

## НЕЛИНЕЙНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В АТМОСФЕРЕ И ОКЕАНЕ

УДК 543.423

# Зависимость интенсивности эмиссионных линий химических элементов от длительности лазерных импульсов в методе филаментно-индуцированной эмиссионной спектроскопии водного аэрозоля

А.Ю. Майор<sup>1,2</sup>, С.С. Голик<sup>1,2</sup>, Ю.С. Толстоногова<sup>1</sup>,  
А.А. Ильин<sup>1,2</sup>, О.А. Букин<sup>1,3\*</sup>

<sup>1</sup>Дальневосточный федеральный университет

690922, Приморский кр., о-в Русский, пос. Аякс, 10

<sup>2</sup>Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН

690041, г. Владивосток, ул. Радио, 5

<sup>3</sup>Морской государственный университет имени адм. Г.И. Невельского

690003, г. Владивосток, ул. Верхнепортовая, 50а

Поступила в редакцию 20.01.2022 г.;

после доработки 21.02.2021 г.;

принята к печати 1.04.2021 г.

Исследована зависимость интенсивности эмиссионных линий Ca (393,3; 396,8; 422,6 нм), Mg (383,6 нм), Na (589 нм) от длительности лазерного импульса в методе филаментно-индуцированной эмиссионной спектроскопии. Филамент возбуждался в аэрозоле морской воды с каплями размером 0,8–2 мкм лазерными импульсами длительностью 70, 230, 500, 900 фс при неизменной энергии импульса 3,0 мДж. Показано, что с увеличением длительности лазерного импульса интенсивности эмиссионных линий исследуемых элементов возрастали, за исключением линии Mg. Получены оптимальные значения длительности лазерного импульса для возбуждения линий Ca, Mg, Na в аэрозоле морской воды.

**Ключевые слова:** филаментно-индуцированная эмиссионная спектроскопия, длительность лазерного импульса, анализ аэрозолей, фемтосекундное излучение, Ca, Na, Mg; filament-induced breakdown spectroscopy, laser pulse duration, aerosol analysis, femtosecond radiation, Ca, Na, Mg.

## Введение

Лазеры с импульсами ультракороткой длительности активно используются для спектроскопического анализа вещества [1, 2], в частности в методе фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии (в англоязычной литературе – LIBS) [3, 4], а также в филаментно-индуцированной эмиссионной спектроскопии (FIBS) [5–7]. Эти методы имеют ряд особенностей, в том числе и уникальных [8]. Так, при распространении интенсивных фемтосекундных лазерных импульсов в оптически прозрачных средах наблюдается эффект филаментации. Он представляет собой нестационарный процесс, при котором керровская самофокусировка лазерного излучения, вызывающая значительное возрастание плотности мощности лазерного излучения и, как

следствие, увеличение вероятности многофотонной/туннельной ионизации среды, сменяется дефокусировкой излучения в наведенной лазерной плазме, что ограничивает дальнейший рост плотности мощности [9]. В результате формируется протяженная светящаяся нитевидная область – филамент (в чистой атмосфере длиной в десятки метров диаметром порядка 50 мкм) с высокой плотностью мощности порядка  $5 \cdot 10^{13}$  Вт/см<sup>2</sup> [10, 11]. Благодаря технике chirpирования лазерных импульсов имеется возможность генерации филаментов на расстоянии до нескольких километров от лазерного источника; эта возможность уникальна для задач лазерного зондирования элементного состава газовых и газовой-аэрозольных сред [10].

В связи со сказанным выше метод FIBS находит применение в задачах атмосферной оптики, в частности в зондировании атмосферы [12]. При филаментации поступающая от лазера энергия инициирует переходы электронов с основного уровня в атомах элементов на возбужденные уровни энергии. Возбужденные атомы, излучательно возвращаясь в основное энергетическое состояние, испускают

\* Александр Юрьевич Майор (mayor@iacp.dvo.ru); Сергей Сергеевич Голик (golik\_s@mail.ru); Юлия Сергеевна Толстоногова (mebius0112@yandex.ru); Алексей Анатольевич Ильин (ilyin@iacp.dvo.ru); Олег Алексеевич Букин (o\_bukin@mail.ru).

линейчатый спектр, характерный для каждого химического элемента. Этот процесс происходит одновременно для всех химических элементов в исследуемом образце, что позволяет одновременно детектировать несколько элементов [13].

Известно, что параметры возбуждающего лазерного импульса влияют на параметры лазерной плазмы. В частности, в методе фемтосекундной LIBS увеличение энергии лазерного импульса ведет к увеличению интенсивности эмиссионных линий [14]. Изменение длительности фемтосекундного импульса также значительно влияет на спектрально-временные характеристики LIBS [15]. Прямое сравнение фемто-, пико- и наносекундных лазерных импульсов в этом методе показало, что спектры, полученные с использованием фемтосекундных импульсов, имели лучшее отношение сигнал/шум (S/N), чем в случае пикосекундных лазерных импульсов [16].

На сегодня влияние параметров лазерного излучения на характеристики эмиссионных спектров в методе фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии водных аэрозолей и конденсированных сред лучше изучены по сравнению с методом FIBS [17–19]. Влияние длительности лазерного импульса на характер спектральных линий и механизмы взаимодействия сверхкоротких лазерных импульсов с веществом в FIBS остаются недостаточно изученными.

В настоящей работе исследована зависимость интенсивности эмиссионных линий элементов макросостава морской воды: Ca (393,3; 396,8; 422,6 нм), Mg (383,6 нм), Na (589 нм) при филаментации фемтосекундных импульсов с длительностью от 70 до 900 фс в водном аэрозоле в атмосфере.

### Экспериментальная установка

Работа выполнена на экспериментальной установке Института автоматики и процессов управления ДВО РАН, схема которой представлена на рис. 1.

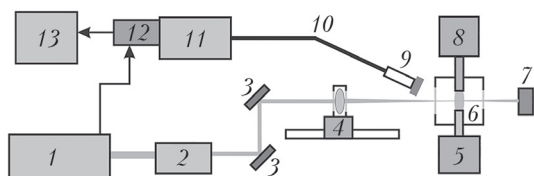


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Источником лазерных импульсов служил фемтосекундный лазерный комплекс 1 SpitfirePro 40F-5W (SPTF-40F-1k-5W, SpectraPhysics) с параметрами: частота повторений лазерных импульсов — до 1 кГц, длительность лазерного импульса — до 65 фс, энергия в импульсе — до 3,8 мДж. С помощью зеркального телескопа 2 (фокусные расстояния зеркал 500 и –750 мм) начальный диаметр лазерного луча (8 мм по уровню 1/e) был уменьшен в 1,5 раза, затем с помощью диэлектрических

зеркал 3 излучение направлялось на плоско-выпуклую линзу 4 с фокусным расстоянием 500 мм, установленную на рельс, который использовался для коррекции расстояния между точкой начала филаментации и фронтом аэрозоля (так как расстояние от линзы 4 до точки начала филаментации зависит от длительности импульса лазера). В этой экспериментальной установке возбуждение филамента происходит перед фронтом аэрозоля, генерируемого внутри камеры 6, что имитирует реальные условия дистанционного зондирования атмосферных аэрозолей методом FIBS. Прошедшее камеру излучение лазера блокировалось поглотителем 7.

Источником аэрозоля (капли размером 0,8–2 мкм) служил компрессорный небулайзер Flaem-NuovaBoreal F400 5. Вытяжка 8 с небулайзером 5 создавали равномерный поток аэрозоля концентрацией  $\approx 20$  мкг/л. В качестве приемной системы использовался спектрограф Acton SP2300 (11) с ICCD-камерой 12 PI-MAX3 (Prinston Instrument, США), минимальное время экспозиции — 3 нс. Излучение плазмы филамента собиралось кварцевым коллиматором 9 (74-UV, Ocean Optics) с фильтром BG-39, установленным под углом  $6^\circ$  к оптической оси (для обеспечения лидарной схемы приемной системы) на расстоянии 7 см от филамента, и направлялось на входную щель спектрометра по мультимодовому световоду 10. Параметры установки контролировались с помощью персонального компьютера 13. Длительность импульсов при измерении контролировалась с помощью автокоррелятора (PSCOUTPL-SP-LF, Spectra-Physics); спектр импульса (полуширина, центральная длина волны) — спектрометром USB2000 (OceanOptics), средняя мощность — измерителем мощности (SOLO2, Gentec) (на схеме не показаны).

Для получения аэрозоля использовалась морская вода, взятая с глубины 40 м на границе шельфовой зоны в заливе Петра Великого. Для всех измерений энергия импульсов лазера устанавливалась 3 мДж, а точка начала филаментации позиционировалась перед фронтом аэрозоля с помощью перемещения линзы 4 по рельсу. Длительность лазерных импульсов регулировалась компрессором усилителя фемтосекундного комплекса 1.

### Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлены полученные зависимости интенсивностей линий Na I (589 нм), Mg I (383,6 нм), Ca I (422,6 нм), интенсивности сплошного спектра дистиллированной воды и рассчитанного по ним отношения S/N от времени задержки регистрации спектров относительно возбуждающего лазерного импульса в водном аэрозоле методом FIBS. Отношение S/N определялось отношением интенсивности эмиссионной линии исследуемого элемента в морском аэрозоле к стандартному отклонению интенсивности фонового спектра в аэрозоле из дистиллированной воды на той же длине волны [3, 20].

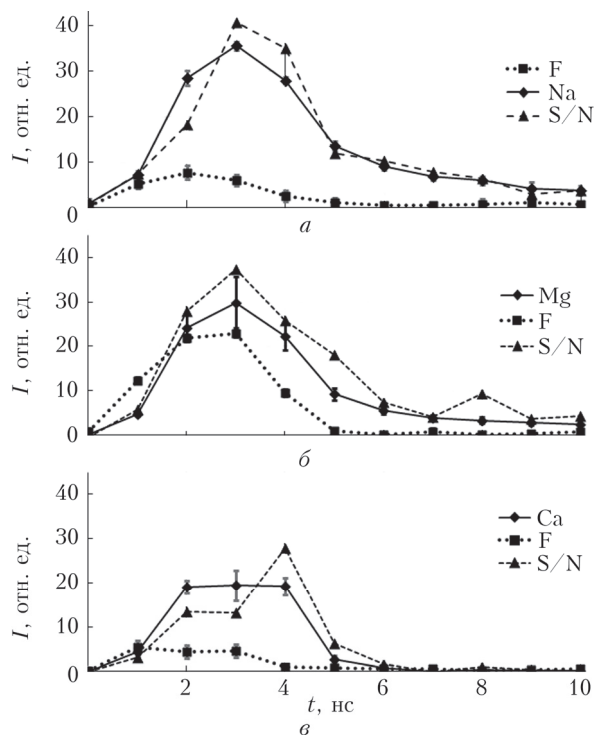


Рис. 2. Временная динамика интенсивностей линий: *a* – Na I 589 нм; *б* – Mg I 383,6 нм; *в* – Ca I 422,7 нм, в морском аэрозоле: F – интенсивность сплошного спектра при филаментации в аэрозоле из дистиллированной воды

Измерения проводились при длительности лазерных импульсов 70 фс, частоте повторения импульсов 1 кГц и экспозиции приемной системы для одиночного импульса 3 нс при накоплении сигнала по 20000 лазерных импульсов. Временная динамика интенсивностей эмиссионных линий для Mg, Na и отношения S/N имеет схожую зависимость с максимумом при задержке регистрации сигнала относительно лазерного импульса 2 нс (лазерному импульсу соответствует  $t = 1$  нс)) и спадом до  $\sim 20$  нс. Во временной динамике интенсивности эмиссионной линии Ca I (422,6 нм) наблюдается

более быстрый спад ( $\sim 5$  нс), максимум S/N замечен при задержке регистрации сигнала относительно лазерного импульса, равной 3 нс. Таким образом, из рис. 2 следует, что для условий эксперимента оптимальными являются следующие параметры метода FIBS: задержка и время экспозиции для Mg I (383,6 нм) – 2 и 5 нс, Na I (589 нм) – 2 и 4 нс, Ca I (422,6 нм) – 3 и 3 нс соответственно. Несмотря на существование оптимальных параметров регистрации сигнала для каждого химического элемента, при проведении одновременного многоэлементного анализа в FIBS необходимо выбирать общие значения задержки регистрации и времени экспозиции для всех исследуемых элементов. Мы выбрали задержку регистрации 2 нс и время экспозиции 5 нс.

Далее рассмотрим зависимость интенсивности линий Ca II (393,6; 398,8 нм), Mg I (383,6 нм), Na I (589 нм) от длительности лазерного импульса. Исходя из полученной временной динамики было установлено время экспозиции приемной системы для одиночного импульса, равное 5 нс, задержка регистрации сигнала относительно лазерного импульса – 2 нс, сигнал накапливался по 100000 импульсов. На рис. 3 приведены эмиссионные спектры FIBS в области линий Mg (282,6 нм), Ca II (393,3; 396,86 нм), возбуждаемые лазерными импульсами длительностью 70, 230, 500, 900 фс в водном аэрозоле.

Как видно из рис. 3, при минимальной длительности импульса лазера 70 фс интенсивность линии Mg I значительно превосходит интенсивность линий Ca II. При увеличении длительности лазерного импульса наблюдается снижение интенсивности эмиссионной линии Mg I и возрастание интенсивности эмиссионных линий Ca II. При длительности лазерного импульса 900 фс интенсивность эмиссионной линии кальция Ca II (393,3 нм) превышает интенсивность эмиссионной линии Mg. Кроме того, с увеличением длительности импульса наблюдается рост интенсивности сплошного спектра филамента во всем спектральном диапазоне,

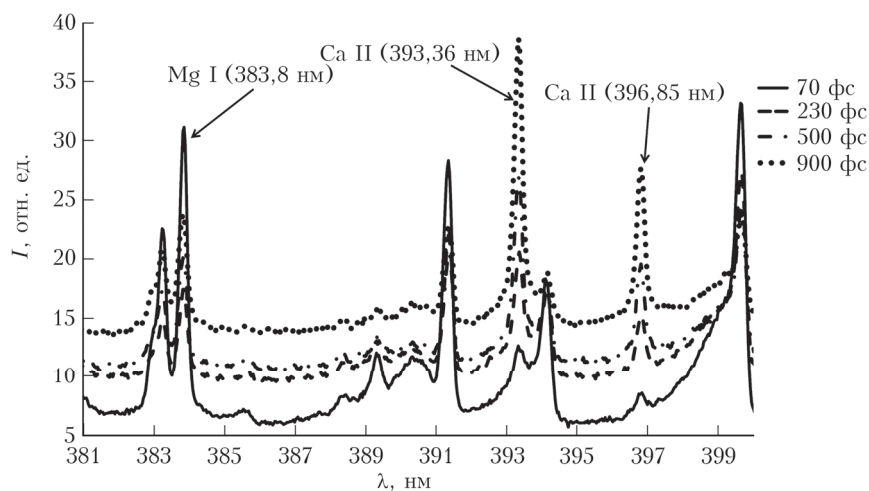


Рис. 3. Эмиссионные спектры при филаментации в аэрозоле, полученном из морской воды, при различных значениях длительности лазерного импульса

что может быть следствием повышения температуры плазмы и плотности электронов и ионов.

На рис. 4 показаны зависимости нормированной интенсивности линий исследуемых элементов при филаментации в аэрозоле из морской воды от длительности лазерных импульсов в методе FIBS.

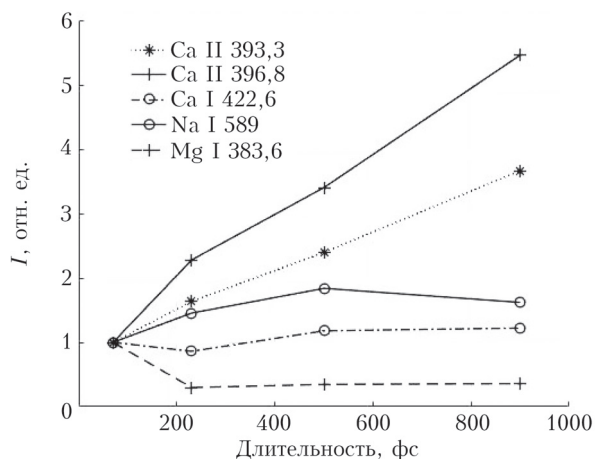


Рис. 4. Зависимость нормированной интенсивности эмиссионных линий от длительности возбуждающего лазерного импульса в FIBS

Из рис. 4 видно, что при изменении длительности лазерного импульса от 70 до 900 фс интенсивность эмиссионных ионных линий кальция Ca II (393,3 нм) возросла в 5,5 раз, Ca II (396,8 нм) — в 3,6 раза; интенсивность атомных эмиссионных линий кальция Ca I (422,6 нм) возросла на 20%; натрия Na I (589 нм) — в 1,8 раза в максимуме при длительности 500 фс; а магния Mg I (383,6 нм) — упала в 3 раза уже при увеличении длительности импульса до 230 фс.

### Заключение

Экспериментальные исследования показали, что наблюдается значительное изменение интенсивности эмиссионного линейчатого и сплошного спектров плазмы филаментов, генерируемых в водном аэрозоле, полученном из морской воды, при различных значениях длительности фемтосекундных лазерных импульсов. Поэтому при определении элементного состава водных аэрозолей химических элементов методом FIBS для обеспечения максимальной чувствительности метода необходимо использовать оптимальную длительность возбуждающего лазерного импульса для каждого исследуемого элемента. В условиях проведенного нами эксперимента оптимальные длительности импульса лазера для возбуждения линий Mg I (383,6 нм) — 70 фс, Ca II (393,3; 396,8 нм) и Ca I (422,6 нм) — 900 фс, Na I (589 нм) — 500 фс.

**Финансирование.** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 19-32-90254 в части определения оптимальных параметров реги-

страции сигнала) и в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ FZNS-2020-0003 (№ 0657-2020-0003 — исследование динамики интенсивности эмиссионных линий в зависимости от длительности лазерных импульсов).

### Список литературы

1. Aragyn C., Aguilera J.A. Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: A review of experiments and methods // Spectrochim. Acta Part B: At. Spectrosc. 2008. V. 63, N 9. P. 893–916.
2. Кульчин Ю.Н., Вознесенский С.С., Гамаюнов Е.Л., Голык С.С., Ильин А.А., Каменев О.Т., Никитин А.И., Павлов А.Н., Попик А.Ю., Ромашко Р.В., Субботин Е.П. Фотонные методы и технологии мониторинга океана и атмосферы // Квант. электрон. 2020. Т. 50, № 5. С. 475–488.
3. Laser-induced breakdown spectroscopy // Singh J.P., Thakur S.N. (eds.). New York: Elsevier, 2020. 620 p.
4. Cremers D.A., Radziemski L.J. Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. Chichester: John Wiley & Sons, 2013. 432 p.
5. Rohwetter Ph., Stelmazczyk K., Wöste L., Ackermann R., Méjean G., Salmon E., Kasparian J., Yu J., Wolf J.-P. Filament-induced remote surface ablation for long range laser-induced breakdown spectroscopy operation // Spectrochim. Acta Part B: At. Spectrosc. 2005. V. 60, N 7–8. P. 1025–1033.
6. Xu H.L., Simard P.T., Kamali Y., Daigle J.-F., Marceau C., Bernhardt J., Dubois J., Châteauneuf M., Théberge F., Roy G., Chin S.L. Filament-induced breakdown remote spectroscopy in a polar environment // Laser Phys. 2012. V. 22, N 12. P. 1767–1770.
7. Finney L.A., Lin J., Skrodzki P.J., Burger M., Nees J., Krushelnick K., Jovanovic I. Filament-induced breakdown spectroscopy signal enhancement using optical wavefront control // Opt. Commun. 2021. V. 490. P. 126902.
8. Labutin T.A., Lednev V.N., Pilyin A.A., Popov A.M. Femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy // J. Anal. At. Spectrom. 2016. V. 31, N 1. P. 90–118.
9. Кандидов В.П., Шленов С.А., Косарева О.Г. Филаментация мощного фемтосекундного лазерного излучения // Квант. электрон. 2009. Т. 39, № 3. С. 205–228.
10. Кандидов В.П., Шленов С.А., Силаева Е.П., Дергацев А.А. Филаментация мощного фемтосекундного лазерного излучения в воздухе и ее приложения в атмосферной оптике // Оптика атмосф. и океана. 2010. Т. 23, № 10. С. 873–884.
11. Chin S.L., Hosseini S.A., Liu W., Luo Q., Théberge F., Aközбек N., Becker A., Kandidov V.P., Kosareva O.G., Schroeder H. The propagation of powerful femtosecond laser pulses in optical media: Physics, applications, and new challenges // Can. J. Phys. 2005. V. 83, N 9. P. 863–905.
12. Анексимов Д.В., Бабушкин П.А., Гейнц Ю.Э., Землянов А.А., Кабанов А.М., Матвиенко Г.Г., Ошляков 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; Apeksimov D.V., Babushkin P.A., Geinz Yu.E., Zemlyanov A.A., Kabanov A.M., Matvienko G.G., Oshlyakov 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.
13. *Burger M., Polynkin P., Jovanovic I.* Filament-induced breakdown spectroscopy with structured beams // *Opt. Express*. 2020. V. 28, iss. 24. P. 36812–36821.
  14. *Gill R.K., Knorr F., Smith Z.J., Kahraman M., Madsen D., Larsen D.S., Wachsmann-Hogiu S.* Characterization of femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy (fsLIBS) and applications for biological samples // *Appl. Spectrosc.* 2015. V. 68, N 9. P. 949–954.
  15. *Букин О.А., Голик С.С., Ильин А.А., Кульчин Ю.Н., Соколова Е.Б., Бауло Е.Н.* Лазерная искровая спектроскопия жидких сред с возбуждением импульсами фемтосекундной длительности // *Оптика атмосф. и океана*. 2009. Т. 22, № 3. С. 296–300; *Bukin O.A., Golik S.S., Il'in A.A., Kul'chin Yu.N., Sokolova E.B., Baulo E.N.* Laser-induced breakdown spectroscopy in liquid medium // *Atmos. Ocean. Opt.* 2009. V. 22, N 2. P. 209–213.
  16. *Rohwetter Ph., Yu J., Méjean G., Stelmaszczyk K., Salmon E., Kasparian J., Wolf J.-P., Wöste L.* Remote LIBS with ultrashort pulses: Characteristics in picosecond and femtosecond regimes // *J. Anal. At. Spectrom.* 2004. V. 19, N 4. P. 437–444.
  17. *Noack J., Hammer D.X., Noojin G.D., Rockwell B.A., Vogel A.* Influence of pulse duration on mechanical effects after laser-induced breakdown in water // *J. Appl. Phys.* 1998. V. 83, N 12. P. 7488–7495.
  18. *Vogel A., Noack J., Nahen K., Theisen D., Busch S., Parlitz U., Hammer D.X., Noojin G.D., Rockwell B.A., Birngruber R.* Energy balance of optical breakdown in water at nanosecond to femtosecond time scales // *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* 1999. V. 68, N 2. P. 271–280.
  19. *Голик С.С., Майор А.Ю., Лисица В.В., Толстоногова Ю.С., Ильин А.А., Боровский А.В., Букин О.А.* Пределы обнаружения химических элементов в водном аэрозоле в филаментно-индуцированной эмиссионной спектроскопии // *Журн. прикл. спектроскоп.* 2021. Т. 88, № 2. С. 275–281.

***A.Yu. Mayor, S.S. Golik, Yu.S. Tolstonogova, A.A. Il'in, O.A. Bukin. Dependence of the intensity of emission lines of chemical elements on the duration of laser pulses in the method of filament-induced breakdown spectroscopy of aqueous aerosol.***

The dependence of the intensity of emission lines Ca (393.3, 396.8, 422.6 nm), Mg (383.6 nm), and Na (589 nm) on the laser pulse duration in the method of filament-induced breakdown spectroscopy is investigated. The filament was excited in seawater aerosols droplets of 0.8–2 μm in size by laser pulses of 70, 230, 500, and 900 fs in duration at a constant pulse energy of 3.0 mJ. It is shown that with an increase in the laser pulse duration, the intensity of the emission lines of the studied elements increased, with the exception of the magnesium line. Optimal values of the laser pulse duration for the excitation of Ca, Mg, and Na lines in a seawater aerosol are derived.