

07

## **Эксилампы как перспективный источник возбуждения спонтанной флуоресценции органических молекул**

© Г.М. Креков, А.А. Лисенко, Г.Г. Матвиенко, Э.В. Соснин

Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, Томск  
Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск  
E-mail: gm@iao.ru

*Поступило в Редакцию 17 апреля 2009 г.*

Приводятся результаты натурального и численного экспериментов, связанных с изучением пространственного градиента флуоресценции хлорофилла в объеме растительного листа. Впервые показано, что эффективным источником, индуцирующим процесс спонтанной флуоресценции фотосистемы листа, может служить континуум УФ-излучения эксилексных ламп. Расчетные оценки, выполненные методом Монте-Карло, подтверждают, что основной причиной трансформации спектра эмиссии индуцируемой флуоресценции при прохождении объема листа являются процессы реабсорбции.

PACS: 42.72.Bj, 42.62.Be

В настоящее время в качестве одного из методов, обеспечивающих оперативную информацию о нарушениях нормального функционирования экосистемы, является дистанционное лазерное зондирование. Традиционная техника лазерного зондирования основана на интерпретации пространственно разрешенного сигнала упругого рассеяния исследуемой среды на одной или нескольких частотах оптического диапазона длин волн. В последнее десятилетие определилась закономерная тенденция использования широкого спектра линейных и

нелинейных процессов, приводящих к переизлучению материалом зондируемой среды на других частотах, так называемых трансспектральных процессов [1]. Среди них с точки зрения информативности наиболее значимым является лазерно-индуцируемая флуоресценция (ЛИФ) [2,3], которая как оптическое явление дает основу для создания эффективных средств дистанционного обнаружения и идентификации широкого класса молекулярных соединений, в том числе опасных для окружающей среды. Наиболее плодотворной областью приложения флуоресцентных лидаров является мониторинг растительного покрова планеты, который содержит широкий комплекс активных флюорофоров, реагирующих на процессы метаболизма и внешние условия развития [3]. Не уменьшая значимости лазеров как эффективного инструмента дистанционного возбуждения ЛИФ, следует обратить внимание специалистов на появление нового поколения источников континуального некогерентного УФ-излучения — эксиплексных ламп [4,5], спектр излучения которых охватывает диапазон возбуждения спонтанной флуоресценции большинства известных растительных флуорофоров, полиароматических углеводородов и органического аэрозоля, включая споры бактерий.

Эксилампы излучают за счет распада эксимерных или эксиплексных молекул. Особенностью этих молекул является их устойчивость в возбужденном состоянии и отсутствие прочной связи в основном, а также характер релаксации энергии по электронным состояниям эксимерных или эксиплексных молекул, образуемых в среде в процессе ее возбуждения, и относительно большая энергия фотона, излучаемого при переходе молекулы в основное состояние.

Получать эксимерную и эксиплексную люминесценцию можно различными способами (электроразрядное возбуждение в сверхзвуковом потоке плазмы, возбуждение мощными рентгеновскими вспышками, пучком электронов, тлеющий и коронный разряды и т.д.). Однако для эксиламп с рабочими средами на основе смесей инертных газов с галогенами наибольшие ресурсы эксиламп достигнуты при возбуждении безэлектродными типами разряда — емкостным, барьерным и микроволновым. При этом рабочая смесь находится в замкнутой кварцевой полости, форма которой зависит от типа разряда. Другие типы разрядов (тлеющий, импульсный объемный высокого давления с УФ-предыонизацией, искровой и коронный разряды), несмотря на ограничение ресурса, также используются для возбуждения эксиламп, хотя наиболее привлекательными в коммерческом отношении являются

эксилампы барьерного и емкостного разрядов. Преимуществами эксиламп с точки зрения их применимости являются:

1) высокая энергетическая светимость и отсутствие самопоглощения на рабочих длинах волн (исключая эксилампы на диалогенидах, например,  $I_2$ -эксилампы);

2) разнообразие в конструктивном исполнении (геометрия разряда определяет давление газов — в эксилампах тлеющего разряда оно не превышает десятка Торр, а в барьером разряде может превышать 1 atm);

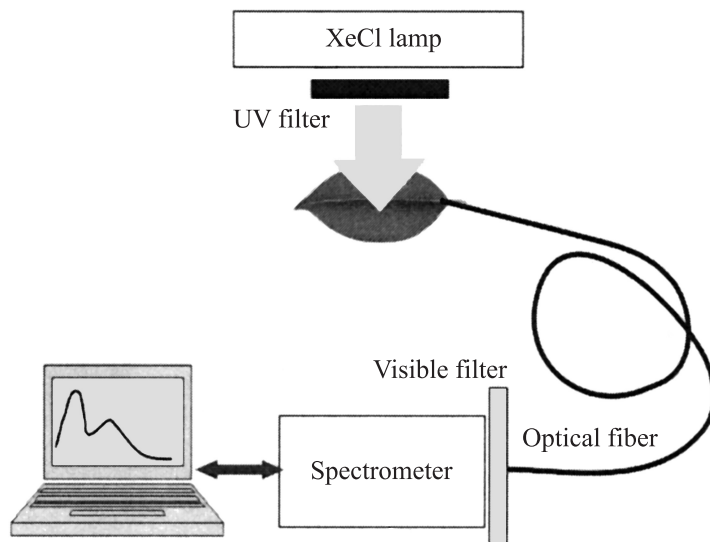
3) полезный срок службы ( $t_r^k$  — период времени, когда происходит снижение потока излучения эксилампы на  $k$  процентов)  $t_r^{15-20} > 1000-5000$  h для хлорсодержащих эксиламп и  $t_r^5 > 10\,000$  h — для заполненных инертным газом;

4) в отличие от люминесцентных и тепловых источников излучения большая часть лучистого потока эксиламп сосредоточена в УФ- или ВУФ-диапазоне, в сравнительно узкой спектральной зоне полушириной от 2 до 15 nm для эксиплексных молекул и до 30 nm для эксимеров инертных газов;

5) эффективность (отношение полезной излучаемой лампой мощности к подводимой к ней мощности) от 7 до 40% (в зависимости от сорта рабочей молекулы).

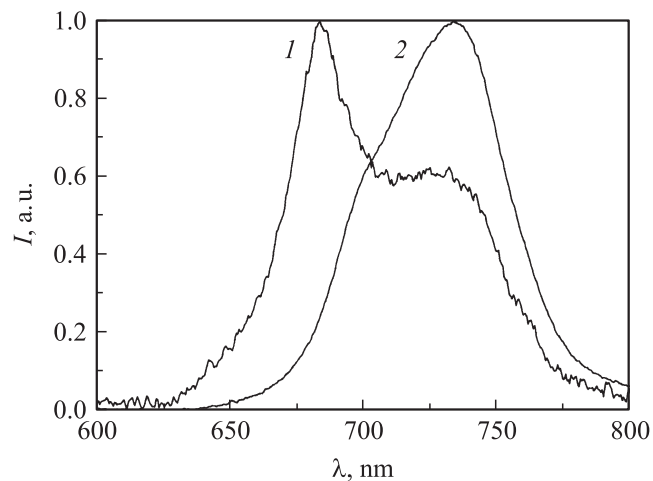
Эти качества континуального излучения эксиламп уже используются в ряде новых технологий, связанных с обработкой полимерных покрытий, фотодимеризацией, осушкой природного газа и др. [6]. В работах [7–9] путем имитационного моделирования показано, что достаточно широкая полоса спектрального излучения импульсных эксиламп на основе  $\text{XeCl}^*$ ,  $\text{XeBr}^*$  и  $\text{KrCl}^*$  молекул хорошо удовлетворяет требованиям дифференциальной оптической абсорбционной спектроскопии (ДОАС-технология). Это дает основание рассматривать их в качестве перспективных источников лидарных системы дистанционного газоанализа. Результаты численных экспериментов [7] показали, в частности, возможность зондирования вертикальной концентрации диоксида серы, имеющего заметную полосу поглощения в районе 300 nm, до высот 7–9 km, используя в качестве ретроотражателя атмосферный аэрозоль.

В данном сообщении демонстрируется возможность использования  $\text{XeCl}$ -эксилампы для возбуждения спонтанной флуоресценции хлорофилла растительного листа *in vivo* в лабораторных условиях. Блок-схема лабораторного макета приведена на рис. 1. Коллимированное



**Рис. 1.** Блок-схема лабораторного макета.

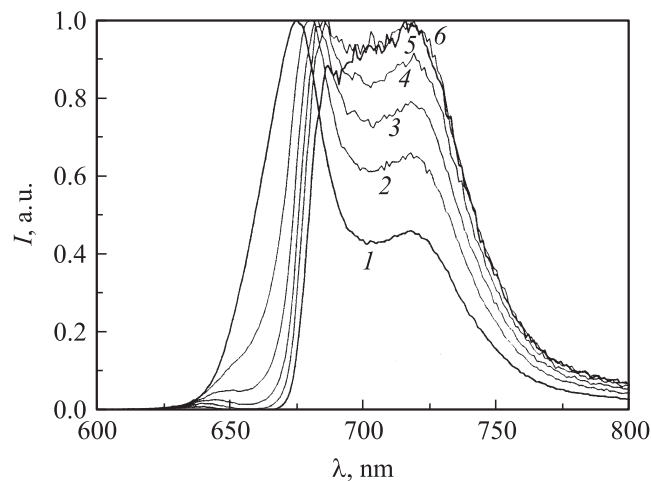
излучение ХеСl-эксилампы, имеющее спектральный максимум в области 300 nm (более подробно характеристики эксиламп изложены в [5,7]), направлялось на образец листа перпендикулярно к адаксиальной поверхности. В качестве образца взят свежий лист *Urtica dioica* (крапива обыкновенная), имеющий геометрическую толщину около 300  $\mu\text{m}$ , что типично для двудольной (*dicotylidon*) растительности. Слабая полоса излучения ХеСl-эксилампы в видимой части спектра отсекается с помощью светофильтра УФС-2. Спектр индуцируемой флуоресценции регистрируется в схеме как диффузного отражения, так и пропускания. Система регистрации спектров флуоресценции состоит из светофильтра ВС-7, отсекающего свет источника, и спектрометра Stellar Net IPP2000, работающего в спектральном диапазоне 300–1000 nm и имеющего разрешение 0.5 nm. Измеренные сигналы передаются на компьютер, где производится их дальнейшая обработка. В частности, на основании предложенного ранее алгоритма метода искусственных нейронных сетей [8] подтверждено, что полученные спектры флуоресцентной эмиссии обязаны своим происхождением молекулярным комплексам



**Рис. 2.** Спектр флуоресценции хлорофилла, индуцируемый излучением ХеСI-эксилампы: 1 — интенсивность диффузного отражения эмиссии; 2 — интенсивность диффузно пропущенной эмиссии.

хлорофилла *a* и *b*. Один, наиболее характерный, пример измеренных спектров флуоресценции хлорофилла, индуцируемых излучением ХеСI-эксилампы, показан на рис. 2. Обращают на себя внимание некоторые качественные особенности полученных результатов: во-первых, существенно более высокая спектральная интенсивность характерных полос флуоресценции хлорофилла по сравнению с известными данными экспериментальных измерений, полученных с помощью N<sub>2</sub>-лазера [9] и УФ флуоресцентной лампы (модель XX-15A, Spectroline) [10]; во-вторых, заметная трансформация формы спектра флуоресценции при прохождении объема листа: превращение двухмодальной конфигурации в унимодальную.

В первом случае очевидна повышенная способность непрерывного УФ-излучения индуцировать спонтанную флуоресценцию по сравнению с монохроматическим излучением, однако в теоретической модели подобного эффекта мы не обнаружили. Что касается качественной трансформации спектра, то можно предположить, что ее причиной являются процессы реабсорбции, неизбежно возникающие в паренхиме



**Рис. 3.** Спектры флуоресценции (кривые 1–6), рассчитанные в зависимости от глубины проникновения в лист с шагом  $50\ \mu\text{m}$  от адаксиальной поверхности; геометрическая толщина листа  $300\ \mu\text{m}$ .

листа за счет взаимного перекрывания полосы флуоресцентной эмиссии хлорофилла *b* и полосы поглощения хлорофилла *a* [11]. Для проверки этого предположения выполнены численные оценки возможных вариаций спектра индуцируемой флуоресценции в объеме листа как оптически плотной дисперсной среде сложного фазового состава [12]. Расчеты выполнены путем решения многоскоростного уравнения переноса методом Монте-Карло; граничные условия численного эксперимента адекватно отражали схему опыта, детали вычислительного алгоритма изложены в работах [8,11,12]. Спектры флуоресценции, рассчитанные в зависимости от глубины проникновения в лист со стороны адаксиальной поверхности, приведены на рис. 3.

Результаты расчетов наглядно иллюстрируют качественную трансформацию спектра индуцируемой флуоресценции хлорофилла по мере прохождения поперечной толщины листа; нетрудно убедиться, что первоначально возникший и диффузно пропущенный спектральный сигнал флуоресценции (соответственно кривые 1 и 6), отражающие результаты измерений, находятся в хорошем качественном соответствии с экспери-

ментальными спектрами (рис. 2, кривые 1, 2). Полученные результаты не противоречат также аналитическим оценкам [12], указывающим на важную роль процессов реабсорбции в формировании спектров эмиссии индуцируемой флуоресценции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 07-01-00509, 09-01-00698, 09-07-00477).

## Список литературы

- [1] Поздняков Д.В., Лясковский А.В., Грассл Х., Петтерсон Л. // Исследование Земли из космоса. 2000. № 5. С. 3–15.
- [2] Liu C.H., Das B.B., Glassman W.L., Tang G.C. // J. Photochem. Photobiol. 1992. V. 16. P. 187–209.
- [3] Cerovic Z.G., Samson G., Morales F. et al. // Agronomie. 1999. V. 19. P. 543–578.
- [4] Ломаев М.И., Соснин Э.А., Тарасенко В.Ф. и др. // Приборы и техника эксперимента. 2006. Т. 49. № 5. С. 5–26.
- [5] Ломаев М.И., Скакун В.С., Соснин Э.А. и др. // Успехи физ. наук. 2003. Т. 173. № 2. С. 202–217.
- [6] Tarasenko V.F., Sosnin E.V. // Proc. of SPIE. 2006. V. 6261. P. 261–370.
- [7] Креков Г.М., Крекова М.М., Лисенко А.А. // Изв. вузов. Физика. 2009. Т. 51. № 5.
- [8] Креков Г.М., Крекова Г.Г., Матвиенко М.М. и др. // Оптика атмосф. и океана. 2007. Т. 20. № 3. С. 262–267.
- [9] Svanberg S. // Physica Scripta. 1995. V. 58. P. 79–85.
- [10] Corp L.A., McMurtney J.E., Middleton E.M. // Remote Sens. Environ. 2003. V. 86. P. 470–479.
- [11] Krekov G.M., Krekova M.M., Lisenko A.A., Matvienko G.G. // Optics and Spectroscopy. 2009. V. 106. N 4. P. 514–519.
- [12] Krekov G.M., Krekova M.M., Lisenko A.A., Sukhanov A.Ya. // Atmospheric and Oceanic Optics. 2009. V. 22. N. 2. P. 241–256.