

07

Нелинейное рассеяние света в гидрозоле наноалмазов

© Г.М. Михеев, А.П. Пузырь, В.В. Ванюков, К.В. Пуртов,
Т.Н. Могилева, В.С. Бондарь

Институт прикладной механики УрО РАН, Ижевск
Институт биофизики СО РАН, Красноярск, Академгородок
E-mail: mikheev@udman.ru

Поступило в Редакцию 15 октября 2009 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований нелинейного рассеяния света в гидрозоле наноалмазов (НА), наблюдаемого при оптическом ограничении (ОО) импульсного лазерного излучения наносекундной длительности на длине волны 1064 nm. В экспериментах использовались сверхстабильные гидрозоли, полученные из НА детонационного синтеза с модифицированной поверхностью. С применением модернизированной методики z -сканирования показано, что уменьшение коэффициента пропускания гидрозоля НА при ОО происходит за счет нарастания нелинейного рассеяния. Установлено, что энергия импульсного излучения, рассеянного под прямым углом, подчиняется степенному закону зависимости от плотности энергии импульса падающего излучения. Отмечается, что гидрозоли НА с модифицированной поверхностью обладают высокой стабильностью к периодическому лазерному воздействию с высокой плотностью мощности.

В последнее время появилось большое количество работ (см., например, [1–5]), посвященных исследованиям ОО в различных материалах и средах в связи с возможностью использования этого явления для решения некоторых прикладных задач. Исследование ОО в суспензиях нанокристаллических частиц представляет интерес с точки зрения создания надежных ограничителей мощности лазерного излучения, работающих в широком спектральном диапазоне, и разработки новых методов управления параметрами лазерных импульсов. Известны работы по исследованию ОО в суспензиях сажи [6], одностенных и многостенных углеродных нанотрубок (УНТ) [7–11] и наночастиц углерода с луковичной структурой (УЛС) [10–12]. ОО в суспензиях перечисленных нанокристаллических частиц по своей природе существенно отличается от

ОО в фуллереносодержащих растворах [13] и может быть объяснено нелинейным рассеянием мощного лазерного излучения на паровых пузырьках, возникающих при передаче жидкости энергии, поглощенной углеродным материалом, а также при сублимации наночастиц углерода [8]. Публикации, посвященные исследованию ОО в суспензиях НА, за исключением работы [10], отсутствуют, что может быть связано с потерей коллоидной стабильности наночастиц при нагреве. Данного недостатка лишены модифицированные НА [14]. Исследования особенностей рассеяния мощного лазерного излучения и ОО в гидрозолях таких НА весьма интересны и являются целью данной работы.

В экспериментах концентрация НА с модифицированной поверхностью в исследуемых гидрозолях составляла 3% (по массе). По данным фотон-корреляционной спектроскопии (прибор N 5 Submicron Particle Size Analyzer фирмы Beckman Coulter) кластеры частиц имели средний размер ~ 50 nm. Главной отличительной характеристикой гидрозолей, модифицированных НА, является то, что при высушивании частицы не меняют своих свойств и способны вновь образовывать гидрозоль. Таким образом, можно ожидать, что под воздействием мощного лазерного излучения они не будут образовывать агрегаты, выпадающие в осадок.

Исследования, проведенные с помощью спектрофотометра СФ-26, показали, что гидрозоли модифицированных НА, как и суспензии УНТ и УЛС, имеют широкий спектр поглощения. Исходный коэффициент оптического пропускания T_0 кварцевой кюветы толщиной 1.01 mm с исследуемым гидрозолем относительно воздуха на длине волны 1064 nm составлял 61%.

Исследования ОО проводились на автоматизированной лазерной установке ($\lambda = 1064$ nm), работающей в одномодовом режиме с частотой повторения 1 Hz и длительностью импульсов $\tau = 17 \pm 1$ ns [15]. В экспериментах использовался модернизированный метод z -сканирования с открытой диафрагмой (рис. 1), при котором первый фотоприемник 1 и кювета с исследуемым гидрозолем 2 размещались непосредственно на координатном столике 3 так, что в ходе z -сканирования приемная часть фотоприемника 1 была постоянно направлена на боковую сторону кюветы. Это давало возможность измерять энергию импульса излучения, рассеянного под прямым углом в ходе перемещения кюветы вдоль оптической оси z , за начало которой была принята перетяжка сфокусированного лазерного пучка. Фокусное расстояние собирающей линзы составляло 100 mm, а диаметр

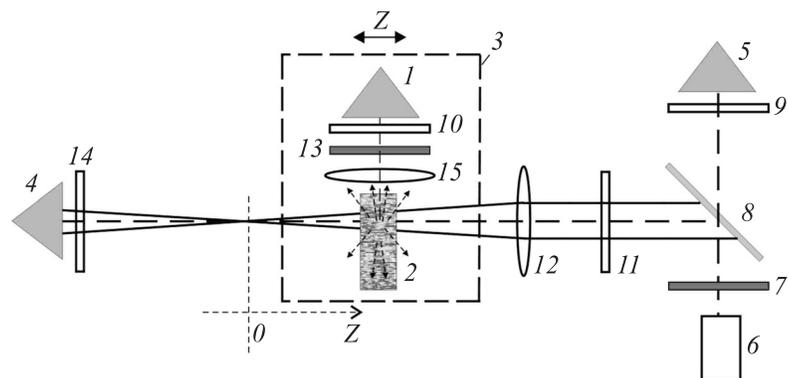


Рис. 1. Схема эксперимента для модернизированного метода z -сканирования: 1, 4, 5 — фотоприемники; 2 — кювета с исследуемым гидрозолем; 3 — координатный столик; 6 — источник лазерного излучения; 7, 13 — оптические фильтры типа ИКС; 8 — делительное зеркало; 9, 10, 11, 14 — нейтральные фильтры; 12 — фокусирующая линза; 15 — коллимирующая линза.

перетяжки сфокусированного пучка — $100\ \mu\text{m}$. Для регистрации падающих и проходящих через исследуемую кювету лазерных импульсов использовались фотоприемники 5 и 4, размещенные на оптической оси, как показано на рис. 1.

Синхронное измерение энергий лазерных импульсов на входе ε_{IN} и на выходе ε_{OUT} измерительной ветви, а также энергии ε_S импульсов лазера, рассеянных под прямым углом (в относительных единицах), позволяло судить о вкладе нелинейного рассеяния на уменьшение коэффициента пропускания T гидрозоля при увеличении плотности мощности излучения по мере приближения исследуемой кюветы к перетяжке пучка.

На рис. 2, *a* представлены экспериментально полученные зависимости T и ε_S от координаты z в ходе сканирования исследуемого гидрозоля вдоль оптической оси при фиксированном значении $\varepsilon_{IN} = 0.7\ \text{mJ}$. Видно, что при приближении z к нулю, следовательно при увеличении плотности мощности излучения, коэффициент пропускания исследуемой суспензии существенно уменьшается (рис. 2, *a*, кривая 1), а энергия импульсного излучения ε_S , рассеянного под прямым углом,

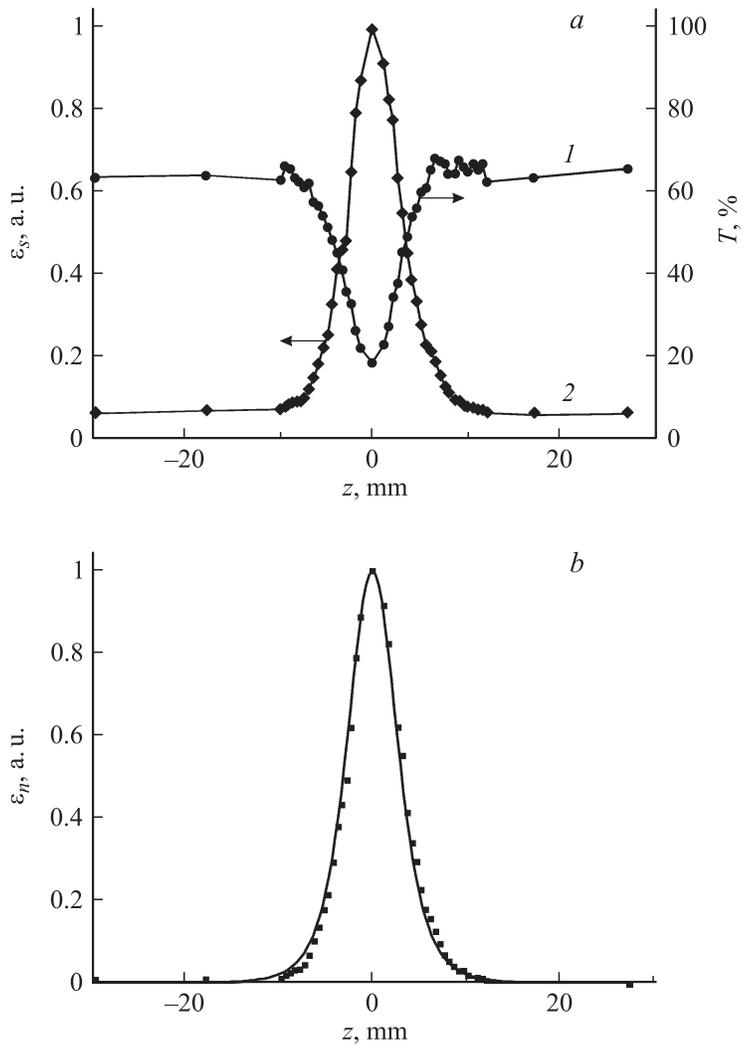


Рис. 2. Экспериментальные зависимости коэффициента пропускания T кюветы с исследуемым гидрозолем (1) и нормированного на максимальное значение энергии импульсного излучения ε_s , рассеянного под прямым углом (2), от координаты z (a), а также зависимость $\varepsilon_n = \varepsilon_{NLS} / \varepsilon_{NLS}^0$ от координаты z (b): точки — эксперимент, сплошная кривая — аппроксимирующая функция.

соответственно возрастает (рис. 2, *a*, кривая 2), т. е. чем больше ε_S , тем меньше коэффициент пропускания T . Необходимо отметить, что вдали от перетяжки энергия импульса лазера, рассеянного под прямым углом, не обращается в нуль и примерно остается на постоянном уровне. Это можно объяснить рэлеевским рассеянием.

Экспериментальная зависимость $\varepsilon_S(z)$ (рис. 2, *a* кривая 2) получена при фиксированных значениях энергии и длительности лазерных импульсов, т. е. при заданной импульсной мощности. Причем справедливо следующее соотношение:

$$\varepsilon_S = \varepsilon_{RS} + \varepsilon_{NLS}, \quad (1)$$

где ε_{RS} , ε_{NLS} — энергии импульсного излучения, рассеянного за счет рэлеевского и нелинейного рассеяния соответственно. Очевидно, что ε_{RS} не зависит от z , так как энергия импульса лазера фиксирована. Следовательно, изменение ε_{NLS} в ходе z -сканирования обусловлено только изменением сечения S_z -пучка лазера, приводящим к изменению плотности энергии $J_z = \varepsilon_{IN}/S_z$ в импульсе. Для определения вида функции ε_{NLS} от J_z из экспериментальных данных, представленных на рис. 2, *a* (кривая 2), построим зависимость:

$$\varepsilon_n(z) = \frac{\varepsilon_{NLS}(z)}{\varepsilon_{NLS}^0} \quad (2)$$

(см. рис. 2, *b*), где ε_{NLS}^0 — энергия импульса излучения, рассеянного под прямым углом при $z = 0$. Далее будем сравнивать зависимость (2) с функцией, описывающей относительную плотность энергии импульса лазера от координаты z , в m -ой степени, где m — искомый параметр. При этом можно воспользоваться выражением, устанавливающим взаимосвязь между радиусом пучка r в точке с координатой z и радиусом его перетяжки r_0 при фокусировке гауссова пучка собирающей линзой (см., например, [16]):

$$r(z) = r_0 \left[1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi r_0^2} \right)^2 \right]^{1/2}. \quad (3)$$

Следовательно, справедливы и следующие соотношения:

$$\frac{J_z}{J_0} = \frac{S_0}{S_z} = \left[1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi r_0^2} \right)^2 \right]^{-1}, \quad (4)$$

где S_0 и J_0 — сечение пучка и плотность энергии импульса в перетяжке соответственно. В результате получаем подгоночную функцию:

$$\varepsilon_n = \left[1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi r_0^2} \right)^2 \right]^{-m} \quad (5)$$

с двумя неизвестными параметрами r_0 и m . Исследования показали, что при $r_0 = 0.045$ mm и $m = 2.87$ функция (5) (см. рис. 2, *b*, сплошная кривая) хорошо описывает экспериментальные данные, представленные в виде точек. Примечательно, что таким образом найденное значение r_0 в пределах ошибки эксперимента совпадает с непосредственно измеренным значением радиуса перетяжки пучка при фокусном расстоянии собирающей линзы, равном 100 mm. Таким образом, справедливы следующие соотношения:

$$\varepsilon_n = \left(\frac{S_0}{S_z} \right)^{2.87} = \left(\frac{J_z}{J_0} \right)^{2.87}. \quad (6)$$

Они получены из экспериментов по z -сканированию при постоянных значениях ε_{IN} и τ .

Зависимость ε_S от энергии импульса ε_{IN} падающего излучения можно так же найти из другого эксперимента, если зафиксировать длительность импульса и сечение пучка лазера. Для этого кювета с исследуемой суспензией располагалась в перетяжке пучка, а энергия лазерных импульсов, падающих на кювету, варьировалась с помощью откалиброванных нейтральных фильтров *11*, находящихся перед фокусирующей линзой *12* (рис. 1). Полученная экспериментальная зависимость показана в виде точек на рис. 3.

Поскольку справедливо соотношение (1), а ε_{RS} пропорциональна ε_{IN} , то экспериментально полученные данные $\varepsilon_S(\varepsilon_{IN})$, представленные на рис. 3, логично аппроксимировать следующей зависимостью:

$$\varepsilon_S = k_1 \varepsilon_{IN} + k_2 (\varepsilon_{IN})^l, \quad (7)$$

где k_1 , k_2 , и l — подгоночные коэффициенты. Как видно из рис. 3, функция (7) с найденными подгоночными коэффициентами k_1 , k_2 при $l = 2.13$ хорошо описывает экспериментальные данные. С учетом этого результата и соотношения (6) можно сделать заключение, что энергия

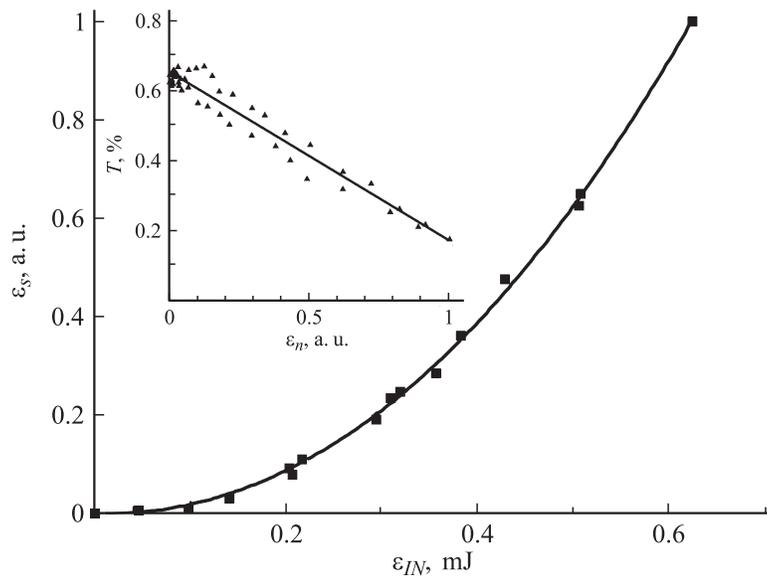


Рис. 3. Зависимость энергии импульса ϵ_S , рассеянного под прямым углом, от энергии импульса падающего излучения ϵ_{IN} (точки — эксперимент, сплошная кривая — аппроксимирующая функция), а также (вставка) зависимость коэффициента пропускания T кюветы с исследуемым гидрозолеом от $\epsilon_n = \epsilon_{NLS}/\epsilon_{NLS}^0$ (точки — эксперимент, сплошная линия — линейная аппроксимация).

импульса излучения ϵ_S , рассеянного под прямым углом, подчиняется следующему нелинейному закону:

$$\epsilon_S = \alpha\epsilon_{IN} + \beta \left(\frac{\epsilon_{IN}}{S} \right)^p, \tag{8}$$

где α — безразмерный коэффициент, β — коэффициент, имеющий размерность cm^2/J , S — сечение пучка лазера, а p — показатель нелинейности. Среднее значение показателя нелинейности p для исследуемого гидрозоля, полученное по двум независимым экспериментальным методам, составляет 2.5. Логично предположить, что энергия импульса излучения, рассеянного в телесный угол 4π , также подчиняется подобному же закону.

Необходимо иметь в виду, что эмпирическая формула (8) получена при фиксированной длительности лазерного импульса 17 ns. По этой причине замена в ней величины ε_{IN} на импульсную мощность падающего излучения является не правомерной. Кроме того, следует отметить, что ОО, а значит и нелинейное рассеяние в гидрозоле НА, как и в суспензиях сажи и УНТ, с переходом к субнаносекундным и пикосекундным длительностям лазерных импульсов, возможно, будет ослабевать [6,13]. Также необходимо подчеркнуть, что формула (8) справедлива только при малых значениях ε_s . Очевидно, что при достаточно больших плотностях энергии импульса падающего излучения зависимость (8) будет стремиться к линейной.

Представляет интерес проанализировать экспериментальные результаты, представленные на рис. 2, с точки зрения исследования взаимосвязи нелинейного рассеяния и ОО. Для этого запишем энергетический баланс для лазерных импульсов на входе и на выходе кюветы в отсутствие ОО:

$$\varepsilon_{IN} = \varepsilon_{OUT} + \varepsilon_{AB} + \varepsilon_R + \varepsilon_{RS}^{4\pi}, \quad (9)$$

где ε_{AB} , ε_R , $\varepsilon_{RS}^{4\pi}$ — энергии импульса лазера, поглощенная суспензией, отраженная от стенок кюветы и рассеянная во все стороны за счет рэлеевского рассеяния на частицах суспензии соответственно. Тогда исходный коэффициент пропускания T_0 кюветы с исследуемой суспензией определяется следующим образом:

$$T_0 = \frac{\varepsilon_{IN} - \varepsilon_{AB} - \varepsilon_R - \varepsilon_{RS}^{4\pi}}{\varepsilon_{IN}}. \quad (10)$$

Если предположить, что ОО обусловлено только нелинейным рассеянием, то измеряемый коэффициент пропускания T при z -сканировании можно записать в следующем виде:

$$T = T_0 - \frac{\varepsilon_{NLS}^{4\pi}}{\varepsilon_{IN}}, \quad (11)$$

где $\varepsilon_{NLS}^{4\pi}$ — энергия импульса излучения, рассеянного в телесный угол 4π в режиме ОО, зависящая от J_z . Очевидно, что полученная в эксперименте в относительных единицах энергия импульса излучения ε_n , рассеянного под прямым углом, прямо пропорциональна величине $\varepsilon_{NLS}^{4\pi}$.

Следовательно, последнее выражение можно переписать в следующем виде:

$$T = T_0 - k\varepsilon_n, \quad (12)$$

где k — коэффициент пропорциональности.

На рис. 3 (вставка) в координатной системе T от ε_n изображены экспериментальные точки $T(\varepsilon_n)$, полученные в соответствии с зависимостями $T(z)$ и $\varepsilon_n(z)$, представленными на рис. 2. Сплошная кривая, показанная во вставке к рис. 3, представляет собой аппроксимацию экспериментальных точек линейной зависимостью, что находится в соответствии с формулой (12). Все это указывает на то, что ОО в гидрозолле НА обусловлено нелинейным рассеянием.

Дополнительные эксперименты показали, что исследуемые гидрозолы НА в отличие от суспензий УНТ имеют высокую оптическую прочность. Даже после воздействия более $3 \cdot 10^4$ лазерных импульсов наносекундной длительности с плотностью мощности около 1 GW/cm^2 и следующих с частотой 1 Hz выпадения осадка не наблюдалось. Следовательно, гидрозолы модифицированных НА могут быть применены для создания надежных, имеющих большой срок службы, оптических ограничителей мощных лазерных пучков.

Работа выполнена в рамках интеграционного проекта УрО РАН и СО РАН № 102 „Исследование оптоэлектрических и нелинейно-оптических свойств углеродных наноструктур и их суспензий“.

Список литературы

- [1] *Mathews S.J., Kumar S.C., Giribabu L., Rao S.V.* // Opt. Commun. 2007. V. 280. P. 206–212.
- [2] *George M., Muneera C.I., Singh C.P.* et al. // Optics & Laser Technology. 2008. V. 40. P. 373–378.
- [3] *Слободян Т.Е., Булашевич К.А., Карпов С.Ю.* // ФТП. 2008. Т. 43. С. 871–877.
- [4] *Polavarapu L., Xu Q.H., Dhoni M.S., Ji W.* // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. P. 263110 (1–3).
- [5] *Xu H., Song Y.L., Meng X.R.* et al. // Chem. Lett. 2009. V. 359. P. 101–110.
- [6] *Mansour K., Soileau M.J., VanStryland E.W.* // J. Opt. Soc. Am. B. 1992. V. 9. N 7. P. 1100–1109.
- [7] *Mishra S.R., Rawat H.S., Mehendale S.C.* et al. // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 317. P. 510–514.

- [8] *Vivien L., Lancon P., Riehl D., Hache F., Anglaret E.* // Carbon. 2002. V. 40. P. 1789–1797.
- [9] *Chin K.C., Gohel A., Elim H.I.* et al. // J. Mater. Res. 2006. V. 21. P. 2758–2766.
- [10] *Koudoumas E., Kokkinaki O., Konstantaki M.* et al. // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 357. P. 336–340.
- [11] *Михеев Г.М., Кузнецов В.Л., Булатов Д.Л., Могилева Т.Н.* и др. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. В. 4. С. 21–29.
- [12] *Михеев Г.М., Кузнецов В.Л., Булатов Д.Л., Могилева Т.Н.* и др. // Квантовая электроника. 2009. Т. 39. В. 4. С. 342–346.
- [13] *Belousova I.M., Mironova N.G., Scobelev A.G., Yur'ev M.S.* // Optics Communications. 2004. V. 235. P. 445–452.
- [14] *Бондарь В.С., Пузырь А.П.* // ФТТ. 2004. Т. 46. В. 4. С. 698–701.
- [15] *Михеев Г.М., Могилева Т.Н., Попов А.Ю., Калужный Д.Г.* // ПТЭ. 2003. № 2. С. 101–107.
- [16] *Рыкалин Н.Н., Углов А.А., Зувев И.В., Кокора А.Н.* Лазерная и электронно-лучевая обработка материалов: Справочник. М.: Машиностроение, 1985. 496 с.