

УДК 621.384.4

Детектирование тонких пленок нефтепродуктов на водной поверхности с помощью филаментов УФ-излучения

А.А. Ионин¹, Д.В. Мокроусова^{1,2}, Л.В. Селезнев¹,
Д.В. Сеницын¹, Е.С. Сунчугашева^{1,2*}

¹Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН
119991, г. Москва, Ленинский пр., 53

²Московский физико-технический институт (государственный университет)
141700, г. Долгопрудный, Московской обл., Институтский пер., 9

Поступила в редакцию 25.12.2015 г.

Экспериментально исследуется флуоресценция тонких пленок нефтепродуктов на водной поверхности при воздействии на них фемтосекундных УФ лазерных импульсов. Рассматриваются лазерные импульсы в широком диапазоне интенсивностей, включающем область филаментации излучения. Проводится сравнение применимости этого метода для фемтосекундных УФ-импульсов с центральными длинами волн 248 и 372 нм. Продемонстрировано, что пространственное разрешение локализации такой флуоресценции не хуже 30 см.

Ключевые слова: нефть, нефтепродукты, водная поверхность, ультракороткие лазерные импульсы, УФ-излучение, филаменты, флуоресценция; oil, water surface, ultrashort laser pulse, UV emission, filaments, fluorescence.

Определение неизвестных веществ с помощью лазерной спектроскопии является одной из важнейших задач экологического мониторинга окружающей среды. Детектирование разлива нефти в природных водоемах методом лазерной флуоресценции проводится довольно давно [1, 2]. Для диагностики сложных органических соединений в водной среде можно использовать хорошо зарекомендовавший себя метод нелинейной лазерной флуориметрии (флуориметрии насыщения) [3], который позволяет определить искомое вещество. Современные комплексы детектирования нефтепродуктов на поверхности воды методом лазерной флуоресценции работают с наносекундными импульсами в видимом и ближнем УФ-диапазонах длин волн: например, 308 нм (12 нс) и 450/533 нм (6 нс) [2], 355 нм (7 нс) [4], а также с непрерывным излучением на длине волны 308 нм [5].

В случае удаленного зондирования мишени в качестве источника возбуждения флуоресценции может использоваться импульсное лазерное излучение фемтосекундной длительности. При этом, вследствие распространения лазерного излучения с высокой

пиковой мощностью в режиме филаментации [6–8], доставка излучения высокой интенсивности может контролируемо осуществляться до исследуемого объекта на значительном удалении от лазерной системы, в том числе и в режиме множественной филаментации [9]. Ультракороткие лазерные импульсы в УФ-диапазоне с малой энергией, но с большой энергией кванта и высокой пиковой интенсивностью могут быть переданы в виде филаментов на большие расстояния [10] и позволяют получать яркую люминесценцию мишени [11]. В работе представлены модельные эксперименты по исследованию флуоресценции пленок нефтепродуктов на поверхности воды при воздействии фемтосекундных УФ лазерных импульсов.

В эксперименте импульсно-периодическое (10 Гц) излучение Ti:Sa-лазерной системы с центральной длиной волны 744 нм и длительностью 100 фс направлялось в преобразователь второй и третьей гармоник. Энергия полученных импульсов достигала 500 мкДж для 372 нм и 100 мкДж для 248 нм. Далее с помощью системы зеркал пучок направлялся вертикально вниз на фокусирующую кварцевую линзу с фокусным расстоянием 20 см, под которой размещалась емкость с водой. Фокус линзы располагался под поверхностью воды так, чтобы диаметр лазерного пучка на поверхности составлял 1–2 мм. На поверхность воды наносились тонкие пленки различных нефтепродуктов: вакуумное масло ВМ-5, моторное

* Андрей Алексеевич Ионин (aion@sci.lebedev.ru); Дарья Вадимовна Мокроусова (daria.mokrousova@yandex.ru); Леонид Владимирович Селезнев (seleznev@sci.lebedev.ru); Дмитрий Васильевич Сеницын (dsinit@sci.lebedev.ru); Елена Сергеевна Сунчугашева (elena.sunchugasheva@gmail.com).

масло 5W-40, растворитель White Spirit. Область люминесценции мишени проецировалась на входную щель спектрометра с помощью системы линз из BaF₂, которые хорошо пропускают излучение в УФ-области спектра. Исследование спектральных и энергетических характеристик флуоресценции указанных нефтепродуктов проводилось для двух ультрафиолетовых длин волн.

Характерные спектры флуоресценции пленок нефтепродуктов на воде под воздействием излучения на длинах волн 248 и 372 нм с энергиями 100 и 500 мкДж соответственно представлены на рис. 1, *a* и *б*. Интересно отметить, что при возбуждении веществ излучением с длиной волны 372 нм (рис. 1, *б*) из-за большой интенсивности импульсов происходит как однофотонное возбуждение флуоресценции, чему соответствует пик сигнала в спектральной области 370–390 нм, так и двухфотонное возбуждение флуоресценции, чему соответствует флуоресценция в широкой спектральной области от ~330 до 500 нм и более. В случае возбуждения этого вещества импульсами на длине волны 248 нм наблюдалась флуоресценция именно в этой широкой области (рис. 1, *a*, кривая 2). При воздействии коротковолнового УФ-излучения на все исследуемые вещества (рис. 1, *a*) спектр флуо-

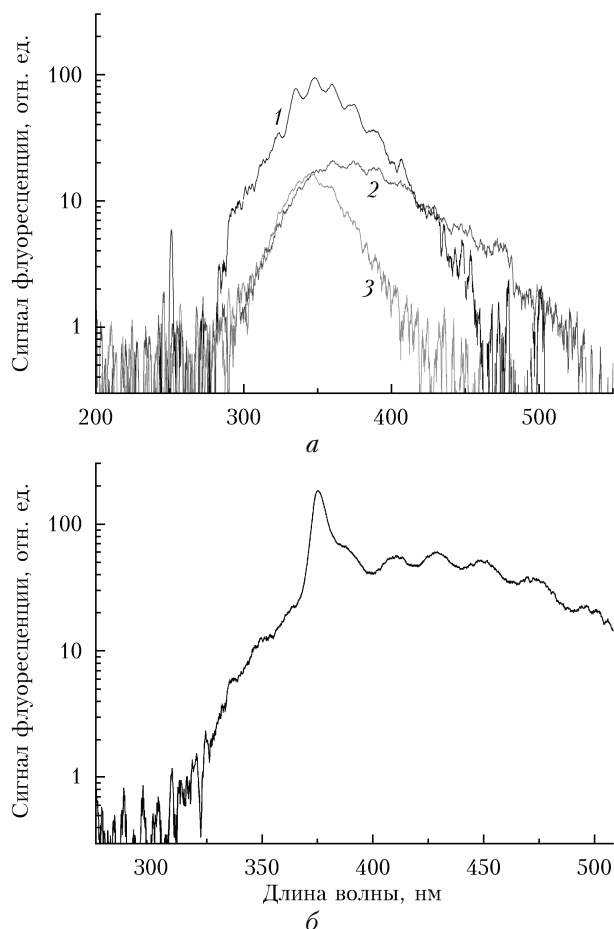


Рис. 1. Характерные спектры флуоресценции масел VM-5 (1), 5W-40 (2) и растворителя White Spirit (3) при возбуждении излучением 248 нм (*a*) и масла 5W-40 для излучения 372 нм (*б*)

ресценции был смещен в красную область от узкополосного спектра лазерного излучения, что позволяло надежно отделить полезный сигнал флуоресценции от возможного рассеянного лазерного излучения. Для более длинноволнового УФ-излучения (рис. 1, *б*) максимум спектрального распределения флуоресценции был расположен близко к лазерному излучению, рассеяние которого может вносить дополнительную погрешность в измерения. Поэтому для детектирования таких нефтепродуктов удобнее применять более коротковолновое излучение. Кроме того, стоит отметить, что пленки масла VM-5 и растворителя White Spirit были прозрачны для излучения с длиной волны 372 нм, что делает просто невозможным использование импульсов на этой длине волны для детектирования таких веществ.

Зависимости интегрального по спектру сигнала флуоресценции от энергии лазерного импульса для исследуемых нефтепродуктов с возбуждением на длинах волн 248 и 372 нм приведены на рис. 2, *a* и *б* соответственно. Следует отметить, что сравнивать абсолютные значения интегрального сигнала на рис. 2, *a* и рис. 2, *б* не совсем корректно, так как для разных длин волн имела место различная юстировка оптической схемы. При увеличении энергии лазерного импульса на обеих длинах волн сигнал флуоресценции возрастал для всех веществ. При этом начиная с некоторой энергии интегральный сигнал имеет тенденцию к насыщению. Для рис. 2, *a* такое насыщение начиналось при энергиях более 10–20 мкДж, что, в свою очередь, соответствует критической мощности самофокусировки лазерного излучения на длине волны 248 нм (~0,1–0,2 ГВт) [6, 7]. На рис. 2, *б* начало насыщения сигнала флуоресценции происходило при энергиях импульса более 70–80 мкДж, что также примерно соответствует критической мощности самофокусировки излучения на длине волны 372 нм. Таким образом, увеличение энергии лазерного импульса, распространяющегося в линейном режиме (т.е. без филаментации), приводило к росту интенсивности и, как следствие, к существенному росту сигнала флуоресценции. После достижения импульсом критической мощности самофокусировки в воздухе, т.е. при переходе к режиму филаментации, рост пиковой интенсивности прекращался из-за ограничения (clamping) интенсивности в филаменте [7]. Таким образом, пиковая интенсивность импульса, воздействующего на пленку, оставалась прежней, тогда как средняя по сечению пучка интенсивность несколько увеличивалась из-за роста энергии в сфокусированном резервуаре, сопровождающего распространение высокоинтенсивного филамента [8, 12]. Такое поведение интенсивности импульсов выражалось в замедлении роста (насыщении) интегрального по спектру сигнала флуоресценции. Следует отметить, что распространение УФ лазерного импульса с мощностью, в несколько сотен (или даже тысяч) раз превышающей критическую мощность самофокусировки, происходит в режиме множественной филаментации, когда пучок содержит несколько сотен филаментов (см., например, [10]). В результате каждый филамент будет давать аддитивный вклад в уровень

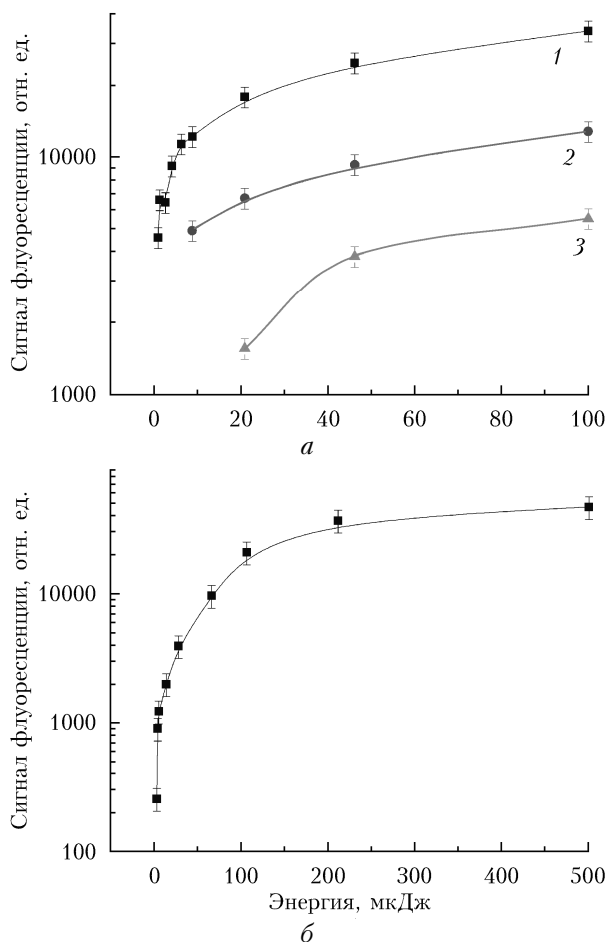


Рис. 2. Зависимость интегрального по спектру сигнала флуоресценции пленок масел VM-5 (1), 5W-40 (2) и растворителя White Spirit (3) при возбуждении излучением 248 нм (а) и масла VM-5 для излучения 372 нм (б) от энергии импульса

сигнала флуоресценции и, как следствие, приводить к многократному увеличению полезного сигнала. С этой точки зрения более коротковолновые импульсы предпочтительнее, так как критическая мощность самофокусировки для них существенно ниже, т.е. для такой множественной филаментации потребуются импульсы с существенно меньшей энергией.

Необходимо отметить, что измеренная с помощью фотодетектора и осциллографа длительность сигнала флуоресценции (FWHM) составляла около 1 нс, что в этих экспериментах определялось временным разрешением регистрирующей аппаратуры. Поэтому в наших экспериментах реальное временное (пространственное) разрешение детектирования нефтепродуктов с помощью филаментирующего УФ лазерного импульса составляет не более 1 нс (30 см).

Таким образом, в работе были проведены эксперименты, демонстрирующие возможность детектирования тонких пленок нефтепродуктов на поверхности воды с помощью фемтосекундных УФ лазерных импульсов, распространяющихся в режиме филаментации. Экспериментально было проведено сравнение применимости этого метода для фемтосекундных УФ-импульсов с центральными длинами

волн 248 и 372 нм. Показано, что более коротковолновые импульсы для такого метода предпочтительнее. Более того, некоторые исследуемые вещества (масло VM-5 и White Spirit) прозрачны для излучения 372 нм, т.е. в нашем случае могут быть обнаружены только с помощью импульсов на длине волны 248 нм. Показано, что пространственное разрешение такого метода составляет не хуже 30 см.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 14-02-00489 и 14-22-02021, стипендиальной программы УНК ФИАН.

1. *Фадеев В.В., Чубаров В.В.* Количественное определение нефтепродуктов в воде методами лазерной флуориметрии // Докл. АН СССР. 1981. Т. 261, № 2. С. 342–346.
2. *Hengstermann T., Reuter R.* Lidar fluorosensing of mineral oil spills on the sea surface // Appl. Opt. 1990. V. 29, N 22. P. 3218–3227.
3. *Фадеев В.В., Доленко С.А., Доленко Т.А., Увенков Я.В., Филиппова Е.М., Чубаров В.В.* Лазерная диагностика сложных органических соединений и комплексов методом флуориметрии насыщения // Квант. электрон. 1997. Т. 24, № 6. С. 571–574.
4. *Pashayev A., Tagiyev B., Allahverdiyev K., Musayev A., Sadikhov I.* Lidar for remote sensing of contaminations on water and earth surfaces taking place during oil-gas production // Proc. SPIE. 2015. V. 9810. 981018 (7 p.).
5. *Yarovenko N.V., de la Cruz M.C.M., Vilas L.G., Pereira D., Martin J., Palenzuela J.M.T.* Oil pollution using shipborne LIF/LIDAR // 5th EARSeL Workshop on Remote Sensing of the Coastal Zone. Prague, Czech Republic, June, 2011. P. 94.
6. *Дергачев А.А., Ионин А.А., Кандидов В.П., Селезнев Л.В., Ситницын Д.В., Сунчугашева Е.С., Шленов С.А.* Филаментация фемтосекундных ИК- и УФ-импульсов при фокусировке в воздухе // Квант. электрон. 2013. Т. 41, № 1. С. 29–36.
7. *Кандидов В.П., Шленов С.А., Косарева О.Г.* Филаментация мощного фемтосекундного лазерного излучения // Квант. электрон. 2009. Т. 39, № 3. С. 205–228.
8. *Ionin A.A., Seleznev L.V., Sunchugasheva E.S.* Formation of plasma channels in air under filamentation of focused ultrashort laser pulses // Laser Phys. 2015. V. 25, N 3. 033001 (14 p.).
9. *Алексимов Д.В., Гейнц Ю.Э., Землянов А.А., Кабанов А.М., Матвиенко Г.Г., Ошлаков В.К.* Управление областью множественной филаментации тераваттных лазерных импульсов на стометровой воздушной трассе // Квант. электрон. 2015. Т. 45, № 5. С. 408–414.
10. *Зворыкин В.Д., Ионин А.А., Левченко А.О., Селезнев Л.В., Ситницын Д.В., Сметанин И.В., Устиновский Н.Н., ШUTOV А.В.* Протяженные плазменные каналы в воздухе, созданные УФ-лазером и их применение для управления электрическими разрядами // Физика плазмы. 2015. Т. 41, № 2. С. 125–162.
11. *Ionin A.A., Mokrousova D.V., Seleznev L.V., Sinityn D.V., Sunchugasheva E.S., Fokina N.A.* Spectroscopy based on target luminescence caused by interaction with UV filaments // Laser Phys. Lett. 2015. V. 12, N 6. 065701 (3 p.).
12. *Dergachev A.A., Ionin A.A., Kandidov V.P., Mokrousova D.V., Seleznev L.V., Sinityn D.V., Sunchugasheva E.S.* The influence of the energy reservoir on the plasma channel in focused femtosecond laser beams // Laser Phys. 2015. V. 25, N 6. 065402 (4 p.).

A.A. Ionin, D.V. Mokrousova, L.V. Seleznev, D.V. Sinitsyn, E.S. Sunchugasheva. **Detection of thin oil films on the water surface with the help of UV filaments.**

Fluorescence of thin oil films on the water surface induced by femtosecond UV laser pulse was studied experimentally. A wide range of laser pulse intensity including filamentation mode was studied. Applicability of this method to femtosecond UV pulses with two central wavelengths of 248 and 372 nm were compared. There was demonstrated that the spatial resolution of the fluorescence localization was not worse than 30 nm.