



УДК 621.373:535

Н. Г. Гоголева

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина)

Численное моделирование нелинейно-оптического ограничения лазерного излучения суспензиями углеродных наночастиц

Теоретически исследуются механизмы нелинейного оптического ограничения в водных суспензиях углеродных наночастиц. Рассмотрение проводится при умеренных плотностях входной энергии, недостаточных для нагрева частицы до температуры сублимации углерода (3770 К). Для этого самосогласованно рассматриваются процессы образования и расширения пузырьков водяного пара вокруг углеродных частиц, поглощения и рассеяния света на расширяющихся пузырьках, распространения излучения в протяженной среде. Для решения этих задач численно решалась система взаимосвязанных уравнений теплопроводности для углеродной частицы, паровой прослойки и воды, уравнений газодинамики, переноса излучения и теории рассеяния Ми. Продемонстрирована ведущая роль рассеяния по сравнению с поглощением и резкая зависимость сечений рассеяния от размера паровой оболочки. Показано, что водная суспензия углеродных наночастиц эффективно ограничивает лазерное излучение в диапазоне длин волн 400...1060 нм (для длительностей импульса порядка 10 нс), а эффективность ограничения падает с уменьшением длительности импульса. Получено качественное согласие результатов моделирования с экспериментальными данными.

Углеродные суспензии, оптическое ограничение, численное моделирование

Развитие лазерной техники поставило задачу защиты регистрирующей аппаратуры и органов зрения от случайного попадания мощного лазерного излучения. Для решения этой задачи необходимо создание нелинейных оптических ограничителей – защитных устройств, пропускание которых быстро уменьшается с увеличением интенсивности попадающего на них излучения, ограничивая проходящее излучение до безопасного уровня.

В последнее время возрос интерес к созданию оптических ограничителей на суспензиях углеродных наночастиц [1]–[7]. Причина состоит в том, что углеродные частицы поглощают свет в широком спектральном диапазоне и на их базе могут быть созданы широкополосные ограничители лазерной энергии, не имеющие окрашенности.

Экспериментальные результаты и приближенные теоретические оценки [1]–[6] позволили предложить ряд механизмов оптического ограничения суспензиями углеродных частиц, из которых можно выделить два основных механизма:

– рассеяние света на пузырьках пара, образовавшегося вокруг углеродной частицы, нагретой до температуры кипения жидкости;

– рассеяние света на пузырьках углеродного пара, образовавшегося вокруг углеродной частицы, нагретой до температуры сублимации углерода (3770 К).

Углеродная частица поглощает интенсивное лазерное излучение, что приводит к ее нагреву и нагреву окружающей жидкости. Высокая скорость нагрева приводит к тому, что окружающая частицу жидкость глубоко заходит в метастабильное состояние вплоть до температуры взрывного кипения (593 К) [8]. Происходит взрывное испарение тех объемов жидкости, которые глубоко зашли в метастабильное состояние. Давление в образовавшейся паровой оболочке равно давлению насыщенного пара, которое соответствует температуре взрывного вскипания (около 100 атм). Это давление намного превышает внешнее, атмосферное давление, и паровая оболочка

ка начинает расширяться. Рассеяние света на расширяющейся паровой оболочке приводит к нелинейному ограничению излучения. Рассмотрение проводится при умеренных плотностях входной энергии, недостаточных для нагрева частицы до температуры сублимации углерода (3770 К).

Для численного моделирования нелинейного оптического ограничения света суспензией углеродных частиц необходимо самосогласованно решить три задачи:

- газодинамики образования и роста паровой оболочки на нагретой частице;
- рассеяния на образовавшемся паровом пузырьке, окружающем частицу;
- прохождения излучения через среду.

Весь расчет был проведен для воды из-за доступности всех необходимых теплофизических и оптических констант воды и водяного пара.

Образование и динамика паровой оболочки.

Определение радиального распределения температуры в системе «углеродная частица–паровая оболочка» находится из решения системы уравнений теплопроводности для частицы, паровой оболочки и воды с движущимися граничными условиями. Скорость роста паровой оболочки, вызванная перепадом давлений, определялась из решения уравнения Плессета–Цвика [9], скорость испарения-конденсации рассчитывалась из уравнения Герца–Кнудсена [9], необходимое для расчета скорости испарения-конденсации значение насыщенного давления рассчитывается по формуле Клапейрона–Клаузиуса [9], давление в пузырьке считается однородным (используется приближение гомобаричности [9]) и рассчитывается по формуле Ван-дер-Ваальса. Таким образом, решается следующая система самосогласованных уравнений.

Уравнения теплопроводности:

$$\rho_1 c_1 \frac{\partial T_1}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\kappa_1 r^2 \frac{\partial T_1}{\partial r} \right) + \frac{r}{\rho_1 c_1} W(t), \quad r \leq R_C$$

– для углеродной частицы;

$$\rho_3 c_3 \frac{\partial T_3}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\kappa_3 r^2 \frac{\partial T_3}{\partial r} \right), \quad R > r > R_C$$

– для паровой прослойки;

$$\rho_2 c_2 \frac{\partial T_2}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\kappa_2 r^2 \frac{\partial T_2}{\partial r} \right), \quad r > R_C$$

– для воды.

Уравнение Плессета–Цвика для движения границы «пар–вода»:

$$R \frac{d^2 R}{dt^2} + 3 \left(\frac{dR}{dt} \right)^2 / 2 = \frac{1}{\rho_2} (p_3 - p_\infty) - 2\sigma / (\rho_2 R).$$

Формула Герца–Кнудсена для скорости испарения-конденсации:

$$j = 9 \sqrt{\frac{M}{2\pi R_{\text{gas}} T_R}} (p_s(T_R) - p_3).$$

Уравнение изменения массы паровой оболочки за счет испарения-конденсации:

$$\frac{dm}{dt} = 4\pi R^2 j.$$

Формула Клапейрона–Клаузиуса:

$$p_s(T_R) = p_{30} \exp \left(\frac{MH}{R_{\text{gas}}} \left(\frac{1}{T_{30}} - \frac{1}{T_R} \right) \right).$$

Формула Ван-дер-Ваальса:

$$p_3(t) = \frac{v R_{\text{gas}} T_{\text{av}}(t) - \frac{av^2(t)}{V(t)} + \frac{abv^3(t)}{V^2(t)}}{V(t) - bv(t)}.$$

Начальные условия:

$$T_3(0) = T_*, \quad T_1(0) = T_2(0) = T_{\text{нач}},$$

$$p_3(0) = p_{30}, \quad R(0) = r_{30}, \quad \frac{dR}{dt}(0) = 0.$$

Условия на границе «углеродная частица–вода» (до вскипания):

$$T_1(R_C, t) = T_2(R_C, t); \quad \kappa_1 \frac{\partial T_1}{\partial r} \Big|_{r=R_C} = \kappa_2 \frac{\partial T_2}{\partial r} \Big|_{r=R_C}.$$

Условия на границе «углеродная частица–пар» (после вскипания):

$$T_1(R_C, t) = T_3(R_C, t);$$

$$\kappa_2 \frac{\partial T_2}{\partial r} \Big|_{r=R} - \kappa_3 \frac{\partial T_3}{\partial r} \Big|_{r=R} = jH.$$

Индекс 1 означает, что параметры относятся к углеродной частице, индекс 2 – к воде, индекс 3 – к паровой прослойке. Индекс 0 означает, что параметры берутся в момент вскипания. Обозначения: ρ – плотность; c – теплоемкость; W – объемная плотность энергии, поглощаемая системой «углеродная частица–паровая оболочка»; κ – теплопроводность; r – радиальная координата; σ_{abs} – сечение поглощения углеродной частицы; I – интенсивность лазерного излучения; R_C – радиус углеродной частицы; R – радиус паровой оболоч-

ки; p – давление в паровой оболочке; p_∞ – атмосферное давление; σ – коэффициент поверхностного натяжения; j – скорость испарения ($j > 0$) или конденсации ($j < 0$); ϑ – коэффициент accommodation; R_{gas} – универсальная газовая постоянная; M – молярная масса воды; T_R – температура на границе «вода–пар»; p_s – давление насыщенного пара, которое соответствует T_R ; T_{av} – средняя температура в паровой прослойке; $T_* = 593$ К; $T_{\text{нач}}$ – начальная температура; H – скрытая теплота парообразования; ν – число молей пара; a и b – постоянные Ван-дер-Ваальса для водяного пара; V – объем паровой оболочки. При численном моделировании учитывалась зависимость теплофизических параметров воды, пара и частицы от температуры [10].

Сечения поглощения и рассеяния. До образования паровой прослойки расчет сечений рассеяния-поглощения углеродной частицы представляет собой задачу рассеяния излучения однородным шаром и рассчитывается в соответствии с теорией Ми [11]. Рассеяние излучения на образовавшихся вокруг частиц паровых оболочках сводится к задаче рассеяния излучения на шаре с оболочкой. Для использования алгоритма Ми в этом случае концентрическая сфера заменялась однородным шаром с единым эффективным показателем преломления, рассчитанным по формуле Бруггемана [11]. В формулах для вычисления эффективного показателя преломления двухкомпонентных частиц обычно приходится выбирать, какая компонента является матрицей, а какая – включением. Поскольку объем паровой оболочки растет, то в какой-то момент времени матрицу и включение приходится менять местами. Преимущество использования формулы Бруггемана, в частности, состоит в том, что она инвариантна по отношению к матрице и включению. Формула Бруггемана имеет вид

$$f \frac{\varepsilon_{\text{in}} - \varepsilon_{\text{ef}}}{\varepsilon_{\text{in}} + 2\varepsilon_{\text{ef}}} + (1 - f) \frac{\varepsilon_{\text{m}} - \varepsilon_{\text{ef}}}{\varepsilon_{\text{m}} + 2\varepsilon_{\text{ef}}} = 0,$$

где f – доля объема, приходящаяся на включение; ε_{in} – диэлектрическая проницаемость включения; ε_{ef} – эффективная диэлектрическая проницаемость; ε_{m} – диэлектрическая проницаемость матрицы.

Прохождение излучения через среду. Эффект оптического ограничения. Для определения оптического ограничения решалась задача

прохождения излучения через протяженную среду. Среда заменялась набором амплитудных экранов, на каждом из которых рассчитывались радиус и плотность паровых оболочек, образовавшихся вокруг частиц, рассеяние и поглощение на этих двухслойных комплексах, вычислялся коэффициент поглощения как функция продольной (вдоль направления распространения света) координаты и выходная интенсивность. Изменение интенсивности при прохождении излучения через среду описывается уравнением

$$\frac{dI(z, t)}{dz} = -[\sigma_{\text{scat}}(z, t) + \sigma_{\text{abs}}(z, t)]NI(z, t) - \alpha_{\text{wat}}I(z, t),$$

где z – координата, вдоль которой распространяется излучение; σ_{scat} и σ_{abs} – сечения рассеяния и поглощения; N – концентрация частиц. Коэффициент линейного поглощения воды определяется как

$$\alpha_{\text{wat}} = \frac{4\pi\chi n_{\text{ref}}}{\lambda},$$

где χ – мнимая часть комплексного показателя преломления $n_{\text{ref}} + i\chi$; n_{ref} – действительная часть комплексного показателя преломления; λ – длина волны в вакууме.

Необходимые для численного моделирования теплофизические и оптические характеристики воды, водяного пара и углеродной частицы были взяты из [10], [12]–[16].

Результаты моделирования. Расчеты были проведены для воды и водяного пара, радиус углеродных частиц предполагался равным 85 нм, длина кюветы составляла 3 мм. На рис. 1 приведена зависимость сечений поглощения σ_{abs} (кривая 1) и рассеяния σ_{scat} (кривая 2) от радиуса паровой оболочки. Расчет проведен в рамках теории Ми с эффективным показателем преломления, рассчитанным по формуле Бруггемана. Длина волны падающего излучения – 1064 нм. Из рис. 1 видно, что с увеличением радиуса паровой оболочки сечение поглощения падает (за исключением небольшого максимума в самом начале), тогда как сечение рассеяния резко растет. Поэтому светиндуцированное рассеяние играет основную роль в процессе нелинейного оптического ограничения суспензиями углеродных частиц.

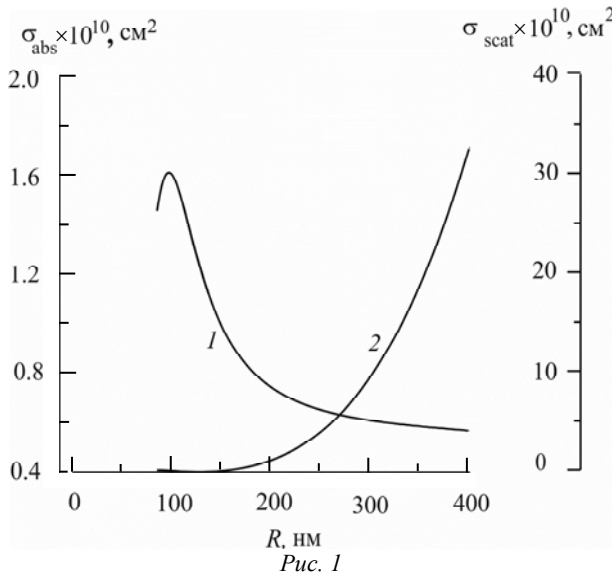


Рис. 1

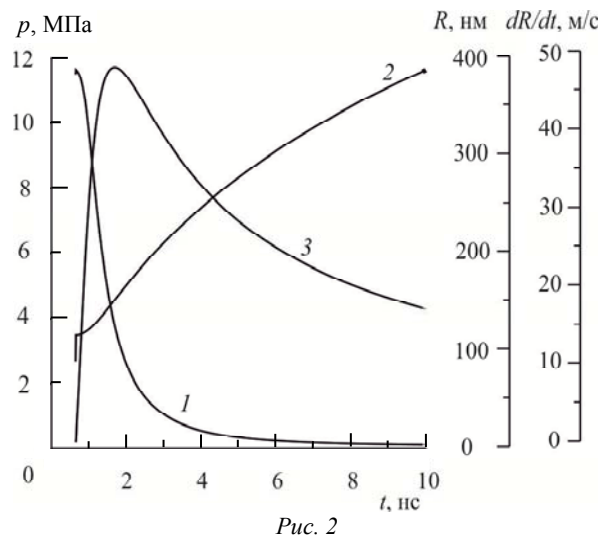


Рис. 2

Результаты расчета образования и динамики расширения паровой оболочки приведены на рис. 2. Здесь показаны зависимости от времени давления пара в паровой оболочке (кривая 1), радиуса паровой оболочки (кривая 2) и скорости ее роста (кривая 3) в начале кюветы. Длина волны падающего излучения 1064 нм, плотность падающей энергии 0.4 Дж/см², длительность импульса 10 нс. Из рис. 2 видно, что с увеличением радиуса пузырька давление в нем падает, что уменьшает скорость его роста. Максимальная скорость роста при данных условиях составляет 50 м/с; к концу импульса радиус пузырька составляет 400 нм.

На рис. 3 представлено теоретическое исследование зависимости эффективности светоиндуцированного рассеяния в водной суспензии углеродных частиц от длины волны падающего излучения. Расчет проведен для длительности импульса 10 нс и плотности входной энергии 0.2 Дж/см² – при данной плотности энергии на

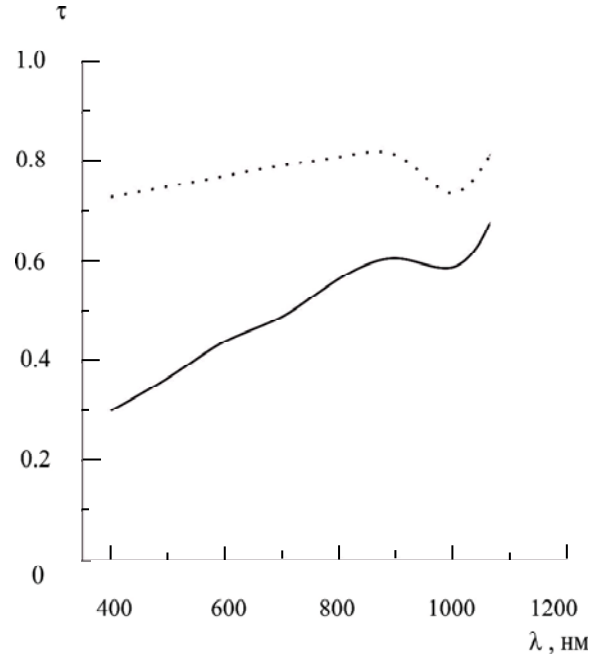


Рис. 3

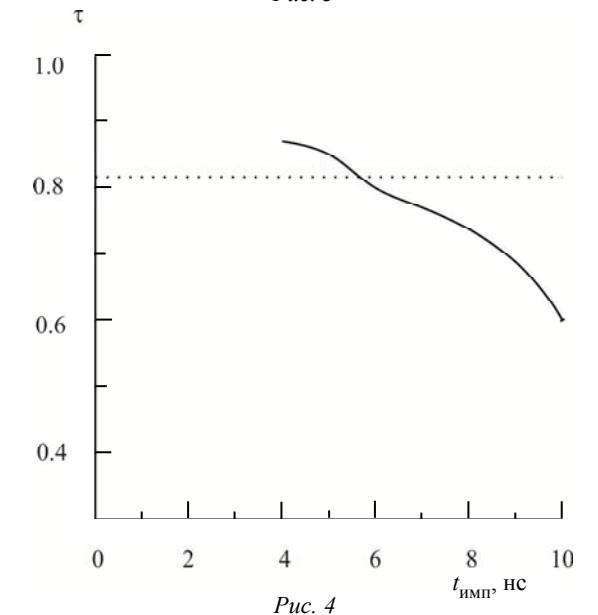


Рис. 4

длине волны 532 нм (вторая гармоника Nd:YAG-лазера) наблюдается снижение пропускания в 2 раза. Пунктирной линией обозначено линейное пропускание (рассчитывается из закона Бугера), сплошной линией – нелинейное пропускание (результат численного моделирования). Из рис. 2 видно, что в ближней инфракрасной области эффективность ограничения падает, что связано с увеличением линейного поглощения воды в этой области. Для продвижения в более длинноволновую область надо использовать другие жидкости.

На рис. 4 представлено теоретическое исследование зависимости эффективности светоиндуцированного рассеяния в водной суспензии углеродных частиц от длительности импульса при постоянной

плотности входной энергии 0.4 Дж/см^2 . Пунктирной линией обозначено линейное пропускание (рассчитывается из закона Бугера), сплошной линией – нелинейное пропускание (результат численного моделирования). Радиус углеродной частицы – 85 нм . Длина волны – 1064 нм . Длина кюветы – 3 мм .

Из рис. 4 видно, что с уменьшением длительности импульса ослабление ухудшается. Начиная с определенной длительности наблюдается даже слабое просветление среды. Природу этого просветления можно понять, обратившись к рис. 1. При небольших размерах паровой области может наблюдаться ситуация, когда суммарный коэффициент экстинкции ($\sigma_{\text{ext}} = \sigma_{\text{abs}} + \sigma_{\text{scat}}$) системы «углеродная частица–паровая область–вода» оказывается меньше коэффициента экстинкции «углеродная частица–вода».

На рис. 5 приведена зависимость нелинейного пропускания образца от плотности входной энергии. Начальное пропускание среды $\tau_0 = 0.8$. Результаты расчетов представлены сплошной линией. Там же приведены экспериментальные данные [4] (кружки).

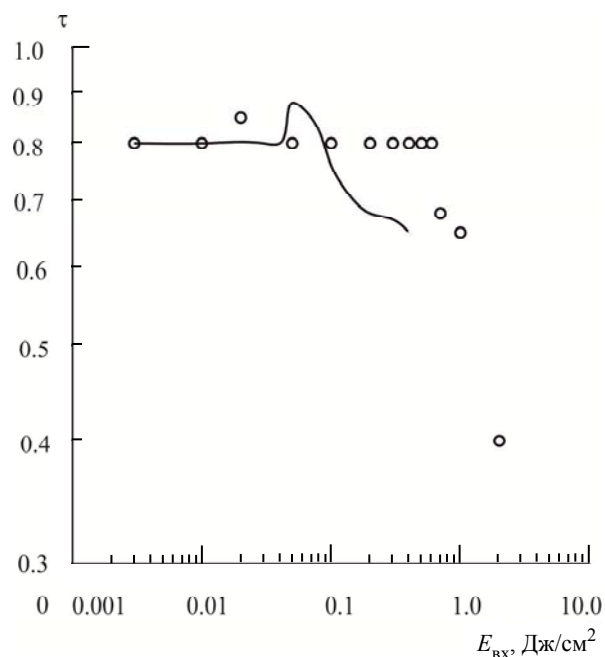


Рис. 5

Из рис. 5 видно, что в расчете порог лимитинга ниже и ограничение сильнее, чем в эксперименте [4]. Одна из возможных причин расхождения состоит в поглощении воды. В [4] указано только линейное пропускание среды $\tau_0 = 0.8$. Если не учитывать поглощения воды, то для пропускания выполняется закон подобия по произведению NL . Учет поглощения воды нарушает этот

закон подобия, и для корректного сравнения с экспериментом нужно знать не только начальное пропускание, но и длину среды. К сожалению, такой информации в [4] нет. Вода довольно сильно поглощает излучение в инфракрасной области, и учет его необходим для точного сравнения теории и эксперимента. Расчет (рис. 5) был проведен для показателя поглощения воды $k = 1.07 \cdot 10^{-6}$ [15] ($\alpha = 4\pi k/\lambda$) и длины кюветы $L = 3 \text{ мм}$. Концентрация частиц определялась из уравнения

$$\tau_0 = (1 - r_F)^2 \exp[-(\sigma_{\text{scat}} + \sigma_{\text{abs}})NL - \alpha L],$$

где $r_F = 0.045$ – суммарный френелевский коэффициент отражения на границе «воздух–стекло» и «стекло–вода»; σ_{scat} и σ_{abs} – сечения рассеяния и поглощения углеродных частиц в воде. Для $\tau_0 = 0.8$ получаем $N = 1.66 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-3}$. С этими данными и были получены результаты, изображенные на рис. 5.

Весь расчет был проведен для воды из-за доступности всех необходимых теплофизических и оптических констант воды и водяного пара и из-за того, что эксперименты [4] были сделаны для водных суспензий. Понятно, что использование жидкостей с меньшей теплотой парообразования, меньшей температурой взрывного вскипания позволит добиться лучших результатов. Для продвижения в более длинноволновую область надо использовать другие жидкости. С этой точки зрения привлекателен, например, CCl_4 , который прозрачен до 2 мкм . CCl_4 более привлекателен и с теплофизической точки зрения [17].

Основные выводы по работе:

1. Методом компьютерного моделирования самосогласованно решена задача нелинейного ограничения мощного лазерного излучения водными суспензиями нанометрических углеродных частиц.
2. Расчет сечений поглощения и рассеяния образовавшейся двухкомпонентной системы в рамках теории Ми с эффективным показателем преломления приводит к заключению об основной роли рассеяния по сравнению с поглощением и о резкой зависимости сечения от размера паровой оболочки.
3. Показано, что водная суспензия углеродных наночастиц эффективно ограничивает лазерное излучение в диапазоне длин волн $400 \dots 1060 \text{ нм}$.
4. Показано, что при фиксированной плотности энергии эффективность ограничения лазерного излучения падает с уменьшением длительности импульса.
5. Получено качественное согласие с экспериментом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mansour K., Soileau M. J., Stryland E. W. Nonlinear optical properties of carbon-black suspensions (ink) // J. Opt. Soc. Am. B 1992. Vol. 9, № 7. P. 1100–1109.
2. Nashold K. N., Walter D. P. Investigations of optical limiting mechanisms in carbon particles suspensions and fullerene solutions // J. Opt Soc. Am. B. 1995. Vol. 12, № 7. P. 1228–1237.
3. Riefl D., Fougeanet F. Thermodynamic modeling of optical limiting in carbon black suspensions (CBS) // Nonlinear Optics. 1999. Vol. 21. P. 391–398.
4. Riefl D., Fougeanet F. Investigation of limiting mechanisms in CBS // Nonlinear Optics. 1999. Vol. 21. P. 441–446.
5. Vincent D. High Performance optical limiter based on Fine Carbone particles suspended in an organic solvent // Nonlinear Optics. 1999. Vol. 21. P. 413–422.
6. James D. B., McEwan K. J. Bubble and Refractive processes in carbon suspensions // Nonlinear Optics. 1999. Vol. 21. P. 377–389.
7. Белоусова И. М., Миронова Н. Г., Юрьев М. С. Теоретическое исследование нелинейного ограничения лазерной мощности углеродными суспензиями // Оптика и спектроскопия. 2003. Т. 94, № 1. С. 92–98.
8. Скрипов В. П. Метастабильная жидкость. М.: Наука, 1972. 312 с.
9. Нигматуллин Р. И. Динамика многофазных сред. Ч. 1. М.: Наука, 1987. 464 с.
10. Александров А. А., Григорьев Б. А. Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара. М.: Изд-во МЭИ, 1999. 158 с.
11. Борен К., Хафман Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986. 660 с.
12. Кикоин И. К. Таблицы физических величин: справ. М.: Атомиздат, 1976. 1006 с.
13. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. 8 Auflage. Kohlenstoff Teil B – Lieferung 3/System. Weinheim: Verlag Chemie, 1968. P. 808–1050.
14. Ackerman T. P., Toon O. B. Absorption of visible radiation in atmosphere containing absorbing and nonabsorbing particles // Applied Optics. 1981. Vol. 20, № 20. P. 3661–3667.
15. Sitarsky M. Internal Heating of Multilayered Aerosol Particles by Electromagnetic Radiation // Langmuir. 1987. Vol. 3, № 1. P. 85–93.
16. Hale G. M., Querry M. R. Optical constants of water in the 200-nm to 200- μ m wavelength region // Applied Optics. 1973. Vol. 12, № 3. P. 555–563.
17. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 720 с.

N. G. Gogoleva

Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI»

NUMERICAL MODELING OF NONLINEAR OPTICAL LIMITING BY SUSPENSIONS OF CARBON NANOPARTICLES

The mechanisms of nonlinear optical limiting by aqueous suspensions of nanometric size carbon particles are theoretically investigated. We consider moderate input energy densities, which are not sufficient for heating of carbon particle up to the temperature of carbon sublimation (3770 K). Three tasks were self-consistently solved, gas-dynamics of formation and growth of vapor shell at the heated particle, light scattering by formed vapor bubble and radiation propagation through the perturbed medium and radiation optical limiting. Therefore, the system of self-consistent heat transfer equations for particle, water and vapor, gas-dynamics, radiative transfer and Me scattering equations is solved. Numerical modeling shows the predominant role of scattering compared to absorption and the sharp dependence of the cross section on the size of the vapour shell. Existence of nonlinear light scattering in aqueous suspensions of carbon particles in wide spectral range 400...1060 nm is demonstrated (for pulse durations of about 10 ns). Efficiency of nonlinear light scattering falling with pulse duration shortening is shown. The qualitative agreement of numerical modeling results with the experimental one is achieved.

Carbon particles suspension, optical limiting, numerical modeling
