

В.М. Клишкин, В.Н. Федорищев

ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННАЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ ПАРОВ  $H_2O$ 

Исследована флуоресценция чистых паров обычной и тяжелой воды, возбуждаемых излучением  $KrF^*$ -лазера. В экспериментах наблюдалась флуоресценция ОН при двухквантовом фотолизе  $H_2O$ , а также широкополосная флуоресценция  $H_2O$ , возбуждаемая в однофотонном процессе поглощения. Предполагается, что флуоресценция принадлежит колебательно-вращательным переходам основного электронного состояния  $H_2O$ , возбуждаемого в состоянии с предельно высокой ангармоничностью.

Излучение  $KrF^*$ -лазера по отношению к молекуле  $H_2O$  имеет следующие особенности. Во-первых, энергия лазерного кванта  $E_{\lambda} = 40160 \text{ см}^{-1}$  только на  $1000 \text{ см}^{-1}$  меньше энергии диссоциации основного электронного состояния  $H_2O$ . Во-вторых, если аппроксимировать на УФ-область данные видимого диапазона [1] о плотности линий поглощения  $H_2O$  на единичный спектральный интервал, то при типичной спектральной ширине лазерного излучения  $\sim 100 \text{ см}^{-1}$  по крайней мере около 10 линий поглощения  $H_2O$  попадают в полосу излучения лазера. Наконец, энергия двух квантов  $KrF^*$ -лазера достаточна для возбуждения электронных состояний  $H_2O$ . До последнего времени в исследованиях использовано только последнее обстоятельство, в частности, в работах [2÷5] изучено явление флуоресценции ОН и ОД в области 306–320 нм, образующихся при двухфотонном фотолизе  $H_2O$  и  $D_2O$ .

В работе [6] мы сообщили о наблюдении флуоресценции в свободной атмосфере при распространении в ней излучения  $KrF^*$ -лазера. В типичных лидарных экспериментах было установлено, что флуоресценция возбуждается в одноквантовом процессе поглощения лазерного излучения при наличии в атмосфере паров воды.

В настоящей работе приведены результаты кюветных исследований флуоресценции  $H_2O$  и  $D_2O$ , возбуждаемой излучением  $KrF^*$ -лазера.

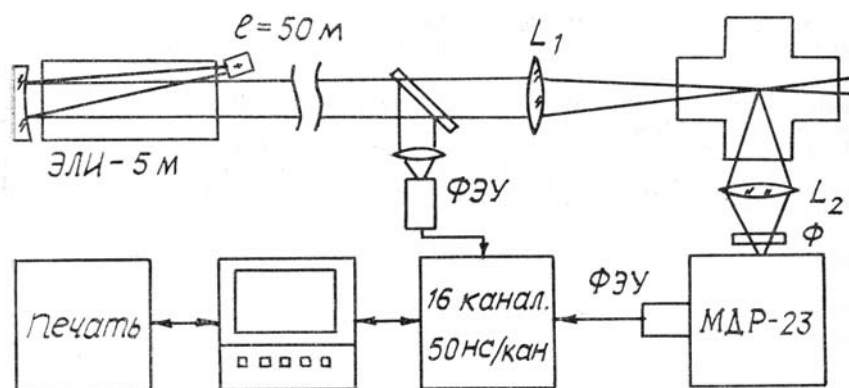


Рис. 1. Схема установки для наблюдения лазерно-индуцированной флуоресценции паров воды

На рис. 1 представлена схема экспериментальной установки для наблюдения флуоресценции газов в контролируемых условиях.  $KrF^*$ -лазер располагался на расстоянии 50 м от кюветы с исследуемой смесью газов, чем обеспечивалось ослабление спонтанного излучения разряда в лазерной камере практически без потерь лазерной энергии. Излучение лазера фокусировалось в кювету линзой  $L_1$  с  $f = 60 \text{ см}$ . Флуоресценция наблюдалась из области пространства, близкой к перетяжке лазерного пучка, под углом  $90^\circ$  к направлению его распространения. При такой геометрии эксперимента разъюстировкой линз  $L_1$  или  $L_2$  относительно общего фокуса легко убедиться, что сигнал обусловлен наличием газа и не связан с флуоресценцией стенок или окон кюветы. Окна кюветы и линзы  $L_1$  и  $L_2$  были выполнены из специально отобранных образцов кварца, обладающих низким уровнем флуоресценции. Для вакуумирования и наполнения смесями газов кювета присоединялась к вакуумному посту. При регистрации слабых сигналов флуоресценции весьма важным является подавление рассеянного излучения на  $\lambda = 248 \text{ нм}$  в оптическом приемном тракте. В нашем случае для этой цели использовался жидкостный абсорбционный фильтр  $\Phi$ . Фильтр ослаблял излучение  $\lambda = 248 \text{ нм}$  на 4 порядка.

Возбуждаемая в кювете флуоресценция регистрировалась ФЭУ в счетно-фотонном режиме и далее счетчиком фотоэлектронных импульсов в 16-ти последовательных временных интервалах счета длительностью по 50 нс. Такая система регистрации обеспечивала измерения интенсивности и времен тухления флуоресценции.

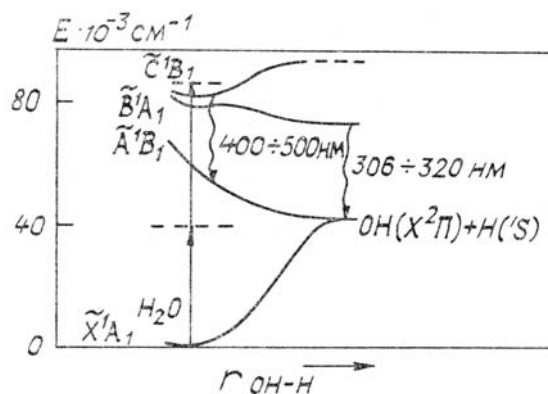


Рис. 2. Схема возникновения флуоресценции  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{OH}$  при двухфотонном возбуждении  $\text{H}_2\text{O}$   $\text{KrF}^*$ -лазером

Для привязки кюветных измерений к результатам лидарных экспериментов [6], мы записали спектры СКР и флуоресценции воздуха в кювете, а также спектры сухих газовых смесей и смесей, содержащих пары  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$ . Эти записи показали, что при сравнимых уровнях плотности мощности спектры флуоресценции свободной атмосферы и воздуха в кювете совпадают, а характерная полоса флуоресценции регистрируется только в газовых смесях, содержащих пары  $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{D}_2\text{O}$ .

Возможности создания высоких плотностей мощности в кювете при фокусировке лазерного излучения позволяют найти пороговые значения плотности мощности для двухфотонного процесса возбуждения электронных состояний молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , сопоставить их с плотностями мощности, типичными для лидарных экспериментов в атмосфере, и сделать вывод о необходимости учета нелинейных процессов. Двухфотонные процессы возбуждения в парах воды проявляются в первую очередь в возникновении флуоресценции  $\text{OH}$  на переходах  $A^2\Sigma - X^2\Pi$ . На рис. 2, заимствованном из [7], приведена схема возбуждения  $\text{OH}$  в процессе двухфотонной диссоциации воды  $\text{KrF}^*$ -лазером. Около 10% молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , возбужденных в состояние  $\tilde{C}^1B_1$  распадаются с образованием электронно-возбужденного «вращательно-горячего»  $\text{OH}$ , излучающего в полосе 306-318 нм. Непосредственно в  $\text{H}_2\text{O}$  также имеет место слабая флуоресценция на переходах  $\tilde{C}^1B_1 - A^1B_1$  с максимумом около 420 нм [8].

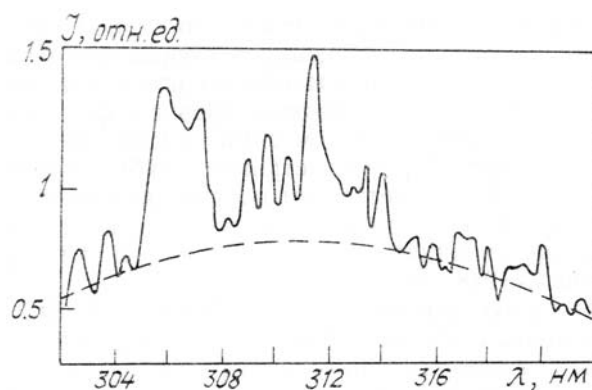


Рис. 3. Фрагмент записи спектра флуоресценции паров  $\text{H}_2\text{O}$  при плотности мощности  $\sim 100 \text{ МВт}/\text{см}^2$ , содержащий полосу излучения  $\text{OH}$

Для определения порога двухфотонных процессов записывались спектры флуоресценции чистых паров  $\text{H}_2\text{O}$  при давлении  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \text{ Торр}$  для различных уровней плотности мощности лазерного излучения. На рис. 3 представлен фрагмент записи спектра для спектрального интервала 300-320 нм, соответствующий плотности мощности  $100 \text{ МВт}/\text{см}^2$ . Как видно из рисунка, спектр  $\text{OH}$  регистрируется на фоне широкой полосы флуоресценции воды (пунктирная кривая). При плотности мощности  $10 \text{ МВт}/\text{см}^2$  выделить сигнал  $\text{OH}$  на фоне флуоресценции воды не удается. Эти эксперименты подтвердили сделанный в работе [6] вывод о том, что флуоресценция воды возбуждается в линейном процессе поглощения и что в лидарных экспериментах плотности мощности существенно ниже пороговых для двухфотонных процессов.

Для практического использования обнаруженного явления флуоресценции атмосферы и построения его физической модели необходимы данные по временам затухания и константам тушения флуоресценции. На рис. 4 представлены спектры флуоресценции чистых паров  $\text{H}_2\text{O}$  при давлении 0,1 Торр, зарегистрированные после импульса возбуждения в трех последовательных временных ин-

тервалах. Как видно из рисунка, в спектре имеется как минимум 3 спектральных интервала, характеризующихся различными временами затухания. При указанных условиях коротким временам затухания соответствует  $\tau_1 \approx 60$  нс, длинным —  $\tau_2 \approx 200$  нс. При  $P_{H_2O} = 0,1$  Торр характерное время газокINETических столкновений  $\tau_c \approx 10^{-4}$  с, время пролета частиц через каустику  $\tau_n \approx 10^{-5}$  с, следовательно, есть основания сделать вывод о том, что  $\tau_1$  и  $\tau_2$  определяются внутримолекулярными процессами. Следует отметить, что минимальное давление чистых паров  $H_2O$ , при которых были записаны спектры флуоресценции, составляло  $10^{-2}$  Торр.

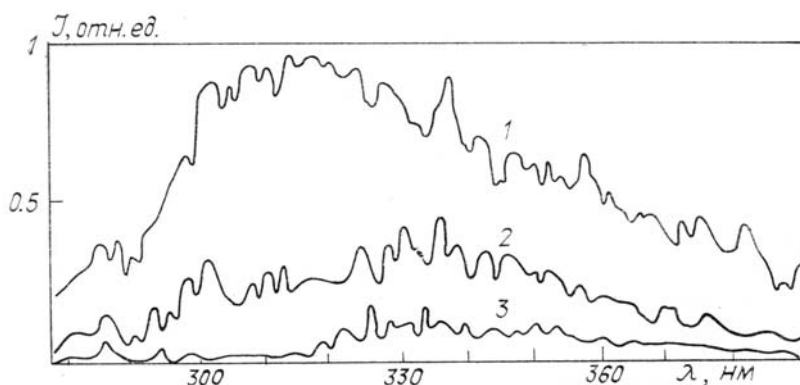


Рис. 4. Спектры флуоресценции  $H_2O$ , записанные в 3-х последовательных временных интервалах после окончания импульса возбуждения: 1 —  $0 \div 50$  нс, 2 —  $50 \div 100$  нс, 3 —  $100 \div 150$  нс

На рис. 5 представлены зависимости интенсивности флуоресценции от давления аргона и воздуха при насыщенном давлении паров воды ( $P_{H_2O} \approx 15$  Торр). Как и следовало ожидать, в силу малых времен жизни флуоресценции инертный газ флуоресценцию не тушит. Тушение воздухом весьма существенно и удовлетворительно описывается соотношением Штерна—Фальмера с параметрами  $\tau_1 = 50$  нс,  $\sigma_{туш} = 5 \cdot 10^{-16}$  см<sup>2</sup>. Из этих измерений следует, что время жизни флуоресценции при атмосферном давлении составляет 3 нс. В типичных задачах лазерного зондирования атмосферы данный процесс можно считать мгновенным.

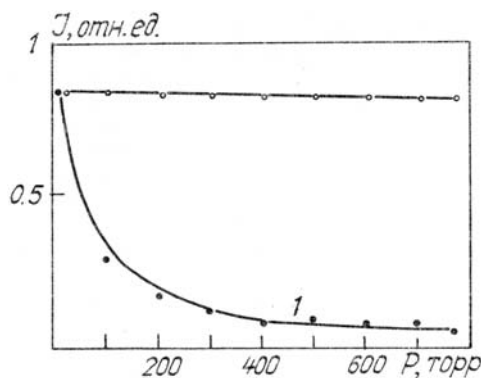


Рис. 5. Кривые тушения флуоресценции:  $\circ\circ\circ$  — аргоном;  $\bullet\bullet\bullet$  — воздухом; 1 — кривая Штерна—Фальмера

Обсудим совокупность полученных экспериментальных результатов. Во-первых, флуоресценция возбуждается в одноквантовом процессе поглощения и, во-вторых, наблюдается в условиях, когда столкновениями можно пренебречь. С учетом этих фактов и первых двух особенностей излучения  $KrF^*$ -лазера по отношению к молекуле  $H_2O$ , указанных в начале статьи, необходимо принять, что наблюдаемая флуоресценция принадлежит колебательно-вращательным переходам основного состояния молекулы воды. На рис. 6 представлена пока гипотетическая схема возбуждения колебательно-вращательных состояний молекулы  $H_2O$  излучением  $KrF^*$ -лазера и энергетические границы переходов, обуславливающих флуоресценцию. На схеме показано также положение первых колебательных частот  $H_2O$  по отношению к этим границам.

Возможность наблюдения флуоресценции на колебательно-вращательных переходах воды анализировалась в [9]. При возбуждении  $H_2O$  рубиновым лазером мощностью  $10^4$  Вт в колебательной полосе  $000-103$  с коэффициентом Эйнштейна  $A = 5$  с<sup>-1</sup> рассчитанный в [9] сигнал флуоресценции выше порога регистрации ФЭУ. Случай с  $KrF^*$ -лазером более благоприятен, т.к. флуоресценция наблюдается на переходах с высокими  $\nu$  и, следовательно, с соответствующим выигрышем в значениях

А. Отметим также, что  $KrF^*$ -лазер возбуждает  $H_2O$  в состояния с максимальной ангармоничностью колебаний.

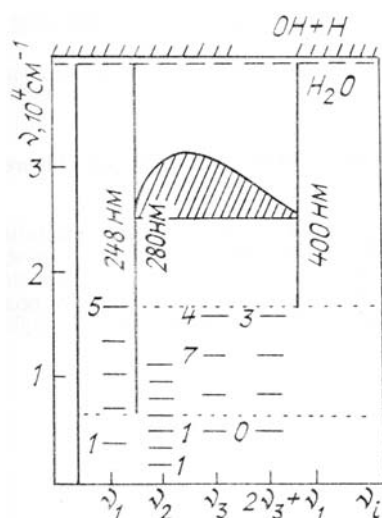


Рис. 6. Колебательный спектр  $H_2O$  и гипотетическая диаграмма оптических переходов при флуоресценции. Рисунок иллюстрирует только энергетические масштабы процесса (Положение полосы по отношению к колебательным частотам условное)

Что касается малых времен жизни флуоресценции, то в данной модели столь быстрый распад возбужденных состояний нельзя объяснить радиационными процессами. Наиболее вероятно, что в силу больших амплитуд колебаний, имеет место внутренняя колебательная конверсия.

1. Camy-Peyret C., Flaud J.-M., Mandin J.-Y., Brau J., Ramsay D.A., Verloet M. // J. Mol. Spectr. 1985. V. 113. P. 208.
2. Fotakis C., McKendrick C.B., Donovan R.J. // Chem. Phys. Lett. 1981. V. 80. P. 598.
3. Paragiannakopoulos P., Fotakis C. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 3439.
4. Hodgson A., Simons J.P., Ashfold M.N.R., Bayley J.M., Dihon R.N. // Mol. Phys. 1985. V. 54. № 2. P. 351.
5. Hodgson A., Simons J.P., Ashfold M.N.R., Bayley J.M., Dihon R.N. // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 107, № 1.
6. Климкин В.М., Федорищев В.Н. // Оптика атмосферы. 1988. № 7. С. 72–76.
7. Meijen G., Meulen J.J., Andresen P., Bath A. // J. Chem. Phys. 1986. V. 12. P. 6914.
8. Dochen M.P., Hodgson A., Simons J.P. // J. Mol. Phys. 1986. V. 57. P. 129.
9. Кузнецова Э.С., Подколоденко М.В. // ЖПС. 1968. VIII. С. 505–506.

Институт оптики атмосферы  
СО АН СССР, Томск

Поступила в редакцию  
4 мая 1988 г.

V. M. Klimkin, V. N. Fedorishev. **Laser-Induced Water Vapor Fluorescence.**

Pure ordinary and heavy water vapor fluorescence under the  $KrF^*$ -laser excitation was studied, studied. The OH fluorescence induced by the two-quantum  $H_2O$  photolysis and the wide-band  $H_2O$  fluorescence due to the excitation in the single-photon absorption process were observed experimentally. The fluorescence is likely to occur on the vibration-rotational transitions from the  $H_2O$  electronic ground state to highly anharmonic states.