

1st SYMPOSIUM on LASER SPECTROSCOPY

**PROCEEDINGS
of the Symposium**



Volume 2.

Pécs, Hungary, August 28-30, 1986

540
599

212.145/2
6

PAK

1st SYMPOSIUM on
LASER SPECTROSCOPY

PROCEEDINGS
of the Symposium

Vol. 2.

PÉCS, HUNGARY, August 28-30, 1986

PTE Egyetemi Könyvtár



P000906706

Edited by

B. NÉMET

Dept. Phys.
Janus Pannonius Univ.
Pécs, Hungary

212.145/2.



SURFACE COMPOUNDS FORMATION BY LASER IRRADIATION OF METALIC SURFACES
IN CHEMICALLY-ACTIVE GASES*

by

I.Ursu, I.N.Mihailescu
Central Institute of Physics Bucharest, Romania

A.M.Prokhorov, V.I.Konov
Institute of General Physics Moscow, USSR

Abstract

New developments are reviewed concerning the surface nitridation of Zr and Ti by both pulsed and cw CO₂ laser irradiation in a nitrogen atmosphere, under a layer of liquid nitrogen or in air. For each procedure as analyzed the relative advantages and the main limitations are indicated together with further possible solutions and improvements.

* Invited lecture to the 1st Symposium on Laser Spectroscopy, Pecs, Hungary, August 28-30, 1986

Laser-activated reactions in chemically-active media (i) permit controlled modifications of the local physical-chemical characteristics of solid surfaces; (ii) allow for the synthesis of materials with special properties; (iii) are rather simple; and (iv) could be highly efficient.

In the case of metals, the laser activated reactions (i) can underlie the formation of chemical compounds with improved properties as against the base material; (ii) permit the formation of surface protective layers and (iii) allow new insights in view of a better understanding of laser metallic components behaviour in chemically-active media.

Recently, oxides [1-9], carbides [10,11] and nitrides [9,12-21] of different metals were synthesized as a result of laser activated reactions in different chemically-active media. As a general feature, the induced film properties (composition, structure etc.) were shown to depend on (i) the ambient gas; (ii) the metal properties; (iii) the sample surface state; and (iv) the irradiation regime.

Laser nitrication is especially interesting for the prospective applications in local hardening of metallic surfaces as well as for the synthesis of special compounds (for electronics, chemistry etc.).

In the following we give a review on our recent results in surface nitridation of some transition metals (Ti, Zr, Hf) as a result of (i) multi-pulse TEA-CO₂ laser irradiation in gaseous and liquid nitrogen or of (ii) cw CO₂ laser irradiation in air.

I. MULTI-PULSE TEA-CO₂ LASER IRRADIATION IN NITROGEN

To initiate laser-activated reactions one has to heat the surface up to a temperature sufficiently high while avoiding, at the same time, significant erosion by vaporization and/or melt displacement.

Low-threshold optical breakdown plasma initiation close to the surface, as a result of powerful laser irradiation, offers an appropriate solution to this problem. Indeed, the low-threshold optical breakdown plasma (i) shields the target against the direct laser action, (ii) transfers energy to the target (by thermal coupling and reradiation) finally (iii) ensuring a better energy coupling.

We started with a multi-pulse TEA-CO₂ laser irradiation of metallic samples in technical nitrogen [9,14], and in order to overcome some of the difficulties and limitations we were met with [15], we have further performed new experiments in different nitrogen atmospheres [21] as well as under a layer of liquid nitrogen [17]. The main results obtained are further presented under separate paragraphs.

I.1. Experiments performed in gaseous nitrogen

I.1.1. Experimental details

We used TEA-CO₂ laser sources, which were able to generate at a frequency, repetition rate $f \leq 400$ Hz, identical laser pulses, with an energy per pulse, $E_0 \leq 2$ J and a typical temporal pulse shape (i.e. a first peak with a rise-front of ≤ 40 ns and a FWHM of ≈ 150 ns, containing $\approx 0.3 E_0$, followed by a tail lasting for ≈ 2 μ s).

By focusing through AR-coated lenses we ensured a fluence of $E_S \leq 30 \text{ J/cm}^2$ incident on the surface of Zr and Ti samples with dimensions of $(5 \times 5 \times 0.3) \text{ mm}^3$. After chemical polishing and alcohol cleaning until an optical, perfectly clean, surface was obtained, the targets were kept in vacuum, and before laser irradiation their surface was again cleaned with alcohol.

The irradiations were performed in a chamber which was first evacuated to 3×10^{-4} - 38 Torr and then filled up with high-purity nitrogen. This way the volume concentration of the oxygen impurities, C, could be varied in the range $4 \cdot 10^{-7}$ - 0.05.

A series of a few tens up to a few thousands of subsequent laser pulses were directed to every location on the surface of the irradiated samples. The construction of the irradiation chamber allowed for the accurate shift of the targets which enabled us to create on the sample surface a layer with a width close to the characteristic dimension of the irradiation spot. We shall further call these layers traces, they being formed in order to facilitate the post-irradiation investigations.

As a control experiment, we have performed calorimetric determinations of the sample absorptivity, A, after a certain number of subsequent laser pulses, N. To this purpose chromel-alumel thermocouples were built into the samples and their heating curve under the action of a supplementary, power-stabilized, cw CO_2 laser source (P = 20 W) and the subsequent cooling curve after switching-off the laser were recorded and analyzed (for details see [1-3,22]).

After completing the laser irradiations, the sample surface was investigated by (i) optical microscopy, (ii) electron microscopy (transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM) and selected area electron diffraction (SAED)) with a Stereoscan 180 and a JOEL-TEMSCAN 200 CX electron microscopes; (iii) X-ray diffraction with a Siemens Kristalloflex IV and a Seiffert diffractometers, (iv) microhardness determinations with a PMT 3 apparatus and (v) integrated reflectivity measurements (with the aid of a photometric sphere).

Finally, in a complementary experiment we established the dependence of the monopulse energy coupling coefficient, $\alpha \approx E_a/E_0$, on the incident laser fluence, E_S . Here $E_a = mc \Delta T$ is the energy stored by the powerful laser irradiation into the target of mass m and specific heat c while ΔT is the sample temperature excursion determined with thermocouples.

I.1.2. Results obtained in technical nitrogen (C = 0.01) [9,14,15,19]

The results we shall refer to for a start were obtained when the irradiations were performed in a technical nitrogen atmosphere containing one per cent of oxygen impurities. The TEA- CO_2 laser was operated at a frequency repetition rate $f \leq 4 \text{ Hz}$.

Fig.1

Fig.2

A low threshold optical breakdown plasma was formed under the action of every laser pulse.

In Figs.1,2 we represented the evolutions of the absorptivity, A, of some Zr and Ti samples as a function of the number of subsequent laser pulses, N, for different values of the incident fluence, E_S , and of the pressure, p, of the

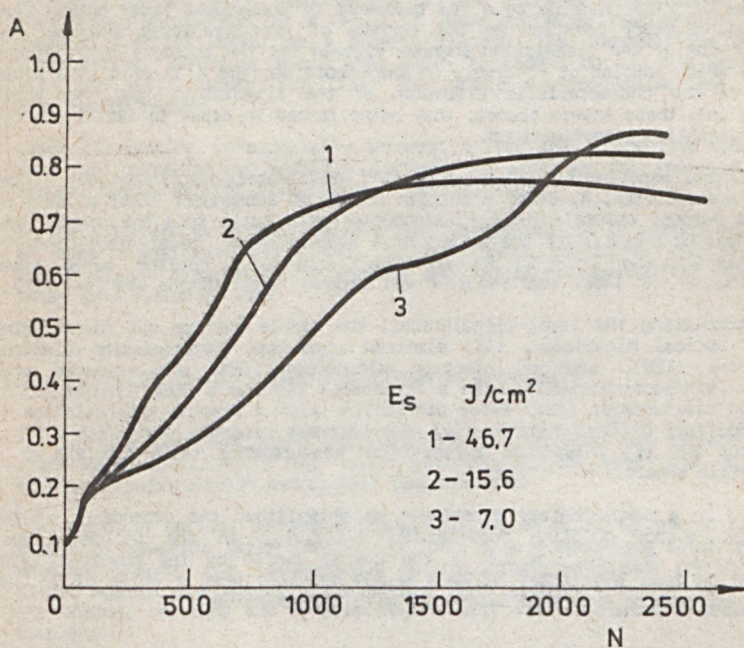


Fig. 1

Fig. 1 - Dependence of the absorptivity, A , on the number of subsequent laser pulses, N , focused onto the surface of a zirconium target. The pressure of the ambient technical nitrogen (concentration of oxygen impurities, $C = 0.01$) was in all cases $p = 1$ atm while the repetition rate of the pulses was kept constant at $f = 4$ Hz.

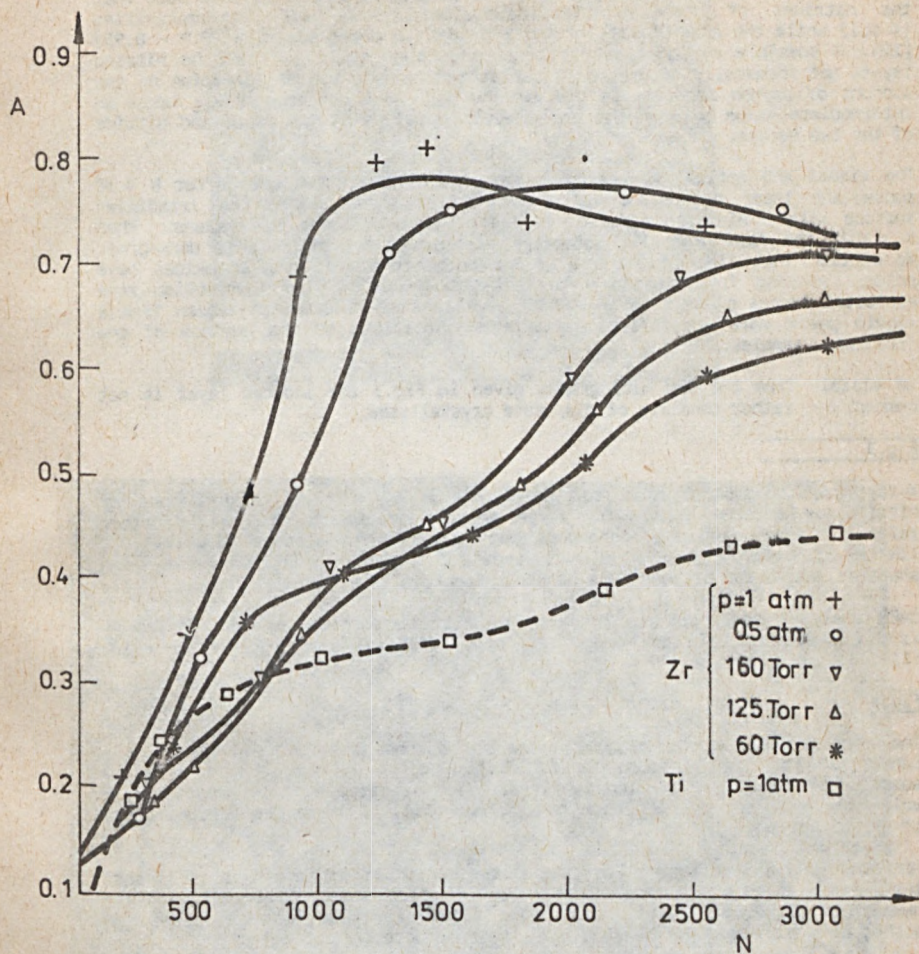


Fig. 2

Fig.2 - Dependence of the absorptivity, A, on the number of subsequent laser pulses, N, focused onto the surface of zirconium and titanium samples in technical nitrogen (concentration of oxygen impurities, $C = 0.01$) at different pressures, p. The energy density was kept constant at a level of $E_s = 16 \text{ J/cm}^2$ and the repetition rate of the pulses was $f = 4 \text{ Hz}$.

ambient gas. One notices that after a certain number of subsequent laser pulses, N_{st} , the absorptivity becomes stationary at a level of $A_{st} = 0.8$ in the case of Zr and of ≈ 0.45 for the Ti samples, respectively. We note that the nitrides of the two metals have significantly smaller absorptivities (≤ 0.1) while the absorptivity of their oxides is close to unity (0.9 - 0.95) [22]. A possible explanation of these evolutions could be that the nitride layers get chemically saturated faster as compared to oxides formation on the account of oxygen impurity in the ambient gas. As a consequence A_{st} takes an intermediate value between the characteristic values of the oxide and nitride of the two metals.

The visual and optical microscopy observations have shown that after $N \geq 30$ subsequent laser pulses, a yellow-brown film shows up on the irradiated surface with a diameter inferior to the plasma cloud dimensions. When $N = 10^3$, the film gradually saturates to brown and then turns to dark-grey. We mention that TiN, ZrN have a yellow colour while Ti and Zr oxides have colours varying from dark-blue to dark-grey. Besides, the interaction zone exhibited traces of melting in a thin layer and small droplets frozen from a liquid phase were identified at different locations on the surface of the irradiated samples.

As visible from the SEM micrographs given in Fig.3 the induced layer is not compact but rather consists of disparate crystallites.

Fig.3

X-ray investigation pointed to the formation of a significant amount of nitrides/oxy-nitrides along with large amounts of oxides. We shall further refer to the induced compounds as nitrides/oxy-nitrides (ZrN/ZrN_xO_y , TiN/TiN_xO_y) and oxides (ZrO_2 (baddeleyite), TiO_2 (brookite rutile and anatase), which can be sometimes nonstoichiometric, i.e. ZrO_{2-x} , TiO_{2-x}).

SAED analyses confirmed the presence of nitrides/oxy-nitrides accompanied by ZrO_2 (in either cubic or monoclinic forms) (Fig.4a) and TiO_2 (orthorhombic) (Fig.4b), respectively.

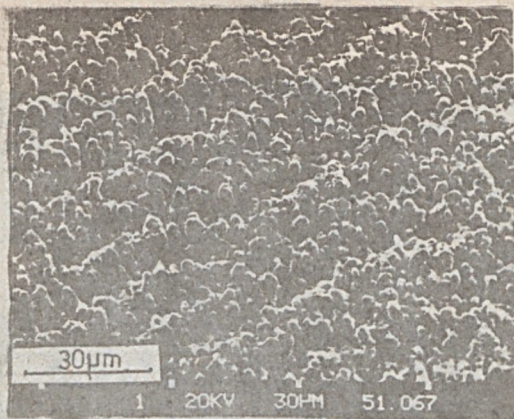
Fig.4

The microhardness determinations evidenced values of ≈ 550 kgf/mm² in the center of the spot (after the irradiation of a Zr sample with $N = 10^3$ subsequent laser pulses) which is almost twice as large as the characteristic value for the virgin Zr (250 kgf/mm²), but still far from ZrN microhardness of ≈ 2000 kgf/mm².

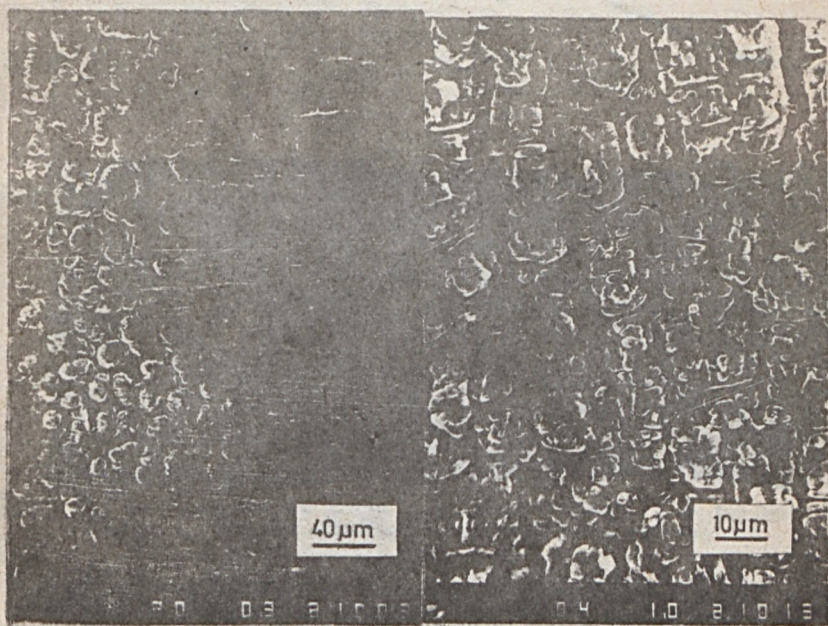
Microsections and polishing from the rare (unirradiated) face have shown that the surface layer has a constant thickness of $\sim (3-5)$ μ m, irrespective of the number of subsequent laser pulses. The formed layer is more brilliant and etched with much more difficulty than the base material.

As for the $\alpha(E_S)$ evolution in the case of Zr samples (Fig.5), we notice that after a stationary behaviour, increases sharply (from ≈ 0.13 to $\alpha_{max} = 0.23$, which is reached at an incident fluence of $E_S^{max} = 10$ J/cm²) and then slowly decreases. As an important practical conclusion emerging therefrom we emphasize that the most efficient metals processing under the action of a laser plasmatron is to be reached close to the low-threshold optical breakdown plasma ignition threshold.

Fig.5



a



b

Fig.3 - Typical SEM micrographs of the surface of zirconium (a) and titanium (b) samples which were subjected to the action of $N \approx 10^3$ subsequent laser breakdown plasmas in technical nitrogen (concentration of oxygen impurities, $C = 0.01$) at a repetition rate $f = 1$ Hz; samples tilted at 0° to the electron beam.



a



b

Fig 4

Fig.4 - Typical TEM and SAED images of zirconium (a) and titanium (b) samples irradiated with $N \approx 10^3$ laser pulses in an atmosphere of technical nitrogen (concentration of oxygen impurities, $C = 0.01$), $f = 1$ Hz.
(a) SAED reveals the presence of ZrN/ZrN_xO_y and ZrO_2
(b) SAED reveals the presence of TiN/TiN_xO_y and TiO_2

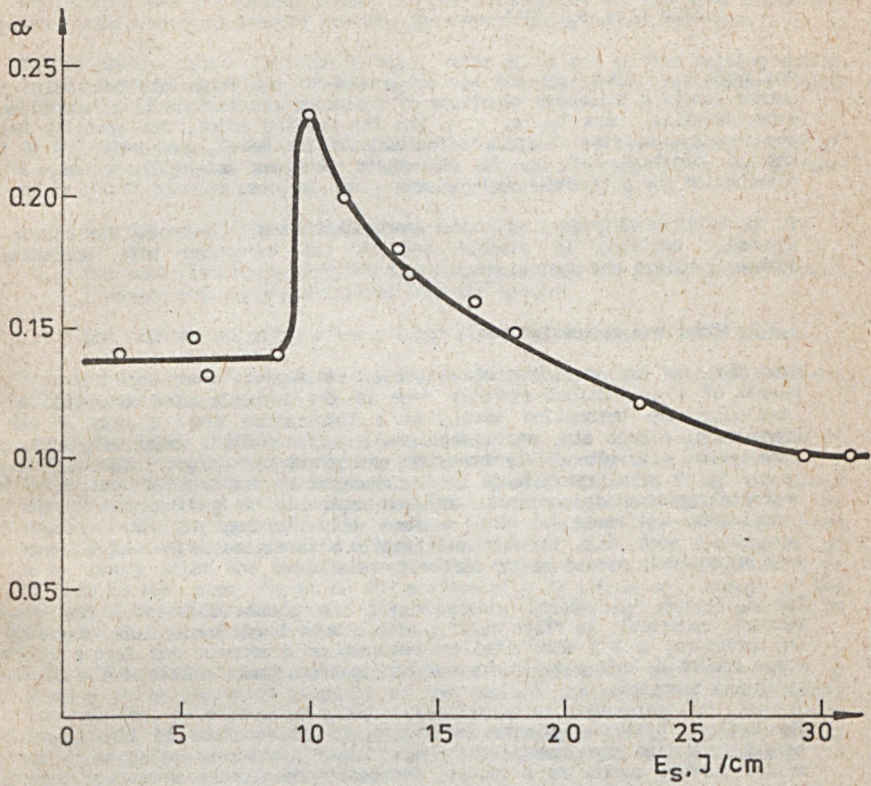


Fig. 5

Fig.5 - The dependence of the energy coupling coefficient, α , on the laser fluence, E_s , incident onto the surface of zirconium samples.

By corroborating these figures with the experimental evidence of the metal melting in a thin layer we can get a limit for the time τ_s the breakdown plasma efficiently transfers energy to the metallic sample. Thus, from

$$\Delta T \geq T_m = \alpha_{\max} E_{\text{max}} / (c_p \sqrt{\chi \tau_s}), \quad (1)$$

one gets $\tau_s \sim (3-4) \mu\text{s}$ and $h \sim \sqrt{\chi \tau_s} \sim (4-5) \mu\text{m}$, which coincides with the rather constant thickness magnitude of the nitrified surface layer established experimentally. Here T_m , c , ρ , χ are the melting point, the specific heat, the density, and the thermal diffusivity of the metal, respectively. As the thermal constants of Zr, Ti and their nitrides are quite close, after nitridation one gets the same h value.

It is worth noting that, for the same duration of (3-4) s, the plasma is intensely emitting in visible and UV (as evidenced with appropriate photomultipliers and photodiodes).

1.1.3. Model and discussion [15]

According to the experimental evidence, it appears that for $t \leq \tau_s$, the plasma of a cylindrical symmetry (due to the induction and evolution of a laser-supported detonation wave), at a temperature of $T \approx 25000$ K and a pressure of $p \leq 10$ atm, and based upon a surface almost coinciding with the irradiation spot intensively transfers energy to the target in a small spot, mainly by UV reradiation (much better absorbed by the metallic targets). The characteristics of this plasma expansion regime are in good agreement with the experimental evidence of the surface film forming strictly within the irradiation spot, i.e. the chemical reactions take place only inside the zones most intensively heated by the laser-plasma action.

For $\tau_s < t \leq \tau_p$, where τ_p stands for the plasma life-time, the plasma becomes spherical (a "fire ball"), with a much lower temperature, $T \approx 5500$ K and pressure, $p \leq 1$ atm. Smaller temperature gradients and larger contact areas result in this case in further nonsignificant activation of the chemical synthesis reactions.

The optical breakdown plasma developing at the surface of the irradiated sample underlies the creation of high pulsed pressures acting back on the melted surface layer. As a result, the gas atoms already introduced into the solution are distributed very uniformly into the whole melted volume. At the end of the thermal action (i.e. for $t \geq \tau_s$) the melt solidifies while the whole process is repeated during the next pulse. Thus, along with the cumulation of subsequent laser pulses acting on the same irradiation spot the nitrogen concentration in the superficial layer increases.

Nitrides/oxynitrides form thus within the irradiation spot, while the thickness of the nitrified layer saturates rather rapidly to a value of the order of $\sim \sqrt{\chi \tau_s}$. However, the plasma pulsed pressure acting backwards on the interaction spot and the instabilities into the plasma-superficial nitrified film system cause the superficial film to crack and promotes (i) the direct access of the ambient gas to the melted layer; (ii) the spraying of melted droplets onto the broken parts of the nitride/ oxynitride film (in good agreement with the experimental evidence of metal droplets frozen from a liquid phase observed on the surface of the nitrified layer).

After a sufficiently large number of sequential laser pulses ($N \geq 10^3$), the oxygen from both the ambient gas and the inner layer oxidises the nitrides/oxy-nitrides and the oxides appear on the irradiation surface (the colour of the irradiation spot changes accordingly to brown and then to dark-grey).

In conclusion, plasma ignition by every laser pulse and surface melting appear to be essential in order to induce surface nitridation by multi-pulse laser irradiation in technical nitrogen.

On the other hand, the laser nitridation as a result of the repeated action of low-threshold optical breakdown plasmas in technical nitrogen onto the surface of Zr and Ti samples resulted to be strongly limited by

- (i) the rather small thickness of the nitrified layer;
- (ii) the superficial cracking and spraying caused by the plasma pulsed recoil pressure and the instabilities into the system;
- (iii) the nitride oxidation after a large number of subsequent laser pulses.

However, a number of solutions could be considered in order to overcome these difficulties. Thus,

(i) The layer thickness could be increased and the final surface state of the sample could be improved by increasing the repetition rate of the subsequent laser pulses. A regime is then ignited for which every next pulse reaches the surface of the sample which is not completely cooled after the action of the previous pulse. By working at an increased frequency repetition rate of $f = 150$ Hz we obtained a nitrified layer of ≤ 40 μm on the surface of a Ti sample after the action of $N = 2000$ laser pulses. A nitrified layer of ≤ 10 μm was also formed on the surface of a Zr sample as a result of the action of $N = 5000$ subsequent laser pulses. The sample surface was in an improved final condition in both cases.

(ii) The plasma damage effect could be minimized or even eliminated by working at an increased pressure of the ambient gas and/or by using longer laser pulses. We checked up these possibilities by performing some preliminary experiments at an increased pressure of the ambient gas ($p = 2$ atm) and/or using longer pulses ($\tau = 10$ μs). Cracking diminishing and higher values of the surface microhardness were observed.

(iii) Finally, some more substantial improvements are to be expected by using high-purity nitrogen.

In order to check up this last assumption we have especially investigated the evolution of the nitridation process on the concentration, C , of the oxygen impurities in the nitrogen atmosphere where the breakdown plasmas are generated close to the surface of the metallic samples. Some of the results are presented in the next paragraph.

I.1.4. On the influence of the oxygen impurities on the multi-pulse laser nitridation process [21]

In order to improve the final state of the irradiated surface and to reduce the total time consumption (as we had to use $\sim 10^6$ laser pulses) we have performed these irradiations at a frequency repetition rate increased to ≈ 100 Hz. As observed visually and confirmed by fast streak-camera recordings, a low threshold optical breakdown plasma was accompanying every laser pulse.

In Fig.6 we give the experimentally established dependence of the traces reflectivity, R , upon the volume concentration of the oxygen impurities, C , into the gas filling the irradiation chamber. One notices that, for small C , up to a certain characteristic value, C_0 , the traces reflectivity remains constant, $R = R_{st}$, while for $C \geq C_0$, the reflectivity rapidly decreases.

Fig.6

Fig.7

This behaviour is in good keeping with the modification of the samples absorptivity, A , on the number of subsequent laser pulses, N , when changing the volume concentration, C , of the oxygen impurities in the ambient nitrogen atmosphere. Thus, as visible from the typical evolutions recorded in the case of a zirconium sample which were given in Fig.7, for $C < C_0$ (curves 1,2) the absorptivity increases slowly until saturating to $A_{st} = 0.25$ (close to the known value of the zirconium nitride absorptivity [23]). On the other hand, for $C > C_0$ (curve 3, very similar to the curves reproduced in Figs.1,2), the absorptivity increases rapidly and stabilizes at a value $A_{st} = 0.7$, close to the absorptivity of the $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$ radiation by the zirconium oxide [23].

We also observed that in both cases of the zirconium and titanium samples, the traces which are formed as a result of multi-pulse laser irradiation ($N \approx 10^3$) (i) are yellow for $C \leq C_0$, (ii) become dark-brown when C gets close to, and exceeds C_0 (this was precisely the case observed previously at $C = 1$ per cent) and, finally, (iii) get a dark-grey colour with white nuances for $C = 5$ per cent.

The traces showed a 2-3 time larger microhardness and exhibited a better adherence to the support for $C < C_0$ as against $C > C_0$.

Other arguments came from the results of the X-ray diffraction and electron microscopy investigations. Thus for samples irradiated in a nitrogen atmosphere with a very low concentration of oxygen, $C < C_0$, the X-ray diffraction spectra show the characteristic peaks of nitrides/oxy-nitride, and only traces of ZrO_2 or TiO_2 appear. The same evidence emerged from the analysis of the SAED patterns.

In contrast, for $C = C_0$ and further for $C > C_0$, the oxide becomes more and more evident while the nitride/oxy-nitride presence diminishes (as we observed in the case of the afore-presented irradiations which were performed at $C = 1$ per cent).

Further confirmation was obtained when representing the relative nitride contents, as obtained by processing the X-ray spectra of the traces formed onto the sample surfaces which has been multi-pulse irradiated in nitrogen atmospheres with different concentrations of oxygen impurities, C (Fig.8). To this end we compared the areas of certain peaks corresponding to the nitride/oxy-nitride from the X-ray spectra recorded at different values of C .

Fig.8

We emphasize the perfect similarity between the curves reproduced in Figs.6 and 8. We also mention that the oxide presence was evidenced only to the end, decreasing, parts of the two curves in Fig.8.

We thus reached the conclusion of valuable practical consequence that the synthesis of surface compounds layers by powerful multi-pulse laser irradiation in a nitrogen atmosphere is characterized by a critical value of the volume concentration C_0 , of the oxygen impurities in the ambient gas.

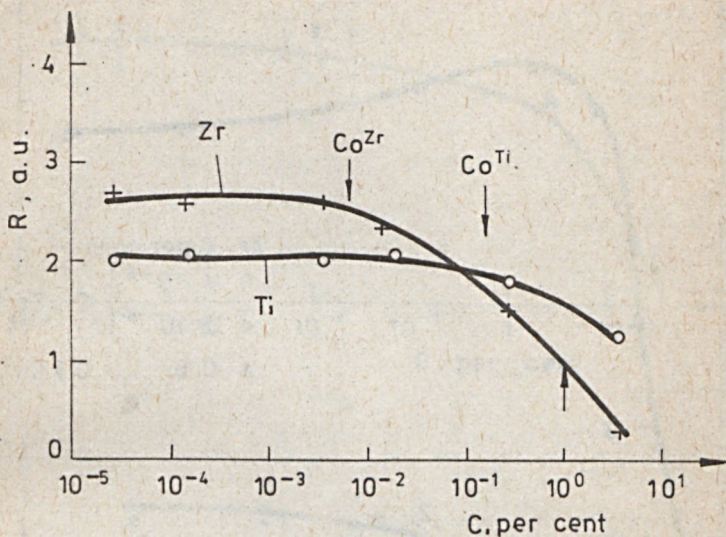


Fig.6

Fig.6 - The dependence of the reflectivity, R , of the traces formed on the surface of zirconium and titanium samples as a result of powerful multi-pulse laser irradiation, on the volume concentration, C , of the oxygen impurities in the ambient nitrogen atmosphere. An arrow indicates the position of the results presented in the previous paragraph ($C = 1$ per cent).

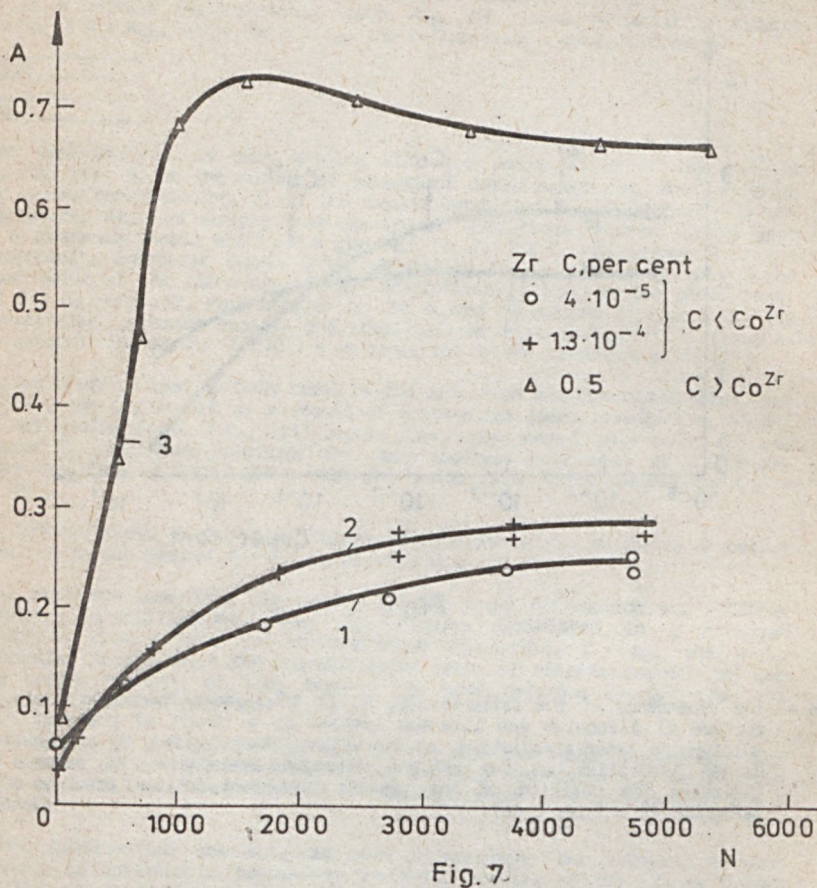
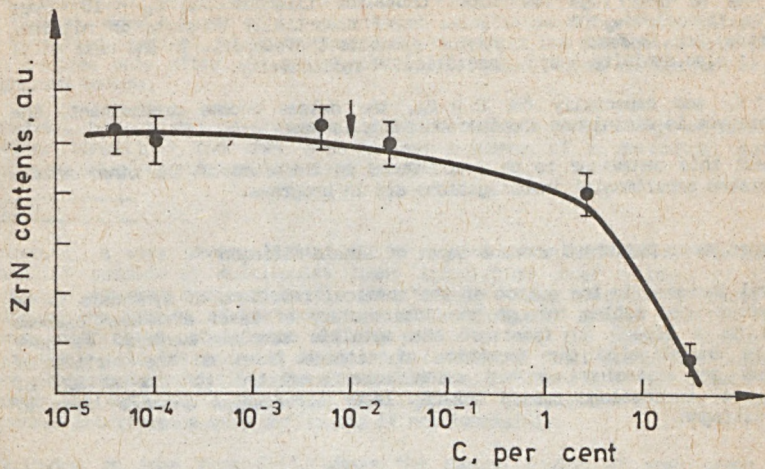
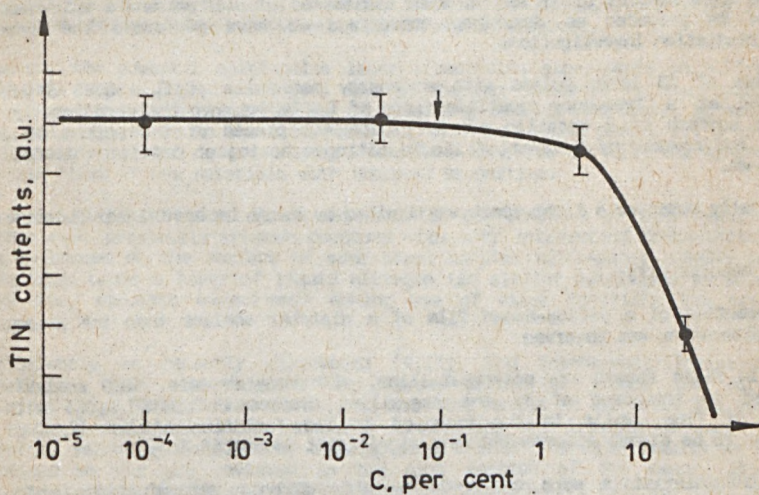


Fig.7 - The dependence of the absorptivity, A, of a zirconium sample on the number, N, of subsequent laser pulses directed to the same zone on the surface of the irradiated samples, for different volume concentrations, C, of the oxygen impurities in the ambient nitrogen atmosphere.



a



b

Fig.8

Fig.8 - The nitride contents, in arbitrary units, of the traces formed onto the surface of zirconium and a titanium samples which were multi-pulse ($N \approx 10^3$) laser-irradiated in a nitrogen atmosphere with a very low concentration of oxygen impurities ($C < C_0$).

Thus, for $C < C_0$ ($C_0 \sim 10^{-1}$ per cent for titanium and $C_0 \sim 10^{-2}$ per cent for zirconium), the superficial layer essentially consists in nitride/oxy-nitride, and is hard and highly adherent to the support. In the case of Ti and Zr it also exhibits a high (metallic) IR reflectivity.

At $C \sim C_0$ and especially for $C > C_0$, the oxides become predominant, the microhardness is diminished and the adherence is poor.

We expect this behaviour to be encountered in the case of the other metals too. Related experimental investigations are in progress.

I.2. Experiments performed under a layer of liquid nitrogen

A general increase in the output of the chemical reactions of synthesis is to be expected when acting through the intermediary of laser breakdown plasmas induced in a liquid in front of the metallic samples surface. We have therefore investigated the formation of nitride films on the surface of zirconium and titanium samples which were submitted to the action of multi-pulse, microsecond pulsed TEA-CO₂ laser irradiation under a layer of liquid nitrogen.

I.2.1. Experimental details

We have used samples of Zr and Ti with a diameter of ≈ 10 mm and a thickness of ≈ 4 mm prepared as described above and we have performed the same post-irradiation investigations.

A series of 20 laser pulses with an energy per pulse of $E_0 \approx 0.68$ J was directed at a frequency repetition rate of $f \approx 16$ Hz onto the same location on the surface of a metallic sample which was placed at the bottom of a vessel and covered by a layer of liquid nitrogen having an initial thickness of ≈ 2 mm.

As visually observed a light spark was ignited by every incident laser pulse.

I.2.2. Results [17]

The formation of a yellow-brown film of a diameter smaller than the plasma cloud dimensions was observed.

The thin films formed are polycrystalline, with many defects. SAED analysis revealed in the case of Ti the prevailing presence of $TiN(Ti_xN_xO_y)$ with traces of TiO_2 , while in the case of Zr the formation of $ZrN(Zr_xN_xO_y)$ appeared to be always accompanied by a significant amount of ZrO_2 .

These characteristics were confirmed by microhardness determinations which evidenced an increase from ≈ 260 kgf/mm² (base material) to ≈ 440 kgf/mm² (in the center of the irradiation spot) for the Ti samples and from ≈ 215 kgf/mm² to ≈ 515 kgf/mm² for the Zr samples.

As resulted from microsections and confirmed by the microhardness evolution into the sample depth, in this case the thickness of the nitrified layer reaches ≈ 1 μ m.

In conclusion, as expected, the laser nitridation was found to be more efficient under a layer of liquid nitrogen than in a nitrogen atmosphere. Thus a nitrified layer of $\sim 1 \mu\text{m}$ thickness was formed on the surface of both Zr and Ti samples only after the action of 20 subsequent pulses as against several hundreds before.

However, the induced layers were still not compact (even though exhibiting a better condition) and they even showed evidence of a periodical surface microrelief of the unreasonant type [24,25] (Fig.9).

Fig.9

Moreover, a very severe limitation in promoting the surface nitridation of metallic samples by multi-pulse laser irradiation under a layer of liquid nitrogen appeared again to be the interference of the oxidation process, this time on the account of the oxygen impurities into the liquid. (i) The rather large difference between the boiling points of the two liquids (oxygen and nitrogen), (ii) the repeated decantation (until the final use of the liquid in the experiments) and (iii) the relatively small thickness of the liquid layer above the metallic sample make the complete elimination of the oxidation process interference very difficult, if not impossible.

Following an idea from [11], where the carbon doping of some armco iron samples was obtained by the multi-pulse laser irradiation ($\lambda \approx 1.06 \mu\text{m}$) of the metallic samples covered with a toluene layer, we have also considered the possibility of using liquids at room temperature containing a significant amount of nitrogen. The related experiments are in progress.

However, new powerful multi-pulse laser irradiation experiments on different materials under liquid nitrogen, are of further interest in our opinion, mainly related to the possibility of obtaining some intermediary, metastable compounds "froyen" onto the irradiated surface. This would permit (i) a better understanding of the laser activated reactions kinetics and (ii) the synthesis of thin films of new materials with improved properties.

Recently [26], we got a direct experimental confirmation of this hypothesis when a new, previously unknown compound with very interesting characteristics was evidenced on the surface of some steel samples multi-pulse TEA-CO₂ laser irradiated under a layer of liquid nitrogen (in similar conditions as above). Some new, accurate experiments making use of other materials too are in progress.

Concurrently we recently discovered [9,13], and intensively investigated [18-20], a new, much simpler and faster method to induce the surface nitridation of metals. One has only to heat the metals in air under the action of a cw laser source while carefully controlling the irradiation parameters (heating velocity, dwell-time, cooling conditions). The main results we have obtained so far are reviewed in the next section of the paper. It was organized into two paragraphs referring respectively (i) to the early experiments where thin metallic foils were heated in air under the action of a small power ($\approx 20 \text{ W}$) cw CO₂ laser source, then cooled in a jet of pure inert gas, and (ii) to the air heating of thick metallic samples by a high-power ($P \approx 2 \text{ kW}$) cw CO₂ laser system, followed by cooling in ambient air.



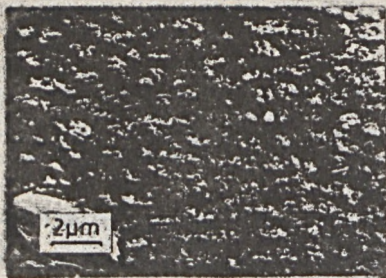


Fig.9

Fig.9 - SEM micrograph of the periodical structure of unresonant type evidenced in the thin film formed on a Zr sample as a result of multi-pulse ($N = 20$) TEA- CO_2 laser irradiation under a layer of liquid nitrogen.

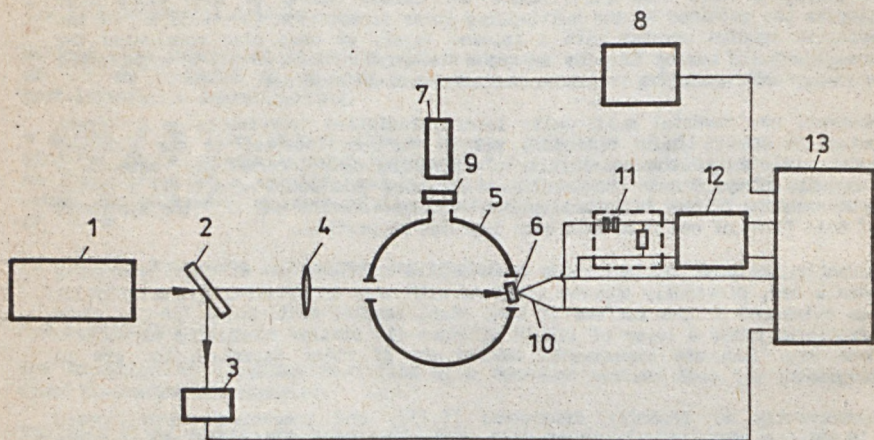


Fig.10

Fig.10 - The experimental arrangement for the low-power ($P = 20$ W) cw CO_2 laser irradiation; (1) - power-stabilized cw CO_2 laser source; (2) - calibrated beam-splitter; (3) - power-meter; (4) - NaCl lens; (5) - photometric (integrating) chamber; (6) - metallic sample; (7) - photodetector; (8) - lock-in amplifier; (9) - interferential filter; (10) - chromel-alumel thermocouple; (11) - differential RC-circuit; (12) - amplifier of constant current; (13) - oscilloscope.

II. CW CO₂ LASER IRRADIATION IN AIR

II.1. Irradiation of metallic foils (P = 20 W) and subsequent cooling in a jet of pure inert gas

II.1.1. Experimental details

The experimental setup used in these experiments is depicted schematically in Fig.10.

Fig.10

We used a power-stabilized, cw CO₂ laser (P = 20 W) whose radiation was focused in a spot with a diameter of 2 mm on the surface of Zr samples having dimensions of (5 x 5 x z) mm³, z < 0.6 mm. The samples, which were prepared as indicated before, were exposed to the laser action at different dwell-times at an incidence angle of $\leq 10^\circ$ in a photometric chamber ($\phi = 100$ mm), coated with an aluminium foil. The collected (reflected and scattered) laser light was monitored with a fast detector. In order to eliminate the interference of the thermal radiation from the heated sample (i) the laser light was (mechanically) modulated at ≈ 100 Hz while the detector signal was first introduced in a lock-in amplifier and then to the oscilloscope and (ii) an interference filter with a transmission band at (10.6 ± 0.5) μ m was placed in front of the detector. Chromel-alumel thermocouples were built into the samples and the temperature time-derivative was obtained with an RC-circuit. We got thus, simultaneously, the temporal evolutions of the target temperature, T(t), and its derivative, dT/dt(t), as well as of the sample reflectivity, R(t), and absorptivity, A(t). Post-irradiation investigations were performed as above.

II.1.2. Results [9,13,16,18,19]

Along with the lowering of the sample thickness (mass) and so as the heating velocity was increased, a transition in the evolution of R(t) was observed from (i) (3-4) interferential oscillations of decreasing amplitude (Figs.11 a,b,c) to (ii) only one oscillation with a prominent reflectivity jump accompanied by a change in the temperature slope (Fig.11 d).

Fig.11

Fig.12

In the first case - as confirmed by X-ray and SAED analyses - a rather thin (≤ 50 μ m) layer of ZrO₂ is formed.

In the second case (which is, as will be further shown, directly related to the metal ignition and burning in air), the visual observations have shown that the colour of the irradiation spot turns in time from grey to yellow (which first appears in the center of the irradiation spot and spreads rapidly beyond its borders) and finally turns to dark-grey (this time from borders to the center).

If the irradiation process is stopped precisely at the point B (see the curve in Fig.11 d), the colour turns again to grey when cooling the sample in air but remains yellow when directing a jet of pure inert (Ar) gas onto the irradiation spot. Control experiments have shown that the sample reflectivity

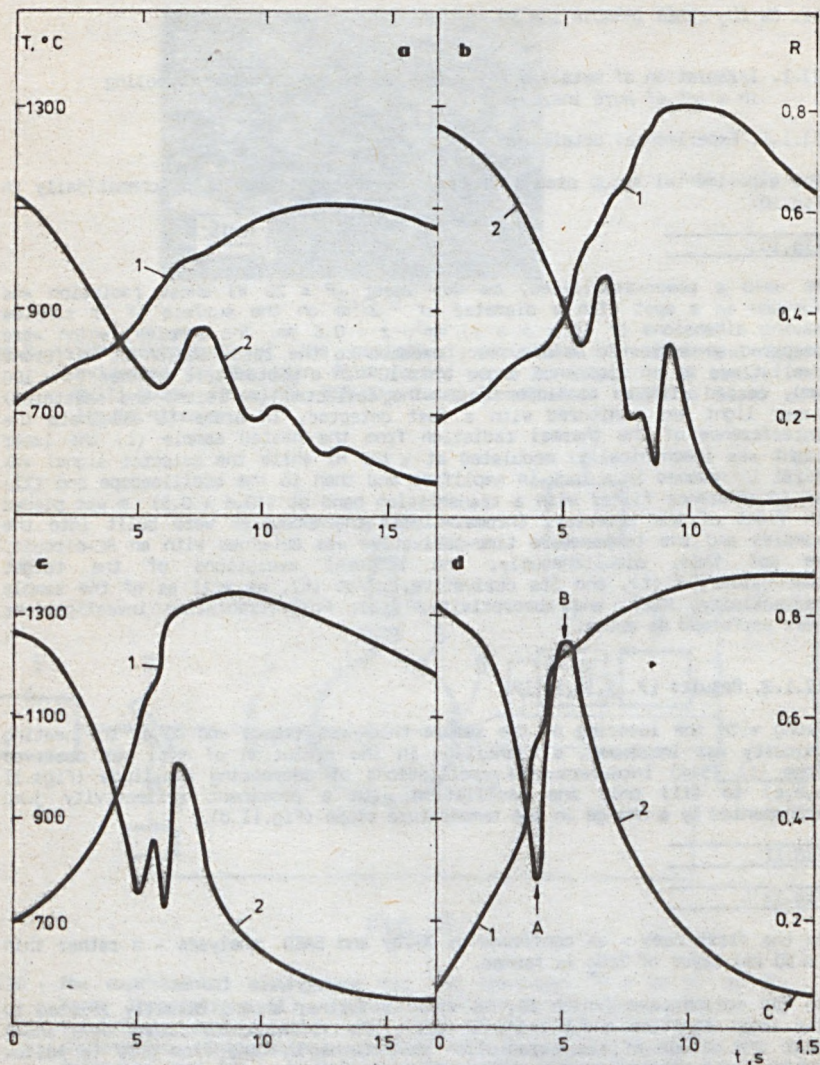


Fig 11

Fig.11 - Laser heating oscillogram of Zr samples submitted to ≈ 15 W from a power stabilized cw CO_2 laser source; (1) - the temporal evolution of the samples temperature, $T(t)$; (2) - the temporal evolution of the samples reflectivity, $R(t)$. The mass of the samples was (a) - 140 mg, (b) - 93 mg, (c) - 72 mg, (d) - 48 mg, respectively.

remained unchanged after the cooling in a jet of inert gas, while the reflectivity value was linearly depending on the yellow spot surface, S (Fig.12):

$$R = \begin{cases} [R_1 \cdot (S_s - S) + R_2 S] / S_s, & S < S_s \\ R_2, & S \geq S_s. \end{cases} \quad (2)$$

Here S_s stands as before for the focal spot area while the interpolated values of the coefficients $R_1 = 0.045$ and $R_2 = 0.806$ are very close to the ZrO_2 and ZrN reflectivities respectively [23].

When the irradiation is stopped at the reflectivity maximum (point B) and the sample is cooled in a jet of inert gas, the X-ray analysis has evidenced the presence of ZrO_2 (monoclinic) and ZrN (ZrN_xO_y) (cubic) (Fig.13).

Fig.13

Concurrently, according to the electron microscopy evidence corresponding to an extraction replica and to a jet-thinned sample respectively (for details see [2,3]), the layer appears in this case as a nonuniform distribution of nitride/oxy-nitride always accompanied by the oxide. The presence of some non-conservative antiphase boundaries was sometimes identified, probably pointing to the oxy-nitride formation. We also mention that, as shown by the microsections, the thickness of the induced layer was of $\sim 6-7 \mu m$ in B as against $\sim 2.5 \mu m$ in A and $\sim 30 \mu m$ in C.

The layers exhibited a very good adherence to the support. Microhardness values as large as $\sim 1950 \text{ kgf/mm}^2$ were evidenced in the center of the irradiation spot (very close to the value of $\sim 2000 \text{ kgf/mm}^2$ that is characteristic of ZrN).

We finally mention that, when further increasing the heating velocity, large stresses propagate into the material leading to the stratification and/or the undulation of the layer (Fig.17) which is then rapidly oxidized.

Fig.14

Another group of control experiments were performed with identical zirconium samples in similar conditions, but using a cw YAG:Nd laser source which was able to generate in the range 2-68 W ($\lambda = 1.06 \mu m$). We got a direct confirmation of the previous results ($\lambda = 10.6 \mu m$), as along with the laser power (heating velocity) increase we observed reflectivity/temperature evolutions similar to those shown in Figs 11 a-d culminating to a regime characterized by the reflectivity jump to a value slightly exceeding the reflectivity of the base metal, simultaneously with a change in the temperature slope (Fig.15). As established by X-ray analysis, this effect was also directly related to the advent of a nitrified phase within the layer formed on the irradiated target surface, which is hard and highly adherent to the support.

Fig.15

As peculiarities deriving from the wavelength difference we note that (i) due to the higher zirconium absorptivity at $\lambda = 1.06 \mu m$ ($A = 0.4-0.45$), one gets, higher heating velocities in similar irradiation conditions and, consequently, the nitridation regime is reached faster in this case: (ii) the interference

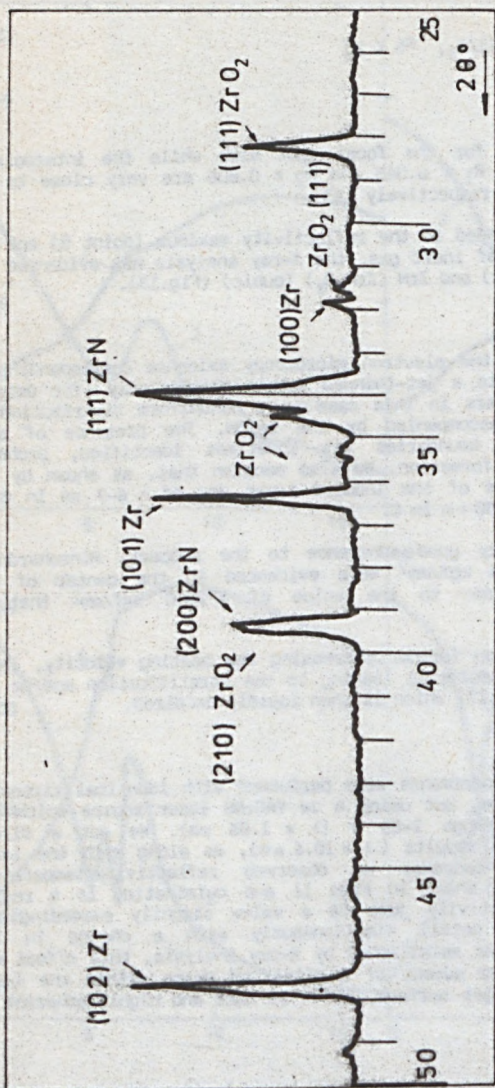


Fig. 13

Fig.13 - Typical X-ray spectrum for Zr samples laser-burnt in air until reaching the maximum reflectivity value and then cooled in a jet of pure inert gas. ZrN (ZrN_xO_y), ZrO₂, and metallic Zr are evidenced

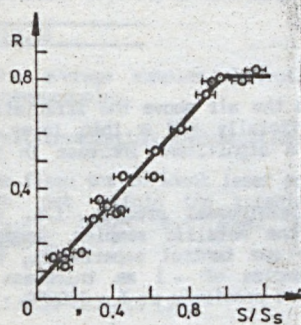


Fig. 12

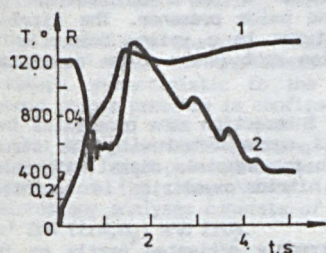
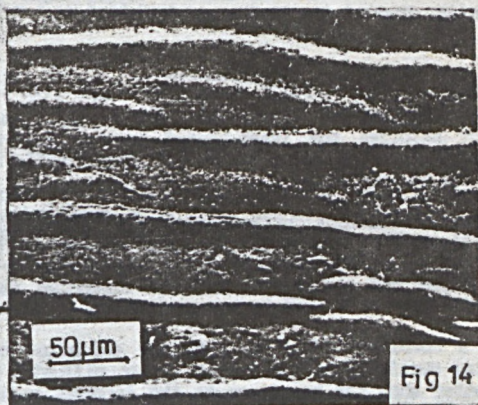


Fig. 15

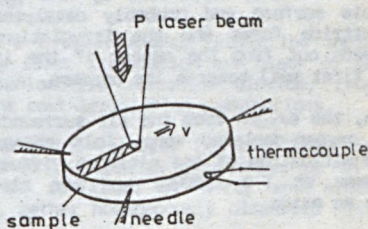


Fig. 16

Fig.12 - The dependence of the reflectivity on the ratio S/S_S of the area of the yellow zone, S , to the area of the irradiation spot, S_S . The laser burning process was stopped in each case at a different moment around the point of maximum reflectivity (point B on Fig.11 d) while the samples were cooled afterwards in a jet of pure inert gas.

Fig.14 - The undulated structure of the nitride film covering the Zr sample surface generated by the stresses developing during the strong burning regime.

Fig.15 - Laser heating oscillograms of a Zr sample with a mass of $m \approx 47$ mg under the action of a Nd:YAG laser source, $P \approx 30.5$ W, (1) - $T(t)$, (2) - $R(t)$.

Fig.16 - Schematic of the samples position during the high-power cw laser irradiation in air.

phenomena are observed at $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$ for thinner surface layers; from both microsectional analysis and interferential determinations we then got a thickness value of the surface formed layer of 1-3 μm , i.e. significantly smaller than at $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$ (6-7 μm).

II.1.3. Model and discussion [16]

When starting the irradiation, the oxygen from the air above the irradiation spot oxidizes the laser-heated samples superficially and a thin layer of zirconium oxide shows up, also resulting in a significant increase in the sample absorptivity.

Further behaviour is related to a strongly exothermal process, i.e. the initiation of the laser surface burning of the metallic samples. Indeed, according to the data in [27], and proved by our control experiments, the ignition and burning of certain zirconium samples of ~1 mm thickness - similar to those used in our experiments - started precisely at $T = 1000^\circ\text{C}$.

As a combined effect of both the oxidation reaction (culminating with the metal burning) and the faster oxygen diffusion into the metal, a situation is created when the gas close to the irradiation area gets oxygen-depleted while strongly enriched in nitrogen. Surface nitridation then starts in a chemical reaction highly activated by the temperature of $\geq 1000^\circ\text{C}$ achieved on the sample surface and probably catalyzed by the oxide presence. The nitride/oxy-nitride forms and the irradiation spot turns to a yellow colour which spreads out from the center of the irradiation spot (where these conditions are first met) towards its borders.

Soon, the oxygen from the air surrounding the interaction zone penetrates into the oxygen-depleted zone. This phenomenon is corroborated with the strong intensification of the nitrogen diffusion into the sample's depth (which also happens at $T \geq 1000^\circ\text{C}$) and the zirconium nitride/oxy-nitride is converted into an oxide.

Finally, at $T \geq 1200^\circ\text{C}$ the oxidation is strongly activated partly on the account of an allotropic change of ZrO_2 at $\geq 1205^\circ\text{C}$. The colour of the interaction zone turns again to dark-grey (characteristic of ZrO_2), but this time from the border to the center of the spot.

We shall further refer to some recent developments [20] which enabled us to avoid the important shortcomings related to the requirement of cooling the hot nitrified surface in a jet of pure inert gas in order to avoid its oxidation during cooling in air, together with getting an improvement of the characteristics of the synthesized surface layers.

II.2. High-power laser heating ($P \sim 1 \text{ kW}$) and cooling in ambient air

The high-power laser radiation ($P = 1 \text{ kW}$) was scanned across the surface of massive Zr, Ti and Hf samples. The metal was thus ignited and burned for a short time while quenching instantaneously afterwards due to the fast heat release into the sample's depth.

II.2.1. Experimental details

As heating source we used a compact, cw CO_2 laser system emitting a power of $\leq 2 \text{ kW}$. The laser radiation was focused in a spot with a diameter of $\approx 1.5 \text{ mm}$

on the surface of Zr, Ti and Hf samples with a diameter $d = 16$ mm and a thickness of 3 mm (Fig.16), which were prepared as before. The samples were cased in three steel needles onto the coordinate table and then moved with a constant velocity in the range $v = (0.5-5)$ cm/s.

Fig.16

The average samples absorptivity, A_{av} , was using built-in chromel-alumel thermocouples.

Post-irradiation investigations were performed as above.

We fixed the incident laser power, P , and selected a scanning velocity, v , as to get within the irradiation spot a surface temperature larger than $T_{min} = 1000^{\circ}C$ but lower than the melting point of the metal, $T_m = 1845^{\circ}C$.

II.2.2. Results [20]

II.2.2.1. Zr samples

Our studies have proved the possibility of surface nitridation of massive zirconium samples as a result of powerful cw laser irradiation in air without special subsequent cooling. More precisely:

(i) For large scanning velocities ($v \geq 2$ cm/s) and/or rather low incident powers ($P \leq 600$ W), the traces left by laser irradiation are black or grey, colours characteristic to the nonstoichiometric zirconium dioxide, ZrO_{2-x} , whose unique presence is confirmed by the post-irradiation examinations.

(ii) Along with the lowering of the scanning velocity (to 1-2 cm/s) and/or with the laser power increase (to ≤ 1 kW), a yellow line shows up in the center of the laser trace, which, as confirmed by X-ray and electron microscopy analyses consists of a fine, rather homogeneously dispersed mixture of ZrN (ZrN_xO_y) and ZrO_2 .

The induced layers were also highly adherent and exhibited an increased microhardness as against the base material. We got values of the corresponding average absorptivity of 0.2-0.25, i.e. specific of the zirconium nitride/oxy-nitride predominance.

The best characteristics of the nitrified layer (width, relative nitride/oxy-nitride content, microhardness, adherence,...) were obtained in the case investigated (i.e. the thickness of the zirconium sample of ≈ 3 mm and the diameter of the irradiation spot $d_s \approx 1.5$ mm) for optimum values of the irradiation parameters of: $P \approx 800$ W and $v \approx 1.6$ cm/s.

(iii) By further lowering the scanning velocity ($v < 1$ cm/s) and/or increasing the laser power ($P > 1$ kW), the trace left by the laser irradiation is strongly oxidised, exhibits a spongy look and is entirely constituted of ZrO_2 .

If we now compare the performances of the surface nitrified layers obtained under optimum conditions by high power cw laser irradiation in air of massive samples to those obtained before by low-power cw laser irradiation in air of thin metallic blades and subsequent cooling in a jet of pure inert gas, two aspects have to be considered:

(i) The layers induced by high-power laser irradiation have a better adherence to the metallic support. We related this experimental evidence to the microsections results performed across the yellow zone which showed that the intermediate oxide layer on which the nitride/oxy-nitride film is placed is in this case considerably thinner. Indeed the metal burning under the action of the laser radiation of some tens of W becomes possible only when an oxide layer thick enough is grown ensuring the required energy-coupling with a view to the target surface ignition.

(ii) The surface microhardness was increased to maximum $\approx 700 \text{ kgf/mm}^2$ by high-power laser irradiation as against $\sim 2000 \text{ kgf/mm}^2$ before. We consider that this situation is a consequence of the different thicknesses of the nitrified layer in the two cases. Indeed at high values of the incident power the nitridation regime is induced quite instantaneously and one gets a laser nitridation time of $d/v \approx 0.1 \text{ s}$ while. As visible from Fig.11d, the same dwell-time is in the case of low-power cw laser irradiation of $\sim 1 \text{ s}$, i.e. by one order of magnitude larger.

This thickness difference was also confirmed by microsection examination.

We tried therefore to increase the thickness (microhardness) of the nitrified layer by scanning several times the laser beam across the same trace on the metallic surface. A one minute pause proved sufficient to ensure the complete samples cooling between subsequent irradiations.

Fig.17

The experimental results have confirmed our hypothesis (Fig.17). We obtained a surface microhardness increase from $\approx 700 \text{ kgf/mm}^2$ for one-scanning to $\approx 1600 \text{ kgf/mm}^2$ for three-scannings of a trace while the center of all traces were gold-yellow and the presence of the zirconium nitride/oxy-nitride was confirmed by X-ray and electron microscopy investigations. We consider that the relative microhardness decrease to $\approx 1300 \text{ kg/mm}^2$ on the fourth trace is related to its proximity to the sample border leading to a worse thermal conduction and so resulting in the cooling diminishing and subsequent oxidation of the nitride/oxy-nitride.

Transverse microsections have also confirmed the increase of the nitrified layer depth along with the number of subsequent laser scannings of the same trace.

As for the optimum laser nitridation regime, the best results are to be obtained with a maximum spot diameter allowing for (i) metal ignition and burning. Indeed, as mentioned before the sample surface temperature has to be kept within the range $T_{\min} \leq T < T_m$. In order to meet the second condition it is necessary that, for a certain duration (as long as possible), the oxygen flux absorbed by the hot metal, j_a , exceeds the oxygen diffusion flux, j_d , from the zones surrounding the reaction area (where an oxygen shortage was created), i.e.

$$j_a > j_d = D \frac{N}{N} - D \frac{N}{d_s} \quad (3)$$

Here z is the coordinate normal to the sample surface, D the diffusion coefficient, and N the oxygen density in air. One observes that condition (3) is the easier fulfilled when d_s is larger.

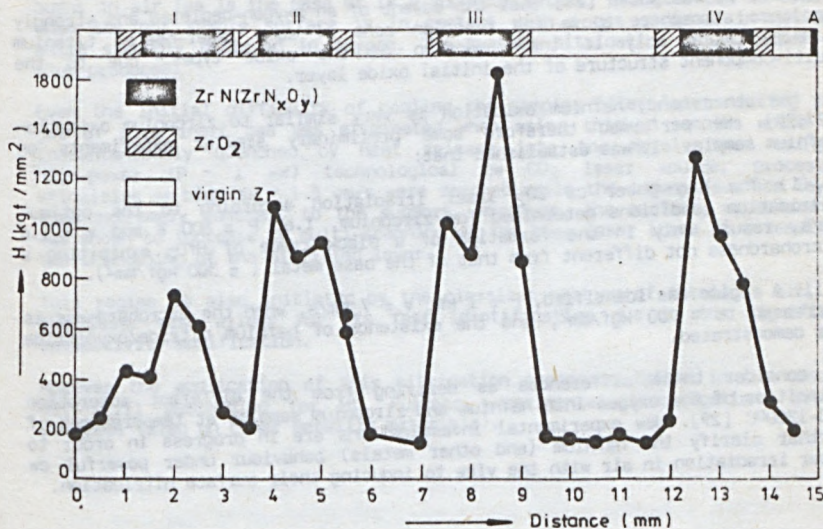


Fig. 17

Fig.17 - Surface microhardness of a zirconium sample submitted to multi-scanning cw CO₂ laser irradiation; P = 800 W, v = 1.6 cm/s

I one-scannings of the laser trace,

II two-scannings of the laser trace,

III three-scannings of the laser trace,

IV four-scannings of the laser trace.

II.2.2.2. Ti and Hf samples [20]

The nitridation process by high-power cw laser irradiation in air also allows for the superficial nitridation of the other metals from the subgroup IV A of the periodical table (and probably of others too) which, as zirconium (i) become, when heated, excellent oxygen getters and (ii) exhibit a rather high affinity for nitrogen.

However, it was shown [28] that the advent of an oxygen-depleted and strongly enriched atmosphere above the reaction zone of some laser-heated titanium samples leads only to the reduction of the oxide types, due to the multi-component structure of the initial oxide layer.

On the other hand, hafnium oxidation is very similar to zirconium oxidation [27,29]. We performed therefore some preliminary similar experiments on hafnium samples. It was established that:

(i) The high-power cw CO_2 laser irradiation according to the optimum nitridation conditions determined for zirconium, i.e. $P \approx 800$ W and $v \approx 1.6$ cm/s, result only in the formation of a black trace of HfO_2 exhibiting a microhardness not different from that of the base metal (≈ 300 kgf/mm²).

(ii) A regime was identified, $P \approx 1$ kW, $v \approx 7$ mm/s, when the microhardness is increased to ≈ 900 kgf/mm², and the existence of hafnium nitride/oxy-nitride was demonstrated.

We consider these differences as deriving from the different adsorption velocities of the oxygen into hafnium and zirconium samples at temperatures of 500-1200°C [29]. New experimental investigations are in progress in order to further clarify the hafnium (and other metals) behaviour under powerful cw laser irradiation in air with the view to inducing their surface nitridation.

III. CONCLUSIONS

First, the possibility to get superficial nitridation of Zr and Ti by multi-pulse laser irradiation in a nitrogen atmosphere or under a layer of liquid nitrogen was demonstrated.

However, the process appeared to be very sensitive to oxygen impurities in nitrogen, which can indicate a strong competition between the nitridation and oxidation reactions. In the case of the experiments performed in a nitrogen atmosphere, when a quantitative investigation was possible, it was shown that the surface synthesis process is determined by a critical value of the oxygen impurities volume concentration, C_0 , i.e. for $C < C_0$ nitrides/oxy-nitrides are predominant within the induced surface layer, while for $C > C_0$ their place is gradually taken by the oxides of the two metals.

Thicknesses of the nitrified layer from a few to a few tens of μ m were obtained with processing velocities of ≤ 1 cm/min. The overall performances of the laser nitridation process (final state of the irradiated surface, microhardness, adherence to support, efficiency,...) were improved when increasing:

- (i) the repetition rate of the subsequent laser pulses;
- (ii) the laser pulse duration; and/or
- (iii) the pressure of the ambient gas.

According to these results the implementation of multi-pulse laser plasmatoms with nitrogen for performing local surface nitridation of Ti and Zr (as well as of other metals too) look both possible and promising.

Second, it was shown that in the case of metals which can be laser-ignited and burnt in air (as is the case of IV A subgroup metals) a regime can be created when the hot sample surface is in contact with a gas enriched in nitrogen while strongly depleted in oxygen. The surface nitridation of zirconium was thus produced.

Even the initial difficulty of cooling the samples after laser heating in a jet of pure inert gas was eliminated when using thicker samples which are instantaneously quenched by heat release into the metal. When using a high-power ($P \sim 1$ kW) technological cw CO_2 laser source, processing velocities as high as ~ 1.5 cm/s were reached while the induced surface layers were extremely adherent to the support. Moreover, the surface, microhardness was shown to increase by multi-scanning of the same laser trace as a result of the thickening of the nitrified layer.

This regime is also initiated by the classical heating of metals in air, but the laser also allows for its fast identification due to the significant reflectivity modification.

However the application of this nitridation procedure failed in the case of Ti, still succeeding for Hf. Further experimental investigations are in progress (also on other metallic materials).

REFERENCES

- [1] I.Ursu, I.Apostol, I.N.Mihailescu, L.C.Nistor, V.S.Teodorescu, E.Turcu, A.M.Prokhorov, N.I.Chapliev, V.I.Konov, V.G.Ralchenko, V.N.Takarev, Appl.Phys. A 29, 209 (1982).
- [2] I.Ursu, L.C.Nistor, V.S.Teodorescu, I.N.Mihailescu, I.Apostol, L.Nanu, A.M.Prokhorov, N.I.Chapliev, V.I.Konov, V.N.Takarev, V.G.Ralchenko, in Applications of Laser Technology, Proc.SPIE vol. 398, p.398 (1983).
- [3] I.Ursu, L.C.Nistor, V.S.Teodorescu, I.N.Mihailescu, L.Nanu, A.M.Prokhorov, N.I.Chapliev, V.I.Konov, Appl.Phys.Lett 44, 188 (1984).
- [4] I.Ursu, L.Nanu, I.N.Mihailescu, L.C.Nistor, V.S.Teodorescu, A.M.Prokhorov, V.I.Konov, N.I.Chapliev, J.Phys.Lettres 45, L-737 (1984).
- [5] I.Ursu, L.Nanu, M.Dinescu, Al.Hening, I.N.Mihailescu, L.C.Nistor, V.S.Teodorescu, E.Szil, I.Hevesi, J.Kovacs, L.Nanai, Appl.Phys. A 35, 103 (1984).
- [6] M.I.Birgega, M.Dinescu, I.N.Mihailescu, L.Nanu, C.A.Constantin, I.Th.Florescu, N.Popescu-Pogrion, C.Sarbu, Phys.stat. Vol.(a) 95, 423 (1986).
- [7] L.Baufay, M.Wautelet, A.Pigeolet, R.Andrew, Mat.Res.Soc.Symp., Proc. 29, p.283 (1984).
- [8] R.Andrew, L.Baufay, A.Pigeolet, M.Wautelet, submitted to Appl.Phys. A (1985).
- [9] I.Ursu, I.N.Mihailescu, A.M.Prokhorov, Proc.6-th EPS Gen.Conf. "Trends in Physics", Eds.J.Janta and J.Pantoflicek, vol.2, p.442 (1985).
- [10] V.N.Anisimov, R.V.Arutyunyan, Yu.V.Baranov, L.A.Bolshov, E.P.Velikho, V.A.Dolgov, A.I.Ilyin, A.M.Kovalevich, V.S.Draposhin, D.D.Malyuta, L.A.Matveeva, V.S.Mezhevov, V.D.Pismennyi, A.Yu.Sebrant, Yu.Yu.Stepanov, M.A.Stepanova, Appl.Opt., 23, 18 (1984).
- [11] R.V.Arutyunyan, Yu.V.Baranov, L.A.Bolshov, V.L.Borzenko, A.M.Kovalevich, Yu.Yu.Stepanov, Poverhnosti N4 149 (1984) (in Russian).
- [12] K.Nakamura, M.Hikita, H.Asano, A.Teroda, Jpn.J.Appl.Phys. 21, 672 (1982).
- [13] I.Ursu, I.N.Mihailescu, L.Nanu, A.M.Prokhorov, V.I.Konov, V.G.Ralchenko, Appl.Phys.Lett. 46, 110 (1985).
- [14] I.Ursu, I.N.Mihailescu, L.C.Nistor, Al.Popa, M.Popescu, V.S.Teodorescu, L.Nanu, A.M.Prokhorov, V.I.Konov, V.N.Tokarev, S.A.Uglov, J.Phys.D: Appl.Phys. 18, 1693 (1985).
- [15] I.Ursu, I.N.Mihailescu, A.M.Prokhorov, V.I.Konov, V.N.Tokarev, S.A.Uglov, J.Phys.D: Appl.Phys. 18, 2547 (1985).
- [16] I.Ursu, I.N.Mihailescu, L.C.Nistor, M.Popescu, V.S.Teodorescu, A.M.Prokhorov, V.G.Ralchenko, V.I.Konov, J.Appl.Phys. 59, 668 (1986).

- [17] I.Ursu, I.N.Mihailescu, L.Nanu, L.C.Nistor, M.Popescu, V.S.Teodorescu, A.M.Prokhorov, V.I.Konov, S.A.Uglov, V.G.Ralchenko, J.Phys. D: Appl.Phys. 19, 1183 (1986).
- [18] M.I.Arzuov, S.A.Borodatov, O.G.Buzykin, A.V.Burmistrov, M.N.Kogan, V.I.Konov, I.N.Mihailescu, Al.Popa, M.Popescu, A.M.Prokhorov, V.G.Ralchenko, I.Ursu, N.I.Chapliev, Poverhnosti N5, 130 (1985) (in Russian).
- [19] I.Ursu, I.N.Mihailescu, A.M.Prokhorov, V.I.Konov, (in) Proc.Int.Winter School "Laser-Assisted Modification and Synthesis of Materials" (Gyulechitza, Bulgaria, March 1985), Ed.S.M.Metev ("Kliment Ohridski") University Press, Sofia, 1985), p.191.
- [20] I.Ursu, I.N.Mihailescu, I.Gutu, Al.Hening, L.C.Nistor, M.Popescu, V.S.Teodorescu, A.M.Prokhorov, V.I.Konov, V.G.Ralchenko, Appl.Optics 25, 2465 (1986).
- [21] I.Ursu, I.N.Mihailescu, L.C.Nistor, V.S.Teodorescu, A.M.Prokhorov, V.I.Konov, S.A.Uglov, Appl.Optics 25, 2117 (1986).
- [22] M.I.Arzuov, M.E.Karasiev, V.I.Konov, S.M.Metev, A.S.Silenok, N.I.Chapliev, Sov.J.Quant.Electron. 8, 892 (1978).
- [23] B.Karlson, R.P.Shimshock, B.D.Seraphin, J.C.Haygarth, Phys.Scripta 25, 775 (1982).
- [24] J.F.Figueira, S.J.Thomas, IEEE J.Quant. Electron. QE-18, 1380 (1982).
- [25] I.Ursu, I.N.Mihailescu, Al.Popa, A.M.Prokhorov, V.P.Agreev, A.A.Garbutov, V.I.Konov, J.Appl.Phys. 58, 3909 (1985).
- [26] I.Ursu, I.N.Mihailescu, L.Nanu, L.C.Nistor, V.S.Teodorescu, A.M.Prokhorov, V.I.Konov, N.I.Chapliev, V.N.Tokarev, Abstracts Booklet, Int.Conf. "Trends in Quantum Electronics", Bucharest, September 1985, p.197.
- [27] E.T.Hayes, A.H.Roberson, Trans.Electrochem.Soc. 96, 142 (1949).
- [28] D.G.Buzykin, A.V.Burmistrov, M.N.Kogan, V.I.Konov, A.M.Prokhorov, V.G.Ralchenko, Izv.AN SSSR, Ser.Fiz. 49, 779 (1985) (in Russian).
- [29] P.Kofstadt, "High-Temperature Oxidation of Metals", John Wiley & Sons (N.Y., 1966).

J. Hála, M. Ambrož, P. Pančoška, I. Pelant and K. Vacek
Department of Chemical Physics, Faculty of Mathematics and
Physics, Charles University, 121 16 Prague, Czechoslovakia
SITE SELECTION SPECTROSCOPY OF MODEL SYSTEMS IN PHOTOSYNTHESIS

INTRODUCTION

The optical spectroscopy of organic molecules has been intensively developed in last two decades. Especially, advantages of lasers together with an optical cryotechnique produced the remarkable increase of the spectral resolution. New spectroscopical techniques such as Shpol'skii and Site selection spectroscopy was established. These two low temperature spectroscopies enable to observe instead ($\sim 100 \text{ cm}^{-1}$) broad-band room temperature absorption and emission spectra ($\sim 1 \text{ cm}^{-1}$) sharp vibronic lines at temperatures below 77K. Further improvement of lasers (e.g. tunable single mode frequency lasers) and a decreasing of the sample temperature up to 0.3 K was necessary for very high spectral resolution ($\sim 0.001 \text{ cm}^{-1}$) hole-burning experiments on chlorophyll-like molecules.

The aim of this paper is to present a general theory of low temperature spectroscopy on complex organic molecules, to discuss their special cases and to summarize our low temperature spectroscopy results obtained on photosynthetic systems.

THEORY

An intensity of fluorescence $I_F(E)$ is determined by a sum of contributions proportional to absorption and emission oscillator strengths $F_i(\epsilon')$ and $f_i(E)$ of i -th molecule, where $\rho(\epsilon')$

is the spectral profile of excitation, ϵ' , E energies of absorption and emission.

$$I_F(E) = \sum_i \int F_i(\epsilon') \rho(\epsilon') d\epsilon' f_i(E) \quad (1)$$

Up to now no microscopic theory has been developed which could describe the interaction between pigment and matrix in the low temperature spectroscopy. A general theory of impurity in crystals [1],[2] which is widely accepted at present implies that $F_i(\epsilon')$ and $f_i(E)$ are composed of a narrow zero-phonon line accompanied by a broad-band phonon wing. According to this theory the intensity of the zero-phonon line increases with decreasing temperature, while the intensity of the phonon wing decreases at low temperatures. Molecular vibrations at wavenumbers $\tilde{\nu}_j$ result in repetition the zero-phonon line together with phonon wing at wavenumbers $\tilde{\nu}_j m_j$ having the intensity proportional to $(P_j)^{m_j} / m_j \exp(-P_j)$ where $m_j = 0, 1, 2, 3, \dots$ and P_j is Stokes loss for molecular vibration $\tilde{\nu}_j$.

The sum over all molecules in Eq.1 can be transformed into the integration over different site energies E' [3], [4]

$$I_F(E) = \sum_j \iint F_j(\epsilon' - E' - hc\tilde{\nu}_j) \rho(\epsilon') m_j(E' + hc\tilde{\nu}_j) f(E' - E) d\epsilon' dE' \quad (2)$$

where we in addition take into consideration all the 0-0 fluorescence transitions followed after the excitation into higher vibronic levels of S_1 in different sites and we introduce the site distribution functions $m_j(E' + hc\tilde{\nu}_j)$, $j = 0, 1, 2, \dots$ for vibronic frequencies $\tilde{\nu}_j$ in S_1 . The $F_j(\epsilon' - E' - hc\tilde{\nu}_j)$, $j = 0, 1, 2, \dots$

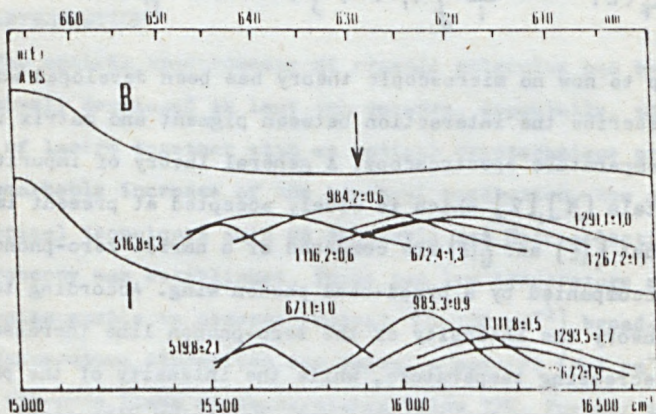


Fig.1. Site distribution functions and parts of broad-band absorption spectra of both isolated I and bond B PHEO in DMF. The frequencies of normal vibrations in the first excited singlet state S_1 are noted in wavenumbers. A representative laser excitation 628.93 nm is depicted by an arrow [4].

are now the absorption strengths of transitions into the higher vibronic levels of S_1 . The meaning of $f(E-E)$ and $F_{j=0}(E'-E')$ are the site independent fluorescence and absorption strengths, respectively. The functions $F_j(E'-E'-hc\tilde{\nu}_j)$, $j = 1, 2, \dots$ are shifted by about $hc\tilde{\nu}_j$ to higher energy with respect to the $F_0(E'-E')$, keeping however similar shape like $F_0(E'-E')$ [4]. The $m_0(E')$ is the site distribution function for the resonant 0-0 excitation and consequently practically impossible to directly determine from the fluorescence measurements. The $m_j(E'+hc\tilde{\nu}_j)$ for the vibronic frequencies $\tilde{\nu}_j$, $j=1, 2, \dots$ are shifted by about $hc\tilde{\nu}_j$ to higher energy and can be easily obtained from the fluorescence spectra. The differences in the width of $m_j(E'+hc\tilde{\nu}_j)$ reflect difference magnitudes of the absorption strengths $F_j(E'-E'-hc\tilde{\nu}_j)$ and of the efficiencies of the relaxation from the vibronic levels $\tilde{\nu}_j$ to the ground vibronic state of S_1 . Notice, that in our case the FWHM of the experimentally determined $m_j(E'+hc\tilde{\nu}_j)$ increase with increasing $\tilde{\nu}_j$ see Fig. 1.

SPECIAL CASES OF THE THEORY

Let us discuss special cases of Eq.2.

1. Abroad-band excitation $\rho(E')$ and site distribution function displaying sharp maxima $m_0(E') \sim \delta(E'_{0k} - E')$ or a linear combination of δ -functions (E'_{0k} denotes fixed site energies where $k = 1, 2, 3, \dots$ is number of site). In this case Eq.2 provides sharp fluorescence lines at constant energies $E'_{0k} - m_{jk}hc\tilde{\nu}_j$, $m_{jk} = 0, 1, 2, \dots$ for all the excitation into vibronic levels of S_1 and the selection of sites is accomplish-

hed by very nature of the so called Shpolskii matrix. One E'_{0k} or several E'_{0k} , $k=1,2,3, \dots$ sites play a dominant role. The vibrational analysis of Shpolskii spectra provides frequencies of normal vibrations of investigated molecules at low concentrations $\sim 10^{-4} - 0.001$ M, see Fig. 2,3,4 ; [5], [6].

2. In the general case when both $\rho(E')$ and $m_0(E')$ are broad-band functions Eq.2 gives broad-band fluorescence spectra only.

This fact has caused many problems for spectroscopists seeking for sharp vibronic spectra of chlorophylls in arbitrary matrices, as well as, spectra of simple porphyrins embeded in polymer foils. No sharp line fluorescence spectra were observed untill the narrow laser excitation into S_1 has been used [4], [5], [7] ; see Fig.2,4.

3. Narrow laser excitation into vibronic levels of S_1 :

$\rho(E') \sim \delta(E_0 - E')$ (where E_0 denotes a monochromatic excitation energy) along with a broad-band site distribution function $m_0(E')$

Then Eq.2 transforms to

$$I_F(E) \sim \sum_j \int F_j(E_0 - E' - hc\tilde{\nu}_j) m(E' + hc\tilde{\nu}_j) f(E' - E) dE' \quad (3)$$

which, for $j=0$ is identical to the basic equation in [3]. In this case sharp fluorescence lines are observed (with their wavenumbers changing for different excitation energies), but the frequency difference between the laser excitation and fluorescence lines remain unchanged. This is a typical example of site selection spectroscopy. The selection is made by narrow laser excitation. The site selection spectroscopy provides frequency of normal vibrations and site distribution function for

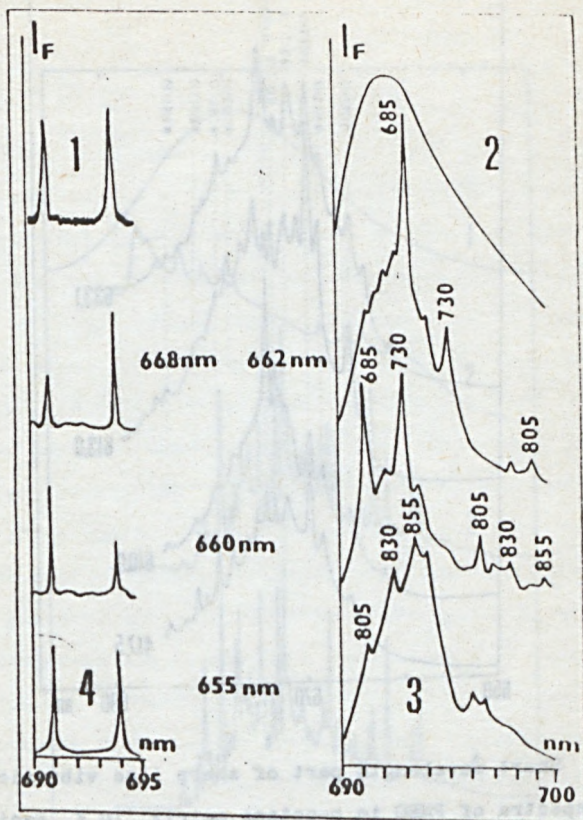


Fig.2. Low temperature 0-0 fluorescence spectra H_2 -PHTH at 4.2 - 5 K. Special cases of Eq.2: 1- broad-band excitation and Shpolskii n-octane matrix, 2 broad-band excitation and non Shpolskii polyethylene matrix, 3- laser excitation and polyethylene matrix, 4- laser excitation and n-octane matrix. The laser excitation wavelengths are in the cases 3,4 denoted [40].

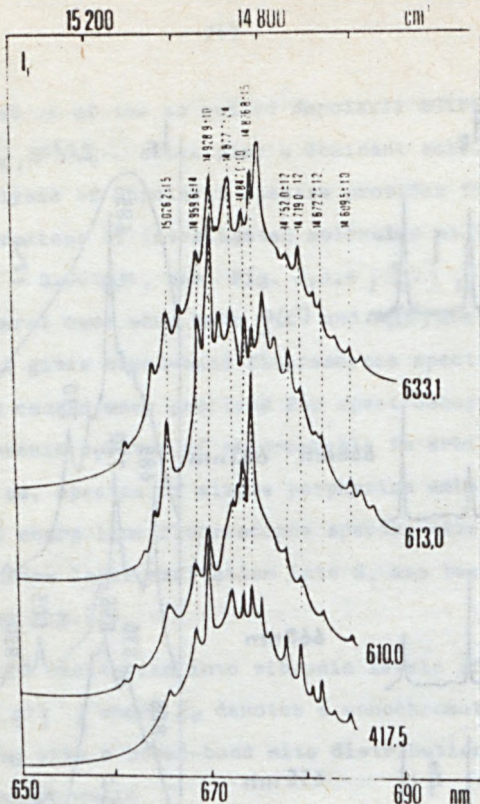


Fig.3, Short wavelength part of sharp vibronic fluorescence spectra of PHEO in n-octane matrix 10 K excited at different wavelengths with different widths of excitation profiles. A conventional excitation at 417.5 nm spectral width 8 nm is denoted by 417.5. Laser excitations at 610.0 nm, 613.0 nm and 633.1 nm spectral widths 0.05 nm are denoted by corresponding wavelengths. The mean value and errors of wavenumbers of particular fluorescence lines are shown at the top of the fluorescence spectra [4].

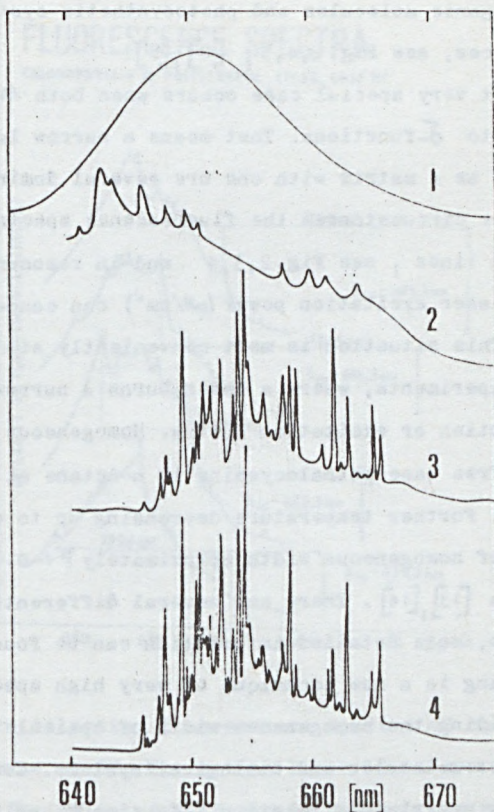


Fig.4. Fluorescence spectra of 13-acetyl-mesoisochlorin-e-dimethylester 13A-MChn at 8.5K. 1- broad-band excitation and dichlormethan + methanol matrix, 2- He-Ne laser excitation and dichlormethan + methanol matrix, 3- broad-band excitation and Shpolskii n-octane matrix, 4- He-Ne laser excitation and n-octane matrix.

complex organic molecules and photosynthetic systems in arbitrary matrices, see Fig. 2,4,5; [8], [9].

4. The last very special case occurs when both $m_0(\epsilon')$, $\rho(\epsilon')$ are close to δ -functions. That means a narrow laser excitation as well as a matrix with one or several dominant sites [10], [11]. Under these circumstances the fluorescence spectrum exhibits very sharp lines, see Fig. 2,3,4 and in resonance condition, even low laser excitation power ($\mu\text{W}/\text{cm}^2$) can cause saturation effects. This situation is most conveniently studied by hole burning experiments, where a laser burns a narrow hole into the absorption or excitation spectra. Homogeneous width determined on free base phthalocyanine in n-octane at 5K is 0.03 cm^{-1} [12]. Further temperature decreasing up to 0.3K produces decrease of homogeneous width approximately $\Gamma \sim 0.001 \text{ cm}^{-1}$ for porphyrins [13], [14]. There are several different hole burning mechanisms, more detailed information can be found in [2], [14]. Hole burning is a new technique of very high spectral resolution providing the homogeneous width of optical transitions for complex molecules and biological systems. Consequently the Heisenberg uncertainty relation life-time τ can be determined $\tau \approx (2\pi c \Gamma)^{-1}$ (.)

Further applications were found in Zeeman and Stark spectroscopy [2], [13], [14].

LOW TEMPERATURE PICTURE OF PHOTOSYNTHETIC SYSTEMS

In vivo photosynthetic systems are very large and complex objects containing chlorophylls, proteins, quinones, membranes, etc. in some till now not completely known functional and

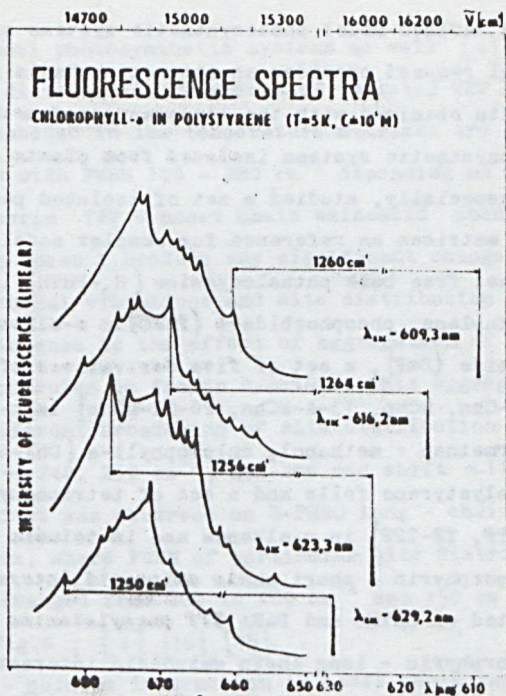


Fig.5. Site selection fluorescence spectra of chlorophyll-a in polystyrene at 5K. Excitation laser lines are indicated on the right. The selected differences between laser excitation lines and fluorescence lines depicted by arrows remain practically constant for different excitation wavelengths [8].

structural organization. Therefore low temperature spectroscopy of well defined model photosynthetic systems prepared to the special request provides an attractive basis for interpreting results obtained with the abovementioned methods for in vivo photosynthetic systems isolated from plants and bacteria.

We, especially, studied a set of isolated porphyrins in different matrices as reference for complex model photosynthetic systems: free base phthalocyanine (H_2 -PHTH) in n-alkanes and polyethylene, pheophorbide-a (PHEO) in n-alkanes and dimethylformamide (DMF), a set of five derivatives of chlorin (Chn, 7-C-Chn, MChn, 13-A-MChn, 20-Cl-MChn) in n-alkanes and in dichloromethan + methanol, chlorophyll-a (Chl-a) in n-alkanes and polystyrene foils and a set of tetraphenylporphyrin (TPP, M-TPP, TE-TPP) in n-alkanes and in toluene .

The porphyrin - short chain aminoacid interaction were investigated on ORTHO and PARA TPP phenylalanine systems [15] however porphyrin - long chain aminoacid interaction were studied on PHEO bond to synthetic (Lys-Ala-Ala) polypeptide [4] (B-PHEO). Furthermore aggregation effects of M-TPP, PARA-TPP and B-PHEO systems were examined including fast energy transfer within the polypeptide chain in B-PHEO. Very recently an extraordinary attention was dedicated to porphyrin - quinone interaction on TPP-AQ systems [16].

The obtained results can be summarized in following:

- The frequencies of normal vibrations of phthalocyanines, chlorines, pheophorbides, chlorophylls and tetraphenylporphyrines are connected with vibrations of particular molecular skeletons. The same frequencies can be found in model TPP

and PHEO model photosynthetic systems as well [4], [5], [6].

- The site distribution functions of isolated TPP and PHEO molecules embeded in low temperature matrices are gaussian like curves with FWHM $100 - 280 \text{ cm}^{-1}$ depending on solvents.

- The porphyrin TPP - short chain aminoacid phenylalanine interaction doesn't produce any significant changes in frequency of normal vibrations and site distribution functions.

Much more intense is the effect of aggregation of M-TPP and PARA-TPP molecules in frozen n-octane. This aggregation produces significant broadening of site distribution functions (FWHM $100 \rightarrow 240, 250 \text{ cm}^{-1}$) and the red shift $\sim 110 \text{ cm}^{-1}$ [17]. Similar effect was observed on B-PHEO long - chain polypeptide model system, where FWHM of particular site distribution functions was changed from 280 to 460 cm^{-1} and 150 cm^{-1} red shifted, see Fig.6 ; [4], [16], [15].

- The TPP - quinones interaction in model photosynthetic systems doesn't produce any significant changes in frequencies of normal vibrations. The life-time τ determined from hole burning experiments $\tau \approx 2 \text{ ps}$ is much higher than those observed on in vivo bacterial photosynthetic reaction centres [18], [19]. These results support idea of abovementioned papers that very fast electron transfer in femtosecond scale is strongly coupled with protein environment. The study of model systems consisting of TPP, especially Zn-TPP, quinones and proteins are in progress, see Fig.7

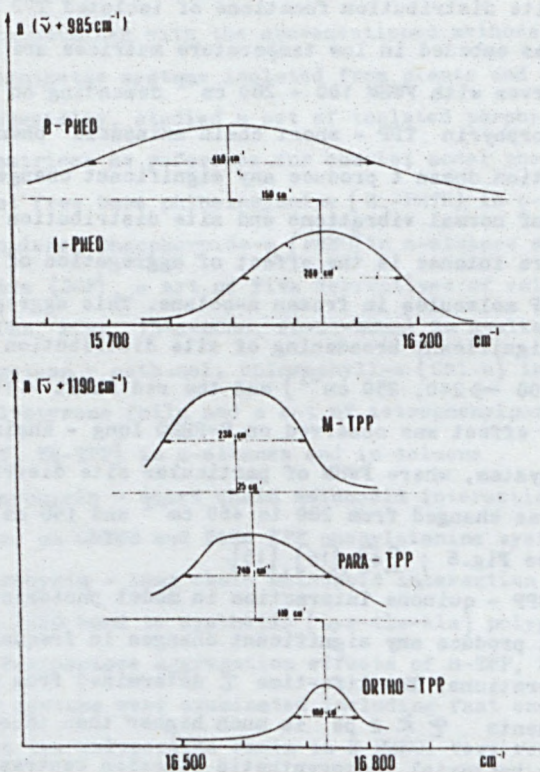


Fig.6. Site distribution function $n_j(\tilde{\nu} + \tilde{\nu}_j)$ of PHEO and TPP model photosynthetic systems [13].

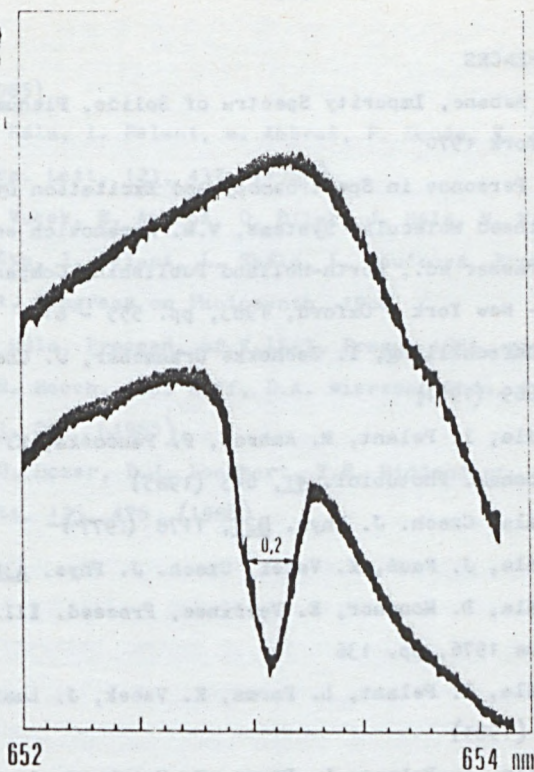


Fig.7. Hole burning spectrum of tetraphenylporphyrin anthraquinone system in toluene at 4K. The spectrum in the bottom represents the hole burned by pulsed dye laser into the excitation spectrum in the top [16].

REFERENCES

- [1] K.K. Rebane, Impurity Spectra of Solids, Plenum Press, New York 1970
- [2] R.I. Personov in Spectroscopy and Excitation Dynamics of Condensed Molecular Systems, V.M. Agranovich and R.W. Hochstrasser ed., North-Holland Publishing Company, Amsterdam - New York - Oxford, 1983, pp. 555 - 619
- [3] J. Fünfschilling, I. Zschokke Granacher, J. Chem. Phys. 75 3669 (1981)
- [4] J. Hála, I. Pelant, M. Ambrož, P. Pančoška, K. Vacek, Photochem. Photobiol. 41, 643 (1985)
- [5] J. Hála, Czech. J. Phys. B27, 1178 (1977)
- [6] J. Hála, J. Nauš, K. Vacek, Czech. J. Phys. A30, 579 (1980)
- [7] J. Hála, D. Monchor, E. Vavřinec, Proceed. III. ISET, Prague 1976, pp. 136
- [8] J. Hála, I. Pelant, L. Parma, K. Vacek, J. Luminesc. 24-25, 803 (1981)
- [9] J. Hála, I. Pelant, L. Parma, K. Vacek, J. Luminesc. 26, 117 (1981)
- [10] J. Hála, Proceed. 8th Conference Czech. Phys., Bratislava 1985,
- [11] J. Hála, I. Pelant, L. Parma, K. Vacek, Czech. J. Phys. B32, 705 (1982)
- [12] A.A. Gorokhovskii, R. Kaarli, L. Rebane, Opt. Commun. 16, 282 (1976)
- [13] H.P.H. Thijssen, van den R. Berg, S. Völker, J. Luminesc. 31, 771 (1984)
- [14] R.A. Avarmaa, K.K. Rebane, Spectrochimica Acta 41A, 1365

(1985)

- [15] J. Hála, I. Pelant, M. Ambrož, P. Douša, K. Vacek, Chem. Phys. Lett. 123, 437 (1986)
- [16] K. Vacek, M. Ambrož, O. Bílek, J. Hála, V. Kapsa, P. Pančoška, I. Pelant, L. Skála, L. Součková, Proceed. of VII. Int. Congress on Photosynth. 1986
- [17] J. Hála, Proceed. of V.ISET, Prague 1985, pp. 131
- [18] S.R. Meech, A.J. Hoff, D.A. Wiersma, Chem. Phys. Lett. 121, 287 (1985)
- [19] S.G. Boxer, D.J. Lockhart, T.R. Middendorf, Chem. Phys. Lett. 123, 476 (1986)

Б.Г.Агеев, Е.П.Гордов, Л.И.Несмелова, Е.Н.Пономарев,
С.Б.Родимова, С.Д.Творогов, Б.А.Тихомиров

Институт оптики атмосферы Сибирского отделения
АН СССР, Томск, 634055, СССР

ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ОПТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ГАЗАХ

Исследования взаимодействия интенсивного оптического излучения, например излучения импульсных лазеров видимого и ИК-диапазона, с колебательно-вращательными переходами молекул в основном электронном состоянии актуальны для понимания природы взаимодействия света со сложными квантовыми системами.

Большой интерес представляет спектроскопический аспект задачи о взаимодействии молекул между собой в световом поле достаточно сильном, чтобы повлиять на процесс взаимодействия.

В работе рассмотрены результаты теоретических и экспериментальных исследований контуров спектральных линий поглощения газов в условиях столкновительного уширения в сильных световых полях. Изучались две ситуации: случай резонансного взаимодействия света с одной из компонент молекулярного газа (нелинейная спектроскопия центральной части контура линии) и другой предельный случай - нерезонансное воздействие интенсивного излучения на далекое крыло спектральной линии.

Для проведения экспериментальных исследований в Институте оптики атмосферы СО АН СССР создан комплекс оптико-акустических спектрометров с моноимпульсными узкополосными лазерами на рубине (длина волны излучения $\lambda = 0,69$ мкм), стекле с неодимом ($\lambda = 1,06$ мкм) и CO_2 ($\lambda = 10,6$ мкм) [1]. На разработанной аппаратуре выполнены измерения зависимости коэф-

коэффициента поглощения на колебательно-вращательных переходах в H_2O и CO_2 от интенсивности (энергии), длины волны и поляризации лазерного излучения.

В оптико-акустической спектроскопии измеряемой величиной, характеризующей нелинейность поглощательной способности среды является

$$A(\lambda, I) \sim \frac{\int_0^T \alpha(\lambda, I) I(t) dt}{\int_0^T I(t) dt} = \frac{E_{\text{погл}}}{E_{\text{вх}}} \quad (1)$$

соответствующая отношению поглощенной газом энергии лазерного импульса к его энергии на входе в ячейку ОАС. Здесь λ - длина волны излучения, α - зависящий от интенсивности коэффициент поглощения, T - время воздействия светового импульса на среду. Как показано в [4], поведение $A(\lambda, I)$ при возрастании интенсивности излучения коррелирует с поведением истинного коэффициента поглощения $\alpha(\lambda, I)$.

Измерения зависимости энергии, поглощенной на колебательно-вращательном переходе молекулы H_2O ($\lambda = 694,38$ нм), имеющий постоянный дипольный момент $d = 1,94$ CGSE, от полной энергии импульса были выполнены с моноимпульсным, перефокусируемым по длине волны рубиновым лазером. В эксперименте регистрировалось уменьшение параметра в центре исследуемой линии и полное отсутствие уширения контура распределения

$A(\lambda, I)$ с ростом I . Результаты экспериментов иллюстрируются рис. 1. Измерения распределения $A(\lambda, I)$ для интенсивного излучения круговой поляризации показывает независимость

$A(I)$ при изменении I в тех же пределах (от 5 до 35 МВт/см²). Оценка интенсивности насыщения (проведенная для линии 694,38 нм при давлении воздуха 300 торр) дала значение $I \geq 10^9$ Вт/см², т.е. величину, находящуюся в согласии с эк-

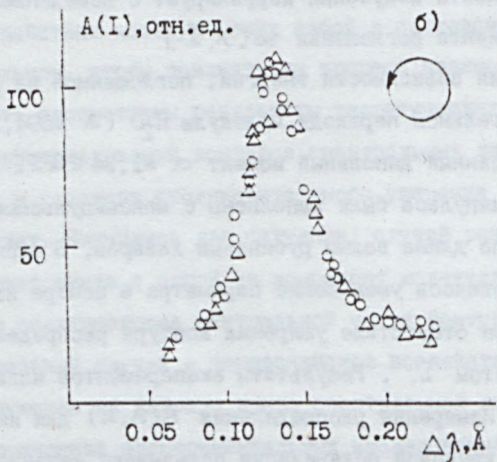
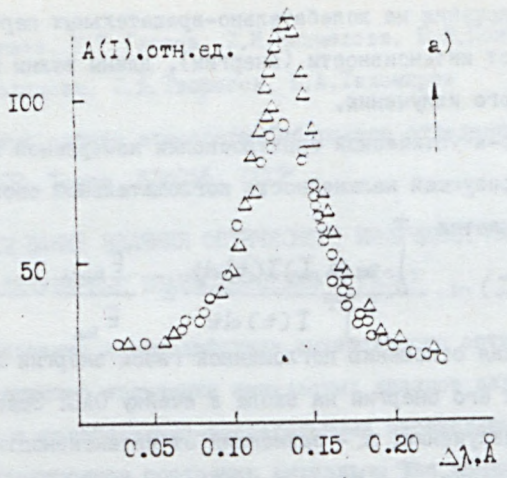


Рис. I. Зависимость поглощенной на переходе $4_{-3}^{-5}_{-4}$ полосы $000-103 \text{ H}_2\text{O}$ энергии от интенсивности излучения лазера на рубине при $I = 5 \text{ MBt/cm}^2$ (Δ), $I = 35 \text{ MBt/cm}^2$ (\circ): а) - излучение поляризовано линейно, б) - по кругу.

спериментом (для случая излучения поляризованного по кругу) и на два порядка превышающую экспериментальное значение (для излучения линейной поляризации).

При исследовании поглощения неполяризованного излучения моноимпульсного CO_2 -лазера с длиной волны 10,6 мкм в газе недипольных молекул CO_2 экспериментально измеренный порог насыщения $I_{\text{с}} \sim 0,1 \text{ МВт/см}^2$ совпадает с расчетным.

Совокупность описанных выше экспериментальных результатов может быть объяснена если предложить, что причиной изменения формы контура линии поглощения дипольных молекул в сильном поле линейной поляризации является не только спектроскопический эффект насыщения, но и действие поля на процессы ориентирования молекул, следствием чего является изменение величины сечения ушряющих линию поглощения столкновений и величины, поглощаемой единичным объёмом среды энергии.

Возможность такого ориентирования показана в работах [2,3]. Оно может привести к изменению потенциала межмолекулярного взаимодействия, вращательной энергии и распределения молекул по вращательным подуровням нижнего колебательно-го состояния, и как следствию, наблюдаемому в эксперименте уменьшению поглощения без изменения ширины контура линии.

К категории спектрального проявления влияния поля интенсивного лазерного излучения можно отнести результаты по наблюдению "просветления" далекого крыла спектральной полосы $\text{OIO H}_2\text{O}$ под действием излучения CO_2 лазера с длиной волны 10,6 мкм (рис. 2). Наблюдаемое экспериментально поведение коэффициента поглощения паров H_2O в крыле линии не может быть объяснено эффектом насыщения, т.к. значения смещения лазерной частоты от центра линии поглощения $\Delta\omega$ столь ве-

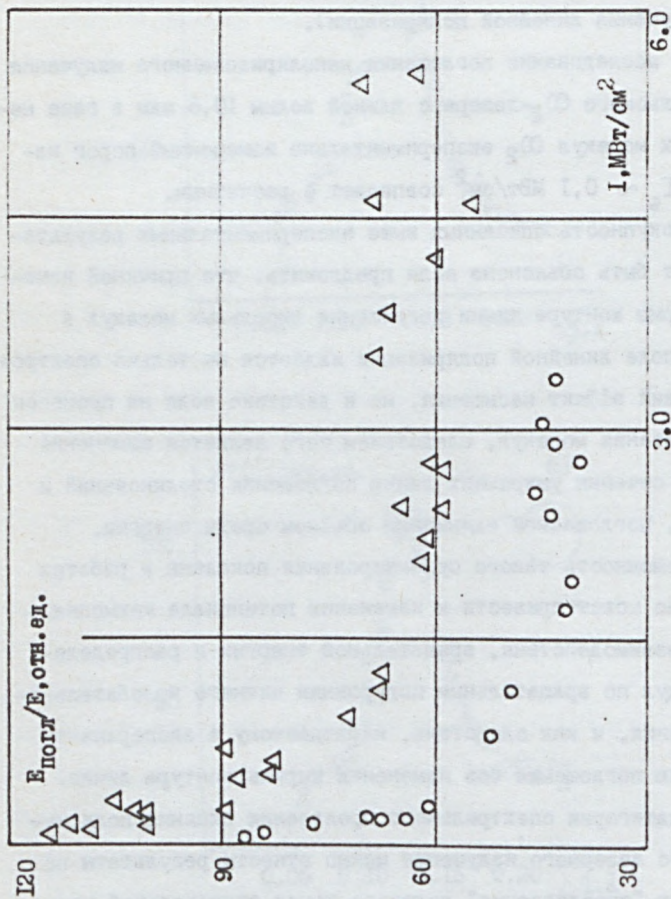


Рис.2. Зависимость поглощательной способности паров H_2O и D_2O от интенсивности лазерного излучения с длиной волны 10,6 мкм при давлении паров 10 торр. \circ - H_2O , Δ - D_2O .

лики, что параметр насыщения I_s имеет величину, выше порога оптического пробоя воздуха.

Физическое объяснение наблюдаемого эффекта даётся теорией крыльев спектральных линий в сильном световом поле [4].

При анализе результатов линейных измерений по поглощению в крыле [5] установлено, что классический потенциал межмолекулярного взаимодействия $V(R)$ определяет все стороны поведения α , такие как спектральная и температурная зависимости.

В [4] показано, что при наличии сильного поля

$$V(R) \rightarrow V_0(R)(1 - \beta_j),$$

$$\beta_j = \frac{I}{\hbar^2 \omega^2 c} \mu \frac{\omega_j^2 |M_j|^2 R_j^{4/3}}{|\omega - \omega_j|^{2/3} v^{4/3}} \quad (2)$$

В (2): I - интенсивность излучения; ω_j - частота центра линии поглощения, а ω - линии излучения; $|M_j|^2$ - квадрат матричного элемента дипольного момента; v - средняя скорость молекулы; $V_0(R)$ - классический потенциал межмолекулярного взаимодействия в отсутствии поля, $R_j = c/|\omega - \omega_j|^{1/a}$, а a и μ - параметры, определяемые из аппроксимации экспериментальных кривых.

Численные оценки (2) для крыла полосы OIO H_2O и длины волны $10,6$ мкм дают значение $\beta_j \sim 10^{-7} \text{Вт}^{-1} \text{см}^2$, т.е. удовлетворительно согласуются со значением β_j , определяемым из данных на рис. 2.

Таким образом, особенности поглощения излучения вдали от центров линий позволяют считать спектроскопические измерения в крыльях линий одним из новых методов спектроскопии межмолекулярных взаимодействий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ageev B.G., Zuev V.E., Ponomarev Yu.N., Tikhomirov B.A. - Abstracts of International Conference and School "Lasers and Applications", Bucharest, 1982, v.2, p.1-3
2. Гайдук В.И. О релаксационных свойствах средней энергии и поглощения ансамбля жестких ротаторов в поле излучения. - Препринт ИРЭ АН СССР, 1972, №97.
3. Браун П.А., Мирошниченко Г.П. - Оптика и спектроскопия, 1979, 47, №4, 657-662.
4. Агеев Б.Г., Гордов Е.П., Пономарев Ю.Н., Творогов С.Д. - Изв. АН СССР, серия физическая, 1985, т.49, №3, с. 459-465.
5. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Контур спектральной линии и межмолекулярное взаимодействие. Новосибирск: Наука, 1986, 216 с.

I. Rückmann⁺), K. Jarašiūnas⁺⁺), and J. Česnulevičius⁺⁺)

⁺)Humboldt-University Berlin, GDR.

⁺⁺)V. Kapsukas State University Vilnius, USSR.

PROBE-BEAM DEFOCUSING AT THE BAND EDGE OF $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ AT ROOM TEMPERATURE

We present a room temperature measurement of the dispersive change Δn at the band edge of $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ mixed crystal ($x=0.65$) induced by a two-photon interband excitation of the sample. To do this we have measured in a pump-and-probe experiment (see Fig.1) (i) the external defocusing of a probe beam transmitted at a fixed wavelength at the band edge (Fig.2) to obtain Δn , (ii) the spectral change of probe-beam transmittivity (Fig.3a,b) to calculate $\Delta\alpha$, as well as by the method of light-induced gratings [1,4]/(iii) the spectral dependence of the first-order probe-beam diffraction (Fig.3c), and (iv) the pump-beam self-diffraction (Fig.4) to determine the free-carrier concentration N_e and by an independent way Δn .

To create a transient grating the IR-pump beam was split into two parts of same intensity $I_{ex}/2$ intersecting in the sample by an angle of 3° (grating period $\Lambda = 40 \mu\text{m}$).

R e s u l t s

1. Defocusing (Fig.2)

The observed pump-laser-induced broadening of the probe-beam Gaussian profile at the e^{-1} -level is about a factor of 1.35. $T_0(r) = I_{T0}(r)/I_{pr}$ and $T_1(r) = I_{T1}(r)/I_{pr}$ can be fitted very well down to the e^{-1} -level by pure Gaussian curves. An increase of the probe-beam transmission at $I_{ex} = 8 \text{ MWcm}^{-2}$ - not shown in Fig.2 - is found to be a factor of 1.3 with respect to the maximum of I_T at $r=0$.

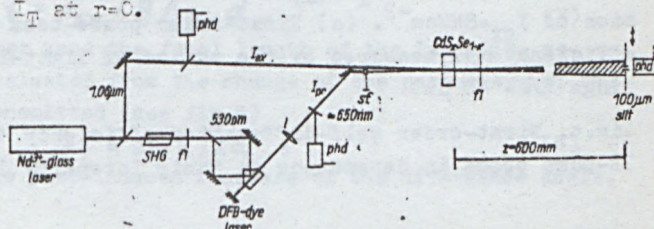


Fig.1. Set-up for the measurement of probe-beam defocusing (fi filter, phd photodiode, sf spatial filter)

Fig.2. Spatial profiles (dashed lines) of probe-beam transmission T_0 and T_1 measured at 600 nm behind the sample without (o) and with additional IR-excitation of 8MWcm^{-2} in comparison with fitted Gaussian curves (full lines). The curves are normalized with respect to I_{pr} and $T_0(0)$.

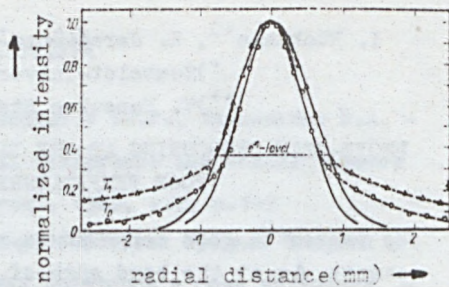


Fig.3.

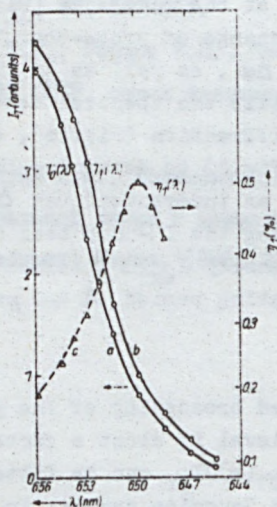


Fig.4.

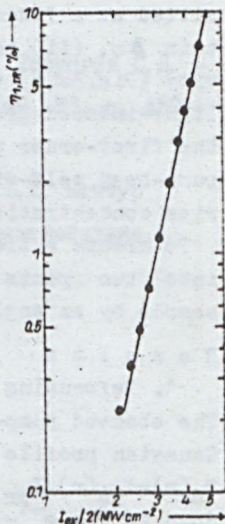


Fig.3. Spectral dependence of the probe-beam transmission at the band edge of $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ (a) without and (b) with IR-excitation of $I_{ex}=8\text{MWcm}^{-2}$. (c) First-order probe-beam diffraction efficiency $\eta_1(\lambda)$ measured by the method of light-induced gratings ($\Lambda = 40 \mu\text{m}$)

Fig.4. First-order self-diffraction efficiency $\eta_{1,IR}$ of two IR-pump beams in dependence on their intensity $I_{ex}/2$

2. Spectral Dependence of Probe-Beam Transmission (Fig.3)
 An excitation-induced shift of the band edge to higher photon energies - firstly found in /2/ - is observed corresponding to a decrease of the absorption coefficient at a fixed wavelength.

3. First-Order Probe-Beam Diffraction Efficiency $\eta_1(\lambda)$ (Fig.3)
 $\eta_1(\lambda)$ was measured by the method of light-induced gratings and reaches a maximum of 5% at 650nm indicating the IR-light induced change of the complex refractive index at the band edge.

4. First-Order Self-Diffraction Intensity $I_{1,IR}$ of the Two IR-Pump Beams with $I_{ex}/2$ (Fig.4)
 The slope of the $\eta_{1,IR} - I_{ex}/2$ characteristic confirms the two-photon excitation process (slope = 4.2).

Discussion

1. Estimation of the Laser-Induced Change of the Refractive Index at the Band Edge from Defocusing

The lateral dependence of the light-induced change created by the single-mode Nd-glass laser is expressed as

$$\Delta n(r) = \Delta n_m \exp(-4r^2/d_{ex}^2) \quad (1)$$

(Δn_m maximum i.e. change occurring in the beam center, d_{ex} pump-diameter at the e^{-1} -level, r distance from optical axis)

The excited medium acts like a negative lense for the probe beam. Therefore, the phase shift of the probe beam transmitted can be written using (1):

$$t_{ph} = \exp\left[i \frac{2\pi}{\lambda_{pr}} n d\right] \exp\left[i \frac{2\pi}{\lambda_{pr}} d \Delta n_m \exp(-4r^2/d_{ex}^2)\right] \quad (2)$$

$$t_{ph} \approx \exp\left[i \frac{2\pi}{\lambda_{pr}} (n + \Delta n) d\right] \exp\left[-i \frac{2\pi}{\lambda_{pr}} d \Delta n_m 4r^2/d_{ex}^2\right].$$

The approximation is valid for paraxial rays near the optical axis in the case $d_{pr} = 0.5 d_{ex}$ (d_{pr} probe-beam diameter, d thickness of the sample, λ_{pr} probe-beam wavelength). A comparison of (2) with the formula of a symmetrical, spherical lense leads to the focal length of the excited lenslike sample to be /3/

$$f = d_{ex}^2 / 8 \Delta n_m d. \quad (3)$$

On the other hand the focal length of the lenslike medium can be evaluated from the change of the parameters of the probe beam transmitted (see Fig.5)

$$-f = d_{pr} n / 2\alpha, \quad (4)$$

where α is the pump-induced increase of the divergence angle.

With $\alpha = 0.16/600 = 2.67 \times 10^{-4}$, $d_{pr} = 1\text{mm}$, $d = 0.9\text{mm}$, and $n = 2.5$ we obtain an dispersive change

$\Delta n_m = -1.1 \times 10^{-4}$ at $\lambda_{pr} = 653\text{nm}$ and at $I_{ex} = 8\text{MWcm}^{-2}$.

From geometrical considerations (aberrationless approximation) the expansion factor $F(z)$ of the probe beam at the e^{-1} -level (measured to be 1.35 at $z = 600\text{mm}$, $I_{ex} = 8\text{MWcm}^{-2}$) can be expressed for $d \ll z$ in the form

$$F(z) = 1 + 2 \Delta n_m d z n / d_{pr}^2 .$$

2. The Absorptive Change $\Delta \alpha$ at the Band Edge

From Fig. 3a,b we obtain for $\Delta \alpha$ at the band edge (653nm) for $I_{ex} = 8\text{MWcm}^{-2}$:

$$\Delta \alpha = -\frac{1}{d} \ln \frac{I_1}{I_0} = -2.6 \times 10^{-4} \mu\text{m}^{-1} .$$

3. Comparison with the Δn Value Obtained from Self-Diffraction of Pump-Beams

Taking into account the spatial intensity modulation in the sample, $I(r) = I_{ex} + I_{ex} \cos(2\pi r / \Lambda)$,

generated by the two IR-pump beams of $I_{ex}/2$ and assuming a pure phase grating at $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$ we get for the peak-to-peak modulation $n_{1,IR}^{*4/}$

$$\Delta n_{1,IR}^{*4/} = n(2I_{ex}) - n(\sigma) = \lambda \sqrt{\eta_{1,IR}} / \pi d = -7.8 \times 10^{-5}$$

at $I_{ex}/2 = 4\text{MWcm}^{-2}$ and $\eta_{1,IR} = 4.5\%$ (Fig.4). Then the non-equilibrium free-carrier concentration is calculated to be $N_e = 5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$.

Taking into account all interband transitions /6/ the dispersive change at the band edge $\Delta n_{653\text{nm}}^*$ can be calculated from the value of $\Delta n_{1.06\mu\text{m}}^*$ to be

$$\Delta n_{653\text{nm}}^* = -3.8 \times 10^{-4} \quad \text{at} \quad I_{ex}/2 = 4\text{MWcm}^{-2} .$$

For the comparison with Δn_m obtained in the pump-and-probe experiment the values of $\Delta n_{653\text{nm}}^*$ and N_e must be reduced by a factor of four because (i) Δn^* results from intensity maxima of $2I_{ex}$ (see(6)) and (ii) Δn^* increases with the square of the excitation intensity I_{ex} (see Fig.4 and (7)). There-

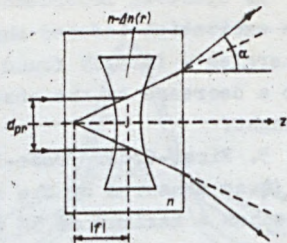


Fig.5. (see text)

fore it is

$$\Delta n_{653\text{nm}} = \frac{1}{4} \Delta n_{653\text{nm}}^* = -1 \times 10^{-4} \quad \text{at } I_{\text{ex}} = 8 \text{ MW cm}^{-2}$$

in good agreement with the result of the defocusing experiment. The resulting medium free-carrier concentration generated in the pump-and-probe experiment at $I_{\text{ex}} = 8 \text{ MW cm}^{-2}$ is

$$N_e = N_e^*/4 = 1.25 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$$

4. Probe-Beam Diffraction Measurement

It confirms the increase of $|\Delta n|$ and $|\Delta \alpha|$ at the band edge with increasing photon energies. The decrease of first-order diffraction efficiency for $\lambda < 650 \text{ nm}$ is due to the appearance of higher diffraction orders and not a hint for a saturation of Δn and $\Delta \alpha$. No quantitative estimation of Δn is given from $\eta_p(\lambda)$ because the absolute value of $\eta_p(\lambda)$ depends on the ratio of laser pulse duration and relaxation time of the excited species, too.

CONCLUSIONS

Already at low free-carrier concentration of $N_e = 1.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ a dispersive change of $\Delta n = -1 \times 10^{-4}$ is induced at the band edge of CdSSe at room temperature.

The dispersive change $-\Delta n$ at the band edge measured by defocusing and confirmed by self-diffraction measurement is about four times higher than the corresponding absorptive change $-\Delta \alpha$. ($k \Delta n_m = -10^{-3} \mu\text{m}^{-1}$, $\Delta \alpha = -2.6 \times 10^{-4} \mu\text{m}^{-1}$)

At higher excitation intensities the higher transmission signal which is expected due to absorption bleaching will be limited by the defocusing effect.

The observed defocusing effect could be used to realize optical limiting devices for the probe beam or for the pump beam itself.

References

- /1/I. Rūckmann, K. Jarašiūnas, E. Gaubas, pss(b)129, 627 (1985).
- /2/J. Puls, F. Henneberger, pss(b)121, K187 (1984).
- /3/A. O. Osols, Thesis, Latvian State Univ., Riga 1979.
- /4/J. F. Woerdman, Philips Res. Rep. Suppl. No. 4 (1971).
- /5/K. Jarašiūnas, J. Vaitkus, pss(a)44, 793 (1977).
- /6/R. G. Maev et al., FTT 15, 18 (1973).

R. BALTRAMIEJŪNAS, A. ŽUKAUSKAS, G. TAMULAITIS

VILNIUS V. KAPSUKAS STATE UNIVERSITY, 232734 VILNIUS, USSR

EXCITATION SPECTROSCOPY OF CdSe CRYSTALS: HOT
ELECTRONS AND PHONONS

Experimental investigation of the luminescence band of non-equilibrium electron-hole plasma (EHP) has led to the appearance of a few alternative models describing new processes arising in highly excited semiconductors: heating of non-equilibrium carriers (NEC), excitation of phonon and plasmon subsystems, degeneration of EHP, superluminescence, many-body interaction, breakdown of the \vec{k} -selection rule for interband transitions. At the same time, an application of a tunable laser with the quantum energy $h\nu_0 \geq E_g$ (E_g is the bandgap) for the excitation of semiconductors enables distinguishing the contributions of at least two groups of factors which inhomogeneously broaden the EHP band:

i/ effects associated with the growth of NEC concentration are revealed by means of increasing the "cold" excitation ($h\nu_0 \approx E_g$) level;

ii/ energetic effects are detected by means of variation of the excess energy $h\nu_0 - E_g$ at the constant generation rate of NEC.

The aim of the present work was to distinguish the energetic factors (quasiparticle heating) of the broadening of the EHP emission band in a polar crystal of CdSe and to achieve a quantitative agreement of the experimental data with

the results of a theoretic analysis of the energy transfer processes in a highly excited semiconductor.

Experimental. The room-temperature ($T = 295$ K) luminescence of the CdSe single crystals excited by the nanosecond tunable dye laser pulses ($h\nu_0 = 1.75 + 2.15$ eV) was investigated. Fig. 1 presents the luminescence spectra (with apparatus spectral throughput taken into account) at $h\nu_0 = 2.15$ eV and for different excitation levels I . The typical features of the spectra are the exponential wings on high and low energy (HE and LE) sides in respect to the maximum. Increased excitation decreases the slopes of the both wings. In case of the "cold" excitation ($h\nu_0 = 1.75$ eV) the shape of the luminescence band is independent of the excitation level (fig. 2a, b) and the HE wing corresponds to the theoretical lineshape with the electron temperature $T_e = T$ and with the \vec{k} -selection rule conserved (fig. 2c).

While the HE side of the EHP band reflects the effective temperature of NEC [1], the shape of the LE wing can be used for the determination of LO phonon "temperature" (occupation number) [2]. Fig. 3 presents the experimental dependence of T_e and T_{LO} on the excitation quantum energy for $I = 6 \cdot 10^{24}$ $\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. A question arises: is the such deviation of NEC and LO phonons from thermodynamic equilibrium consistent with the power conditions in the investigated crystal?

Theory. The estimations have shown that the NEC heating takes place only in the layer penetrated with the exciting light [3] and the power supplied is insufficient to heat up LO phonons in the whole Brillouin zone. That's why, the theoretical model of the energy transfer was based on the assumption

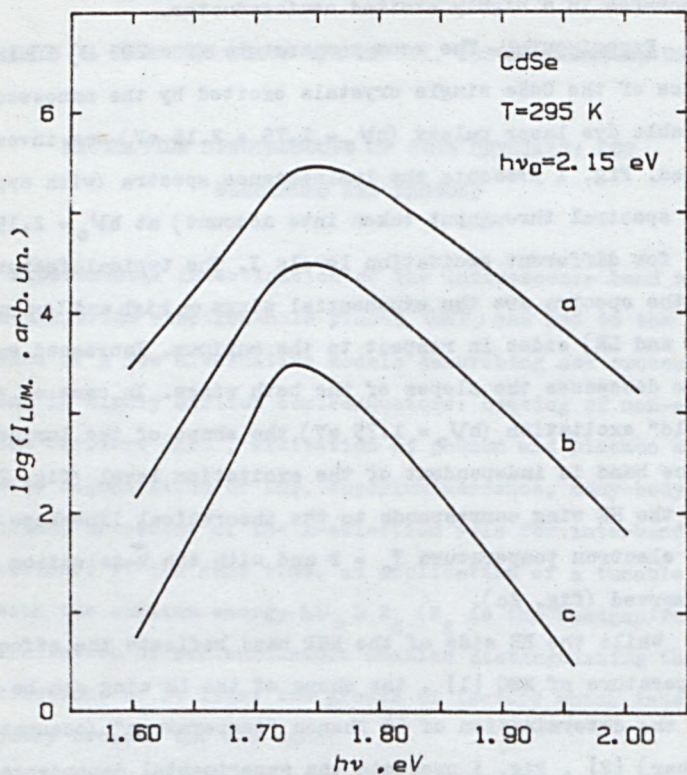


Fig. 1. Luminescence spectra of a CdSe single crystal under "hot" excitation with different pump intensities: a - $I = I_0 = 6 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, b - $I = 0.24 I_0$, c - $I = 0.03 I_0$.

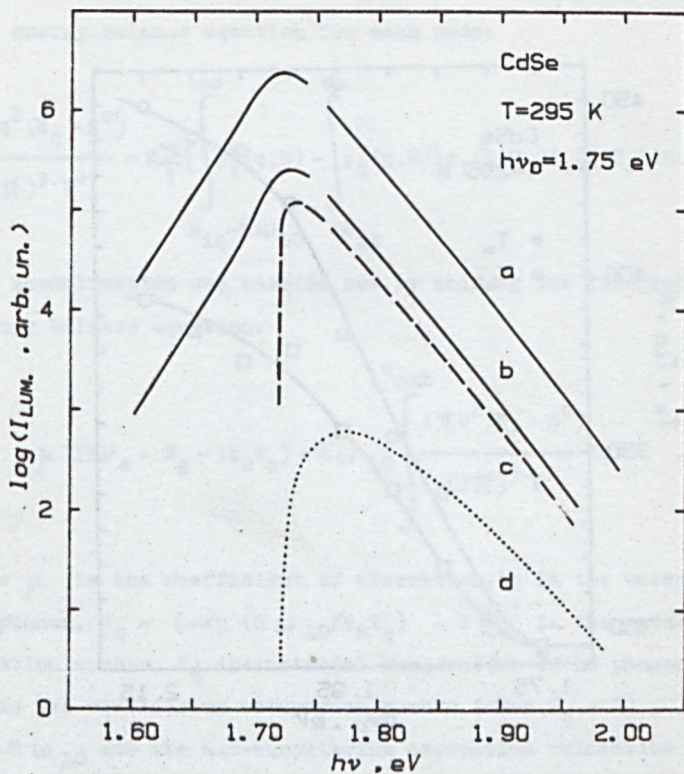


Fig. 2. Luminescence spectra of a CdSe single crystal under "cold" excitation: a - $I = I_0$, b - $I = 0.03 I_0$. Theoretical lineshapes: c - with \vec{k} -selection rule conserved, d - with \vec{k} -selection rule broken.

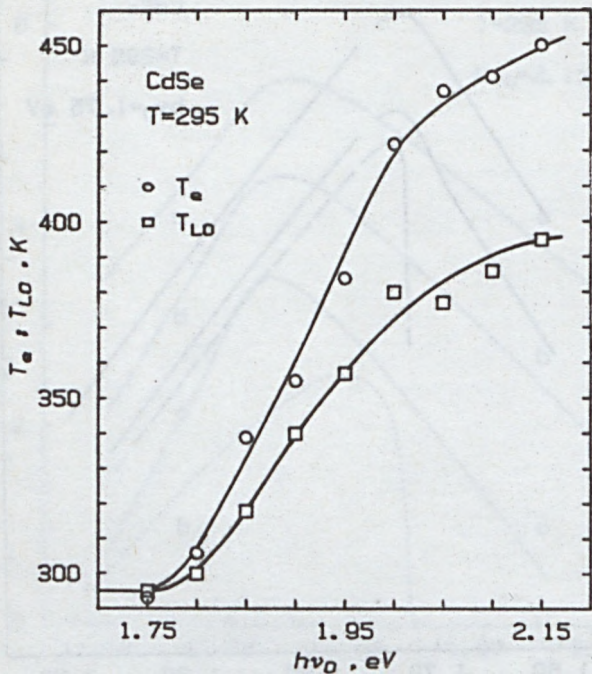


Fig. 3. Experimental dependence of electron and LO phonon temperature on the exciting quantum energy for peak excitation level.

that LO phonons do not interact within their branch. The spectrum of the non-equilibrium LO phonons was calculated from the energy balance equation for each mode:

$$\frac{4\pi q^2 (N_q - N^0)}{(2\pi)^3 \tau'} = 2 \sum_i \left[\int_{E_{iq} - \hbar\omega_{LO}}^{\infty} P_i^+(q, E) - \int_{E_{iq}}^{\infty} P_i^-(q, E) \right] g_i(E, T_e) f_i(E, T_e) dE \quad ./1/$$

The normalization was carried out by solving the integrated energy balance equation:

$$\mu I (h\nu_0 - E_g - 3k_B T_e) = \hbar\omega_{LO} \int_0^{q_{\max}} \frac{4\pi q^2 (N_q - N^0)}{(2\pi)^3 \tau'} dq \quad ./2/$$

Here μ is the coefficient of absorption, q is the wavenumber of phonon, $N_q = [\exp(\hbar\omega_{LO}/k_B T_q) - 1]^{-1}$ is the modal occupation number, T_q is the modal temperature of LO phonons, N^0 is the equilibrium occupation number (when $T_q = T$), τ' and $\hbar\omega_{LO}$ are the non-equilibrium occupation relaxation time and the energy of an LO phonon, respectively, E_{iq} is the minimal energy of a carrier which is necessary for a phonon q absorption, $P_i^{\pm}(q, E)$ is the probability of a phonon q emission (absorption) by a carrier with screening effect taken into account, $g_i(E, T_e)$ and $f_i(E, T_e)$ are the density of states and the distribution function of NEC, respectively, i denotes the type of a carrier (electron or hole).

The iterational solution of eq./1/ and /2/ for $T_e = 450$ K, $I = 6 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ and $h\nu_0 = 2.15 \text{ eV}$ yielded a non-equilibri-

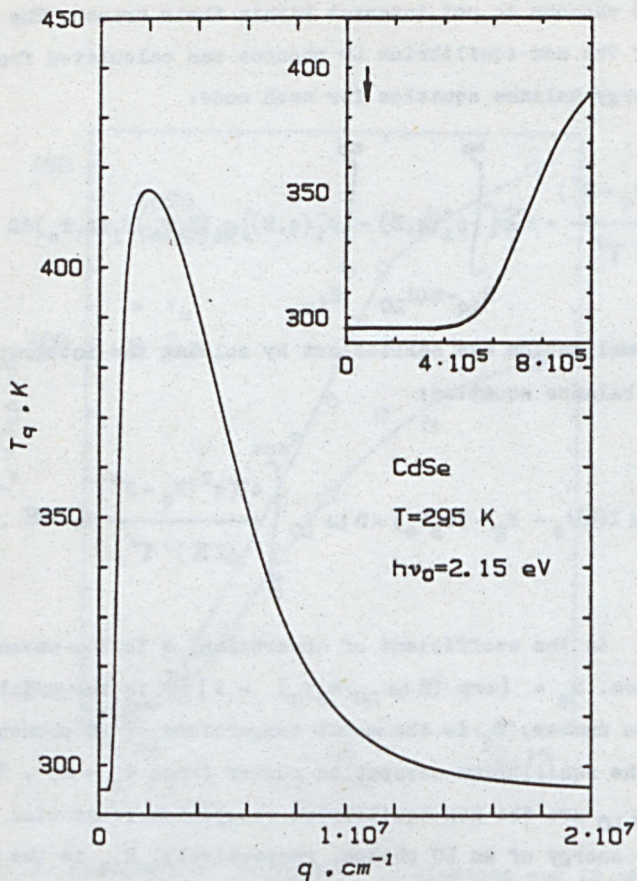


Fig. 4. The calculated spectrum of non-equilibrium LO phonons for $I = I_0$, $T_e = 450$ K and $\tau' = 1.1$ ps. An arrow in the insert indicates the first-order Raman-active mode in backscattering geometry.

um phonon spectrum which is shown in fig. 4. The value of the NEC concentration of $3.8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ was simultaneously obtained.

Discussion. As one can see in fig. 4, the non-equilibrium LO phonons are concentrated within the narrow interval in the centre of the Brillouin zone ($q_{\text{max}} = 6 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}$). The calculated peak modal temperature equals 415 K at $q = 2 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$ what is in good agreement with the measured quantity $T_{\text{LO}} = 400 \text{ K}$ (fig. 1a). Hence, the experimentally observed broadening of the LE wing reveals the amplification of a certain collection of LO vibrations in a highly excited crystal, and the measured value T_{LO} should be referred to as the maximal modal temperature. It should be noted, that the modal heating of LO phonons observed here in the luminescence spectra of EHP cannot be detected by means of the first-order Raman scattering of light, as the Raman-active modes of LO phonons are not amplified (see insert in fig. 4).

In conclusion, an application of the excitation spectroscopy technique enables simultaneous obtaining of the data on the NEC heating and on the deviation of LO phonons from the equilibrium. This data agree in frames of a single model of the energy transfer in a highly excited polar semiconductor.

References

- [1] Shah J. Solid-State Electron., 1978, 21, 43.
- [2] Meneses E.A., Jannuzzi N., Ramos J.G.P., Luzzi R., Leite R.C.C. Phys. Rev. B, 1975, 11, 2213.
- [3] Baltramiejūnas R., Žukauskas A., Kuokštis E. Sov. Phys. JETP, 1982, 56, 693.

SPECTROSCOPIC STUDIES OF THE ANISOTROPY OF
NONLINEAR SUSCEPTIBILITY OF CdS SEMICONDUCTOR
IN THE NEAR-EDGE ABSORPTION REGION

A.A. BORSHCH, V.N. SEMIOSHKO

Institute of Physics Academy of Sciences
of the UkFSR, Kiev, USSR.

High values of nonlinear susceptibilities have been reported for vapours of metals [1] and narrow-gap semiconductors [2] in the vicinity of optical resonances. This justifies the studies of near-resonance optical nonlinearities in other media to search for the highest absolute values of nonlinearity and its anisotropy.

In the present work the measurements were performed of the nonlinear refraction and its anisotropy in the near-edge absorption region of the wide-gap semiconductor CdS. While measuring nonlinearities of the refractive index in the vicinity of optical resonances one must take the dissipation of energy into account. With this in mind, we have developed the experimental technique to measure refractive index nonlinearities in the dissipative media with appreciable linear one-photon absorption region. The nonlinear coefficient n_2 was determined by studying the self-action of laser beams in nonlinear medium [3] at fixed frequency of the second harmonic of neodymium laser. The frequency dependence of n_2 in the near-edge region of CdS crystals was obtained by using the temperature dependence of the forbidden gap on the range from 300K to 400K. In the same range both linear absorption and its anisotropy (E I C ; E # C) were measured at laser frequency.

The results are summarized in table 1. The values of n_2 were obtained from the measurements of the input and aut-

put diameter of laser beam passing through the sample of about 1 mm thickness. The corresponding components of the nonlinear susceptibility $\chi^{(3)}$ as calculated from the measured values of n are also presented.

The frequency dependence of the obtained diagonal components of $\chi^{(3)}$ tensor is shown in Fig. 1-.

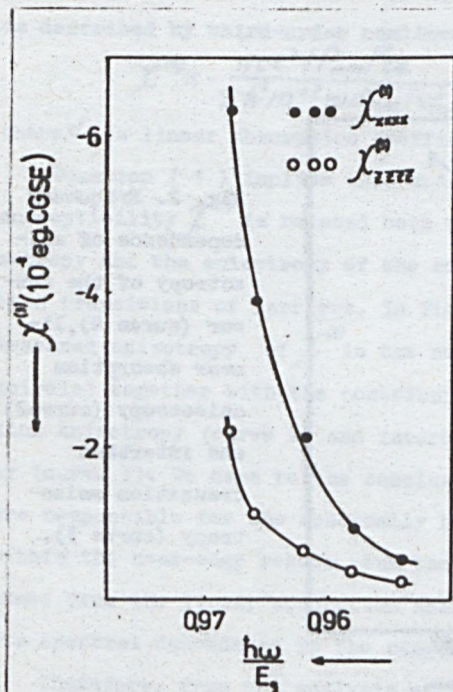


Fig. 1. Frequency dependence of the diagonal components of the nonlinear susceptibility tensor at the absorption edge of the CdS crystal.

When approaching intrinsic absorption edge both resonant growth of nonlinear susceptibilities and their rather high anisotropy are observed. The anisotropy for CdS crystals of 6mm symmetry is determined by the ratio of the diagonal components $\chi_{xxxx}^{(3)} / \chi_{zzzz}^{(3)}$ [4]. The frequency dependence of this anisotropy in the near-edge region of CdS is presented in

Fig. 2 (curve 1) together with the same dependence of linear absorption (E⊥C; E∥C) as obtained from the measurements at variable temperatures (curve 2). Curve 3 represents the anisotropy of the contribution from interband transitions which is exclusively due to frequency detuning in (1) resulting from the difference of interband transition frequencies in different polarizations.

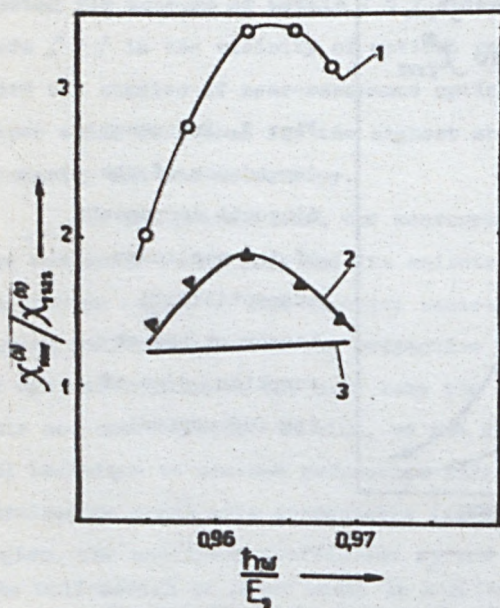


Fig. 2. Frequency dependence of anisotropy of the tensor (curve 1), linear absorption anisotropy (curve 2) and interband transition anisotropy (curve 3).

Let us discuss possible reasons for the anisotropy $X^{(2)}$ in the near-edge absorption region of the wide-gap semiconductor CdS. It is known [5,6] that main nonlinearity mechanism responsible for negative change of refractive index is the contribution from nonequilibrium free carriers. In the

near-edge absorption region this contribution are mainly determined by the interband transitions. In this frequency region of CdS the interband transitions of carriers are mainly determined by the linear absorption and the contribution of nonequilibrium free carriers to the refraction nonlinearity is described by third-order nonlinear susceptibility tensor

$$\chi^{(3)} = - \frac{n c e^2 |P_{nm}|^2 \alpha}{\pi \hbar^2 m^* \omega \omega_{nm} (\omega_{nm}^2 - \omega^2)}; \quad (1)$$

where α is linear absorption coefficient.

Equation (1) implies that anisotropy of the nonlinear susceptibility $\chi^{(3)}$ is related both to linear absorption anisotropy and the anisotropy of the contribution of the interband transitions of carriers. In Fig. 2 the experimentally measured anisotropy of $\chi^{(3)}$ in the near-edge region is shown (circle) together with the contribution of the linear absorption anisotropy (curve 2) and interband transition anisotropy (curve 3). We came to the conclusion that both factors are responsible for the abnormally high anisotropy of $\chi^{(3)}$ within the near-edge region, but the decisive contribution comes from the linear absorption anisotropy which determines its spectral dependence in the range in question.

Therefore, from the analysis of the above data the conclusion can be made, that nonlinearity which is responsible for the self-defocusing of laser emission in this frequency region, is due to the contribution of the interband transitions nonequilibrium free carriers, whereas the anisotropy of this nonlinearity is due to the anisotropy of both linear absorption and contribution of the interband transitions.

In conclusion, the abnormally high anisotropy of the

TABLE

Material	λ μm	$T^{\circ}\text{K}$	polariza- tion	$n_2 \times 10^9$ esu	Indices $\chi_{ijkl}^{(2)}$	$\chi^{(3)} \times 10^9$ esu	$\hbar\omega/E_g$
CdS	0,53	300	e \perp C	12	xxxx	5,2	0,954
	0,53	300	e // C	5,9	zzzz	2,6	0,954
	0,53	320	e \perp C	21	xxxx	9,3	0,958
	0,53	320	e // C	8,6	zzzz	3,8	0,958
	0,53	340	e \perp C	50	xxxx	22	0,962
	0,53	340	e // C	14,5	zzzz	6,3	0,962
	0,53	360	e \perp C	90	xxxx	39	0,966
	0,53	360	e // C	26	zzzz	11,5	0,966
	0,53	370	e \perp C	148	xxxx	65	0,968
	0,53	370	e // C	50	zzzz	22	0,968

nonlinear susceptibility $\chi^{(3)}$, which has been observed in the near-edge region, was employed for the recording of vector holograms resulting in the effect of phase conjugation.

References--.

1. Bloom D.M., Liao P.F., Economou N.P., Appl. Phys. Lett., 1978, v.32, 813.
2. Miller D.A.B., Smith S.D., Seaton C.T. IEEE J. Quant. Electron. 1981, v. QE-17, 312.
3. Борш А.А., Бродин М.С., и др. ЭТФ, 1978, т.75, 82.
4. Борш А.А. и др. Квантовая электроника, 1984, т. II, 2041.
5. Борш А.А., Бродин М.С. Квантовая электроника. Киев, "Наукова думка" 1976, вып. II, 3.
6. Борш А.А. и др. ЭТФ, 1976, т.70, 1805.

NONLINEAR EFFECTS AT INTERACTION BETWEEN PICOSECOND LASER
PULSES AND A_2B_6 CRYSTALS

V.P.Gribkovskii, V.A.Zyul'kov, L.N.Tvoronovich

Institute of Physics, BSSR Academy of Sciences, Minsk, 220602
USSR

In non-centrosymmetrical crystals second harmonic generation (SHG) may be observed even in the absence of phase synchronism directions defined by the law of conservation of pulse during nonlinear transformation ($\vec{K}_{2\omega} = 2\vec{K}_{\omega}$). Radiation at twice the laser frequency is generated in near-surface layers of wavelength thickness and the bulk of the crystal does not significantly contribute to the signal [1,2]. Because of the low transformation efficiency, SHG in cubic semiconductors is not significant. However, its investigation is of some interest in view of studying physical properties of crystals, since SHG may occur simultaneously with such phenomena as two-photon absorption, Raman scattering. The second harmonic may serve as a test wave for probing these effects.

The authors of the present paper have observed for the first time multicomponent scattering at twice the laser frequency at excitation of ZnSe monocrystals by a single picosecond pulse of a soda-lime Nd-laser ($\lambda = 1.06 \mu\text{m}$).

At a pump intensity $I_{\omega_0} \sim 8 \text{ GW/cm}^2$ the emission spectrum obtained by superimposing thirty laser shots consists of a line at the frequency corresponding to $2\omega_1$ and two shifted bands: Stokes and anti-Stokes bands, the latter much more intense than the Stokes component (Fig.1(1)). With increasing pump power the number of shifted bands increases (Fig.1). The spectrum stretches out toward both lower and higher frequencies. The inten-

sities of the Stokes and anti-Stokes components become more nearly equal, the anti-Stokes components are more intense in the odd-numbered bands, while the Stokes components are more intense in the even-numbered bands. The spectral interval between the bands maxima is $\sim 60 \text{ cm}^{-1}$. The band intensity nonmonotonically decreases with increasing band index: $I_a(7) > I_a(6)$, $I_a(5) > I_a(4)$, $I_c(2) > I_c(1)$, and so on (Fig.1(3,4)). The shape of the spectrum depends on the angle of the beam incidence on the crystal, the recording geometry remaining unchanged. Fig.2 shows spectra at an angle of $\sim 10^\circ$ (1) and normal incidence (2). Along with the discrete lines, there is a broad structureless band with a maximum at $\omega_{\text{max}} \sim 2\omega_1$ (Fig.2(3)). It is not superimposed on the structural spectrum, but is spatially separated from it at the slit level. The scattered light frequency depends on the angle of scattering: the centre line of the structural spectrum makes an angle of $3-4^\circ$ with the centre line of the structureless spectrum which is parallel to the spectrum of iron used for calibration. At $I = 28 I_{\omega_0}$ up to nine Stokes and seven anti-Stokes components are recorded. At a pump intensity $\sim 8 \text{ GW/cm}^2$ the farfield pattern at $\sim 10 \text{ cm}$ from the sample is composed of a pattern in the direction of the exciting light and a background much larger in size than the spot. At high powers a second spot appears $\sim 1 \text{ cm}$ from the first one (angular distance of $\sim 5^\circ$).

The appearance of multicomponent radiation in a semiconductor in the region of doubled frequency at intense pump by single picosecond pulses may be explained as follows. Under the action of external laser radiation with frequency ω_1 in the near-surface layer of a ZnSe monocrystal a second harmonic

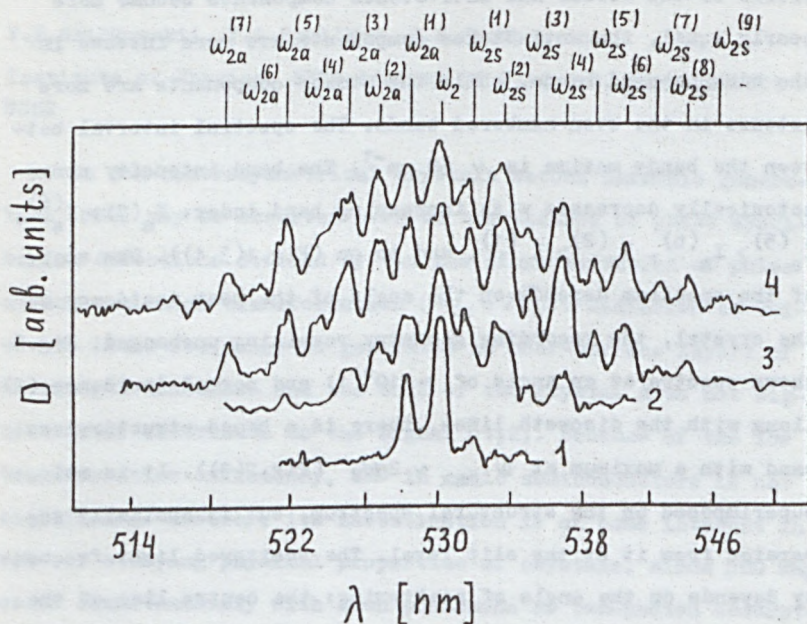


Fig.1. Photomicrographs of the nonlinear scattering spectra in ZnSe. $I_w = 8(1), 45(2), 90(3), 220(4) \text{ GW/cm}^2$.

$\omega_2 = 2\omega_1$ is generated. Then a four-photon process takes place. The crystal goes to the excited state at the virtual level with energy $\hbar(\omega_2 + \omega_1)$. When it returns to the original state light quanta are emitted with frequencies $\omega_{1s}^{(q)} = \omega_1 - q\Delta\omega$, $\omega_{1a}^{(q)} = \omega_1 + q\Delta\omega$, $\omega_{2s}^{(q)} = \omega_2 - q\Delta\omega$, $\omega_{2a}^{(q)} = \omega_2 + q\Delta\omega$, where $q = 0, 1, 2, 3$ is the index of Stokes (S) and anti-Stokes (a) scattering components of frequencies ω_1 and ω_2 , $\Delta\omega$ is the interval between the components. It is known from the theory of four-photon processes [3] that the intensity of anti-Stokes components may be higher than that of the Stokes components. This agrees with the results of our experiments.

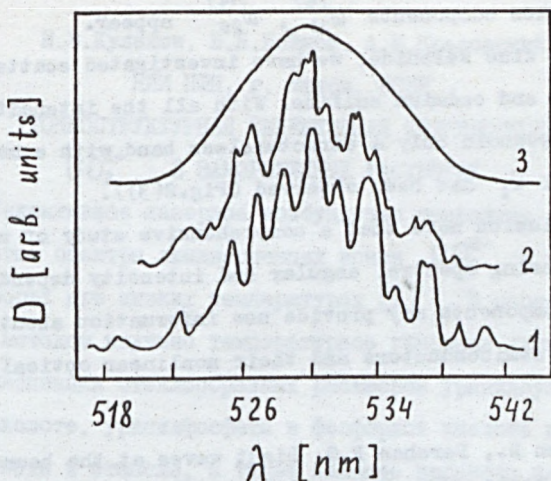


Fig.2. Nonlinear scattering spectra at an angle of incidence on to the sample $\sim 10^\circ$ (1), 0° (2).

With integrated frequency $\omega_1 + \omega_2$ division into scattering components the laws of conservation of energy and pulse are satisfied:

$$\begin{aligned} \omega_1 + \omega_2 &= \omega_{1a(s)}^{(q)} + \omega_{2s(a)}^{(q)} \\ \vec{k}_1 + \vec{k}_2 &= \vec{k}_{1a(s)}^{(q)} + \vec{k}_{2s(a)}^{(q)} \end{aligned}$$

If the sample is excited at an angle $\varphi = 10^\circ$ the frequency variations are multiple to $\sim 60 \text{ cm}^{-1}$. In the scattering spectrum, even finer structure may be detected which becomes pronounced at $\varphi = 0$.

In addition to the abovementioned four-photon processes, quantum transitions involving polaritons may occur in the crystal. In this case, external laser radiation generates a second harmonic and polaritons with frequency ω_p :

$$\omega_1 = q \omega_p + (\omega_1 - q \omega_p)$$

As a result of second-harmonic scattering by polaritons Stokes and anti-Stokes components $\omega_{2S}^{(q)}$, $\omega_{2a}^{(q)}$ appear.

Besides zinc selenide, we have investigated scattering in zinc sulfide and cadmium sulfide. With all the intensities up to damage threshold only a structureless band with a maximum in the region of ω_2 has been observed (Fig.2(3)).

In conclusion note that a comprehensive study of multicomponent scattering spectra, angular and intensity dependences of individual components may provide new information about band structure of semiconductors and their nonlinear optical properties.

1. Bloembergen N., Pershan P.S. Light waves at the boundary of nonlinear media. Phys.Rev., 1962, v.128, N2, p.602-606.
2. Zernike F., Midwinter J. Applied Nonlinear Optics. A Wiley-Interscience Publication, N.Y.-Sydney-Toronto-London, 1973.
3. Strizhevskii V.L., Yashkir Yu.N. Raman Light Scattering by Coherent Polaritons. - Kvant.Elektr., 1975, v.2, N5, p.995-1006.

Н.В.Кулешов, В.Н.Бойков, А.Н.Красовский

НИИ ПФП, г. Минск, СССР

ТОНКОСТРУКТУРНАЯ СЕЛЕКТИВНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ИОНОВ

UO_2^{2+} В ЗАМОРОЖЕННЫХ РАСТВОРАХ

Селективное лазерное возбуждение позволяет получать линейчатые спектры люминесценции ионов UO_2^{2+} в замороженных растворах при низких температурах [1]. В настоящей работе этим методом изучено температурное уширение линий в спектрах люминесценции стеклообразных растворов уранилсульфата в серной кислоте, уранилфосфата в фосфорной кислоте и уранилнитрата в воде и этаноле, а также влияние процесса переноса энергии электронного возбуждения на формирование указанных спектров.

Возбуждение люминесценции осуществлялось излучением аргонового лазера и перестраиваемого в диапазоне 470-520 нм струйного лазера на красителе кумарин-102. Аппаратная функция спектрометра составляла $0,3 \text{ см}^{-1}$. Для записи линий люминесценции в резонансной области частот использовался фосфороскоп с временным разрешением $\sim 10^{-4} \text{ с}$.

Лазерное возбуждение при гелиевых температурах в области частот 0-0-перехода приводит к резкому сужению полос и появлению линейчатой структуры спектров люминесценции ионов UO_2^{2+} в исследованных растворах (рис. 1). По аналогии с кристаллами ураниловых соединений, наряду с резонансной линией наиболее интенсивными в спектре свечения являются линии переходов на подуровни валентных колебаний иона UO_2^{2+} . Колебания лигандов и связей уран-лиганд проявляются значительно слабее. Ширина линии электронно-колебательного перехода зависит от типа колебания, номера спектральной полосы, температуры и состава

раствора.

За величину полширины линии 0-0-перехода (δ) в соответствии с [2], принята $\Gamma/2$ измеренной полширины линии $\Delta\nu_c$, из которой исключено влияние аппаратной функции прибора. Зависимость δ от температуры в интервале 4-80 К при регистрации в резонансной области частот ($\nu_{0\delta} \approx \nu_{рез.}$) приведена на рис. 2. Кривые достаточно хорошо аппроксимируются степенной зависимостью $\delta \sim T^{2.2 \pm 0.2}$ для всех исследованных образцов.

Известно, что для ионов РЗЭ в стеклах [3] и органических молекул в стеклообразных матрицах [4] зависимость однородной ширины линии от температуры описывается законами, близкими к T^2 , в отличие от кристаллов, в которых сужение линий с понижением температуры (при $T < 100$ К) происходит гораздо быстрее. В работе [5] предлагается объяснение температурного уширения в стеклах с использованием гипотезы о двухуровневых системах [6]. Объяснение возможно также в рамках обычного рамановского двухфононного механизма уширения линий, если учесть взаимодействие примесного центра

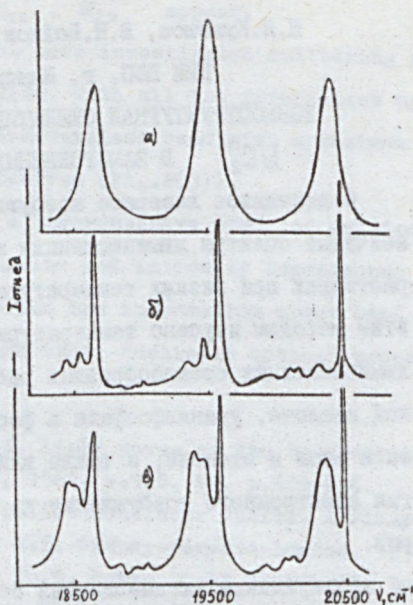


Рис. 1. Спектр люминесценции UO_2^{2+} в серной кислоте ($T = 4,2$ К): а) УФ-возбуждение; б) $\lambda_{\delta} = 488$ нм, $C = 0,01$ М; в) $\lambda_{\delta} = 488$ нм, $C = 0,2$ М.

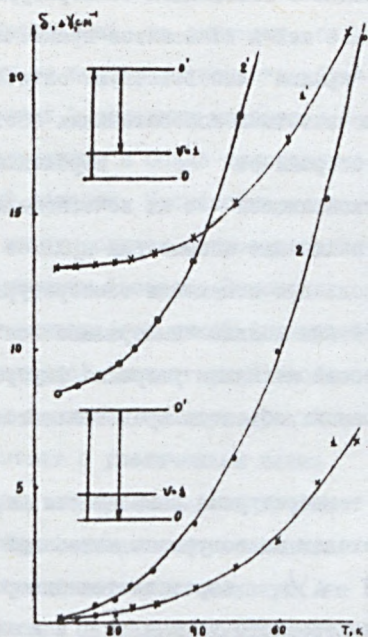


Рис. 2. Зависимость от температуры $\bar{\nu}$ (1 и 2) и $\Delta\nu_{\perp}$ (1' и 2') в серной кислоте (1 и 1') и в спирте (2 и 2').

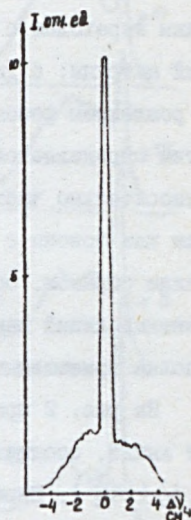


Рис. 3. Флуоресцентная линия 0-0-перехода UO_2^{2+} в серной кислоте.

с локализованными низкочастотными модами [7]. Вопрос о существовании таких колебательных состояний в стеклах не вполне ясен.

В настоящей работе для всех исследованных объектов обнаружено, что при $T < 10$ K в спектрах селективно возбуждаемой люминесценции рядом с линией 0-0-перехода как с длинноволновой, так и с коротковолновой сторон отчетливо проявляются "крылья" протяженностью 3-4 см^{-1} (рис. 3). Их форма сходна

для различных частот 0-0-перехода. С повышением температуры бесфононной линии они сливаются с ней и становятся практически неотделимыми. По-видимому, "крылья" соответствуют оптическим переходам с участием низкочастотных колебательных состояний матрицы: с длинноволновой стороны от ν_0 - переходам с рождением фононов, а с коротковолновой - с их исчезновением. Этим определяется, вероятно, увеличение асимметрии крыльев относительно частоты 0-0-перехода при понижении температуры, так как фононы с большими частотами должны "вымораживаться". Таким образом, обычный рамановский механизм уширения флуоресцентных линий данных стеклообразных объектов представляется вполне приемлемым.

На рис. 2 приведены также температурные зависимости ширины линий, соответствующих переходам на подуровни колебаний $\nu_1(\nu_0^{2+})$. Ширина этих линий $\Delta\nu_1$ определяется однородными ширинами возбужденного электронного уровня δ и колебательного подуровня в основном электронном состоянии δ' , а также неоднородным разбросом колебательных частот Δ . При 4,2 К контуры линий описываются кривой Фойгта. Вклад гауссовой и лоренцевой компонент составляет соответственно 12,5 и 3 см⁻¹ для UO_2^{2+} в сернокислом растворе, 8 и 2,5 см⁻¹ - в спиртовом. Гауссова составляющая контура, по-видимому, характеризует неоднородное уширение линии [I], т.е. селекция ионов UO_2^{2+} по частоте чисто электронного перехода ν_0 не устраняет значительного разброса их колебательных частот. Повышение температуры приводит к возрастанию однородной составляющей контура, и он все более приближается к лоренцевому. Гауссова компонента с температурой меняется незначительно.

Увеличение концентрации ионов UO_2^{2+} в растворе приводит

к появлению дополнительной серии широких полос в спектре селективно возбуждаемой люминесценции (рис. 1в). Эта серия обусловлена, по-видимому, безызлучательным переносом энергии от непосредственно возбужденных к соседним молекулам, излучающим в более длинноволновой области. Процесс переноса в данном случае сопровождается рождением фононов. Отношение интенсивностей узкой (донорной) и широкой (акцепторной) полос при гелиевых температурах возрастает с увеличением длины волны возбуждающего излучения ввиду падения относительного числа акцепторных молекул, на которые безызлучательный перенос возможен без термической активации.

Явление переноса отражается также в кинетике свечения образцов. Если в достаточно разбавленных растворах закон затухания люминесценции близок к экспоненциальному, то с повышением концентрации ионов наблюдаются заметные отклонения от экспоненциальности высвечивания селективно возбуждаемых центров. В мгновенных спектрах, снятых в порядке увеличения временной задержки относительно возбуждающего импульса, четко прослеживается перераспределение

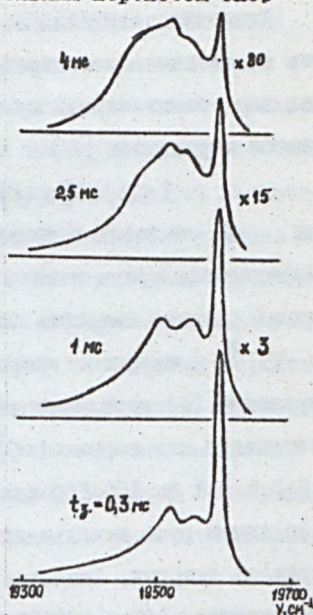


Рис. 4. Спектры люминесценции ($\nu_2 = 20492,4 \text{ см}^{-1}$) ионов UO_2^{2+} в серной кислоте для различных t_d .

интенсивности свечения в пользу акцепторной полосы, причем ее максимум постепенно смещается в низкочастотную область (рис. 4).

Кинетика затухания возбужденных донорных центров в теории статистического переноса энергии в неупорядоченных средах для общего случая мультипольного взаимодействия описывается выражением [8]:

$$I_{\Delta}(t) = I_{\Delta}(0) \exp(-t/\tau - \gamma t^{3/2}) \quad (I),$$

где S - порядок мультипольности взаимодействия, τ - радиационное время жизни, γ - макропараметр, характеризующий среднюю скорость (или среднее характерное время $\tau_{\tau} = \gamma^{-2/3}$) переноса энергии от донорных ионов к акцепторным. Выражение (I) удовлетворительно описывает экспериментальные результаты для ионов UO_2^{2+} в сернокислом растворе при $S = 6,5 \pm 0,5$ ($t \geq 100-150$ мкс), что позволяет предполагать определяющую роль диполь-дипольного взаимодействия в процессе переноса энергии. Значение макропараметра γ для частоты возбуждения $\nu_b = 20492,4 \text{ см}^{-1}$ оказалось равным $37,5 \text{ с}^{-1/2}$ ($T = 4,2 \text{ К}$), что соответствует характерному времени переноса $\tau_{\tau} = 710 \text{ мкс}$ ($n_A = 1,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ - концентрация акцепторных молекул).

1. В.Н.Бойков, Н.В.Кулешов, А.Н.Красовский - Докл. АН СССР, 1983, т.273, №1, с.94.
2. T. Kushida, E. Takushi: Phys. Rev B 12, 1975, p. 824.
3. Y. Negarty, W. M. Yen: Phys. Rev. Lett., v. 43, 1979, p. 1126.
4. А.А.Гороховский, Л.А.Ребане - ФТТ, 1977, т.19, №11, с.3417.
5. S. K. Lyo, R. Orbach: Phys. Rev B 22, 1980, p. 4223.
6. P.W. Anderson, B.I. Halperin, C.M. Varma: Phil Mag, v.25, 1972.
7. И.С.Осадько - Письма в ЖЭТФ, 1981, т.33, №12, с.640.
8. Л.Д.Зусман, А.И.Бурштейн - ЖПС, 1971, т.15, с.124.

В.Н.Бойков, В.И.Покаташкин, А.Н.Красовский, Н.В.Кулешов
 Институт прикладных физических проблем, Минск, СССР
 МЕТОД СЕЛЕКТИВНОГО ОПТИЧЕСКОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
 ПРИМЕНИТЕЛЬНО К КРИСТАЛЛАМ УРАНИЛОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Известно, что в ураниловых кристаллах при комнатной и азотной температурах вероятность безызлучательного переноса электронной энергии от возбужденной молекулы кристаллоосновы к невозбужденной значительно превышает вероятность высвечивания. Подобное соотношение вероятностей было обнаружено также для гелиевых температур при изучении процессов передачи энергии между основными и дефектными (примесными) молекулами в кристаллах с разностью энергий чисто электронных переходов $\Delta \nu_0$ от нескольких сотен до десятков обратных сантиметров [1-6]. В связи с этим следовало ожидать, что выявление спектра селективно возбуждаемых центров из числа молекул неоднородного ансамбля кристаллоосновы в стационарном режиме облучения будет затруднено.

Однако, как показал эксперимент, лишь для соединения наиболее простого брутто-состава $Cs_2UO_2Cl_4$ возбуждение на различных частотах ν_B , отстоящих от максимума ν_0 на величину до $\pm 7 \text{ см}^{-1}$, не привело к заметным изменениям спектра люминесценции (полуширина возбуждающей лазерной линии составляла $0,4 \text{ см}^{-1}$, $T = 8 \text{ К}$). В аналогичных опытах с кристаллами остальных исследованных веществ $Rb_3UO_2F_5$, $Nx[UO_2(CH_3COO)_3]$, $RbUO_2(NO_3)_3$, $CsUO_2(NO_3)_3$, $UO_2Cl_4(P_4H_6)$ отчетливо проявилось снятие неоднородного уширения флуоресцентных линий. Относительные интенсивности, соотношение полуширин и расположение в спектре линий вибронных переходов $\nu_0 - n\nu_1$ и $\nu_0 - (n+1)\nu_1 - \nu_3$ ($n = 1-4$ - колебательное квантовое число иона UO_2^{2+}) мо-

лекул с различными частотами $\nu_0 = \nu_g$ напоминают соответствующие спектральные характеристики неселективно возбуждаемой люминесценции. Еще более близка к обычному спектру люминесценции другая регистрируемая серия линий. Интенсивность ее максимальна для наиболее высокочастотного возбуждения и при последовательном уменьшении ν_g быстро падает, вплоть до частоты $\nu_g = \nu_0$, затем несколько возрастает. Эта спектральная компонента, по-видимому, принадлежит молекулам, получившим электронную энергию возбуждения при ее нерезонансной передаче (частоты ν_0 донора и акцептора различны) и молекулам, поглотившим кванты света при условии возбуждения низкочастотных фоновых колебаний: $\nu_g = \nu_0 + \nu_\phi^*$ ($\nu_g > \nu_0$), либо $\nu_g = \nu_0 - \nu_\phi$ ($\nu_g < \nu_0$, здесь ν_ϕ и ν_ϕ^* - частоты фононов для основного и возбужденного электронных состояний).

Обнаруженный эффект квалифицируется нами как следствие существенного замедления скорости переноса энергии при малой (порядка $0,5-5 \text{ см}^{-1}$) разности частот $\Delta \nu_0$ донора и акцептора.

Рассмотрим более подробно зарегистрированные изменения спектров люминесценции на примере комплекса тетрахлорида уранила с пиридином. Согласно [7] в элементарную ячейку кристалла этого соединения входят молекулы с цис- и транс-координацией двух органических катионов PyH^+ к анионному комплексу $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ ($\Delta \nu_0 \approx 250 \text{ см}^{-1}$). Линии в спектре люминесценции этого вещества ($T = 77 \text{ K}$) образуют дублеты с постоянным частотным интервалом $\Delta \nu \approx 14 \text{ см}^{-1}$ для цис- и 17 см^{-1} для транс-комплексов, что связано с проявлением в излучении для каждого из них одновременно двух возбужденных электронных состояний.

При 6 K и УФ-возбуждении вклад транс-комплексов в интеграль-

ное свечение составляет около 10^{-3} - 10^{-4} , а относительная интенсивность высокоэнергетических компонентов дублетного расщепления цис-молекул $\sim 10^{-2}$. На рис. 1 приведены участки спектра поглощения монокристалла $UO_2Cl_4(PyH)_2$ (6 К) для переходов в областях частот ν_0 и $\nu_0 + \nu_1^*(UO_2^{2+})$ цис-комплексов (I и II) и для переходов с частотой ν_0 транс-комплексов (III). В этих диапазонах частот осуществлялось возбуждение (ν_g отмечены стрелками и цифрами).

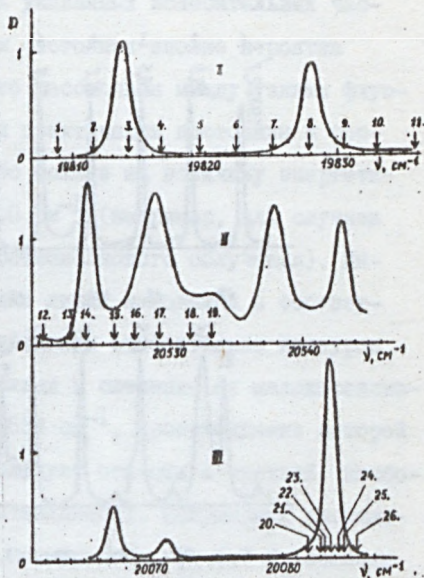


Рис. 1

На рис. 2 проиллюстрированы соответственно зарегистрированные участки спектров свечения в резонансной области частот. Фрагменты спектров I-5 (приведены лишь антистоксовы области) и I2-I9 записаны при 8,5 К, 6-II (стоксовы области) и 20-26 - при 5,7 К. Закономерности изменения не отображенных при этом каждой из флуоресцентных линий ν_1 и $\nu_3(UO_2^{2+})$ аналогичны.

Видно, что сканированию лазерной линии возбуждения в диапазоне I отвечает монотонный равновеликий сдвиг близкой к ней по ширине линии люминесценции. Постоянная разность частот составляет $14,3 \pm 0,3 \text{ см}^{-1}$. Для частот регистрации $\nu_{\text{люм}} < \nu_g$ (5,7 К) лишь на удалении $\geq 3 \text{ см}^{-1}$ от максимума поглощения $19813,8 \text{ см}^{-1}$ указанная флуоресцентная линия становится заметно

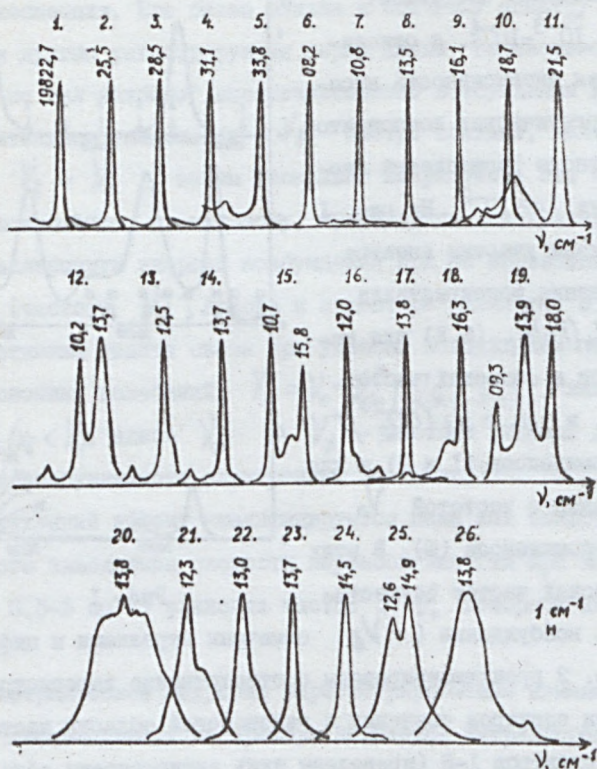


Рис. 2

шире лазерной. В этом для неоднородной совокупности цис-молекул в кристалле, по-видимому, находит отражение пропорциональная связь между энергиями ν_0^1 и ν_0^2 чисто электронных переходов в два нижние возбужденные электронные состояния.

Структура спектров люминесценции, возбуждаемой в диапазоне частот Π , по-видимому, обусловлена проявлением в поглощении со сравнимой интенсивностью для каждого из возбужденных электронных состояний наряду с переходами $\nu_0 + \nu_1^*(\nu_0 2^+)$ каких-либо других электронно-колебательных переходов, напри-

мер, $\nu - \nu_3^*(\nu_0^{2+})$ (близость указанных колебательных частот в возбужденном электронном состоянии вполне вероятна [8]). Из рисунков видно, что расстояния между узкими флуоресцентными и лазерной линиями практически постоянны и составляют $710,1$ и $715,2$ см^{-1} либо больше на величину энергетического зазора $\nu_0^2 - \nu_0^1 \approx 14,0$ см^{-1} (например, для случаев возбуждения 18, 19 и более коротковолнового облучения). Интенсивности узких флуоресцентных линий находятся в соответствии с положением возбуждающей линии относительно контуров упомянутых линий поглощения (вклад в свечение от малоинтенсивной абсорбционной линии при 20533 см^{-1} , происхождение которой не вполне ясно, по-видимому, следует отнести к третьей, наиболее широкой люминесцентной составляющей). Полуширины рассматриваемых флуоресцентных линий, измеренные при $5,7$ К, совпали с полушириной записанной при тех же установках лазерной линии ($0,55 \pm 0,05$ см^{-1}). Это приводит к заключению, что однородные ширины линий переходов на подуровни ν_1^* и ν_3^* (сюда же относится и возможный статистический неоднородный разброс данных колебательных частот для молекул с одинаковыми ν_0 [9]) составляют $< 0,2$ см^{-1} , поэтому различие в ширине соответствующих линий поглощения логично объяснить спецификой соотношения вероятностей переходов в неоднородном ансамбле цис-молекул: по мере увеличения отлчия ν_0 центра от частоты в максимуме поглощения относительная вероятность перехода в электронно-колебательное состояние большей энергии возрастает.

Для частот возбуждения 20-26 поглощение света в образце осуществлялось, по-видимому, практически только транс-комплексами, которые выступали затем в качестве доноров электронной энергии. В данном случае четко прослеживалась корреляция меж-

ду частотами ν_0 расположенных по соседству в кристалле центров свечения двух типов. Она выражалась в том (рис. 1 и 2), что заданному отличию частоты ν_0 донора от частоты в максимуме нулевой линии поглощения с большей степенью вероятности соответствует такая же по величине разница (с тем же или противоположным знаком) в частоте ν_0 акцептора.

Из изложенных результатов видно, что метод селективного оптического возбуждения применительно к центрам кристаллоосновы уранилового соединения характеризуется одновременно совокупностью позитивных возможностей: 1) выявления слабых и перекрывающихся линий в спектрах люминесценции и поглощения, 2) определения однородных ширин линий и неоднородных разбросов энергетических уровней в основном и возбужденном электронных состояниях, 3) исследования процессов миграции энергии возбуждения по кристаллу и получения корреляций между спектрально-люминесцентными характеристиками донорных и акцепторных центров и пр.

1. Krol D.M. - *Chem. Phys. Lett.*, 1980, vol. 74, №3, p. 515-518.
2. Krol D.M., Roos A. - *Phys. Review B*, 1981, vol. 23, №5, p. 2135-2143.
3. Denning R.G. et al. - *Mol. Phys.*, 1981, vol. 44, №1, p. 209-224.
4. Denning R.G. et al. - *Mol. Phys.*, 1982, vol. 47, №2, p. 443-456.
5. Denning R.G. et al. - *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1982, №9, p. 1691-1697.
6. Красовский А.Н., Бойков В.Н., Умрейко Д.С. - *ЖПС*, 1984, т. 40, №3, с. 441-446.
7. Красовский А.Н., Бойков В.Н., Турышев Л.Н. - *Докл. АН БССР*, 1983, т. 27, №4, с. 317-320.
8. West W.P. et al. - *J. Chem. Phys.*, 1983, vol. 78, №6, p. 3338-3339.
9. Бойков В.Н., Кулешов Н.В., Красовский А.Н. - *Докл. АН СССР*, 1983, т. 273, №1, с. 94-96.

LASER ASSISTED ETCHING EXAMINATION ON
(010) ORIENTED V_2O_5 SINGLE CRYSTAL
PLATES

NANAI L., BALI K., HEVESI I. and VAJTAI R.

Department of Experimental Physics,
József Attila University
H-6720 SZEGED, Dóm tér 9.

It has recently been shown that lasers may be used to produce localized deposition of metals of microscopic dimension and to localize and control gas-phase and liquid-phase photochemical etching on different - firstly semiconducting - materials [1-3]. Such a process may have applications on device fabrication for microelektronics and integrated optics. The main advantages of using lasers include small focal diameters, high fluences, and exposure times which can be varied in wide range of magnitude.

In the present experiments the 10.6 μ m output of a cw-CO₂ laser was used for the enhancement of etching process of V_2O_5 single crystals. The targets - (010) oriented V_2O_5 single crystals - were prepared in our institute by following method: the melt of V_2O_5 powder was heated to 800°C, held at this temperature for some hours, then cooled down below its melting point and at the same time a crystal seed was placed on the melt surface in order to obtain oriented growth. The experimental set-up used in our experiments is presented in Fig.1.

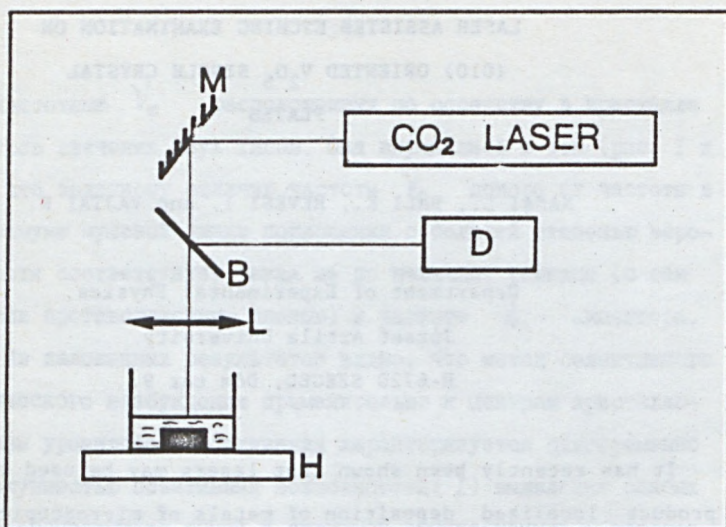


Fig.1. Experimental set-up

The light of cw-CO₂ laser was focused by ZnSe lens (L) onto the surface of V₂O₅ single crystals. The crystal was put in a glass pot and covered with a layer of different etchants. Using a special table (S) we had a possibility to move the targets in x,y,z directions related to the laser light. The power of laser was controlled using a beamsplitter (B) and power meter (D). After irradiating the samples with CO₂ laser light we examined them with optical microscope.

Results

Etching investigation of V₂O₅ single crystals have been made earlier without laser light[4]. According to our earlier investigations 5n H₂SO₄ proved to be a well reproducible and suitable agent for the etching with etching time of 2 to 8 min at boiling-point temperature. The etching rate was 8µm/min.

The forme of etch pits in the case of H_2SO_4 was hexagonal one, and in the case of HCl , HNO_3 was tetragonal one. Etching figure formed by 5n HCl etchant is presented in Fig.2.



Fig.2. Etching figures on V_2O_5 formed by 5n HCl etchant (x60)

These etchants were very suitable agents for the detection of dislocations.

The aim of this work was to examine the influence of laser light for etching process of V_2O_5 in the case of different liquid etchants.

It is well known fact that light can be used to induce a reaction between two phases that do not react with each other in the dark, and to increase the rate of reaction between two phases when dark etching is appreciable[5]. This is done by choosing a laser light which is absorbed by etchant or the solid, or both.

In our cases we have examined a plenty of etchant absorbing the light of CO_2 laser e.g. aqueous solutions of sulphates, chlorides and carbonates of alkaline-and alkaline earth metals.

Using aqueous solutions of carbonates we have observed a good etching fluence. It is well known that solutions of K_2CO_3 are relatively good dark etchants for V_2O_5 , but the etching time is in order of ten minutes. This etching process could be

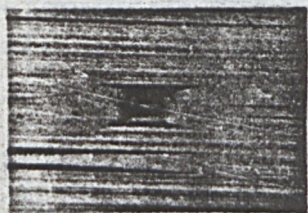


Fig.3. Etching picture formed by 0.01M K_2CO_3 solution with laser light, $\tau_{exp}=10s$ (x60)

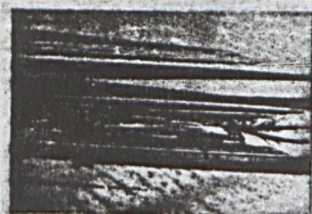


Fig.4. Etching picture formed by 0.1M K_2CO_3 solution with laser light, $\tau_{exp}=10s$ (x60)

accelerate using laser light of low power (4-10W). In the Fig.3. and 4. are presented the results of etching of V_2O_5 with laser light in presence of 0.01M K_2CO_3 ($\tau_{exp}=10s$) and 0.1M K_2CO_3 ($\tau_{exp}=10s$) respectively.

Among from provided solutions the better has been proved the carbonates of sodium. Using 0.1M Na_2CO_3 solutions at 15 s exposure time (8W) we have observed a good etching effect on V_2O_5 . A typical picture of etched area is shown on Fig.5.

Increasing the exposure time, the sizes of etched area grow linearly as it can be seen in Fig.6. ($\tau_{exp}=40s$)

It has to be noted that in the case of carbonates the thickness of the solution layer influences only weakly on the etching effect in opposition to the case of other solution.

If the targets were covered by a layer of organic solutions chemical reactions could be observed without etching process.

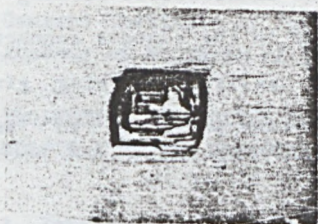


Fig.5. Etching picture formed by 0.1M Na_2CO_3 solution with laser light, $\tau_{\text{exp}}=15\text{s}$ (x60)



Fig.6. Etching picture formed by 0.1M Na_2CO_3 solution with laser light, $\tau_{\text{exp}}=40\text{s}$ (x60)

Conclusion

According to our experiments in the laser assisted chemical etching of (010) oriented V_2O_5 crystal plates well-reproducible results were achieved by solutions of carbonates and chlorides of alkaline and alkaline earth metals. It was not observed path of etching at using of organic solutions but some chemical reactions producing VOCl_3 and amorphous V_2O_5 could be observed. At laser assisted chemical etching a rate of reaction increases 10-100 times as compared to dark etching with the same etchants. In each case the laser light served as a tool for fast achieving of a quite elevated local temperatures by this means made a rapid etching chemistry.

It should be noted that utilisation of classical etching solutions induces - firstly - process in the centers connected with dislocations. The laser light assisted etching gives results at any places of crystal surface subjected to laser light illumination.

References

- (1) Y.Rytz-Froidevaux, R.P.Salathe, H.H.Gilgen, Appl.Phys. A37, 121-138 (1985)
- (2) R.I.von Gutfeld, R.E.Acosta, L.T.Romankiw, IBM Journal of Research and Development 26,2 136-144 (1982)
- (3) D.I.Erlich, R.M.Osgood Ir, T.F.Deutsch, Appl.Phys.Lett. 36(8), 698-700 (1980)
- (4) K.Bali,L.Michailovits,I.Hevesi, Acta Phys.et Chem.23(2-3) 279-286 (1977)
- (5) F.A.Houll, SPIE Proceedings,vol.459.Laser Assisted Deposition, Etching and Doping pp.110-114 (1984)

R.Grunwald, R.König, J.H.Hertz
Central Institute of Optics and Spectroscopy
Academy of Sciences of the G.D.R.

PRODUCTION OF EXCITED MOLYBDENUM ATOMS BY EXCIMER LASER
MULTIPLE PHOTON DISSOCIATION OF $\text{Mo}(\text{CO})_6$

1. Introduction

The interaction of UV laser radiation with polyatomic molecules can lead to the production of neutral and/or ionic fragments (radicals, atoms) in electronically excited states via multiple photon dissociation (MPD)/ionization(MPI)/1,2/. At power densities in the range of $10^6 \dots 10^{10} \text{W/cm}^2$ efficient up-pumping requires resonant intermediate levels. A rough classification of the mechanisms distinguishes between the following pathways /2/:

- a) ionization \rightarrow fragmentation
($\text{"ion ladder mechanism"}$)
- b) fragmentation \rightarrow ionization
- c) both fragmentation and ionization

and points out the character of intermediate states (Rydberg, valence shell) as the main criterion for different photochemical behavior. Recent discussions suggest

- that the role of neutral decomposition pathways widely has been underestimated /1,3/
- the existence of "windows" of laser intensity and wavelength for non-ionic photodecays /4/

Photochemistry of transition metal hexacarbonyls of the type $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}, \text{Mo}$) is of increasing interest for practical applications (photocatalytic reactions /5/, non-thermal laser CVD /6,7,8/, frequency up-conversion /9/), but only a few works are dealing with the neutral product formation /1,2,10, 11,12/ and the informations given on the mechanism of excimer laser induced dissociation (especially of $\text{Mo}(\text{CO})_6$) are unsatisfactorily /6/. The authors reported on the spectroscopic

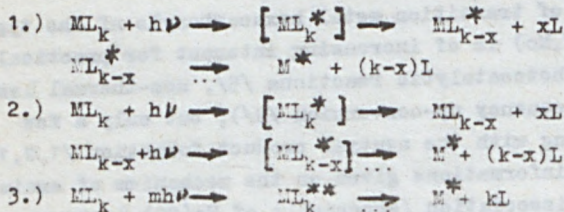
detection of neutral, electronically excited molybdenum atoms in short-lived non-equilibrium state populations pumped by XeCl-laser photolysis of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ($\lambda = 308 \text{ nm}$) /13/.

Improved measurements and a refined interpretation of Mo I emission are presented here.

2. Excimer laser excitation of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ at 308 nm

Transition metal hexacarbonyls show octahedral structure (O_h symmetry)/14,15/: 6 CO-groups are placed at the corners of a double-pyramid around a central, heavy metal atom. Successive loss of ligands is commonly accepted to be the predominant photoreaction and produces highly unsaturated metal atoms /5/. The absorption of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ begins at $29\,000 \text{ cm}^{-1}$ (ligand field transitions), reaches its maximum at $42\,800 \text{ cm}^{-1}$ (charge transfer bands) /14,15/ and is of diffuse nature /10/. Ionization to $\text{Mo}(\text{CO})_6^+$ can be obtained above 8.5 eV. The cleavage of the bare metal atom requires 12.52 eV (≥ 4 laser photons) and the production of Mo^+ 19.61 eV (≥ 5 laser photons). The break-off of a single metal-ligand bonding one has to expect already for a one-photon-absorption.

DUNCAN et al. /10/ investigated the MPI of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ between 280 and 310 nm at intensities $< 0.75 \cdot 10^7 \text{ W/cm}^2$. M^+ has been found to be the main product, and they concluded that the photo-dissociation determines all stages of the process but the last step. GEDANKEN et al. /2/ mentioned the detection of atomic molybdenum (a^7S_3 , a^5S_2) after the 1+1 and 2+1 photon excitation of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (wavelengths not clearly specified). KARNY et al. proposed three possible channels for the neutral multiple photon dissociation of metal carbonyl compounds: (*L*=ligands)



(within rectangular brackets: short-lived intermediates)

Process 2 is suggested to be the general mechanism of fragmentation. From the comparison of photon energy with the appearance potentials of products we have to expect molybdenum atoms with electronic energies up to 3.58 eV (over-excitation at 4-photon-absorption).

3. Experimental arrangement

Using a simple set-up (Fig.1) consisting of a XeCl-laser (20...40 mJ, 7.5 ns, 1 Hz), a gas cell (20 Pa of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ at room temperature) and optical/electrical detection systems (spectrograph, monochromator + multiplier + boxcar averager) we investigated the fluorescence of products perpendicular to the beam axis (side-on measurement). At power densities of $10^7 \dots 10^9 \text{ W/cm}^2$ (focal lengths of 3...20 cm) we observed a strong, blue-green emission, obviously caused by electronic transitions of excited molybdenum atoms. The time-resolved detection of a small-signal gain /13/ indicated the non-statistical character of the dissociation, but a sure identification of the involved atomic levels has been complicated by the multitude and density of lines. Improved spectra were taken up by a 3-prism-spectrograph (Carl Zeiss Jena) integrating 20 000 pulses (5 μm slit). To prevent a decrease of window transmission by unwanted deposition of Mo films, we worked at reduced laser power (compensated by a short-focusing lens positioned nearby the entrance window), and the cell has been moved perpendicular to the laser beam direction.

4. Results and discussion

Fig.2 shows a part of the monitored spectrum at 10^9 W/cm^2 in the region of the strongest lines (above) in comparison to a reference spectrum (below) in comparison to a reference spectrum (below) of a plasma cloud produced by irradiating a Mo-surface by the same laser.

The most intense fluorescence originates in the state z^5P^0 ($J = 1, 2, 3$).

The corresponding term energies (above the Mo ground state) are situated surprisingly close to the proposed overexcitation energy ($J = 1: 3.56 \text{ eV}$, $J = 2: 3.58 \text{ eV}$, $J = 3: 3.59 \text{ eV}$). The most frequent states (Z =number of lines) represented by the observed transitions $T_2 \rightarrow T_1$ belong to the z^5P^0 state too:

T_2	$Z(T_2)$	T_1	$Z(T_1)$
z^5P^0	8	a^5D	5
e^5D	2	a^3G	4
e^7D	2	a^5G	3
w^5F^0	2	a^5S	3
y^3F^0	2	a^5F	2
z^3T^0	2	a^3H	2
z^5G^0	2	b^3G	2
		z^5P^0	2

A minority of higher excited molybdenum states (up to $50\,000 \text{ cm}^{-1}$) also takes part in the emission.

Both the spectral distribution and the measured intensity dependence (exponents $> 3/16$) verify the assumption of a primary 4-photon-excitation, probably followed by a secondary absorption by ground state and/or excited state molybdenum atoms (Fig.3).

One has to conclude that the production of neutral species is typically for the dissociation of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ by XeCl-laser at power densities between 10^7 and 10^9 W/cm^2 and replaces or dominates the ionic pathways observed by DUNCAN et al. at shorter wavelengths and lower intensities /10/.

References:

- /1/ D.A.Gobeli et al.: Chem.Rev. 85 (1985), 529-554
- /2/ A.Gedanken et al.: J.Phys.Chem. 82 (1982), 4096-4107
- /3/ M.Rossi et al.: Chem.Phys.Lett. 120 (1985), 118-123
- /4/ R.L.Whetten et al.: J.Phys.Chem. 87 (1983), 1484-1487
- /5/ G.L.Geoffroy, M.S.Wrighton: Organometallic photochemistry.- Academic Press, New York 1979
- /6/ R.Solanki et al.: Appl.Phys.Lett. 38 (1981), 572-574

- /7/ R.Solanki et al.: Appl.Phys.Lett. 41 (1982), 1048-1050
- /8/ S.E.Blum et al.: US Pat. 4451503 (29.5.1984)
- /9/ J.M.Hossenlopp et al.: Chem.Phys.Lett.116(1985),380-386
- /10/ M.A.Duncan et al.: Chem.Phys. 44 (1979), 415-419
- /11/ D.P.Gerrity et al.: Chem.Phys.Lett. 74 (1980), 1-5
- /12/ Z.Karny et al.: Chem.Phys.Lett. 59 (1978), 33-37
- /13/ R.Grunwald et al.: ILA Abstracts,Dresden 1985,pp.86,161
- /14/ H.B.Gray et al.: J.Am.Chem.Soc. 85 (1963), 2922-2927
- /15/ N.A.Beach et al.: J.Am.Chem.Soc. 90 (1968), 5713-5721
- /16/ R.Grunwald: Thesis, Humboldt University Berlin, in prep.

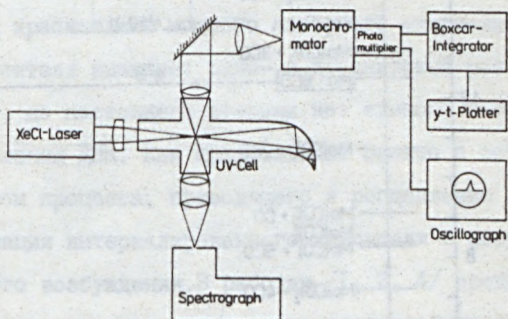


Fig.1: Experimental arrangement for detection of Mo atoms produced by the excimer-laser photolysis of $\text{Mo}(\text{CO})_6$

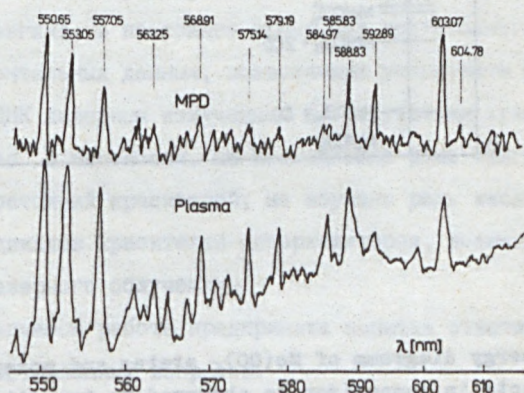


Fig.2: Emission spectra of fragments ("MPD") and a Mo reference light source ("Plasma")

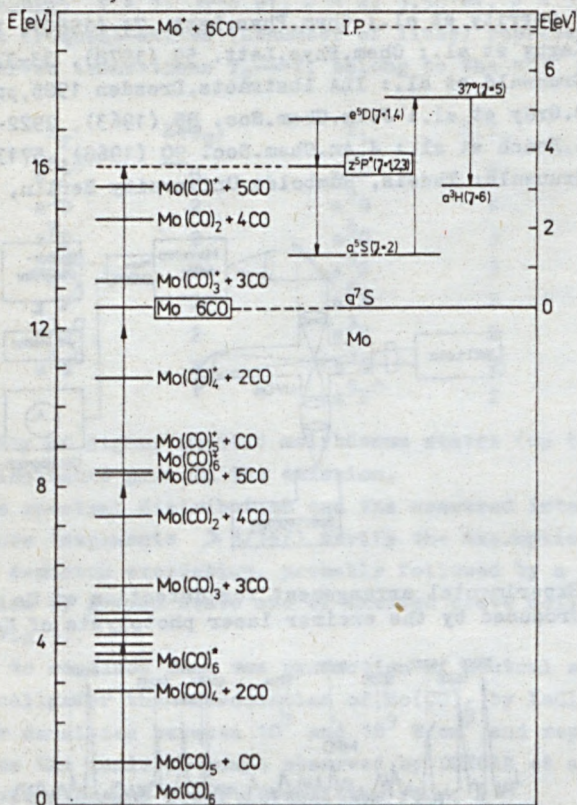


Fig.3: Energy diagramm of $Mo(CO)_6$ states and possible products in comparison to observed Mo transitions

РАСЩЕПЛЕНИЕ ДНК В ПРИСУТСТВИИ КРАСИТЕЛЕЙ-ИНТЕРКАЛЯТОРОВ
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Э.И.Будовский, С.А.Москаленко, Л.В.Рубин, В.А.Синяк,
Ю.Г.Шекун

(СССР)

Недавно было показано, что действие на комплексы ДНК с интеркалирующими красителями мощного лазерного излучения в полосе поглощения красителя вызывает одно- и двухнитевые разрывы ДНК /1, 2/. Однако, до настоящего времени нет единого мнения о механизме расщепления ДНК. Как предполагает Звелто с соотр. /3/, начальным этапом процесса, приводящего к расщеплению ДНК, является фотоионизация интеркалированного красителя в результате двухступенчатого возбуждения. В работах /1, 2, 4/ предполагается, что в результате диполь-дипольного взаимодействия начальным этапом процесса расщепления является квазирезонансный перенос энергии на ДНК с молекулы красителя, поглотившей два фотона.

На наш взгляд, в настоящее время нет достаточного количества экспериментальных данных, позволяющих установить механизм расщепления ДНК лазерным излучением в присутствии красителей - интеркаляторов. В частности, не исследована роль синглетных и триплетных состояний красителей, не изучена роль кислорода и свободных радикалов красителей-интеркаляторов, возникающих в результате лазерного облучения.

В предлагаемой работе предпринята попытка ответить на некоторые из поставленных вопросов.

РАСЩЕПЛЕНИЕ ДНК ПОД ДЕЙСТВИЕМ ДВУХ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНО ПОДАВАЕМЫХ ПИКОСЕКУНДНЫХ ИМПУЛЬСОВ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Для выяснения роли синглетных и триплетных уровней энергии красителей-интеркаляторов в процессе лазерного расщепления ДНК изучалась зависимость образования двухнитевых разрывов ДНК от времени задержки между двумя последовательно подаваемыми на растворы комплекса ДНК·АО (АО-акридин оранжевый) пикосекундными (30 пс) импульсами второй гармоники Nd: ИАГ лазера.

Комплексы ДНК·АО готовили добавлением АО к ДНК фага λ в 0,1 SSC. Концентрации АО и ДНК (в расчёте на нуклеотид) равнялись $1,3 \cdot 10^{-4}$ М и $9 \cdot 10^{-4}$ М, соответственно. Оптическая плотность раствора комплекса на длине волны $\lambda = 532$ нм, в кювете толщиной 1 см - 0,5 о.е. Связывание красителя с ДНК определяли по времени жизни первого синглетного состояния /5/. Соотношение ДНК: АО ≈ 1 .

Растворы комплексов ДНК·АО облучали при 20°C второй гармоникой лазера ППГС-1 на Nd: ИАГ на собранной нами экспериментальной установке, которая позволяет изменять время задержки между двумя последовательно подаваемыми пикосекундными импульсами от 0 до 10 нс. Длительность каждого импульса 30 пс. Плотность мощности 10 ГВт·см⁻². Объём облучаемого раствора 15 мкл. После облучения растворов комплексов ДНК·АО проводили электрофорез в однопроцентном агарозном геле.

Известно /5/, что время жизни первого возбуждённого синглетного состояния АО в комплексе с ДНК равно 5,2 нс. Предположим, что расщепление ДНК происходит в результате квазирезонансной передачи энергии с высоковозбуждённых состояний N_s красителя на ДНК /4/. Заселённость верхних возбуждённых синглетных состояний N максимальна при одновременной подаче двух лазерных им-

пульсов и падает с увеличением задержки между ними. При изменении времени задержки между импульсами от нуля до 5 нс число двухнитевых разрывов ДНК должно уменьшатся. В действительности наблюдается прямо противоположная картина - число двухнитевых разрывов растёт с увеличением времени задержки между импульсами от 0 до 10 нс.

Полученные результаты можно объяснить тем, что при воздействии пикосекундных импульсов лазерного излучения на комплексы ДНК·АО в процессе расщепления ДНК главную роль играют триплетные состояния красителя. При подаче первого импульса краситель переходит в первое возбуждённое синглетное состояние с дальнейшей интерконверсией в триплетное состояние T_1 . Второй импульс приводит как к переходам $S_1 \rightarrow S_2, S_2 \rightarrow H_s$ так и к переходу $T_1 \rightarrow H_T$. При задержках между импульсами более 5 нс, когда населённость S_2 практически равна нулю, преобладают переходы $T_1 \rightarrow H_T$. Это может приводить к образованию свободных радикалов красителя, которые, как это будет показано ниже, играют решающую роль в расщеплении ДНК.

ВЛИЯНИЕ ТУШИТЕЛЯ РАДИКАЛОВ НА РАСЩЕПЛЕНИЕ ДНК
В ПРИСУТСТВИИ 8-МЕТОКСИПСОРАЛЕНА И АКРИДИНА ОРАНЖЕВОГО
ПРИ ДЕЙСТВИИ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Для выяснения роли свободных радикалов красителя в процессе лазерного расщепления ДНК мы исследовали появление двухнитевых разрывов ДНК при добавлении в облучаемые растворы комплексов ДНК·АО и ДНК·8-МОП эффективного тушителя радикалов-меркаптэтанол.

Препарат ДНК тимуса телёнка в буфере 0,1SSC и красителей в том же буфере смешивали до конечных концентраций $C(D)=10^{-4}$ М

и $C(P) = 10^{-3}$ М (где $C(D)$ и $C(P)$ - концентрации красителя и фосфатных групп, соответственно). Оптическая плотность растворов ДНК·АО, ДНК·8-МОП на длине волны $\lambda = 337$ нм в кювете толщиной 1 см 0,4 и 0,6 о.е., соответственно.

Растворы комплексов облучали при комнатной температуре -20°C в кварцевой кювете (длина оптического пути 0,99 мм) излучением азотного лазера ЛГИ-2I ($\lambda = 337$ нм, плотность мощности излучения $30 \text{ МВт}\cdot\text{см}^{-2}$, длительность импульса 9 нс., частота повторения импульсов 100 с^{-1}). Объем облучаемого раствора - 200 мкл. Для определения влияния тушителя радикалов на расщепления ДНК к 200 мкл раствора комплекса перед облучением добавляли от 5 до 20 мкл раствора меркаптоэтанола (0,1 М и $2,5 \cdot 10^{-3}$ М в случае комплексов ДНК·АО и ДНК·8-МОП, соответственно) и тщательно перемешивали.

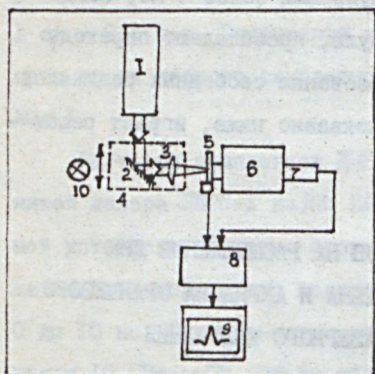


Рис.1. 1-лазер ЛГИ-2I, 2-зеркало, 3-кварцевая линза, 4-съемная каретка, 5-кварцевая кювета с облучаемым раствором, 6-монохроматор МДР-4, 7-ФЭУ-39А, 8-ЭВМ, 9-самописец, 10-ртутная лампа ДРШ-400

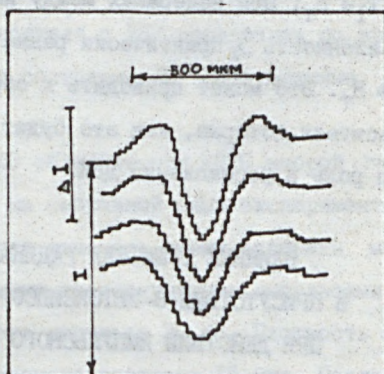


Рис.2. Серия типичных кривых пространственного изменения оптической плотности раствора ДНК·АО, полученных через 4 мин (1); 7,5(2); 19(3) и 27(4) мин после действия лазерного излучения

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Излучение азотного лазера I ($\lambda_1 = 337$ нм) фокусировали кварцевой линзой 3, укрепленной вместе с зеркалом 2 на подвижной каретке 4, на кварцевую кювету 5. Сканирование лазерного луча осуществлялось вдоль щели монохроматора 6 в течении 6 мин. Размер пятна лазерного пучка в кювете - 100 мкм.

Для регистрации двухнитевых разрывов в цепи ДНК нами использован эффект светоиндуцированной диффузии (СИД)/2/. Суть его заключается в следующем. Если под действием лазерного излучения происходят двухнитевые разрывы ДНК, то полученные фрагменты ДНК обладают большим коэффициентом диффузии по сравнению с целой макромолекулой. Поэтому фрагменты ДНК покидают область облучения быстрее, чем целые (более длинные) молекулы из соседних, не облученных областей успевают туда проникнуть. Это приводит к тому, что через некоторое время в месте облучения образуется провал оптической плотности, а в соседней области - её увеличение. С течением времени пространственная модуляция оптической плотности медленно размывается диффузией. Для наблюдения СИД каретка 4 (см рис.1) убирается и кювета облучается ртутной лампой 10. При этом монохроматор 6 с входной щелью 10 мкм настраивали на линию ртути $\lambda = 253,7$ нм, которая близка к максимуму поглощения ДНК. Пространственное изменение оптической плотности растворов комплексов регистрировали ФЭУ - 39 А при перемещении кюветы в направлении, перпендикулярном щели монохроматора по программе с ЭВМ. На рис.2 приведена серия типичных кривых пространственного изменения оптической плотности растворов ДНК·АО, полученных через 4; 7,5; 19 и 27 мин после действия лазерного излучения.

В наших экспериментах регистрировалось относительное изменение сигнала СИД ($\Delta I/I_0$) при изменении концентрации мер -

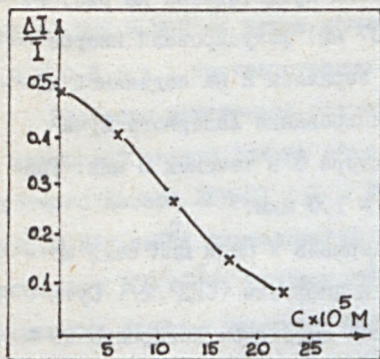


Рис.3. Зависимость сигнала СИД комплекса ДНК·8-МОП от концентрации меркаптоэтанола

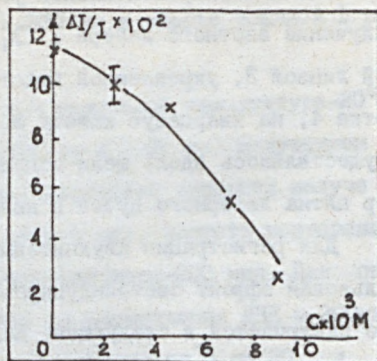


Рис.4. Зависимость сигнала СИД комплекса ДНК·АО от концентрации меркаптоэтанола

Добавление меркаптоэтанола до конечной концентрации 10^2 M не вызывает (с учётом разбавления) изменения спектров поглощения растворов комплексов. Следовательно, по крайней мере при таких концентрациях меркаптоэтанол не влияет на поглощения света компонентами комплексов и на взаимодействие красителей-интеркаляторов с ДНК. Однако, присутствие меркаптоэтанола в облучаемом растворе понижает величину сигнала СИД, причём это влияние увеличивается при повышении концентрации меркаптоэтанола (рис.3,4). Эти данные позволяют предположить, что эффект СИД, вызванный лазерным облучением комплексов интеркалирующих красителей с ДНК, обусловлен реакциями продуктов фотоионизации связанных красителей с компонентами ДНК.

Необходимо отметить, что сигнал СИД для комплекса ДНК·8-МОП гораздо чувствительнее к меркаптоэтанолу, чем для комплекса ДНК·АО (рис 3,4). Если в первом случае для снижения сигнала СИД вдвое достаточно 10^{-4} M тушителя радикалов, то во втором случае необходима концентрация $7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пархоменко А.И., Раутиан С.Г., Штокман М.И., ДАН СССР, 1980, т.250, №1, с.225-229
2. Козионов А.Л., Новожилов С.Ю., Солобоев В.Е., Штокман М.И., Письма в ЖЭТФ, 1980, т.31, с. 606-610
3. Andreoni A., Cubeddu C., De Silvestry S., Laporta P., Svelto O., Phys. Rev. Lett., v. 45, pp. 431- 434.
4. Stockman M., Phys. Lett., 1980, v. 76A, pp.191-193
5. Борисова О.Ф., Тумерман Л.А., Биофизика, 1964, т.9, с.537-544
6. Koskalenko S.A., Sinyak V.A., Shekun Y.G., Phys.Lett., 1985, v.7,8, pp.432-434
7. Hearst J.E. Ann.Rev.Biophys.Bioeng., 1981, 10, pp. 69-85.

LASER-PHOTOACOUSTIC SPECTROSCOPY OF THE TERRESTRIAL ATMOSPHERE

J. Hinderling, M.W. Sigrist and F.K. Kneubühl
Infrared Physics Laboratory, Institute of Quantum Electronics, ETH
CH-8093 Zurich, Switzerland

ABSTRACT

A laser-photoacoustic study on the water-vapor line and continuum absorption in the 8 to 14 μm spectral window of the atmosphere was performed. Pressure and temperature dependences of the absorption at characteristic CO_2 laser lines and at temperatures as low as -20°C were determined. This paper represents a preliminary report on a comprehensive laser-photoacoustic investigation of the infrared properties of the terrestrial atmosphere including supersaturation and uv effects.

1. INTRODUCTION

Although water vapor, carbon dioxide, methane and ozone are minor constituents of the terrestrial atmosphere, they are of major importance for the residual absorption of radiation within the infrared spectral windows at wavelengths from 3 to 5 μm and 8 to 14 μm . Hence, the absorption of these gases is of great interest for the design of infrared imaging systems as well as for the calculation of energy fluxes in the atmosphere with regard to climatological studies. In this context, most attention is paid to the important contribution of water vapor to the total absorption. The water-vapor absorption within the two infrared windows comprehends two contributions: line absorption and continuous background absorption.

A controversy exists on the primary cause of the water-vapor continuum absorption. The continuum can be explained only partially by the absorption due to distant wings of water-vapor monomer lines (Elsasser, 1938; Clough et al., 1980, 1981). Deficiencies in modelling the line shapes several 100 cm^{-1} from the line center prevent a reliable calculation of the continuum. At present, even highly sophisticated line-shape models yield an insufficient approximation of the measured continuum absorption. Recently, a line shape model has been published which is in good agreement with experiments (Thomas and Nordstrom, 1985). However, this model is based on a semiempirical line shape with empirical parameters without physical meaning. Consequently, several alternative hypotheses have been advanced to explain the residual water-vapor continuum absorption. Equilibrium water dimers with a strong librational band centered at 780 cm^{-1} , non-equilibrium water dimers, large aggregates of water vapor and ion hydrated clusters have been suggested as possible additional sources of the continuum absorption (Varanasi et al., 1968; Carlon, 1982; Suck et al., 1982; Gebbie, 1984).

With respect to the 8 to 14 μm atmospheric window, water vapor also exhibits a number of weak absorption lines. Over ten of them are observed at selected $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -laser wavelengths. Several authors (McClatchey et al., 1973; Loper et al., 1983) have assumed that these absorption features result from the coincidence of weak local vibration-rotation transitions of the H_2O molecule with CO_2 -laser transitions. Yet, a proper identification on the basis of accurate experimental results has not been reported hitherto.

In the past, extensive experimental and theoretical studies on the infrared atmospheric transmission led to the establishment of standard models of atmospheric absorption and emission (Selby et al., 1976, 1978; Smith et al., 1978; Kneizys et al., 1980, 1983). Because of missing data and the physical complexity of this problem, even the latest model (Kneizys et al., 1983) allows only poor predictions (Cutten, 1985, 1986; Devir et al., 1986) within the two infrared spectral windows especially for long ranges, excessively high humidities and low temperatures. Improvements have to rely on new types of measurements of absorption, transmission and emission. Consequently, we have performed field (Finger et al., 1984) and laboratory experiments to gain a better insight into the water-vapor absorption and to test the reliability of the computer code LOWTRAN 6 (Kneizys et al., 1983).

In this study, we present laboratory measurements aimed at the understanding of the absorption mechanisms responsible for the line and the continuous background absorption of water vapor in the 8 to 14 μm atmospheric window. For this purpose we have applied the laser-photoacoustic spectroscopy (PAS) whose sensitivity permits reliable measurements even in small gas cells. A comprehensive report will be published elsewhere (Hinderling et al. 1986b).

2. LASER-PHOTOACOUSTIC SPECTROSCOPY

In the past decade, laser-photoacoustic (PA) spectroscopy has been extensively applied to the sensitive detection of the absorption of atmospheric gases. Among other detection techniques PA spectroscopy has been demonstrated to be useful due to its simple arrangement, its high sensitivity and its wide dynamic range. Furthermore, its responsivity is independent of wavelength in the near and middle infrared. The pioneering papers are those by Kerr and Atwood (1968) and by Kreuzer (1971). Kreuzer reported on the detection of ultralow gas concentrations by PAS. His remarkable results initiated many activities in this field. In the meanwhile, photoacoustics has become a standard technique for measuring extremely low absorptions independent of pathlength. It offers a degree of parameter control not attainable by other methods.

PA measurements with real atmospheric air samples are scarce. In-situ measurements of the atmospheric absorption have been performed by Patel et al. (1974) with a balloon-borne photoacoustic spectrometer. At present, PA field measurements on real air samples at CO_2 -laser wavelengths are in progress in our own laboratory (Meyer et al., 1986). Moreover, we have developed a trace gas monitor at CO -laser wavelengths which allows us measurements with real atmospheric air samples, yet not in-situ (Sigrist et al., 1985). However, most laser-photoacoustic spectroscopy in atmospheric physics has been performed in the laboratory with pure nitrogen or synthetic air. With respect to the 8-14 μm water-vapor absorption numerous PA experiments have been performed in conjunction with a line-tunable CO_2 -laser (Shumate et al., 1976; Nordstrom et al., 1978; Peterson et al., 1979; Loper et al., 1983; Ryan et al., 1983; Hinderling et al., 1983, 1986a,b). These measurements on the water-vapor absorption have been performed on well-defined humid artificial air samples which consist either of water-vapor/nitrogen mixtures or of water-vapor/synthetic-air mixtures.

In view of the detection of ultralow concentrations of atmospheric trace gases and of other crucial applications, the optimization of infrared-photoacoustic cells has been the topic of detailed theoretical and experimental studies. A linearized acoustic theory of photoacoustic signal generation and detection in gaseous media has been outlined by Kreuzer (see Pao, 1977) and by Kamm (1976). Numerous resonant and non-resonant PA cells have been designed as infrared detectors (Kreuzer, 1971; Rosengren, 1975; Kamm, 1976; Gerlach and Amer, 1980). However, for the majority of the PA cells developed the published detection limits represent only theoretical estimates. The detection limits are in general expressed by minimum detectable absorption coefficients. The real detection limits are usually two orders of magnitudes worse, i.e. above 10^{-7} cm^{-1} . Therefore, considerable effort has been undertaken to enhance the sensitivity of these spectrophones. Good experimental results have been obtained by Gerlach and Amer (1980) with a window-less acoustically resonant cell and by Loper et al. (1983) with matched nonresonant sample and reference cells connected to a differential-pressure head of a capacitance manometer. They attained ultimate sensitivity limits of $1.5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ and $< 1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$, respectively. The ultimate sensitivity of the PA technique for detecting small absorptions is predominantly determined by the available laser power, the microphone sensitivity and the acoustical background signal obtained from cells when they are filled with a nonabsorbing gas. Our investigations have revealed that the acoustical background signal is responsible for the fundamental limitation of sensitivity. As a consequence we had to undertake considerable efforts to minimize this background signal (Hinderling et al., 1986b).

Another relevant problem encountered with resonant PA detectors is their sensitivity to molecular-relaxation effects. If the acoustic resonant frequency reaches a few kHz one has to take into account molecular relaxation and energy transfer between molecules. Relaxation effects between vibrationally excited states and translational motion in molecular gas mixtures containing H_2O , N_2 , O_2 and CO_2 have been discussed by Shumate et al. (1976). They studied the characteristic time scales and a phenomenon called kinetic cooling which occurs in the presence of CO_2 when the PA measurements are made at CO_2 -laser wavelengths. In order to avoid these effects we have restricted our own PA measurements to gas samples without CO_2 .

Our CO_2 -laser photoacoustic (PA) detection system used for the absorption measurements is shown schematically in Fig. 1. A step-tuned low-pressure CO_2 laser (Apollo, Model 550 A) with a reflection grating is used as excitation source. The laser power varies from approximately 2 to 6 W, depending on the emission line. The laser emits on 65-70 transitions between $9.3 \mu\text{m}$ and $10.8 \mu\text{m}$. The laser power is monitored by a bolometer located behind the cell. The operating laser transition is determined by a spectrum analyzer. The CO_2 -laser output is intensity modulated at an acoustical resonance frequency of the photoacoustic cell. The beam is focused to a 1 to 2 mm beam diameter and passed through a resonant-type sample cell. The lens used for this purpose has a focal length of 25 cm. Both, the detector and the chopper, are insulated acoustically from each other in order to prevent coupling of acoustical energy. The periodic pressure oscillations are recorded with a "Miniature Electret" microphone combined with a FET preamplifier (Knowles Model BT1751, BT1810). The various microphones yield an initial responsivity of $1 \mu\text{V}/\mu\text{bar}$ at 1 kHz. They are mounted on adap-

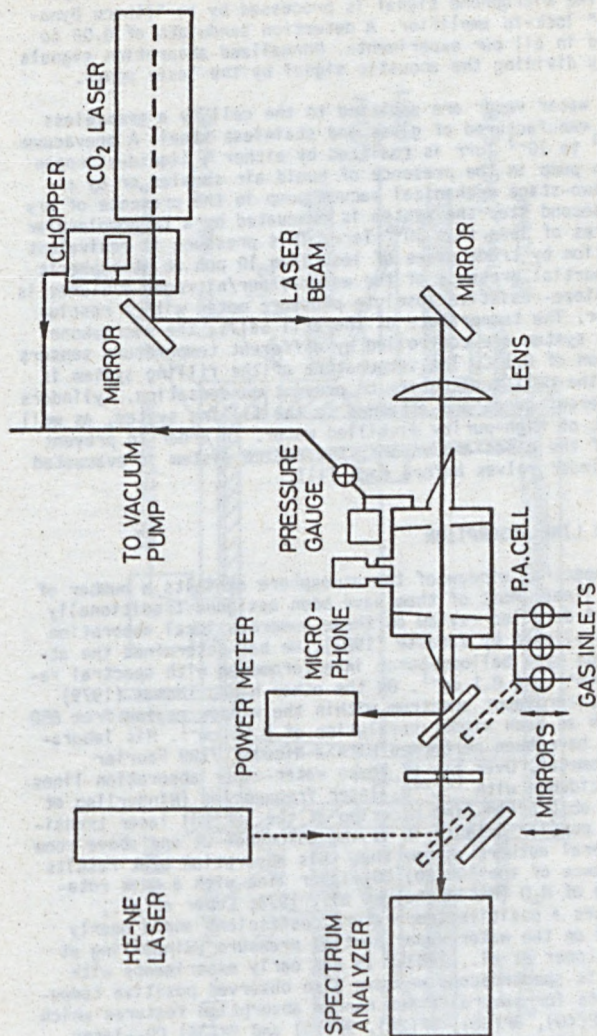


Fig. 1 CO₂ laser-photoacoustic detection system

ters which can be attached to the various cells applied in our work. At relative humidities larger than 90 %, the microphone is heated slightly in order to prevent change of responsivity and water-vapor condensation. The microphone signal is processed by an "Ithaco Dynatrac model 393" lock-in amplifier. A detection bandwidth of 0.03 to 0.01 Hz is used in all our experiments. Normalized absorption signals are obtained by dividing the acoustic signal by the laser power.

Test gases and water vapor are admitted to the cell by a greaseless filling system manufactured of glass and stainless steel. A prevacuum of typical 10^{-2} to 10^{-3} Torr is realized by either a liquid-nitrogen cooled sorption pump in the presence of humid air samples or by a high-capacity two-stage mechanical vacuum pump in the presence of dry samples. In a second step the system is evacuated by a turbomolecular pump to pressures of less than 10^{-5} Torr. This pressure is equivalent to a contamination by trace gases of less than 10 ppb at atmospheric pressure. The partial pressure of the water-vapor/nitrogen mixtures is detected by a piezo-resistive absolute pressure meter with a resolution of ± 3 μ bar. The temperature of the cell walls, the microphone and the filling system are controlled by different temperature sensors with a resolution of 0.1°C . The temperature of the filling system is kept 2°C above the cell temperature to prevent condensation. Cylinders of several different gases are attached to the filling system, as well as a pyrex flask of high-purity distilled water. In order to prevent contamination of the gases and vapors, the entire system is evacuated back to the cylinder valves before each fill.

3. WATER-VAPOR LINE ABSORPTION

The 8 to 14 μm spectral window of the atmosphere exhibits a number of weak absorption lines. Most of them have been assigned traditionally to water vapor. A detailed review on these numerous local absorption lines has been published by Vanasse (1981). He has determined the atmospheric emission by a balloon-borne interferometer with spectral resolution of 0.5 cm^{-1} and 0.1 cm^{-1} . On the other hand, Thomas (1979) presents a pure water-vapor spectrum within the window region from 850 to 1282 cm^{-1} with an even higher resolution of 0.05 cm^{-1} . His laboratory experiments have been performed with a Nicolet 7199 Fourier transform spectrometer. Over ten of these water-vapor absorption lines are in near-coincidence with $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -laser frequencies (Hinderling et al., 1985b). The absorption line occurring at the 10R(20) laser transition is the most popular because it is the strongest at and above room temperature. Several authors assume that this absorption peak results from the coincidence of the 10R(20) CO_2 -laser line with a weak rotational transition of H_2O (McClatchey et al., 1973; Loper et al., 1983). It possesses a positive temperature coefficient and a nearly linear dependence on the water-vapor partial pressure (Hinderling et al., 1983, 1984; Loper et al., 1983). In our early experiments with laser-photoacoustic spectroscopy we have also observed positive temperature coefficients for several other narrow absorption features which occur near the 10P(40), 9P(38), 9P(28), 9P(10) and 9R(36) CO_2 -laser transitions (Hinderling et al., 1984, 1985a).

In order to gain more insight into the mechanism of the sharp absorption lines, we have performed extensive experimental studies on the pressure and temperature dependence of nitrogen-broadened samples of water vapor. The measurements have been carried out with our cylindrical spectrophone schematically plotted in Fig. 2.

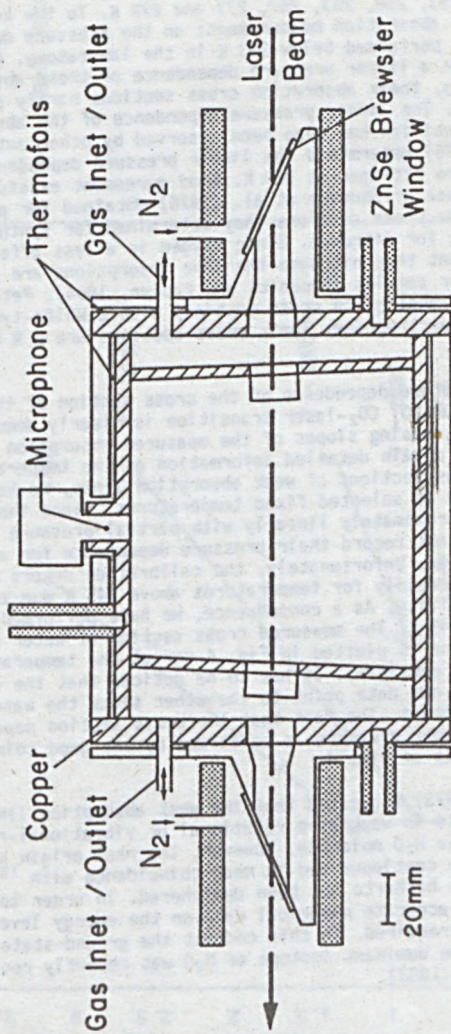


Fig. 2 Schematic diagram of the cylindrical photoacoustic cell

We have performed laboratory measurements on the vapor-pressure dependence of the water-vapor line absorption at the CO₂-laser transitions 10R(20) and 10P(40) at different fixed temperatures between 310.0 K and 253.1 K. Throughout the measurements the temperatures of the cell walls and the Brewster windows have been adjusted to the desired value within 0.2°C, whereas the temperatures of the tube connections and the pressure gauge were kept constant at a higher level to prevent condensation. The measured dependences of the absorption of water vapor at the 10R(20) line on the relative humidity are presented in Fig. 3 for the temperatures 253, 258, 263, 267, 273 and 278 K. To the knowledge of the authors, no absorption measurements on the pressure dependence have hitherto been performed below 283 K in the laboratory. Our measurements demonstrate a linear pressure dependence of these absorption lines. Consequently, their absorption cross sections hardly depend on the vapor pressure. The linear pressure dependence of the absorption at the 10R(20) transition has also been observed by other authors. Shumate et al. (1976) determined the linear pressure dependence of H₂O in both air and pure nitrogen at 300 K. Good agreement exists between our results and those of Shumate et al. (1976) obtained for pure nitrogen. However, the cross sections they determined for synthetic air are 11% larger than for nitrogen. Since oxygen is a less effective line-broadening agent than nitrogen the line absorptions are usually stronger in real air samples (Benedict and Kaplan, 1964). Peterson et al. (1979) measured absorption cross sections with a White-type cell as well as with a spectrophone. Their cross sections are 8% below our data taken at 296 K.

The positive temperature dependence of the cross section of the line absorption at the 10R(20) CO₂-laser transition is clearly demonstrated in Fig. 3 by the increasing slopes of the measured absorption coefficients. In order to obtain detailed information on the temperature dependence of the cross sections of weak absorption lines, we have measured the absorption at selected fixed temperatures. Since the line absorptions vary approximately linearly with partial pressure as discussed above we did not record their pressure dependence for all laser transitions considered. Unfortunately, the calibration errors of our apparatus increased rapidly for temperatures above 345 K due to a drop in microphone sensitivity. As a consequence, we have performed measurements only below 345 K. The measured cross section of water vapor at the 10R(20)-laser line is plotted in Fig. 4 versus the temperature for four different vapor densities. It has to be noticed that the vapor pressure varies from one data point to the other since the water-vapor density was kept constant. The fact that the cross section depends only weakly on the vapor pressure is confirmed by the good coincidence of the four data plots of Fig. 4.

McClatchey et al. (1973) suggested that the weak absorption lines discussed above originate in weak pure rotational or vibrational-rotational transitions of the H₂O molecule. However, the real origin of these sharp lines above the continuum and in near-coincidence with ¹²C¹⁶O₂-laser transitions has hitherto not been deciphered. In order to identify these features, accurate numerical data on the energy levels of the H₂O molecule are required. In this context the ground-state pure rotational band of the dominant isotope of H₂O was recently recalculated by Messer et al. (1983).

LINE ABSORPTION vs REL. HUMIDITY

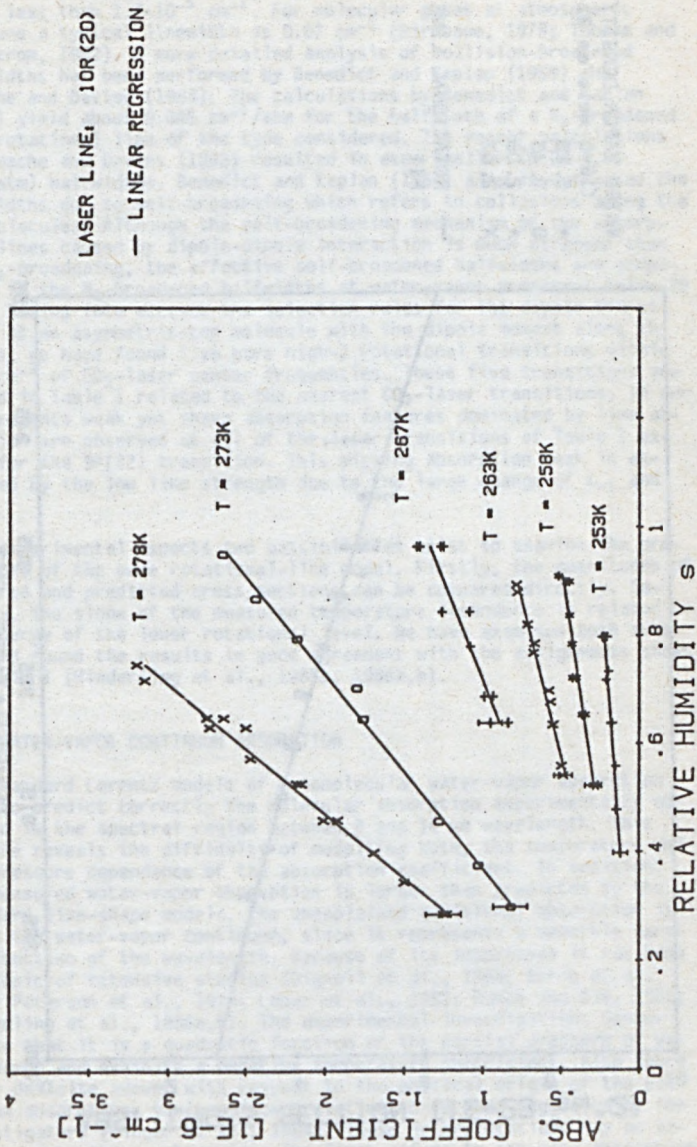


Fig. 3 Water-vapor line absorption measured versus relative humidity at various fixed temperatures between 5°C and -20°C

TEMPERATURE DEPENDENCE 10R(20)

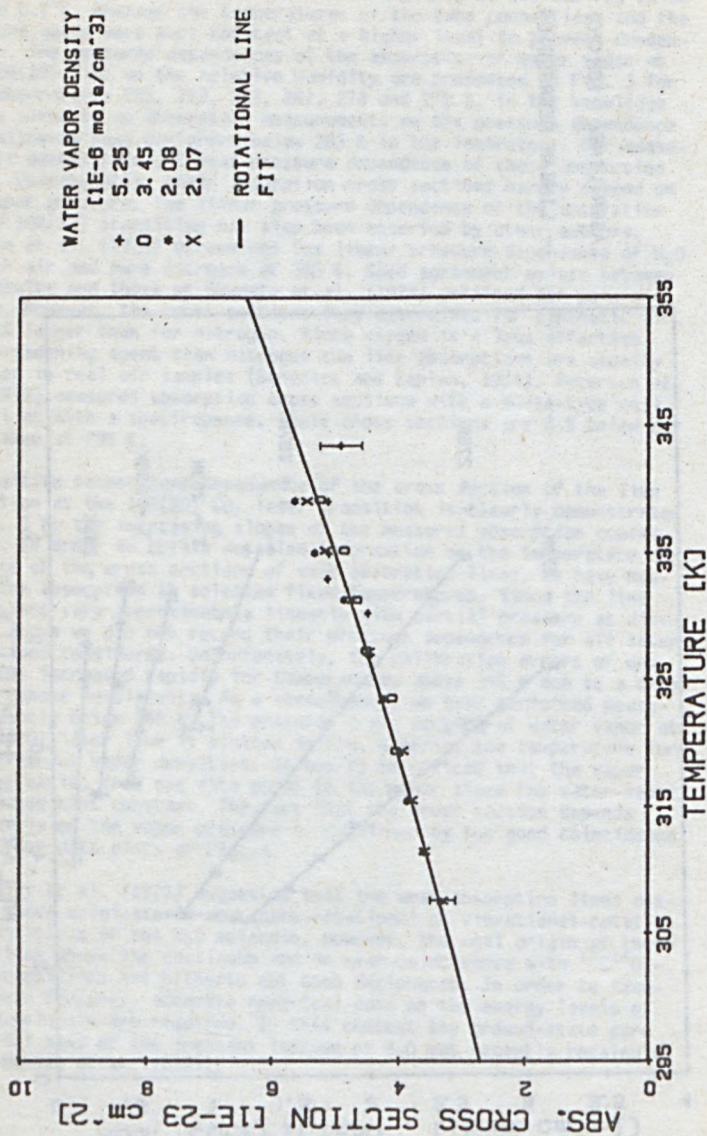


Fig. 4 Temperature dependence of the cross section of the water-vapor line absorption at the 10R(20) CO₂-laser emission measured for four different vapor densities. The solid curve corresponds to the rotational-line model.

When checking the possible rotational transitions, it has to be taken into account that only those rotational lines whose line-center frequency differs from that of the CO₂-laser emissions by less than the sum of the two linewidths considered yield significant absorption at CO₂-laser wavelengths. The CO₂-laser linewidth can be neglected since it is less than $1.7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$. For molecular gases at atmospheric pressure a typical linewidth is 0.07 cm^{-1} (Birnbaum, 1979; Thomas and Nordstrom, 1982). A more detailed analysis of collision-broadened halfwidths has been performed by Benedict and Kaplan (1959) and Gamache and Davies (1983). The calculations by Benedict and Kaplan (1959) yield about $0.045 \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$ for the halfwidth of a N₂-broadened pure rotational line of the type considered. The recent calculations by Gamache and Davies (1983) resulted in even smaller (0.02 - $0.05 \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$) halfwidths. Benedict and Kaplan (1964) also investigated the linewidths due to self-broadening which refers to collisions among the H₂O molecules. Although the self-broadening mechanism of the absorption lines caused by dipole-dipole interaction is much stronger than the N₂-broadening, the effective self-broadened halfwidths are comparable to the N₂-broadened halfwidths at water-vapor pressures below 20 mbar. Taking into account the selection rules for the dipole transitions of an asymmetric-top molecule with the dipole moment along the b-axis, we have found five pure high-J rotational transitions within 0.07 cm^{-1} of CO₂-laser center frequencies. These five transitions are listed in Table I related to the nearest CO₂-laser transitions. In our measurements weak yet sharp absorption features dominated by line absorption are observed at all of the laser transitions of Table I except for the 9P(22) transition. This missing absorption peak is explained by the low line strength due to the large change of K_{-1} and K_1 .

From experimental aspects two possibilities exist to examine the predictions of the pure rotational-line model. Firstly, the magnitudes of measured and predicted cross sections can be compared directly. Secondly, the slope of the measured temperature dependence is related to the energy of the lower rotational level. We have examined both schemes and found the results in good agreement with the assignments shown in Table I (Hinderling et al., 1985b, 1986a,b).

4. WATER-VAPOR CONTINUUM ABSORPTION

The standard Lorentz models of monomolecular water-vapor absorption fail to predict correctly the molecular absorption experimentally observed in the spectral region between 8 and 14 μm wavelength. This failure reveals the difficulty of modelling both, the temperature and the pressure dependence of the absorption coefficient. In addition, the measured water-vapor absorption is larger than predicted by the standard line-shape models. The unexplained additional absorption is named the water-vapor continuum, since it represents a smoothly varying function of the wavelength. Because of its importance it has been the topic of extensive studies (Bignell et al., 1963; Burch et al., 1971; Peterson et al., 1979; Loper et al., 1983; Burch and Alt, 1984; Hinderling et al., 1986a,b). The experimental investigations demonstrate that it is a quadratic function of the partial pressure of water vapor and exhibits a negative temperature coefficient. Also there is no definite answer with respect to the physical origin of the continuum absorption, various interpretations have been suggested by the investigators (Finger et al., 1984). These interpretations may be separated into three categories: The first refers to far-wing absorption

Table I: Comparison of the frequencies ν of five pure rotational transitions of H_2O with those of related CO_2 -laser lines

CO_2		H_2O			$\nu_{H_2O} - \nu_{CO_2}$ (cm^{-1})
Transition	ν_{CO_2} (cm^{-1})	Initial State $J(K_{-1}, K_1)$	E_x (cm^{-1})	Transition $\Delta J(\Delta K_{-1}, \Delta K_1)$	
10P(40)	924.9749	8(2,7)	885.60	R(5,-5)	0.0141
10R(20)	975.9311	12(1,12)	1557.85	R(3,-3)	0.0158
9P(38)	1029.4423	10(1,10)	1114.55	R(5,-5)	0.0557
9P(22)	1045.0217	8(1,8)	744.16	Q(7,-7)	-0.0588
9R(36)	1087.9485	11(2,10)	1525.14	R(5,-5)	0.0178

of strong water-monomer absorption bands on the border of the transmittance window (Elsasser, 1938), while the second assumes that water clusters, most probably dimers are responsible for the continuum absorption (Suck et al., 1979). Finally, it was also suggested that hydrated ions and aerosols may yield a contribution (Carlson, 1978, 1982). In our own investigation we cannot account for the aerosol contribution because we have been limited to well-defined laboratory atmospheres consisting of water-vapor/nitrogen mixtures.

The above comment proves the need of precise spectral measurements on the continuum absorption in the 8 to 14 μm wavelength range for different water-vapor partial pressures and temperatures in order to test the existing models. For this reason we have performed laboratory experiments on the continuum absorption at different wavelengths within the 10P-branch of the CO_2 -laser emission. The first experiments have been devoted to the characteristic quadratic dependence of the continuum absorption on the water-vapor pressure. Our subsequent measurements on the temperature dependence of the continuum absorption have been made as a test for the dimer model which predicts a negative exponential temperature coefficient. Thus, we have determined the pressure quadratic component of the continuum absorption over a temperature range from 253 K to 345 K. The temperature range below 300 K is of special interest for two reasons. Firstly, most experimental studies have been performed only on water-vapor/air mixtures at room or higher temperatures. Temperatures in the terrestrial atmosphere, however, can be as low as -50°C . Secondly, absorption measurements at 281 and 290 K by Zavody et al. (1979) and emission measurements by Coffey (1977) in the range between -15°C and 26°C indicate a negative temperature dependence which is too strong to be explained by the dimer model.

The influence of the partial pressures of H_2O and foreign gases on the water-vapor continuum absorption has been analyzed in detail (Burch and Gryvnak, 1980). The following semiempirical relation was first postulated by Roberts et al. (1976):

$$\alpha(\lambda, p, T) = C_S(\lambda, T) \cdot n \cdot \{p + \gamma(p_t - p)\} \quad (1)$$

This relation represents an empirical analysis of the absorption cross section of the continuum as a function of the partial pressure of water vapor p . The two coefficients C_S and γ of this equation can be interpreted by both, the equilibrium dimer model as well as by collisional broadening of distant absorption lines. Usually, the coefficients are denoted in terms derived from line-broadening theory. Thus, C_S represents the self-broadening coefficient, γ the foreign-to-self broadening ratio and $(p_t - p)$ the pressure of the foreign gas. The total pressure is denoted by p_t and the water-vapor density by n . γ is commonly assumed to be independent of both, the temperature T and the wavelengths λ attainable by the CO_2 laser (Kneizys et al., 1980).

Our first measurements devoted to the pressure dependence have been made with water-vapor/argon mixtures at 298 K with a relative humidity between 15.3 % and 98.8 %. The total pressure in the cell was again kept at 950 mbar. Fig. 5 shows the pressure dependence of the continuum taken at the 10P(20)-laser transition. For comparison experimental results of three other authors are also indicated. On the basis of eq. (1) our data are best fitted by the coefficients:

WATER VAPOR CONTINUUM ABSORPTION

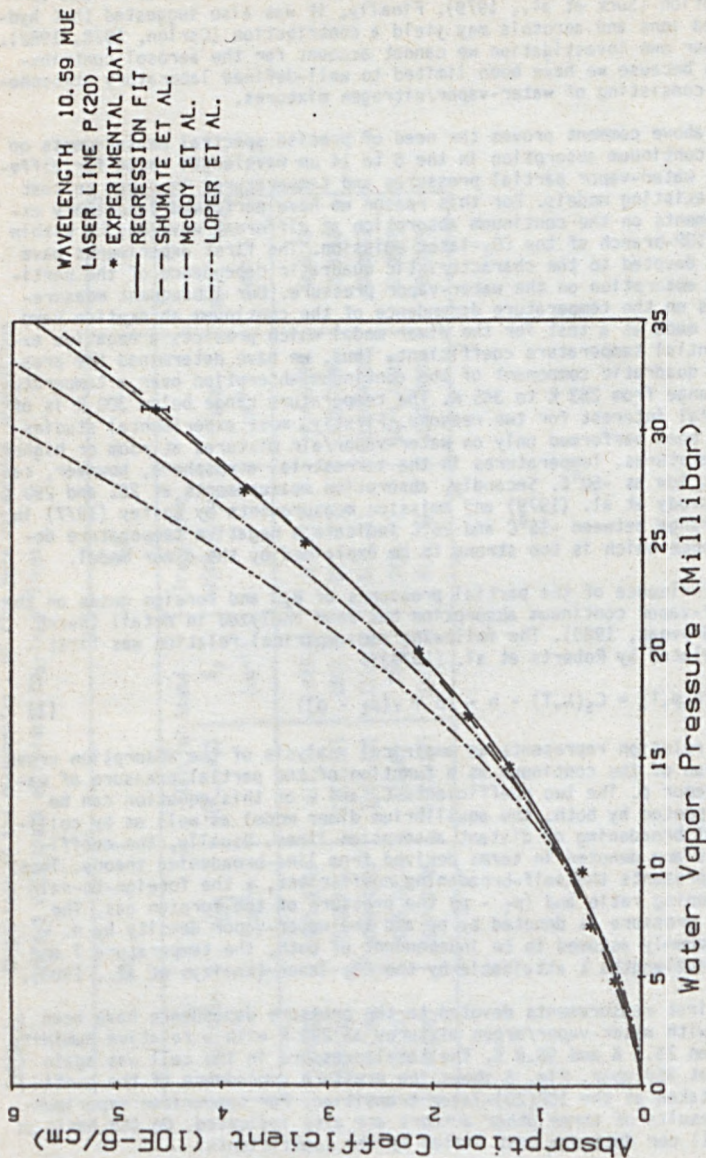


Fig. 5 Comparison of the dependence of the water-vapor continuum absorption on partial pressure with literature (McCoy et al., 1969; Shumate et al., 1976; Loper et al., 1983). Experimental data have been measure with water-vapor/Argon mixtures at T = 298 K.

$$\text{CO}_2 \text{ 10P(20): } C_S (298 \text{ K}) = 1.60 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ mbar}^{-1}$$

$$1/\gamma = 118$$

With respect to collisional broadening the small value of γ indicates that the contribution to the continuum caused by self-broadening is much more important than the contribution from foreign-gas broadening.

Our first laboratory experiments on the temperature dependence of the continuum absorption have been performed at the CO_2 -emission lines 10P(20), 10P(24) and 10P(30) for the temperature range between 305 K and 345 K. On the basis of these experiments we have subsequently measured the temperature dependence at the CO_2 -laser lines 10P(20), 10P(24), 10P(30) and 10P(38) in the adjacent temperature range from 275 to 305 K. Finally, we succeeded in taking measurements at temperatures as low as 253 K.

The motivation for these measurements was to investigate the exponential temperature dependence of the continuum as predicted by the dimer model (Suck et al., 1982). This model is based on the assumption that the continuum is crucially dependent on the dimer equilibrium concentration which is determined by the total binding energy E_2 of the electronic ground state. Thus, E_2 can be derived from measurements on the temperature dependence of the absorption. The measured absorption coefficient α itself is inappropriate for analyzing the influence of the temperature on the continuum absorption because it depends on the temperature T as well as on the partial pressure p . This is reflected by eq. (1). The influence of the foreign-to-self broadening ratio γ on the continuum absorption α is negligible, provided that it satisfies the condition

$$1/\gamma \gg (p_t/p - 1) \quad (2)$$

This is the case for temperatures above 300 K, since the saturation vapor pressure is larger than 35 mbar, and $1/\gamma$ is in the range 100 to 1000 at wavelengths with dominant continuum absorption. Consequently, the self-broadening coefficient $C_S(T)$ is the only temperature-dependent quantity of interest. We have compared our experimental data with the predictions of the semiempirical model by Roberts et al. (1976) for the continuum absorption which is also incorporated in the LOWTRAN 5 program. They postulated the following equation for the temperature dependence of C_S

$$C_S(T) = C_S^0 \cdot \exp\{T_B (1/T - 1/296)\} \quad (3)$$

This semiempirical equation is the result of experimental observations. C_S^0 represents the self-broadening coefficient at 296 K. The characteristic temperature T_B can be interpreted in terms of the dimer model. Here, the strong negative temperature dependence of C_S involves a bound state between two water molecules which can be described by the activation temperature T_B required for the dissociation of two hydrogen-bonded water molecules (Varanasi et al., 1968). Hitherto, no proper identification of T_B has been given in literature. We have demonstrated that kT_B is equivalent to the decrease of enthalpy $-\Delta H_2$ on the occasion of dimer formation (Hinderling et al. 1986b).

By regression fits to our measurements between 305 and 345 K with the aid of eq. (3) we have obtained the following C_S^0 and T_B :

$$\text{CO}_2 \text{ 10P(20): } C_S^0 = 20.1 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^2/\text{mol/mbar}, T_B = 1680 \text{ K}$$

$$\text{CO}_2 \text{ 10P(24): } C_S^0 = 18.7 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^2/\text{mol/mbar}, T_B = 1705 \text{ K}$$

$$\text{CO}_2 \text{ 10P(30): } C_S^0 = 17.4 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^2/\text{mol/mbar}, T_B = 1870 \text{ K}$$

In all cases, the good agreement of calculated and measured temperature dependence confirms the exponential temperature dependence of $C_S(T)$. The average value $T_B = 1752 \text{ K} \pm 140 \text{ K}$ corresponds to an enthalpy decrease

$$\Delta H_2 (T = 325 \text{ K}) = -3.48 \pm 0.28 \text{ kcal/mole dimers}$$

Originally, Varanasi et al. (1968) estimated the binding energy of the dimer 5 kcal/mole for 2 atm and 400 to 450 K and 3 kcal/mole for 10 atm vapor pressure and 460 to 500 K. Later, Curtiss et al. (1979) determined the enthalpy of the dimer by measurement of the thermal conductivity and found

$$\Delta H_2 (T = 372 \text{ K}) = -3.59 \text{ kcal/mole dimers}$$

We have been able to make a more detailed analysis of our experimental data with respect to the dimer interpretation by application of a statistical quantum mechanical dimer model postulated by Suck et al. (1982). By use of statistical mechanics the equilibrium concentration of dimers can be evaluated when the total electronic-binding energy E_2 and the vibrational and rotational energy levels are known. Consequently, if self-broadening is neglected, the continuum absorption represented by the coefficient C_S of eq. (3) gives information on the electronic binding energy E_2 and the cross section σ_d of the dimer. From our measurements at temperatures between 305 and 345 K we have found

$$\text{CO}_2 \text{ 10P(20): } E_2 = -5.57 \text{ kcal/mole}, \sigma_d = 4.81 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{mol}$$

$$\text{CO}_2 \text{ 10P(24): } E_2 = -5.62 \text{ kcal/mole}, \sigma_d = 4.13 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{mol}$$

$$\text{CO}_2 \text{ 10P(30): } E_2 = -5.93 \text{ kcal/mole}, \sigma_d = 2.23 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{mol}$$

From these fits we find the following average parameters for the average temperature $T = 325 \text{ K}$:

$$E_2(T = 325 \text{ K}) = -5.71 \text{ kcal/mole}, \sigma_d(T = 325 \text{ K}) = 3.72 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{mol}$$

Our results on E_2 are in good agreement with theoretical results obtained from quantum-mechanical molecular orbital calculations (Hankins et al., 1970; Popkie et al., 1973). Their results range from $E_2 = -4.60$ to -6.89 kcal/mole. Recent calculations performed by Reimers and Watts (1984) yield energies between $E_2 = -5.9$ and -6.2 kcal/mole. Our results are also in agreement with experimental data reported by Curtiss et al. (1979). Thus, we conclude that the dimer model predicts the observed negative temperature coefficient for the continuum-absorption water-vapor pressure quadratic component properly down to a temperature of 305 K.

The sensitivity of our photoacoustic detector allowed us to measure absorptions as low as 1 to $3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$. This enabled us to realize laboratory absorption measurements on water-vapor/nitrogen mixtures for the first time down to -20°C . The lack of experimental data on the foreign-to-self broadening ratio γ for temperatures below $+10^\circ\text{C}$ motivated us to perform measurements on the water-pressure dependence of the continuum absorption at the selected low temperatures $+5^\circ\text{C}$, 0°C , -6°C , -10°C , -15°C and -20°C for the laser transition 10P(20) and 10P(24). The measured absorptions versus humidity are shown in Fig. 6 for the transition 10P(20). Regression fits based on eq. (1) are indicated as solid lines.

We have again compared our experimental results with the predictions of the dimer model. Thus, we have obtained

$$\text{CO}_2 \text{ 10P(20): } E_2 = -5.60 \text{ kcal/mole, } \sigma_d = 5.32 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{mol}$$

$$\text{CO}_2 \text{ 10P(24): } E_2 = -6.50 \text{ kcal/mole, } \sigma_d = 0.95 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{mol}$$

The results on E_2 are in good agreement with calculated dimer energies although we have measured at temperatures as low as 253 K. As a consequence, the dimer model is found to be appropriate down to -20°C . This fact is contrary to the results obtained from field measurements by Coffey (1977) and by Zavody et al. (1979). The averages of our data are

$$E_2(\bar{T} = 275 \text{ K}) = -6.05 \text{ kcal/mole, } \sigma_d(\bar{T} = 275 \text{ K}) = 3.14 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{mol}$$

A more detailed discussion of the above measurements and their interpretation will be published in a comprehensive paper (Hinderling et al., 1986b).

5. FURTHER MEASUREMENTS

In chapters 3 and 4 we have reviewed part of our laser-photoacoustic studies on line and continuum water-vapor absorption. In addition, we have investigated by this technique the absorption by supersaturated water-vapor and the effect of uv radiation. A complete review on these experiments and their results will be given in a subsequent paper (Hinderling et al., 1986b).

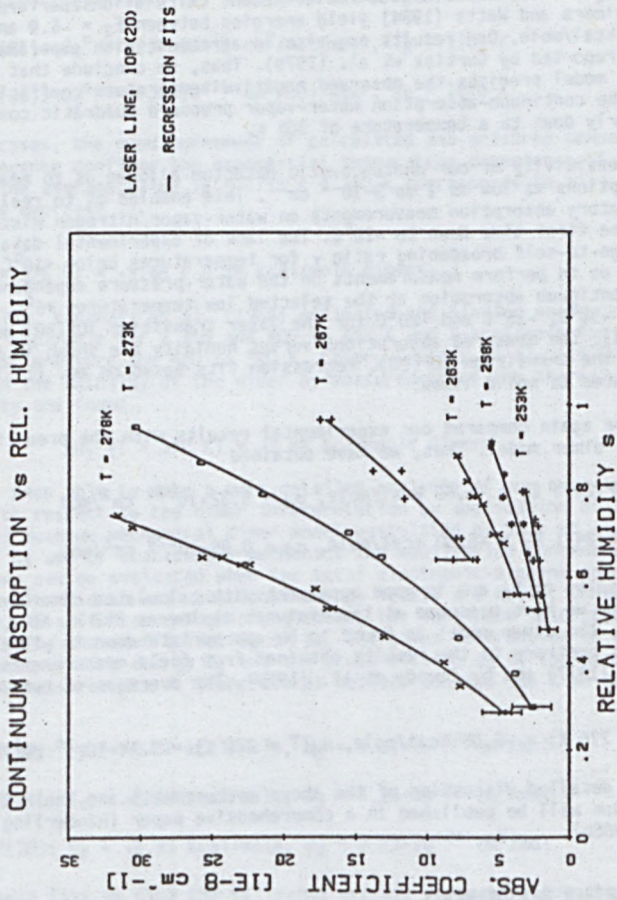


Fig. 6 Continuum absorption measured versus relative humidity at various fixed temperatures between 5°C and -20°C for the CO₂-laser emission 10P(20)

REFERENCES

- Benedict W.S. and Kaplan L.D. (1959)
J. Chem. Phys. 30, 388-399
- Benedict W.S. and Kaplan L.D. (1964)
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 4, 453-469
- Bignell K.J., Saiedy F. and Sheppard P.A. (1963)
J. Opt. Soc. Amer. 53, 466-479
- Birnbaum G. (1979)
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 21, 597-607
- Burch D.E., Gryvnak D.A. and Pembroke J.D. (1971)
"Investigation of the Absorption of Infrared Radiation by Atmospheric Gases: Water, Nitrogen, Nitrous Oxide", AFCRL-71-0124, AD A882876, Aeronutronic Report U-4897, Hanscom AFB, MA
- Burch D.E. and Gryvnak D.A. (1980)
In "Atmospheric Water Vapour" (A. Deepak, T.D. Wilkerson and L.H. Ruhnke, eds.), p. 47-76, Academic Press, New York
- Burch D.E. and Alt R.L. (1984)
"Continuum Absorption by H₂O in the 700-1200 cm⁻¹ and 2400-2800 cm⁻¹ Windows", AFGL-TR-84-0128, AFGL, Hanscom AFB, MA
- Carlson H.R. (1978)
Appl. Opt. 17, 3193-3195
- Carlson H.R. (1982)
Infrared Phys. 22, 43-49
- Clough S.A., Kneizys F.X., Davies R., Gamache R. and Tipping R. (1980)
In "Atmospheric Water Vapour" (A. Deepak, T.D. Wilkerson and L.H. Ruhnke, eds.), p. 25-46, Academic Press, New York
- Clough S.A., Kneizys F.X., Davies R., Gamache R. and Tipping R.H. (1981), "Theoretical Line Shape for H₂O Vapor: Application to the Continuum", AFGL Report TR-81-0283, Air Force Geophysics Lab., Hanscom AFB, MA
- Coffey M.T. (1977)
Quart. J.R. Meteor. Soc. 103, 685-692
- Curtiss L.A., Frurip D.J. and Blander M. (1979)
J. Chem. Phys. 71, 2703-2727
- Cutten D.R. (1985)
Appl. Opt. 24, 1085-1087
- Cutten D.R. (1986)
Appl. Opt. 25, 593-595
- Devir A.D., Ben-Shalom A., Lipson S.G., Oppenheim U.P. and Ribak E. (1986), Proc. Int. Conf. on Optical and mmWave Propagation and Scattering in the Atmosphere, Florence, Italy, in print

- Elsasser W.M. (1938)
Phys. Rev. 53, 768-768
- Finger G. and Kneubühl F.K. (1984)
In "Infrared and mmWaves" (K.J. Button, ed.), vol. 12, Part II, p.
145-193, Academic Press, New York
- Gamache R.R. and Davies R.W. (1983)
Appl. Opt. 22, 4013-4019
- Gebbie H.A. (1984)
Infrared Phys. 24, 429-436
- Gerlach R. and Amer N.M. (1980)
Appl. Phys. 23, 319-326
- Hankins D., Moskowitz J.W. and Stillinger F.H. (1970)
J. Chem. Phys. 53, 4544-4554
- Hinderling J., Sigrist M.W. and Kneubühl F.K. (1983)
Proc. Int. Conf. on Lasers'82, New Orleans, STS Press, McLean, VA,
782-787
- Hinderling J., Meyer P. and Sigrist M.W. (1984)
Int. J. Infrared and mmWaves 5, 547-558
- Hinderling J., Sigrist M.W. and Kneubühl F.K. (1985a)
Infrared Phys. 25, 491-496
- Hinderling J., Sigrist M.W. and Kneubühl F.K. (1985b)
Proc. Int. Conf. on Lasers'84, San Francisco, STS Press, McLean, VA,
634-640
- Hinderling J., Sigrist M.W. and Kneubühl F.K. (1986a)
Int. J. Infrared and mmWaves 7, 683-713
- Hinderling J., Sigrist M.W. and Kneubühl F.K. (1986b)
Infrared Physics, submitted
- Kamm R.D. (1976)
J. Appl. Phys. 47, 3550-3558
- Kerr E.L. and Atwood J.G. (1968)
Appl. Opt. 7, 915-921
- Kneizys F.X., Shettle E.P., Gallery W.O., Chetwynd J.H., Jr., Abreu
L.W., Selby J.E.A., Fenn R.W. and McClatchey R.A. (1980)
"Atmospheric Transmittance/Radiance: Computer Code LOWTRAN 5",
AFGL-TR-80-0067, Hanscom, MA
- Kneizys F.X., Shettle E.P., Gallery W.O., Chetwynd J.H., Jr., Abreu
L.W., Selby J.E.A., Clough S.A. and Fenn R.W. (1983)
"Atmospheric Transmittance/Radiance: Computer Code LOWTRAN 6",
AFGL-TR-83-0187, Hanscom, MA

- Kreuzer L.B. (1971)
J. Appl. Phys. 42, 2934-2943
- Loper G.L., O'Neill M.A. and Gelbwachs J.A. (1983)
Appl. Opt. 22, 3701-3710
- McClatchey R.A., Benedict W.S., Clough S.A., Burch D.E., Calfee R.F.,
Fox K., Rothman L.S. and Garing J.S. (1973), "AFCRL Atmospheric
Absorption Line Parameters Compilation", AFCRL-TR-73-0096, Bedford, MA
- Messer J.K., De Lucia F.C. and Helminger P. (1983)
Int. J. Infrared and mmWaves 4, 505-539
- Meyer P.L., Suter B. and Sigrist M.W. (1986)
Helv. Phys. Acta 59, 1027-1030
- Nordstrom R.J., Thomas M.E., Peterson J.C., Damon E.K. and Long R.K.
(1978)
Appl. Opt. 17, 2724-2729
- Pao Yoh-Han, Ed. (1977)
"Optoacoustic Spectroscopy and Detection", Academic Press, New York
- Patel C.K.N., Burkhardt E.G. and Lambert C.A. (1974)
Science 184, 1173-1176
- Peterson J.C., Thomas M.E., Nordstrom R.J., Damon E.K. and Long R.K.
(1979)
Appl. Opt. 18, 834-841
- Popkie H., Kistenmacher H. and Clementi E. (1973)
J. Chem. Phys. 59, 1325-1336
- Reimers J.R. and Watts R.O. (1984)
Chem. Phys. 85, 83-112
- Roberts R.E., Selby J.E.A. and Biberman L.M. (1976)
Appl. Opt. 15, 2085-2090
- Rosengren L.-G. (1975)
Appl. Opt. 14, 1960-1976
- Ryan J.S., Hubert M.H. and Crane R.A. (1983)
Appl. Opt. 22, 711-717
- Selby J.E.A., Shettle E.P. and McClatchey R.A. (1976), "Atmospheric
Transmittance from 0.25 to 28.5 μ m: Supplement LOWTRAN 3B",
AFGL-TR-76-0258, US Air Force, Hanscom, MA
- Selby J.E.A., Kneizys F.X., Chetwynd J.H. and McClatchey R.A. (1978),
"Atmospheric Transmittance/Radiance Computer Code LOWTRAN 4",
AFGL-TR-78-0053, US Air Force, Hanscom, MA
- Shumate M.S., Menzies R.T., Margolis J.S. and Rosengren L-G. (1976)
Appl. Opt. 15, 2480-2488

Sigrist M.W., Bernegger St. and Meyer P.L. (1985)
Digest 4th International Meeting on Photoacoustic, Thermal and Related
Sciences, Québec, Canada, MC8.1-MC8.4

Smith H.J.P., Dube D.J., Gardner M.W., Clough S.A., Kneizys F.X. and
Rothman L.S. (1978)
"FASCODE-Fast Atmospheric Signature Code (Spectral Transmittance and
Radiance)", AFGL-TR-78-0081, Hanscom AFB, MA

Suck S.H., Kassner J.L., Jr., and Yamaguchi Y. (1979)
Appl. Opt. 18, 2609-2617

Suck S.H., Wetmore A.E., Chen T.S. and Kassner J.L., Jr. (1982)
Appl. Opt. 21, 1610-1614

Thomas M.E. (1979)
"Tropospheric Water Vapor Absorption in the Infrared Window Regions",
Technical Report ESL 784701-5, Contract DAAG-29-77-C-0010, Ohio State
Univ., Columbus, Ohio

Thomas M.E. and Nordstrom R.J. (1982)
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 28, 103-112

Thomas M.E. and Nordstrom R.J. (1985)
Appl. Opt. 24, 3526-3530

Vanasse G.A. (1981)
"Stratospheric Cryogenic Interferometer Balloon Experiment (SCRIBE)",
AFGL-TR-81-0048, Hanscom AFB, MA

Varanasi P., Chou S. and Penner S.S. (1968)
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 8, 1537-1541

Zavody A.M., Emery R.J. and Gebbie H.A. (1979)
Nature 277, 462-463

Peter Richter
Technical University Budapest
Department of Atomic Physics

INVERSE OPTICAL PROBLEMS IN LASER REMOTE SENSING

Abstract

Validity of assumptions generally used for evaluation of differential absorption lidar data for remote detection of molecular components in the atmosphere are revised.

Introduction

Laser remote sensing methods are becoming widely used in several fields of measurements. Interpretation of the received data in terms of the parameters to be determined is far from simple due to several unknown features usually occurring in non-laboratory environment. The task is - as in most cases of optical measurements - to solve an inverse optical problem i.e. determine boundary conditions from electromagnetic field measurements. However the inversion has sometimes to be carried out under such circumstances that about some parameters characterizing the experimental situation only limited or no information is available for the experimenter.

Here a measurement with a coherent infrared differential absorption lidar will be considered that is used for concentration measurement of different atmospheric molecular components. It is based on topographic backscattering. About the scattering of the topographic target and the absorption characteristics of the atmosphere only limited a priori information is available. It will be examined how can concentration measurements be carried out among such circumstances.

Principle of the measurement

The scheme of the well known differential absorption method is shown in Fig.1.

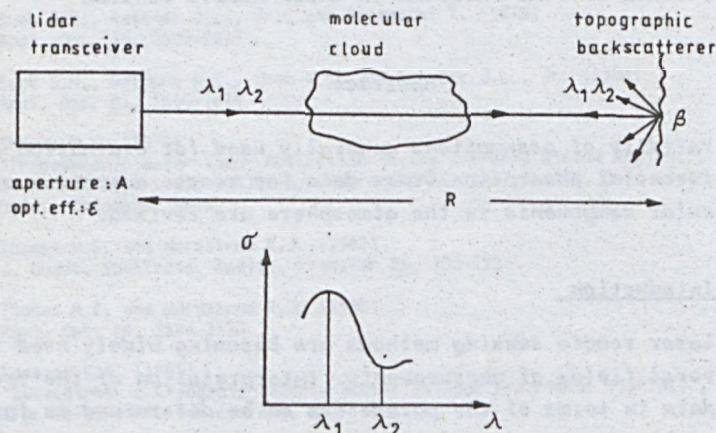


Fig.1. Scheme of the differential absorption measurement.

The lidar system is based on cw tunable CO_2 lasers with optical heterodyne detection to provide the sensitivity necessary. In the $9-11 \mu\text{m}$ wavelength region about 100 atmospheric molecular species of interest show characteristic absorption. The intensities of the received light at the two wavelengths are measured

$$P_{1,2} = P_{1,2}^{\text{out}} \beta_{1,2} \frac{A}{R^2} \mathcal{E}_{1,2} \exp \left\{ -2 \int_0^R \alpha_{1,2}(r) dr \right\}$$

where α is the total extinction coefficient.

The above so called lidar equation is usually solved under the assumptions

$$P_1^{\text{out}} = P_2^{\text{out}} \quad \beta_1 = \beta_2 \quad \mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_2 \quad \alpha_{1,2} = \sigma_{1,2} \int_0^R c(r) dr$$

when the information gained is the path integrated concentration c^l of the molecular component

$$c^l = \int_0^R c(r) dr = \frac{l}{2[\sigma(\lambda_1) - \sigma(\lambda_2)]} \ln \frac{P(\lambda_2)}{P(\lambda_1)}$$

Validity of the assumptions $P_1^{out} = P_2^{out}$ and $\epsilon_1 = \epsilon_2$ can be justified because they are determined by system parameters and can be taken care for by normalization. However parameters β and α are determined by uncontrollable atmospheric and topographic conditions the influence of which on the measurement has to be considered.

Influence of the topographic backscattering coefficient (β)

A large amount of data has been compiled considering the wavelength dependence in the 9-11 μm range of the backscattering coefficient of different topographic objects. They can be characterized by equivalent minimum detectable concentration for each molecular component. This is in general below 0.1 ppm/m i.e. in case of moderate concentrations differential reflectance can be neglected. However when small concentrations are to be detected it can seriously distort the information. In this case scanning across large topographic area is recommended. Separation of signal variation due to change in absorption and reflectance can be carried out on the basis of different spatial extension of correlated areas due to the two effects. In practice this appears in different temporal variation of the signal that can be electronically separated.

It is also important to note that fast fluctuations due to the speckle effect have also to be averaged out by integration over a surface area much larger than ^{the} beam diameter on target.

Influence of the atmospheric extinction coefficient (α)

First it is worth to note that the imaginary part corresponding to the refractive index along the path is nonstationary. Its main effect is beam wander leading to speckle noise. This can be also eliminated by integration over larger area however this is the effect practically excludes application of pulsed systems for such measurements.

The real part describing attenuation of light intensity must take both scattering and absorption into consideration. Due to the long wavelength scattering loss is small $\alpha_{sc} < 2 \text{ km}^{-1}$ for more than 90% of the year in Middle-Europe.

In the absorption spectra of the atmosphere there is a window around $10 \mu\text{m}$ that gives for clear atmosphere $\sim 0,1 \text{ dB/km}$ attenuation.

However if no a priori information is available on the kind and number of molecular components present interpretation of the result of the two wavelength lidar measurement is very difficult. Therefore the most reliable measurement can be carried out when a known dominant component is present. If this was not the case multiple wavelength measurements have to be carried out and even so only probabilistic information can be gained. An algorithm is available to solve the lidar equation. Modelling measurement errors probabilities of false selection of the dominant component and error in measurement of C^1 were predicted.

Фадеев В.В.

Московский университет им.М.В.Ломоносова

ДИСТАНЦИОННАЯ ЛАЗЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПРИРОДНЫХ ВОД

Отличительными чертами природных вод как объектов дистанционной лазерной спектроскопии являются их чрезвычайно сложный состав, значительное поглощение и рассеяние света в окне прозрачности ($\lambda = 480 \dots 500$ нм). Это создает большие трудности в выборе методов спектроскопии для диагностики таких сред и в разработке алгоритмов решения обратных задач - алгоритмов определения параметров среды по характеристикам регистрируемого эхо-сигнала.

На первом этапе развития данного направления (начало 70-х годов, см., например, [1]) использовалась флуориметрия, которая позволяет решать задачу дистанционного (с борта корабля или летательного аппарата) обнаружения органических компонентов природных вод - фитопланктона, нефтяных пленок и т.д. Добавление второго информационного канала - сигнала комбинационного рассеяния воды, используемого в качестве внутреннего репера [2], поставило дистанционную флуориметрию на строгую количественную основу, позволило количественно сравнивать результаты, полученные в разное время, в разных акваториях Мирового океана.

Высокое сечение флуоресценции органических соединений ($\sigma \approx 10^{-20}$ см²) и возможность использовать полосу 3440 см⁻¹ КР воды в качестве внутреннего репера, сравнимого с сигналом флуоресценции фитопланктона, природного растворенного органического вещества (РОВ), нефтей и нефтепродуктов в их типичных концентрациях [2,3] (см.рис.1,2) - все это определило стрем-

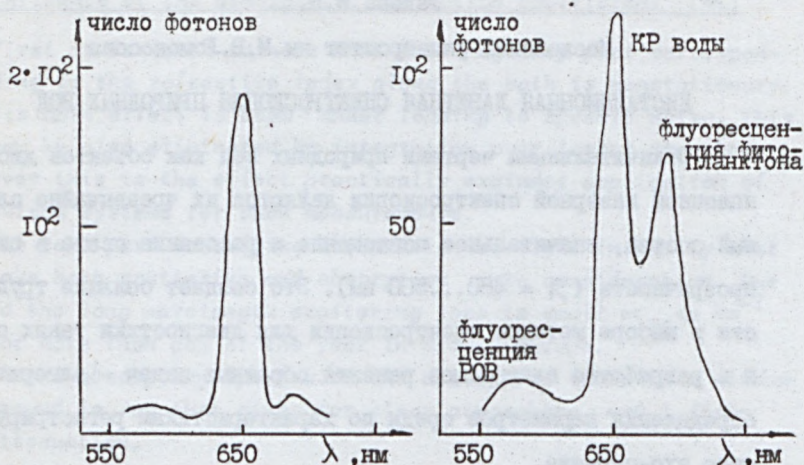


Рис.1. Характерные спектры эхо-сигналов при возбуждении морской воды; $\lambda_0 = 532$ нм; перед спектральным прибором фильтр ОС-12. Получены при дистанционном зондировании разных по продуктивности вод Тихого океана в 18-ом рейсе НИС "Дм.Менделеев"

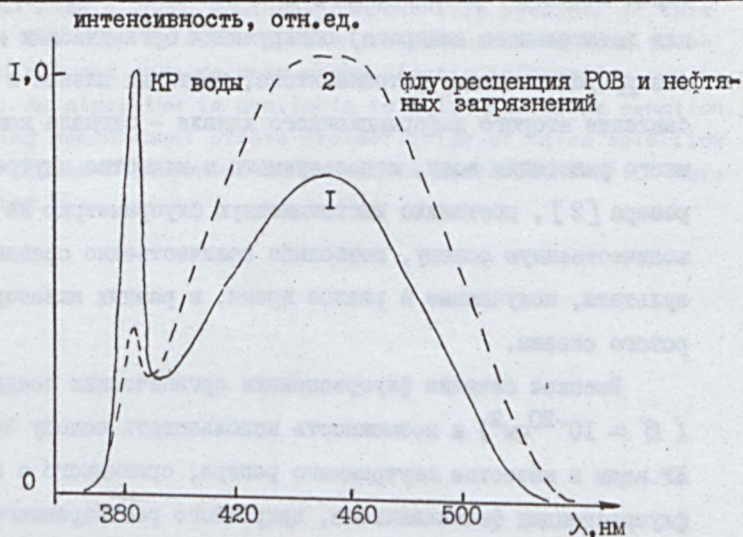


Рис.2. Характерные спектры эхо-сигналов при возбуждении морской воды; $\lambda_0 = 337$ нм. Получены при дистанционном зондировании в Чёрном море: 1 - в 12 милях от берега; 2 - в прибрежной зоне с интенсивным береговым стоком /НИС "Григорий Лежава" Аджарской гидрометеобсерватории/.

ление сохранить флуориметрию в арсенале средств дистанционной лазерной диагностики природных вод, несмотря на ее низкую избирательность.

Работы, направленные на преодоление этого недостатка, привели к созданию метода нелинейной лазерной флуориметрии, основанного на анализе кривых насыщения флуоресценции [4]. Суть метода иллюстрируется рисунками 3,4 и состоит в извлечении информации об органическом соединении (вплоть до определения его спектрально-люминесцентных характеристик [4]) из зависимостей фактора насыщения Γ от плотности потока фотонов возбуждающего излучения F .

Методы, основанные на снятии спектров флуоресценции, нормированных на интенсивность полосы КР воды, при перестройке частоты лазерного излучения, еще больше расширили возможности флуориметрии в идентификации органических соединений в воде, выделения одного на фоне другого. Примером может служить методика выделения флуоресценции нефтей и нефтепродуктов в воде на фоне флуоресценции РОВ [5], иллюстрируемая рис.5: разная зависимость параметра $\Phi_0 = N_{фл}/N_{кр}$ ($N_{фл}$ и $N_{кр}$ - числа квантов флуоресценции примеси и КР воды соответственно) от длины волны возбуждающего излучения позволяет определить парциальные вклады этих примесей в суммарную полосу флуоресценции.

Дальнейшее совершенствование флуоресцентного метода диагностики природных вод состояло в применении Фурье-анализа для контроля формы и спектрального состава полос флуоресценции (равно как и других полос) [6]. В частности, это позволило фиксировать слабые изменения формы полосы флуоресценции фитопланктона и использовать их для функциональной диагностики этого важного компонента природных вод.

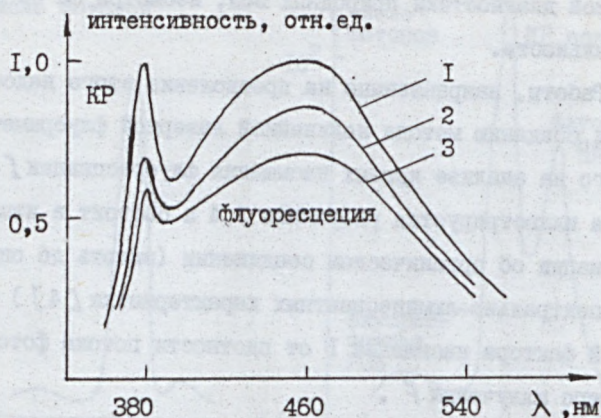


Рис.3. Насыщение флуоресценции нефти "Самотлор" в воде. Отношение интенсивностей излучения азотного лазера, при которых получены спектры 1, 2, 3, $F_1 : F_2 : F_3 = 1 : 0,5 : 0,18$.

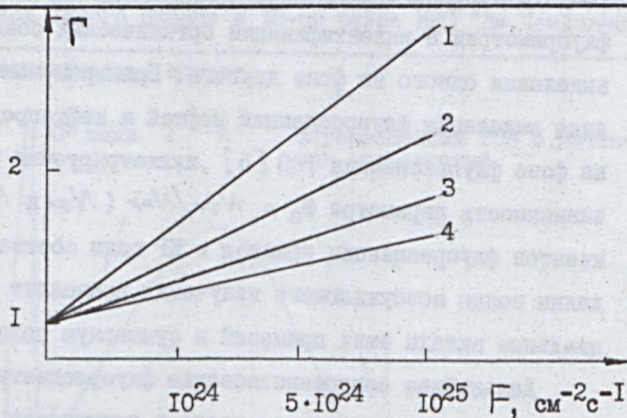


Рис. 4. Зависимость фактора насыщения флуоресценции Γ от плотности потока фотонов излучения азотного лазера для: 1 - РОВ; 2 - нефти "Русской"; 3 - нефти "Самотлор"; 4 - дизельного топлива.

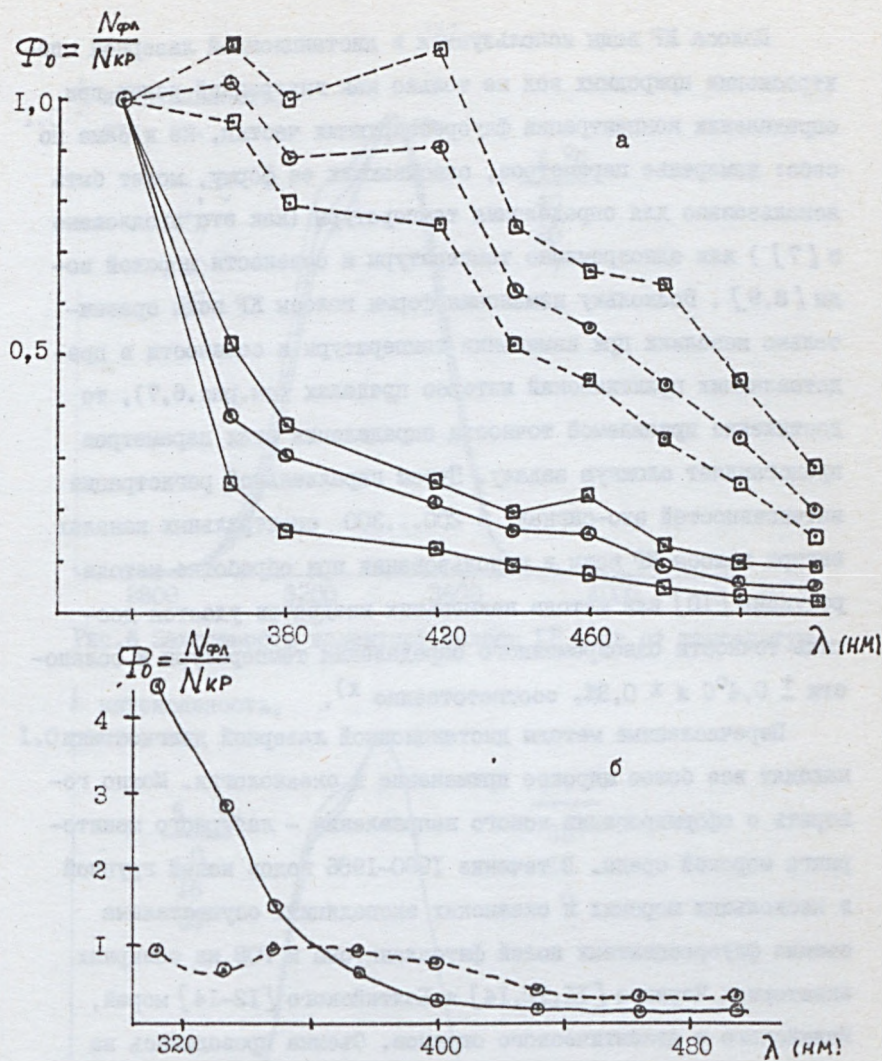


Рис.5. Зависимости $\Phi_0(\lambda_{\text{возб}})$ для различных типов РОВ (---) и нефтепродуктов (—), снятые на лазерном (а) и ламповом (б) флуориметрах. Приведены средние значения (○) и максимальные отклонения (□).

Полоса КР воды используется в дистанционной лазерной спектроскопии природных вод не только как внутренний репер при определении концентрации флуоресцирующих частиц, но и сама по себе: измерение параметров, описывающих ее форму, может быть использовано для определения температуры (как это предложено в [7]) или одновременно температуры и солености морской воды [8,9]. Поскольку изменения формы полосы КР воды сравнительно невелики при изменении температуры и солености в представляющих практический интерес пределах (см.рис.6,7), то достижение приемлемой точности определения этих параметров представляет сложную задачу. Путем параллельной регистрации интенсивностей эхо-сигнала в 200...300 спектральных каналах внутри полосы КР воды и использовании при обработке метода редукции [10] или метода наименьших квадратов удается достичь точности одновременного определения температуры и солености $\pm 0,4^{\circ}\text{C}$ и $\pm 0,3\%$ соответственно х).

Перечисленные методы дистанционной лазерной диагностики находят все более широкое применение в океанологии. Можно говорить о формировании нового направления - лазерного мониторинга морской среды. В течение 1980-1986 годов нашей группой в нескольких морских и океанских экспедициях осуществлена съемка флуоресцентных полей фитопланктона и РОВ на обширных акваториях Черного [11,12,14] и Балтийского [12-14] морей, Индийского и Атлантического океанов. Съемка проводилась на ходу судна с помощью автоматизированного лидара, устанавлива-

х) Этот результат сообщен в докладе: Гоголинская Т.А., Голубцов П.В., Ким Е.М., Пацаева С.В., Фадеев В.В. "Лазерный метод дистанционного определения температуры и солености морской воды" на III конференции Московского университета им.М.В.Ломоносова "Исследование Мирового океана" (май 1986 г.), Труды которой находятся в печати.

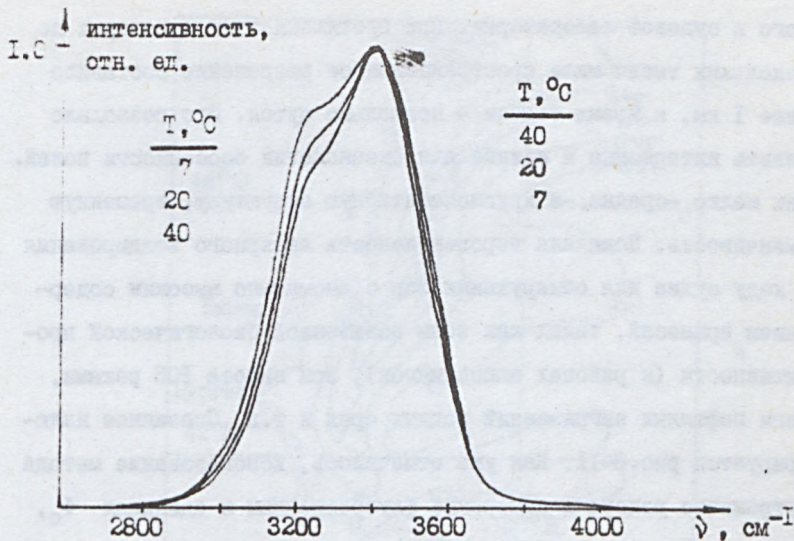


Рис.6 Зависимость валентной полосы КР воды от температуры.

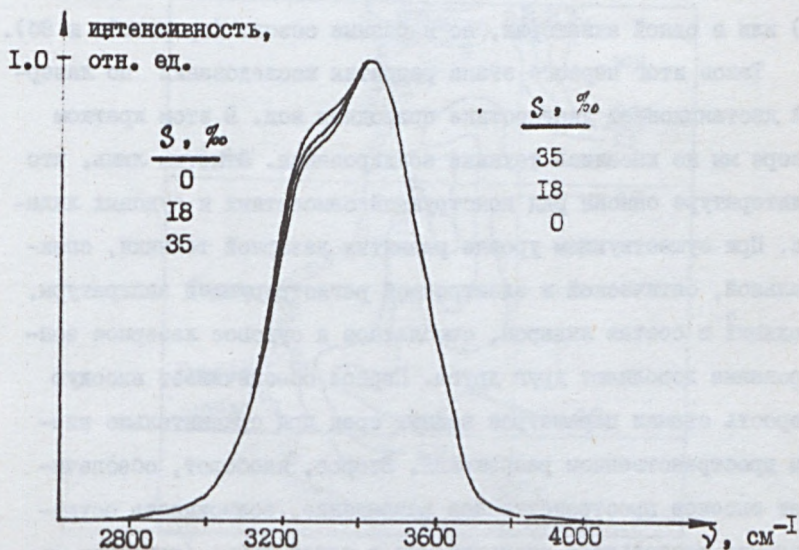
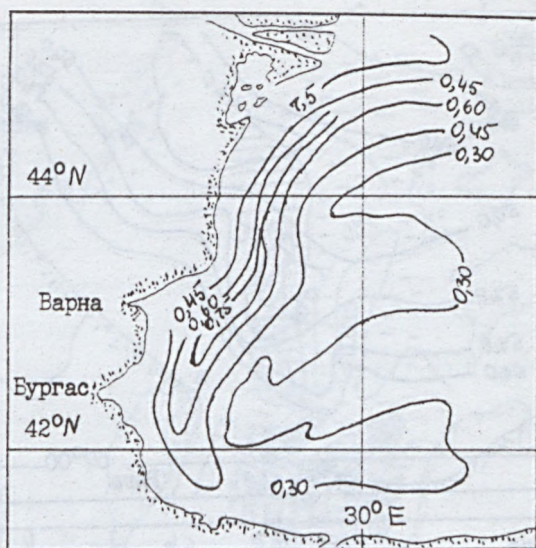


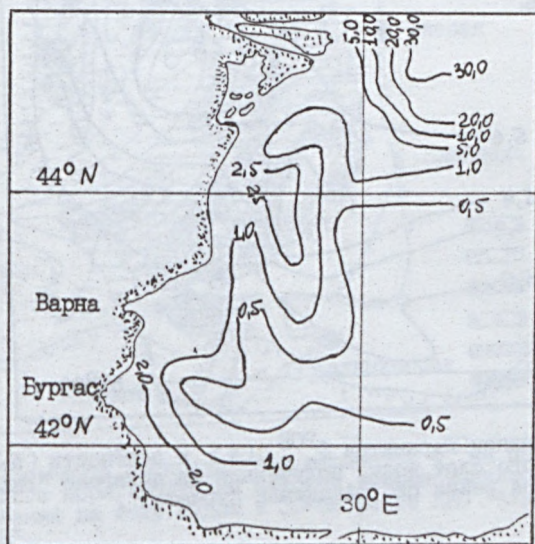
Рис.7 Зависимость валентной полосы КР воды от солености морской воды.

емого в судовой лаборатории. При протяженностях акватории до нескольких тысяч миль пространственное разрешение составило менее 1 км, а время съемки - несколько суток. Это позволило выявить интересные и важные для океанологии особенности полей, - их мелко, -средне, -и крупномасштабную структуру, временную изменчивость. Показана перспективность лазерного зондирования на ходу судна для обнаружения зон с аномально высоким содержанием примесей, таких как зоны повышенной биологической продуктивности (в районах апвеллингов), зон выноса РОВ реками, очаги нефтяных загрязнений водных сред и т.д. Сказанное иллюстрируется рис.8-II. Как уже отмечалось, использование метода внутреннего репера и измерение флуоресценции в единицах Φ_0 , не зависящих от прибора, позволяет сравнивать количественно величины флуоресцентных полей в разных акваториях (ср.рис.8 и 10) или в одной акватории, но в разные сезоны (ср.рис.8а и 8б).

Таков итог первого этапа развития исследований по лазерной дистанционной диагностике природных вод. В этом кратком обзоре мы не касались техники зондирования. Отметим лишь, что в литературе описан ряд конструкций самолетных и судовых лидаров. При существующем уровне развития лазерной техники, спектральной, оптической и электронной регистрирующей аппаратуры, входящих в состав лидаров, самолетное и судовое лазерное зондирование дополняют друг друга. Первое обеспечивает высокую скорость съемки параметров водных сред при сравнительно низком пространственном разрешении. Второе, наоборот, обеспечивает высокое пространственное разрешение, возможность осуществления длительного эксперимента в одной точке (например, снятие суточной изменчивости параметров), но требует большего времени для получения карт на протяженных акваториях.



а



б

Рис.8. Карты распределения флуоресценции Φ П (изолинии параметра Φ), полученные путём дистанционного лазерного зондирования ($\lambda_0 = 632$ нм) в Западной части Чёрного моря во время 2-го, октября 1980 г. (а) и 4-го, апрель-май 1981 г. (б) рейсов НИС "Горизонт".

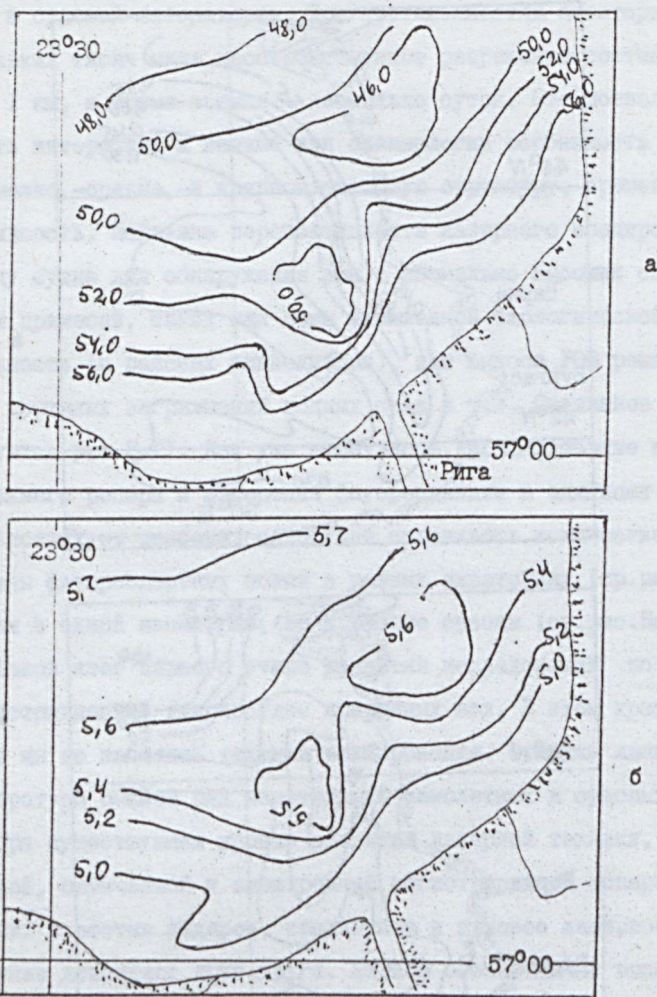


Рис. 9. Изолинии параметра Φ_{POB} (а) и солёности (б) для поверхностного слоя воды, полученные на полигоне "Рижский залив" в 26-А рейсе НИС "Академик Курчатов".

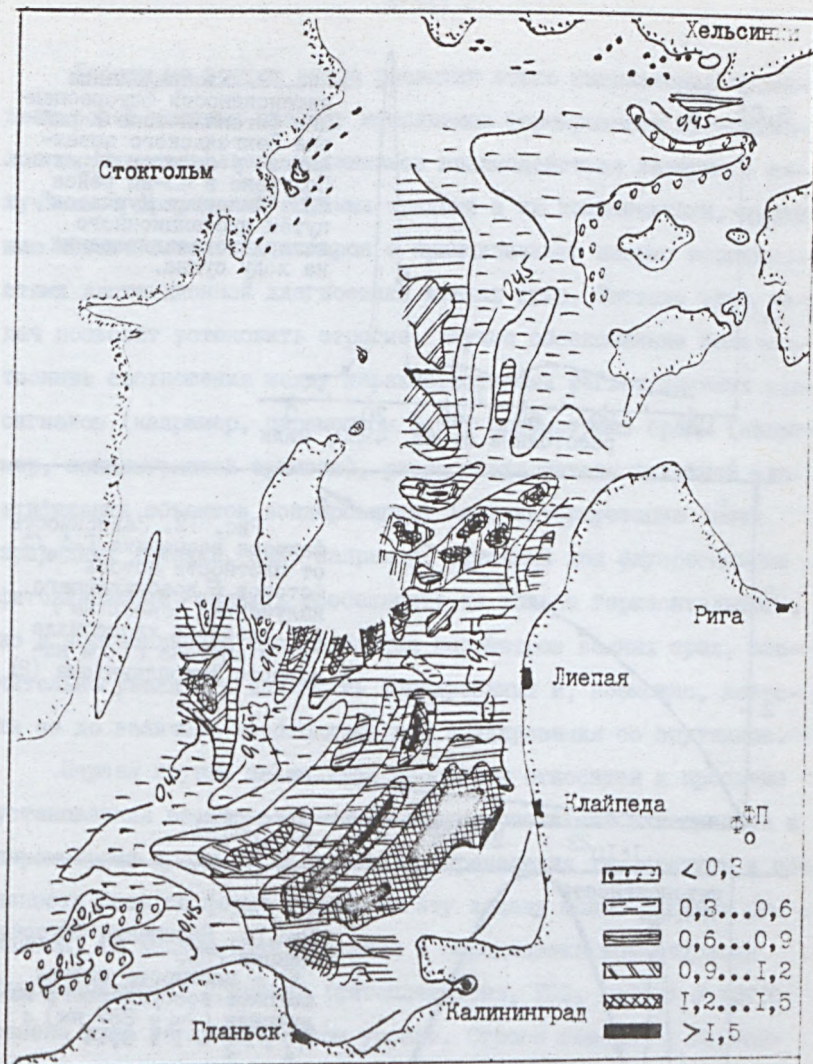


Рис. 10. Карта распределения параметра $\Phi^П$ на поверхности Балтийского моря. Получена методом дистанционного лазерного зондирования на ходу судна в 39-ом рейсе НИС "Академик Курчатов".

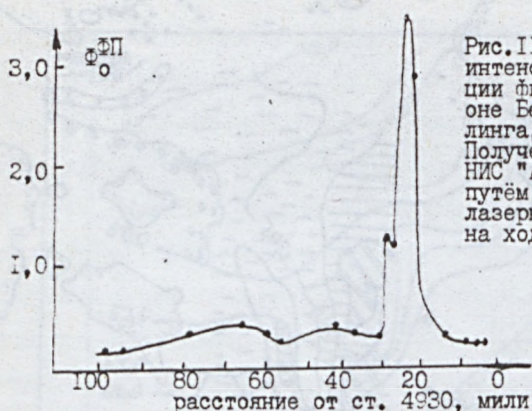


Рис. 11. Распределение интенсивности флуоресценции фитопланктона в районе Бенгельского апвеллинга, у берегов Африки. Получено в 43-ем рейсе НИС "Академик Курчатов" путём дистанционного лазерного зондирования на ходу судна.

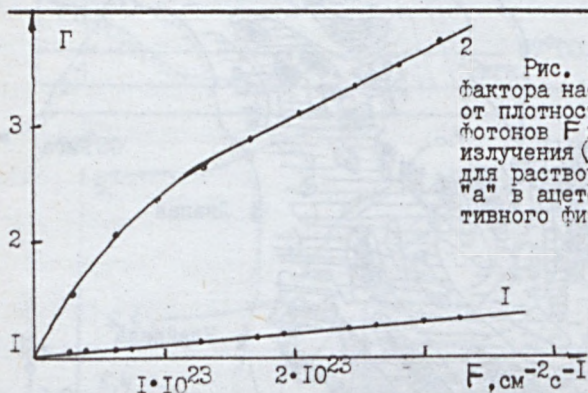


Рис. 12. Зависимость фактора насыщения $\Gamma = \frac{F_0}{F}$ от плотности потока фотонов F возбуждающего излучения ($\lambda_0 = 532 \text{ нм}$) для раствора хлорофилла "а" в ацетоне (1) и нативного фитопланктона (2).

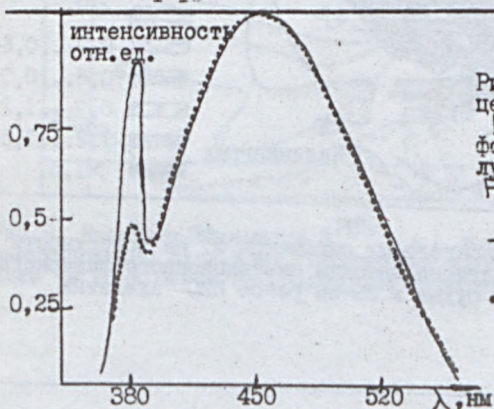


Рис. 14. Насыщение флуоресценции РОВ.
 F - плотность потока фотонов возбуждающего излучения ($\lambda_0 = 337 \text{ нм}$);
 $F_1 : F_2 = 1 : 0,14$

— F_1
..... F_2

Работы на втором этапе развития этого направления посвящены более тонкому анализу механизмов формирования эхо-сигналов и, следовательно, механизмов взаимодействия лазерного излучения с природными водными средами и их компонентами, созданию нового поколения лидаров с принципиально новыми возможностями дистанционной диагностики водных сред. Решение этих задач позволит установить строгие, научно обоснованные количественные соотношения между характеристиками регистрируемых эхо-сигналов (например, параметром Φ_0) и параметрами среды (например, концентрацией примеси), разработать методы надежной идентификации объектов зондирования, дать интерпретацию таких природных явлений, как, например, суточный ход флуоресценции фитопланктона, выявить особенности не только горизонтального, но и вертикального распределения параметров водных сред, значительно увеличить дальность зондирования и, возможно, довести ее до величин, необходимых для зондирования со спутников.

Первая группа задач этой программы относится к проблеме установления взаимосвязи между характеристиками эхо-сигнала и параметрами среды. Если в методе определения температуры и солености воды по форме полосы КР эту задачу можно считать решенной, то задача идентификации и определения концентрации флуоресцирующих примесей (фитопланктона, РОВ, нефтей и др.) решена лишь на качественном уровне. Строго говоря, в настоящее время измеряются флуоресцентные поля, а не поля примесей. Правда, в ряде случаев удалось установить эмпирические соотношения между измеряемыми величинами и концентрацией примесей, например, между величиной параметра $\Phi_0^{\text{ФП}}$ и концентрацией пигмента хлорофилла "а" фитопланктона для открытых районов океана [15], между величинами параметра $\Phi_0^{\text{НП}}$ и концентрацией неф-

тей и нефтепродуктов, а также толщиной нефтяной пленки на поверхности воды, если последние предварительно идентифицированы [15]. Однако эти соотношения носят ограниченный характер и не имеют спектроскопического обоснования. Поэтому для решения задачи в полном объеме необходимо детально изучить механизмы формирования флуоресцентного отклика объектов диагностики на лазерное возбуждение. Органические компоненты природных вод представляют собой сложные комплексы, фотофизические процессы в которых носят, по-видимому, сложный характер. Для каждого из таких комплексов (фитопланктона, РОВ, нефтей и др.) приходится решать свои специфические задачи. Рассмотрим некоторые из них.

Лазерная спектроскопия фитопланктона. Здесь основной и чрезвычайно сложной задачей является разработка методов лазерной функциональной диагностики и определение зависимости искомым количественных соотношений от функционального состояния фитопланктона. Одним из методов такой диагностики может служить нелинейная флуориметрия. Исследования, выполненные в нашей группе [17], показали, что кривая насыщения флуоресценции фитопланктона имеет более сложный вид, чем для красителей (рис.12), что связано с явлением синглет-синглетной ($S-S$) аннигиляции возбужденных молекул пигментов фитопланктона. Константа скорости $S-S$ -аннигиляции очень велика из-за высокой локальной концентрации пигментов в фотосинтетической единице фитопланктона. Завершается разработка алгоритма извлечения спектроскопической информации из этой кривой. Есть предположение, что диагностика фитопланктона в режиме насыщения (а он наступает при очень низких для импульсных лазерах плотностях потока фотонов возбуждающего излучения, см. рис. 12)

позволит ослабить влияние индивидуальных особенностей пигментного состава и функционального состояния фитопланктона на величину коэффициента связи между параметрами эхо-сигнала и концентрацией хлорофилла "а".

На повестке дня выявление парциальных вкладов в полосу флуоресценции фитопланктона обычной (быстрой) и рекомбинационной (замедленной) составляющих. Последняя чрезвычайно чувствительна к функциональному состоянию фитопланктона. Предварительные результаты, полученные нами совместно с И.Г.Ивановым, указывают на возможность решения этой задачи методом вариации частоты следования лазерных импульсов.

Разработка метода диагностики функционального состояния фитопланктона позволит, наконец, установить и механизмы суточного хода флуоресценции фитопланктона, который отмечен рядом исследователей. В частности, и нашей группой такая суточная изменчивость обнаружена в Черном и Балтийском морях, в Индийском и Атлантическом океанах (рис.13). Сотрудникам нашей лаборатории Демидову А.А. и Чекалку А.М. удалось во время 43-его рейса НИС "Академик Курчатов" (1985-1986г.г.) выделить из общей суточной изменчивости флуоресценции вклад, обусловленный изменением функционального состояния фитопланктона, которая, по-видимому, происходит из-за изменения освещенности.

Лазерная спектроскопия РОВ. Здесь основная задача состоит в выявлении носителя флуоресцентных свойств ("флуорогенов") в том многокомпонентном комплексе, который представляет собой РОВ. Первым шагом на пути решения этой сложнейшей задачи (по химический состав РОВ пока полностью не определен) является установление природы полосы флуоресценции РОВ. Естественно было предположить, что она является суперпозицией полос флуорес-

ценции отдельных молекулярных фракций РОВ, которые возбуждаются при данной длине волны лазерного излучения, т.е. является неоднородно уширенной. Однако, первые эксперименты, выполненные в нашей группе в этом направлении [18], показали, что в сравнительных характеристиках полос флуоресценции РОВ различных вод и различных фракций РОВ присутствуют признаки как неоднородного, так и однородного уширения. При насыщении флуоресценции полоса ведет себя как однородная, не меняя своей формы (рис.14). Параметры полос флуоресценции различных молекулярных фракций РОВ мало отличаются от параметров полосы флуоресценции полного РОВ (исходной воды) - рис.15. С другой стороны, при перестройке длины волны возбуждающего лазерного излучения происходит смещение полосы флуоресценции РОВ и его фракций (хотя и на меньшую величину, чем изменение первой), что является признаком неоднородного уширения полосы [19], рис.16. Близка к завершению разработка методики измерения квантовых выходов и сечений флуоресценции молекул РОВ и его фракций (в определенных модельных предположениях). Совместно с химиками ведутся исследования влияния факторов среды на параметры полос флуоресценции РОВ и его фракций. Большой интерес представляет исследование обратимых и необратимых изменений флуоресцентных характеристик РОВ, происходящих под действием лазерного излучения. Таковы направления исследований этого загадочного компонента всех природных вод.

Лазерная спектроскопия нефтей и нефтепродуктов в воде.

В настоящее время из всех многообразных задач лазерной диагностики нефтяных загрязнений водных сред можно считать решенной лишь задачу обнаружения нефтяных пленок на поверхности воды. Что касается количественного анализа нефтей на поверхности во-

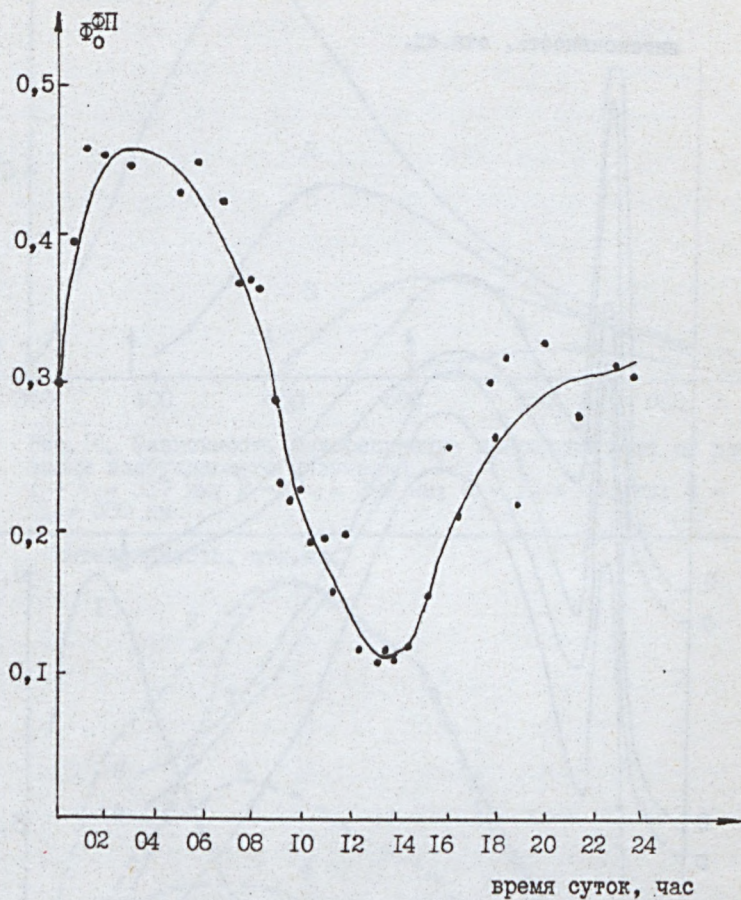


Рис. 12. Суточный ход интенсивности приповерхностного фитопланктона, полученный при дистанционном лазерном зондировании у о. Мордвинова, в Антарктике. 48-ий рейс НИС "Академик Курчатов".

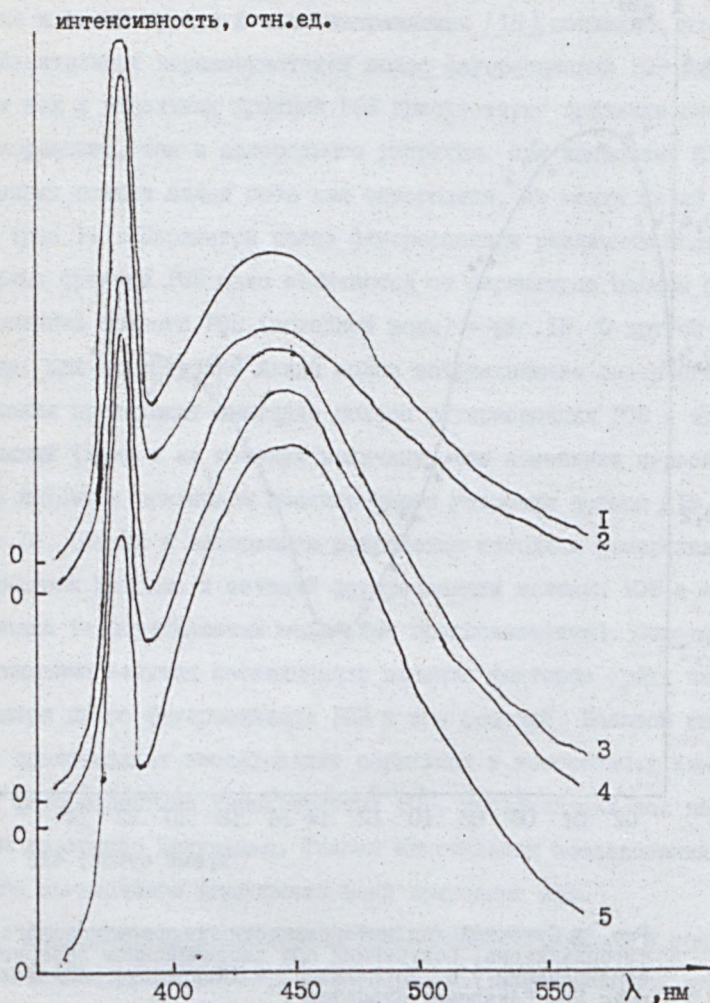


Рис. 15. Спектры КР воды и флуоресценции РОВ и его фракций ($\lambda_0=337$ нм). Индийский океан, Сейшельские острова. 1 - исходная вода, пропущенная через фильтр GF-C, 0,5 мкм. Фракции с молекулярными массами (μ): 2 - $\mu=100000$; 3 - $\mu=30000$; 4 - $\mu=1000$; 5 - $\mu=500$.

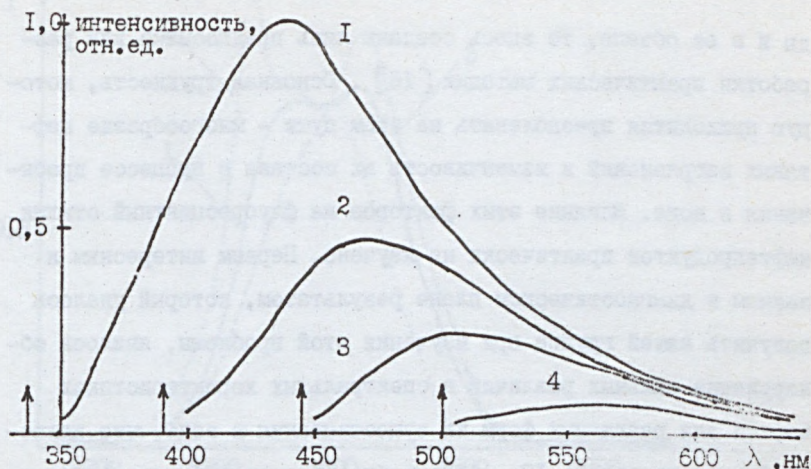


Рис. 16. Зависимость флуоресценции природной воды от длины волны возбуждающего излучения λ_0 :
 1 - $\lambda_0 = 337$ нм; 2 - $\lambda_0 = 390$ нм; 3 - $\lambda_0 = 440$ нм; 4 - $\lambda_0 = 500$ нм

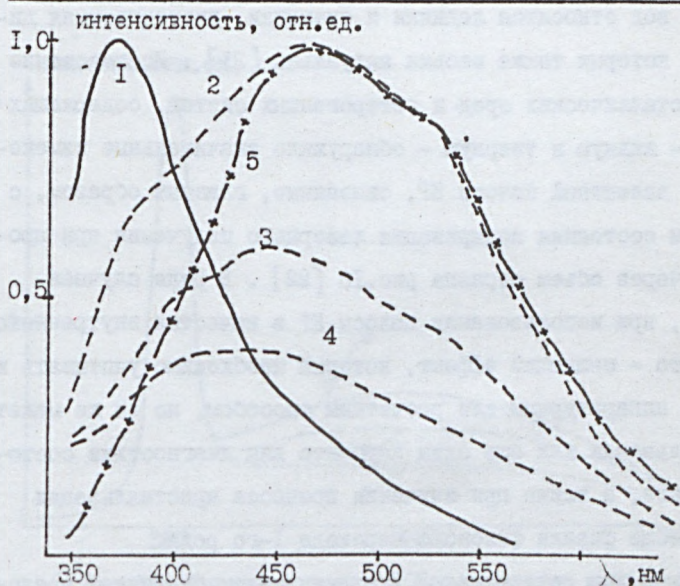


Рис. 17. Спектры флуоресценции сырой нефти при возбуждении на $\lambda_0 = 337$ нм. — I - растворённая в воде нефть; - - - - - эмульгированная в воде нефть в первый (2), второй (3) и третий (4) дни после приготовления эмульсии; — x — 5 - нефтяная плёнка.

ды и в ее объеме, то здесь созданы лишь предпосылки для разработки практических методик [16]. Основная трудность, которую приходится преодолевать на этом пути - многообразие нефтяных загрязнений и изменчивость их состава в процессе пребывания в воде. Влияние этих факторов на флуоресцентный отклик нефтепродуктов практически не изучено. Первым интересным и важным в диагностическом плане результатом, который удалось получить нашей группе при изучении этой проблемы, явилось обнаружение сильных различий в спектральных характеристиках нефтей для различных форм их существования в воде, что иллюстрируется рисунком 17. Подробно этот вопрос рассмотрен в работе [20], представленной на данном симпозиуме.

Лазерная спектроскопия ледников и снежников. К классу природных вод относятся ледники и снежники, дистанционная диагностика которых также весьма актуальна [21]. Исследование таких кристаллических сред и гетерогенных систем, содержащих обе фазы - жидкую и твердую - обнаружило значительные изменения формы валентной полосы КР, связанные, главным образом, с изменением состояния поляризации лазерного излучения при прохождении через объем образца рис.18 [22]. В ряде случаев (например, при использовании полосы КР в качестве внутреннего репера) это - мешающий эффект, который необходимо учитывать и исключать аппаратурным или расчетным способом, но он же может быть использован как еще один параметр для диагностики состояния объекта, а также при изучении процесса кристаллизации воды и вообще физики фазового перехода I-го рода.

Диагностика содержания РОВ в ледниках и снежниках представляет большой практический интерес для анализа динамики фоновых концентраций РОВ в окружающей среде и его круговорота в

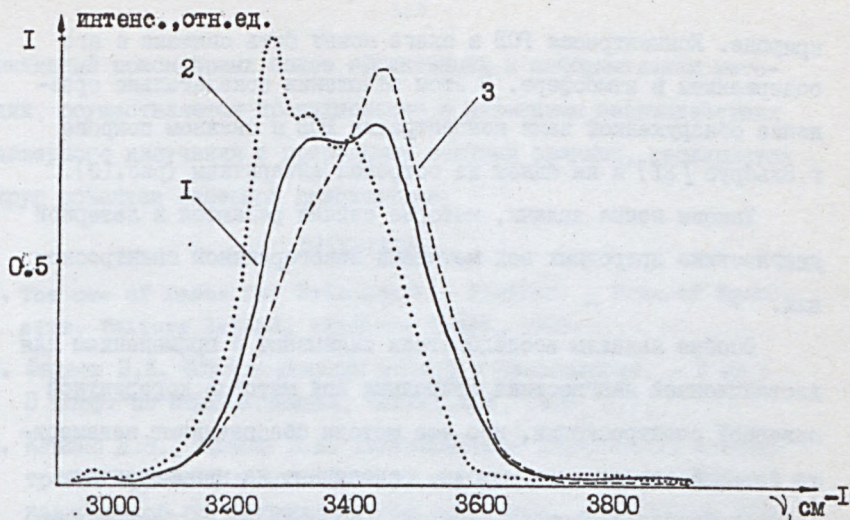


Рис.18. Спектры КР: 1 - воды, 2 - льда, 3 - воды при фазовом переходе ($T=0^{\circ}C$).

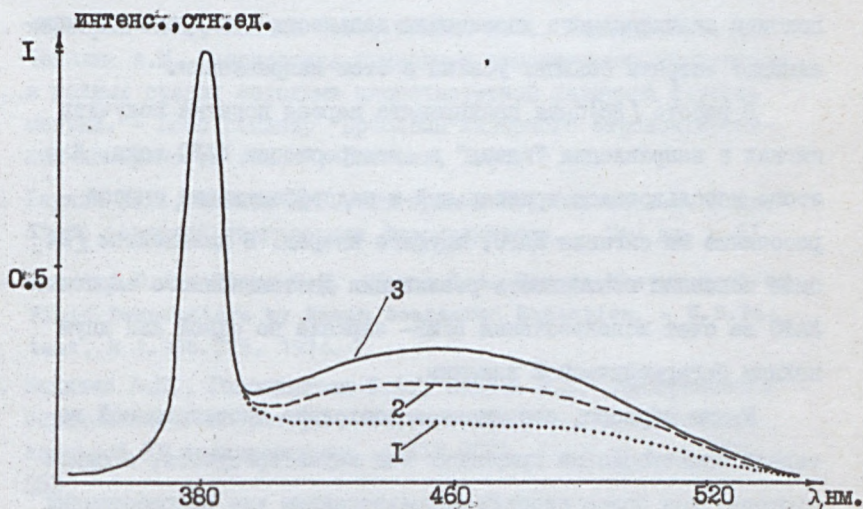


Рис.19. Типичные спектры экзо-сигналов при возбуждении прибором растопленного снега со склона г.Эльбрус, 1-Н=4000 м, 2-Н=2500 м. 3- с ледника на о.Кинг-Джордж (Антарктида).

природе. Концентрация РОВ в снеге может быть связана с его содержанием в атмосфере. В этом отношении показательно сравнение обнаруженной нами концентрации РОВ в снежном покрове г.Эльбрус [21] и на одном из островов Антарктиды (рис.19).

Таковы новые задачи, которые сейчас решаются в лазерной диагностике природных вод методами некогерентной спектроскопии.

Особые надежды исследователи связывают с применением для дистанционной диагностики природных вод методов когерентной лазерной спектроскопии, ибо эти методы обеспечивают неизмеримо больший сигнал, чем методы, основанные на некогерентном взаимодействии лазерного излучения со средой, и обеспечивают высокую направленность излучения эхо-сигнала. Однако непростые даже в лабораторном варианте эти методы становятся трудно реализуемыми при дистанционном зондировании. Заманчивые перспективы значительного увеличения дальности зондирования оправдывают затраты больших усилий в этом направлении.

В работе [23] была предпринята первая попытка получить сигнал в направлении "назад" в спектроскопии КАРС водн. Для этого использовался тривиальный и малоэффективный способ - рассеяние Ми сигнала КАРС, идущего вперед. В дальнейшем [24] была показана возможность реализации дистанционного варианта КАРС за счет использования ВРМБ- зеркала по одной или двум волнам бигармонической накачки.

Таким образом, современное состояние дистанционной лазерной спектроскопии природных вод характеризуется, с одной стороны, все более широким использованием уже разработанных методов, таких как флуориметрия с внутренним репером, в океанологической и гидрологической практике, а с другой - идет

активный поиск новых более эффективных и информативных методов, осуществляется проникновение в механизмы взаимодействия лазерного излучения с природными водными средами, расширяется круг объектов лазерной диагностики.

ЛИТЕРАТУРА

1. The use of Laser for Hydrographic Studies. - Proc. of Symposium, Wallops Island, Virginia (USA), 1973.
2. Фадеев В.В. Флуоресцентные методы в океанологии. - В кн.: II конф. по люминесценции, Сегед, ВНР, 1976, с.7.
3. Клышко Д.Н., Фадеев В.В. Дистанционное определение концентрации примесей в воде методом лазерной спектроскопии с калибровкой по комбинационному рассеянию. - ДАН СССР, 1978, т.238, с.320-323.
4. Фадеев В.В., Чекалик А.М., Чубаров В.В. Нелинейная лазерная флуориметрия сложных органических соединений. - ДАН СССР, 1982, т.262, № 2, с.338-341.
5. Аброскин А.Г., Нольде С.Е., Фадеев В.В., Федоров В.В., Чекалик А.М. Диагностика природных органических комплексов в водных средах методами многочастотной лазерной флуориметрии. - Всес.семинар "Проблемы лазерного аэрозондирования поверхности земли", Ташкент, 1984, с.64.
6. Баулин Б.В., Иванов И.Г., Маторин Д.Н., Фадеев В.В. К проблеме лазерной диагностики фитопланктона. - Там же, с.51.
7. Leonard D.A., Chang C.H., Young L.A. Remote Measurement of Fluid Temperature by Raman Scattered Radiation. - U.S. Patent, N 3.986.775, 1974.
8. Беккиев А.Ю., Гоголинская Т.А., Фадеев В.В. Одновременное определение температуры и солености морской воды методом лазерной КР спектроскопии. - ДАН СССР, 1983, т.4, с.849-853.
9. Беккиев А.Ю., Гоголинская Т.А., Фадеев В.В. Дистанционное определение температуры и солености морской воды по форме полосы КР. - В кн.: IV Всес.конф. "Мировой океан", Владивосток, окт. 1983, с.28-30.

10. Пытьев Ю.П., Псевдообратный оператор, свойства и применение. - Математический сборник, 1983, т. I (5), № IIS-I60, с. I9-49.
11. Аброскин А.Г. и др. Определение органических примесей в морской воде методом лазерной флуориметрии. - Болгарский физический журнал, 1981, т. 8, № 3, с. 267-273.
12. Лащенко Т.В., Фадеев В.В., Чубаров В.В. Исследование крупномасштабных распределений фитопланктона и растворенного органического вещества в морской воде методом лазерной флуориметрии. - В кн.: II Всес. съезд океанологов, Ялта, 1982, вып. 6, с. 17-18.
13. Лащенко Т.В., Фадеев В.В., Чубаров В.В., Гордеев В.В. Лазерная флуориметрия вод Балтийского моря с использованием метода внутреннего репера. - В кн.: Геологическая история и геохимия Балтийского моря. - М.: Наука, 1984, с. 73-80.
14. Лащенко Т.В., Аброскин А.Г., Демидов А.А., Фадеев В.В., Чекалкин А.М. Получение карт распределений фитопланктона и РОВ на протяженных морских акваториях с помощью судового лидара. - В кн.: Всес. семинар "Проблемы лазерного аэрозондирования поверхности земли", Ташкент, 1984, с. 95.
15. Фадеев В.В., Демидов А.А., Клышко Д.Н., Кобленц-Мишке О.И., Фортус В.М. Применение лазерной спектроскопии для определения пигментов морского фитопланктона. - В кн.: Биологические и геологические исследования в островных районах Западной части Тихого океана. - М.: Наука, 1980, с. 219-235.
16. Фадеев В.В., Чубаров В.В. Количественное определение нефтепродуктов в воде методами лазерной флуориметрии. - ДАН СССР, 1981, т. 261, № 2, с. 342-346.
17. Баулин Е.В., Иванов И.Г., Маторин Д.Н., Фадеев В.В. К проблеме лазерной диагностики фитопланктона: исследование факторов, определяющих флуоресцентный отклик фитопланктона. - В кн.: Всес. совещание "Проблемы лазерного аэрозондирования поверхности земли", Ташкент, 1984, с. 51.

18. Аброскин А.Г., Фадеев В.В., Федоров В.В., Чекалик А.М., Чубаров В.В. Исследование природы полос флуоресценции растворенного органического вещества (РОВ) морской и пресной вод. - В кн.: 3-я Всес.конф. по спектроскопии рассеивающих сред, Батуми, 1983, изд. "Сабчата Аджара", 1985, с.47-48.
19. Аброскин А.Г., Нольде С.Е., Фадеев В.В., Федоров В.В., Чекалик А.М. Флуориметрия сложных органических комплексов в природных водах с помощью лазеров с перестраиваемой частотой. - В кн.: XII Всес.конф. по когерентной и нелинейной оптике, Москва, 1985, ч. II, с.560-561.
20. Аброскин А.Г., Нольде С.Е., Федоров В.В., Фадеев В.В. Исследование полос флуоресценции нефтей и растворенного органического вещества в воде. - Настоящий сборник.
21. Беккиев А.Ю., Залиханов М.Ч., Керимов А.М., Панчишин И.М., Фадеев В.В. Лазерная флуориметрия снежного покрова в высокогорье. - В кн.: III Межд.симп. "Комплексный глобальный мониторинг состояния биосферы", Ташкент, 1985, с.76-77.
22. Глушков С.М., Панчишин И.М., Фадеев В.В. Исследование фазового перехода жидкая вода-лед методом лазерной КР-спектроскопии. - Настоящий сборник.
23. Абакумов Г.А., Рой Н.Н., Симонов А.П., Фадеев В.В., Ярославцев В.Т. Количественное определение примесей в воде методом КАРС. - В кн.: II Всес.конф. по спектроскопии комбинационного рассеяния света, Москва, 1978, с.3.
24. Бункин А.Ф., Власов Д.В., Галумян А.С. Дистанционная диагностика сред методом КАРС при ВРМБ назад. - "Квантовая электроника", 1985, т.12, № 3, с.619-621.

Баулин Е.В., Иванов И.Г., Рубин Л.Б., Фадеев В.В.

Московский университет им. М.В. Ломоносова

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ ПОЛОСЫ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ФИТОПЛАНКТОНА
ПРИ ЛАЗЕРНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

Свойство фотосинтезирующих организмов флуоресцировать при оптическом возбуждении широко используется для изучения первичных стадий фотосинтеза [1], а также для определения этих организмов в природных средах, в частности, для лазерной диагностики фитопланктона (ФП) в водах морей и внутренних водоемов, которая может осуществляться как в пробах воды, так и дистанционно [2].

В отличие от абсорбционных характеристик на флуоресцентные параметры ФП могут оказывать влияние многие факторы, связанные со структурой и функциональным состоянием ФП. В этом нетрудно убедиться, рассмотрев модель фотофизических процессов, приводящих к флуоресценции ФП. В кратце она состоит в следующем [1,3]. При наиболее распространенном в технике дистанционного лазерного зондирования ФП возбуждении на длине волны $\lambda_0 = 532$ нм лазерное излучение поглощается вспомогательными пигментами антенны (ВП), с которых возбуждение направленно мигрирует по различным спектральным формам хлорофилла "а" (хл"а") - от коротковолновой к наиболее длинноволновой, при этом часть энергии возбуждения ($\leq 1\%$) излучается в виде флуоресценции, часть растрачивается на внутри-молекулярную безизлучательную конверсию, а основная доля переносится на реакционный центр (РЦ).

По существующим представлениям вклад во флуоресценцию дает и еще один механизм - рекомбинационный, с которым связа-

ны разные по времени высвечивания компоненты флуоресценции - от нано- до милли- секундных. Именно рекомбинационное свечение наиболее чувствительно к функциональному состоянию ФП.

Для того, чтобы осуществлять качественную (идентификацию) и количественную (определение концентрации) диагностику ФП, необходимо выявить все факторы, влияющие на параметры полосы флуоресценции ФП при лазерном возбуждении, т.е. исследовать природу этой полосы при таком возбуждении.

В данной работе приводятся результаты исследования тонкой структуры полосы флуоресценции ФП, зависимостей флуоресценции ФП от плотности потока фотонов возбуждающего излучения (F) и от частоты следования импульсов этого излучения. Эти исследования мы рассматриваем как очередной шаг в решении поставленной выше задачи.

Тонкая структура полосы флуоресценции фитопланктона.

Полоса флуоресценции живого фитопланктона в районе 685 нм имеет, по-видимому, сложный характер, поскольку в нее вносят вклад как разные формы хлорофилла "а" антенны и реакционного центра, так и разные временные компоненты флуоресценции (флуоресценция светособирающей антенны с временем жизни порядка 200 пс. и рекомбинационная флуоресценция - время жизни больше нескольких нс.). В пользу этого свидетельствуют низкотемпературные спектры флуоресценции хлоропластов, когда полоса флуоресценции расщепляется на несколько полос [4]. Для анализа формы полосы флуоресценции при комнатной температуре был использован метод увеличения разрешения спектральных линий [5,6]. Фурье - образ спектра умножается на функцию типа

$$\exp\left(\frac{y}{\sigma}\right)^p \exp[-(y-L)^2] \quad (I)$$

где y - координата в Фурье-пространстве; ρ , σ и L - параметры, подбираемые так, чтобы получить лучшее разрешение. Первая экспонента в (I) увеличивает высокочастотные компоненты спектра до тех пор, пока ее не начинает подавлять вторая экспонента, называемая апподизатором, роль которого плавное обрезание более высокочастотных компонент интерферограммы, где содержится информация только о шуме и нет полезной информации о спектре. Затем производится обратное Фурье-преобразование и получается обработанный спектр. В нем наблюдаются максимумы на длинах волн 670, 685 и 700 нм (для зеленых водорослей хлореллы и спенедесмус). Нами было установлено, что соотношение пиков I_{700}/I_{685} (I_{700} , I_{685} - интенсивности на длинах волн 700 и 685 нм соответственно) меняется в зависимости от функционального состояния водорослей (до и после добавления токсичного для фотосинтезирующих организмов медного купороса). Добавление токсиканта приводило также к снижению квантового выхода флуоресценции на 685 нм в 3 раза.

Были обнаружены различия в тонкой структуре полосы флуоресценции разных видов ФП. Отметим, что только параллельная регистрация спектров (в наших экспериментах использовался многоканальный анализатор) и использование метода деконволюции позволили выявить зависимость формы полосы флуоресценции от типа ФП и их функционального состояния.

Зависимость интенсивности флуоресценции ФП от частоты повторения импульсов возбуждающего излучения. Эксперименты с изменением частоты повторения возбуждающих импульсов проводились на длине волны возбуждения 575 нм. Частота повторения менялась от 15 Гц до 1 кГц. При этом было обнаружено значительное возрастание квантового выхода флуоресценции (в 1,4-1,5

раза), имеющее скачкообразный характер. Подобная зависимость, по-видимому, обусловлена уменьшением скорости оттока электронов от первичного акцептора электрона Q фотосистемы II. Таким образом положение "скачка" зависит от времени, необходимого для полного циклического переноса электрона, т.е. от времени, которое проходит от окисления формы P_{680} в фотосистеме II до ее восстановления. С другой стороны, возрастание флуоресценции вероятно происходит за счет возрастания компоненты флуоресценции рекомбинационной природы, обусловленное возрастанием вероятности возврата электрона с Q на P_{680} в том случае, если P_{680} находится в окисленном состоянии. Поэтому амплитуда "скачка" может оказаться важной характеристикой функционального состояния реакционного центра фотосистемы II. Следовательно, как положение "скачка" так и его амплитуда могут использоваться в качестве параметров при диагностике фитопланктона.

Следует отметить, что нами наблюдались и небольшие изменения в форме полосы флуоресценции, при изменении частоты повторения импульсов (f), выражающиеся в уменьшении отношения I_{700}/I_{685} при возрастании частоты f . Вероятно это свидетельствует о том, что действительно максимумы флуоресценции на длинах волн 685 и 700 нм имеют разную природу, т.е. излучаются разными компонентами фотосинтетической единицы.

Таким образом, зависимость квантового выхода флуоресценции от частоты повторения возбуждающих импульсов может быть использована совместно с зависимостью квантового выхода от длины волны возбуждения для более тонкой диагностики, в том числе дистанционно, видового состава и функционального состояния фитопланктона. Для этих же целей можно использовать и

анализ формы полосы флуоресценции.

Насыщение флуоресценции фитопланктона. Особенностью флуоресценции сложных органических соединений и комплексов, в том числе ФП, при лазерном возбуждении является ее насыщение - нелинейность зависимости числа фотонов флуоресценции $N_{\text{фл}}$ от плотности потока фотонов возбуждающего излучение F [7].

Как показали наши эксперименты, насыщение флуоресценции ФП наступает значительно раньше (уже при $F \approx 10^{22} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$), чем, например, насыщение флуоресценции растворов красителей [7], а зависимость $\Gamma(F)$ носит более сложный характер (рис. I).

Здесь $\Gamma(F) = \Phi_0 / \Phi(F)$, $\Phi(F) = N_{\text{фл}} / N_{\text{кр}}$, где $N_{\text{кр}}$ - число квантов комбинационного рассеяния (КР) воды, полоса которого используется в качестве внутреннего репера; $\Phi_0 = \lim_{F \rightarrow 0} \Phi(F)$.

Выполненные нами измерения кривой насыщения $\Phi^{-1}(F)$, или $\Gamma(F)$, в широком диапазоне значений F показали (рис. I), что она может быть разделена на два участка: начальный ($0 < F < 10^{23} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$), где имеет место быстрый рост насыщения флуоресценции, и участок при $F \gtrsim 10^{23} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, где рост насыщения флуоресценции замедляется и кривая $\Phi^{-1}(F)$ близка к прямой линии.

Нам удалось теоретически объяснить и экспериментально подтвердить, что указанные особенности кривой насыщения связаны с явлением синглет-синглетной (S-S)-аннигиляции возбужденных молекул ВП, поглощающих лазерное излучение с длиной волны $\lambda_0 = 532 \text{ нм}$.

В ряде реально выполняющихся предположений, из которых наиболее существенным является предположение о том, что вероятность переноса энергии с ВП на хл"а" приблизительно равна 0,5 (что типично для случая, когда ВП - каротиноиды), удалось

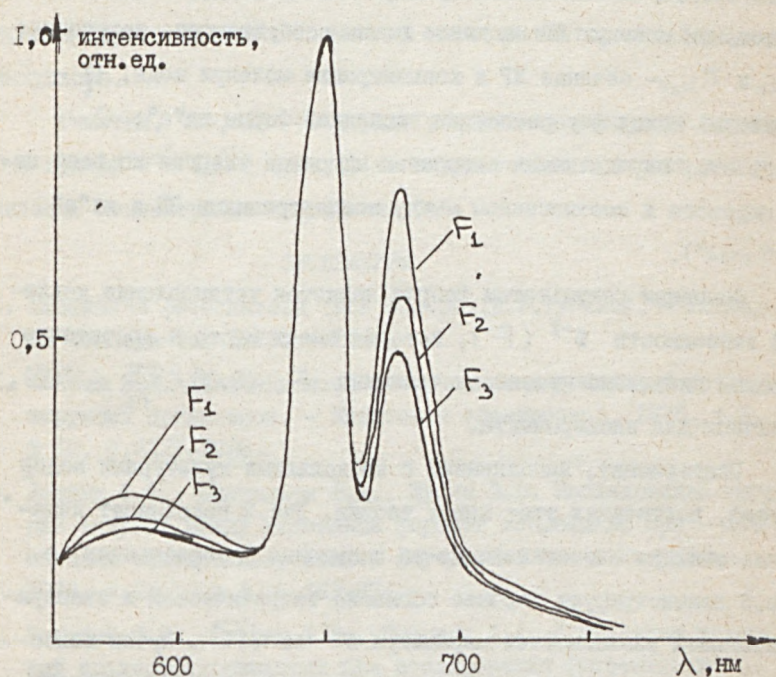
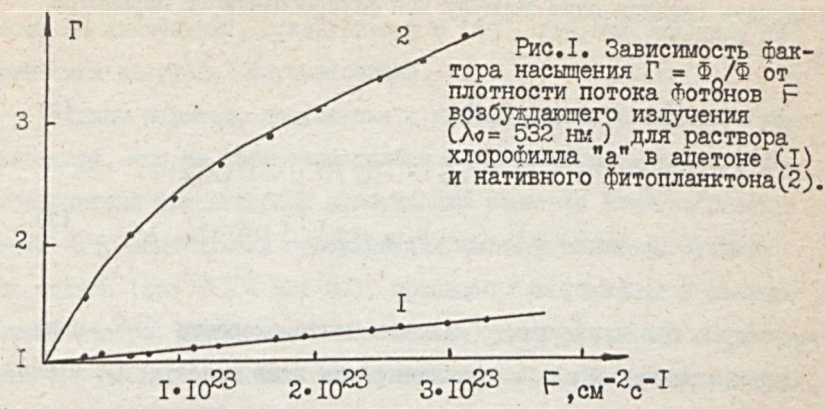


Рис.2. Характерные спектры оптического сигнала при возбуждении фитопланктона в воде лазерным излучением с $\lambda = 532$ нм и разной плотностью потока фотонов F .

$$F_1 \neq F_2 : F_3 = 1 : 2,5 : 4.$$

получить приближенную формулу для флуоресцентного параметра $\Phi(F)$:

$$\Phi^{-1} = A\sqrt{F} + B \quad (2)$$

$$A = \sqrt{\chi_1 \sigma / \rho_1} \rho_1 \sigma_{\text{кр}} n_{\text{H}_2\text{O}} / \sigma \eta c n_{\text{хл"а"}}$$

$$B = \frac{1}{2} \rho_1 \sigma_{\text{кр}} n_{\text{H}_2\text{O}} (W_{12} + 1) / c \eta \sigma n_{\text{хл"а"}} \quad (3)$$

где $\chi_1 = G_1 n_{01} / 2\rho_1$; G - константа скорости S-S -аннигиляции молекул ВП; n_{01} - концентрация этих молекул; ρ_1 - скорость безизлучательной конверсии в молекулах ВП; σ - сечение поглощения молекул ВП на длине волны возбуждающего излучения; $\sigma_{\text{кр}}$ и $n_{\text{H}_2\text{O}}$ - сечение КР и концентрация молекул воды; η - квантовый выход флуоресценции последней формы хл"а"; c - константа, определяемая скоростью миграции энергии по всей цепи переноса и соотношением между концентрациями ВП и хл"а" ($n_{\text{хл"а"}}$).

Основным результатом теории является установление корневой зависимости $\Phi^{-1}(F)$, которая имеет место в достаточно широком диапазоне изменения величины F ($0,05 \leq \frac{\sigma F}{\rho_1} \leq 100$), типичном для эксперимента.

Эксперимент, выполненный с несколькими культурами водорослей, подтвердил этот вывод теории. Рис.2 показывает изменение спектра эхо-сигнала из-за насыщения флуоресценции, а рис.3 демонстрирует хорошее согласие теоретической и экспериментальной зависимостей параметра Φ^{-1} от \sqrt{F} . Путем сопоставления этих зависимостей можно оценить величину константы скорости S-S -аннигиляции. Для типичных значений параметров молекул ВП ($\sigma = 2,5 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$, $\rho_1 = 3 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$) получаем

$\Gamma = 10^{-9} \dots 5 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3 \text{с}^{-1}$, что по порядку величины согласуется со значениями, приведенными в [8], где они получены из кинетики затухания флуоресценции.

Таким образом, полученные в данной работе результаты показывают, что на параметры полосы флуоресценции нативного фитопланктона при лазерном возбуждении заметное влияние оказывает S-S-аннигиляция возбужденных молекул вспомогательных пигментов (при $\lambda_0 = 532 \text{ нм}$), процессы рекомбинации в реакционном центре, связанные с изменением функционального состояния ФП. Последние можно обнаружить при лазерном зондировании (в том числе и дистанционно) путем анализа тонкой структуры полосы флуоресценции и изменения частоты повторения лазерных импульсов.

Отметим, что, как не трудно убедиться, измерение параметров прямой $\Phi^{-1} (\sqrt{F})$ (рис.3) непосредственно приводит к определению концентрации хлорофилла "а".

ЛИТЕРАТУРА

1. Биофизика фотосинтеза (Под общ.ред.А.Б.Рубина). - М.:Изд-во Моск.ун-та, 1975. - 224с.
2. Фадеев В.В. Дистанционное лазерное зондирование фотосинтезирующих организмов. - Квантовая электроника, 1978, т.5, № 10, с.2221-2226.
3. Литвин Ф.Ф., Синешников В.Д., Шубин В.В. Исследование миграции энергии между нативными формами хлорофилла при - 196°C методом сенсibilизированной флуоресценции. - Биофизика, 1976, т.21, вып.4, с.669-674.
4. Кочубей С.М., Гулиев Ф.П., Смирнов А.А. Применение лазерной спектрофлуориметрии для исследования фотосинтезирующих частиц. - ДАН СССР, 1979, т.244, № 3, с.743-746.
5. Kaupinnen I.C.et al. - Anal. Chem., 1981, v.53, p.1454 - 1457.

6. Jones R.N., Shimokoski K.- Appl.Spectroscopy, 1983, v.37, №1, p.59-70.
7. Фадеев В.В., Чекалок А.М., Чубаров В.В. Нелинейная лазерная флуориметрия сложных органических соединений. - ДАН СССР, 1982, т.262, № 2, с.338-341.
8. Брагинская О.В. Лазерная спектроскопия фотосинтетических антенных систем. - Дисс...канд. физ-мат.наук, Москва, 1984. - 192 с.

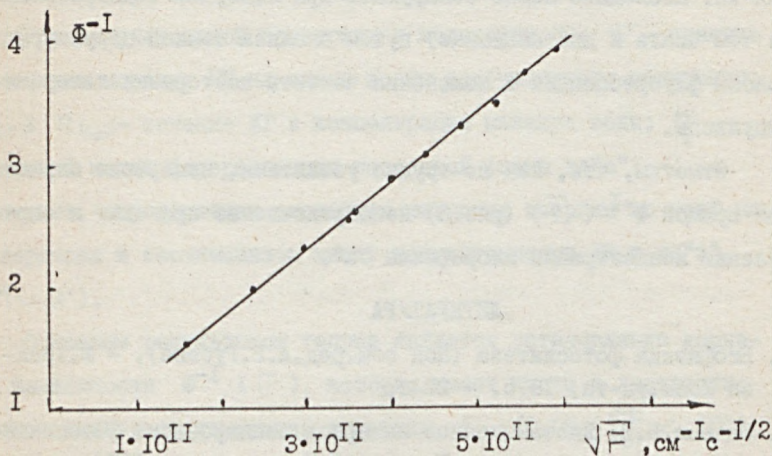


Рис.3. Экспериментальная кривая насыщения флуоресценции чистой культуры водоросли *Proocentrum micans*.

Гоголинская Т.А., Ким Е.М., Пацаева С.В., Фадеев В.В.

Московский университет им. М.В.Ломоносова

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ ПОЛОСЫ КР $3100...3700 \text{ см}^{-1}$ В ВОДНЫХ
РАСТВОРАХ СОЛЕЙ И ТЯЖЕЛОЙ ВОДЫ

Одними из наиболее интересных объектов лазерной спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света являются жидкая вода и водные растворы. Связано это, по крайней мере, с двумя обстоятельствами: попытками использования спектров КР для установления структуры жидкой воды [1] и разработкой дистанционных методов определения температуры и солености морской воды [2,3]. В большинстве работ, посвященных этим проблемам, изучалось влияние температуры воды и растворенных в ней солей и тяжелой воды на форму и интенсивность полосы $3100...3700 \text{ см}^{-1}$ спектра КР воды [1-4].

Несмотря на то, что в указанных работах получен достаточно обширный материал, установленные в них закономерности изменения полосы $3100...3700 \text{ см}^{-1}$ КР воды не позволяют отдать предпочтение какой-либо из обсуждаемых в литературе моделей жидкой воды [1].

В данной работе продолжено изучение влияния растворенных солей и тяжелой воды, а также температуры этих растворов на полосу $3100...3700 \text{ см}^{-1}$ КР воды. При этом основное внимание было уделено поиску таких закономерностей изменения этой полосы, которые давали бы более определенную информацию о её природе. Были исследованы водные растворы щелочно-галогидных солей с катионами Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ и анионами F^- , Cl^- , Br^- , I^- во всем диапазоне их растворимости, а также растворы тяжелой воды в воде различных концентраций.

Источником возбуждающего излучения служил аргоновый лазер (514,5 нм). Исследуемые растворы помещались в термостатированную кювету, в которой обеспечивалась стабилизация температуры на время измерений с точностью 0.02°C и её изменение приблизительно с этим же шагом. Абсолютная привязка градуировочной кривой к шкале температур была осуществлена с точностью 0.2°C . Спектры КР воды регистрировались оптическим спектроанализатором OSA WP-4/2 фирмы "B & M Spektronic" в режиме параллельного детектирования. Накопленная в OSA информация поступала в память микро-ЭВМ TRS -80 и записывалась на магнитные диски. Спектры сглаживались методом Фурье-анализа, при этом учитывалась спектрально-канальная чувствительность и производилось вычитание пьедестала, на котором располагалась полоса КР воды.

На рис.1 приведены спектры КР воды в растворе одной из исследованных солей при фиксированной температуре и разных концентрациях, а на рис.2 - спектры КР воды при разных температурах. Аналогичные спектры получены и для растворов других солей, а также для растворов разбавленной тяжёлой воды. Все спектры КР воды нормированы на единицу по площади.

Полученные экспериментальные данные подтвердили для всех солей, кроме солей аммония и фтора, ранее установленную закономерность в изменении формы полосы КР: с ростом концентрации растворенной соли интенсивность высокочастотной части спектра увеличивается, а низкочастотной - уменьшается, причём, сила воздействия ионов на спектр КР воды растёт в ряду анионов Cl^- , Br^- , I^- . На концентрационных и температурных зависимостях спектров КР воды в растворах солей и тяжёлой воды наблюдаются изобестические точки - точки, в которых интенсивность КР при

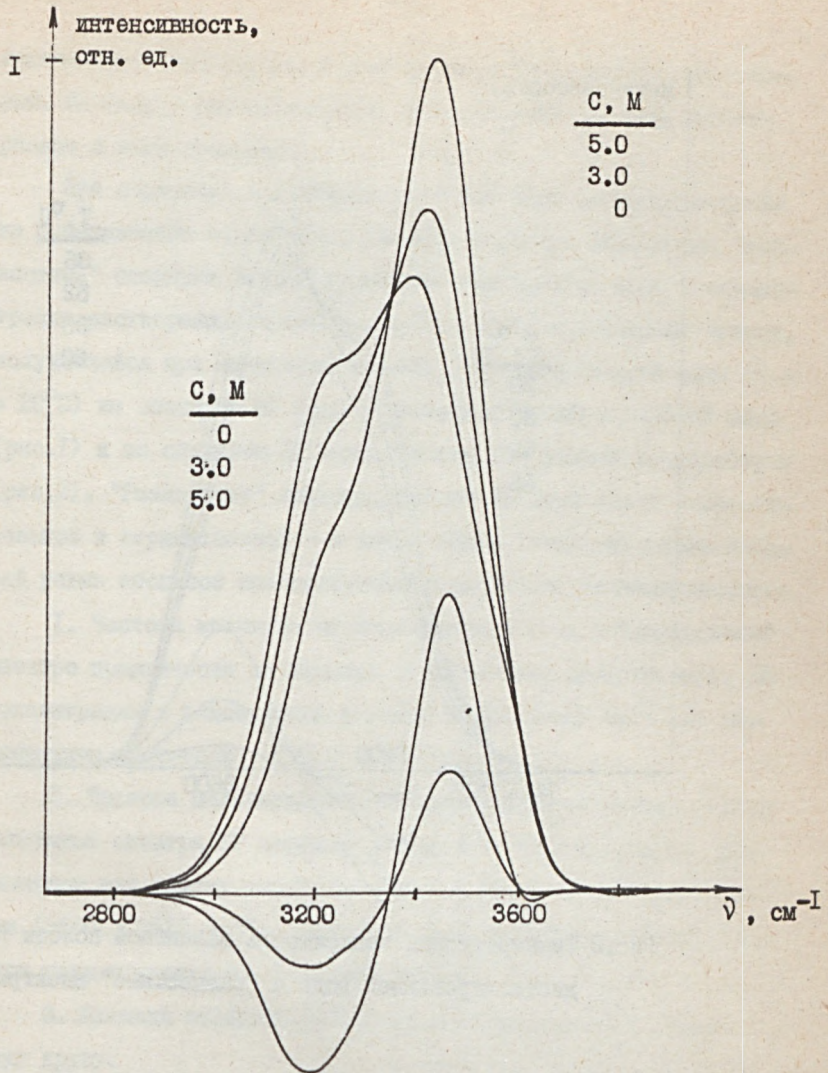


Рис. I За висимость спектра КР воды в растворах КС
от концентрации ионов и "разностные" спектры.

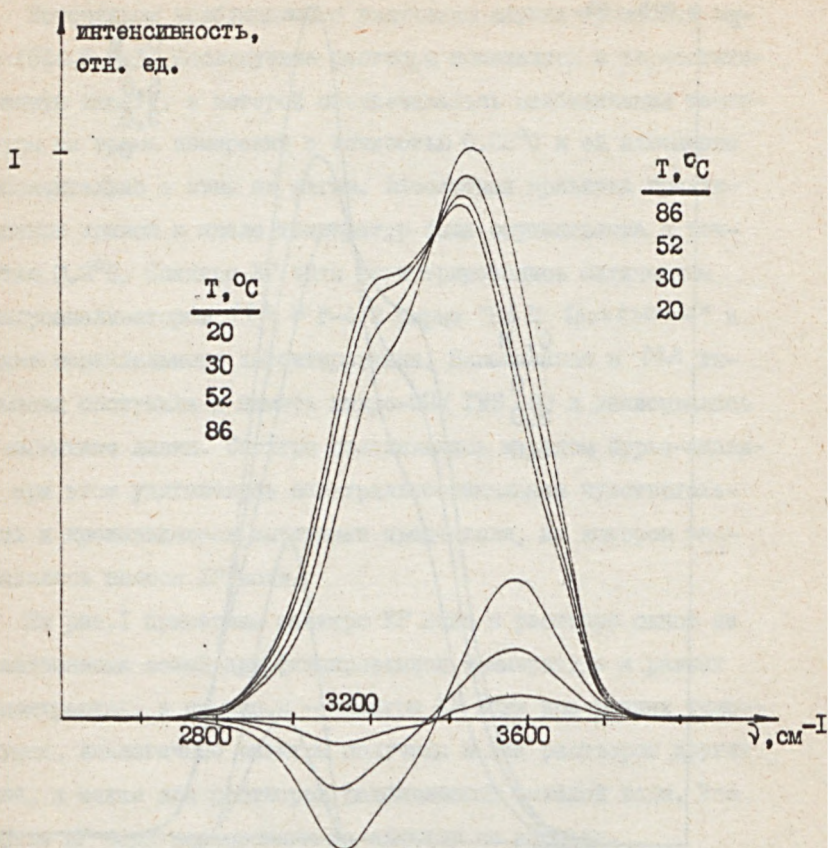


Рис.2 Температурная зависимость валентной полосы КР дистиллированной воды и "разностные" спектры.

изменении температуры и концентрации ионов остаётся постоянной. Положение изобестических точек зависит от вида растворённых в воде примесей.

При обработке полученных спектров были обнаружены ранее не отмечавшиеся закономерности изменения так называемых "разностных" спектров КР при изменении температуры воды и концентрации растворённых в ней ионов. Речь идёт о поведении кривой, получающейся при вычитании спектра дистиллированной воды ($T = 20^{\circ}\text{C}$) из спектров КР воды в растворах солей и тяжёлой воды (рис.1) и из спектров КР воды, снятых при разных температурах (рис.2). "Разностные" спектры состоят из двух полос - положительной и отрицательной - и имеют общую точку, абсцисса которой равна абсциссе изобестической точки. Нами установлено, что:

1. Частота минимума отрицательной полосы в "разностном" спектре практически не зависит от вида растворённой соли, её концентрации и температуры и равна $3200 \dots 3220 \text{ см}^{-1}$ (за исключением растворов NH_4J , H_2SO_4).

2. Частота максимума положительной полосы всегда больше максимума спектра КР дистиллированной воды (3450 см^{-1}), различается для разных солей, но слабо зависит от их концентрации ($3460 \dots 3510 \text{ см}^{-1}$), а также почти не зависит от температуры воды и растворов ($\sim 3540 \text{ см}^{-1}$).

3. Площади отрицательной и положительной полос равны друг другу.

4. При увеличении температуры и концентрации примесей интенсивность обеих полос возрастает, а форма их не меняется.

Полученные результаты приводят к естественному предположению, что полоса $3100 \dots 3700 \text{ см}^{-1}$ КР воды в растворах образована главным образом тремя составляющими. В формировании ис-

следуемой полосы чистой воды принимают участие колебания двух типов структур молекул H_2O . В структуре I задействованы все связи молекулы воды, она обуславливает низкочастотную составляющую полосы КР, положение и форма которой не зависят от присутствия в воде растворенных ионов. Структура II является менее связанной, она соответствует высокочастотной области спектра. В пределах каждой структуры имеются непрерывные расщепления по силам водородных связей, обуславливающие ширину соответствующих полос.

При растворении в воде ион взаимодействует с молекулами обеих структур, разрушая их и образуя вокруг себя слой гидратированных молекул воды. Мы предположили, что колебаниям этих гидратированных молекул соответствует третья полоса (структура III) в "разностных" спектрах, положение которой зависит от вида растворенных ионов (например, для иодидов она расположена на более высоких частотах, чем для хлоридов и бромидов). Эта полоса близка к полосе структуры II воды, а их суперпозиция образует положительную область "разностных" спектров.

Таким образом, в "разностные" спектры КР воды в растворах солей вносят свой вклад три полосы: структура I - сильно связанные молекулы воды (отрицательная область), структура II - слабо связанные между собой молекулы воды, структура III - молекулы, взаимодействующие с ионами (положительная область).

При изменении температуры или концентрации растворенных в воде ионов происходит переход молекул из одной структуры в другую, что выражается в изменении интенсивности полос, при этом их форма и положение не меняются. Положение полосы III зависит от вида растворенных в воде ионов.

Своеобразные "разностные" спектры были получены для полос КР воды в растворах аммония и фтора и кислот HNO_3 и H_2SO_4 . В обычных спектрах КР воды указанных растворов наблюдается (особенно при больших концентрациях) появление плеч на частотах $\sim 3100 \text{ см}^{-1}$ и 3700 см^{-1} . "Разностные" спектры имеют на этих частотах дополнительные экстремумы: правее положительной части "разностного" спектра существует второй минимум (3660 ± 10) см^{-1} , левее отрицательной полосы имеется второй максимум с частотой $(3100 \pm 40) \text{ см}^{-1}$.

Наличие плеча в районе 3100 см^{-1} в спектрах КР воды в растворах солей аммония и фтора объясняется, по-видимому, образованием сильно связанных комплексов молекул воды из-за тетраэдрической симметрии иона аммония и способности к образованию водородной связи иона фтора. В спектрах КР воды в растворах кислот появляющиеся пики обусловлены, возможно, высвобождением ионов гидроксония H_3O^+ . Этот вопрос требует дальнейшего исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. - Л.: Гидрометеоиздат, 1975, - 280 с.
2. Leonard D.A., Caputo B., Hoge E. Remote sensing of subsurface water temperature by Raman scattering. - Applied optics, 1979, v.18, N11, p.1732-1745.
3. Беккиев А.Ю., Гоголинская Т.А., Фадеев В.В. Одновременное определение температуры и солености морской воды методом лазерной КР спектроскопии. - ДАН СССР, 1983, т.271, №4, с.849-853.
4. Abe N., Ito M. Effects of Hydrogen Bonding on the Raman Intensities of Methanol, Ethanol and Water. - Journal of Raman Spectroscopy, 1978, v.7, N13, p.161-167.

Аброскин А.Г., Нольде С.Е., Фёдоров В.В., Фадеев В.В.

Московский университет им.М.В.Ломоносова

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛОС ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ВОДЕ

Диагностика нефтей и нефтепродуктов (НП) в воде является сложной задачей, поскольку НП представляют собой изменчивые комплексы разнообразных органических веществ со сложным составом, находящихся в различных агрегатных состояниях (плёнка, растворённая часть, эмульсия).

В настоящее время разработаны и опробованы на практике флуоресцентные методы обнаружения нефтяной плёнки на поверхности океана. В ряде работ [1-5] сообщается о создании и использовании дистанционных лазерных спектроскопических комплексов (лидаров) для картирования нефтяных разливов.

Однако крайне мало изучена проблема определения НП в объёме воды, что существенно ограничивает возможности лазерной флуориметрии по количественному определению НП в воде.

В данной работе методами лазерной флуориметрии исследовались спектрально-люминесцентные характеристики растворённо-эмульгированных в воде форм НП. Исследования проводились на автоматизированном лазерном спектроскопическом комплексе при возбуждении флуоресценции образцов излучением азотного лазера с длиной волны 337.1 нм. В качестве образцов использовались различные растворённо-эмульгированные в воде НП и их гексановые экстракты.

Для количественной характеристики флуоресценции использовался параметр $\Phi_0 = I_{\text{фл}} / I_{\text{кр}}$, где $I_{\text{фл}}$ и $I_{\text{кр}}$ - интегральные (по всему спектру) интенсивности флуоресценции и комбинационного рассеяния растворителя (КР). Использование метода

внутреннего репера с калибровкой по сигналу комбинационного рассеяния растворителя [6] позволяет избавиться от влияния геометрических факторов и использовать отработанные методики в дистанционном варианте.

С целью изучения возможности перехода от флуоресцентного параметра Φ_0 воды к концентрациям НП $C_{НП}^{Вод.}$ в воде определялся параметр $\alpha = \Phi_0^{гекс} / \Phi_0^{Воды}$ (отношение Φ_0 гексанового экстракта из пробы к Φ_0 пробы при одинаковых объёмах гексана и экстрагируемой пробы). Физический смысл α прост: $\alpha = \frac{\beta_{гекс}}{\beta_{Воды}} \cdot \frac{C_{НП}^{гекс}}{C_{НП}^{Воды}}$ ($\beta_{гекс}$ - эффективное сечение флуоресценции НП в гексане, $\beta_{Воды}$ - эффективное сечение флуоресценции НП в воде). Согласно традиционной методике определения концентрации НП по их флуоресценции в гексановых экстрактах $C_{НП}^{гекс} \sim \Phi_{НП}^{гекс}$. Тогда: $C_{НП}^{Воды} \sim \alpha \cdot \Phi_{НП}^{Воды}$, или $\alpha \sim C_{НП}^{Воды} / \Phi_{НП}^{Воды}$, где множитель α зависит от формы нахождения НП в воде (растворенная или дисперсная фаза).

Отметим, что в гексане нефть и НП не образуют дисперсной фазы, благодаря чему и выполняется соотношение $C_{НП}^{гекс} \sim C_{НП}^{гекс}$.

С целью получения дополнительной информации методами упругого рассеяния света были измерены размеры устойчивых эмульсий НП.

Для количественного анализа формы спектров флуоресценции был применен метод моментов [7], весьма удобный для описания широких полос флуоресценции. Такие традиционные спектральные характеристики, как максимум спектральной линии и её полуширина, малоприспособны для описания широких, (~ 100 нм), асимметричных, сильно перекрывающихся линий флуоресценции сложных органических соединений.

Целью работы являлось исследование зависимости спек-

трально-люминесцентных характеристик НП от формы и времени их нахождения в воде.

Результаты

На рис.1 приведены типичные спектры флуоресценции растворенной, растворенно-эмульгированной и плёночной формы существования НП в воде (при образовании эмульсии НП в воде неизбежно происходит и процесс растворения НП в воде, поэтому получение эмульгированного НП в чистом виде вряд ли возможно).

Форма флуоресценции растворенных НП мало зависит от типа исходного НП и стабильна во времени. Параметр α для растворенных НП также практически не меняется и лежит в пределах: $\alpha = 0.15 \dots 0.18$. Такая стабильность люминесцентных характеристик делает возможным весьма точное ($\pm 10\%$) количественное определение растворенных в воде НП методами лазерной флуоресцентной диагностики.

Для растворенно-эмульгированных в воде НП наблюдалась зависимость интенсивности флуоресценции от времени нахождения НП в воде (рис.1). Параметр α также зависит от "возраста" эмульсии и меняется в широких пределах: $\alpha = 1.1 \dots 2.5$ (рис.2). Зависит от времени и форма флуоресценции (рис.2).

Проведенные измерения размеров нефтяных эмульсий дали значения радиусов $R \approx 0.23 \dots 0.33$ мкм, что приводит к оценке сверху для оптической плотности этих сфер $D < 0.2$. Следовательно, можно говорить о незначительности эффектов перепоглощения внутри эмульсии. Существенные отличия люминесцентных характеристик растворенных и эмульгированных НП объясняются, по-видимому, различным химическим составом раст-

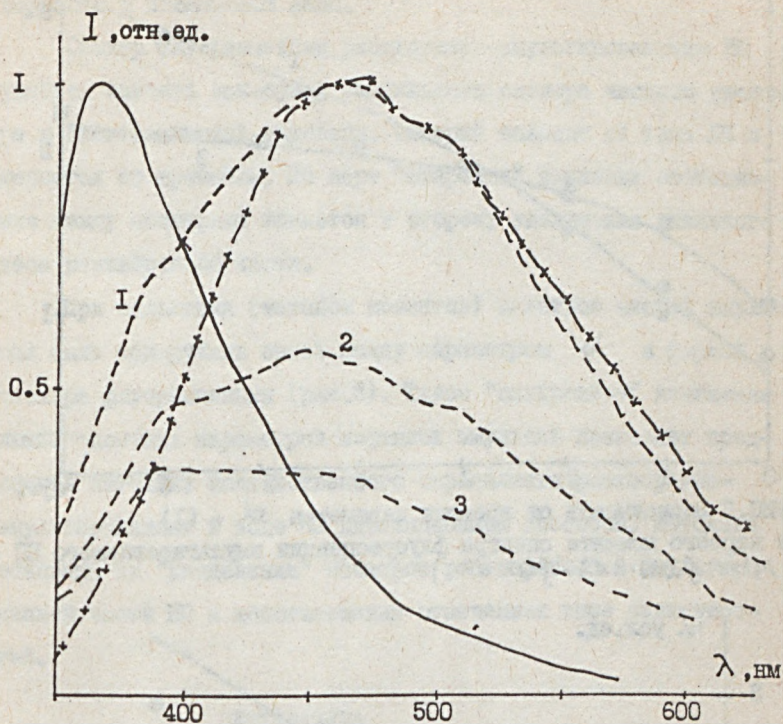


РИС. I Спектры флуоресценции сырой нефти ($\lambda_{\text{возб.}} = 337 \text{ nm}$)
(—) — растворённая в воде нефть.
(-x-) — нефтяная плёнка.
(---) — эмульгированная в воде нефть: I — первый день,
2 — второй день, 3 — третий день после внесения в воду.

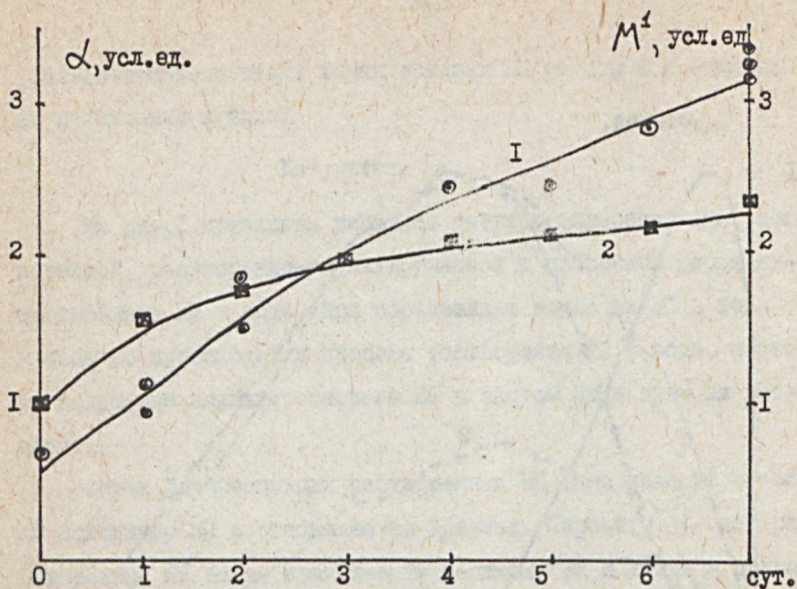


РИС.2 Зависимость от времени параметра α - (1) и первого момента спектра флуоресценции эмульгированного ПИ - (2) ($M^1 = \int I(\lambda) \cdot \lambda d\lambda / \int I(\lambda) d\lambda$)

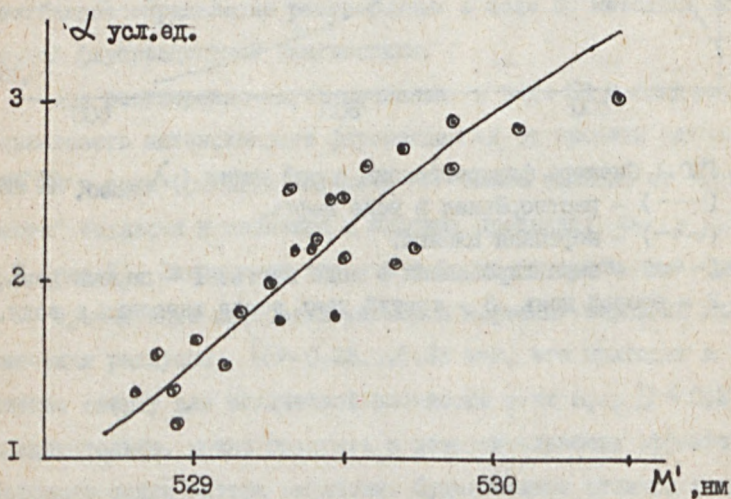


РИС.3 Зависимость между параметром α и формой спектра флуоресценции (первым моментом M^1) эмульгированного ПИ.

воренной и дисперсной фазы.

Спектр флуоресценции растворенно-эмульгированного НП удаётся описать как сумму стабильного спектра чистого раствора и спектра чистой эмульсии, который зависит от типа НП и меняется со временем. По мере "старения" эмульсии соотношение между спектрами меняется в сторону увеличения удельного веса растворенной части.

При выделении (методом моментов) спектров чистой эмульсии была обнаружена связь между параметром α и формой спектра флуоресценции (рис.3). Такое "синхронное" изменение люминесцентных параметров нефтяных эмульсий позволяет предложить методику количественного определения растворенно-эмульгированных в воде НП дистанционным способом. Методика основана на "разделении" спектров растворенной и эмульгированной части НП и использовании отмеченных выше зависимостей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чубаров В.В. Определение органических примесей в воде методом лазерной флуориметрии с калибровкой по комбинационному рассеянию света.- Дисс...канд физ.-мат. наук, Москва, 1982, -199 с.
2. Fantasia J.F., Ingrao H.C. In: Proc. of Joint Conf. on Prevention control of oil spills.-USA, Wash., march 13-15, 1973, p.101-115
3. F.E. Hoge, R.N. Swift. Appl.Opt., 1980,vol.19, No.19,p3269-3281.

4. T. Sato, Y. Suzuki et al. Appl. Opt., 1978, vol. 17, No. 23

5. P. Burlamachi, L. Pantani. Appl. Opt., 1983, vol. 22,
No. 1, p. 48-53

6. Д. Н. Клышко, В. В. Фадеев. Докл. АН СССР, 1980, т. 255,
№ 4, с. 850

7. M. G. Mulkerrin, J. E. Wampler. Anal. Chem., 1982, vol. 54
p. 1778-1782.

Аброскин А.Г., Иванов И.Г., Нольде С.Е., Фадеев В.В., Федоров В.В.

Московский университет им. М.В. Ломоносова

ДИАГНОСТИКА ФИТОПЛАНКТОНА И РАСТВОРЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ В ВОДЕ МЕТОДОМ МНОГОЧАСТОТНОЙ ЛАЗЕРНОЙ ФЛУОРИМЕТРИИ

В статье приводятся результаты экспериментального исследования флуоресценции природных органических комплексов в водных средах при возбуждении лазерным излучением с перестраиваемой частотой. Использование многочастотной флуориметрии значительно расширяет диагностические возможности флуоресцентного метода и позволяет решать задачи, трудно разрешимые при фиксированной частоте возбуждающего излучения. Примерами таких практически важных задач является идентификация нефтей и нефтепродуктов в воде и выделение их на фоне природного растворенного органического вещества (РОВ), идентификация видов фитопланктона.

В проведенных исследованиях ставилась также задача наметить пути исследования природы полос флуоресценции и механизмов фотофизических процессов в названных объектах при их возбуждении лазерным излучением с перестраиваемой частотой.

Исследования выполнялись на универсальном спектроскопическом комплексе, предназначенном для автоматической регистрации и обработки спектров проб жидкостей в видимом и ближнем ультрафиолетовом диапазоне (320...800 нм), возникающих в результате облучения образцов излучением импульсного лазера.

Базовым элементом комплекса является микро-ЭВМ, сопряженная через специально разработанный интерфейс с лазерами и системой регистрации. Микро-ЭВМ используется для управления экспериментом, накопления данных и обработки результатов из-

мерений. В процессе обработки спектров осуществляется процедура сглаживания и коррекции на предварительно измеренные аппаратные характеристики (спектрально-поляризационная чувствительность и т.д.) системы.

С помощью этого комплекса получены следующие результаты.

Многочастотная лазерная флуориметрия РОВ и нефтепродуктов в воде.

Основной трудностью лазерной диагностики нефтей и нефтепродуктов (НП) в воде является их идентификация и выделение на фоне природного растворенного органического вещества (РОВ). Это связано с тем, что при наиболее часто применяемой длине волны возбуждающего излучения ($\lambda_0 = 337$ нм, азотный лазер) полосы флуоресценции РОВ и НП сильно перекрываются.

Определенный шаг в преодолении этой трудности удалось сделать с применением нелинейной флуориметрии [I], которая позволяет отличить флуоресценцию РОВ от флуоресценции НП, если в воде присутствует только одна из этих примесей.

Как видно из рис.1а, многочастотная флуориметрия позволяет решить задачу выделения парциальных вкладов РОВ и НП, ибо зависимости флуоресцентного параметра $\Phi_0 = N_{\text{фл}} / N_{\text{КР}}$ ($N_{\text{фл}}$ и $N_{\text{КР}}$ - числа квантов флуоресценции примеси и КР воды) от длины волны возбуждения λ_0 заметно отличаются друг от друга. Нетрудно показать, что проведя измерения суммарного параметра $\Phi_0 = \Phi_0^{\text{РОВ}} + \Phi_0^{\text{НП}}$ при двух длинах волн возбуждения $\lambda_0^{(1)}$ и $\lambda_0^{(2)}$, можно определить $\Phi_0^{\text{РОВ}}$ и $\Phi_0^{\text{НП}}$.

Результаты рекогносцировочных измерений, выполненных на ламповом флуориметре (рис.1б), дают основание надеяться на улучшение точности при использовании более коротковолнового возбуждения ($\lambda_0 \approx 300$ нм).

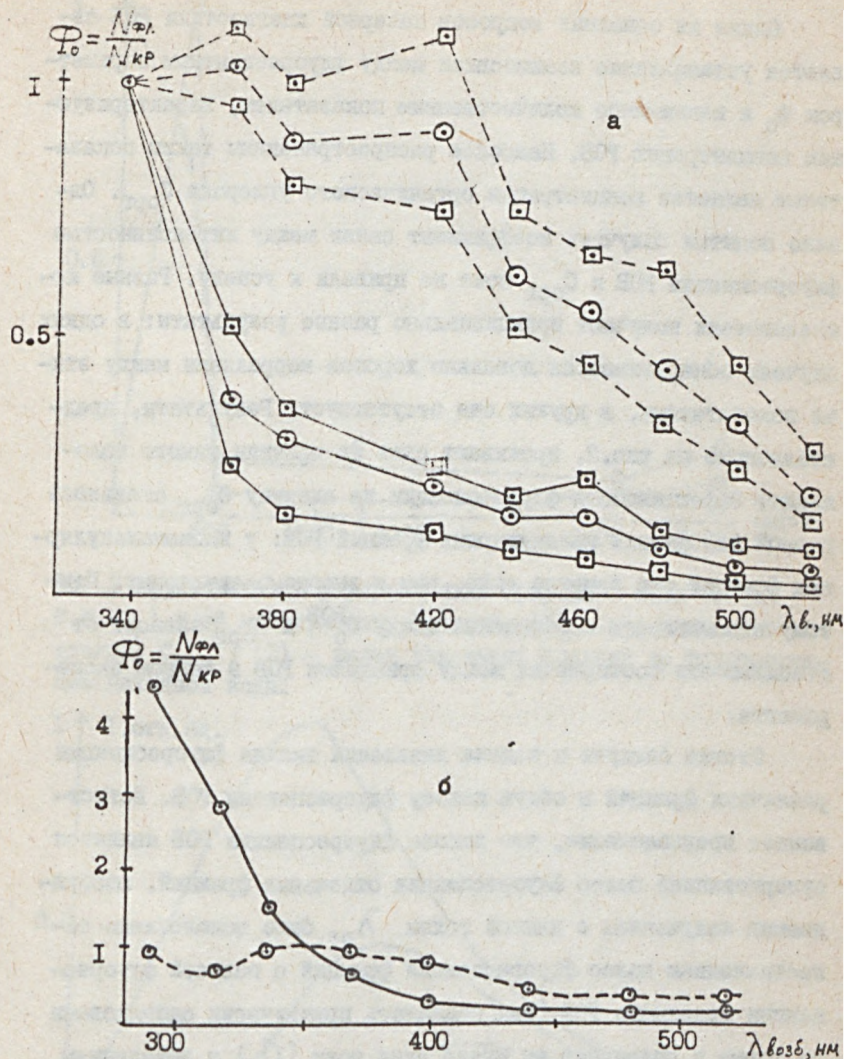


РИС.1 Зависимости $\Phi_0(\lambda_{возб.})$ для различных типов РОВ (---) и ПП (—), снятые на лазерном (а) и ламповом (б) флуориметрах. Приведены средние (⊙) значения и максимальные отклонения (⊠).

Одним из основных вопросов лазерной диагностики РОВ является установление взаимосвязи между флуоресцентным параметром Φ_0 и каким-либо количественным показателем, характеризующим концентрацию РОВ. Наиболее распространенным таким показателем является концентрация органического углерода $C_{орг}$. Однако попытки получить коэффициент связи между интенсивностью флуоресценции РОВ и $C_{орг}$ пока не привели к успеху. Разные исследователи получают принципиально разные результаты: в одних случаях обнаруживается довольно хорошая корреляция между этими показателями, в других она отсутствует. Результаты, представленные на рис.2, проливают свет на причины такого положения. Эффективность флуоресценции на единицу $C_{орг}$ оказалась разной для разных молекулярных фракций РОВ: у низкомолекулярных фракций она заметно выше, чем у высокомолекулярных. Поэтому стабильность соотношения между $\Phi_0^{РОВ}$ и $C_{орг}$ зависит от стабильности соотношения между фракциями РОВ в данном эксперименте.

Отсюда следует и задача выявления вклада флуоресценции различных фракций в общую полосу флуоресценции РОВ. Естественное предположение, что полоса флуоресценции РОВ является суперпозицией полос флуоресценции отдельных фракций, возбуждаемых излучением с длиной волны λ_0 , было поколеблено сопоставлением полос флуоресценции фракций с полосой флуоресценции исходного РОВ (они оказались практически одинаковыми по форме и положению на шкале длин волн [I]) и поведением полосы флуоресценции РОВ при насыщении флуоресценции (форма ее не меняется [I]). Все это указывает на однородное уширение полос флуоресценции РОВ.

Этому выводу противоречат результаты, представленные

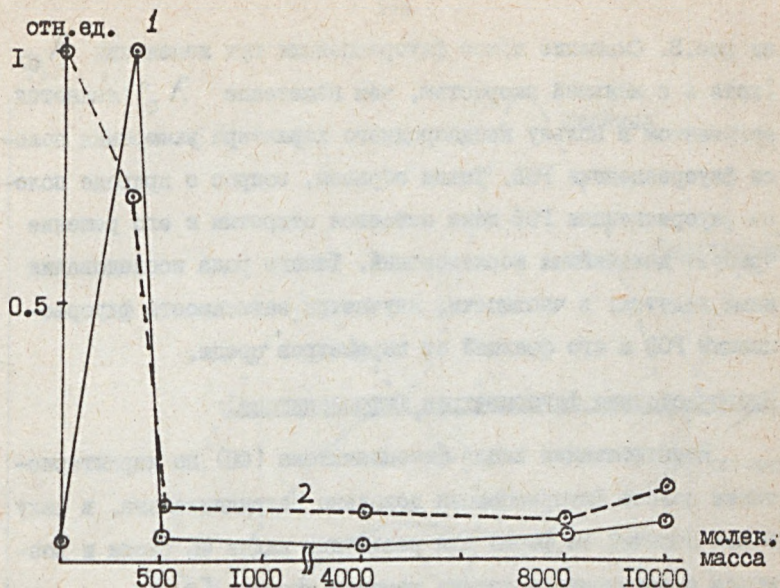


РИС.2 Эффективность флуоресценции природной воды (точка $M.M.=0$) и её молекулярных фракций: (1) - эффективность на единицу $C_{орг}$; (2) - вклад различных фракций во флуоресценцию исходной воды.

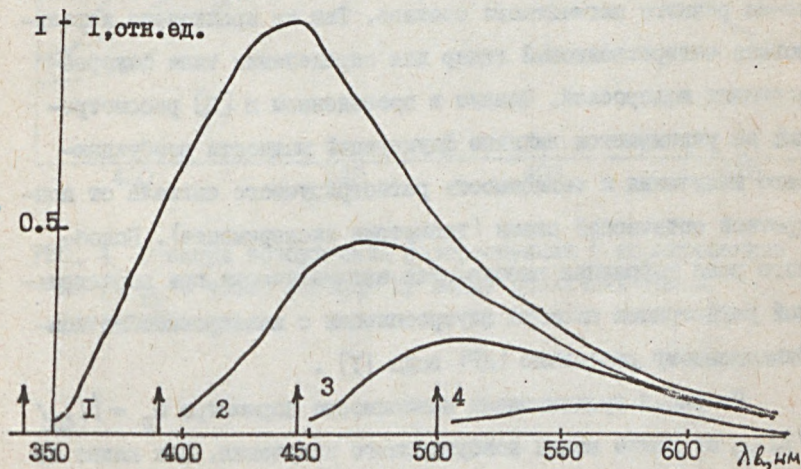


РИС.3 Зависимость флуоресценции природной воды от $\lambda_{возб.}$.
 1 - 337 нм, 2 - 390 нм, 3 - 440 нм, 4 - 500 нм.

на рис.3. Смещение полос флуоресценции при изменении λ_0 (хотя и с меньшей скоростью, чем изменение λ_0) является аргументом в пользу неоднородного характера уширения полосы флуоресценции РОВ. Таким образом, вопрос о природе полосы флуоресценции РОВ пока остается открытым и его решение требует дальнейших исследований. Такого рода исследования нами ведутся; в частности, изучается зависимость флуоресценции РОВ и его фракций от параметров среды.

Многочастотная флуориметрия фитопланктона.

Идентификация видов фитопланктона (ФП) по характеристикам полосы флуоресценции довольно затруднительна, в силу малых отличий ее формы для различных видов ФП (хотя и возможна с применением тонких методов анализа [2]).

Значительно большие различия наблюдаются в спектре возбуждения флуоресценции. В [3] показано, что спектр возбуждения флуоресценции сильно зависит от типа водорослей из-за разного пигментного состава. Там же предложено использовать четырехволновый лидар для определения типа флуоресцирующих водорослей. Однако в проведенном в [3] рассмотрении не учитываются влияние флуктуаций мощности возбуждающего излучения и зависимость регистрируемого сигнала от конкретной оптической схемы (геометрия эксперимента). Подобного рода коррекция выполняется автоматически при параллельной регистрации спектра флуоресценции с калибровкой по комбинационному рассеянию (КР) воды [1].

На рис.4 представлены зависимости параметра $\Phi_0 = N_{\text{фл}} / N_{\text{КР}}$ от длины волны возбуждающего излучения. Как видно из рисунка, многочастотная флуориметрия позволяет решить задачу определения парциальных вкладов различных видов ФП в об-

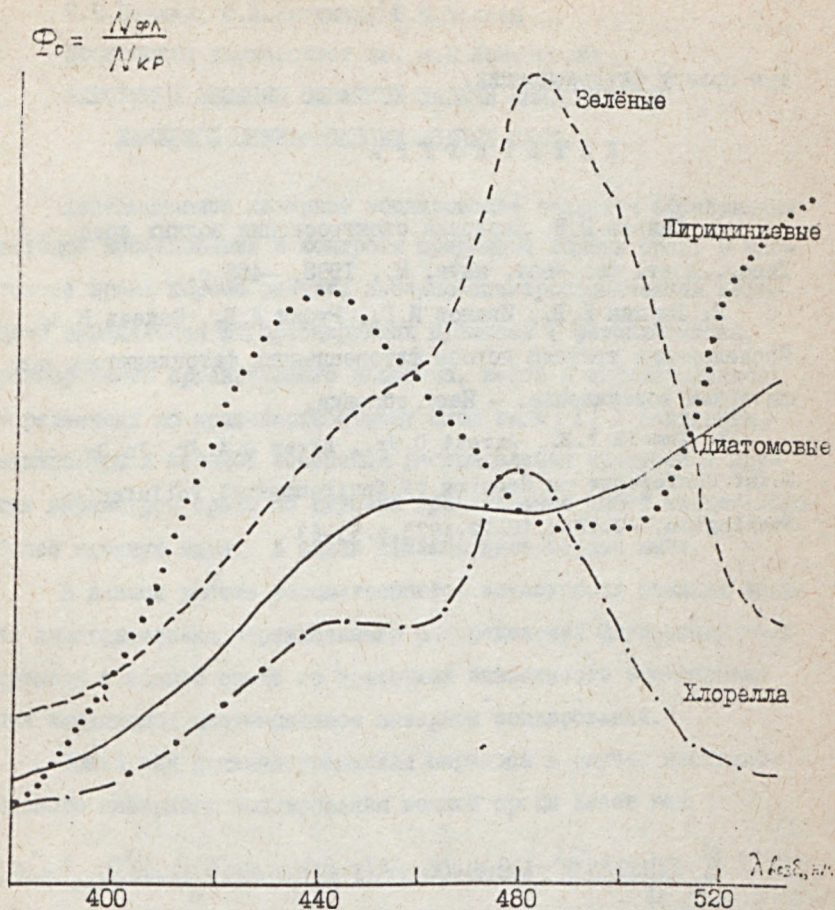


РИС. 4 Спектры возбуждения флуоресценции (нормированные на $N_{\text{кр}}$ - число фотонов КР воды) различных типов фитоопланктона.

щую полосу флуоресценции.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Фадеев В.В. Лазерная спектроскопия водных сред. -
Дисс...докт. физ.-мат. наук, М., 1983, -455 с.

2. Баулин Е.В., Иванов И.Г., Рубин Л.Б., Фадеев В.В.
Исследование природы полосы флуоресценции фитопланктона при
лазерном возбуждении. - Наст. сборник.

3. Mumola P.B., Jarett O.Jr., Brown C.A.Jr. In: Second
Joint Conference on Sensing of Environmental Pollutants,
Washington, D.C., Dec. 10-12, 1973, p. 53-63

Е.В.Баулин, С.Л.Логунов, В.В.Фадеев
 Московский университет им. М.В.Ломоносова
 АЛГОРИТМЫ РЕШЕНИЯ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ КИНЕТИЧЕСКОЙ
 ЛАЗЕРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ВОДНЫХ СРЕД.

Дистанционное лазерное зондирование является эффективным методом исследования и контроля природных водных сред. В настоящее время хорошо развита лазерно-спектроскопическая методика определения флуоресцирующих примесей (фитопланктона, растворенного органического вещества, нефти и нефтепродуктов), усредненных по приповерхностному слою воды [1]. Разработка аппаратуры и методов измерения распределения примесей и других параметров среды по глубине представляет собой значительно более сложную задачу и здесь сделаны лишь первые шаги.

В данной работе рассматриваются возможности решения задачи восстановления вертикального распределения флуоресцирующей примеси в водной среде по временной зависимости эхо-сигнала при импульсном дистанционном лазерном зондировании.

Общий вид решения уравнения переноса в случае нестационарного лазерного зондирования водной среды имеет вид :

$$P_2(t) = P_{1cp} \Omega^2 \sigma_{np} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \Pi(t-\tau) \Theta(t-\tau) A(x,y,z) h(z) \Theta(z - \frac{c\tau}{2}) \Lambda(\tau) R(\tau - \frac{2z}{c} - \tau) \Theta(\tau - \frac{2z}{c} - \tau) e^{-\alpha z} dz dx dy \quad (1)$$

где P_{1cp} - средняя излучаемая мощность ($\Pi(t) = t e^{-\alpha t}$), Ω - апертура приемника, σ_{np} - сечение преобразования лазерного излучения в сигнал отклика, $A(x, y, z)$ - функция распространения излучения в водной среде [2], $\Lambda(t)$, $\Pi(t)$, $R(t)$ - временные функции лазерного излучения, приемника и затухания флуоресценции, $P_2(t)$ - мощность принимаемого сигнала.

В случае квазистационарного зондирования водной среды для получения значения концентрации примеси, усредненной по

некоторому слою воды ($\bar{z} = 10 \text{ м}$), успешно применяется метод внутреннего репера, основанный на сравнении частотных компонентов эхо-сигнала флуоресценции примеси и комбинационного рассеяния (КР) молекул воды [2]. Как будет показано ниже для определения распределения примеси в воде оказывается удобным применить метод внутреннего репера к Фурье образам временных форм эхо-сигналов на соответствующих длинах волн.

Применение Фурье-преобразования к обеим частям уравнения (I) дает :

$$\widehat{P}_2 = P_{1cp} \Omega^2 \sigma_{пр} [\widehat{n(z) A^*(z)}] \widehat{\Lambda} \widehat{R} \widehat{\Pi} \quad (2)$$

где значком $\widehat{}$ обозначены соответствующие Фурье-образы, а

$$A^*(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} A(x, y, z) dx dy$$

Рассмотрим отношение выражений типа (2) для $\lambda = \lambda_{кр}$ (длина волны КР молекул воды) и для $\lambda = \lambda_{фл}$ (длина волны флуоресценции изучаемой примеси) :

$$\frac{\widehat{P}_2(\lambda_{фл})}{\widehat{P}_2(\lambda_{кр})} = \frac{\sigma_{фл}}{\sigma_{кр}} \frac{\widehat{n_{фл}(z) A^*(\lambda_{фл}, z)}}{\widehat{n_{к20}(z) A^*(\lambda_{кр}, z)}} \frac{\widehat{R_{фл}}}{\widehat{R_{кр}}} \quad (3)$$

Для большинства реальных задач можно считать, что $n_{к20}(z) = const$ и $R_{кр}(t) = \delta(t)$, следовательно $\widehat{R_{фл}}/\widehat{R_{кр}} \sim \widehat{R_{фл}}$

Таким образом, использование методики нормировки Фурье-образа на длине волны флуоресценции примеси на Фурье-образ на длине волны КР воды дает возможность исключить в уравнении (3) величины $\Lambda(t)$ и $\Pi(t)$, что, однако, не исключает их влияния на точность определения $n(z)$, т.к. она связана с величиной аппаратных шумов при определении этих параметров.

Рассмотрим решение уравнения (3). Неизвестными величинами являются $A^*(\lambda_{фл}, z)$, $A^*(\lambda_{кр}, z)$ и $R_{фл}$. Величины $A^*(\lambda_{фл}, z)$ и $A^*(\lambda_{кр}, z)$ связаны соотношением $A^*(\lambda_{фл}, z)/A^*(\lambda_{кр}, z) = \xi(z)$, где

$\xi(z)$ параметр, зависящий от величин первичных гидрооптических характеристик водной среды и геометрии зондирования. Значения этого параметра могут быть достаточно легко рассчитаны на ЭВМ.

Величина $k_{\text{ФЛ}}(z)$ определяется из решения уравнений, описывающих релаксацию возбуждения в изучаемых молекулах примеси. Окончательно система уравнений для определения распределения концентрации примеси по глубине принимает следующий вид:

$$\begin{cases} \frac{P_2(\lambda_{\text{ФЛ}})}{P_2(\lambda_{\text{КР}})} = \widetilde{k}_{\text{ФЛ}} \frac{k_{\text{ФЛ}}(z) A^*(\lambda_{\text{ФЛ}}, z)}{n_{\text{кв0}} A^*(\lambda_{\text{КР}}, z)} \frac{(\sigma_{\text{пр}})_{\text{ФЛ}}}{(\sigma_{\text{пр}})_{\text{КР}}} \\ A^*(\lambda_{\text{ФЛ}}, z) / A^*(\lambda_{\text{КР}}, z) = \xi(z) \\ P_2(\lambda_{\text{КР}}) = \widetilde{\Lambda} \widehat{\Pi} n_{\text{кв0}} R_{1\text{ср}} \Omega^2 \sigma_{\text{пр}} A^*(\lambda_{\text{КР}}, z) \end{cases} \quad (4)$$

Откуда для величины $k_{\text{ФЛ}}(z)$ можно получить интегральное уравнение Фредгольма 2-го рода:

$$k_{\text{ФЛ}}(z) A^*(\lambda_{\text{КР}}, z) \xi(z) = \frac{P_2(\lambda_{\text{ФЛ}}) \widetilde{A^*}_{\text{КР}}}{P_2(\lambda_{\text{КР}}) \widetilde{R}} n_{\text{кв0}} \frac{(\sigma_{\text{пр}})_{\text{КР}}}{(\sigma_{\text{пр}})_{\text{ФЛ}}} \quad (5)$$

Решение уравнения (5) можно получить численно.

При натурных измерениях распределений примесей в воде могут возникнуть трудности, связанные с перекрытием спектров флуоресценции разных примесей. Например, как правило, на полосы флуоресценции фитопланктона (ФП) и КР воды накладывается широкая полоса флуоресценции природного растворенного органического вещества (РОВ) (см. рис. I). ФП и РОВ имеют различные времена затухания флуоресценции, что дополнительно усложняет решение задачи.

Решение такой задачи можно получить, вычитая пьедестал, создаваемый флуоресценцией РОВ. Для этого необходимо проводить регистрацию временного хода эхо-сигнала на длинах волн максимумов КР и флуоресценции фитопланктона и длинах волн пьедесталов этих сигналов, т.е. $\lambda_1, \lambda_{\text{КР}}, \lambda_{\text{ФЛ}}, \lambda_2$ см. рис. I), а затем провес-

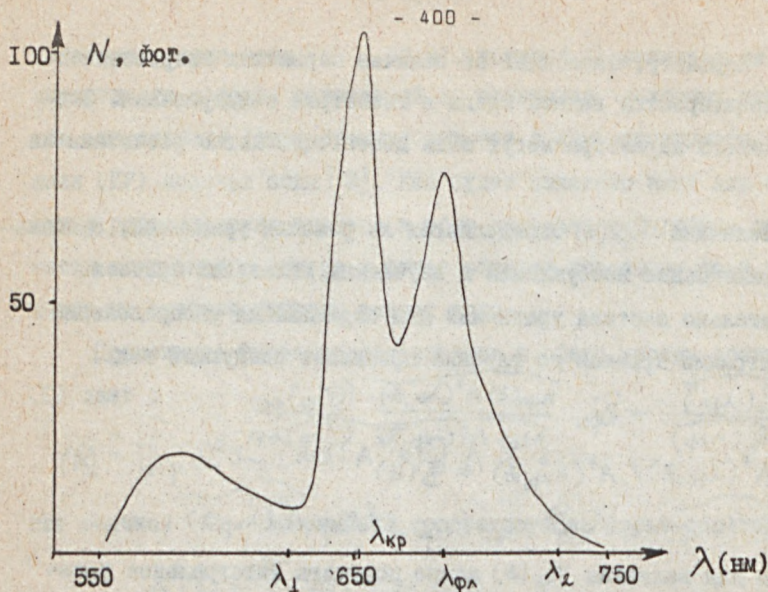


Рис. I Типичный спектр эхо-сигнала при возбуждении водной среды излучением с $\lambda = 532$ нм. Полосы: 1- КР воды, 2- флуоресценция фитопланктона, 3- флуоресценция РОВ.

ти аппроксимацию спектральной формы флуоресценции РОВ (в простейшем случае линейной зависимостью) на участке $[\lambda_1, \lambda_{кр}]$, $[\lambda_{кр}, \lambda_2]$ и вычест величину этого сигнала из суммарного сигнала на $\lambda_{кр}$.

Покажем, что

$$\widehat{P}(\lambda_{кр})_{ист} \cong \widehat{P}(\lambda_{кр})_{эсп} - b_1 \widehat{P}(\lambda_1) - b_2 \widehat{P}(\lambda_2)$$

где $P(\lambda_{кр})_{ист}$ - истинный сигнал КР воды без пьедестала РОВ, $P(\lambda_1), P(\lambda_2)$ - эхо-сигналы, регистрируемые для учета этого пьедестала: $b_1 = \frac{\lambda_2 - \lambda_{кр}}{\lambda_2 - \lambda_1}$, $b_2 = \frac{\lambda_{кр} - \lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1}$. Воспользовавшись соотношением: $\operatorname{Re} \left[1 - \frac{A^*(\lambda_{фл}, z)}{A^*(\lambda_{кр}, z)} \right] \leq \frac{\Delta \alpha}{2}$, $\operatorname{Im} \left[1 - \frac{A^*(\lambda_{фл}, z)}{A^*(\lambda_{кр}, z)} \right] \leq \frac{\Delta \alpha}{2}$, $\Delta \alpha = \alpha(\lambda_{кр}) - \alpha(\lambda_{фл})$

где α - показатель полного ослабления в водной среде, можно показать, что приближенное равенство в формуле (8) заменяется на точное в случае: $k_{кр} \sigma_{кр} / n_{фл} \sigma_{РОВ} \gg \frac{\Delta \alpha}{2\alpha} + 1$.

Аналогичным образом можно учесть pedestal флуоресценции РОВ и для сигнала $P(\lambda_{gr})$.

Определим погрешности, возникающие при решении системы уравнений (4). Эта погрешность связана с наличием шумового сигнала на выходе приемного устройства. Оценим предельное временное разрешение в этом случае. Предположим, что шумовой сигнал - белый шум, а надежное выделение полезного сигнала из шума происходит при условии отношения сигнал/шум ≥ 1 .

Пусть $S(\omega) = S_0$ - спектр шумового сигнала, $u_T(\omega)$ - спектр полезного сигнала, $n(\frac{c\omega}{z}) = n(\frac{2\pi}{c}) A^*(\frac{2\pi}{c})$, тогда $n(\omega)$ и $u_T(\omega)$ связаны соотношением $n(\omega) \hat{\Lambda} \hat{\Pi} \hat{R} = u_T(\omega)$ для $n_{gr}(\bar{z}) = const$ можно получить: $u_T(\omega) = u_T(0) / ((\omega\tau_0)^2 + 1)$, где $\tau_0 = \sqrt{(\frac{z}{c})^2 + \tau_\lambda^2 + \tau_{пр}^2 + \tau_z^2}$, $\tau_\lambda, \tau_z, \tau_{пр}$ - характерные длительности процессов $L(t), R(t), \Pi(t)$. Предельная частота, на которой мы еще можем получить полезную информацию о сигнале, определяется из соотношения: $u_T(0) / ((f_{max}\tau_0)^2 + 1) = S(\omega) = S_0$

, откуда

$$f_{max}^{-1} = \sqrt{\left[\left(\frac{z}{c}\right)^2 + \tau_\lambda^2 + \tau_{пр}^2 + \tau_z^2\right] / [u_T(0)/S(0) - 1]}$$

Таким образом, предельное временное разрешение зависит от параметров лазерного импульса, переходной характеристики приемника и времени флуоресцентного отклика примеси.

Предположим, что на некоторой глубине \bar{z} находится неоднородность с концентрацией флуоресцирующих молекул n_1 , причем $\mu = \frac{n_1}{n_0}$, где n_0 - некоторое фоновое значение концентрации.

Пусть толщина неоднородности $\Delta\bar{z}$, тогда вклад от этой неоднородности даст добавку в высокочастотную составляющую $n(\omega)$

$$n(\omega) = \frac{n_0 + 2n_1 e^{-\alpha\bar{z}} \sin^2(2\omega \frac{\Delta\bar{z}}{c})}{(\frac{\omega c \bar{z}}{2})^2 + 1}$$

Поэтому $u_T(\omega) = u_T(0) \frac{1 + 2\mu e^{-\alpha\bar{z}} \sin^2(2\omega \frac{\Delta\bar{z}}{c})}{(\omega\tau_0)^2 + 1}$

Чтобы разрешить эту неоднородность, необходимо:

$$\frac{1 + 2\mu e^{-2z} \sin^2(2x \frac{\Delta z}{2})}{(\omega\tau_0)^2 + 1} \geq \frac{S(z)}{2\mu(z)}$$

следовательно, $\mu \geq \frac{e^{2z}}{2} \sqrt{[(\omega\tau_0)^2 + 1] \frac{S(z)}{2\mu(z)} - 1}$, где $\tau_0 \approx \frac{c}{\Delta f}$

Итак, наличие шумового сигнала накладывает определенные ограничения на временное и амплитудное разрешения.

Применение данного алгоритма к экспериментальным результатам, полученными нами при нестационарном лазерном зондировании среды с модельным распределением примеси по глубине [3], показали, что заданное распределение может быть восстановлено с 20% точностью при следующих параметрах среды и зондирующей установки (ладара): $P_{\text{лсп}} = 1 \text{ МВт}$, $\tau_{\text{л}} = 7 \text{ нс}$, $\tau_3 \approx \tau_{\text{пр}} = 3 \text{ нс}$, $\chi (\lambda_{\text{лп}}) = 0.8 \text{ м}^{-1}$.

Данный метод восстановления глубинного профиля может быть использован и для определения температуры и солености воды. В этом случае измеряются отношения интенсивностей различных частотных компонентов внутри полосы КР воды [4].

ЛИТЕРАТУРА:

1. Фадеев В.В. "Лазерная спектроскопия водных сред".-Дисс... докт.ф.-м.н., Москва, 1983 - 455 с.
2. Клышко Д.Н., Фадеев В.В. "Дистанционное определение примесей в воде методом лазерной спектроскопии с калибровкой по комбинационному рассеянию". - ДАН СССР, 1978, т.238, №2, с. 320-323.
3. Баулин Е.В. "Дистанционная диагностика водных сред методами нестационарной лазерной спектроскопии" - Дисс...канд. ф.-м.н., Москва, 1985. - 218 с.
4. Беккиев А.Ю., Гоголинская Т.А., Фадеев В.В. "Одновременное определение температуры и солености морской воды методом лазерной КР спектроскопии".-ДАН СССР, 1983, т.271, №4, с.849-852.

FLUORESCENCE OF BENZO[A]PYRENE SOLUTIONS STUDIED
BY PULSED LASER FLUORIMETER

B.Német, I.Ernstyák, L.Kozma, I.Sánta
Dept. Phys., Janus Pannonius Univ., Pécs, Hungary

Introduction

Benzo [a] pyrene (B[a]P) is an important compound from many respects. The B[a]P is both a substrate of several biological macromolecules (e.g. enzymes), and its derivatives are considered to be the most carcinogenic compounds among the polycyclic aromatic hydrocarbons which are everywhere in our environment. Since the detailed investigations of the fluorescence features of B[a]P have not been carried out yet, we have set for an aim to study this compound many-sidedly.

Materials and methods

B[a]P were made by Fluka. The solvents were ethanol (spectroscopic grade) and bidistilled water. The absorption spectra were measured by a SPECORD UV-VIS absorption spectrophotometer, the emission spectra after continuous excitation were recorded by a PERKIN-ELMER 3000 spectrofluorimeter. The decay curves of fluorescence and the time-resolved fluorescence spectra were measured by a laser pulsed fluorimeter which was constructed in our department. It consists of a TEA N₂ laser (FWHM=1.2 ns), a tunable dye laser, a grating monochromator (600 lines/mm, f/5, 0.3 m), a photomultiplier (RCA 1P28) and a sampling oscilloscope (gatewidth=300 ps). The system is controlled by a personal computer.

Results

The Figure 1. shows the absorption spectra of $2.5 \cdot 10^{-5} M$ B[a]P solved in different ethanol-water mixtures. On the Figure 2. it can be seen the emission spectra of $2.5 \cdot 10^{-5} M$ B a P. (The ratios of the solvent-components are not the same as they are on the Figure 1.!) When the ethanol-content is not less than 30 % the structure of emission spectra

does not change, the intensity of fluorescence varies only. Under this limit a new broad band centered at 510 nm appears.

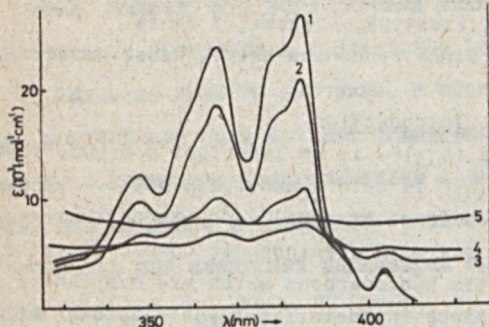


Figure 1.:
Absorption spectra
of $2.5 \cdot 10^{-5} \text{M B[a]P}$.
The ethanol-contents
are: 96-50 % (1),
40 % (2), 35 % (3),
30 % (4), 25 % (5).

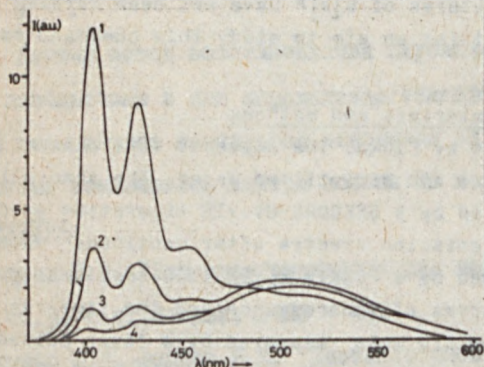


Figure 2.:
Emission spectra of
 $2.5 \cdot 10^{-5} \text{M B[a]P}$. The
ethanol-contents are:
25 % (1), 20 % (2),
15 % (3), 10 % (4).

The Figure. 3.a. summarizes the absorbancy (E , o-o), the intensity of fluorescence (I) and the quantum yield of fluorescence (η) as a function of the composition of the solvents. The Figure 3.b. shows the decay time of fluorescence (τ), the natural lifetime (τ_0) and the rate constant of the radiationless transitions (k_{nr}) calculated from η and τ [1,2]. From these curves one can conclude that the shorter decay time and the lower value of the quantum yield in the case of high ethanol-content is caused by the higher probability of radiationless transitions, In the case of high water-content the quantum yield and the natural lifetime

change only slightly, therefore the lower intensity of fluorescence is caused by the lower absorbancy of the solution

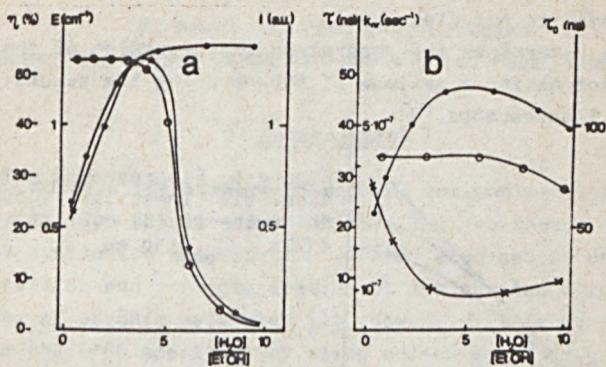


Figure 3.a. Intensity of fluorescence (x), absorbancy (o), quantum yield of fluorescence (o) for $2.5 \cdot 10^{-5} \text{ M B[a]P}$.
 Figure 3.b. Decay time of fluorescence (o), natural lifetime (o), rate constant of the radiationless transitions (x) for $2.5 \cdot 10^{-5} \text{ M B[a]P}$.

The falling down of the absorbancy derives from an aggregational process, the influence of which appears on the absorption and emission spectra (Fig.1., Fig.2.), as well. At higher concentration region a broad emission band appears too, already in pure ethanol without any influence of water.

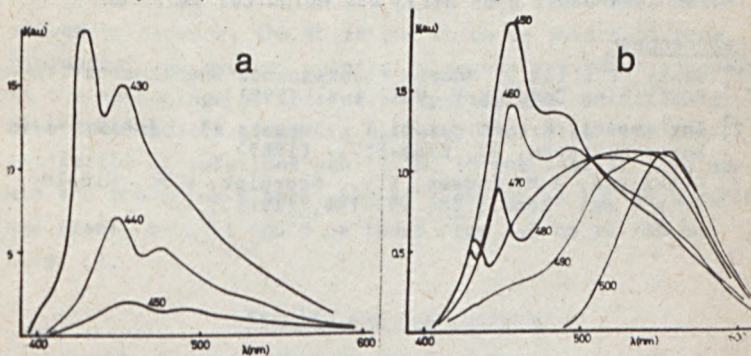


Figure 4. Emission spectra of $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ M B[a]P}$. The excitation wavelength varies from 430 nm to 450 nm (a), from 450 nm to 500 nm (b).

The Figure 4.a. and b. and show the emission spectra of $2,5 \cdot 10^{-3}$ M B[a]P. The origin of the broad band (480 nm - 600 nm, resolvable into two components having different lifetimes) is not clear yet.

We determined the absorption cross-section of the component having a maximum of 550 nm using the saturation of the fluorescence [3].

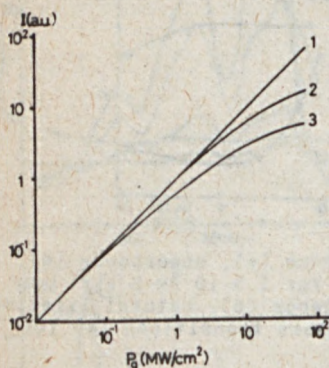


Figure 5. Fluorescence saturation. (1) Linearity, (2) 10^{-5} M Rhodamine B, (3) $2,5 \cdot 10^{-3}$ M B[a]P. $\lambda_{em} = 550$ nm

This is important, because the absorption cross-section at this spectral range can not be measured by the conventional absorption spectrophotometers. The etalon was Rhodamine B. The result is: $\sigma_{510 \text{ nm}} = 3.2 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ for $2.5 \cdot 10^{-3}$ M B[a]P (solvent: ethanol).

References:

- [1] Wehry, E.L. (ed.): Modern Fluorescence Spectroscopy, Plenum Publishing Corp., N.Y., Vol. 1-4. (1981).
- [2] Inshibashi, K., Shigezumi, T., Imasaka, T., Ishibashi, N.: Bunseki Kagaku, 32, E265-E271, (1983).
- [3] Chekalyuk, A.M., Fadeev, V.V., Georgiev, G.M., Nicolov, Zh.s.: Opt. Comm., 38, 177-180, (1981).

TWO-PHOTON FLUORESCENCE STUDIES ON SOLVED ORGANIC COMPOUNDS

B. Németh, J. Erostyák, L. Kozma

Dept. of. Phys., Janus Pannonius Univ. Pécs, Hungary

Introduction

Besides the absorption and the one-photon fluorescence excitation spectroscopy (OPFES), the two-photon fluorescence excitation spectroscopy (TPFES) also can be used for observation and characterization of the excited electronic states of organic molecules [1]. Nowadays it is easy to realize the TPFES spectroscopy using pulsed laser (e.g. N_2 laser) pumped dye lasers [2]. Our aim was: to collect experiences and start the investigations in the field of TPF and TPFES spectroscopy by our pulsed laser fluorometer.

Matter and method

The samples investigated were: 2,5-Diphenyloxazole (PPO), p-bis-2-(Phenyloxazolyl)benzene (POPOP) and benzo[a]pyrene (B[a]P).

The first two which are often used laser dyes were solved in dioxane, the third one which is important from biological and medical point of view was solved in ethanol. At the measurements of absorption spectra and one-photon fluorescence spectra after TEA N_2 laser excitation the concentration of solutions was 10^{-5} M. In the case of TPFES uranine and rhodamine B were used as laser dyes in the tunable dye laser, thus it could be tuned from 540 nm. to 625 nm. (Fig. 1).

Results and conclusions

First it was studied at which range of power density can find the two-photon fluorescence only without the saturation of it. For this purpose the intensity of the

exciting dye laser pulses was decreased (the focal length of the focusing lense was 250 mm) to level which one ten intensity of fluorescence was proportional to the second power of exciting laser pulse at.

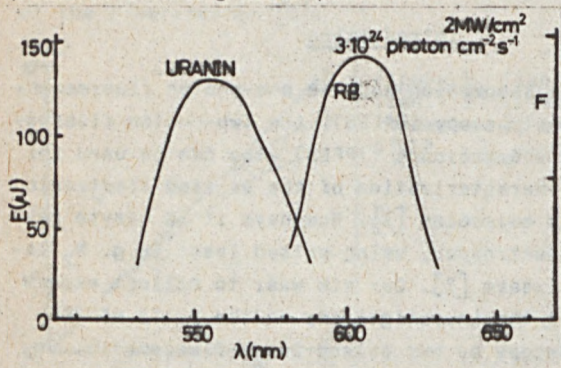


Fig. 1. Energy (E) and power density (or photon flux density - F) curves of uranin and rhodamine B (RB) dye laser. (focal length = 250 mm).

This proportionality was clearly observable for PPO and POPOP ($\lambda_{\text{ex}}=600 \text{ nm}$) when the power density was not more than 0.2 MW/cm^2 . The Figure 2. shows the one-photon absorption (OPA), the one-photon fluorescence (OPF) (continuous lines), the two-photon fluorescence (TPF) (dashed line) and the two-photon fluorescence "excitation" (circles) spectra. The tuning range of the dye laser is such (540 nm - 625 nm) that the PPO and POPOP get into the S_1 state and the B[a]P get into the S_2 state after two-photon excitation.

From these beginning investigations one can conclude for the moment that the two-photon excitation process can be studied at the samples mentioned before and it is possible to determine the two-photon excitation spectra on the range where they have absorption spectra, too. Moreover we observed the saturation of two photon fluorescence at a surprisingly low values of power density of exciting pulses.

References

- [1] Pierce, B.M., Birge, R.P.: IEEE J. QE-19, 826-833 (1983).
- [2] Birge, R.P.: "One-photon and two-photon excitation spectroscopy" in "Ultrasensitive laser spectroscopy", ed.: D.S. Kliger, pp.109., Acad. Press, New York, London, 1983.

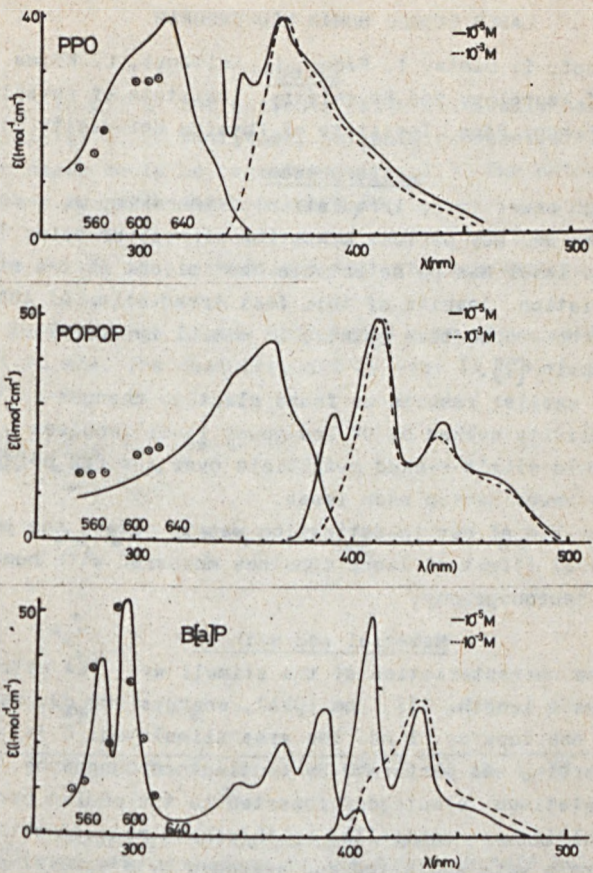


Fig. 2.: One-photon absorption and one-photon fluorescence spectra ($\lambda_{ex} = 337$ nm, —), two-photon fluorescence spectra ($\lambda_{ex} = 600$ nm, ----) and two-photon excitation spectra ($\lambda_{em} = 430$ nm, $\circ \circ \circ$) of PPO, POPOP and B[a]P.

LASER EVOKED HUMAN NEURONOGRAM

J. Czopf, I. Sánta, T. Rédei, L. Kellényi, L. Kozma
Clinic of Neurology and Psychiatry, Institute of Physiology
Medical School Pécs, Institute of Physics University Pécs

Introduction

High power laser irradiation of the skin, as a noxious stimulus, may provoke sensation of heat or pain. The low power laser has no detectable heat effect at the site of irradiation. In spite of this fact irradiation of the skin (overlying acupuncture points) is useful in treatment of chronic pain [1].

In earlier results we found electric changes in the brain activity evoked by UV low power laser impulses [2,3] could elicit evoked potentials over the Erb point with low power helium neon laser.

The aim of our investigation was to detect the peripheral neural effect of laser impulses measured with human routine neuronography.

Material and methods

The characteristics of the stimuli were: TEA nitrogen laser, wave length: 337,1 nm (UVA), energy: 300 μ J, duration of one impulse: 1 ns. The area stimulated: 0.3x1.0 mm. The recording was performed by routine neuronography, with needle platinum electrodes inserted to the median nerve (its position was controlled by threshold measurements) and the signals were amplified and averaged by a special purpose computer (Typ. Kell. 512 D 81-2). Because of very low amplitude of the signals the "build up" technique was used. (Only the signals showing "linear" development in partial averages, e.g. 500-1000-2000 averages, were estimated.) On the basis of peak latencies of the polyphasic potential and distance measurements conduction velocity values were calculated and corrected to 36°C/11 subjects have been investigated.

Results

1. In all of our patients (with clinically normal sensibility) a low amplitude, polyphasic potential of the median nerve could be registered (Fig.1.). The potential amplitude ranged between 0.1-1.0 μ V.

The site of stimulation was on the territory of the mediane nerve, which coincides with the acupuncture points (P8, P9, L10, L11).

2. The range of the calculated conduction velocities was: 5-90 m/s. The most frequent CV was: 15 m/s. (Fig.2.)

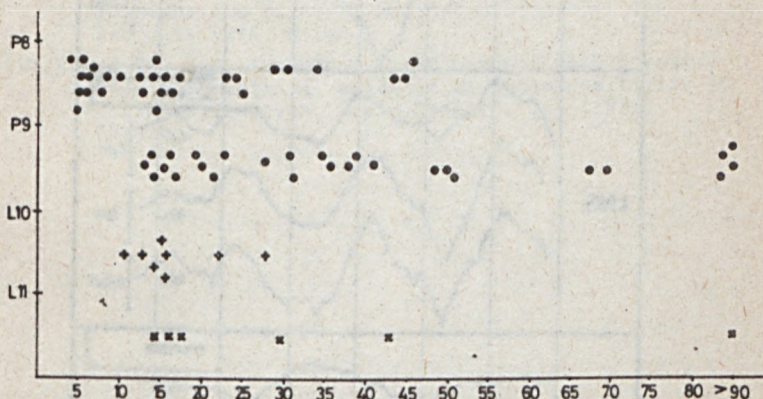


Fig.2. Summary of the conduction velocity measurements in our patients according to the 4 acupuncture points stimulated in the territory of the mediane nerve. (Conduction velocity in m/s.)

3. There are selectively sensitive points of the skin to the stimuli (Only 1 mm change in the position could give the response).

4. The laser impulses are not so selective as to the receptor of the skin. The conducting fibres from these receptors extends over the conduction velocity region of A alfa to A delta fibres (With the weight in the later).

5. There is a remarkable variability in the form of the potentials.

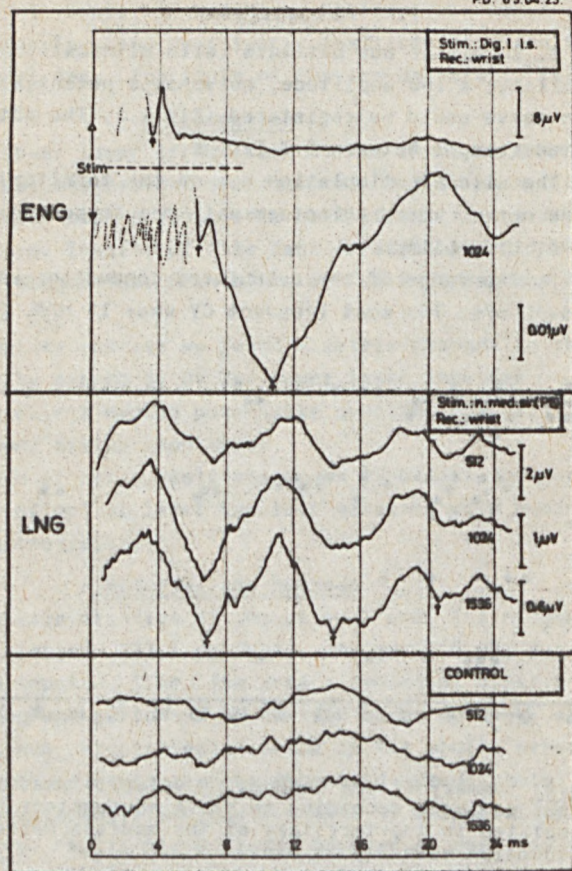


Fig. 1. Electroneuronogram (ENF) and laser neuronogram (LNG) in the ENG. The single response (above) and the averaged response (below) are presented. The LNG was recorded by the "build up" technique (consecutive averages of 512, 1024 and 1536 single responses). The components growing progressively have been evaluated (arrows).

6. In the majority of our patients the intensity of the stimuli was below the subjective threshold.

Conclusions

The low intensity laser impulses elicit peripheral neural excitation in very large spectrum of the cutaneous receptors. Most affected ones are those conducting with about 15 m/s, probably the pressure, the temperature and mechanical nociceptive receptors.

References

- [1] Walker J. B.: Relief from chronic pain by low power laser irradiation. *Neurosci. Lett.* 43 (1983) 339-344.
- [2] Czopf J., Sánta, L. Kozma, T. Rédei: Laser evoked potentials. VIII. Joint Annual Meeting of Electroncephalography and Clinical Neurophysiology. 2-4 June 1985. Poland.
- [3] Walker J.B., L.K. Akhanjee: Laser induced somatosensory evoked potentials: evidence of photosensitivity in peripheral nerves. *Brain Reserch.* 344 (1985) 281-285.

THE EFFECT OF LASER IMPULSES ON CUTANEOUS RECEPTORS AND
PERIPHERAL NERVES IN ANIMAL EXPERIMENTS

G. Czék, J. L. Czopf, P. Ádám, J. Czopf, L. Kellényi,
L. Kozma

Institute of Physiology, Clinic of Neurology and Psychiatry
Medical School Pécs, Institute of Physics University Pécs

Materials and methods

The experiments were performed on decapitated, spinal cord injured frogs with normal blood circulation. For appropriate oxygen uptake the animal was immersed in water. After preparation the cutaneous nerve of the dorsal skin of the frog was laid in oil on platinum electrodes. The signals were amplified with differential amplifier (frequency transfer: 0,1-10 kHz), registered photographically stored on tape with a FM system, and analysed off line on TPA 11 40 Computer, 50 responses have been averaged, in the 300 msec post stimulus interval. Poststimulus time histograms were calculated by the computer. Stim.: TEA nitrogen laser, wave length: 337, 1 nm, energy: 300 μ J, duration of one impulse: 1 ns. The area stimulated: 0,3x1,0 mm.

Results

1. The low intensity UV laser stimuli elicit unit responses with considerable variability (Fig.1.).
2. The direct stimulation of the nerve or the inner surface of the prepared skin ineffective. The effect of the laser stimuli is mediated by the cutaneous receptors of the skin.
3. The time interval histograms demonstrate that the laser stimulates a wide range of receptors corresponding to various nerve fibres with different conduction velocity. The most frequently stimulated fibres are in the A delta range.

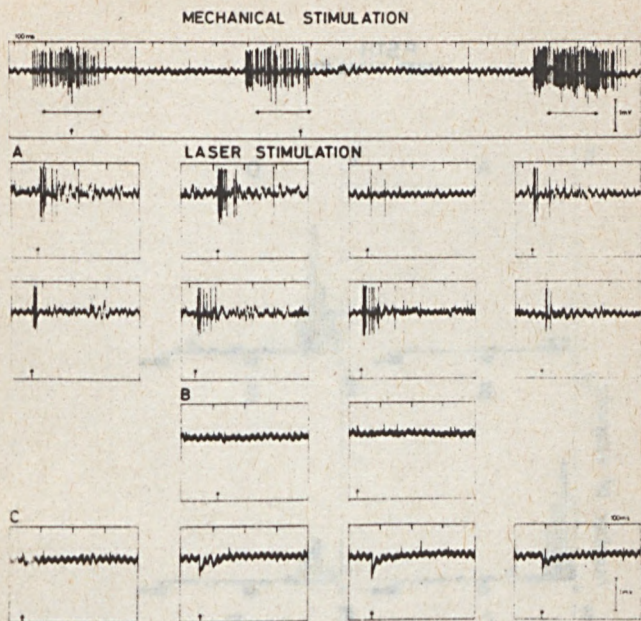


Fig. 1. Unit responses to mechanical and laser stimulation.

- A = discharges to laser stimulation of the skin.
- B = direkt stimulation of the cutaneous nerve. (No response)
- C = stimulation of the inner surface of the prepared skin.

4. There are periodic changes at the site of the stimulation. In the first 1-2 minutes no response is detectable.

This is followed by the phase of activity, declining in the next 3 minutes. In this phase intensive firing is detectable the surround stimulation that ceases in the next 2-3 minutes.

PSTH
LASER STIMULATION

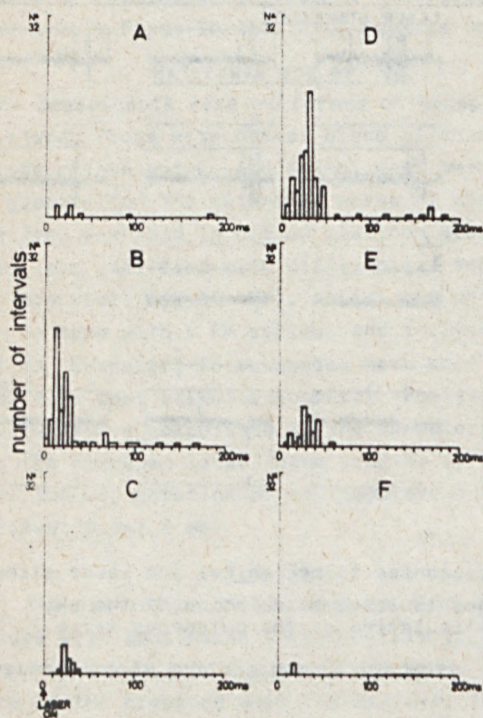


Fig. 2. Poststimulus time histogram of unit responses elicited by laser impulses.

- A = In the first 2 minutes (No response)
- B = In the following 3 minutes (Clear unit activity)
- C = In the next 3 minutes (Reduction of unit activity)
- D = Unit activity elicited from the surrounding skin area
- E and F = Reduction of the activity.

212.145/2.



Kiadja : a Pécsi Janus Pannonius Tudományegyetem
Fizikai Tanszéke

Felelős kiadó: Dr. Kozma László

Péld.sz. : 200.

ISBN 963 641 1670

Készült a DÉLÉP Sokszorosító Üzemében Szeged

—
— II — | 80 —
—