність світла в об'ємі зразка з товщиною  $dx$ . При великих інтенсивностях коефіцієнт поглинання  $\alpha$  починає залежати від  $I$ , причому в найпростішому випадку ця залежність лінійна. Тоді маємо:

$$dI = -(\alpha_0 I + \beta I^2) dx \quad (3.9)$$

Розділення змінних та інтегрування 3.9 дає з урахуванням повної товщини зразка  $L$  і падаючої інтенсивності  $I_0$  формулу:

$$I(L) = \frac{I_0 e^{-\alpha L}}{1 + \beta I_0 L_{eff}} \quad (3.10)$$

де  $L_{eff}$  - ефективна довжина середовища, що визначається за формулою:

$$L_{eff} = \frac{1 - e^{-\alpha L}}{\alpha} \quad (3.11)$$

Формула 3.11 отримана для плоскої хвилі і не описує просторово-часову поведінку пучка. Врахуємо гаусовість просторового розподілу пучка:

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{r^2}{a^2}\right) \quad (3.12)$$

Коефіцієнт пропускання  $T$ , який є відношенням повної інтенсивності в пучку, що пройшов крізь зразок, до інтенсивності пучка, що падає, записується в наступному вигляді:

$$T = \frac{\int d\varphi \int r dr \frac{I_0 \exp(-(\alpha L + \frac{r^2}{a^2}))}{1 + \beta L_{eff} I_0 \exp(-r^2/a^2)}}{\int d\varphi \int r dr I_0 \exp(-r^2/a^2)} \quad (3.13)$$

Інтегруючи 3.13 отримаємо:

$$T = \frac{1}{q} \ln(1 + q) e^{-\alpha L} = \frac{1}{q} \ln(1 + q) T_{lin} \quad (3.14)$$

де  $q$  визначається з співвідношення:

$$q = \beta I_0 L_{eff} \quad (3.15)$$

Модель ДФП є найпростішою для опису нелінійно-оптичних властивостей матеріалу по повному пропусканню, але реально один механізм нелінійності в чистому вигляді практично ніколи не реалізується. Однак, на різних ділянках реальної кривої залежності  $T(I_0)$  можливий розрахунок ефективних значень  $\beta_{eff}$  шляхом апроксимації функцією 3.14.

В наближенні тонкого прозорого зразка (коли можна знехтувати НЛО поглинанням та зміною профілю в товщі зразка внаслідок НЛО ефектів) амплітуда електричного поля пучка з гаусовим профілем, що пройшов крізь зразок з кубічним НЛО відгуком, може бути записана у вигляді суперпозиції гаусових пучків з різними радіусами пучка та кривизни хвильового фронту. Пучок, що пройшов крізь нелінійно-оптичний зразок з показником заломлення  $n(r) = n_0 + n_2 I(r)$  і отримав нелінійний набіг фази  $\varphi_{nl} = k n_2 I(r) L_{eff}$ , матиме наступну амплітуду:

$$E(r) = E_0 \exp\left(\frac{-\alpha L}{2}\right) \sum_m \frac{[i\varphi_{nl}]^m}{m!} \cdot \frac{w_{m0}}{w_m} \cdot \exp\left(-\frac{r^2}{w_m^2} - \frac{ikr^2}{R_m} + i\theta_m\right) \quad (3.16)$$

де  $E_0$  – амплітуда лазерного поля, що падає на зразок,  $r$  – поперечна координата,  $w$  і  $R$  – радіус і кривизна хвильового фронту лазерного променя відповідно, на площині поверхні зразка;  $\alpha$  – коефіцієнт лінійного поглинання,  $d$  – відстань від зразка до детектора,  $w_{m0}$ ,  $w_m$ ,  $R_m$  і  $\theta_m$  – параметри, що визначаються з геометрії експерименту:

$$\begin{aligned} w_{m0}^2 &= \frac{w^2}{2m+1} & w_m^2 &= w_{m0}^2 [g^2 + \left(\frac{d}{d_m}\right)^2] \\ d_m &= \frac{k w_{m0}^2}{2} & R_m &= d \left[ 1 - \frac{g}{g^2 + \left(\frac{d}{d_m}\right)^2} \right] \\ \theta_m &= \tan^{-1} \left[ \frac{d}{d_m \cdot g} \right] & g &= 1 + \frac{d}{R} \end{aligned} \quad (3.17)$$

Щоб отримати приосьове пропускання, треба проінтегрувати квадрат модуля амплітуди 3.16 поля лазера по апертурі діафрагми, а потім нормуванням на потужність пучка. Аналітичний вираз для приосьового пропускання:

$$T(I_0) = S \cdot [1 + a_1 \cdot \varphi_{nl} + a_2 \cdot \varphi_{nl}^2 + a_3 \cdot \varphi_{nl}^3 + \dots] \quad (3.18)$$

де  $S$  і  $a_i$  є коефіцієнтами, що визначаються з геометрії експерименту:

$$\begin{aligned}
S &= 1 - \exp \left\{ - \frac{2(r_0 k w)^2}{4z^2(1 + \beta^2)} \right\}, \\
a_1 &= \frac{1}{S} \exp \left( - \frac{4r_0^2(3 + b^2)}{w^2(9 + b^2)} \right) \sin \left( \frac{8r_0^2 b}{w^2(9 + b^2)} \right) \\
a_2 &= \frac{1}{3S} \left[ \exp \left( - \frac{6r_0^2(5 + b^2)}{w^2(25 + b^2)} \right) \cdot \cos \left( \frac{24br_0^2}{w^2(25 + b^2)} \right) - \exp \left( - \frac{6r_0^2(1 + b^2)}{w^2(9 + b^2)} \right) \right] \\
b &= - \left( 1 - \frac{z}{R} \right) \left( \frac{2z}{kw^2} \right)^{-1}
\end{aligned} \tag{3.19}$$

Тут  $r_0$ , – радіус апертури діафрагми,  $b$  – відношення геоматричної робіжності (результуюча дія оптичної системи) і дифракційної розбіжності лазерного пучка. Параметр  $S$  можна розглядати, як пропускання крізь діафрагму Д для системи за відсутності зразка.

Чисельне значення НЛО набігу фази  $\varphi_{nl}$  визначається як параметр при апроксимації експериментальних даних залежностей пропускання крізь діафрагму від інтенсивності лазерного пучка за моделлю 3.18, де коефіцієнти  $a_i$  розраховуються відповідно до умов геометрії експерименту.

## Розділ 4

### Результати експериментів

#### 4.1 Дослідження індикатрис розсіювання органо-неорганічних гібридів рНЕМА- $\text{TiO}_2$

Одним із методів дослідження впливу наночастинок діоксиду титану оптичні властивості матеріалів є вимірювання кутового розподілу інтенсивності розсіяного світла (індикатрис розсіювання). Експериментальні дані розсіювання для слабкорозсіюючих зразків знаходяться в межах широкого динамічного діапазону (близько 6-7 порядків величини сигналу).

В ізотропних середовищах розсіювання є аксіально-симетричним. Тому для отримання індикатрис зразка достатньо виміряти кутовий розподіл потужності чи інтенсивності випромінювання у будь-якій площині розсіювання (Рис. 4.1). Експериментальна лазерна установка для оптичної діагностики зразків побудована на основі гоніометра Г-5 з різними джерелами лазерного випромінювання на його нерухомому плечі: DPSS діодним лазером (твердотільний лазер з діодною накачкою,  $\lambda = 532$  нм, потужність випромінювання  $P = 50$  мВт) або He-Ne лазером ( $\lambda = 633$  нм,  $P = 10$  мВт). Досліджуваний зразок розміщувався на предметному столику, схему реєстрації було розташовано на рухомому плечі гоніометра на відстані  $L = 210$  мм від зразка. Система реєстрації складалась з астрономічної матриці

Дана експериментальна установка призначена для дослідження полярної кутової залежності інтенсивності розсіяного зразком світла (по відношенню до початкового напрямку поширення лазерного променя). Значення потужності випромінювання у напрямку  $\theta$  отримують підсумовуванням даних з усіх пікселів детектора.

Кутовий розподіл розсіяного світла було вивчено при довжині хвилі 532 нм. Вимірювання проводилося в передній напівсфері, тобто в кутовому діапазоні  $0 \leq \theta \leq 90^\circ$ .

Індикатрис розсіювання на довжині хвилі 532 нм для гібридів з різною концентрацією  $\text{TiO}_2$  зображено на Рис. 4.2.

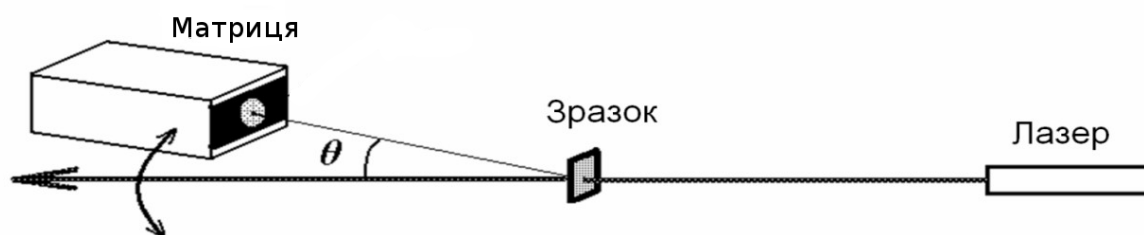


Рисунок 4.1: Схема дослідження індикатрис розсіювання

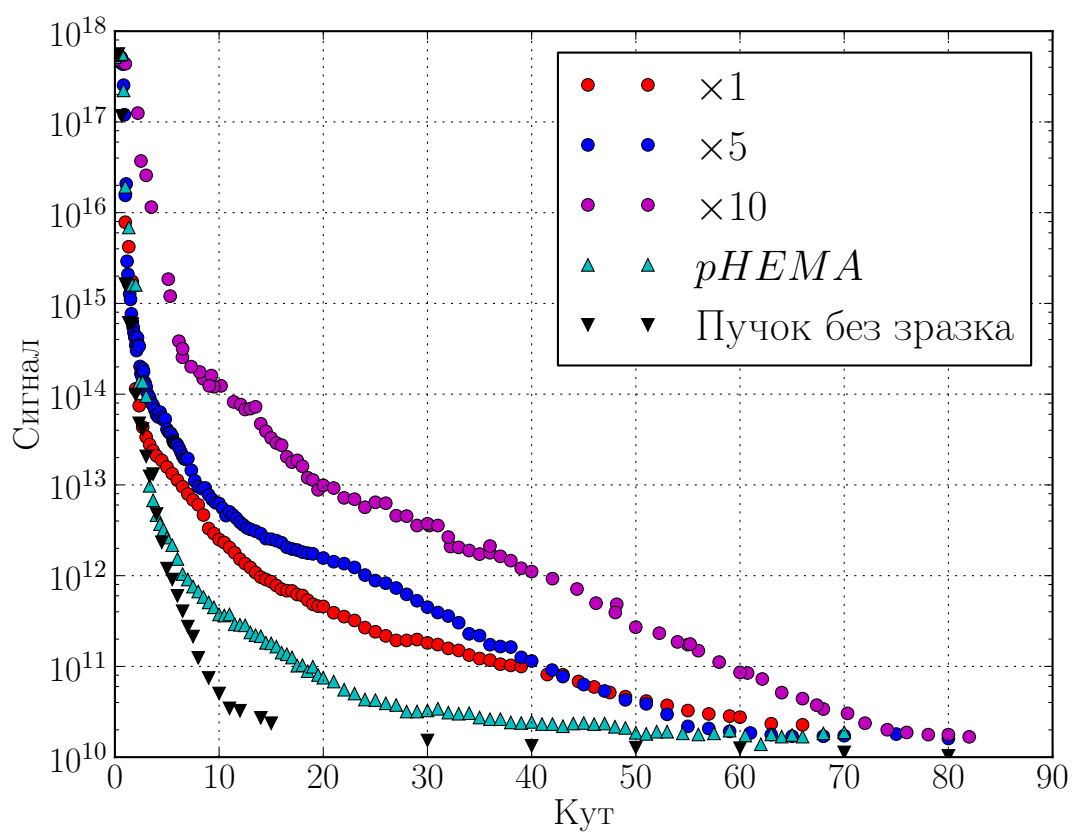


Рисунок 4.2: Індикатриси розсіяння на довжині хвилі 532 нм для різних концентрацій інкорпорованих наночастинок  $\text{TiO}_2$



Позначення	Концентрація $\text{TiO}_2$ , мас. %	
<i>pHEMA</i>	0	1.45
$\times 1$	0,88	1.46
$\times 5$	4,4	1.54
$\times 10$	8,8	7.3

Таблиця 4.1: Втрати на розсіяння в передню напівсферу для зразків органо-неорганічних гібридів

Дані на індикатрисах подано у напівлогарифмічному масштабі по осі ординат для того, щоб підкреслити великий динамічний діапазон даного процесу – величина сигналу змінюється приблизно на 6-7 порядків під час переходу від напрямку, що відповідає поширенню лазерного пучка, до великих кутів розсіяння.

Зобразивши дані в подвійному логарифмічному масштабі, можна більш детально описати фізичне походження кожної з частин діапазону (Рис. 4.3). В такій інтерпретації даних чітко видно три діапазони, що відповідають різним етапам експерименту:

- I  $\theta < 1^\circ$  – "плато";
- II  $1^\circ < \theta < 2^\circ$  – "обрив";
- III  $\theta > 2^\circ$  – "крила" індикатриси.

Перший діапазон (I) характеризується найбільшим спотворенням вхідних даних, оскільки майже все лазерне випромінювання, що пройшло через зразок, потрапляє на детектор (геометрія реєстрації балістичних фотонів). Внаслідок цього отримані дані не залежать від кутового положення детектора.

У другому діапазоні (II) спостерігається різке зниження сигналу, що відповідає етапу виходу детектора з області прямого поширення променя і переходу в область геометричної тіні. Ця область характеризується значними похибками, що викликані неточністю кутового позиціонування реєструючого пристрою.

В третьому діапазоні детектор збирає лише випромінювання, що розсіялось зразком. В зразків, що досліджуються відсутні чіткі просторові структури, що підтверджується гладкістю кривої в логарифмічному масштабі. В діапазоні  $2^\circ < \theta < 30^\circ$  для всіх зразків спостерігається майже лінійна залежність з кутовим нахилом  $-2.54 \pm 0.02$ . Це означає, що розсіяна потужність випромінювання розподіляється вздовж напрямку  $\theta$  за оберненим квадратичним законом  $\Delta P(\theta) \approx \theta^{-2}$ .

Дані кутового розподілу розсіяного випромінювання у третьому діапазоні спотворюються дуже слабо, тому зареєстрована індикатриса близька до реальної. Це дає можливість обчислити втрати на розсіяння в передній напівсфері всіх досліджуваних зразків. Метод обчислення ґрунтується на інтегруванні потужності розсіяного випромінювання  $\Delta P(\theta)$  в тілесному куті  $\Delta\Omega$  по частині передньої напівсфери, що відповідає третій ділянці на Рис. 4.3:

$$P_{scat} = \frac{2\pi}{P_0} \int_{\theta_{min}}^{\frac{\pi}{2}} \frac{\Delta P(\theta)}{\Delta\Omega} \sin\theta d\theta \quad (4.1)$$

Результати оцінки втрат на розсіяння для гібридних зразків з різними концентраціями  $\text{TiO}_2$  наведено в таблиці 4.1

З розрахунків видно, що із збільшенням концентрації інкорпорованих наночастинок  $\text{TiO}_2$  розсіяння від зразків в передню напівсферу зростає. Зростання втрат на розсіяння при збільшенні концентрації наночастинок пояснюється виникненням ефекту самодефокусування при збудженні неперервним лазерним випромінюванням із довжиною хвилі 532

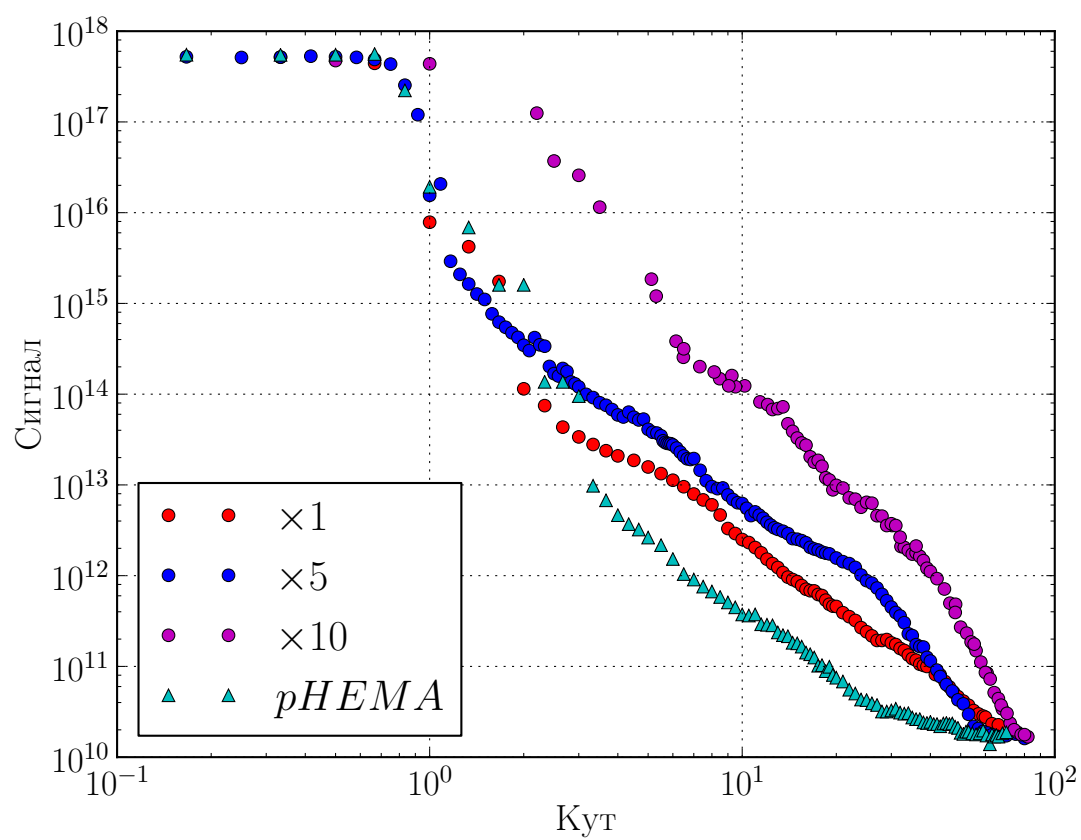


Рисунок 4.3: Індикатриси розсіяння в подвійному логарифмічному масштабі для різних концентрацій інкорпорованих наночастинок  $\text{TiO}_2$

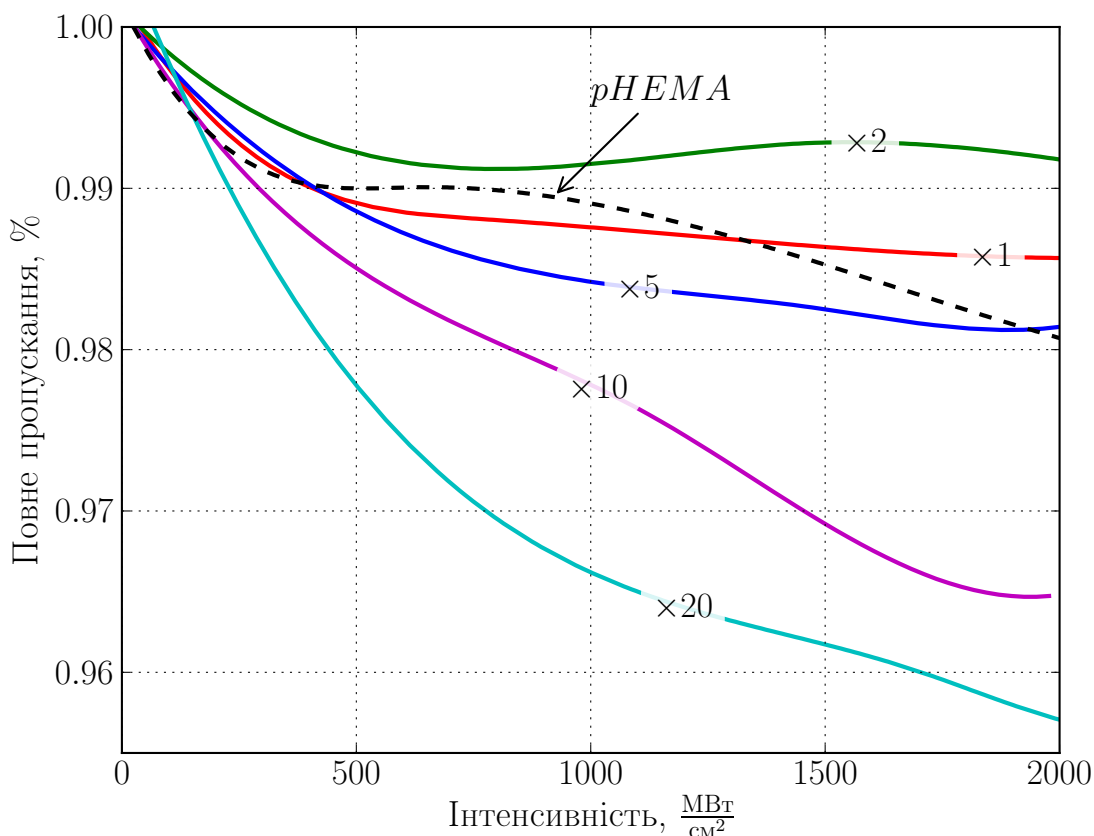


Рисунок 4.4: Залежність повного пропускання зразків від падаючої інтенсивності. рНЕМА – чистий гібридний зразок; концентрації для зразків  $\times 1$  –  $\times 20$  наведені в таблиці 4.2

нм внаслідок резонансного збудження наночастинок анатазу. Цей ефект приводить до підвищення оптичного контрасту в околі наночастинок і до збільшення поперечного розміру розсіяння.

## 4.2 Результати дослідження фотоіндукованих змін оптичного пропускання гібридів рНЕМА- $\text{TiO}_2$

Дослідження фотоіндукованих змін оптичного пропускання органо-неорганічних гібридів рНЕМА- $\text{TiO}_2$  досліджувалися у геометрії повного пропускання (видозмінена схема Рис. 3.2). Використовувався лазер Л1, схема та характеристики якого описані в пункті 3.1. Зразок ставився якомога ближче до фотодіода, відстань від лінзи до зразка варіювалася в діапазоні 10-20 см, при фокусній відстані лінзи 8 см, для зміни радіусу лазерного пучка, що падає на зразок, а, відповідно і діапазону інтенсивності, в якому проходить вимірювання при повному проході атенюатора.

На Рис. 4.4 показані залежності повного пропускання від інтенсивності для зразків з різною концентрацією  $\text{TiO}_2$ .

З рисунку видно, що, при збільшенні інтенсивності падаючого випромінювання, відбувається фотоіндуковане затемнення ( $\Delta T$ ) кожного із зразків. При цьому для зразків з малою концентрацією  $\text{TiO}_2$  ( $\times 1$ ,  $\times 2$ ,  $\times 5$ ) за великих інтенсивностей характерне насиче-

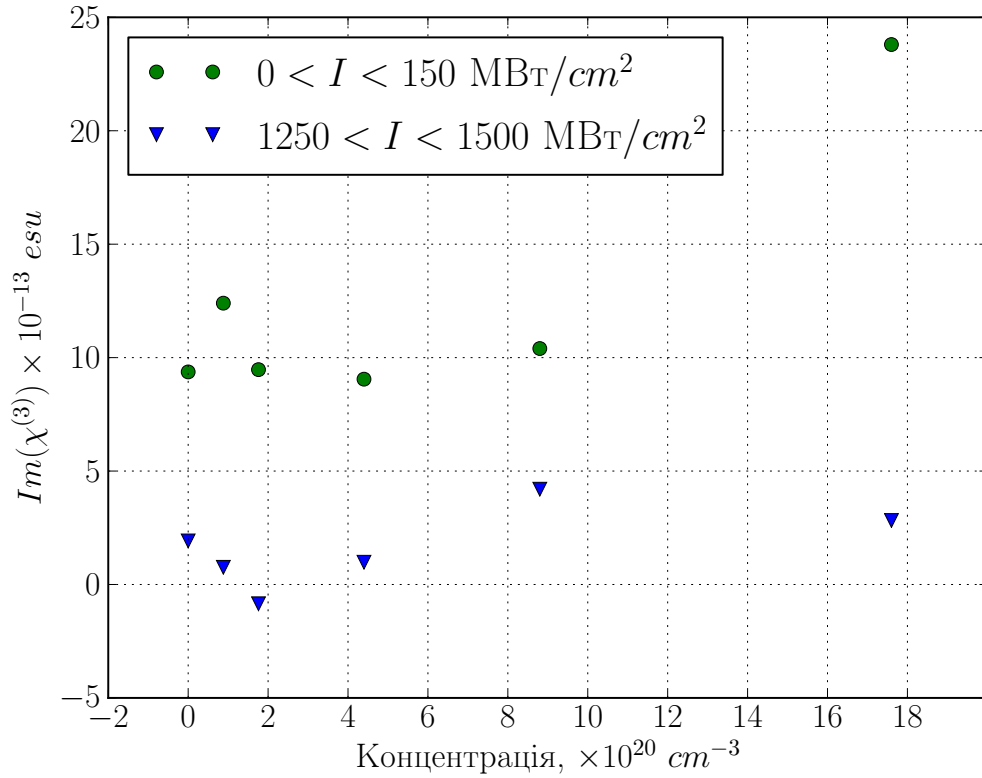


Рисунок 4.5: Залежність уявної частини нелінійної сприйнятливості третього порядку  $Im(\chi^{(3)})$  від концентрації частинок  $\text{TiO}_2$

ння. В цих зразках спостерігається незначне ( $< 1.5\%$ ) фотоіндуковане затемнення, як і в чистого зразка без  $\text{TiO}_2$ .

Зі збільшенням концентрації інкорпорованих частинок  $\text{TiO}_2$  спостерігається зростання нелінійних ефектів. З рисунку 4.4 видно різке зростання фотоіндукованого затемнення для зразків  $\times 10$  та  $\times 20$ .

На основі отриманих залежностей повного пропускання від інтенсивності для зразків з різною концентрацією частинок  $\text{TiO}_2$  було розраховано Уявну частину кубічної нелінійної сприйнятливості  $Im(\chi^{(3)})$  для двох діапазонів інтенсивностей:

1.  $0 < I < 150 \frac{\text{МВт}}{\text{см}^2}$  ("мала" інтенсивність);
2.  $1250 < I < 1500 \frac{\text{МВт}}{\text{см}^2}$  ("велика" інтенсивність).

Результати обрахунків занесено до таблиці 4.2. Графічну інтерпретацію цих даних зображено на рисунку 4.5. На ній можна виділити групу зразків ( $\times 1 - \times 5$ ) з малими концентраціями інкорпорованих частинок, для яких фотоіндуковані ефекти малі та майже не відрізняються від тих, що спостерігаються для чистого гібридного зразка рНЕМА. Інша група зразків ( $\times 10, \times 20$ ) суттєво відрізняється від попередньої на обох діапазонах інтенсивностей.

### 4.3 Результати дослідження фотоіндукованих змін приосьового пропускання гібридів рНЕМА- $\text{TiO}_2$

Залежність приосьового пропускання від інтенсивності зразків органо-неорганічних гібридів рНЕМА- $\text{TiO}_2$  досліджувалась у схемі, що зображена на рис. 3.2. В даній схемі

Ум. позн.	Концентрація $\text{TiO}_2$ , $\times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	$0 < I < 150 \frac{\text{МВт}}{\text{см}^2}$		$1250 < I < 1500 \frac{\text{МВт}}{\text{см}^2}$	
		$Im(\chi^{(3)}), \times 10^{-13}$	$Re(\chi^{(3)}), \times 10^{-11}$	$Im(\chi^{(3)})$	$Re(\chi^{(3)})$
pHEMA	0	9,37	-1,2	1.92	1,83
$\times 1$	0,88	12,4	-10	0.757	1.37
$\times 2$	1,76	9,47	-0,37	-0.85	-2.04
$\times 5$	4,4	9,05	-4,2	0.98	1.32
$\times 10$	8,8	10,4	-21	4.2	1.76
$\times 20$	17,6	23,8	-21	2.28	2.71

Таблиця 4.2: Концентраційна залежність уявної  $Im(\chi^{(3)})$  та дійсної  $Re(\chi^{(3)})$  частин нелінійної сприйнятливості третього порядку. Величини наведені в одиницях СГС<sub>e</sub>

одночасно вимірюються зміни при приосьового пропускання зразка зі змінами приосьового пропускання в далекому полі. Використовувався лазер Л1 (рис. 3.1) з довжиною хвилі 1064 нм.

На Рис. 4.6 показані залежності приосьового пропускання від інтенсивності для гібридів рНЕМА- $\text{TiO}_2$ , віднормовані на припускання в далекому полі. З рисунку видно, що фотоіндуковані зміни приосьового пропускання суттєво залежать від зміни концентрації інкорпорованих частинок  $\text{TiO}_2$  при збільшенні інтенсивності падаючого випромінювання.

Для зразків  $\times 1$ ,  $\times 5$  -  $\times 20$  та чистого рНЕМА на початковому діапазоні інтенсивності ( $< 600 \frac{\text{МВт}}{\text{см}^2}$ ) спостерігається зменшення значення приосьового пропускання, що відповідає явищу самодефокусування ( $\Delta n_{NLO} < 0$ ). При подальшому збільшенні інтенсивності ефект самодефокусування насичується та переходить в самофокусування. Для зразка  $\times 2$  ефект самодефокусування починає проявлятися лише при високій інтенсивності падаючого випромінювання ( $I > 1200 \frac{\text{МВт}}{\text{см}^2}$ ).

На основі отриманих залежностей осьового пропускання від інтенсивності для зразків органо-неорганічних гібридів були обраховані значення дійсної частини кубічної нелінійної сприйнятливості  $Re(\chi^{(3)})$  для двох діапазонів інтенсивностей:

1.  $0 < I < 150 \frac{\text{МВт}}{\text{см}^2}$  ("мала"інтенсивність);
2.  $1250 < I < 1500 \frac{\text{МВт}}{\text{см}^2}$  ("велика"інтенсивність).

Результати обрахунків занесено до таблиці 4.2 та зображено графічно на рис. 4.7. Як і у випадку  $Im(\chi^{(3)})$  можна виділити дві групи зразків з різними концентраціями  $\text{TiO}_2$ , зі схожими властивостями. Бачимо, що зміна концентрації інкорпорованих частинок  $\text{TiO}_2$  суттєво впливає на величину нелінійних ефектів на різних діапазонах інтенсивності падаючого випромінювання.

#### 4.4 Дослідження змін коефіцієнтів поглинання та заломлення

The UV irradiation of pHEMA/ $\text{TiO}_2$ -based hybrids materials induces modifications of both absorption coefficient and refractive index. The total and on-axis transmittances, as a function of the UV irradiation dose, are shown in Figs. 3(a) and 3(b) respectively. In the same experimental conditions, the transmittance of the pure pHEMA reference sample is found unaffected by the irradiation, which evidence that the effect is entirely due the presence of the inorganic  $\text{TiO}_2$  component.

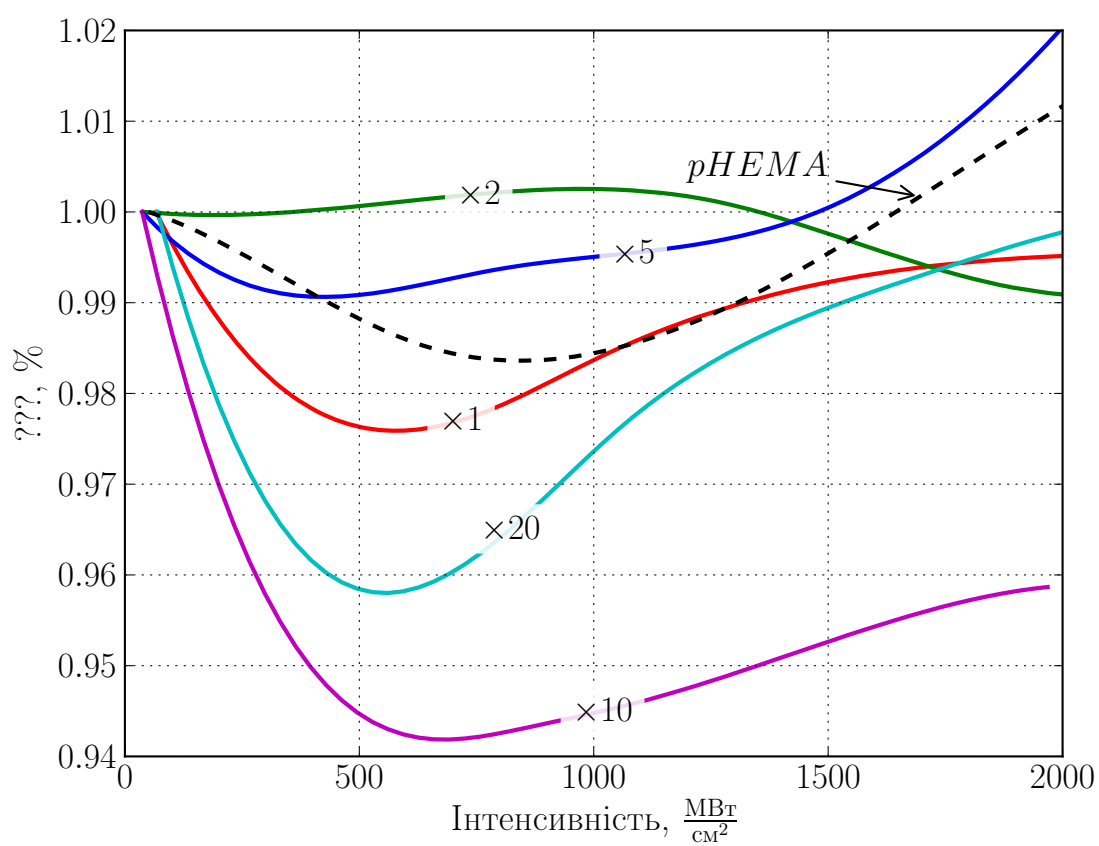


Рисунок 4.6: Залежність приосьового пропускання зразків від падаючої інтенсивності.

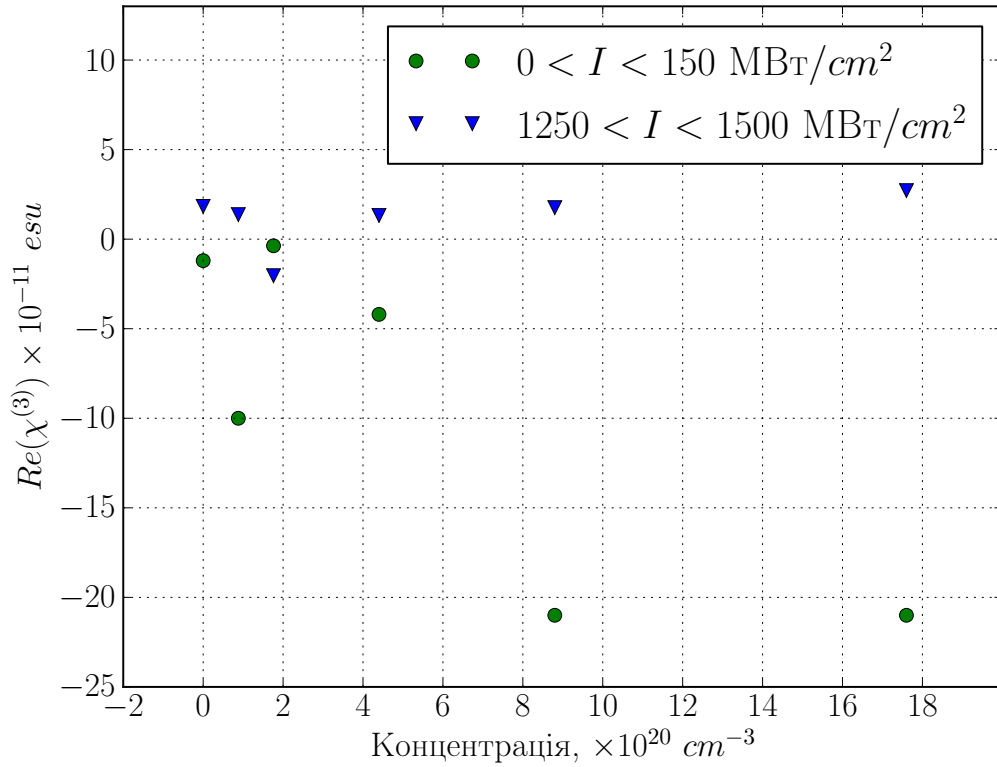


Рисунок 4.7: Залежність дійсної частини нелінійної сприйнятливості третього порядку  $Re(\chi^{(3)})$  від концентрації частинок  $\text{TiO}_2$

In pHEMA/ $\text{TiO}_2$ -based hybrids materials, the darkening is assigned to  $\text{Ti}^{3+}$  centers which are formed by the CB electron trapping on  $\text{Ti}^{4+}$  after photoexcitation below 380 nm ( $h\nu \geq E_g = 3.2 \text{ eV}$ ). The scheme of the relevant processes involved in the  $\text{Ti}^{3+}$  centers formation is drawn in the Fig. 4. The absorption of a photon  $h\nu$  results in the electron transition from the valence band, due to O2- 2p orbital, to the conduction band, due to  $\text{Ti}^{4+}$  3d orbital. Whereas the hole is supposed to escape rapidly into the organic pHEMA component, the remaining CB electron is trapped into the inorganic component with the quantum efficiency  $\eta_a$ . The spontaneous relaxation of the photoinduced charges is slow resulting in a  $\text{Ti}^{3+}$  centers lifetime of several weeks [10]. On the other hand, the maximal concentration of the  $\text{Ti}^{3+}$  centers is limited by the inner-photoeffect, which corresponds to the trapped electrons excitation. The successfully reexcited electrons can leave the inorganic component, and recombine with holes localized in the organic component. This last process is characterized by the quantum efficiency  $\eta_b$ .

Схема експерименту наведена на рис 4.8. Джерелом лазерного випромінювання виступав лізерний діод з довжиною хвилі випромінювання  $\lambda = 375 \text{ nm}$ .

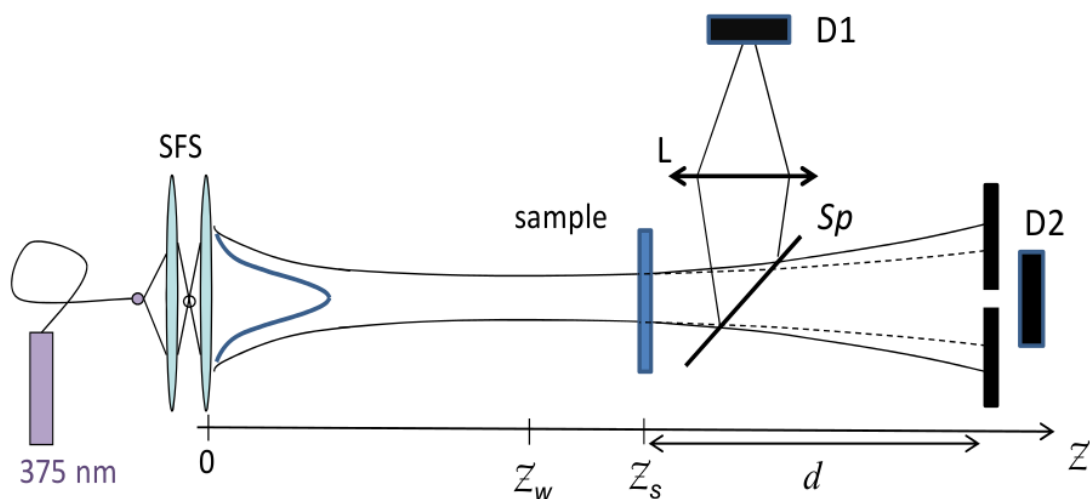


Рисунок 4.8: Схема експерименту для дослідження повного та приосового пропускання на довжині хвилі  $\lambda = 375$  нм. SFS – система просторової фільтрації, Sp – поділююча пластинка, S – зразок, D1 і D2 – фотодіоди

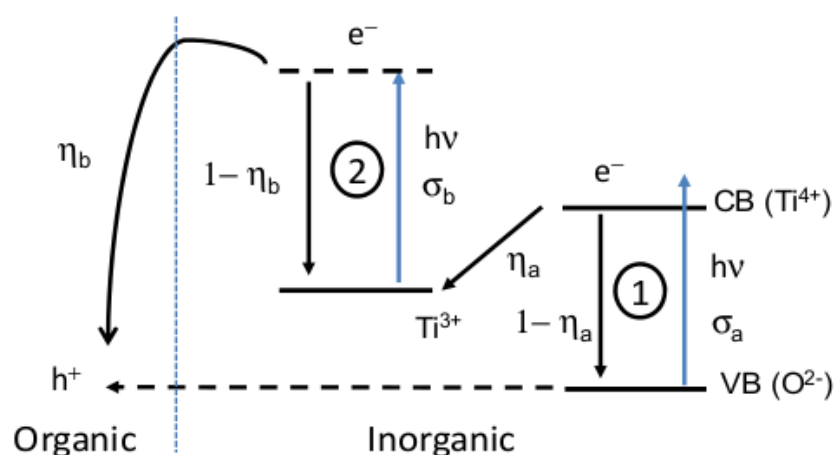
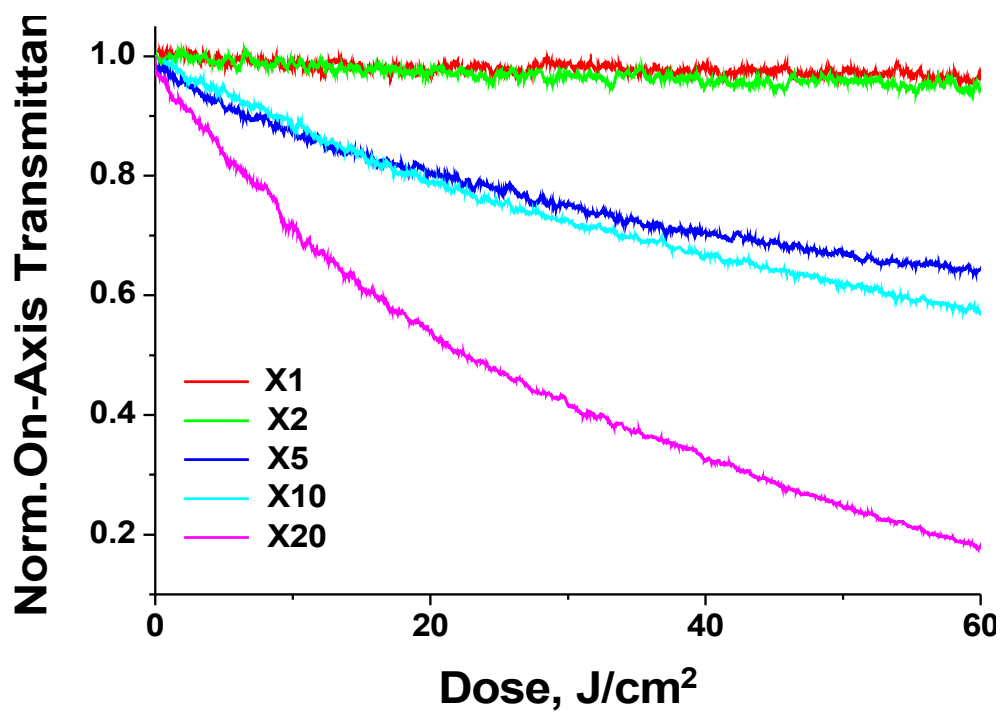


Рисунок 4.9: Схема відповідних процесів, залучених в фотозатемненні рHEMA-TiO<sub>2</sub> гібридних матеріалів

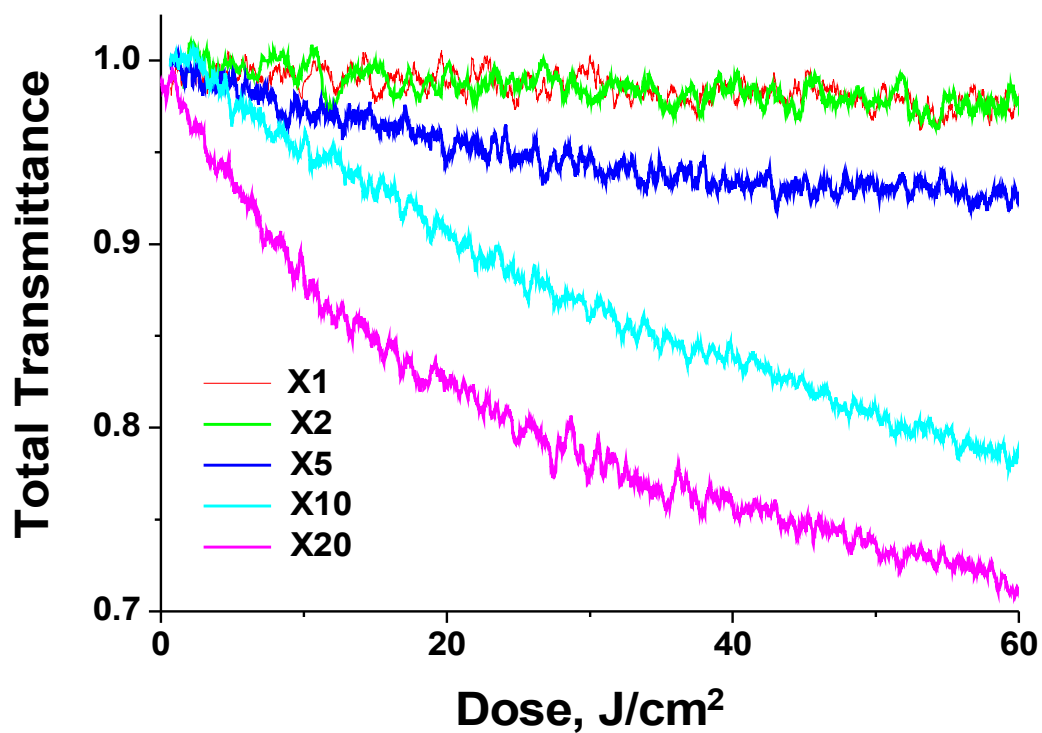
The obtained quantum efficiencies  $\eta_a$  for the charge separation process are ranging from 13.5% to 16.5% excepted for the sample X5 for which  $\eta_a = 7\%$ . A less efficient polymerization in sample X5 may account for this difference. The quantum efficiency  $\eta_b$  of the inner photoeffect process is ranging from 1.5% to 2.5% for all samples. The values of  $\eta_a$  are reported in Table 1.

Графічна інтерпретація даних для квантового виходу та коефіцієнту поглинання зображена на Рис. 4.11.a) та 4.11.б). З рисунків видно, що результати даного експерименту корелюють з результатами дослідження повного та приосового пропускання на довжині хвилі  $\lambda = 1064$  нм. В зображених концентраційних залежностях можна виділити дві групи зразків, як і в попередніх дослідках.



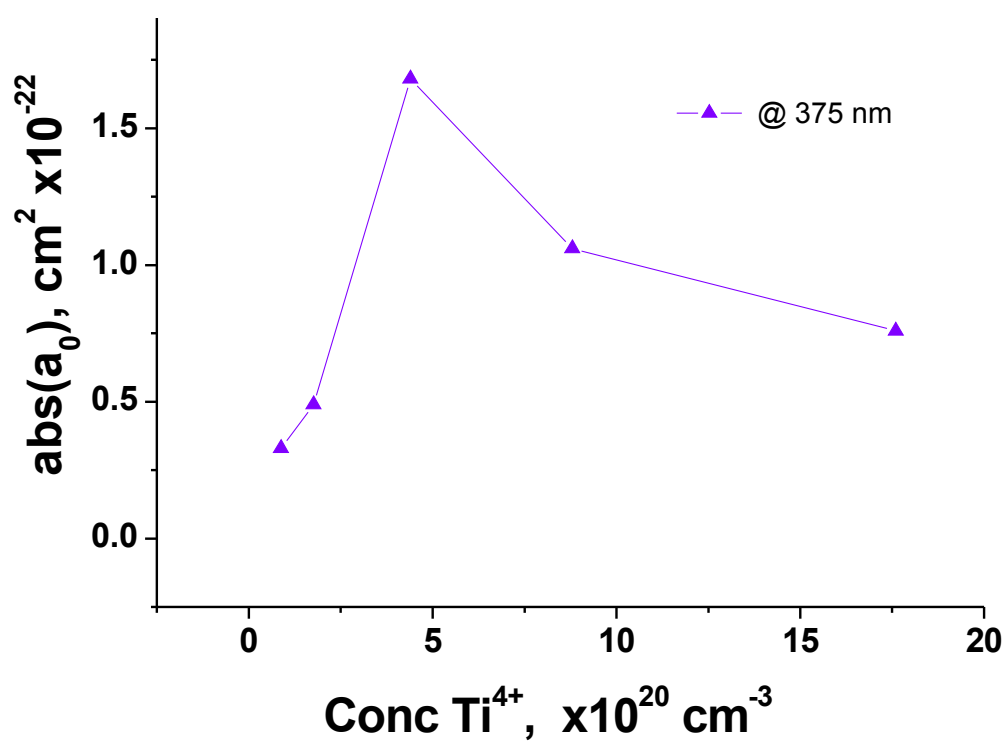


a)

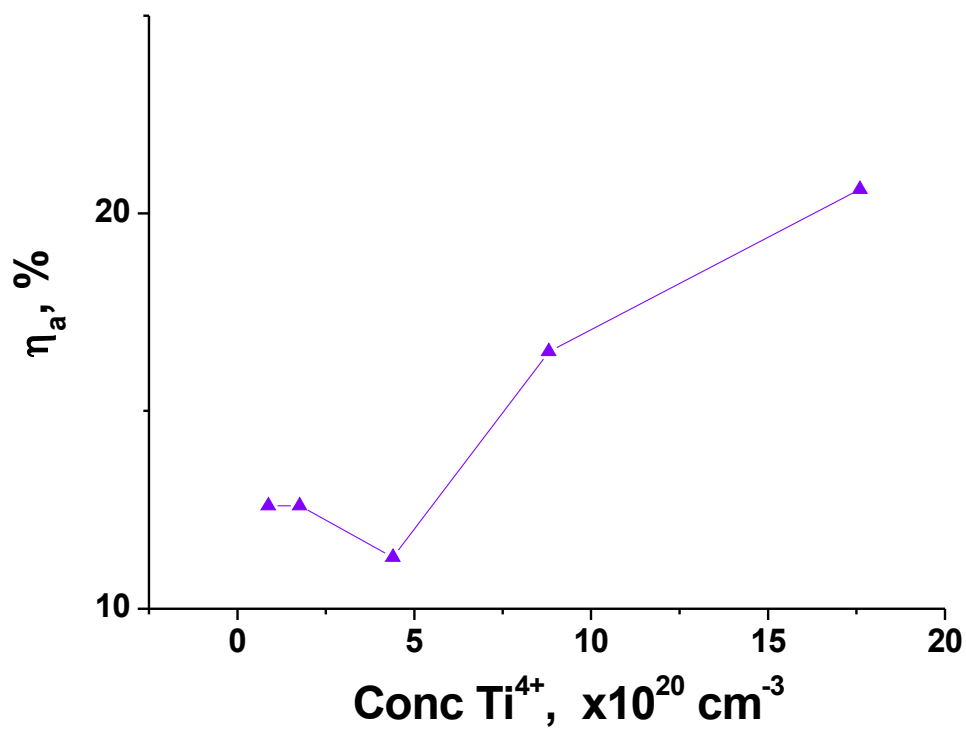


б)

Рисунок 4.10: Зміна повного (а) та приосьового пропускання (б) і гібридних зразках як функція дози опромінення



a)



б)

Рисунок 4.11: Залежність коефіцієнту поглинання (а) та квантового виходу (б) від концентрації інкорпорованих частинок

Зразок	$\left[Ti^{4+}\right]_{\text{Конц}},$ $\times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	Товщина (L), $\mu m$	$\Delta n_0,$ $\times 10^{-4}$	$\eta_a$ @375нм, %	$\left[Ti^{3+}\right]$ $\times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$a_0 =$ $\frac{\Delta n_0}{\left[Ti^{3+}\right]}$ $\times 10^{-22} \text{ cm}^3$
×1	0.88	94.9	-0.14	12.6	0.43	-0.33
×2	1.76	78.1	-0.42	12.6	0.86	-0.49
×5	4.40	104.4	-3.20	11.3	1.91	-1.68
×10	8.80	98.6	-6.40	16.5	6.05	-1.06
×20	17.6	82.7	-10.05	20.6	13.26	-0.76

Таблиця 4.3: Концентраційна залежність квантового виходу та коефіцієнту пропускання на довжині хвилі  $\lambda = 375$  нм

# Заключение

Основные результаты работы заключаются в следующем.

1. На основе анализа ...
2. Численные исследования показали, что ...
3. Математическое моделирование показало ...
4. Для выполнения поставленных задач был создан ...

И какая-нибудь заключающая фраза.

# Список рисунков

2.1	HRTEM (a and b) and EFTEM (c) images of pHEMA (a) and pHEMA-oxo-TiO <sub>2</sub> hybrid (b and c) with titanium molar concentrations of 3.0 M. . . . .	7
3.1	Оптична схема лазера $Nd^{3+}$ : АІГ (Л1), що працює в режимі пасивної синхронізації мод. АЕ – активний елемент, ФД1 – фотодіод виділення одиночного імпульсу, ЕЗ – електронний затвор, ЛЗ – лінія затримки, К – кювета з барвником. П – призма Глана, R1-R5 – дзеркала (в % вказані коефіцієнти відбиття на $\lambda = 1064$ нм) . . . . .	9
3.2	Оптична схема дослідження фотоіндукованої зміни профілю пучка в далекому полі. L – лінза з фокусною відстанню f; П1,П2 – поділювачі. . . . .	10
4.1	Схема дослідження індикатрисы розсіювання . . . . .	14
4.2	Індикатрисы розсіювання на довжині хвилі 532 нм для різних концентрацій інкорпорованих наночастинок TiO <sub>2</sub> . . . . .	15
4.3	Індикатрисы розсіювання в подвійному логарифмічному масштабі для різних концентрацій інкорпорованих наночастинок TiO <sub>2</sub> . . . . .	17
4.4	Залежність повного пропускання зразків від падаючої інтенсивності. рHEMA – чистий гібридний зразок; концентрації для зразків $\times 1 - \times 20$ наведені в таблиці 4.2 . . . . .	18
4.5	Залежність уявної частини нелінійної сприйнятливості третього порядку $Im(\chi^{(3)})$ від концентрації частинок TiO <sub>2</sub> . . . . .	19
4.6	Залежність приосьового пропускання зразків від падаючої інтенсивності. . . . .	21
4.7	Залежність дійсної частини нелінійної сприйнятливості третього порядку $Re(\chi^{(3)})$ від концентрації частинок TiO <sub>2</sub> . . . . .	22
4.8	Схема експерименту для дослідження повного та приосьового пропускання на довжині хвилі $\lambda = 375$ нм. SFS – система просторової фільтрації, Sp – поділююча пластинка, S – зразок, D1 і D2 – фотодіоди . . . . .	23
4.9	Схема відповідних процесів, залучених в фотозатемненні рHEMA-TiO <sub>2</sub> гібридних матеріалів . . . . .	23
4.10	Зміна повного (а) та приосьового пропускання (б) і гібридних зразках як функція дози опромінення . . . . .	24
4.11	Залежність коефіцієнту поглинання (а) та квантового виходу (б) від концентрації інкорпорованих частинок . . . . .	25

## Список таблиц

4.1	Втрати на розсіяння в передню на півсферу для зразків органо-неорганічних гібридів . . . . .	16
4.2	Концентраційна залежність уявної $Im(\chi^{(3)})$ та дійсної $Re(\chi^{(3)})$ частин не-лінійної сприйнятливості третього порядку. Величини наведені в одиницях $SGS_e$ . . . . .	20
4.3	Концентраційна залежність квантового виходу та коефіцієнту пропускання на довжині хвилі $\lambda = 375$ нм . . . . .	26

Приложение А

Название первого приложения