

УДК 543.42

Спектральный анализ водного аэрозоля методом лазерно-индуцированного пробоя фемтосекундными импульсами

П.А. Бабушкин[✉], Г.Г. Матвиенко, В.К. Ошлаков*

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

Поступила в редакцию 15.04.2022 г.;
после доработки 20.04.2022 г.;
принята к печати 25.04.2022 г.

Рассмотрены результаты анализа аэрозоля водного раствора NaCl методом спектроскопии лазерно-индуцированного пробоя фемтосекундными импульсами (FS-LIBS). Приведены результаты оценки концентрации примеси (Na) методом аналитической пары с использованием метода добавок. В качестве линии внутреннего стандарта принято излучение атомарного иона азота N^+ на длине волны 500,515 нм, образованного из молекул атмосферного азота в области филаментации. Возможность оценки концентрации химического соединения (NaCl) по излучению его составной части (Na) в водном аэрозоле методом FS-LIBS представляет интерес для развития методов фемтосекундного лидарного зондирования.

Ключевые слова: фемтосекундный импульс, зондирование, плазма, спектральный анализ, спектроскопия лазерно-индуцированного пробоя; femtosecond pulse, sounding, plasma, spectral analysis, LIBS, FS-LIBS.

Введение

Изучение состава молекулярно-аэрозольной атмосферы – традиционная задача дистанционного лазерного зондирования [1–4]. Получить информацию о природе вещества и его количестве можно с помощью метода спектроскопии лазерно-индуцированного пробоя (в зарубежной литературе LIBS – Laser-Induced Breakdown Spectroscopy). В последнее время актуальны исследования по использованию фемтосекундного лазерного излучения в известных методах дистанционного лазерного зондирования атмосферы. В частности, развиваются методы фемтосекундной спектроскопии лазерно-индуцированного пробоя (FS-LIBS) [5–10].

В [10] рассматривается определение размеров капель в воздушно-капельной смеси с применением излучения суперконтинуума, сформированного в результате филаментации мощного импульса в аэрозоле водного раствора NaCl.

В [11] представлены результаты серии лабораторных экспериментов по идентификации примесного вещества в воздушно-капельной смеси методом FS-LIBS, проведенных в ИОА СО РАН. Отмечено, что в спектрах свечения плазмы в области лазерно-индуцированного пробоя и филаментации в различных угловых направлениях (в диапазоне углов 0–180°

с максимумом в направлении 90°) наблюдаются линии как атмосферных составляющих (например, иона азота), так и искусственно внесенных примесей (например, атомов водорода, натрия). Также в [11] представлена модель качественной оценки интенсивности линии натриевого дублета в области взаимодействия мощного сфокусированного фемтосекундного импульса и аэрозоля водного раствора NaCl различной концентрации.

В настоящей работе обсуждаются возможности применения спектроскопических методов количественного анализа – добавок и аналитической пары – для определения концентрации NaCl в аэрозоле водного раствора. Рассматривается соотношение интенсивностей спектральных линий свечения атома Na (рассматривается как элемент «примеси» в различных концентрациях) и иона N^+ (основной элемент в составе воздуха, не зависящий от концентрации Na в «примеси»).

Постановка эксперимента

Схема эксперимента приведена на рис. 1 [11]. Фемтосекундная лазерная система 1 генерирует спектрально-ограниченный импульс с центральной длиной волны $\lambda_0 = 800 \pm 0,4$ нм, энергией $E_0 = 16 \pm 0,5$ мДж, длительностью $\tau_0 = 50 \pm 0,5$ фс, начальным сечением на выходе из лазерной системы 2,5 см, частотой следования $f = 10$ Гц. Импульс фокусировался диэлектрическим зеркалом 2, формируя зону фокусировки 3. Зеркало 2 и аналогичное

* Павел Александрович Бабушкин (bra@iao.ru); Геннадий Григорьевич Матвиенко (matvienko@iao.ru); Виктор Константинович Ошлаков (ovk@iao.ru).

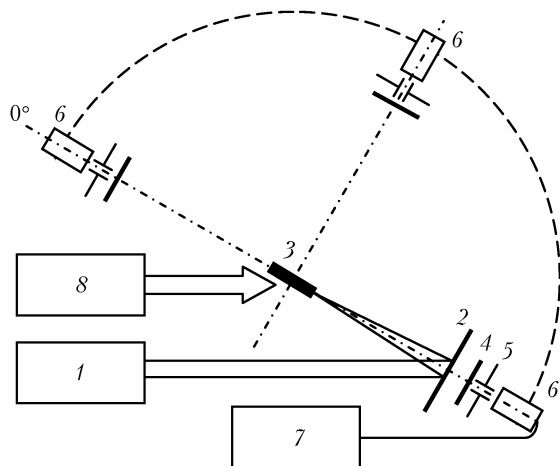


Рис. 1. Схема проведения эксперимента: 1 – фемтосекундная Ti:Sa-лазерная система; 2 – диэлектрическое фокусирующее зеркало, $f = 5$ см; 3 – область пробоя и филаментации; 4 – плоское диэлектрическое селектирующее зеркало; 5 – щелевая диафрагма; 6 – световод совмещенный с объективом; 7 – спектрометр OceanOpticsMaya 2000 Pro; 8 – ультразвуковой генератор аэрозоля

по спектральным характеристикам плоское диэлектрическое зеркало 4 использовались как для отражения (фокусирования) лазерного излучения, так и для фильтрации излучения из области пробоя и филаментации: для углов падения излучения от 0 до 15° зеркала имеют максимум отражения в области $\lambda = 800$ нм и максимальный коэффициент пропускания в области спектра, не содержащей излучение лазера (в диапазонах $200\text{--}710$ и $940\text{--}1100$ нм пропускание $> 99\%$). За зеркалом 4 размещалась щелевая диафрагма 5, формирующая угол поля зрения регистрирующей системы. С помощью световода, совмещенного с объективом 6, излучение подавалось на спектрометр OceanOpticsMaya 2000 Pro 7. Спектрометр имеет спектральное разрешение ~ 1 нм на полувысоте и позволяет одновременно регистрировать спектр излучения на $\lambda = 200\text{--}1100$ нм.

Элементы 4–6 монтировались на вращающейся платформе. Наблюдение велось в диапазоне углов $0\text{--}180^\circ$ в плоскости рассеяния, содержащей ось лазерного импульса и оптические оси зеркал 2 и 4. Вертикальная ось подачи струи аэрозоля от генератора 8 могла перемещаться относительно вертикальной оси вращения платформы.

Аэрозоль с контролируемой концентрацией NaCl формировался с помощью ультразвукового генератора аэрозольных частиц 8; средний размер капель в зоне взаимодействия – 1 мкм [10].

В области 3 создавались условия для оптического пробоя и филаментации в аэрозольной среде: реализуемая в эксперименте импульсная мощность (сотни гигаватт) на несколько порядков превышает уровень критической мощности как для воды (несколько мегаватт), так и для воздуха (несколько гигаватт). Превышение уровня критической мощности в сечении импульса вызывает самофокусировку и, как следствие, увеличение интенсивности, ионизацию, оптический пробой, генерацию суперконтинуу-

ма в воздухе и в каплях воды. Эти явления проявляются в виде лазерной искры и светящейся тонкой нити (филамента) [12, 13].

Основные результаты и обсуждение

Регистрируемые спектральные линии инициированы воздействием сфокусированного фемтосекундного импульса на воздушно-капельную смесь. Концентрация NaCl в каплях воды менялась от 1 до $0,125$ г/л при соотношении смеси $1:1/2:1/8$.

На рис. 2 приведены спектры свечения (в направлении 90°) из области, содержащей аэрозоль водного раствора NaCl различной концентрации, облучаемого мощными сфокусированными фемтосекундными импульсами.

Представленные на рис. 2 спектры зарегистрированы в режиме накопления и последующего усреднения по 100 записям с экспозицией 1 с каждая. Для выделения видимой области спектра использовано диэлектрическое зеркало в качестве широкополосного фильтра. Дублет Na ($D_1\text{--}D_2$) в записях спектра представлен единой линией из-за слабого спектрального разрешения регистрирующего прибора. Для интерпретации линий использована база данных NIST [14].

Специфика эксперимента заключается в формировании плазмы и филаментации как в воздухе (где, как известно, преобладает азот), так и в каплях водного раствора NaCl.

Появление атомарного иона азота (основного элемента в составе воздуха) и соответствующих линий авторы связывают с диссоциативной рекомбинацией молекулярного иона азота в плазме областей филаментации и оптическим пробоем с последующей ионизацией атома азота [15]. Отмечена зависимость интенсивности линии N^+ от концентрации NaCl в растворе (рис. 2). С увеличением концентрации NaCl увеличивается плотность раствора и генератор аэрозольных частиц производит меньшее число капель. Следовательно, объемная доля воздуха в перетяжке пучка (в зоне фокусировки) больше при большей концентрации примеси в каплях, а значит, больше и суммарная интенсивность линии N^+ .

Регистрация излучения в широком спектральном диапазоне дает возможность выбора линий сравнения в методе аналитической пары. Из представленных на рис. 2 графиков в качестве линии сравнения выбрана линия атомарного иона азота N^+ на $\lambda = 500,515$ нм, образованного из молекул атмосферного азота в области филаментации, по признаку наибольшей интенсивности.

Известно, что NaCl относится к электролитам и в водном растворе (внутри капель) диссоциирует на Na^+ и Cl^- под действием сил гидратации [16]. Поскольку в контролируемом объеме находятся ионы и свободные электроны, то атомарный натрий в возбужденном состоянии появляется в результате захвата свободного электрона ионом натрия. Переход в основное состояние Na демонстрируется соответствующими линиями в спектрах излучения из области оптического пробоя (рис. 2).

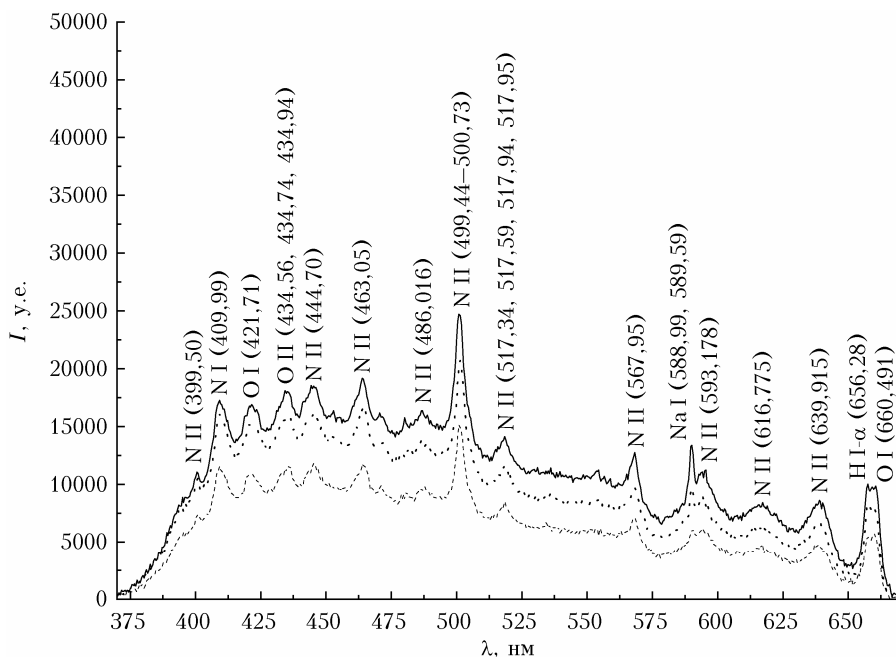


Рис. 2. Спектр свечения плазмы, сформированной в воздушно-капельной смеси с концентрацией NaCl в каплях воды 1 (сплошная кривая), 0,5 (пунктирная кривая), 0,125 г/л (штриховая кривая); отмечены линии атомов натрия, азота, кислорода, водорода; ионов натрия, азота и кислорода

Ниже рассматривается возможность оценки концентрации Na с опорой на метод аналитической пары с использованием метода добавок. Согласно [17, 18] представим в общем виде интенсивность линий

$$I = aC^b, \quad (1)$$

где a – начальный коэффициент, зависящий от температуры плазмы и физико-химического состояния вещества; C – концентрация вещества; b характеризует величину самопоглощения непосредственно связанную с концентрацией примеси, ее значение может меняться от 0 (сильное самопоглощение) до 1 (отсутствие самопоглощения). В логарифмическом масштабе в случае сильного самопоглощения ($b = 0$) функция (1) представляет параллельную оси абсцисс прямую; в случае слабого самопоглощения ($b = 1$) прямая проходит под углом 45° к оси абсцисс.

Две спектральные линии, выбранные для анализа, одна из которых принадлежит основе, вторая – примеси, составляют аналитическую пару, отношение которых, согласно (1),

$$R = \frac{I_{Na}}{I_{N^+}} = a' C_{Na}^b, \quad (2)$$

где I_{Na} , I_{N^+} – интенсивность линии примеси и основы; $a' = a_{Na}/(a_{N^+} C_{N^+}^k)$ – величина, зависящая от условий возбуждения и физико-химического состояния вещества; C_{Na} – концентрация натрия.

На рис. 3 представлены в логарифмическом масштабе интенсивности линий аналитической пары и их отношение в зависимости от известной концентрации Na. Концентрация Na оценивается из соотношения масс каждого из атомов с массой мо-

лекулы $m_{Na} = 0,3934m_{NaCl}$ [16] и условий эксперимента.

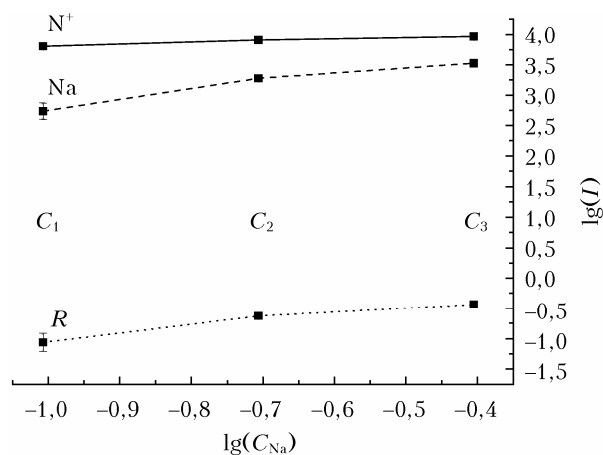


Рис. 3. Интенсивности линий аналитической пары и их отношения Na/N^+ ; C_1-C_3 – метки различных концентраций натрия

В методе аналитической пары для определения концентрации Na нужно знать концентрацию основы (N^+), оценить которую в нашем эксперименте не представляется возможным. Чтобы показать применимость этого метода, воспользуемся выражением (2), предполагая, что хотя бы одно значение концентрации примеси (Na) известно. Это значение будет использовано как опорное. Необходимо также значение b , которое может быть найдено по результатам эксперимента. Таким образом, метод аналитической пары реализуется посредством метода добавок.

Величина b непосредственно связана с концентрацией примеси и поэтому, согласно (1), представляет собой функцию концентрации примеси или просто интенсивности спектральной линии.

Для определения значения b , исходя из (1), примем, что b остается приблизительно постоянной на интервале изменения концентраций. Тогда отношение интенсивностей линий Na в виде I_i/I_{i+1} (где I_i, I_{i+1} – наблюдаемые значения интенсивности линии натрия при различных концентрациях, $i = 1, 2, 3$) пропорционально отношению концентраций с постоянной величиной b , т.е. $\lg(I/I_i) = b \lg(C_{i+1}/C_i)$. При этом $b = 1$ только для предельно малых концентраций, в остальных же случаях $b \neq 1$. В пользу последнего примем результаты [11]. Тогда на основе отношений $I_3/I_2, I_2/I_1, I_3/I_1$ найдем, что $b = 0,894$ для C_1 и $0,826$ для C_2, C_3 .

Поскольку из рис. 2 видно, что концентрация основы связана с концентрацией примеси, то уравнение аналитической пары запишем в виде

$$R = a' C_{\text{Na}}^{(b-d)}, \quad (3)$$

где d – угловой коэффициент, определяющий наклон кривой N^+ в зависимости от C_{Na} .

В соответствии с (3) график функции $R(C_{\text{Na}})$ при $d = 0$ имеет угловой коэффициент, равный b . Судя по экспериментальным данным, $d = 0,171$ для C_1 и C_2 и $0,191$ для C_3 . В данном случае величина d не характеризует самопоглощение N^+ , а связана с изменением содержания азота в зависимости от концентрации Na.

Исходя из (2) и (3), найдем концентрацию Na в точках $C_1 = C_2/4, C_{\text{H}} = C_2/2$ и $C_2 = C_3/2$, полагая, что C_3 известно. Точка C_{H} характеризует неизвестное значение концентрации, которое находится между C_1 и C_2 .

В табл. 1 и 2 приведены предполагаемая (П) и восстановленная (В) из результатов эксперимента концентрация Na, найденные методом добавок и методом аналитической пары. Поскольку молекула NaCl двухатомная и соотношение масс каждого из атомов с массой молекулы известно ($m_{\text{Na}} = 0,3934 m_{\text{NaCl}}$), то

Таблица 1

Концентрации Na и NaCl (г/л), восстановленные методом добавок

Точка	C_{Na}		C_{NaCl}	
	П	В	П	В
C_1	$0,05 \pm 0,005$	$0,049 \pm 0,009$	$0,125 \pm 0,005$	$0,1249 \pm 0,018$
C_{H}	$0,098 \pm 0,005$	$0,098 \pm 0,037$	$0,25 \pm 0,005$	$0,2499 \pm 0,074$
C_2	$0,1967 \pm 0,005$	$0,1967 \pm 0,008$	$0,5 \pm 0,005$	$0,49 \pm 0,016$

Таблица 2

Концентрации Na и NaCl (г/л), восстановленные методом аналитической пары

Точка	C_{Na}		C_{NaCl}	
	П	В	П	В
C_1	$0,05 \pm 0,005$	$0,049 \pm 0,0180$	$0,125 \pm 0,005$	$0,125 \pm 0,036$
C_{H}	$0,098 \pm 0,005$	$0,098 \pm 0,0100$	$0,25 \pm 0,005$	$0,25 \pm 0,020$
C_2	$0,1967 \pm 0,005$	$0,1967 \pm 0,0108$	$0,5 \pm 0,005$	$0,5 \pm 0,022$

из восстановленной концентрации Na можно восстановить концентрацию NaCl, которая также приведена в табл. 1 и 2.

Заключение

Задачей эксперимента было определение концентрации NaCl в аэрозоле водного раствора с использованием метода спектроскопии лазерно-индуцированного пробоя фемтосекундными импульсами (FS-LIBS).

Специфика эксперимента заключается в формировании плазмы и филаментации как в воздухе, так и в каплях раствора NaCl.

Регистрация излучения из зоны взаимодействия в широком спектральном диапазоне дала возможность применить при определении концентрации NaCl метод добавок и выбрать линию сравнения в методе аналитической пары Na/N^+ – линию атомарного иона азота N^+ на длине волны 500,515 нм. Линия выбрана из соображений наглядности, как обладающая наибольшей интенсивностью по сравнению с другими.

Оценки концентрации NaCl в области оптического пробоя и филаментации методом добавок и аналитической пары показали одинаковые результаты.

Возможность оценки концентрации химического соединения (NaCl) по излучению его составной части (Na) в водном аэрозоле методом FS-LIBS представляет интерес с точки зрения развития методов фемтосекундного лидарного зондирования.

Финансирование. Исследование выполнено в рамках государственного задания ИОА СО РАН и при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-32-90188).

Список литературы

1. Межерис Р. Лазерное дистанционное зондирование. М.: Мир, 1987. 550 с.
2. Зуев В.Е., Землянов А.А., Копытин Ю.Д. Нелинейная оптика атмосферы. Л.: Гидрометеоиздат, 1989. 256 с.
3. Копытин Ю.Д., Сорочкин Ю.М., Скрипкин А.М., Белов Н.П., Букатый В.И. Оптический разряд в аэрозолях. Новосибирск: Наука, 1990. 159 с.
4. Спектрохимический лидар: Пат. 864966. СССР. G 01 N 21/00. Годлевский А.П., Копытин Ю.Д., Носов В.В., Жуков А.Ф. Госпатент СССР. ун-т. № 2921579/25; Заявл. 30.04.80. Бюл. № 5.
5. Martin F., Mawassi R., Vidal F., Gallimberti I., Comtois D., Pépin H., Kieffer J.C., Mercure H.P. Spectroscopic study of ultrashort pulse laser-breakdown plasmas in air // Appl. Spectros. 2002. V. 56, N 11. P. 1444–1452.
6. Афонасенко А.В., Иглакова А.Н., Матвиенко Г.Г., Ошлаков В.К., Прокопьев В.Е. Лабораторные и лидарные измерения спектральных характеристик листьев березы в различные периоды вегетации // Оптика атмосф. и океана. 2012. Т. 25, № 3. С. 237–243.
7. Иглакова А.Н., Матвиенко Г.Г., Ошлаков В.К., Прокопьев В.Е., Тимофеев В.И. Молекулярный и микроэлементный дистанционный анализ листьев зеленых растений // Оптика атмосф. и океана. 2013. Т. 26, № 11. С. 969–973.

8. *Labutin T.A., Lednev V.N., Puyin A.A., Popov A.M.* Femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy // *J. Anal. At. Spectrom.* 2016. V. 31, N 1. P. 90–118.
9. *Алексимов Д.В., Бабушкин П.А., Гейнц Ю.Э., Землянов А.А., Кабанов А.М., Матвиенко Г.Г., Ошлаков В.К., Петров А.В., Рябцев В.М.* Исследования эмиссионного свечения твердого вещества и антропогенных аэрозолей в поле мощного фемтосекундного лазерного излучения при его самофокусировке в воздухе для целей дистанционного зондирования атмосферы // *Оптика атмосф. и океана.* 2020. Т. 33, № 9. С. 698–704; *Арексимов Д.В., Babushkin P.A., Geinz Yu.E., Zemlyanov A.A., Kabanov A.M., Matvienko G.G., Oshlakov V.K., Petrov A.V., Ryabtsev V.M.* Study of the emission glow of solids and anthropogenic aerosols in the field of high-power femtosecond laser radiation during self-focusing in air for remote sensing of the atmosphere // *Atmos. Ocean. Opt.* 2021. V. 34, N 1. P. 6–13.
10. *Бабушкин П.А., Матвиенко Г.Г., Ошлаков В.К., Суханов А.Я.* Экспериментальное определение размеров аэрозольных частиц с использованием излучения суперконтинуума и оценка диаграммы направленности излучения из области филаментации фемтосекундных импульсов // *Изв. вузов. Радиофиз.* 2022. (Принята в печать).
11. *Бабушкин П.А., Матвиенко Г.Г., Ошлаков В.К.* Определение элементного состава аэрозоля методом спектроскопии лазерно-индуцированного пробоя фемтосекундными импульсами // *Оптика атмосф. и океана.* 2021. Т. 34, № 10. С. 759–764; *Babushkin P.A., Matvienko G.G., Oshlakov V.K.* Determination of the elemental composition of aerosol by femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy // *Atmos. Ocean. Opt.* 2022. V. 35, N 1. P. 19–26.
12. *Райзер Ю.П.* Лазерная искра и распространение разрядов. М.: Наука, 1974. 308 с.
13. *Ахманов С.А., Вислоух В.А., Чиркин А.С.* Оптика фемтосекундных лазерных импульсов. М.: Наука, 1988. 312 с.
14. *NIST* [Electronic resource]. URL: <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database> (last access: 5.04.2022).
15. *Проконьев В.Е., Иванов Н.Г., Кривоносенко Д.А., Лосев В.Ф.* Исследование элементарных физических процессов в плазме областей филаментации и оптического пробоя при распространении ФС-лазерного импульса с длиной волны 950 нм в воздухе атмосферного давления // *Изв. вузов.* 2013. Т. 56, № 11. С. 60–65.
16. *Глинка Н.Л.* *Общая химия.* М.: Химия, 1967. 688 с.
17. *Акимов А.И., Лебедева В.В., Левшин Л.В.* Практикум по спектроскопии. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1976. 310 с.
18. *Бабушкин А.А., Бажулин П.А., Королев Ф.А.* Методы спектрального анализа. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1962. 489 с.

P.A. Babushkin, G.G. Matvienko, V.K. Oshlakov. **Quantitative spectral analysis by femtosecond pulse laser-induced breakdown spectroscopy.**

The results of analysis of aerosol of an aqueous solution of NaCl by femtosecond-pulse laser-induced breakdown spectroscopy (FS-LIBS) are considered. The results of estimating the impurity (Na) concentration by the analytical pair method using the additive method are presented. The radiation of the atomic nitrogen ion N^+ at a wavelength of 500.515 nm from atmospheric nitrogen molecules in the filamentation region was taken as the internal standard line. A possibility of estimating the concentration of the both desired substances, the radiation of which is recorded, and the compound containing it is shown. The results are of interest for the development of femtosecond lidar sensing methods.