

А.Н. Колеров, С.И. Краснов

## Ослабление излучения аэрозольными образованиями на основе лазерных люминофоров

ГП «Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений», пос. Менделеево, Московская обл.

Поступила в редакцию 11.04.2003 г.

Исследован вклад люминесцирующих аэрозолей из лазерных люминофоров в интегральное ослабление зондирующих лазерных потоков излучения, и рассмотрены некоторые применения таких аэрозольных образований для практических задач.

Распространение излучения в приземном слое атмосферы сопровождается ослаблением интенсивности потока, обусловленного поглощением, отражением и рассеянием газами и аэрозольными частицами. Вклад газовой среды в ослабление интенсивности излучения можно учесть исходя из данных об «окнах прозрачности» атмосферы [1, 2]. Присутствие аэрозольных образований (АО) в приземной атмосфере требует знания различных данных (размер, концентрация, химсостав аэрозолей и др.) для учета вклада такой среды в ослабление потока излучения при его транспортировке на большие расстояния.

В настоящей статье рассмотрено влияние механизма люминесцентной конверсии на величину ослабления потока излучения, транспортируемого через АО, материалом для частичек которого являются лазерные люминофоры (ЛЛ), обладающие метастабильными энергетическими уровнями. Приводятся данные, затрагивающие особенности технологий создания искусственных АО из ЛЛ и их влияние на величину ослабления сигнала. Предлагается методика определения концентрации и спектра размеров частиц по измеренным интенсивностям люминесцентного излучения от аэрозолей после их облучения светом внешнего источника. Обсуждаются возможность создания стандартных образцов (СО) из ЛЛ с фиксированной (заданной) концентрацией и спектром размеров частиц и их возможные практические приложения.

Преобразование характеристик (интенсивность, спектр и др.) потока излучения определяется свойствами среды, через которую он распространяется, а ослабление его интенсивности характеризуется законом Бугера [3, 6]. Рассеяние излучения с  $\lambda$  на аэрозолях радиусом  $R$  характеризуется величиной действительной части коэффициента преломления среды  $n$ . Так, при  $R \ll \lambda$  (приближение Рэлея) рассеяние света на частицах мало, а при  $R \sim \lambda$  величина коэффициента эффективности рассеяния  $Q_{\text{рас}}$  согласно теории Ми [5] не превышает двойки. Тогда, если  $R \sim 1$  мкм,  $Q_{\text{рас}} \sim 2$  и  $N \sim 10^3$  см<sup>-3</sup>, ос-

лабление интенсивности потока излучения за счет рассеяния на участке  $Z \sim 1$  км будет

$$X_{\text{рас}} \sim Q_{\text{рас}} \cdot 2\pi R^2 N \sim 10^{-5} \text{ см}^{-1},$$

что соответствует ослаблению  $\exp(-6,3)$ .

При  $R \gg \lambda$  надо учитывать оптические характеристики частиц и их концентрацию согласно [3] из выражения

$$Q_{\text{осл}} = 2[1 - (2/q) \sin q + (2/q^2)(1 - \cos q)],$$

а ослабление  $X_{\text{осл}} \sim \pi R^2 / 4 Q_{\text{осл}} N$ . Здесь  $q = 2\Delta n r = 2|n_1 - n_2| \pi R / \lambda$ ,  $n_1, n_2$  — коэффициенты преломления аэрозоля и воздуха;  $\lambda$  — длина волны излучения;  $N$  — концентрация аэрозолей радиусом  $R$ .

Ослабление интенсивности излучения за счет рассеяния пропорционально площади поперечника частицы. Когда же материалом для аэрозолей служат ЛЛ, то взаимодействие потока излучения с АО сопровождается, кроме рассеяния, поглощением и возникновением люминесцентной спектральной конверсии по 3- или 4-уровневой энергетической схеме (через метастабильные уровни) со стоксовским сдвигом в длинноволновую область. В этом случае каждая аэрозольная частица излучает люминесцентный свет в телесный угол  $4\pi$  и ее можно принять за точечный источник. Процесс поглощения потока излучения аэрозольной частицей из ЛЛ сопровождается преобразованием части энергии излучения в тепло (безызлучательный медленный канал преобразования) и спектральной конверсией (переизлучение — быстрый канал преобразования), приводящей к ослаблению интенсивности падающего потока излучения вдоль направления распространения. На рис. 1 графически представлена картина ослабления потока излучения на частице, показывающая основные механизмы взаимодействия света с АО из ЛЛ.

Обычно возбужденному состоянию оптически прозрачных аэрозолей (в равной мере это относится и к ЛЛ) соответствует большое количество электронных, колебательных и вращательных энергетических состояний. Поэтому спектр люминесцентно-

го излучения для жидких и твердых частиц наблюдается в широком диапазоне длин волн — десятки, сотни нанометров.

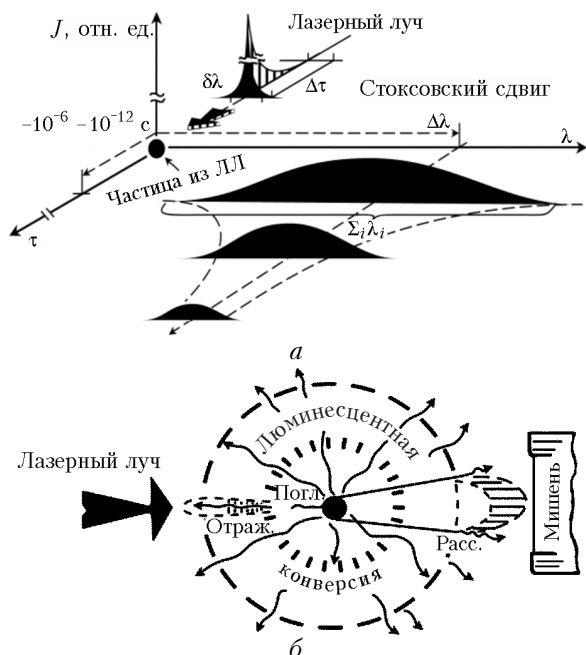


Рис. 1. Ослабление лазерного сигнала на аэрозольной частице из ЛЛ за счет люминесцентной спектральной конверсии в полный телесный угол со стоксовским сдвигом в длинноволновую область длин волн (а); представление интегрального ослабления интенсивности зондирующего излучения на мишени за счет отражения, поглощения, рассеяния и люминесцентной конверсии (б)

Ослабление потока излучения в АО из ЛЛ, за счет люминесцентной конверсии, характеризуется отношением длительности импульса света  $t$  ко времени жизни возбужденного состояния активных центров  $\tau$ . Более эффективно этот процесс будет выполняться при  $T = t/\tau \leq 1$  [3–7], когда поглощенная средой аэрозоля энергия излучения успевает преобразовываться в люминесцентный свет, излучаемый отдельными частицами в полный телесный угол. Это и характеризует эффективность ослабления интенсивности потока излучения в АО из ЛЛ вдоль заданного направления распространения.

Был поставлен эксперимент для оценки вклада механизма люминесцентной конверсии в интегральное ослабление потока лазерного излучения при его взаимодействии с искусственным АО из ЛЛ (рис. 2). Материалом для аэрозолей служил щелочно-галогидный кристалл (ЩГК) LiF, при наличии или отсутствии в нем центров окраски (ЦО). Их полосы поглощения перекрываются с линиями лазеров, используемых для дистанционного зондирования атмосферы.

Кристалл LiF объемом  $\sim 2 \text{ см}^3$  дробился и перемалывался в порошок. С помощью сит («меш») отделялась мелкодисперсная фракция и под микроскопом определялись размеры частичек ( $R < 600 \text{ мкм}$ ). Половина приготовленного порошка подвергалась облучению на  $\gamma$ -установке (дозой  $10^5$ – $10^7$  рад) для создания в аэрозольных частицах различных ЦО.

В экспериментах были использованы рубиновый ( $\lambda \sim 0,69 \text{ мкм}$ ) и неодимовый ( $\lambda \sim 1,06 \text{ мкм}$ ) лазеры,

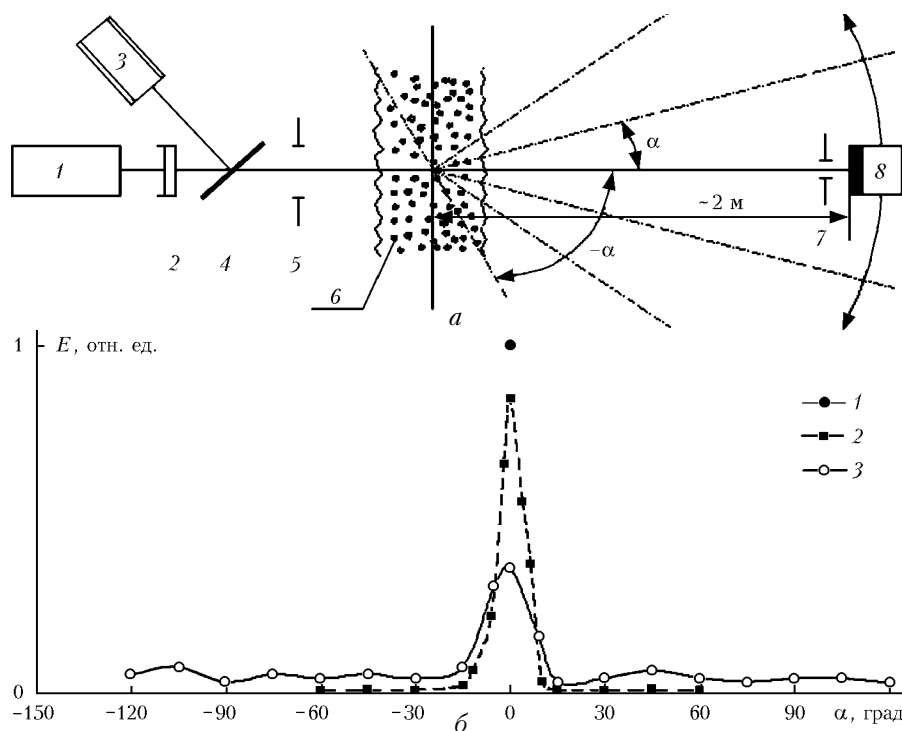


Рис. 2. Схема эксперимента по изучению ослабления интенсивности лазерного сигнала в аэрозольном ансамбле частиц (а): 1 — лазер; 2 — ослабитель; 3 — приемник эталонный; 4 — делитель пучка; 5, 7 — диафрагма; 6 — аэрозольное образование; 8 — фотоприемник со светофильтром; изменение интенсивности лазерного сигнала и люминесцентного излучения в двугранном угле (от 0 до  $120^\circ$ ) (б): 1 — в отсутствие аэрозолей; 2 — для необлученных частиц LiF; 3 — для  $\gamma$ -облученных частиц LiF

работающие в свободном и частотно-периодическом режимах. Для реализации последнего в лазерный резонатор помещались модуляторы из  $\text{LiF:F}_2^{+-}$ . Это позволяло получать серию (40 – 10 шт.) коротких (50–150 нс) импульсов со скважностью 10–100 мкс. В экспериментах сравнивались амплитуды лазерных сигналов (нормированные по величине интенсивности опорного сигнала) после прохождения излучения через облако аэрозолей (длина 2 см, ширина 2 см), состоящего из необлученных или  $\gamma$ -облученных (содержащих соответствующие ЦО) частичек LiF. Вид зарегистрированных экспериментальных зависимостей, приведенных на рис. 2,б, указывает на реальное влияние АО из ЛЛ на величину интегрального ослабления потока излучения за счет механизма люминесцентной конверсии.

Аэрозоли с признаками ЛЛ могут иметь естественное происхождение, которое обуславливается результатом взаимодействия частичек морской пыли, выбросов промпредприятий, вулканической пыли, радиоактивных аэрозолей и других с электромагнитными и корпускулярными потоками космического происхождения. Могут также присутствовать органические частицы (например, микроорганизмы), обладающие флуоресцирующей способностью в поле световой волны. Линейные размеры АО имеют значительную протяженность, поэтому даже при небольших плотностях люминесцентных частиц из ЛЛ необходимо учитывать их вклад в ослабление интенсивности зондирующего лазерного сигнала.

## Приготовление искусственных АО из ЛЛ и их практические приложения

К ЛЛ с широкими полосами люминесценции (десять–сотни нанометров) относятся среды, используемые в качестве активных сред перестраиваемых лазеров – жидкостных и твердотельных. В первом случае в жидкостях растворяются органические красители с заданной молярной концентрацией. Эти растворы поглощают свет УФ- и видимого диапазонов, а люминесцируют в видимой и ближней ИК-областях спектра. Органические красители хорошо внедряются в полимерные твердотельные матрицы, что расширяет возможности создания многофункциональных АО. К другой группе лазерных люминофоров относятся ЩГК с ЦО, оксидные и фторидные кристаллы, легированные ионами металлов, а также полупроводниковые соединения.

Аэрозольная частица из ЛЛ, с известными физико-химическими и оптическими характеристиками, после облучения ее светом внешнего источника испускает люминесцентное излучение с амплитудой [7]:

$$J_{\lambda} = kN_{\lambda}\tau h\nu\Omega/3/4 \pi R^3 \text{ [Вт]}$$

или

$$R = \sqrt[3]{V} = \sqrt[3]{J_{\lambda} \cdot 4/3\pi k N_{\lambda} \tau h\nu \Omega} \text{ [}\sqrt[3]{\text{Вт}/(\text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{Дж} \cdot \text{с} \cdot \text{с}^{-1})}\text{]},$$

где  $k$  – коэффициент квантовой эффективности ЛЛ;  $N_{\lambda}$  – число активных частиц (ионы, молекулы, центры окраски и др.) в занимаемом аэрозольной частицей объеме  $V = SA$  ( $S$  – молярная концентрация;  $A$  – число Авогадро);  $h$  – постоянная Планка;  $\tau$  – время жизни возбужденного состояния ЛЛ;  $R$  – размер аэрозольной частицы;  $\nu_{\lambda}$  – спектральная частота люминесцентного излучения;  $\Omega$  – телесный угол распространения люминесцентного излучения.

Создание искусственного АО из ЛЛ можно осуществить следующим образом. В поливиниловый спирт добавляется дозированное количество органического красителя ( $C \sim 10^{-5}$ – $10^{-1}$  моль/л), например R6G, ОХ-17, и готовится раствор с заданной молярной концентрацией ЛЛ. Часть раствора используется для определения оптических и химических характеристик:  $C$ ,  $\nu_{\lambda}$ ,  $\nu_{\lambda}$ ,  $k$ ,  $\tau$ . Известный (или регистрируемый на спектрофотометре) спектр поглощения  $\nu_{\lambda}$  позволяет выбрать источник для облучения приготовленной среды в максимуме полосы поглощения, а потом экспериментально определить спектр люминесценции на контрольных образцах.

После определения  $C$ ,  $\nu_{\lambda}$ ,  $\nu_{\lambda}$  производится самоприготовление АО. Для этого коллоидный раствор, «окрашенный» красителем, распыляется воздушной форсункой, и образующиеся аэрозольные частички собираются в герметичную камеру большого объема (десятки литров). Для ускорения процесса полимеризации поливинилового спирта зона распыления обдувается теплым воздухом и облучается УФ-светом ртутной лампы. Жидкие распыленные форсункой аэрозоли имеют форму, близкую к сферической (за счет сил поверхностного натяжения), и, попадая в зону УФ-облучения ртутной лампы, быстро полимеризуются (зависит от диаметра частиц).

Экспериментально определено, что время полимеризации (затвердевания) поверхностного слоя частиц размером  $R \leq 50$  мкм не превышает 12–15 с. После приготовления аэрозольного ансамбля частичек проводится операция регистрации тарировочной зависимости амплитуды люминесцентного сигнала от размера частиц. Для этого на предметное стекло высаживаются частицы разного размера и с помощью микроскопа определяются их средние диаметры. Далее с помощью внешнего источника (например,  $\lambda \sim 532$  нм), интенсивность излучения которого контролируется, на предметном столике производится облучение отдельных частиц, и счетчиком (ФЭУ) регистрируется амплитуда сигналов люминесцентного излучения (из фиксированного телесного угла), в зависимости от диаметра частиц строится тарировочная зависимость (рис. 3). Она имеет линейный вид, а ее тангенс угла наклона зависит от молярной концентрации (концентрации активных центров) ЛЛ в частице или типа использованного красителя (от величины квантовой эффективности  $k$ ).

Аналогичные АО можно готовить из других классов ЛЛ (например, ЩГК с ЦО), физико-химические и оптические характеристики которых хорошо известны [8]. Более подробно особенности работы

с порошками из ЛЛ приведены в [11, 12, 14]. Можно использовать ЛЛ с большим временем возбужденного состояния — класс оксидных или фторидных кристаллов [9,10], легированных ионами группы железа, а также полупроводниковые материалы. К особенностям твердотельных матриц ЛЛ, легированных ионами металлов, относится постоянство их физико-химических и оптических свойств, что позволяет готовить из них искусственные АО со стабильными характеристиками.

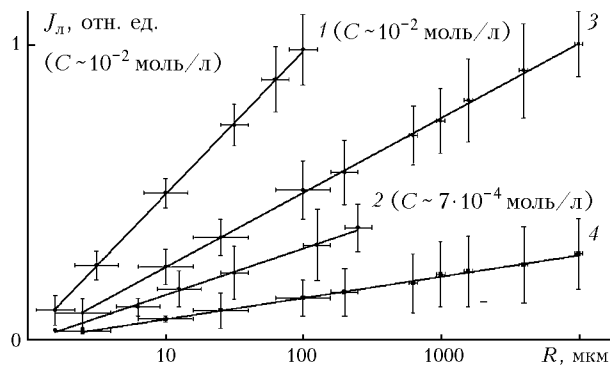


Рис. 3. Относительное изменение величины люминесцентного излучения от аэрозольных частиц из лазерного люминофора в зависимости от их размера и молярной концентрации ЛЛ: 1 и 2 — для красителя ОХ-17, 3 — для LiF:F<sub>2</sub><sup>+</sup> и 4 — для LiF:F<sub>2</sub><sup>+</sup> (те же частички после обработки УФ-светом и сильно нагретым воздухом — уменьшается концентрация стабильных F<sub>2</sub><sup>+</sup>-центров окраски в LiF за счет их радиационного и термического разрушения)

В физике аэрозолей большое количество задач связано с определением концентрации и спектра размеров частиц. Для достоверности получаемой информации о характеристиках аэрозолей с помощью средств измерений (СИ) требуется проведение операций их калибровки и аттестации. Для этого используются стандартные образцы (СО), изготавливаемые из монодисперсных латексов  $d \sim 1-10$  мкм на специальных генераторах аэрозолей (например, АГ-1 [13]). Эти латексы малы, и для приготовления АО используется методика распыления водяной суспензии (вода и латексы) в газовом потоке через форсунку, а калибровку и аттестацию приборов осуществляют на рабочем эталоне счетной концентрации частиц [13], работающем в диапазоне  $10^5-5 \cdot 10^8$  м<sup>-3</sup>. Причем аттестация СИ осуществляется только по счетной концентрации аэрозолей, а спектр размеров (динамический диапазон прибора) определяется численным способом.

Рассмотрим возможность создания СО с фиксированными значениями концентрации и спектром размеров частиц при использовании люминесцирующих аэрозольных ансамблей из ЛЛ. В [11, 12] предложены методика и лабораторная установка для проведения экспериментов по созданию искусственных аэрозольных ансамблей из ЛЛ и регистрации их тарифовочных характеристик. Пользуясь такой характеристикой (см. рис. 3), можно предварительно калибровать каналы амплитудного анали-

затора (например, АИ-256) для любых искусственных АО из ЛЛ. Нормировка регистрируемых сигналов производится по наибольшему значению амплитуды, т.е. по частице максимального размера. Для паспортизации аэрозольных СО используется система, по форме напоминающая песочные часы и состоящая из двух сферических камер (объем каждой может достигать нескольких литров), соединенных между собой тонким капиллярным каналом (диаметр  $\sim 1$  мм и длина до 20 см). Эта система устанавливается вертикально, в ее верхнюю камеру помещаются приготовленные аэрозольные частицы, которые перемещаются через капилляр из верхней камеры в нижнюю под действием силы тяжести в попутном воздушном потоке. Частицы, пролетающие по капилляру, облучаются в нижней его части ( $l \sim 1$  мм). Люминесцентное излучение от частицы собирается специальной оптической системой из заданного телесного угла  $\Omega$  и, проходя через интерференционный фильтр (полихроматор), регистрируется с помощью фотоприемника. Величины сигналов обрабатываются на амплитудном анализаторе, каждый канал которого фиксирует (установленную по тарифовочному графику) интенсивность импульса люминесцентного излучения, величина которой пропорциональна размеру облучаемой частицы. Число импульсов, фиксируемое каждым каналом анализатора, характеризует их спектральное распределение по размерам, а общее число амплитуд соответствует интегральной счетной концентрации частиц в приготовленном АО. Многократное повторение такой операции (изменение положения камер на противоположное) снижает разброс случайных погрешностей и увеличивает достоверность паспортизации СО.

В качестве другого варианта приготовления СО могут использоваться двухфазные растворы. Для этого можно использовать раствор спирта с мелкодисперсной фракцией порошка из LiF:F<sub>2</sub>. Раствор со взвешенными в нем люминесцирующими частицами ( $N \sim 10^1-10^4$  см<sup>-3</sup> и  $d \leq 100$  мкм) из LiF:F<sub>2</sub> прокачивается через капилляр (1–2 мм) и облучается светом Ag<sup>+</sup>(488 нм) или Cu<sup>+</sup>(520 нм) лазеров. Пересекая зону облучения, частицы LiF:F<sub>2</sub>, поглощая свет накачки, переизлучают люминесцентное излучение в красной области спектра, амплитуда которого может фиксироваться с помощью ФЭУ после полихроматора. Интенсивность люминесцентного света, пропорциональная объему, занимаемому частицей, регистрируется амплитудным анализатором. С помощью кюветы из двух герметичных камер, соединенных капилляром и установленных вертикально или горизонтально (при этом жидкость перекачивается из камеры в камеру гидropомпой), проводится операция по определению размеров и спектра размеров частиц по методике, приведенной выше. Увеличивая объем, занимаемый раствором (добавляя спирт в раствор), можно получить двухфазный (смесь жидкости и твердых частиц) раствор, в котором удельная концентрация частиц может меняться в пределах нескольких порядков. С помощью такой двухкамерной кюветы, содержащей

двухфазный раствор из ЛЛ, можно проводить калибровку и аттестацию СИ, определять эффективность работы фильтров и др.

Методика, основные принципы которой изложены в [11, 12], позволяет определить общее количество частиц, их размеры и распределение частиц по размерам для любого искусственно приготовленного АО из ЛЛ, которое можно хранить в герметичной камере и использовать в различных прикладных задачах: в качестве СО для калибровки и аттестации приборов, при тестировании эффективности мелкодисперсных фильтров, исследовании турбулентности жидкостей и газов и др. Практическое использование АО из ЛЛ уже было продемонстрировано в виде элементов лазерной техники [14–17]: в качестве активных сред, пассивных модуляторов, мягких аподизирующих диафрагм и люминесцентных трансформаторов излучения при согласовании спектров поглощения активных сред и ламповых источников для их возбуждения.

1. Moore C.E., Minneart M.G.T., Houtgast J. The Solar Spectrum 2935 Å to 8770 Å. Washington: N.B.S., 1966. 349 p.
2. Swensson J.W., Benedict W.S., Dellbonille L., Roland G. The Solar Spectrum from  $\lambda$  7499 to  $\lambda$  12016. Liege: Springer, 1970. 449 p.
3. Дейрменджан Д. Рассеяние электромагнитного излучения сферическими полидисперсными частицами. М.: Мир, 1971. 165 с.
4. Демтредер В. Лазерная спектроскопия. М.: Наука, 1985. 607 с.
5. Ван де Хюлст Г. Рассеяние света малыми частицами. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1961. 433 с.
6. Лазерный контроль атмосферы / Под ред. Э.Д. Хинкли. М.: Мир, 1979. 416 с.

7. Дьюли У. Лазерная технология и анализ материалов. М.: Мир, 1986. 502 с.
8. Парфианович И.А., Пензина Э.Э. Электронные центры окраски в ионных кристаллах. Иркутск: ИГУ, 1977. 208 с.
9. Физика и спектроскопия лазерных кристаллов / Под ред. А.А. Каминского. М.: Наука, 1986. 272 с.
10. Круглик Т.С., Скрипко Г.А., Шкадаревич А.П. Перестраиваемые лазеры на активированных кристаллах. Минск: БГУ, 1984. 32 с.
11. Колеров А.Н. К вопросу создания стандартных образцов аэрозольных образований из лазерных люминофоров // Измерит. техника. 2000. № 3. С. 61–63.
12. Колеров А.Н. Модель создания стандартных образцов для аэрозольных образований и ее практическая реализация // Тез. докл. 6-й Всероссийской н/т конф. «Состояние и проблемы измерений». М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1999. С. 289–290.
13. Рабочий эталон счетной концентрации аэрозольных частиц в диапазоне от  $10^5$ – $5 \cdot 10^8$  м<sup>-3</sup>. М.: Госстандарт РФ, 1996. 12 с.
14. Колеров А.Н. Высокочувствительные лазерные методы измерений параметров веществ, находящихся в различных агрегатных состояниях: Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. Институт общей физики РАН. М., 2000. 45 с.
15. Колеров А.Н. Лазер с активной средой в виде коллоидного раствора // Квант. электрон. 1989. Т. 15. № 3. С. 955–957.
16. Епихина Г.Е., Колеров А.Н. Использование дисперсных двухфазных сред для управления характеристиками лазерного излучения // Квант. электрон. 1989. Т. 16. № 9. С. 1841–1843.
17. Колеров А.Н., Епихина Г.Е., Грачев Н.М. Применение перестраиваемых лазеров с комбинированным возбуждением для ВРЛ спектроанализаторов // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1990. Т. 54. № 8. С. 1531–1535.

**A.N. Kolerov, S.I. Krasnov. Transportation of radiation from laser luminophores through aerosol formations.**

Contribution of luminescent aerosol from laser luminophores to extinction of probing laser fluxes was investigated and practical application of such aerosol formations was considered.