

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА МАССОПЕРЕНОСА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ГЛИЦЕРИНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ МАЛОЙ МОЩНОСТИ

Г. К. КОСТЮК, М. М. СЕРГЕЕВ, Р. А. ЗАКОЛДАЕВ, Е. Б. ЯКОВЛЕВ

*Университет ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: zakoldaev@gmail.com*

Приведено описание эксперимента по моделированию процесса массопереноса в водном растворе глицерина под действием лазерного излучения малой мощности, слабо поглощаемого раствором. Определена концентрация глицерина в водном растворе, при которой эффект массопереноса проявляется наиболее ярко. Приведены зависимости мощности излучения, прошедшего через область облучения, и температуры в ее центре от длительности облучения, подтверждающие эффект массопереноса.

**Ключевые слова:** *массоперенос, низкоинтенсивное лазерное излучение, раствор глицерина*

**Введение.** Актуальность изучения процессов модификации структуры и свойств стекол различного состава под действием лазерного излучения обусловлена использованием подобных локальных микрообластей (ЛМО) в объеме стекла в качестве различных микрооптических элементов и интегральных микросхем [1—3]. Особой интерес представляет лазерная обработка силикатных пористых стекол (ПС), обладающих уникальными свойствами, например высокой степенью адсорбции за счет большой удельной площади поверхности и разветвленной структуры кремнеземного каркаса [4]. Кроме того, оптические характеристики и состав пластин ПС близки к плавленому кварцу — наиболее распространенному в природе материалу со стабильными свойствами [5]. Особенностью ПС является возможность их импрегнирования различными веществами. В зависимости от условий импрегнирования и свойств пропитки можно получать композитные материалы, поведение которых при лазерном облучении будет существенно различаться.

Однако следует отметить, что в каналах даже не импрегнированного ПС всегда существуют наночастицы вторичного кремнезема ( $\text{SiO}_2$ ), а также молекулы воды ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Наличие этих веществ обусловлено, в первую очередь, условиями изготовления и последующего хранения пластин ПС в естественной среде [6, 7]. Так, в работах [8—11] исследован процесс формирования ЛМО в объеме пластины ПС под действием сфокусированного лазерного излучения ближнего ИК-диапазона, которое практически не поглощалось материалом. Этот фактор исключает возможность нагрева ПС до температуры термоуплотнения ( $\sim 900^\circ\text{C}$ ) в области перетяжки лазерного пучка, поэтому было высказано предположение о возникновении массопереноса при формировании ЛМО. Массоперенос тонкодисперсного аморфного кремнезема, гидратированного молекулами воды и выстилающего стенки каналов кремнеземного каркаса ПС, происходит за счет действия переменного электрического поля световой волны

с высоким значением напряженности  $E \approx 4,3 \cdot 10^3$  В/см в перетяжке лазерного пучка [12]. Переменное электрическое поле при этом инициирует процессы поляризации и ориентации молекул веществ в каналах ПС, расположенных в области перетяжки пучка. Так, в работах [13, 14] установлено, что процессы поляризации и ориентации многоатомных молекул в газах и жидкостях под действием переменного электромагнитного поля с частотой оптического диапазона не только возможны, но и могут стать доминирующими в условиях, когда термическими эффектами можно пренебречь. После того, как в области перетяжки пучка устанавливается поляризация вещества, возникает постоянное электрическое поле, напряженность которого значительно ниже напряженности переменного электрического поля ( $\sim 380$  В/см), но достаточна для инициирования массопереноса веществ с периферии ЛМО в центральную часть [12]. Таким образом, в этом случае локальные микрообласти представляют собой кремнеземный каркас, каналы которого целиком заполнены вторичным кремнеземом (центральная часть ЛМО), и каркас с каналами, освобожденными от веществ (краевая часть ЛМО).

Подобные локальные области, но с другими оптическими свойствами, были получены в объеме пластин ПС, пропитанных глицерином, при схожем режиме лазерного облучения [10, 11]. Выбор глицерина в качестве вещества пропитки обусловлен высокой поляризуемостью молекул этого вещества, что обеспечивает наиболее вероятное формирование ЛМО при лазерном облучении. Сам процесс формирования ЛМО в объеме пропитанных пластин ПС аналогичен описанному выше, где вместо молекул вторичного кремнезема в лазерно-индуцированном массопереносе участвовали молекулы глицерина.

Подтверждением непосредственного участия массопереноса при формировании ЛМО в объеме ПС под действием слабо поглощаемого лазерного излучения может стать модельный эксперимент по лазерно-индуцированному изменению оптических свойств жидкостей, молекулы которых обладают высокой поляризуемостью, и регистрация этих изменений в реальном масштабе времени.

В настоящей статье представлено описание и результаты модельного эксперимента, проведенного с целью подтверждения лазерно-индуцированного массопереноса в водном растворе глицерина за счет процесса нетепловой концентрационной диффузии.

**Эксперимент.** При проведении модельного эксперимента по массопереносу вещества пропитки ПС был использован водный раствор глицерина, который обладает высокой степенью поляризуемости.

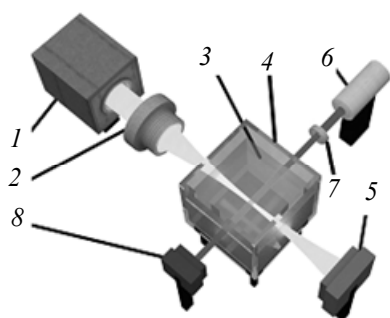


Рис. 1

Для проведения эксперимента был создан макет установки, схема которого представлена на рис. 1, где 1 — волоконный лазер, 2 — микрообъектив, 3, 4 — прозрачная кювета с водным раствором глицерина, 5 — детектор мощности, 6 — лазерный диод, 7 — диафрагма, 8 — ПЗС-камера. В макете установки также предусмотрена ИК-камера Flip Titanium 520 М с разрешением по размеру 30 мкм, позволяющая регистрировать температуру водного раствора глицерина (в интервале 20—300 °С с точностью измерения  $\pm 0,03$  °С) для обеспечения условий, при которых тепловыми эффектами можно пренебречь.

Температура в течение всего эксперимента регистрировалась в области модификации оптических свойств раствора, где пересекались перетяжка лазерного пучка силового канала и излучение регистрирующего канала.

Основное назначение силового канала установки — обеспечение плотности мощности в перетяжке лазерного пучка, достаточной для локального изменения оптических свойств водного раствора глицерина. В силовом канале использован волоконный лазер 1 с длиной волны излучения  $\lambda = 1,07$  мкм, длительностью импульсов  $\tau = 100$  нс и частотой их следования  $f = 50$  кГц; излучение фокусируется микрообъективом 2 с увеличением  $10^{\times}$  и числовой апертурой

$NA = 0,25$  в объеме водного раствора глицерина 3, помещенного в прозрачную кювету 4. Размер области модификации оптических свойств раствора —  $0,8 \dots 1$  мм, что значительно превышает область перетяжки лазерного пучка, равную  $\sim 70$  мкм, и обеспечивает регистрацию изменения свойств раствора. Мощность прошедшего через кювету излучения регистрировалась измерителем мощности Gentec Solo-2М 5, оснащенный пироэлектрическим детектором мощности UP19К-110F-Н9 с точностью 1 % и эквивалентом мощности шума  $\sim 1$  мВт.

Назначение регистрирующего канала — контроль за изменением оптических свойств раствора в области перетяжки пучка в силовом канале. Изменение оптических свойств раствора под действием лазерного излучения силового канала заключается, прежде всего, в изменении показателя преломления. В области модификации оптических свойств раствора, имеющей вид эллипсоида, очерчивающего форму перетяжки пучка, изменялось значение коэффициентов пропускания и рассеяния излучения регистрирующего канала. Поэтому в регистрирующем канале использовались излучение лазерного диода 6 с длиной волны  $\lambda = 0,65$  мкм и средней мощностью  $P \approx 1$  мВт, диафрагма 7 с размером  $D \approx 1,5$  мм и ПЗС-камера 8 (Gentec Beamage), позволяющая фиксировать изменения профиля интенсивности регистрирующего лазерного пучка. В установке силовой и регистрирующий каналы расположены взаимно перпендикулярно их оптическим осям, что позволяет снимать корректные данные.

При фокусировке излучения волоконного лазера в объем кюветы с раствором молекулы глицерина, обладающие более высокой степенью поляризуемости (2,56 дБ) [15] по сравнению с молекулами воды (1,84 дБ) [16], должны перемещаться к области перетяжки лазерного пучка. Поскольку показатель преломления глицерина ( $n = 1,47$ ) выше показателя преломления воды ( $n = 1,33$ ), то в центральной части ЛМО он будет увеличиваться по сравнению с показателем преломления водного раствора глицерина. С другой стороны, показатель преломления краевого слоя ЛМО, обедненного молекулами глицерина, будет уменьшаться. Такое пространственное перераспределение молекул глицерина в объеме раствора и, соответственно, изменение показателя преломления в центральной и краевой частях ЛМО приведет к изменению профиля интенсивности лазерного пучка в регистрирующем канале.

В ходе исследований по массопереносу вещества в водном растворе глицерина был выбран ряд значений мощности падающего излучения в силовом канале: 0,14, 2,60, 7,10, 11,40 и 15,9 Вт, а также ряд концентраций глицерина в водном растворе: 9:1, 7:3, 5:5, 3:7, 1:9. Такой широкий диапазон значений позволяет прояснить представления о процессе локальной модификации оптических свойств жидкости.

Критерием возникновения ЛМО служило изменение мощности прошедшего излучения силового канала и профиля интенсивности излучения регистрирующего канала. Длительность облучения составляла  $t \approx 80$  с. При большей длительности облучения в области перетяжки лазерного пучка возникали тепловые флуктуации водного раствора глицерина, что приводило к возникновению шумов в регистрирующем канале.

Экспериментально установлено, что при длительностях облучения  $t \approx 80$  с температура водного раствора глицерина при любых концентрациях и всех выбранных значениях мощности падающего излучения не превышала  $40\text{—}45$  °С. ИК-камера и ПЗС камера включались за 5 с до включения волоконного лазера, регистрация прекращалась через 5 с после его выключения.

**Обсуждение результатов.** В ходе экспериментов было установлено, что возникновение ЛМО проявлялось наиболее ярко в растворе с концентрацией глицерина 9:1 и наиболее слабо при концентрации глицерина 5:5. На рис. 2 и 3 приведены фотографии изменения профиля интенсивности регистрирующего излучения, прошедшего через водный раствор глицерина при его концентрации соответственно 9:1 и 5:5, в зависимости от длительности облучения (рис. 2, а и 3, а соответствуют началу облучения).

На рис. 4, *a* приведена временная зависимость мощности излучения ( $P$ ), прошедшего через ЛМО, и температуры ( $T$ ) в оптически модифицированном водном растворе глицерина при его концентрации 9:1 и воздействии на раствор излучения мощностью 2,6 Вт; аналогичная зависимость при концентрации глицерина 5:5 приведена рис. 4, *б*.

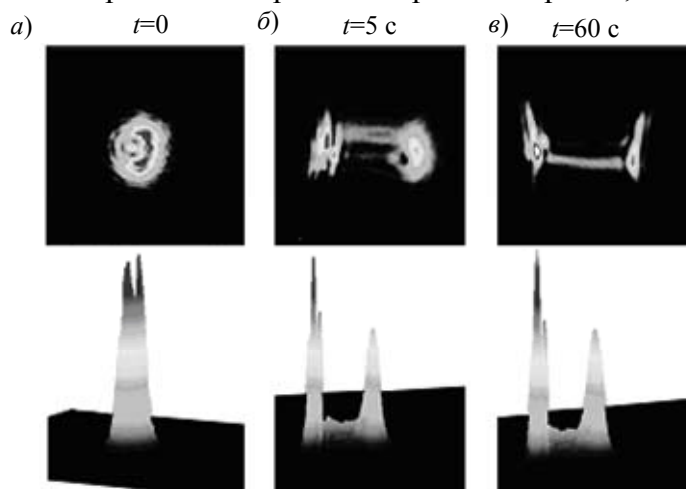


Рис. 2

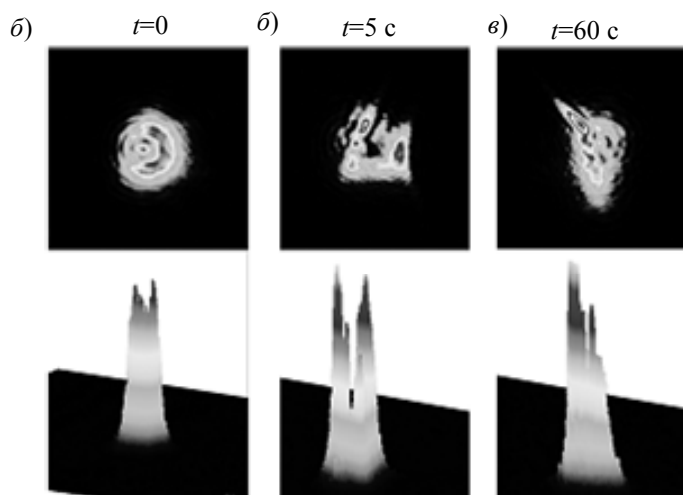


Рис. 3

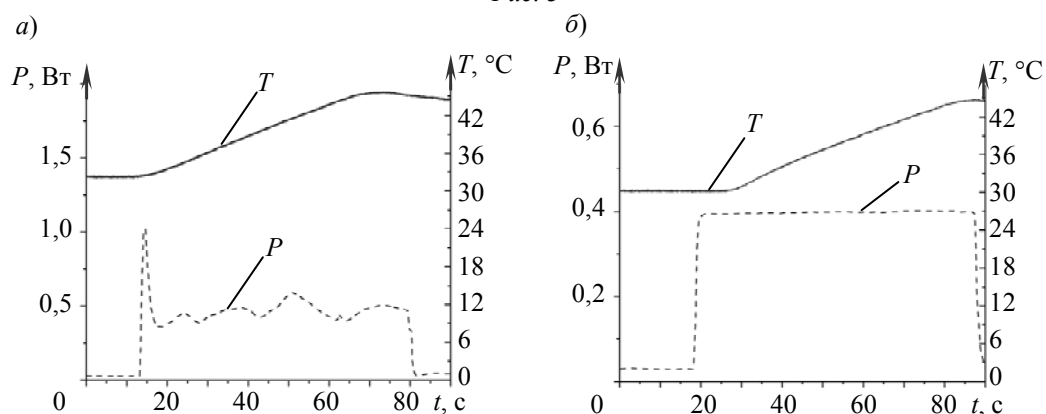


Рис. 4

Вид зависимостей на рис. 4 и изображения, приведенные на рис. 2, 3, *б*, *в*, в основном подтверждают гипотезу о том, что возникновение ЛМО в конце процесса облучения обусловлено массопереносом вещества. Зависимости  $T(t)$  (см. рис. 4), демонстрирующие монотонное и незначительное увеличение температуры в ходе облучения, не превышающее  $\sim 40$  °C, указывают на нетермический характер образования ЛМО. Регистрируемые при облучении изме-

нения мощности прошедшего через ЛМО излучения (см. рис. 4) можно связать с процессом массопереноса многоатомных молекул глицерина в водном растворе. Это может быть объяснено тем, что при концентрации глицерина в водном растворе 9:1 число молекул глицерина в центре области облучения, обусловленное массопереносом, будет превышать число молекул воды в течение всего времени облучения даже с учетом того, что вязкость глицерина значительно превышает вязкость воды. В случае же равных концентраций молекул воды и молекул глицерина массоперенос в центр ЛМО молекул глицерина как жидкости, вязкость которой во много раз превышает вязкость молекул воды ( $\eta_{\text{гл}} = 1480 \cdot 10^{-3}$  Па·с и  $\eta_{\text{в}} = 1,01 \cdot 10^{-3}$  Па·с) [17], замедляется по сравнению с массопереносом молекул воды. В результате заметного изменения в профиле интенсивности излучения, прошедшего через область облучения, не наблюдалось. Другими словами, концентрация молекул глицерина в пределах ЛМО в течение всего времени облучения не отличалась от концентраций молекул глицерина в водном растворе.

#### Заключение.

1. Выполнен модельный эксперимент, имитирующий ситуацию массопереноса веществ в каналах пористого стекла, импрегнированного глицерином, при воздействии слабо поглощаемого лазерного излучения малой мощности на водный раствор глицерина.

2. Исследованы зависимости профиля интенсивности регистрирующего излучения, прошедшего сквозь ЛМО, температуры раствора в зоне облучения и мощности прошедшего излучения волоконного лазера от длительности облучения при различной мощности падающего излучения (0,14—15,9 Вт), позволяющие установить, что эффекты, указывающие на возникновение ЛМО при облучении раствора, проявляются наиболее ярко в водном растворе с наибольшей концентрацией глицерина (9:1).

3. Четко фиксируемое возникновение ЛМО является убедительным доказательством того, что гипотеза о формировании этой области в объеме ПС, основанная на массопереносе веществ, заполняющих каналы кремнеземного каркаса, во многом справедлива.

Статья подготовлена по результатам работы, выполненной при поддержке гранта Российского научного фонда, соглашение № 14-12-00351.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Watanabe W., Li Y., Itoh K.* Ultrafast laser micro-processing of transparent material // *Optics & Laser Technology*. 2016. Vol. 78. P. 52—61.
2. *Sugioka K., Cheng Y.* Femtosecond laser three-dimensional micro-and nanofabrication // *Applied Physics Rev.* 2014. Vol. 1, N 4. P. 041303.
3. *Schaffer C. B. et al.* Micromachining bulk glass by use of femtosecond laser pulses with nanojoule energy // *Optics Letters*. 2001. Vol. 26, N 2. P. 93—95.
4. *Kreisberg V. A., Antropova T. V.* Changing the relation between micro- and mesoporosity in porous glasses: The effect of different factors // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2014. Vol. 190. P. 128—138.
5. *Girsova M., Drozdova I., Antropova T.* Structure and optical properties of photochromic quartz-like glass doped with silver halides // *Glass Physics and Chemistry*. 2014. Vol. 40, N 2. P. 162—166.
6. *Antropova T. V.* Morphology of the porous glasses. Colloid-chemical aspect // *Opt. Appl.* 2008. Vol. 38. P. 5—16.
7. *Молчанова О. С.* Натриевоборосиликатные и пористые стекла. М.: Оборонгиз, 1961. 235 с.
8. *Костюк Г. К., Сергеев М. М.* Лазерно-индуцированное локальное изменение оптических свойств щелочно-боросиликатных стекол // *Физика и химия стекла*. 2013. Т. 39, № 3. С. 395—407.
9. *Костюк Г. К., Сергеев М. М., Яковлев Е. Б.* Природа модифицированных областей в объеме стекла, индуцированных лазерным излучением с длиной волны, слабо поглощаемой стеклом // *Перспективные материалы*. 2013. Т. 9. С. 43—53.

10. Костюк Г. К., Сергеев М. М., Яковлев Е. Б. Формирование модифицированных областей под действием лазерного излучения пропитанных глицерином силикатных пористых стекол // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39, № 5. С 691—703.
11. Заколдаев Р. А., Костюк Г. К., Сергеев М. М., Яковлев Е. Б. Лазерное формирование волноводных структур в объеме пластин пористого стекла, пропитанного водным раствором глицерина // Изв. вузов. Приборостроение. 2014. Т. 57, № 6. С. 41—46.
12. Kostyuk G., Sergeev M., Yakovlev E. The processes of modified microareas formation in the bulk of porous glasses by laser radiation // Laser Physics. 2015. Vol. 25, N 6. P. 066003.
13. Сухарев М. Е., Крайнов В. П. Вращение и ориентация двухатомных молекул и их молекулярных ионов в сильных лазерных полях // ЖЭТФ. 1998. Т. 113, № 2. С. 573—582.
14. Делоне Н., Крайнов В., Сухарев М. Ориентация и фокусировка молекул и молекулярных ионов в поле лазерного излучения // Тр. Института общей физики РАН. 2000. Т. 57. С. 27—58.
15. Рахманкулов Д., Кисманов Б., Чанышев Р. Физические и химические свойства глицерина. М.: Химия, 2003.
16. Гордон А. et al. Спутник химика: Физико-химические свойства, методики, библиография: Пер. англ. М.: Мир, 1976. Т. 3.
17. Кошкин Н. И. Справочник по элементарной физике. М.: Изд-во „РИПОЛ Классик“, 1988. 208 с.

#### Сведения об авторах

- |                                   |  |
|-----------------------------------|--|
| <b>Галина Кирилловна Костюк</b>   | — Университет ИТМО; кафедра лазерных технологий и лазерной техники; ст. преподаватель; E-mail: kostyuk@lastech.ifmo.ru     |
| <b>Максим Михайлович Сергеев</b>  | — Университет ИТМО; кафедра лазерных технологий и лазерной техники; инженер-исследователь; E-mail: maks-sv-32@yandex.ru    |
| <b>Роман Алексеевич Заколдаев</b> | — Университет ИТМО; кафедра лазерных технологий и лазерной техники; инженер-исследователь; E-mail: zakoldaev@gmail.com     |
| <b>Евгений Борисович Яковлев</b>  | — д-р техн. наук, профессор; Университет ИТМО; кафедра лазерных технологий и лазерной техники; E-mail: yak@lastech.ifmo.ru |

Рекомендована кафедрой  
лазерных технологий и лазерной техники

Поступила в редакцию  
21.03.16 г.

**Ссылка для цитирования:** Костюк Г. К., Сергеев М. М., Заколдаев Р. А., Яковлев Е. Б. Моделирование процесса массопереноса в водном растворе глицерина под действием лазерного излучения малой мощности // Изв. вузов. Приборостроение. 2016. Т. 59, № 9. С. 773—779.

### MODELING THE MASS TRANSFER IN AN AQUEOUS SOLUTION OF GLYCEROL UNDER THE ACTION OF LOW-POWER LASER RADIATION

**G. K. Kostyuk, M. M. Sergeev, R. A. Zakoldaev, E. B. Yakovlev**

*ITMO University, 197101, St. Petersburg, Russia  
E-mail: zakoldaev@gmail.com*

A model experiment on mass transfer process in an aqueous solution of glycerol under the action of low-power laser radiation is carried out at weak absorption of the radiation by the medium. The concentration of glycerol solution providing the most pronounced mass transfer effect is determined as 9:1. The presented dependences of the radiation power transmitted through the area of exposure, and the temperature in the area center, on duration of the radiation action, confirm the effect of mass transfer.

**Keywords:** mass transfer, low-power laser radiation, glycerol solution

#### Data on authors

- |                           |  |
|---------------------------|--|
| <b>Galina K. Kostyuk</b>  | — ITMO University, Department of Laser Technologies and Systems; Senior Lecturer; E-mail: kostyuk@lastech.ifmo.ru  |
| <b>Maxim M. Sergeev</b>   | — ITMO University, Department of Laser Technologies and Systems; Engineer-Researcher; E-mail: maks-sv-32@yandex.ru |
| <b>Roman A. Zakoldaev</b> | — ITMO University, Department of Laser Technologies and Systems; Engineer-Researcher; E-mail: zakoldaev@gmail.com  |
| <b>Evgeny B. Yakovlev</b> | — Dr. Sci., Professor; ITMO University, Department of Laser Technologies and Systems; E-mail: yak@lastech.ifmo.ru  |

**For citation:** *Kostyuk G. K., Sergeev M. M., Zakoldaev R. A., Yakovlev E. B.* Modeling the mass transfer in an aqueous solution of glycerol under the action of low-power laser radiation // *Izv. vuzov. Priborostroyeniye*. 2016. Vol. 59, N 9. P. 773—779 (in Russian).

DOI: 10.17586/0021-3454-2016-59-9-773-779