

В.М. Климкин, В.Н. Федорищев

ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННАЯ КОНТИНУАЛЬНАЯ ПОЛОСА ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ АТМОСФЕРЫ

Сообщается о наблюдении и исследовании лазерно-индуцированной полосы флуоресценции атмосферы в ближней УФ области спектра. Обнаруженное явление представляет интерес для изучения физики молекулы H_2O и решения задач прикладной атмосферной оптики.

Одним из перспективных направлений развития лазерного зондирования атмосферы является освоение солнечного—слепого диапазона длин волн (250÷320 нм). Однако наряду со снижением уровня пассивных помех при переходе в УФ диапазон следует ожидать появления активных оптических помех, связанных, например, с фотохимическими явлениями, электронным возбуждением газовых компонент, флуоресценцией аэрозолей и т. д.

В настоящей работе впервые сообщается о наблюдении относительно мощной континуальной полосы флуоресценции атмосферы при прохождении через нее излучения KrF^* —лазера.

Полоса флуоресценции была обнаружена в экспериментах по дистанционной регистрации малых флуоресцирующих примесей в атмосфере. Эксперименты проводились на трассе длиной 100 м в помещении. В лидарной установке в качестве источника излучения использовался эксимерный лазер ЭЛИ—5 м, излучение которого формировалось неустойчивым резонатором и дополнительно коллимировалось телескопической системой. Рассеянное излучение приемным объективом кассегреновского типа с главным зеркалом $\varnothing 500$ мм направлялось на входную щель монохроматора. В выделенном спектральном интервале излучение регистрировалось ФЭУ и системой счета фотоэлектронных импульсов в 16 последовательных временных интервалах длительностью 50 нс. Энергия лазерного импульса ограничивалась лучевой прочностью зеркал неустойчивого резонатора на уровне 150 мДж. Как правило, на трассе зондирования энергия импульса составляла 10÷50 мДж при плотностях мощности $10^5\div 10^6$ Вт/см².

Для подавления рассеянного и атмосфере лазерного излучения на $\lambda = 248$ нм перед щелью монохроматора устанавливался жидкостной фильтр — кювета с уксусной кислотой.

Лидар позволял использовать как моностатическую, так и бистатическую схему зондирования.

В основном использовалась бистатическая схема с базой ~1 м, позволяющая на малой трассе зондирования выделить пространственную область наблюдения размером $1\times 1\times 100$ см³. Такая геометрия эксперимента позволяла простыми техническими средствами контролировать в области наблюдения газовый состав, при этом временное разрешение лидара было не менее 50 нс.

На рис. 1 представлен типичный вид спектра СКР свободной атмосферы, записанный лидаром из области объемом ~100 см³ с расстояния 50 м, показывающий технические возможности данной установки.

Спектр СКР для излучения $\lambda = 248$ нм занимает спектральный интервал 255÷285 нм. При продвижении в более длинноволновую область мы обнаружили достаточно мощную полосу излучения континуального вида. Соответствующий вид спектра рассеянного сигнала в интервале 270÷400 нм приведен на рис. 2. Как видно из рисунка, длинноволновое крыло данной полосы может наблюдаться визуально.

Для выявления атмосферной компоненты, ответственной за флуоресценцию, в исследуемую область пространства соосно с лазерным пучком была помещена открытая на торцах кювета ($\varnothing 15$ см, $l = 280$ см), и через ее полость от центра к торцам продувались последовательно инертные газы Не или Аг и основные газовые компоненты атмосферы — N_2 , O_2 , H_2O . Отсутствие окон у кюветы было вынужденной мерой, так как флуоресценция оптических материалов окон является доминирующей помехой. Газовый состав в исследуемой области контролировался дополнительно по спектрам СКР. Пары воды вводились в кювету путем подмешивания H_2O в поток инертных газов.

В таблице представлены относительные величины сигналов флуоресценции для контролируемых газовых смесей. Следует отметить, что даже при продувке инертных газов сигналы не равны нулю. Мы связываем это с остаточной примесью воздуха в кювете. Как видно из таблицы, продувка O_2 и N_2 в несколько раз уменьшает сигнал флуоресценции по сравнению с воздухом, примесь H_2O в потоке инертных газов почти на порядок увеличивает сигнал флуоресценции. Наименьшим уровнем флуоресценции характеризуется смесь инертных газов с кислородом. В целом анализ результатов однозначно свидетельствует, что флуоресцирует либо молекула H_2O , либо ее производные, например ОН.

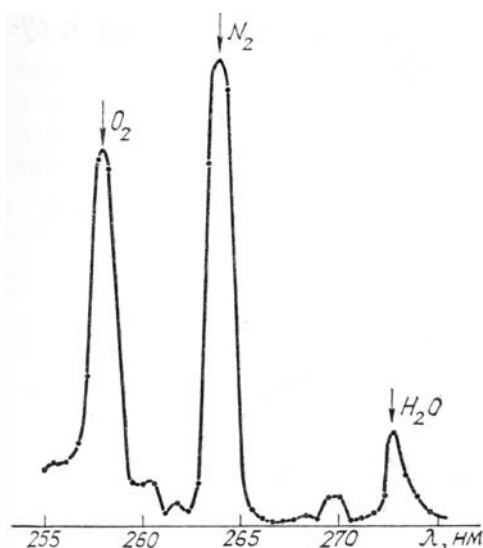


Рис. 1. Спектр СКР для излучения KrF*-лазера

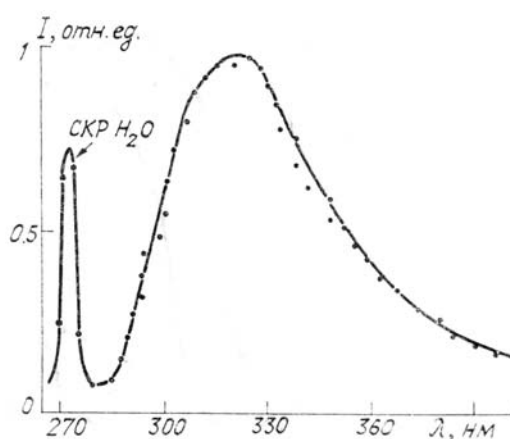


Рис. 2. Индуцированная излучением KrF*-лазера полоса флуоресценции атмосферы

Зависимость сигнала флуоресценции от состава газовой смеси

| Приготовленные смеси газов | Состав смеси по спектрам СКР | Сигнал флуоресценции на $\lambda=320$ нм, отн. ед. |
|----------------------------|-----------------------------------|--|
| Воздух | O ₂ , H ₂ O | 100 |
| O ₂ | O ₂ | 25 |
| N ₂ | N ₂ | 50 |
| Ar | — | 250 |
| He | — | 50 |
| Ar+O ₂ | O ₂ | 40 |
| He+O ₂ | O ₂ | 5 |
| Ar+H ₂ O | H ₂ O | 300 |
| He+H ₂ O | H ₂ O | 350 |

Эксперименты с контролируемыми газовыми смесями позволили выявить некоторые временные характеристики флуоресценции. В воздухе длительность флуоресценции мала, по крайней мере, меньше 50 нс. В смесях H₂O с инертными газами длительность флуоресценции существенно больше и зависит от длины волны наблюдения. Спектрально-временное поведение флуоресценции в смеси Ar + H₂O, приведенное на рис. 3, иллюстрирует этот факт. Как видно из рисунка, в смеси Ar + H₂O к наблюдающейся в воздухе широкополосной короткоживущей континуальной полосе флуоресценции добавляется как минимум 2 полосы (одна в области 315÷360 нм, другая — в области 365 нм) с существенно большими временами жизни $\tau \sim 200$ нс.

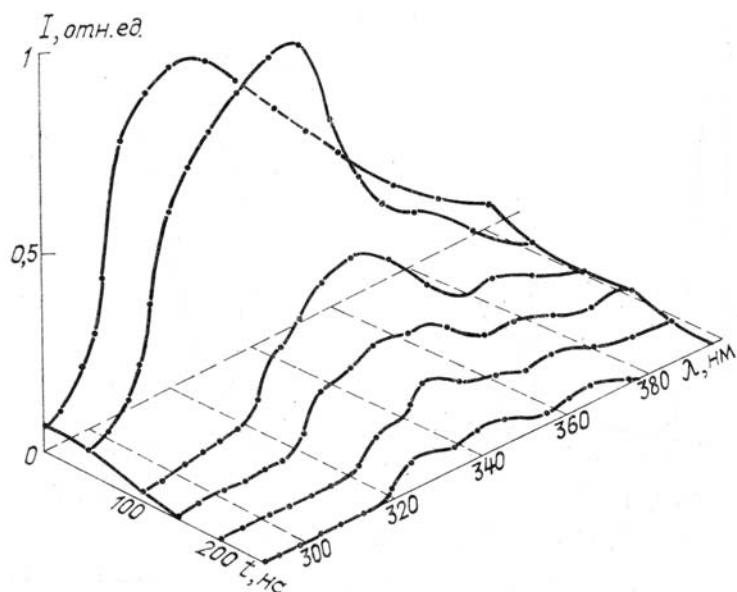


Рис. 3. Спектрально-временное поведение флуоресценции в смеси Ag+H₂O

Излучение K_rF*–лазера по отношению к молекуле H₂O имеет ряд важных особенностей. Во-первых, энергия лазерного кванта $E = 40160 \text{ см}^{-1}$ только на $\Delta E \sim 1000 \text{ см}^{-1}$ меньше потенциала диссоциации H₂O. Во-вторых, типичная спектральная ширина лазерного излучения $\sim 100 \text{ см}^{-1}$, следовательно, весьма вероятно совпадение нескольких колебательно-вращательных линий поглощения составных частот основного электронного состояния с полосой излучения лазера (точный вид спектра поглощения для данного диапазона неизвестен). Следует отметить наличие двухфотонного резонанса с несколькими электронно–возбужденными состояниями H₂O [1]. И однофотонное, и двухфотонное поглощение может сопровождаться диссоциацией молекулы [2] с образованием OH.

Гидроксил, как известно, имеет сильную полосу флуоресценции примерно в том же диапазоне длин волн, что и наблюдаемая нами полоса флуоресценции, а также полосу поглощения, совпадающую с полосой излучения K_rF*–лазера [3], однако сообщений о наблюдении лазерно-индуцированной флуоресценции OH K_rF*–лазером нет. Поэтому мы выполнили соответствующий эксперимент и записали спектр флуоресценции OH. В данном эксперименте излучение лазера проходило через слабое водородно-воздушное пламя, флуоресценция регистрировалась лидаром. Запись спектра флуоресценции представлена на рис. 4. Сопоставление спектров на рис. 2 и 4 однозначно показывает, что наблюдаемая в воздухе флуоресценция не принадлежит OH.

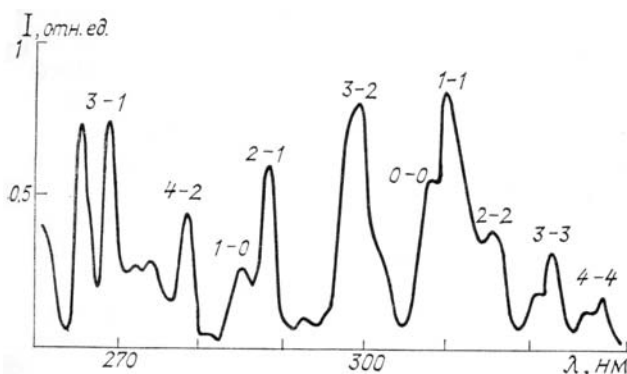


Рис. 4. Возбуждаемый K_rF*–лазером спектр флуоресценции OH. Водородно-воздушное пламя при атмосферном давлении. Указаны значения v' , v'' , для перехода $A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$ [3]

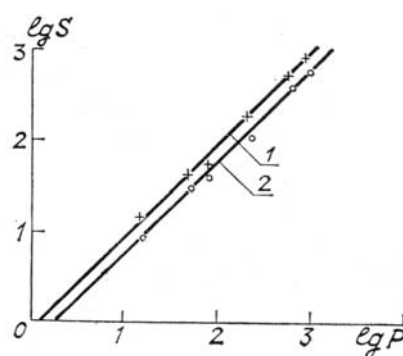


Рис. 5. Зависимость интенсивностей флуоресценции (кривая 1) и СКР (кривая 2) молекул H₂O от плотности мощности лазерного излучения

Для решения вопроса о механизме возбуждения флуоресценции мы исследовали зависимость интенсивности флуоресценции от плотности мощности лазерного излучения. В этом эксперименте введением в лазерный пучок фильтров-поглотителей его плотности мощности изменялась от 10^4 Вт/см^2 до $5 \cdot 10^6 \text{ Вт/см}^2$. Для учета эффектов, связанных с потерями энергии на трассе, разъюстировкой лидара, изменением расходимости лазерного пучка, изменением влажности в течение эксперимента, одновременно с сигналом флуоресценции измерялись сигналы СКР на парах H₂O. Результаты изме-

рений представлены на рис. 5. Как видно из рисунка, зависимость интенсивностей как флуоресценции, так и СКР воды от плотности мощности аппроксимируется с хорошей точностью соотношением $S = \alpha P^{0,92}$, т.е. процесс возбуждения флуоресценции является линейным. Отличие показателя степени от единицы связано, видимо, с влиянием указанных выше эффектов.

Линейная зависимость интенсивности от плотности мощности в лазерном пучке может наблюдаться в двух случаях. Во-первых, при возбуждении флуоресцирующих частиц в однофотонном процессе поглощения и, во-вторых, в двухфотонном процессе, если на одной из ступеней возбуждения переход насыщен. Для оценки параметра насыщения имеющейся у нас информации недостаточно, однако экспериментальные исследования двухфотонной диссоциации H_2O излучением KrF^* -лазера [4] показывают, что выход продуктов диссоциации при плотностях мощности вплоть до 10^9 Вт/см² квадратично зависит от плотности мощности. Таким образом, есть достаточно оснований считать, что флуоресценция возбуждается в одноквантовом процессе поглощения.

Исследования физики возбуждения и флуоресценции H_2O в свободной атмосфере весьма ограничены по своим возможностям, поэтому естественно дополнить их кюветными исследованиями в контролируемых условиях. В этих исследованиях флуоресценция наблюдалась через боковое окно кюветы под углом 90° к направлению распространения лазерного пучка. Кювета располагалась на расстоянии 50 метров от лида, луч лазера разворачивался под углом 90° дополнительным зеркалом. Спектр флуоресценции, близкий к приведенному на рис. 3, наблюдался при введении в кювету чистых паров воды при давлениях $0,01 \div 15$ Торр, а также паров H_2O в смесях с инертными газами. При этом интенсивность сигнала флуоресценции по отношению к линии СКР H_2O была примерно на порядок выше, чем в атмосфере.

Подробные результаты кюветных измерений будут опубликованы в следующем номере журнала «Оптика атмосферы». Ниже отметим только особенности, касающиеся времен жизни и процесса возбуждения флуоресценции.

Во всем исследованном диапазоне давлений чистых паров H_2O , в том числе и при самых низких ($0,01$ Торр), в сигнале флуоресценции наблюдаются спектральные компоненты с малыми временами жизни ($\tau_1 \leq 50$ нс, $\tau_2 \sim 200$ нс). При этих условиях времена столкновений частиц не менее 10^{-4} с, следовательно, наблюдаемые времена флуоресценции обусловлены внутримолекулярными явлениями.

При фокусировке лазерного излучения в кювету линзой с $f = 60$ см был записан спектр флуоресценции гидроксила ($306 \div 318$ нм), образующегося в возбужденном состоянии [5] при двухфотонном фотолизе H_2O [4]. Сигнал флуоресценции квадратично зависел от плотности мощности. Нижний предел плотности мощности, при котором обнаруживалась флуоресценция ОН, составлял ~ 100 МВт/см². Таким образом, были получены прямые доказательства, что в наших атмосферных экспериментах плотности мощности на трассе зондирования недостаточны для наблюдения двухфотонных процессов в H_2O .

Кюветные исследования показали также, что флуоресценция присуща не только H_2O , но также и D_2O .

Совокупность приведенных выше результатов дает основание предположить, что в атмосфере при прохождении излучения KrF^* -лазера наблюдается широкополосная флуоресценция воды, возбуждаемой под предел диссоциации основного электронного состояния. Обнаруженное явление представляет интерес для решения прикладных задач атмосферной оптики.

1. Theodorakopoulos G., Petsalakis I.D. — Chem. Phys. Lett., 1984, v. 105, № 3, p. 253.

2. Hodgson A., Simons J.P. — Mol. Phys., 1985, v. 54, № 2, p. 351.

3. Гейдон А. Спектроскопия пламен. — М.: ИЛ, 1959, — 382 с.

4. Donovan R.J., Fotakis C., Hopkirk H., McKendrick C.V., Torre A. — Can. J. Chem., 1983, v. 61, p. 1023.

5. Окабе Х. Фотохимия малых молекул. — М.: Мир, 1981. — 504 с.

Институт оптики атмосферы
СО АН СССР, Томск

Поступила в редакцию
29 апреля 1988 г.

V. M. Klimkin, V. N. Fedorischev. **Laser-Induced Continuum Atmospheric Fluorescence Band.**

The laser-induced atmospheric fluorescence band observed in the near-ultraviolet spectral region was investigated. The discovered phenomenon is useful for studying physical processes inherent in H_2O molecule and solving the problems of applied atmospheric optics.