

На правах рукописи

ОШУРКО Вадим Борисович

**НЕЛИНЕЙНАЯ ЛАЗЕРНАЯ ФОТОАКУСТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ
НЕОДНОРОДНЫХ ЖИДКИХ СРЕД**

01.04.21 – лазерная физика

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Москва

2006

Работа выполнена в Государственном Образовательном Учреждении Высшего Профессионального Образования «Московский Инженерно-Физический Институт (Государственный Университет)» Федерального Агентства по Образованию.

Научный консультант:

доктор физико-математических наук, профессор Маныкин Э.А.

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор Баграташвили В.Н.

доктор физико-математических наук, профессор Малов А.Н.

доктор физико-математических наук, профессор Ермаченко В.М.

Ведущее учреждение:

Физический институт имени П.Н.Лебедева Российской Академии наук (ФИАН)

Защита диссертации состоится «20» июня 2007 г. в 14.00 часов на заседании Диссертационного совета Д 212. 130. 05 при Московском инженерно-физическом институте по адресу: 115409, г. Москва, Каширское ш., 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета по адресу: 115409, г. Москва, Каширское ш., 31.

Ученый секретарь Диссертационного совета

доктор физико-математических наук, профессор Евсеев И.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Основные принципы оптоакустического (или фотоакустического) эффекта – т.е. генерации звука в веществе под действием электромагнитного излучения - просты и известны еще с девятнадцатого века: поглощение излучения, релаксация, нагрев и тепловое расширение среды. Вместе с тем, взаимосвязь между формой акустического отклика и характеристиками вещества может принимать довольно сложные формы. Поэтому в подавляющем большинстве работ в этой области обычно анализируется лишь амплитуда звукового сигнала (отклика), которая, в линейном приближении пропорциональна поглощенной энергии излучения. Заметно меньшее внимание уделяется анализу формы акустического сигнала, которая также несет информацию о среде. Лишь сравнительно недавно установлена следующая (основная) закономерность: так, форма фотоакустического отклика в линейном случае представляет собой свертку функции (во времени) лазерного импульса и пространственного распределения источников тепла в среде. Благодаря этому появилась новая область фотоакустики – фотоакустическая томография, в частности, позволяющая визуализировать неоднородности среды.

Однако, большинство применений фотоакустического эффекта в физике, химии и медицине связаны с водными средами: медицинская диагностика,

анализ углеводородных эмульсий, поиск следовых концентраций веществ и т.п. Но, в воде, как известно, термодинамические параметры сильно зависят от температуры: так, коэффициент теплового расширения меняется вдвое при нагреве всего на десятки кельвин. Это означает, что в большинстве случаев неизбежен нелинейный (по интенсивности излучения) механизм генерации звука. Однако, в описанном термонелийном случае такая общая закономерность пока неизвестна.

Установление общей взаимосвязи между формой термонелийного фотоакустического отклика и пространственным распределением теплового поля в среде имеет очевидную фундаментальную ценность. Кроме того, такая закономерность позволит получать новую дополнительную информацию о среде, что имеет большое практическое значение.

С другой стороны, в оптоакустике существует ряд вопросов, ясных пока не до конца: например, оптоакустическая генерация при 4°C (когда коэффициент теплового расширения обращается в ноль) детектирование сверхнизких концентраций вещества и др.; все эти вопросы связаны именно с водными средами. Вода, как известно, является уникальной жидкостью, проявляющей ряд аномальных физических свойств. Получение какой-либо новой информации о свойствах такой среды очень важно для разрешения известных проблем физики воды.

Цели и задачи исследования. Основной целью исследования является установление общей взаимосвязи между формой оптоакустического отклика и пространственным распределением теплового поля в среде при термонелинейном механизме генерации звука. Для этого были поставлены следующие задачи:

1. В *широком диапазоне размеров неоднородностей* – от микрочастиц (капель) микронного масштаба до молекулярных ассоциатов нанометрового масштаба - провести экспериментальные исследования зависимости формы сигнала (спектра) фотоакустического отклика от характеристик неоднородностей *в линейном* по интенсивности режиме возбуждения звука;
2. Провести экспериментальные исследования зависимости формы сигнала (спектра) фотоакустического отклика от характеристик неоднородностей *в широком диапазоне интенсивностей* лазерного излучения – от термонелинейных эффектов до оптической кавитации – *в нелинейном режиме* возбуждения звука;
3. Установить *общую закономерность*, связывающую пространственное распределение тепловых источников и форму фотоакустического отклика;
4. Выяснить роль *структуры воды*, в т.ч. неоднородностей в виде ассоциированных молекул воды - в формировании фотоакустического отклика;
5. Проверить полученные выводы альтернативными методами – в частности, методами *лазерной спектроскопии* - предложить модель, объясняющую полученные результаты.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. В линейном режиме термоупругого оптоакустического возбуждения звука в жидкости, содержащей микрочастицы, при условии, что тепловые поля отдельных частиц за время анализа не перекрываются, вклад микрочастиц в эксперименте всегда лежит в высокочастотной части акустического спектра.
2. При низких концентрациях поглощающего вещества (~ 1 ppb) отклонение концентрационных (калибровочных) кривых от линейности может объясняться тем, что тепловые поля от отдельных поглотивших квант света молекул уже не перекрываются за время эксперимента и такие нагретые области играют роль микронеоднородностей в формировании фотоакустического отклика .
3. В общем случае форма фотоакустического сигнала при термонелинейном оптоакустическом возбуждении звука (в частности, при линейной зависимости коэффициента теплового расширения от температуры) представляет собой вейвлет-преобразование от квадрата функции пространственного распределения тепловых источников; при этом форма лазерного импульса играет роль базисной вейвлет-функции, а длительность импульса определяет уровень вейвлет-разложения.

4. Ассоциированные молекулы воды, образующие сольватный комплекс или клатрат вокруг растворенного иона проявляют себя в импульсном фотоакустическом отклике как точечные микронеоднородности.

5. При резонансном лазерном возбуждении в пределах инфракрасной полосы поглощения ОН-валентных колебаний воды, в области высокочастотного крыла полосы, отвечающего неассоциированным молекулам наблюдается монотонное просветление с ростом интенсивности лазерного излучения; в области низкочастотного крыла ОН-полосы наблюдается немонотонный – осциллирующий характер просветления с ростом интенсивности излучения.

6. Модель, основанная на представлении о положительной обратной связи между количеством ассоциированных молекул сольватоконплексах вокруг ионов и количеством ионов (т.е. диссоциированных на ионы молекул воды) объясняет все полученные результаты и позволяет качественно объяснить известное аномальное поведение плотности и теплоемкости воды с ростом температуры от 0° до 100° C.

7. Ассоциированные молекулы в сольватоконплексах ионов в воде при высоких интенсивностях лазерного излучения ($\sim 10^8$ Вт/см²) могут играть роль центров оптической кавитации (фазовых переходов), что обусловлено неравновесным

распределением температуры между ассоциированными молекулами и сеткой воды, и, тем самым, позволяют наблюдать эффект двухквантового возбуждения комбинационных (рамановских) переходов в молекулярных ионах в водном растворе методами оптоакустики.

Научна новизна работы заключается в следующем:

1. Впервые показано, что при оптоакустическом возбуждении звука в жидкости, содержащей неоднородности - микрочастицы, вклад таких микрочастиц в высокочастотной части акустического спектра может быть обусловлен их статистическим пространственным распределением при конечном числе микрочастиц.
2. Впервые показано, что при низких концентрациях поглощающего вещества (~ 1 *ppb*) отклонение концентрационных (калибровочных) кривых от линейности в сторону больших сигналов может объясняться тем, что тепловые поля от отдельных поглотивших квант света молекул уже не перекрываются за время эксперимента и такие нагретые области играют роль микронеоднородностей в формировании фотоакустического отклика .
3. Впервые получена общая закономерность – вейвлет-преобразование – связывающее в одномерном случае форму фотоакустического сигнала при

термонелинейном оптоакустическом возбуждении звука с функцией пространственного распределения тепловых источников; при этом показано, что форма лазерного импульса играет роль базисной вейвлет-функции, а длительность импульса определяет уровень вейвлет-разложения.

4. Впервые экспериментально показано, что ассоциированные молекулы воды, образующие сольватный комплекс или клатрат вокруг растворенного иона проявляют себя в импульсном фотоакустическом отклике, как точечные микронеоднородности.

5. Впервые экспериментально обнаружено, что при резонансном лазерном возбуждении в пределах инфракрасной полосы поглощения ОН-валентных колебаний воды, в области высокочастотного крыла полосы, отвечающего неассоциированным молекулам наблюдается монотонное просветление с ростом интенсивности лазерного излучения; в области низкочастотного крыла ОН-полосы наблюдается немонотонный – осциллирующий характер просветления с ростом интенсивности излучения.

6. Впервые предложена теоретическая модель воды, основанная на представлении о положительной обратной связи между количеством ассоциированных молекул сольватоконплексах вокруг ионов и количеством ионов (т.е. диссоциированных на ионы молекул воды), которая объясняет все полученные результаты и

позволяет качественно объяснить известное аномальное поведение плотности и теплоемкости воды с ростом температуры от 0° до 100°C .

7. Впервые экспериментально показано, что ассоциированные молекулы в сольватоккомплексах ионов в воде при высоких интенсивностях лазерного излучения могут играть роль центров оптической кавитации, и, тем самым, позволяют наблюдать эффект двухквантового возбуждения комбинационных (рамановских) переходов в молекулярных ионах в водном растворе методами оптоакустики.

Практическая ценность результатов:

1. Полученные результаты по определению оптоакустического отклика микрочастиц в линейном режиме термоупругого оптоакустического возбуждения при статистическом распределении конечного количества микрочастиц в пространстве позволяют построить фотоакустический спектрометр микронеоднородностей, что важно для спектральной диагностики реальных сред в задачах экологии, геологии и поиска месторождений.

2. Полученное объяснение отклонения концентрационных (калибровочных) кривых при низких концентрациях поглощающего вещества может позволить в ряде задач на порядок улучшить предел обнаружения вещества, что важно для большинства приложений оптоакустики.

3. Обнаруженная общая закономерность, определяющая форму фотоакустического сигнала при термонелинейном возбуждении звука и представляющая собой вейвлет-преобразование от функции пространственного распределения тепловых источников позволяет управлять как пространственным разрешением (которое может быть улучшено более, чем на порядок), так и контрастом картины в оптоакустической томографии при использовании нелинейного режима; при этом появляется возможность использования большого числа методов, развитых для вейвлет-преобразования. Это важно прежде всего для задач медицины и биологии.

4. Обнаруженный эффект отклика ассоциированных молекул вокруг растворенного иона открывает возможность оптоакустического анализа ионных растворов, что важно в задачах аналитической химии.

6. Предложенная модель с положительной обратной связью между количеством ассоциированных молекул сольватоккомплексах вокруг ионов и количеством ионов открывает возможность построения теории воды, основанной на принципах теории нелинейных динамических систем, что, в принципе, позволит предсказать ряд новых эффектов и свойств воды.

7. Эффект двухквантового возбуждения комбинационных (рамановских) переходов в молекулярных ионах в водном растворе с акустической диагностикой оптической кавитации позволяет избирательно (селективно) детектировать

растворенные ионы, не имеющие полос поглощения в видимой области, на фоне высоких концентраций других веществ. Это может применяться в большом числе задач экологии, медицины и химии.

Апробация работы.

Результаты работы докладывались на III Международной конференции «Лазерная физика и спектроскопия», (г.Гродно, 1997 г.), международных конференциях «Laser Physics» : LPHYS'97 (г.Прага, Чехия), LPHYS'2000 (г.Бордо, Франция), LPHYS'2001 (г.Москва), LPHYS' 2003 (г. Гамбург, Германия), LPHYS' 2006 (г.Лозанна, Швейцария), Второй международной конференции “Фундаментальные проблемы физики” (г. Саратов, 2000), Научной конференции РНЦ КИ памяти Курчатова (г.Москва,2006); научных сессиях МИФИ-98, МИФИ-99, МИФИ-2000, МИФИ-2001, МИФИ-2002, МИФИ-2003, МИФИ-2004, МИФИ-2005, МИФИ-2006, (г.Москва).

Публикации.

Всего по теме диссертации 39 публикаций, из них 15 статей в реферируемых журналах, входящих в список ВАК РФ (единолично написанных - 4), 4 препринта, 19 тезисов в сборниках трудов конференций. (Всего публикаций – 51, из них статей -19).

Структура и объем диссертации.

Диссертация изложена на 302 страницах. Состоит из введения, обзора литературы, описания экспериментальных установок и методов исследования, шести глав изложения собственных экспериментальных и теоретических результатов и библиографического указателя литературы, включающего 55 работ отечественных и 117 работ зарубежных авторов. Диссертация содержит 2 таблицы и 87 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В главе I приведен обзор литературных источников. Как следует из анализа литературы, несмотря на большое количество экспериментальных и теоретических работ по фотоакустике неоднородных сред, основное внимание уделяется изменению макроскопических параметров среды (скорости звука, коэффициента рассеяния света, плотности, коэффициента теплового расширения и т.п.), вызванному присутствием неоднородностей. Целью таких работ обычно является установление взаимосвязи между изменением таких макропараметров и амплитудой фотоакустического отклика. Несколько меньше работ, в которых анализируется изменение формы отклика в присутствии неоднородностей. Тем не менее, в линейной по интенсивности излучения фотоакустике, удастся установить

основную закономерность: так, форма фотоакустического отклика представляет собой свертку временной формы функции лазерного импульса и пространственного распределения источников тепла в среде. Это, в частности, позволило развить новую область фотоакустики: фотоакустическую томографию. Однако, в нелинейном случае такая общая закономерность пока не установлена.

Из всех механизмов формирования нелинейного (по интенсивности лазерного излучения) фотоакустического отклика наиболее выражен (при умеренных интенсивностях) термонелинейный механизм, обусловленный зависимостью термодинамических параметров (прежде всего, коэффициента теплового расширения) от температуры. Так, в воде при нормальных условиях коэффициент теплового расширения увеличивается ~ 1.5 раза при увеличении температуры всего на 10 K . Тем не менее, обычно этот факт не принимается во внимание.

Существует еще несколько вопросов лазерной фотоакустики воды, которые ясны пока не до конца. К ним относится, например, фотоакустическая генерация в воде при 4°C , когда коэффициент теплового расширения воды обращается в ноль. При этом наблюдается превращение монополярного акустического импульса («положительный» всплеск давления) в трехполярный (два «отрицательных» и один положительный). Предложенные механизмы (например, основанный на перестройке кластерной структуры воды или на комбинации линейного и

нелинейного отклика) либо не подтверждаются другими экспериментами, либо количественно существенно расходятся с наблюдениями. Приводятся также сведения о других известных аномалиях воды: аномалии плотности (вода достигает максимума плотности при $\sim 4^{\circ}\text{C}$), теплоемкости (теплоемкость воды вдвое выше ожидаемой и падает с ростом температуры) и др.

В итоге формулируется основная цель работы: установление и экспериментальная проверка закономерности, связывающей форму нелинейного фотоакустического отклика с пространственно-временным распределением теплового поля в среде. При этом естественно рассмотреть связь между поставленными вопросами фотоакустики и известными аномальными свойствами воды.

В главе II приведено описание экспериментальных установок и методов, использованных в работе. В работе использовались следующие лазерные системы: мощные неодимовые наносекундные одномодовые лазерные установки на $YAG:Nd$ и $YAl:Nd$ с генераторами второй, третьей и четвертой гармоник (энергия в импульсе до 0.5 Дж , длительность 10 нс , длины волн 1064 нм (1079 нм), 532 нм (539 нм), 266 нм (270 нм); твердотельный перестраиваемый лазер на красителе $PMMA: R6G/\text{оксазин}$ (энергия в импульсе 0.005 Дж , длины волн $550 - 620\text{ нм}$); инфракрасный перестраиваемый параметрический генератор света (энергия в импульсе 0.005 Дж , длительность импульса 10 нс , диапазон перестройки длин

волн $2.0\text{--}5.0\text{ мкм}$ ($2000\text{--}5000\text{ нм}$)). Параметрический генератор (ПГС) был собран на кристалле ниобата лития по неколлинеарной однорезонаторной схеме; изменение длины волны осуществлялось путем поворота кристалла в резонаторе. Приведены метрологические характеристики использованных приборов: перестроенные кривые ПГС, амплитудные и спектральные характеристики использованных фотоприемников и т.п. В качестве аналитических методик приводятся схемы установок для фотоакустики с акустическими датчиками на основе ниобата лития (полоса пропускания $\sim 10\text{ МГц}$) и цирконата-титаната свинца (PZT, полоса $\sim 2\text{ МГц}$). Приведены результаты измерения амплитудно-частотных характеристик датчиков. Альтернативной методикой, использованной в работе, являлась спектроскопия комбинационного рассеяния света. Приведены схемы (фото) установок и результаты измерений метрологических характеристик использованных приборов.

В главе III приведены результаты экспериментальных исследований нелинейного по интенсивности излучения фотоакустического отклика в модельных неоднородных средах.

Прежде всего, следует выяснить, каковы же экспериментально наблюдаемые проявления нелинейности в лазерной фотоакустике и каков порог их появления (по интенсивности излучения)? Для выяснения этого, проведены сравнительные эксперименты по фотоакустической генерации звука в модельных

средах. Первой средой являлась эмульсия масла в воде (размер частиц ~ 30 мкм, количество $\sim 3 \cdot 10^4$ частиц/см³). Концентрация выбиралась достаточно малой, чтобы макроскопические параметры среды (скорость звука, теплоемкость и т.п.) еще оставались практически равными параметрам воды. Для возбуждения использовалось излучение с длиной волны 532 нм (коэффициент поглощения в эмульсии ~ 0.5 см⁻¹, в воде $< 10^{-4}$ см⁻¹). Для сравнения использовался раствор перманганата калия, концентрация которого была подобрана так, что обеспечивался такой коэффициент поглощения, что и в эмульсии. Таким образом, образцы различались только пространственным распределением поглотителя – в виде частиц или же однородной среды. В целях упрощения теоретического анализа, в экспериментах использовалась "плоская" фокусировка лазерного пучка с помощью цилиндрической линзы.

Как показали эксперименты, в спектре Фурье фотоакустического отклика эмульсии более высокочастотные компоненты (> 1.0 МГц) оказываются значительно больше, нежели в сигнале однородной среды. Оказалось, что порог появления нелинейного отклика (отклонения зависимости амплитуды сигнала от интенсивности вверх от линейной прямой) относительно невелик ~ 200 кВт/см², когда абсолютный интегральный нагрев не превышает долей кельвина.

В сериях дополнительных экспериментов было показано, что наблюдаемые различия в Фурье-спектрах откликов не связаны с разницей в скорости звука

(скорость звука различается на $<0.1\%$). Кроме того, специально была измерена дисперсия звука в спектральном диапазоне сигнала и показано что дисперсионные спектры эмульсии и раствора практически совпадают. В отдельных экспериментах выяснено, что причиной эффекта не являются ни поверхностные акустические волны, ни образование пленки масла на поверхности кюветы, ни рассеяние света (пренебрежимо мало), ни др. эффекты. Путем разбавления эмульсии раствором (коэффициент поглощения неизменен) показано, что отклик в области $\sim 1.6 \text{ МГц}$ пропорционален концентрации частиц в эмульсии.

Чем же вызван нелинейный по интенсивности излучения фотоакустический в эмульсии при столь малом нагреве ($\sim 0.1 \text{ K}$) среды?

В главе IV приводятся результаты теоретического анализа фотоакустической генерации в неоднородной среде. Для получения выражений для временной формы линейного отклика использовались (1) уравнение теплопроводности, описывающее пространственно-временное распределение температуры при лазерном воздействии и (2) волновое уравнение для акустического потенциала

$$\Delta\varphi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = \frac{\partial}{\partial t} (\beta T) \quad (1)$$

где $T(x,t)$ - пространственно-временное распределение температуры, β - коэффициент теплового расширения, φ - акустический потенциал (производная акустического потенциала по времени позволяет получить акустическое

давление). Традиционным (и оправданным) приближением является пренебрежение (медленной) диффузией тепла в уравнении теплопроводности.

В линейном приближении были получены явные аналитические выражения для случая (1) однородной среды, (2) поглощающей микрочастицы с малым коэффициентом поглощения, (3) жидкой среды вокруг микрочастицы, нагреваемой самой частицей. Как оказалось, переход от плоской симметрии задачи (однородная среда) к сферической (частицы) приводит к изменению граничного условия в точке (центре) симметрии. Это приводит к изменению формы импульса: биполярной (как при свободной границе среды) вместо монополярной (как при жесткой границе). Получены Фурье-спектры соответствующих откликов.

Подобным образом были получены аналитические выражения для Фурье-спектров термонелинейного отклика. Нелинейность, определяемая зависимостью коэффициента теплового расширения от температуры, вводилась следующим образом. В правой части выражения (1) коэффициент теплового расширения β считался зависящим от температуры

$$\beta(T) = \beta_0 + \left(\frac{\partial \beta}{\partial T} \right) \cdot T = \beta_0 + \alpha \cdot T \quad (2)$$

где использовались справочные значения соответствующих констант.

Аналогично, были получены аналитические выражения для нелинейного отклика (1) однородной среды, (2) поглощающей микрочастицы с малым коэффициентом

поглощения, а также численное решение для случая жидкости, нагреваемой частицей. Дополнительно разработана простая методика учета отраженных акустических волн, позволившая непосредственно сравнивать результаты теоретического анализа и эксперимента.

Как выяснилось из сравнения теоретических результатов с экспериментальными, приведенными в главе III, наблюдаемая спектральная область проявления микрочастиц эмульсии более характерна для термонелинейной генерации частиц, нежели для однородной среды или линейного отклик частиц.

Причина такого явления теперь понятна: за время лазерного импульса тепловая диффузия в воде протекает лишь на расстояние порядка десятка нанометров. Это означает, что температура распределена очень неоднородно: температура лазерного нагрева частиц и ближайшего слоя жидкости значительно выше (порядка десятков градусов кельвина), нежели средняя по объему температура нагрева (доли кельвина). Однако, даже в однородной среде (раствор), как видно из сравнения, наблюдается какой-то сигнал, характерный для частиц.

В главе V установлена общая закономерность, связывающая форму термонелинейного фотоакустического отклика и пространственное распределение

тепловых источников, вызванных лазерным воздействием. Приводятся результаты экспериментальной проверки этой закономерности.

Если подставить в правую часть уравнения (1) функцию тепловых источников с учетом зависимости коэффициента теплового расширения от температуры (2), то можно решить полученное уравнение традиционно, путем преобразования Лапласа по пространству и преобразования Фурье по времени. Если отбросить известное линейное решение (всегда присутствующее, как слагаемое, и в нелинейном случае), то, для чисто нелинейного отклика, получается выражение

$$p(x, t) = \alpha \cdot T_0^2 \cdot \rho \cdot c \cdot \int_{-\infty}^{\infty} F^* \left(\frac{\tau - \xi / c}{\tau_L} \right) \cdot q^{ext}(\xi)^2 d\xi \quad (3)$$

где функция $F^*(t)$ определяется формой лазерного импульса во времени (производной от формы импульса), τ_u -длительность лазерного импульса, а $q^{ext}(x)$ есть пространственное распределение тепловых источников, формально продолженное в область отрицательных x четным или нечетным образом, в зависимости от симметрии задачи.

Как можно видеть, форма акустического сигнала (3) представляет собой не что иное, как вейвлет-преобразование от функции пространственного распределения тепловых источников, в котором роль базисной функции играет производная от формы лазерного импульса.

Вейвлет-преобразование, как известно, является расширением Фурье-преобразования в область базисных функций, которые ограничены во времени (в отличие от синуса и косинуса). Это преобразование предложено Хааром в 1911 г. В отличие от Фурье-преобразования, вейвлет-спектр является функцией не только "частоты" (ω , в нашем случае $1/\tau_u$) , но и т.н. "сдвига" (ξ). Тем самым, в отличие от Фурье, вейвлет-преобразование отвечает на вопрос о том, как меняется спектр сигнала с течением времени ξ .. Как известно, вейвлет-преобразование является на сегодняшний день наилучшим из известных способов выделения сигнала из шума. Это преобразование имеет массу успешных приложений в медицине, аэродинамике, физике элементарных частиц и др. Обычно подчеркивается уникальная способность вейвлет-преобразования выделять "скрытые" особенности сигнала с помощью т.н. многомасштабного анализа.

В настоящее время открыто множество вейвлет-базисных функций (функции Хаара, Добеши и др.). Главным условием для того, что бы функция могла быть базисной, является условие ортогональности функций, что требует обязательной знакопеременности функции; так, чтобы интеграл по всему пространству от функции был равен нулю.

В случае гауссовой формы лазерного импульса, в нашем случае, производная от гауссовой функции, очевидно, является знакопеременной с интегралом равным нулю. Более того, она является известным в литературе вейвлет- "фреймом", обеспечивающим вейвлет-разложение сигнала. В линейной фотоакустике, очевидно, ничего подобного нет: в выражение свертки входит сама функция лазерного импульса.

Эта закономерность позволяет значительно улучшить, например, пространственное разрешение в фотоакустической томографии путем управления параметрами лазерного излучения (длительностью и формой импульса).

Сравнение численно смоделированной фотоакустической томограммы двух частиц в однородной среде в линейном и нелинейном случае приведено на рис.1. В модели был введен "белый шум", по амплитуде равный фотоакустическому сигналу. Как можно видеть, в линейном случае (сверху) практически невозможно обнаружить присутствие неоднородностей, тогда как в нелинейном (снизу) их положение очевидно. Это свойство фотоакустического вейвлет-преобразования, в

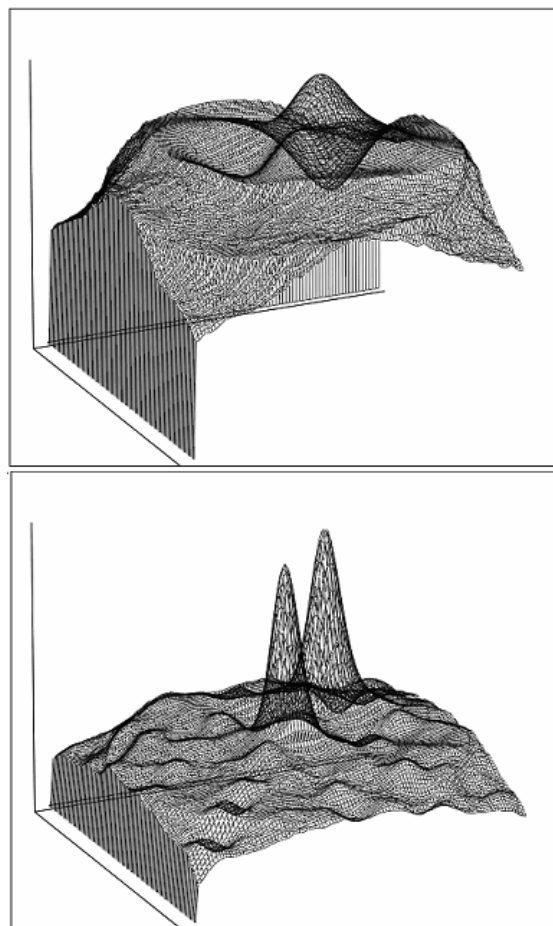


Рис.1

принципе, может применяться, например, для визуализации клеток в биологических тканях, и т.п.; что ранее было невозможно.

Важно заметить, что в нелинейной фотоакустике вейвлет-преобразование появляется как естественная (объективная) закономерность, связывающая форму отклика с тепловым полем среды, а вовсе не вводится искусственно, как метод обработки сигнала.

Таким образом, нелинейная фотоакустика уникальные возможности визуализации тепловых полей, созданных лазерным излучением в среде.

Глава VI. Анализ, проведенный в главах IV и V, позволяет предложить решение еще одной проблемы лазерной фотоакустики: отклонений калибровочных кривых от линейности в области сверхнизких ($< 1 \text{ ppb}$) концентраций поглощающего вещества. Так, из оценок следует, что среднее расстояние между молекулами при таких концентрациях столь велико, что тепловые поля отдельных молекул не успевают выравниваться не только за время импульса, но и даже за время прихода акустической волны к датчику (десятки микросекунд). Это означает, что освещенная среда неоднородна: имеются нагретые области (со сферической симметрией), которые и являются источником звука. В главе VI теоретически исследовано, к каким изменениям форме и амплитуде фотоакустического отклика приводит переход от однородной среды к такому «точечному» режиму генерации. Оказалось, что причиной изменений

формы и амплитуды является изменение симметрии звуковых источников. Показано, что в зависимости от геометрии эксперимента, переход к «точечному» режиму может приводить как к увеличению, так и к уменьшению амплитуды отклика.

Глава VII. Обнаруженная выше уникальная чувствительность нелинейной лазерной фотоакустики к присутствию неоднородностей (в силу свойств вейвлет-преобразования) может, как показано в данной главе (VII), использоваться для анализа неоднородностей надмолекулярной структуры вещества, в частности, структуры воды в ионных растворах. В главе IV упоминалось, что даже в однородном водном растворе всегда присутствует сигнал, характерный для неоднородностей, причем независимо от степени очистки воды. Поэтому нельзя исключить, что такие неоднородности могут быть связаны, например, с ионами, всегда присутствующими в воде в силу неизбежной электролитической диссоциации. Поскольку сами ионы не обладают поглощением в видимой или инфракрасной части спектра, неоднородностью может являться область с измененной структурой воды вокруг иона, т.н. сольватная оболочка иона.

Для установления возможной связи фотоакустического отклика с такими сольватными оболочками ионов в экспериментах использовалась альтернативная методика – комбинационное (рамановское) рассеяние света. В спектре комбинационного рассеяния (КР) воды, как известно, наблюдается широкая

полоса валентных *ОН*-колебаний. При добавлении ионов (например, раствора соли, кислоты или щелочи) увеличивается, как известно, интенсивность КР сигнала в низкочастотной (красной) части *ОН*-полосы воды. Это традиционно объясняется образованием другой структуры водородных связей между молекулами воды вокруг ионов, нежели в остальной сетке связей воды.

В качестве характеристики количества воды с такой измененной структурой (т.е. сольватных оболочек ионов) в эксперименте использовалась величина КР сигнала в красной части *ОН*-полосы. Как характеристика количества неоднородностей был взят, согласно главам IV и V, интегральный по диапазону $1 - 3 \text{ МГц}$ фотоакустический отклик при лазерном возбуждении с длиной волны 1064 нм (0.15 см^{-1} , оберточное поглощение *ОН*-колебаний воды). Изменение обеих величин при разбавлении растворов соли (1) *NaCl* и щелочи (2) *NaOH* сравнивались между собой. Концентрации соли и щелочи выбирались малыми так, чтобы макроскопические параметры среды еще оставались практически равными параметрам воды.

По мере разбавления, как оказалось в эксперименте, амплитуда фотоакустического не изменялась, по крайней мере, в пределах $<1\%$. Это уже позволяет предполагать отсутствие влияния примесей в наблюдаемых эффектах. Между тем, как видно из рис.2, корреляция между КР-сигналом

«структурированной» воды вокруг ионов и фотоакустическим сигналом неоднородностей в такой системе оказывается почти полной (рис.2).

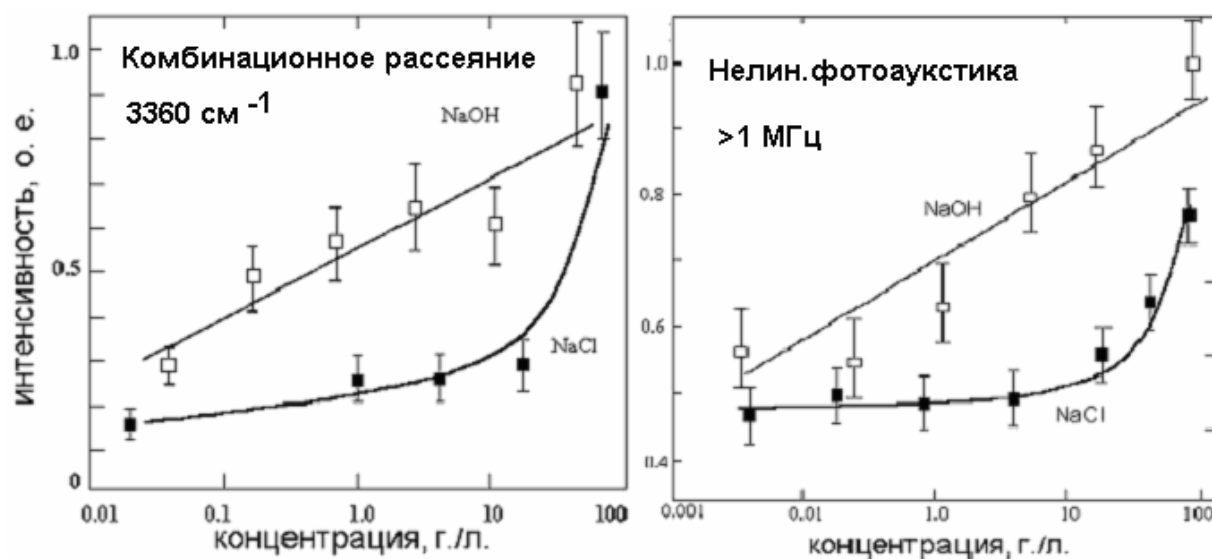


Рис.2. Амплитуда сигнала КР в области проявлений ионов (~ 3360 см⁻¹) – слева, справа – интегральный сигнал нелинейного фотоакустического отклика в высокочастотной части спектра (>1 МГц) при разбавлении растворов соли и щелочи.

Однако, можно выяснить роль примесей (или микрочастиц и т.п.) в прямом сравнительном эксперименте. Для этого следует поставить эксперимент так, чтобы в ходе эксперимента изменялось количество ионов, а количество примесей оставалось гарантированно постоянным. Это было сделано следующим образом. Две кюветы, одна – заполненная слабым раствором кислоты (HCl), другая – щелочи ($NaOH$) помещались на один акустический датчик и регистрировался фотоакустический отклик такой системы. Затем содержимое обеих кювет перемешивалось. Количество ионов уменьшалось вследствие нейтрализации кислоты и щелочи. Количество микропримесей же оставалось

постоянным. В силу низких концентраций ($\sim ppm$) изменение pH среды было столь малым, что это практически не могло повлиять на растворимость какой-либо примеси. Если наблюдавшаяся корреляция (рис.2) связана с примесями, то сигнал в обоих случаях должен быть одинаков, если с ионами – должна быть разница в сигналах. Как оказалось, в эксперименте наблюдается различие в этих сигналах. Поскольку разница в сигналах, хотя и наблюдаема, но мала, для анализа различий использовалось (искусственно) вейвлет-преобразование. Показано, что экспериментально наблюдаемая вейвлет-спектрограмма разницы этих сигналов совпадает с теоретически рассчитанной спектрограммой разницы для случаев однородной среды и среды, содержащей сферические микрочастицы. Показано, что случайное совпадение вейвлет-спектрограмм в нашем случае крайне маловероятно. Показано, что теоретически рассчитанная вейвлет-спектрограмма для случаев несколько различных ($\sim 0.1\%$) скоростей звука (до и после нейтрализации) не совпадает с наблюдаемой в эксперименте.

Таким образом, можно полагать, что в нелинейном режиме лазерная фотоакустика чувствительна к неоднородностям в виде измененной надмолекулярной структуры, как это имеет место в водных растворах. Это становится понятным, если учесть, что более упорядоченная и более близкая ко льду структура воды вокруг ионов должна обладать меньшей (подобно льду)

теплоемкостью и т.п. Это должно обеспечивать большой нагрев таких структур лазерным излучением при прочих равных условиях.

Глава VIII. Итак, нелинейная фотоакустика показывает, что вода, по-видимому, является неоднородной средой и роль неоднородностей выполняют области с измененной структурой воды вокруг ионов, обладающие иными термодинамическими параметрами. Если это так, то неравновесное распределение энергии лазерного возбуждения между этими подсистемами должно приводить к ряду проявлений в лазерной спектроскопии.

В данной главе (VIII) приводятся результаты экспериментов по просветлению воды под действием инфракрасного лазерного излучения, резонансного ОН-валентным колебания молекулы воды.

В инфракрасной области вода обладает широкой полосой валентных ОН-колебаний в районе длин волн 2.7 - 3.3 мкм. При наносекундном лазерном возбуждении в ОН-колебательной полосе коэффициент поглощения воды уменьшается с ростом интенсивности излучения (Водопьянов, 1993). Заметим, что это просветление наступает при интенсивностях $< 10 \text{ MBm/cm}^2$, и, при столь низких интенсивностях, не может объясняться насыщением колебательного перехода. Причина просветления становится яснее, если учесть, что полоса ОН-поглощения водяного пара лежит в более высокочастотной области (длины волн $< 2.5 \text{ мкм}$). В жидкой воде эта полоса смещена в красную сторону вследствие

образования водородных связей. Тогда просветление может объясняться смещением полосы *ОН*-поглощения в высокочастотную область вследствие разрыва водородных связей при лазерном нагреве.

В наших экспериментах изучалась зависимость коэффициента пропускания слоя воды толщиной ~ 10 мкм от интенсивности лазерного излучения (10 нс) в диапазоне $0.1-20$ МВт/см² на длинах волн $\lambda=2.73, 2.76, 2.79, 2.84$ мкм на коротковолновом крыле полосы поглощения и $\lambda=3.31, 3.22, 3.17, 3.10$ мкм на длинноволновом. Сравнивались кривые пропускания на парах длин волн - одна из длинноволнового крыла и одна из коротковолнового- подобранных так, чтобы коэффициент поглощения в паре были одинаковы. Одинаковость коэффициентов поглощения обеспечивает равенство термодинамических условий на разных длинах волн. Как отмечалось выше, сольватные оболочки ионов-структурированная или "более связанная" вода - проявляют себя в низкочастотном крыле *ОН*-полосы, тогда как остальная вода (обычная сетка водородных связей, "более свободная вода") - в высокочастотном. Тогда, если вода все-таки однородна и термодинамические характеристики обеих подсистем одинаковы, то кривые просветления должны быть подобны.

Пример полученных экспериментальных результатов приведен на рис.3. Как можно видеть из рисунка, если в высокочастотном крыле ("более свободная вода") имеет место монотонное просветление, то в области "связанной" воды

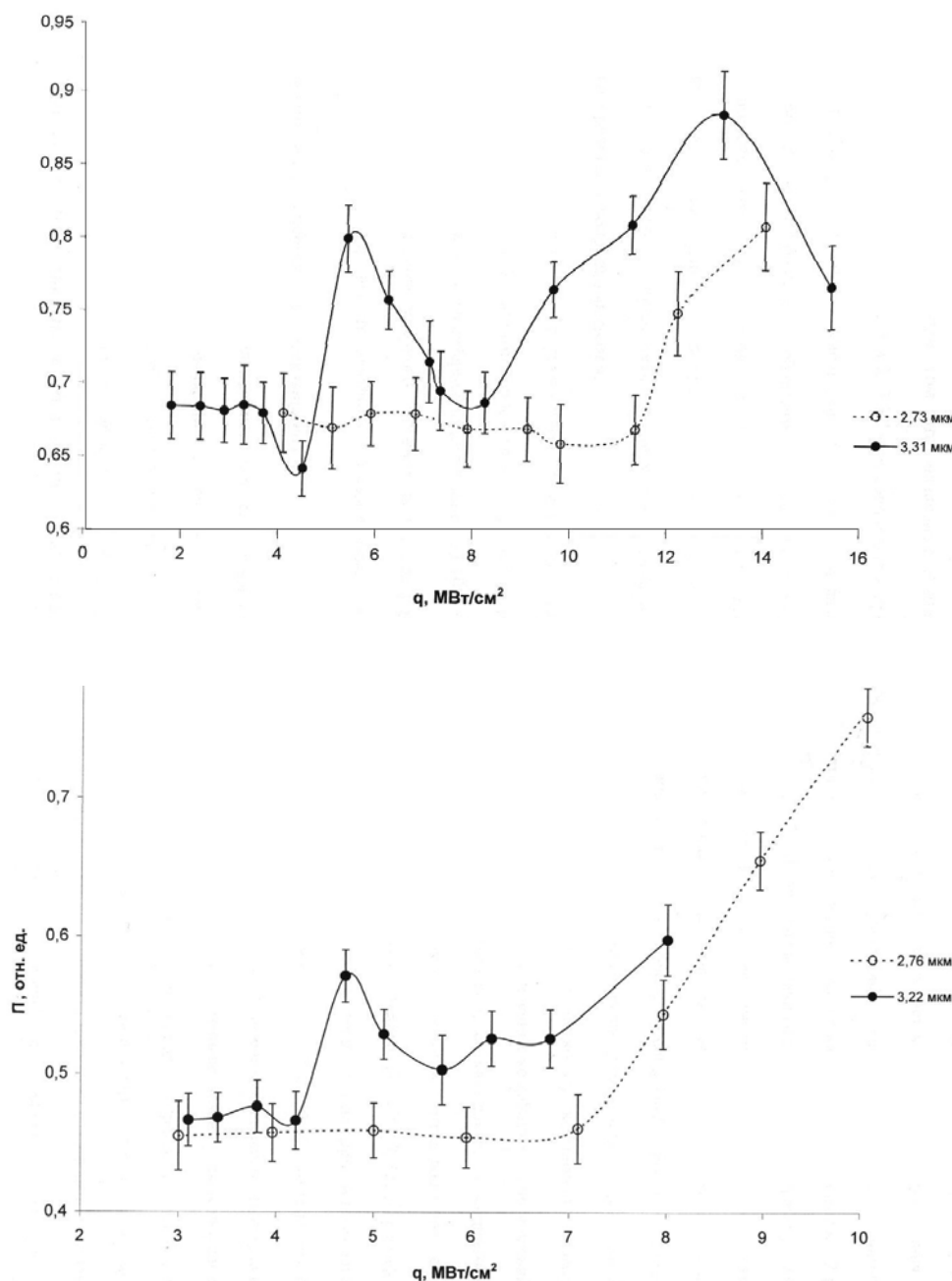


Рис.3. Пропускание слоя воды (10 мкм) в зависимости от интенсивности резонансного излучения при одинаковом коэффициенте поглощения на разных длинах волн (одна- в области «менее связанной» воды в высокочастотном крыле полосы поглощения, другая – в области «более связанной», в низкочастотном крыле).

наблюдаются "осцилляции" пропускания с ростом интенсивности излучения.

Отсутствие термодинамического равновесия при резонансном лазерном возбуждении воды можно проверить альтернативным методом - с помощью одновременной регистрации *ОН*-линии комбинационного рассеяния ($\lambda=532$ нм) при резонансном инфракрасном лазерном возбуждении. Для сравнения, было зарегистрировано изменение спектра комбинационного рассеяния в воде при заведомо равновесном нагреве с помощью обычного нагревателя. При нагреве *ОН*-полоса искажается так, что снижается интенсивность в низкочастотном крыле и увеличивается в высокочастотном. Как оказалось, аналогичные изменения происходят при резонансном лазерном возбуждении в высокочастотном крыле полосы *ОН*-поглощения ("более свободная" вода), тогда как при возбуждении в низкочастотном крыле ("более связанная" вода) интенсивность КР сигнала, напротив, росла в области "связанной воды". Это изменение спектра выглядело подобно появлению некоторого "нового вещества" под действием такого излучения. Разностный КР-спектр, представляющий собой спектр КР этого "вещества", оказался близок к КР-спектру льда.

Кинетическая модель воды. Сопоставление данных нелинейной фотоакустики и спектроскопии позволили дать объяснение наблюдаемым явлениям. В самом деле, если термодинамические свойства воды с измененной сеткой водородных связей вокруг иона, как показывает фотоакустика, отличаются

от остальной воды (в сторону характеристик льда), то температура нагрева этих структур будет выше, чем в остальной жидкости. Вероятность электролитической диссоциации молекулы H_2O , по Аррениусу, тем больше, чем выше температура. Это означает, что электролитическая диссоциация – образование ионов H^+ и OH^- – будет происходить преимущественно в областях с измененной структурой. Но тогда, образование новых ионов ведет к аналогичному изменению структуры воды вокруг них (вследствие кулоновского поля иона).

Таким образом, существует положительная обратная связь между образованием ионов и образованием воды с измененной структурой водородных связей («структурированной» воды). Существование этой положительной обратной связи и обеспечивает сложную динамику структуры воды, обнаруживаемую в экспериментах.

Для количественного описания экспериментов в главе VIII построена соответствующая модель воды. Модель, по сути, не является феноменологической: она исходит только из принципов химической кинетики. Единственное, искусственно вводимое предположение, состоит в том, что электролитическая диссоциация протекает преимущественно в областях измененной структуры воды. (Такую область вокруг иона будем условно называть «клатратом»).

Тогда можно записать формальные уравнения для следующих процессов:

(а) присоединение молекулы воды к клатрату, (б) отрыв молекулы воды от клатрата и возвращение в «обычную» сетку, (в) электролитическая диссоциация молекулы воды в клатрате, (г) рекомбинация ионов H^+ и OH^- с образованием молекулы воды. Каждый такой процесс считается обладающим своей энергией активации E_a и константой скорости k . Рассматриваются все возможные процессы образования клатратов с количеством молекул $n=1..N$ (N – максимальный возможный размер).

Для всех процессов записываются стандартные дифференциальные уравнения химической кинетики. Суммируя эти уравнения от 1 до N и вводя интегральные переменные : Z – количество (на единицу объема) молекул воды во всех клатратах, независимо от размера, P – количество клатратов всех размеров, X – количество всех молекул воды в обычной сетке водородных связей, Y – суммарное количество всех ионов обоих знаков, получим систему уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dZ}{dt} = k_1 XY + k_1 XP + k_1 XZ - (k_2 + p_1)Z \\ \frac{dY}{dt} = \frac{p_1}{2} P - \frac{1}{8} p_2 Y^2 \\ \frac{dX}{dt} = \frac{1}{4} p_2 Y^2 + (k_2 - k_1 X)XP - k_1 XY \\ Y/2 + X + Z = 1 \end{cases} \quad (4)$$

где последнее уравнение – уравнение баланса частиц, p_i – константы скорости электролитической диссоциации (и рекомбинации), k_i – константы скорости присоединения и отрыва молекулы воды от клатрата.

Как можно видеть, во многих чертах эта система уравнений сходна с известной системой, описывающей динамику «химических часов» (реакции Жаботинского-Белоусова). «Химические часы» - самоподдерживающаяся (саморганизуемая) система химических реакций, произвольно осциллирующих во времени и являющаяся модельной для описания принципов функционирования биологических систем. Главная особенность «химических часов» - положительная обратная связь – аналогична имеющейся в уравнениях для воды (4).

Стационарное решение системы (4) получается приравниванием производных нулю. Из трех решений системы лишь одно – действительное. Учет температурной зависимости констант скоростей в виде

$$\begin{aligned} k_i(T) &= k_{0i} \exp\left(-\frac{E_{ai}}{kT}\right) \\ p_i(T) &= p_{0i} \exp\left(-\frac{E_{pi}}{kT}\right) \end{aligned} \quad (5)$$

позволяет получить зависимости количества структурированной воды $Z(T)$, обычной воды $X(T)$ и ионов $Y(T)$ от температуры. Для количественных результатов использовались современные (2005) данные о величинах констант скоростей, энергий активации электролитической диссоциации и энергии водородной связи.

Полученные результаты позволили дать новые объяснения некоторым известным аномальным свойствам воды. Оказалось, что количество структурированной воды Z плавно снижается (на 30%) с ростом температуры от 0 до 100 °C; количество обычной воды, соответственно, растет. При этом количество ионов оказывается относительно мало ($\sim 10^{-4}$) и экспоненциально возрастает с ростом температуры.

«Аномальная» зависимость плотности воды от температуры тогда получает следующее объяснение: поскольку льдоподобная структурированная вода обладает меньшей плотностью, нежели обычная сетка воды, то уменьшение количества структурированной воды означает увеличение общей плотности. С другой стороны, усиление теплового движения, как всегда, приводит к уменьшению плотности. Суперпозиция этих противоположных тенденций и приводит к аномальной зависимости плотности воды от температуры, имеющей максимум при 4°C. Еще проще объяснение «аномальной» зависимости теплоемкости воды от температуры. Дополнительная энергия при нагреве тратится на разрыв водородных связей в клатратах (в структурированной воде); причем тем меньше, чем меньше таких клатратов. Это объясняет большую теплоемкость воды и ее снижение с ростом температуры.

Динамическое решение системы (4) для случаев лазерного нагрева с различными длинами волн было получено путем численного решения уравнений

(4). Коэффициенты поглощения считались зависящими от концентрации соответственно Z – для излучения с длиной волны в низкочастотном крыле полосы поглощения и X – в высокочастотном крыле. Как показано, если при воздействии в высокочастотном крыле имеет место монотонное просветление с ростом интенсивности излучения, то в низкочастотном крыле наблюдаются осцилляции поглощения. Это соответствует полученным экспериментальным результатам. Некоторое количественное различие может объясняться неточными значениями констант, использованных при расчете.

Для проверки предложенной модели был проведен эксперимент по наблюдению формы нелинейного фотоакустического отклика в воде при температуре от 0°C до 11°C . В качестве характеристики количества «неоднородностей» (клатратов) , как и выше, в главе VII, использовалось отношение высокочастотной части Фурье-спектра отклика к низкочастотной. Как показали эксперименты, действительно, данное отношение снижается с ростом температуры, причем со скоростью, соответствующей теоретическому решению (4). Более того, теперь можно предложить альтернативное объяснение фотоакустической генерации звука в воде при 4°C , когда коэффициент теплового расширения обращается в ноль: звук генерируется на более «горячих» неоднородностях надмолекулярной структуры – клатратах. Тем самым, становится ясным факт появления трехполярного фотоакустического импульса

при температурах ниже 11°C , до сих пор не имевший объяснения. Как было показано в главе IV, трехполярный импульс (две области разрежения, одна - сжатия) всегда характерен для нелинейного отклика частиц со сферической симметрией.

Наиболее прямое подтверждение предложенной модели воды содержится в экспериментах по ионной подвижности. В этих работах методом ионной подвижности в газе регистрировалось количество ионов, выходящих со свободной поверхности воды при нормальном падении резонансного излучения с длинами волн в низкочастотном крыле (<2.9 мкм) и высокочастотном (>2.9 мкм). Как оказалось, при воздействии в область структурированной воды (низкочастотное крыло), действительно, образуется значительно больше ионов (почти на два порядка), чем при воздействии в высокочастотной области при равном коэффициенте поглощения. Заметим, что именно этот факт – преимущественное образование ионов в структурированной воде - и был положен в основу предложенной модели; именно он обеспечивает существование положительной обратной связи и подобие модели воды и «химических часов».

В главе IX, согласно постановке задачи, изучалась нелинейная по интенсивности излучения генерация звука при более высоких плотностях потока излучения $\sim 10-100$ МВт/см². Приведены результаты экспериментов по двухквантовому возбуждению комбинационных (рамановских) переходов с

фотоакустической диагностикой. Эти эксперименты также служат для дополнительной проверки представлений, выработанных в данной работе.

При увеличении интенсивности нерезонансного лазерного излучения до величин $\sim 10-100 \text{ MBm/cm}^2$ (но ниже порога плазмообразования) возникает оптическая кавитация, природа которой хорошо изучена. Поглощающие примеси (микрочастицы и т.п.) являются центрами областей с высоким давлением и температурой, в которых происходит фазовый переход (образование пузырьков газа). С другой стороны, известно, что если два пучка нерезонансного оптического излучения имеют разность частот, совпадающую с колебательной частотой молекулы, то возникает слабое поглощение за счет возбуждения соответствующего рамановского перехода (Коротеев, 1990). Если, как предполагается, термализация колебательного возбуждения происходит быстро ($< 10^{-11}$) по сравнению с наносекундным лазерным импульсом, то происходит равновесный нагрев среды. Если же, в соответствии с изложенным, ионный раствор является неоднородной средой, то в силу разницы между структурой клатрата и остальной водой, локальный нагрев может оказаться достаточно высоким. Тем самым, такие «горячие точки» также могут являться центрами кавитации.

Это было проверено в эксперименте. В качестве образца использовался водный раствор этанола (20%). Этанол обладает необходимыми для этого

колебательными степенями свободы. Как оказалось, Фурье-спектры фотоакустического отклика в термоупругом режиме и в режиме оптической кавитации отличаются очень значительно, что использовалось для выяснения порога кавитации. При использовании встречных пучков второй гармоники неодимового лазера (алюминат, 539 нм) и перестраиваемого лазера на красителе ($550\text{--}620\text{ нм}$), выяснилось, что порог кавитации в случае излучений с длинами волн $539\text{ нм} + 571\text{ нм}$ (резонанс с деформационными CH -колебаниями в молекуле этанола) почти вдвое ниже, чем в случае нерезонансной комбинации $539\text{ нм} + 589\text{ нм}$ при тех же энергетических параметрах. Более того, экспериментально показано, что путем перестройки длины волны лазера на красителе удастся зарегистрировать спектр деформационных колебаний в молекуле этанола, совпадающий с известным.

Таким образом, эксперименты по нелинейной фотоакустике с более высокими плотностями потока излучения также подтверждают неоднородный характер водных растворов.

В заключение следует заметить, что все основные результаты, полученные в данной работе для воды, в принципе, справедливы и для любых других жидких сред с развитой системой водородных связей (спиртов, фенолов, глицерина и т.д.). Наиболее же сильные проявления описанных эффектов имеют место именно в воде, по-видимому, по причине наибольшей энергии водородных связей для

молекул H_2O по сравнению с другими веществами. Это, в свою очередь, есть следствие уникально большого дипольного момента молекулы воды.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

1. В.Б.Ошурко, «Визуализация тепловых полей в нелинейной оптоакустике», *Письма в ЖТФ*, № 16, с.64, 2006.
2. Е.А.Manykin, V.B.Oshurko, “Water Ordering Under the Laser Radiation”, Proceeding of 15th International Laser Physics Workshop, Lausanne, Switzerland, p. 167, 2006.
3. Ананьин О.Б., Лаврухин Д.В., Мелехов А.П., Ошурко В.Б. «К вопросу о регистрации давления в полимере, возникающего при воздействии интенсивного излучения мягкого рентгеновского диапазона», Труды научной сессия МИФИ-2005, Том 4, Москва, МИФИ, 2005, с.212.
4. Мелехов А.П., Ошурко В.Б. «Фотоакустическая томография неоднородностей», Труды научной сессия МИФИ-2005, Том 4, Москва, МИФИ, 2005, с.253.
5. Ошурко В.Б. «Термонелинейная фотоакустика как вейвлет-преобразование теплового поля в среде», Труды научной сессия МИФИ-2005, Том 4, Москва, МИФИ, 2005, с.252
6. Лаврухин Д.В., Мелехов А.П., Ошурко В.Б. «О возможности применения фотодефлекционного метода при лазерной ультразвуковой диагностике твердого тела», Труды научной сессия МИФИ-2005, Том 4, Москва, МИФИ, 2005, с.237-238.

7. В.Б.Ошурко, «Термонелинейная лазерная оптоакустическая томография», Квантовая электроника, т.35, № 2, 2004, с.185-190.
8. В.Б.Ошурко, «Тепловая нелинейность при лазерной фотоакустической томографии неоднородных сред», Инженерная физика, №2, 2004, с.69-72.
9. A.P. Melekhov and V.B. Oshurko «Thermally nonlinear laser photoacoustics and tissue tomography», XII International Workshop on Laser Physics, Hamburg, Germany, 2003, Proceedings p.190.
10. Лаврухин Д.В., Мелехов А.П., Ошурко В.Б. «Возможности нерезонансной лазерной фотоакустики как экспресс-метода контроля качества и определения производителя продукции», Труды научной сессия МИФИ-2003, Том 4, Москва, МИФИ, 2003.
11. Ошурко В.Б., Мелехов А.П., Лаврухин Д.В., Карпюк А.Б., Бактыбеков К.С. «О возможности наблюдения двухквантового возбуждения комбинационных колебательных переходов в жидкости фотоакустическим методом», Труды научной сессия МИФИ-2002, Том 2, Москва, МИФИ, 2002.
12. Быковский Ю.А., Лаврухин Д.В., Карпюк А.Б., Ошурко В.Б., «Лазерное фотоакустическое определение концентраций углеводов в воде», Инженерная физика, №3, 2001, с.74-76.
13. Ананьин О.Б., Ошурко В.Б., Сюй Цзэпин, Лаврухин Д.В., Карпюк А.Б., Мелехов А.П., «Абляция полимера интенсивным мягким рентгеновским излучением», Инженерная физика, №3, 2001, с.62-68.
14. Ананьин О.Б., Ошурко В.Б., Сюй Цзэпин, Лаврухин Д.В., Карпюк А.Б., «Фотоакустический отклик в полимере при воздействии интенсивного мягкого рентгеновского излучения», Инженерная физика, №3, 2001, с.68-72.

15. Ананьин О.Б., Ошурко В.Б., Сюй Цзэпин, Лаврухин Д.В., Карпюк А.Б., Мелехов А.П., “Воздействие интенсивного излучения мягкого рентгеновского диапазона на полимер”, Москва, Препринт МИФИ, № 008-2001. с.
16. Ананьин О.Б., Карпюк А.Б., Лаврухин Д.В., Ошурко В.Б., Сюй Цзэпин, “Механизмы абляции материалов под действием интенсивного мягкого рентгеновского излучения”, Труды научной сессия МИФИ-2001, Том 4, Москва, МИФИ, 2001.
17. Ананьин О.Б., Карпюк А.Б., Лаврухин Д.В., Ошурко В.Б., Сюй Цзэпин, “Модификация вещества под действием интенсивного мягкого рентгеновского излучения”, Труды научной сессия МИФИ-2001, Том 4, Москва, МИФИ, 2001.
18. Лаврухин Д.В., Ананьин О.Б., Карпюк А.Б., Ошурко В.Б., Сюй Цзэпин, “Структурные изменения в полимерах под действием интенсивного мягкого рентгеновского излучения”, Тез. докл. Второй международной конференции “Фундаментальные проблемы физики”, г. Саратов, 2000, с. 122.
19. Сюй Цзэпин, Ананьин О.Б., Карпюк А.Б., Лаврухин Д.В., Ошурко В.Б., “О механизме абляции полимеров под действием интенсивного мягкого рентгеновского излучения”, Тез. докл. Второй международной конференции “Фундаментальные проблемы физики”, г. Саратов, 2000, с. 180.
20. V.B.Oshurko, Yu.A.Bykovsky, A.B.Karpiouk, A.P.Melekhov , New method of laser photoacoustic analysis of aqueous solutions, X International Workshop on Laser Physics, Moscow, Russia, 2001, Proceedings p.152.
21. О.Б.Ананьин, В.Б.Ошурко, Сюй Цзэпин, А.Б.Карпюк, Д.В.Лаврухин, А.П.Мелехов, «Воздействие интенсивного излучения мягкого рентгеновского диапазона на полимер», препринт МИФИ, № 008-2001, 30 с.,М, 2001.

22. О.Б.Ананьин, В.К.Ляпидевский, В.Б.Ошурко, А.Б.Карпюк, С.Ю.Цзепин, «О возможности модификации структуры вещества интенсивным рентгеновским излучением», Научная сессия МИФИ-2000, т.4, с.30.
23. Ю.А.Быковский, А.Б.Карпюк, В.Б.Ошурко, А.П.Мелехов, «Анализ содержания эмульгированных углеводородов в воде лазерно-фотоакустическим методом», Научная сессия МИФИ-2000, т.4, с.29.
24. Ю.А.Быковский, А.Б.Карпюк, В.Б.Ошурко, А.П.Мелехов, «Избирательное детектирование нефтяных углеводородов в природной воде методом лазерной фотоакустической спектроскопии», *Инженерная физика*, No.4, 2000, с.35-42.
25. Ю.А.Быковский, А.Б.Карпюк, В.Б.Ошурко, А.П.Мелехов, «Определение следовых концентраций углеводородов в воде методом лазерной фотоакустической спектроскопии», *Инженерная физика*, No.4, 2000, с.29-34.
26. V.B.Oshurko, Yu.A.Bykovsky, A.B.Karpiouk, A.P.Melekhov, "Laser Photoacoustic Probe of Absorber Spatial Organization", *Laser Physics*, Vol.11, No 4, 2001, p.38-43.
27. V.B.Oshurko, Yu.A.Bykovsky, A.B.Karpiouk, A.P.Melekhov, "Laser Photoacoustic Control of Water Quality", *Laser Physics*, Vol.11, No 4, 2001, p.16-20.
28. V.B.Oshurko, Yu.A.Bykovsky, A.B.Karpiouk, A.P.Melekhov, "Laser Photoacoustic Detection of Oil Hydrocarbons in Water Emulsions", *Laser Physics*, Vol.11, No 4, 2001, p.31-37.
29. V.B.Oshurko, Yu.A.Bykovsky, A.B.Karpiouk, A.P.Melekhov, "Laser photoacoustic probe of absorber spatial organization", IX International Workshop on Laser Physics Proceedings, Bordeaux, France, 2001.
30. V.B.Oshurko, Yu.A.Bykovsky, A.B.Karpiouk, A.P.Melekhov, "Laser photoacoustic control of water quality", IX International Workshop on Laser Physics Proceedings, Bordeaux, France, 2001.

31. V.B.Oshurko, Yu.A.Bykovsky, A.B.Karpiouk, A.P.Melekhov, "Laser photoacoustic detection of oil hydrocarbons in water emulsions", IX International Workshop on Laser Physics Proceedings, Bordeaux, France, 2001.
32. V.B.Oshurko, A.B.Karpiouk, D.V.Klotchkov, A.A.Chistyakov, "Specific vibrational relaxation in protein macromolecules under resonant infrared laser radiation", *Laser Physics*, Vol.8, No 6, 1997, p.93-104.
33. Yu.A.Bykovskii, D.V.Klotchkov, V.B.Oshurko, A.A.Chistyakov, "Nonlinear processes in liquid water under resonant infrared laser radiation", *Laser Physics*, Vol.8, No 6, 1997, p.105-112.
34. Yu.A.Bakhirkin, Yu.A.Bykovskii, V.B.Oshurko, A.A.Chistyakov, "Spatially selective surface dissociation of macromolecules under the action of resonant IR laser radiation", *Laser Physics*, Vol.6, No 4, 1996, p.695-707.
35. A.B.Karpiouk, D.V.Klotchkov, V.S.Krylov, V.B.Oshurko, P.G.Pleshanov, D.M.Shamayev, R.G.Langlois "Biochemical reaction elementary stages analysis using mixing-free flow method" препринт Lawrence Livermore National Laboratory, L-452, UCRL-JC, 1996.
36. L.A.Azarov, A.V.Yevstratov, A.B.Karpiouk, D.V.Klotchkov, V.S.Krylov, R.G.Langlois, V.B.Oshurko, A.L.Osipenkov, P.G.Pleshanov, D.M.Shamayev "Energy transfer in dual fluorescence cell analysis", препринт Lawrence Livermore National Laboratory, L-452, UCRL-JC, 1996
37. Artsyukhovich A.N., Bykovsky Yu.A., Oshurko V.B., Chistyakov A.A., Zemtsova L.I., Terentyeva E.V., Lyubimova L.M. "The Laser Luminescent Unit for Determination of Rare and Dispersed Elements." - In: XI CANAS Conference on Analytical Atomic Spectroscopy with International participation: Abstracts - M., Nauka, 1990, - p.287.
38. Бахиркин Ю.А., Быковский Ю.А., Ошурко В.Б., Чистяков А.А., Якупов Т.М. "Нетепловая и тепловая диссоциация макромолекул на поверхности полимера, стимулированная лазерным излучением." - XIV Международная

конференция по когерентной и нелинейной оптике (КиНО), т.П. -ЛГУ, 1991. - С.23.

39. Бахиркин Ю.А.,Быковский Ю.А.,Ошурко В.Б.,Чистяков А.А.,"Тепловая диссоциация макромолекул при воздействия резонансного лазерного излучения на поверхность полимеров", - Химия высоких энергий,1994,т.28, N 5,с.344-353.