

02; 07; 11

(C) 1992

РАССЕЯНИЕ СВЕТА КРАСИТЕЛЯМИ,  
АДСОРБИРОВАННЫМИ В ПОРИСТОМ СТЕКЛЕВ.Н. Б е г е р, А.В. С е ч к а р е в,  
С.К. С т а ф е е в

Многие необычные спектрально-люминесцентные и оптические свойства микрокомпозиционных матричных материалов, создаваемых на основе мелкопористых силикатных стекол, активированных адсорбированными молекулами органических красителей, в значительной мере обусловлены нетривиальным, в частности, фрактальным, характером пространственного распределения молекул активаторов в матрицах. Именно благодаря фрактальному распределению адсорбированных молекул в таких композициях перенос энергии электронного возбуждения наблюдается при аномально низких средних концентрациях активаторов, что находит свои проявления в спектрах флуоресценции адсорбатов [1, 2]. Фрактальный характер пространственного распределения молекул активаторов оказывается и в закономерностях поглощения света такими системами. Так, значительные вариации локальной концентрации молекул и наличие крупномасштабных неоднородностей в их распределении приводят, в случае достаточно тонких образцов, к нарушению закона Бера [3] и у неаддитивности оптических толщин при увеличении размеров таких композиций [4]. Представляется, что фрактальность в распределении молекул активаторов в таких средах способна приводить также и к появлению „избыточного” рассеяния, отсутствующего в неактивированных матрицах, однако обнаружить это рассеяние до сих пор не удавалось. Эта задача особенно сложна, а ожидаемый эффект – заведомо мал в представляющем практический интерес случае композиций с концентрацией адсорбированных молекул, меньшей концентрации пор (типичные концентрации молекул красителей в твердотельных активных элементах на основе активированных пористых стекол  $10^{16}$ – $10^{17}$  см $^{-3}$  [5, 6], средняя концентрация пор в модельном представлении [7] около  $2 \cdot 10^{18}$  см $^{-3}$ ).

В настоящей работе проведено исследование рассеяния света пористыми стеклами, активированными молекулами различных органических красителей и обнаружено указанное выше „избыточное” рассеяние (при низких концентрациях молекул активаторов), а также сделаны предварительные оценки некоторых его характеристик. В работе использовались красители, имеющие полосы поглощения в красной области спектра (оксазин 1, нильский синий Б, оксазин 17) и излучение гелий–неонового лазера ( $\lambda \sim 632.8$  нм). Большая часть экспериментов проведена при использовании пористых стекол,

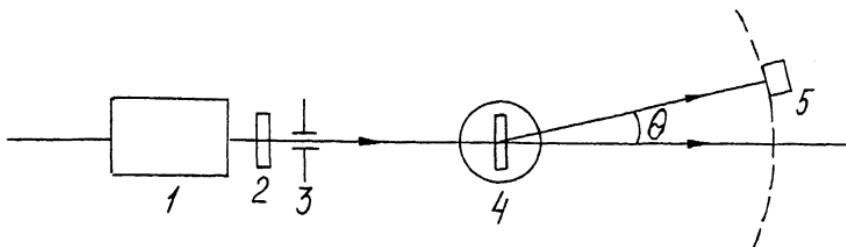


Рис. 1. Схема измерений угловой зависимости  $I(\theta)$  интенсивности света, рассеянного активированными пористыми стеклами. 1 – лазер, 2 – поляризационный аттенюатор, 3 – диафрагма, 4 – исследуемый образец на повторном столике, 5 – фотоприемник на поворотной консоли.

активированных оксазином 17. Выбор именно этого красителя обусловлен относительно высоким квантовым выходом фотораспада в адсорбированном состоянии [8], что обеспечивало возможность проведения сравнительных измерений одного и того же образца пористого стекла в окрашенном и в неокрашенном состояниях (от исходного состояния окрашенной матрицы до полного „выгорания” красителя) за приемлемые интервалы времени и без перемещения образца и переустановки установки.

Методика экспериментального обнаружения рассеяния света окрашенными матрицами заключалась в многократном быстром сканировании углового распределения прошедшего через образец лазерного излучения в процессе сравнительно медленного фотообеспечивания образца (см. рис. 1). При этом получались „мгновенные” угловые распределения, анализ которых позволял судить не только об интегральном изменении прошедшей мощности, но и о ее угловом перераспределении. Поскольку результаты предварительных экспериментов свидетельствовали о малоугловом характере обнаруженного рассеяния, то в большей части экспериментов сканирование осуществлялось в пределах  $4^\circ$ , а исходный лазерный пучок (с угловой расходимостью не более  $10'$ ) дополнительно диафрагмировался для получения резких боковых границ. Фотоприемник располагался на поворотной консоли прецизионного шагового привода, а исследуемые образцы – на повторном столике на пути зондирующего луча между лазером и фотоприемником. Линейность отклика фотоприемника предварительно контролировалась с помощью поляризационного аттенюатора. При этом в динамическом диапазоне 60 дБ нелинейность не превышала 5%. Сканирование осуществлялось с дискретностью  $\sim 0.05^\circ$ . Заметим, что результаты сканирования самого пучка зондирующего света без помещения на его пути рассеивающих объектов определяются не столько величиной угловой расходимости лазерного пучка, сколько аппаратной функцией  $I_0(\theta)$ , задаваемой конечными размерами апертуры фотоприемника и конечной величиной поперечного сечения пучка света. Таким образом, зависимости  $I(\theta)$ , полученные в результате сканирования

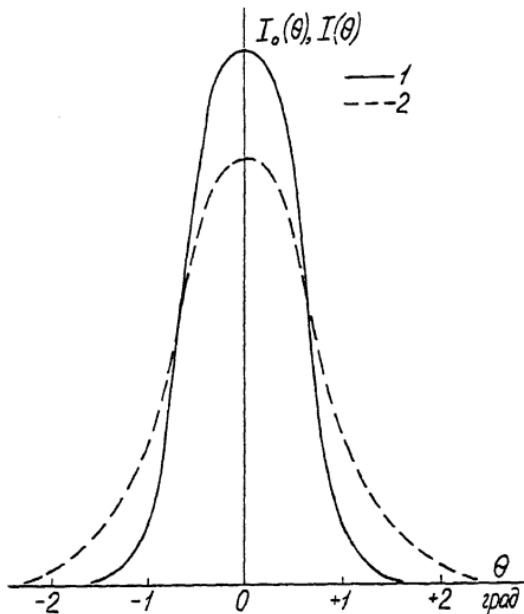


Рис. 2. Результаты сканирования зондирующего пучка света.  
 1 -  $I_0(\theta)$  - получены в отсутствие рассеивающих объектов (совпадают с результатами, полученными в эксперименте с активированным пористым стеклом после „выгорания” красителя); 2 -  $I(\theta)$  - получены для пучка света, прошедшего через пористое стекло, активированное оксазином 17, в момент включения лазера. Исходная концентрация молекул красителя в матрице  $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Приведенные на рисунке значения  $I(\theta)$  увеличены по сравнению с  $I_0(\theta)$  в 2.4 раза.

нирования светового пучка, прошедшего через исследуемые объекты, являлись свертками функций рассеяния самих образцов  $F(\theta)$  и функции  $I_0(\theta)$ .

В результате исследований было обнаружено, что в области углов, не превышающих несколько градусов, основной вклад в рассеяние света окрашенными матрицами вносит рассеяние на неоднородностях пространственного распределения молекул красителя, тогда как вклад, связанный с рассеянием света на неоднородностях самого пористого стекла, пренебрежимо мал (см. рис. 2). Это подтверждается тем, что структура пучка света, прошедшего через неокрашенную матрицу, полностью повторяет контур исходного дифрагмированного пучка с резкими границами. В то же время окрашивание матрицы приводит не только к падению интенсивности прошедшего излучения, но и к угловому перераспределению последнего, в результате чего оно „расплывается”, приобретая вид, близкий к гауссовскому. По мере фотообесцвечивания образца излучение в конечном итоге снова приобретает исходную форму с резко обозначенным краем: по мере распада молекул красителя по мере

распада молекул красителя „избыточного“ малоугловое рассеяние исчезает. Заметим, что обнаруженное рассеяние проявляется только в том случае, когда длина волны зондирующего света находится в пределах полосы поглощения введенных в пористое стекло красителей. Так, образцы, пористого стекла, активированные родамином 6Ж (с максимумом полосы поглощения  $\sim 523$  нм) при той же концентрации молекул, что и в случае с оксазином 17, практически не обнаруживали „избыточного“ малоуглового рассеяния излучения гелий-неонового лазера.

Для количественной оценки обнаруженного эффекта два типичных угловых распределения были приведены к одной интегральной мощности и представлены на рис. 2. Некоторая асимметрия полученных распределений обусловлена параметрами исходного лазерного пучка и конечным временем сканирования, в процессе которого продолжается фотообесцвечивание. Полученных результатов недостаточно для уверенного восстановления вида функции рассеяния  $F(\theta)$ , однако из эксперимента очевидна сконцентрированность обнаруженного рассеяния в пределах весьма малых углов. Это может говорить о том, что основной вклад в рассеяние вносят достаточно крупные неоднородности пространственного распределения молекул красителей с размерами, существенно превышающими длину волны зондирующего света. Грубая оценка размеров таких неоднородностей  $L$  может быть сделана, исходя из величины угловой полуширины  $\Delta\theta_{1/2}$  пучка света, рассеянного активированным пористым стеклом, при помощи дифракционного соотношения  $\Delta\theta_{1/2} \sim \lambda/L$ . Хотя такая оценка заведомо является приближенной (поскольку измеренные в эксперименте значения величин  $\Delta\theta_{1/2}$  включают вклад аппаратной функции), она позволяет, по-видимому, судить о порядке величины  $L$ . Полученные таким способом оценки величин  $L$  оказались в пределах 30–100 мкм. Последний результат достаточно хорошо согласуется с оценкой характерных размеров неоднородностей пространственного распределения молекул красителей, обусловливающих нарушение закона Бера при поглощении света, проходящего через тонкие образцы активированных красителями пористых стекол [3].

Обнаруженное рассеяние света красителями, адсорбированными в мелкопористом стекле, с сосредоточением рассеянного света в пределах малого конуса углов, может представлять интерес не только как еще одно проявление неоднородности пространственного распределения молекул активатора в матрице, но и как важный фактор, способный влиять на работу твердотельных активных элементов перестраиваемых лазеров на основе таких сред. При этом наиболее существенным представляется именно малоугловой характер обнаруженного рассеяния, которое, таким образом, может приводить не столько к потерям энергии в резонаторе лазера, сколько к изменению пространственно-угловых характеристик генерируемого излучения. В наибольшей степени указанный характер этого влияния должен отражаться на параметрах широкоапертурных активных элементов на основе активированных пористых стекол [6] и на работе лазеров с малой базой резонатора и большой концентрацией молекул красителей в пористом стекле [9].

## Список литературы

- [1] E v e n U., R a d e m a n n K., Y o r t h e r y., M a n n o r N., R e i s f e l d R. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. N 24. P. 2164-2167.
- [2] Б е г е р В.Н., З е м с к и й В.И., К о л е с н и к о в Ю.Л., М е ш к о в с к и й И.К., С е ч к а р е в А.В. // Оптика и спектроскопия. 1989. Т. 66. В. 1. С. 120-125.
- [3] Б е г е р В.Н. // Письма в ЖТФ. 1922. Т. 18. В. 8. С. 45-48.
- [4] Б е г е р В.Н., З е м с к и й В.И., К о л е с н и к о в а Т.Д., С е ч к а р е в А.В. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. В. 20. С. 73-77.
- [5] А л ъ т ш у л е р Г.Б., Д у л ь н е в а Е.Г., К р ы л о в К.И., М е ш к о в с к и й И.К., У р б а н о в и ч В.С. // Квант. электрон. 1983. Т. 10. В. 6. С. 1222-1227.
- [6] Е р е м е н к о А.С., З е м с к и й В.И., К о л е с н и к о в Ю.Л., М а л и н и н Б.Г., М е ш к о в с к и й И.К., С а в к и н Н.П., С т е п а н о в В.Е., Ш и л ь д я е в В.С. // Оптика и спектроскопия. 1986. Т. 61. В. 5. С. 1114-1116.
- [7] М е ш к о в с к и й И.К., Б е л о ц е р к о в с к и й Г.Н., П л а ч е н о в Т.Г. // Журнал прикладной химии. 1970. 1970. Т. 43. В. 1. С. 87-92.
- [8] Б е г е р В.Н. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. В. 21. С. 29-34.
- [9] С м и р н о в В.С., З е м с к и й В.И., Я р ц е в А.И. // Оптика и спектроскопия. 1990. Т. 68. В. 4. С. 960-962.

Санкт-Петербургский  
институт точной механики  
и оптики

Поступило в Редакцию  
2 ноября 1992 г.