

Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт автоматики и процессов управления  
Дальневосточного отделения Российской академии наук

На правах рукописи

Лисица Владимир Владимирович

**СПЕКТРАЛЬНО-ВРЕМЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОРОТКИХ И УЛЬТРАКОРОТКИХ  
ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ С ВОЗДУШНО-КАПЕЛЬНЫМИ  
СРЕДАМИ ДЛЯ ЗАДАЧ КАЧЕСТВЕННОГО И КОЛИЧЕСТВЕННОГО  
АНАЛИЗА АТМОСФЕРНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ**

1.3.19 – лазерная физика

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

к.ф.-м.н.

Голик Сергей Сергеевич

Владивосток - 2024

## Оглавление

<b>Введение</b> .....	4
<b>ГЛАВА 1 Методы дистанционного исследования вещества лазерными импульсами короткой и ультракороткой длительности</b> .....	23
1.1. Эффекты, возникающие при распространении лазерного излучения в веществе.....	23
1.1.1. Филаментация лазерного излучения в атмосфере.....	23
1.1.2. Взаимодействие лазерных импульсов фемтосекундной длительности жидко-капельным аэрозолем в атмосфере.....	28
1.2. Методы дистанционного исследования вещества фемтосекундными лазерными импульсами.....	34
1.2.1. Лидарное зондирование атмосферы фемтосекундными лазерными импульсами.....	34
1.2.2. Метод филаментно-индуцированной лазерной искровой спектроскопии.....	37
1.2.3. Метод дистанционной фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии.....	45
<b>ГЛАВА 2 Экспериментальное оборудование для дистанционного исследования строения вещества фемтосекундными лазерными импульсами</b> .....	51
2.1. Техническое обеспечение лидара белого света.....	54
2.2. Техническое обеспечение лидара упругого рассеяния.....	57
2.3. Техническое обеспечение лидара комбинационного рассеяния.....	59
2.4. Техническое обеспечение наносекундного лидарного комплекса.....	60
2.5. Техническое обеспечение метода LIBS фемтосекундными лазерными импульсами.....	63

<b>ГЛАВА 3. Лидарное зондирование атмосферы гигаваттными лазерными импульсами фемтосекундной длительности.....</b>	<b>68</b>
3.1. Результаты измерений, проведенных на лидаре белого света.....	69
3.2. Результаты измерений, проведенных на лидаре упругого рассеяния.....	75
3.3. Результаты измерений, проведенных на лидаре комбинационного рассеяния.....	78
<b>ГЛАВА 4. Лазерная искровая спектроскопия фемтосекундными лазерным импульсами.....</b>	<b>84</b>
4.1. Определение задержки регистрации сигнала.....	84
4.2. Филаментно-индуцированная спектроскопия водных аэрозолей.....	90
<b>Заключение.....</b>	<b>110</b>
<b>Список литературы.....</b>	<b>111</b>

## ВВЕДЕНИЕ

Всеобщее внимание к процессам распространения интенсивных фемтосекундных лазерных импульсов в атмосфере было привлечено в середине 90-х годов после получения протяженных тонких «нитей» с высокой концентрацией энергии – филаментов [1]. В настоящее время для получения филаментов при распространении в воздухе фемтосекундных лазерных импульсов в качестве источника излучения обычно используется тераваттный титан-сапфировый лазер с частотой повторения импульсов от 10 Гц [2].

Явление филаментации фемтосекундного лазерного излучения ближнего ИК диапазона в оптически прозрачных средах привлекает внимание в первую очередь возможностью генерации конической эмиссии и суперконтинуума (белого света - когерентного широкополосного излучения) [1, 3]. Генерация суперконтинуума и конической эмиссии сверхкоротким лазерным излучением является результатом сильного нелинейно-оптического взаимодействия интенсивного электрического поля с материальной средой, которое достигается в условиях высокой локализации светового поля в пространстве и времени. В прозрачной среде локализация светового поля достигается в результате нелинейно-оптических эффектов самофокусировки пучка и компрессии импульса, а также геометрической фокусировки излучения. Значительная длина филамента, высокая концентрация энергии, стабильность параметров на всем его протяжении и время взаимодействия излучения со средой (несколько десятков фемтосекунд) создают уникальные условия для нелинейно-оптического преобразования, которое можно назвать нелинейной оптикой филамента [4]. К нелинейной оптике филамента относится генерация суперконтинуума при распространении фемтосекундного импульса в прозрачных средах. Эффективность преобразования лазерного излучения в импульс белого света при филаментации ниже, чем при использовании оптических волокон или фотонных кристаллов, однако, филаментация не требует специальных устройств и позволяет формировать источник белого света в заданной области

прозрачной среды. Применяются новые подходы для теоретического моделирования процесса самофокусировки, суть которых заключается в объединении принципов дифракционной и геометрической оптики для предсказания процессов генерации суперконтинуума и конической эмиссии [5].

Эффекты филаментации и генерации суперконтинуума в настоящее время являются перспективными для использования в лидарном зондировании атмосферы [4, 6]. Лидары представляют собой мощный инструмент для измерения оптических параметров атмосферных аэрозолей и облачности, таких как коэффициент экстинкции, формы частиц и функции распределения частиц по размерам [7]. Аэрозоль, являясь объектом исследования дистанционных методов лидарного зондирования, представляет из себя изменчивый компонент атмосферы, на что оказывает влияние множество факторов, таких как факторы интенсивной генерации аэрозольных частиц, небольшое время жизни аэрозоля в тропосфере, большое количество различных типов аэрозолей (минеральный, морской, промышленный, сажевый и т. д.). Дальневосточный регион является частью переходной зоны «материк-океан», в которой в значительной степени представлены все перечисленные факторы. Атмосфера данного региона подвержена воздействию пылевого аэрозоля из Монголии [8], морского аэрозоля из акватории Японского моря, а так же промышленного аэрозоля из северо-восточных провинций Китая [9].

Существующие методы лазерной искровой эмиссионной спектроскопии позволяют изучать химический состав смеси любых элементов, эта методика заключается в фокусировке лазерного излучения на некоторой мишени для создания высокой плотности мощности, достаточной чтобы испарить и атомизировать вещество мишени. Для случая дистанционного зондирования на больших расстояниях пятно фокусировки лазерного излучения увеличивается. Поскольку диапазон фокусировки ограничен рэлеевской длиной, плазму можно создать на коротких расстояниях, которые содержат лишь малую часть

микрочастиц в воздухе. В связи с этим, использование традиционной лидарной техники в полном объеме невозможно, и до сих пор для обычного наносекундного лидара не удалось разработать методики получения информации об элементном составе атмосферных аэрозолей и облаков. Однако дистанционное определение химического состава атмосферных аэрозолей и облаков является неотъемлемой частью решения таких задач, как изучения кислотных дождей и взаимодействия атмосферных аэрозолей с облаками, с целью построения глобальных климатических моделей [10]. Распространение фемтосекундного лазерного излучения с высокой плотностью мощности в атмосфере создает пучок филаментов, который существует благодаря равновесию между эффектами керровской самофокусировки и плазменной дефокусировки [10-13]. Филаменты могут создаваться на большом (до 2 км и более) [14] удалении от источника лазерного излучения, при этом одиночный филамент может распространяться на несколько десятков метров и обладать высокой плотностью мощности до  $10^{13}$  Вт/см<sup>2</sup> [13]. Этой плотности мощности достаточно для образования пробоя и генерации плазмы на поверхности удаленной мишени, что делает филаменты важным инструментом дистанционной лазерной искровой эмиссионной (филаментной) спектроскопии, подробное описание которой дано в работе [15].

Исследования лазерного пробоя на поверхности твёрдых тел, в жидкости и газах осуществляются уже в течение длительного времени и проведены довольно подробно. Наиболее полную информацию относительно этих исследований и разработках возможных приложений этого механизма для спектрального анализа можно найти в работах [16, 124]. На основе этих исследований, разработаны многочисленные аппаратные средства для измерения концентрации химических элементов, содержащихся в твёрдых телах, жидкостях или газах, эта техника широко используется в промышленности [17]. Однако, атмосферный аэрозоль, особенно в жидко-капельной форме, остаётся очень «неудобным» объектом для метода лазерной искровой спектроскопии (LIBS). Поэтому разработка метода применительно к жидко – капельному состоянию продолжается. Результаты

демонстрации возможностей метода дистанционной филаментно-индуцированной спектроскопии (R-FIBS) для элементного анализа атмосферных аэрозолей представлены в литературе довольно хорошо, однако, количественные измерения концентрации элементов в жидко – капельном аэрозоле приведены лишь в нескольких работах [85, 107, 127].

Несмотря на то, что методы LIBS и R-FIBS являются, пожалуй, единственными методами, которые позволяют проводить лидарные «многоэлементные» измерения состава аэрозолей, в литературе очень слабо представлены исследования, по результатам которых можно сравнить возможности этих методов при измерении концентрации элементов, содержащихся в водном аэрозоле. Сложности метода R-FIBS, связаны в основном с трудностями использования фемтосекундных лазеров большой мощности в природных условиях. Использование метода LIBS в природных условиях, для мониторинга элементного состава жидко-капельных сред, так же сталкивается с определёнными сложностями, связанными со сложностью фокусировки лазерного излучения на большие расстояния.

Дистанционное детектирование микрочастиц в воздухе является важным аспектом мониторинга распределения токсичных элементов. Использование филаментов для изучения микрочастиц в атмосфере предпочтительнее благодаря тому, что пучок филаментов ионизует большое количество микрочастиц в воздухе и позволяет использовать лидарную технику измерений. Сравнительно недавно были разработаны высокомошные фемтосекундные Ti-сапфировые лазеры и был опубликован ряд работ по применению таких источников когерентного излучения в лидарах [12, 18 - 24]. Благодаря высокой плотности мощности фемтосекундного лазерного излучения, попадающего на аэрозоль, происходит многофотонное поглощение, что делает возможными использование данного эффекта для дистанционной идентификации различных химических элементов методом лазерной индуцированной флуоресценции [21]. Впервые использование

фемтосекундных лазеров для диагностики атмосферы было предложено в работе [23], позднее в [19] показали пригодность использования белого света, созданного тераватным излучением, для дистанционной атмосферной спектроскопии. Помимо важности этих исследований для разработки фемтосекундного лидара, они еще и являются частью актуальных фундаментальных исследований в нелинейной оптике [24]. Все существующие и используемые в настоящий момент лидарные системы основаны на титан-сапфировом лазере с чирпированным усилением мощности, который излучает фемтосекундные лазерные импульсы в диапазоне длин волн с центром на 800 нм и полушириной порядка 20 нм. Основное внимание уделяется созданию плазменных филаментов, вызванных эффектами самонаведения или самоканалирования [11] и спектральному уширению лазерного импульса (генерацией суперконтинуума). Для того чтобы иметь возможность проведения фемтосекундных лидарных измерений в любой желаемой точке, группой ученых была создана первая мобильная тераватная лазерная система — «Терамобиль» [25]. При высоких плотностях мощности лазерного излучения оптический эффект Керра вызывает самофокусировку луча, в воздухе критическая мощность для самофокусировки равна  $P_{cr} \approx 3.2$  ГВт (в ближнем ИК диапазоне) [1]. Если мощность превосходит этот порог, самофокусировка ведет к дальнейшему увеличению интенсивности и тем самым, к ряду нелинейных эффектов, таких как фазовая самомодуляция и четырехволновое взаимодействие. Эти эффекты наряду с дисперсией групповой скорости сильно модифицируют спектральные характеристики и временную форму импульса. Кроме того, когда плотность мощности достигает  $10^{13}$ - $10^{14}$  Вт/см<sup>2</sup> наблюдается эффект многофотонной ионизации. Образование слабо ионизированной плазмы приводит к обратной зависимости показателя преломления от интенсивности, вызывая расфокусировку луча. Этот процесс защищает луч от перехода в плазменную вспышку, как происходит при фокусировке луча короткофокусной линзой. Вместо этого равновесие между керровской фокусировкой и плазменной дефокусировкой создает тонкие интенсивные филаменты. Распространение самонаводящихся филаментов с фиксированным диаметром наблюдалось в атмосфере на расстояния

от десятков, до сотен метров за лазером [25]. Обычно распространение тераватного импульса приводит к множественной филаментации, при этом неоднородности в луче выступают в качестве начальных точек образования филаментов.

Ключевым вопросом дистанционного фемтосекундного лазерного зондирования является управление филаментацией. Один из способов управления началом филаментации за пределами нескольких метров — это использование дисперсии групповой скорости в воздухе. Для этого настраиваются параметры сжатия чирпированного усилителя мощности таким образом, чтобы дать импульсу линейный отрицательный чирп. Импульс становится длиннее, однако, обладая отрицательным чирпом, он восстанавливается при распространении в среде. Нелинейные оптические эффекты необходимо учитывать на протяжении всей трассы зондирования для любой длительности импульса до тех пор, пока мощность импульса выше порога самофокусировки. Это согласуется с тем, что даже слегка положительно чирпированный импульс подвержен самоканалированию. Характер распространения лазерного излучения в постфиламентационном режиме определяет возможности его использования для дистанционного анализа атмосферных аэрозолей.

Спектральный состав белого света (суперконтинуума) был измерен Каспарианом [26], делая акцент на инфракрасную часть спектра, где большинство атмосферных газов имеют свои характеристические линии поглощения. Оказалось, что можно обнаружить излучение до длин волн более 4 мкм. Установлена зависимость формы спектра от длительности импульса и настройки чирпа. Однако до сих пор не установлена связь между вариациями белого света, параметрами лазера и параметрами среды, кроме использования суперконтинуума, образующегося на первой десятке метров за лидаром, измеренного в работе [27], где показано, что филамент существенно улучшает нелинейный лидар. Из-за локальных градиентов показателя преломления диаграмма направленности излучения суперконтинуума вытягивается назад, в отличие от обычного упругого

рассеяния, вследствие чего, больше белого света рассеивается в направлении к лидару.

Несмотря на то, что формирование сигналов обратного рассеяния в режиме филаментации не удовлетворяет классическому уравнению лазерной локации [28, 29], возникающие нелинейные эффекты открывают новые возможности для исследования состава атмосферы, включая определение биологических и опасных загрязняющих веществ. Высокая пиковая мощность лазерного излучения приводит к высокой степени локализации эмиссии лазерной индуцированной флуоресценции в направлении обратного рассеяния, что значительно увеличивает эффективность флуоресцентного лидара.

Впервые дистанционное зондирование и идентификация биологических веществ (легированных рибофлавином микрокапель) фемтосекундным лидаром было проведено в [22], при этом использовались короткие лазерные импульсы с «Терамобиля» [21, 30] для возбуждения в реальных условиях двухфотонной флуоресценции [31] в частичках аэрозолей. Использование ультракороткой многофотонной ионизации было обусловлено лучшим пропусканием атмосферы на больших длинах волн и возможностью одновременного измерения размеров по схеме Pump-and-probe [32, 33] и из-за когерентного возбуждения импульсом определенной формы с целью улучшения избирательности детектирования.

Теоретические исследования возможностей лидарного зондирования с использованием фемтосекундных импульсов дают результаты замкнутого численного эксперимента по лазерному зондированию атмосферы [34]. Показаны перспективы использования гибридной технологии широкополосных лидаров (LIDAR-DOAS - дифференциальная оптическая атмосферная спектроскопия) для контроля концентрации водяного пара и малых газовых примесей в тропосферном слое, используя в качестве распределенного трассового отражателя атмосферный аэрозоль. Приведенные количественные оценки подтверждают возможность

дистанционного контроля и локализации опасных антропогенных выбросов токсичных газов с пространственным разрешением не хуже 1 км до высоты тропопаузы [34].

Перспективы развития методов дистанционного контроля газового состава атмосферы связаны с развитием фемтосекундных широкополосных лазерных систем [35], при этом для восстановления используется метод спектроскопии дифференциального поглощения широкополосного излучения. Первые эксперименты [19, 23] показали, что новый когерентный источник широкополосного излучения открывает новые возможности для исследования атмосферы. Фемтосекундный лидар «Терамобиль» позволил получить пространственно-разрешенные дифференциальные спектры пропускания для наиболее характерных полос  $\text{H}_2\text{O}$  (725 и 830 нм) и  $\text{O}_2$  (687 и 761 нм) (LIDAR-DOAS методика). Используемый в работе скоростной многоканальный анализатор (Scientific Instrument) позволил получать спектры в интервале высот от 0.15 до 1.0 км с различным пространственным разрешением. В дальнейшем [21] потолок зондирования был поднят до 4.5 км, а использование ICCD матриц расширило диапазон длин волн регистрации спектров обратного рассеяния от 680 до 920 нм. В работах [36, 37] подробно описывается используемая в расчётах методика. В работе [38] приводятся результаты численного эксперимента по восстановлению вертикального профиля концентрации паров воды и  $\text{NO}_2$  с использованием LIDAR-DOAS методики и используя атмосферный аэрозоль в качестве трассового отражателя. При решении обратной задачи был использован алгоритм генетического поиска. В первом случае был выбран спектральный диапазон 715–735 нм. Для  $\text{NO}_2$ , согласно [37, 39] наиболее информативным является спектральный интервал 400-450 нм. Входными данными к моделированию были параметры лидара «Терамобиль». Авторами [38] показано, что в условиях средней замутненности атмосферы сигналы остаются информативными вплоть до 7-8 км.

Использование тераваттного излучения для лидарного зондирования атмосферы является мощным инструментом для анализа воздушно-капельных аэрозолей. Однако сложность эксплуатации источников мощного лазерного излучения не дает возможности использования их для проведения натурных измерений в мобильных экспериментальных установках для исследования атмосферы. Более простыми в эксплуатации и менее требовательными к внешним условиям являются источники коротких и ультракоротких гигаваттных лазерных импульсов. Использование подобного рода лазеров в качестве источников излучения для качественного и количественного анализа атмосферных жидко-капельных аэрозолей является перспективным направлением для развития методов лидарного зондирования атмосферы.

**Целью** настоящей работы является исследование спектральных и пространственно-временных характеристик взаимодействия ультракоротких и коротких гигаваттных лазерных импульсов с воздушно-капельными средами для задач разработки методов дистанционного качественного и количественного анализа атмосферных аэрозолей.

**В связи с этим в данной работе были поставлены следующие задачи:**

1. Определение временных характеристик сигнала упругого рассеяния с помощью лидара упругого рассеяния с использованием гигаваттных лазерных импульсов фемтосекундной длительности в переходной зоне «материк-океан».
2. Исследование возможности использования лидара комбинационного рассеяния с использованием гигаваттных лазерных импульсов фемтосекундной длительности для определения газового состава атмосферы в переходной зоне «материк-океан».
3. Исследование эффективности восстановления газового состава атмосферы в переходной зоне «материк-океан» с использованием методики

многочастотного лидарного зондирования ультракороткими гигаваттными лазерными импульсами.

4. Экспериментальные исследования вертикальных профилей ослабленного отношения рассеяния, полученных с использованием лазерных импульсов фемто- и наносекундной длительности для определения особенностей распространения «постфиламентационного» фемтосекундного лазерного излучения в атмосфере.
5. Определение возможностей метода филаментно-индуцированной лазерной спектроскопии и лазерной искровой спектроскопии для дистанционного определения качественного и количественного состава жидко-капельных аэрозолей. Получение пределов обнаружения Al, Ba, Ca, Mg, Na и Mn в атмосферном аэрозоле методом филаментно-индуцированной лазерной спектроскопии с использованием гигаваттных лазерных импульсов.

**Актуальность данной работы.** Существование факторов риска, сопряженных с изменением климата, интенсивным развитием промышленности и антропогенным влиянием на состояние атмосферы ставит вопрос о развитии методик экспресс-контроля газовых компонент атмосферы, оказывающих существенное влияние на радиационный баланс атмосферы. Лидарные методы с использованием гигаваттных лазерных импульсов являются одним из перспективных подходов для качественного и количественного анализа атмосферных аэрозолей. Определение спектральных и пространственно-временных характеристик взаимодействия коротких и ультракоротких гигаваттных лазерных импульсов с воздушно-капельными средами позволит улучшить существующие лидарные методы исследования атмосферы, использовав в качестве зондирующего излучения ультракороткие лазерные импульсы гигаваттной мощности. Нелинейные оптические эффекты, возникающие в атмосфере вследствие распространения подобного рода излучения, дают возможность проведения не только классических лидарных измерений для получения сигналов поглощения и обратного рассеяния, но и проведения многочастотных измерений

для определения газового состава атмосферы. Компактность подобного рода источников гигаваттных лазерных импульсов ультракороткой длительности дает возможность использовать их не только в лабораторных условиях, но проводить натурные измерения на мобильных комплексах для исследования атмосферы и атмосферных аэрозолей на предмет естественных и антропогенных источников загрязнения. Исследование спектрально-временных характеристик лазерной плазмы в жидко-капельном аэрозоле для методов филаментно-индуцированной лазерной спектроскопии и лазерной искровой спектроскопии позволит улучшить пределы обнаружения химических элементов для этих методов. Малогабаритность и энергоэффективность источников лазерного излучения наносекундной длительности для метода лазерной искровой спектроскопии позволяет использовать их на малогабаритных беспилотных летательных аппаратах для более детального исследования атмосферных аэрозолей с меньших расстояний. Комбинация из лидарных методов с использованием гигаваттных лазерных импульсов вместе и методов филаментно-индуцированной и лазерно-искровой спектроскопии открывает возможности для создания малогабаритных мобильных исследовательских установок для комплексного исследования атмосферы и атмосферных аэрозолей.

#### **Научные положения, выносимые на защиту.**

1. Использование гигаваттных импульсов длительностью 40 фс, длиной волны 800 нм и энергией 7 мДж позволяет получать сигнал упругого обратного рассеяния с расстояний до 11 км в атмосфере в переходной зоне «материк-океан» и установлено линейное распространение данного излучения в «постфиламентационном» режиме.
2. Гигаваттные лазерные импульсы энергией 1.2 мДж на длине волны 400 нм (вторая гармоника титан-сапфирового лазера) с полушириной спектра 5 нм позволяют возбуждать линию комбинационного рассеяния азота  $\lambda \approx 441$  нм в атмосфере на высоте до 2000 м.
3. Использование гигаваттных импульсов энергией 6 мДж, длительностью 45 фс в лидаре белого света в режиме многочастотного зондирования позволяет

возбуждать эмиссионную линию первой положительной системы азота  $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$ .

4. В режиме слабой фокусировки гигаваттных лазерных импульсов (длительность 60 фс, центральная длина волны 800 нм, энергия 4.4 мДж) фокусирующей линзой 500 мм в методе филаментно-индуцированной лазерной спектроскопии в водном жидко-капельном атмосферном аэрозоле возбуждаются эмиссионные линии Al (396.15 нм), Ba (553.35 нм), Ca (422.67 нм), Mg (285.21 нм), Na (588.99 нм) и Mn (403.08 нм) с пределами обнаружения на уровне  $10^{-3}$  г/л.

### **Практическая значимость результатов.**

В результате выполнения работы в целом впервые в России на базе действующей лидарной станции создан фемтосекундный лидар, позволяющий проводить зондирование при  $\sim 87 P_{кр}$  самофокусировки в атмосфере с частотой повторения импульсов до 1 кГц и использованием техники «чирпирования» лазерного излучения. Впервые получены экспериментальные результаты лидарного зондирования в переходной зоне «материк-океан» с использованием лазерных импульсов ультракороткой длительности для трех конфигураций лидара:

1. белого света (центральная длина волны лазерного излучения 800 нм),
2. упругого рассеяния (центральная длина волны лазерного излучения 800 нм и 400 нм),
3. комбинационного рассеяния (центральная длина волны лазерного излучения 400 нм).

Впервые установлены возможности данных конфигураций лидара для дистанционного спектрального анализа жидко-капельных аэрозолей атмосферы.

Определены верхние значения пределов обнаружения Al (396.15 нм), Ba (553.35 нм), Ca (422.67 нм), Mg (285.21 нм), Na (588.99 нм) и Mn (403.08 нм) для метода

филаментно-индуцированной спектроскопии с использованием гигаваттных лазерных импульсов в жидко-капельном аэрозоле.

### **Научная новизна результатов исследования.**

В научной работе впервые получены следующие результаты:

- Для лидара упругого рассеяния для лазерного излучения с длительностью импульса 45 фс, длиной волны 800 нм и энергией импульса до 6 мДж получен сигнал упругого обратного рассеяния с расстояния до 11 км от лидарной станции в атмосфере.
- Подтверждена линейность распространения излучения с длительностью импульса 50 фс, длиной волны 800 нм и энергией импульса до 5 мДж в постфиламентационном режиме в атмосфере, что позволяет использовать гигаваттные лазерные импульсы фемтосекундной длительности для классических лидарных измерений.
- Для лидара обратного рассеяния, зондирующего лазерными импульсами с длительностью 45 фс и энергией 6 мДж показана возможность регистрации эмиссионных линий молекул в атмосфере, в частности линий первой положительной системы молекулы азота  $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$ .
- Зарегистрирована линия комбинационного рассеяния азота ( $\lambda \approx 441$  нм) с помощью лидара комбинационного рассеяния с использованием второй гармоники фемтосекундного титан-сапфирового лазера на длине волны 400 нм с использованием гигаваттных лазерных импульсов с энергией 1.2 мДж, что может использоваться для определения коэффициента ослабления атмосферного аэрозоля.
- Получены значения пределов обнаружения для Al, Ba, Ca, Mg, Na и Mn для метода филаментно-индуцированной лазерной спектроскопии с использованием гигаваттных лазерных импульсов с длительностью 60 фс, длиной волны 800 нм и энергией 4.4 мДж при анализе жидко-капельных аэрозолей.

**Результаты работы были использованы при выполнении следующих проектов:**

- Проект РФФИ, исполнитель, 15-32-20878 мол\_а\_вед, Нелинейная оптика интенсивных лазерных импульсов короткой и сверхкороткой длительности для задач лазерного спектрального анализа гидросферы, 2015 - 2016 г.
- Проект РФФИ, исполнитель, 17-02-00802 А, Исследование эффективности возбуждения эмиссионных линий и их спектрально-временных характеристик в плазме, генерируемой мощными лазерными импульсами фемтосекундной длительности в воде и атмосфере, 2017–2019 г.
- Проект РФФИ, исполнитель, 19-35-50054, Исследование эмиссионного свечения природных и примесных аэрозолей в поле мощного фемтосекундного лазерного излучения при его самофокусировке в воздухе для целей лидарного зондирования атмосферы, 2019-2020 г.
- Исполнитель, госзадание Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 0657-2020-0003 «Разработка методов лазерной спектроскопии, фотоники и оптоэлектроники для создания перспективных высокотехнологичных сенсоров персонализированной биомедицины и мониторинга природных и искусственных сред» 2020-2022 г
- Проект РФФИ, исполнитель, АААА-А19-119112190002-3, Исследование эффекта Умова для решения задач классификации и определения эффективного объемного радиуса атмосферного аэрозоля, 2019-2022 г.

**Достоверность полученных результатов обусловлена:**

Методическим контролем регистрации и обработки спектральных и лидарных данных на современном высокотехнологичном оборудовании, которое прошло международную сертификацию. Внутренняя погрешность оборудования не выходит за рамки технической документации, что обеспечивает высокую точность полученных результатов. Воспроизводимость результатов подтверждается

статистикой экспериментальных данных. Полученные результаты согласуются с результатами других авторов и не противоречат им.

### **Личный вклад автора.**

Автор работы принимал участие в подготовке экспериментального комплекса для исследований, выполнении экспериментальных работ, обработке полученных данных и интерпретации результатов. В соавторстве выполнено написание статей и тезисов докладов на международных и региональных научных конференциях. Вошедшие в диссертацию результаты отражают итоги исследований, проведенных автором в ИАПУ ДВО РАН совместно с сотрудниками лаборатории лазерных методов исследования вещества.

### **Публикации по результатам работы, опубликованные в журналах из перечня ВАК:**

1. О. А. Букин, М. Ю. Бабий, С. С. Голик, А. А. Ильин, А. М. Кабанов, А. В. Колесников, Ю. Н. Кульчин, **В. В. Лисица**, Г. Г. Матвиенко, В. К. Ошлаков, К. А. Шмирко, “Лидарное зондирование атмосферы с использованием гигаваттных лазерных импульсов фемтосекундной длительности”, Квантовая электроника, 44:6 (2014), 563–569 [Quantum Electron., 44:6 (2014), 563–569]
2. S. S. Golik, A. A. Ilyin, M. Yu. Babiy, Yu. S. Biryukova, **V. V. Lisitsa**, O. A. Bukin Determination of Iron in Water Solution by Time-Resolved Femtosecond Laser-Induced Breakdown Spectroscopy // Plasma Science and Technology, Vol.17, No.11, Nov. 2015, p.975-978
3. О.А. Букин, А.Ю. Майор, Д.Ю. Проценко, С.С. Голик, **В.В. Лисица**, Д.А. Коровецкий, А.А. Ильин, "Сравнение методов многоэлементного анализа состава водного аэрозоля, основанных на спектральном анализе лазерной плазмы", Оптика атмосферы и океана, Т. 34, № 5, с. 1-6 (2021)
4. С. С. Голик, А. Ю. Майор, **В. В. Лисица**, Ю. С. Толстоногова, А. А. Ильин, А. В. Боровский, О. А. Букин, "Пределы обнаружения химических элементов в

водном аэрозоле в филаментро-индуцированной эмиссионной спектроскопии" - Журнал прикладной спектроскопии, т. 88, №2, с. 275-281 (2021)

5. **Lisitsa V. V.**, Mayor A. Yu., Golik, S. S., Proschenko D. Yu., Tolstonogova Yu. S., П'ин А. А., Borovsky A. V., Ankushev A. S., Babiy M. Yu. "Comparison of the Sensitivity of Spectral Methods for Multi-Element Analysis of Atmospheric Aerosol Using Short and Ultrashort Laser Pulses", Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, 2022, Vol. 86, Suppl. 1, pp. S124–S126 (2022)

**Основные результаты, вошедшие в диссертационную работу, докладывались и обсуждались на следующих конференциях:**

1. **Лисица В.В.** Бабий М.Ю. Лидарное зондирование атмосферы лазерными импульсами фемтосекундной длительности // Сборник докладов 60-й международной научно-технической конференции «Молодёжь. Наука. Иновации.», том 1. Владивосток, 17-18 сентября 2012 г. С. 214.
2. **Лисица В.В.** Шмирко К.А. Лидарное зондирование атмосферы лазерными импульсами фемтосекундной длительности // Тезисы докладов международной конференции «Дистанционное зондирование окружающей среды: научные и прикладные исследования в Азиатско-Тихоокеанском регионе (RSAP2013).» Владивосток, 24-27 сентября 2013 г. С. 74.
3. С.С.Голик, А.А. Ильин, М.Ю.Бабий, Ю.С. Бирюкова, **В.В. Лисица**, К.А. Шмирко "Зависимость интенсивности спектральных линий от энергии импульса в фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии водных растворов железа" Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы: Материалы XXI Международного симпозиума, Исследование атмосферы и океана оптическими методами, 2015, с. 169-172. Томск.
4. S. S. Golik, A. A. Plyn, M. Yu. Babiy, Yu. S. Biryukova, **V. V. Lisitsa**, and K. A. Shmirko "Influence of laser pulse energy on emission lines intensity in the femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy of iron in aqua solution", Proc. SPIE 9680, 21st International Symposium Atmospheric and Ocean Optics: Atmospheric Physics, 96804A (19 November 2015)

5. Бабий М.Ю., Голик С.С., Ильин А.А., Бирюкова Ю.С., **Лисица В.В.** "Оценка температуры плазмы и механизмов уширения спектральных линий лазерной плазмы на поверхности водных растворов бария, генерируемой лазерными импульсами фемтосекундной длительности", Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы: Материалы XXII Международного симпозиума. Исследование атмосферы и океана оптическими методами. 2016. с 340-343
6. **В.В. Лисица**, С.С. Голик, Ю.С. Бирюкова, М.Ю. Бабий "Лидарное зондирование атмосферы гигаваттными фемтосекундными лазерными импульсами в переходной зоне материк-океан", Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы: Материалы XXII Международного симпозиума. Исследование атмосферы и океана оптическими методами. 2016. с. 336-339. Томск
7. **V. V. Lisitsa**; S. S. Golik; Yu. S. Biryukova; M. Yu. Babiyy "Lidar sensing atmosphere by gigawatt femtosecond laser pulses in the continent-ocean transition zone", Proc. SPIE 10035, 22nd International Symposium on Atmospheric and Ocean Optics: Atmospheric Physics, 100354T (29 November 2016)
8. Голик С.С., Ильин А.А., Проценко Д. Ю., Майор А.Ю., Толстоногова Ю. С., Бабий М.Ю., Боровский А.В., Агапова Т.М., **Лисица В.В.**, Голик Н.Н., Кульчин Ю.Н., Букин О.А. "Контурсы спектральных линий и спектрально-временные характеристики эмиссионных спектров в плазме оптического пробоя генерируемого одиночными лазерными импульсами фемтосекундной длительности на поверхности водных растворов", Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы: Материалы XXIV Международного симпозиума. Исследование атмосферы и океана оптическими методами. 2018. с. 239-242. Томск
9. S. S. Golik, A. A. Ilyin, D. Yu. Proschenko, A. Yu. Mayor, Yu. S. Tolstonogova, M. Yu. Babiyy, A. V. Borovsky, T. M. Agapova, **V. V. Lisitsa**, N. N. Golik, Yu. N. Kulchin, and O. A. Bukin "Contours of spectral lines and temporal characteristics of emission spectra in plasma of optical breakdown generated by single femtosecond laser pulses on surface of water solutions", Proc. SPIE 10833, 24th

International Symposium on Atmospheric and Ocean Optics: Atmospheric Physics, 108336L (13 December 2018)

10. K. A. Shmirko, **V. V. Lisitsa**, A. N. Pavlov, and S. Yu. Stolyarchuk "Variations of microphysical and optical characteristics of atmospheric aerosol in transition zone "land-ocean" based on data of lidar sensing", Proc. SPIE 10833, 24th International Symposium on Atmospheric and Ocean Optics: Atmospheric Physics, 1083350 (13 December 2018)
11. S. S. Golik; A. A. Ilyin; D. Yu. Proshenko; A. Yu. Mayor; Yu. S. Tolstonogova; M. Yu. Babiy; A. V. Borovsky; T. M. Agapova; **V. V. Lisitsa**; N. N. Golik; Yu. N. Kulchin; O. A. Bukin "Investigation of the spectral and temporal characteristics of plasma radiation in the case of breakdown on the surface of Ca aqueous solutions generated by femtosecond laser pulses", Proc. SPIE 11024, Asia-Pacific Conference on Fundamental Problems of Opto- and Microelectronics 2017, 110240L (4 January 2019)
12. **Лисица В.В.**, Майор А.Ю., Голик С.С., Проценко Д.Ю., Толстоногова Ю.С., Ильин А.А., Боровский А.В., Анкушев А.С., Бабий М.Ю. "Сравнение чувствительности спектральных методов многоэлементного анализа атмосферного аэрозоля с использованием лазерных импульсов короткой и ультракороткой длительности" - XXVIII Международный симпозиум. Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы. Томск (2022)

### **Структура и объем диссертационной работы**

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы, содержащего 128 библиографических ссылок. Общий объем диссертационной работы составляет 125 страниц. Работа содержит 45 рисунков и 1 таблицу.

**В первой главе** описаны теоретические основы методов дистанционного исследования вещества лазерными методами короткой и ультракороткой длительности. Описаны механизмы взаимодействия лазерного излучения с

атмосферой и атмосферным аэрозолем в рамках исследуемых методов. **Во второй главе** представлено описание экспериментального оборудования, параметры лазерных систем и характеристики регистрирующей аппаратуры. Приведены схемы и параметры разработанных экспериментальных комплексов для исследования спектрально-временных характеристик атмосферного аэрозоля. **В третьей главе** описаны основные результаты по исследованию атмосферы гигаваттными лазерными импульсами с использованием различных комбинаций приемной системы для лидарного зондирования. **В четвертой главе** представлены результаты исследования возможностей метода филаментно-индуцированной лазерной спектроскопии. Рассчитаны пределы обнаружения для Al, Ba, Ca, Mg, Na и Mn в атмосферном аэрозоле методом филаментно-индуцированной лазерной спектроскопии с использованием гигаваттных лазерных импульсов.

## **ГЛАВА 1 Методы дистанционного исследования вещества лазерными импульсами короткой и ультракороткой длительности**

В данной главе рассматриваются основные механизмы возникновения эффекта филаментации в атмосфере при распространении ультракоротких лазерных импульсов, описаны основные его характеристики, такие как координата начала и протяженность филамента. Рассмотрены теоретические модели взаимодействия коротких и ультракоротких лазерных импульсов с атмосферными аэрозолями и одиночными водными каплями. Приведено теоретическое описание и метрологические характеристики основных методов дистанционного анализа атмосферных аэрозолей короткими и ультракороткими лазерными импульсами – метода лидарного зондирования атмосферы и филаментно-индуцированной лазерной искровой спектроскопии, как частного случая метода лазерной искровой спектроскопии.

### **1.1 Эффекты, возникающие при распространении лазерного излучения в веществе**

#### **1.1.1 Филаментация лазерного излучения в атмосфере**

В данном разделе рассматривается механизм возникновения филаментов в атмосфере при распространении гигаваттных лазерных импульсов фемтосекундной длительности. Наиболее достоверной является модель экспоненциального снижения плотности воздуха в атмосфере и, как следствие, увеличение критической мощности самофокусировки лазерного пучка.

Было установлено, что для начала процесса филаментации достаточно критической плотности мощности лазерного излучения  $P_{cr} \approx 3.2$  ГВт (в ближнем ИК диапазоне) [1]. При распространении мощных фемтосекундных лазерных импульсов в атмосфере вследствие сильной пространственно-временной самомодуляции образуется нелинейный волновой канал, называемый световым филаментом. Причиной образования филамента является динамический баланс эффектов нелинейного многофотонного поглощения, керровской

самофокусировки и рефракции излучения в образующейся при ионизации среды плазме. Пиковая интенсивность излучения составляет  $\sim 10^{14}$  Вт/см<sup>2</sup>. Для атмосферы средний диаметр филамента составляет от 100 мкм до 1 мм [40]. Длина филамента в атмосфере зависит от нескольких параметров, наиболее значимые из которых [41]:

- мощность излучения,
- радиус лазерного пучка.

С увеличением мощности излучения с  $5 P_{cr}$  до  $10 P_{cr}$  длина филамента увеличивается в среднем на 1 м. При увеличении радиуса пучка до 1 мм длина филамента увеличивается, а при дальнейшем увеличении начинает падать. Для создания максимально продолжительных филаментов в атмосфере необходимо использовать радиус пучка около 1 мм. При этом критическая мощность излучения, необходимая для образования филамента определяется выражением:

$$P_{cr} = \frac{\lambda^2}{2\pi n_0 n_2} \quad (1)$$

- $\lambda$  – длина волны лазерного излучения,
- $n_0$  – показатель преломления среды,
- $n_2$  – нелинейный показатель преломления среды.

Учитывая малость нелинейной поправки, нелинейную часть коэффициента преломления  $n_2$  легко связать с коэффициентом нелинейности  $\varepsilon'_2$ :

$$n_2 = n_0 \varepsilon'_2 \quad (2)$$

$\varepsilon'_2$  - диагональная компонента тензора диэлектрической восприимчивости среды. Коэффициент при нелинейной добавке к показателю преломления, дисперсия групповой скорости, время столкновения электронов, скорость m-фотонной и каскадной ионизации газа определяется различными моделями давления и температуры атмосферы. В частности, для атмосферы земли характерная экспоненциальная зависимость концентраций молекул воздуха  $N$  с высотой  $h$  [42]:

$$N(h) = N(h = 0) e^{-\frac{gh}{RgT(h)}} \quad (3)$$

- $g$  – ускорение свободного падения;
- $R_g$  – удельная газовая постоянная;
- $T$  – температура.

До высоты  $h^* \approx g/R_g T \approx 6.8$  км наблюдается неоднородность атмосферы, связанная с наличием приграничного планетарного слоя, тогда зависимость концентрации молекул от высоты  $N(h)$  приобретает вид:

$$N(h) = N(h=0)e^{-\frac{h}{h^*}} \quad (4)$$

Аналогичный характер зависимостей предполагается для всех рассматриваемых констант, который в общем виде выглядит как [43]:

$$\zeta(h) = \zeta(0)e^{-\frac{h}{h^*}} = \zeta(0)G(h) \quad (5)$$

Следует учитывать так же, что критическая мощность пучка с высотой будет экспоненциально возрастать. Для получения ограничений накладываемых на константу  $b$  интегрируется нелинейное уравнение Шредингера по поперечному профилю пучка:

$$\eta^2(z) = G^{-2}(z)[D_0^2 \bar{G}^2 + (1 - D_0 b \bar{G})^2] \geq 1 \quad (6)$$

- $\eta(z) = P_0(z)/P_c(z)$  – отношение начальной мощности пучка к критической мощности,
- $D_0 = L_R \left. \frac{k''_{\omega}}{t_p^2} \right|_{z=0}$
- $\bar{G} = \frac{1}{L_R} \int_0^{L_R} G(z) dz$
- $L_R$  – рэлеевская длина (половина длины дифракции  $L_{dif} = k_0 R_0^2$ ).

Достаточное условие временной самофокусировки на вертикальной трассе находится из решения неравенства относительно  $b$ :

$$|b| \geq \frac{1}{D_0 \bar{G}} \left( 1 - \sqrt{\eta_0^2 G^2(z) - D_0^2 \bar{G}^2} \right); \text{sign}(b) < 0 \quad (7)$$

Из неотрицательного корня данного неравенства получается необходимое условие временной самофокусировки в режиме закритических мощностей

( $\eta > 1$ ), связывающее между собой начальные параметры лазерного импульса и физические характеристики среды распространения:

$$\frac{P_0(0)t_p^2}{R_0^2} \geq P_c(0)k_0k''(0)\bar{G} \quad (8)$$

Подставляя в данную модель физические параметры излучения: длительность импульса 800 фс, радиус пучка  $R_0 = 4$  см, мощность  $P_0 = 0,94 P_c$  можно получить, что импульс перейдет в режим фокусировки на расстоянии  $z \approx L_R$  при начальном отрицательном чирпе  $|b| \geq 3$ . Плазма, образуемая в результате многофотонной ионизации среды при самофокусировке сверхкоротких импульсов, обуславливает нелинейное поглощение световой волны и ее дефокусировку. Инвариантность керровской самофокусировки и дефокусировки в плазме нарушается вследствие совместного проявления данных эффектов. Динамика процесса самовоздействия сверхкороткого лазерного импульса состоит из трех основных этапов [44].

1. На начальном этапе самовоздействия происходит быстрое поперечное сжатие пучка в следствии эффекта Керра.
2. На следующем этапе происходит ионизация среды и возникновение плазмы в следствии роста пиковой интенсивности излучения и многофотонного поглощения.
3. Вследствие дефокусирующего эффекта плазмы и энергозатратами излучения на ее поддержание возникает устойчивый волноводный канал, имеющий квазибесселево распределение интенсивности и слабую угловую расходимость.

Исходя из баланса эффектов самофокусировки и дифракции определяется начало области филаментации  $z_s$ . Путем аппроксимации большого объема данных получена формула Марбюргера, которая дает оценку координаты начала участка филаментации лазерного пучка [45]:

$$z_s(\eta) = \frac{(2L_R)*0.367}{\sqrt{(\sqrt{\eta}-0.852)^2-0.0219}} \quad (9)$$

Полученная формула содержит в себе начальные параметры лазерного излучения. Регрессивный анализ функции Марбюргера говорит о том, что дистанция начала филаментации должна уменьшаться не только с увеличением значения начальной интенсивности лазерного пучка  $I_0$ , но и с уменьшением начального радиуса пучка  $R_0$  стремящимся к  $R^{1/6}$ .

Параметр мощности  $\eta = P_0/P_{cr}$  должен удовлетворять следующему условию –  $\eta > 1$ . При использовании безразмерной координаты  $z_s/L_R$  пропадает зависимость от радиуса светового пучка  $R_0$ , что свидетельствует о том, что при одинаковом значении параметра мощности  $\eta$  старт филамента в нормированных координатах должен начинаться в одной и той же точке. Стоит понимать, что формула Марбюргера дает дистанцию самофокусировки пучка (координата первой сингулярности) в эволюционной зависимости  $R(z)$ , а не координату коллапса всего пучка [45], поэтому она не может строго соответствовать экспериментальным данным.

Расчеты, проведенные в [46] для керровской нелинейности показывают, что при изменении радиуса пучка  $R_0$  поведение безразмерной координаты  $z_s/L_R$ , описываемое формулой Марбюргера, сохраняется в диапазоне значений относительной мощности  $1 < \eta < 15$  и наиболее точно предсказывает координату начала филамента для широких пучков с радиусом  $R_0 > 2$  мм.

Помимо начального положения филамента интерес представляет и его протяженность, которая определяется, как расстояние между началом филаментации  $z_s$ , рассмотренным выше до координаты конца филаментации  $z_e$ , определяемая из пиковой плотности свободных электронов  $\rho_{em}(z)$ , когда значение  $\rho_{em}(z)$  падает ниже заданного  $\rho_{em}^*$  –  $\rho_{em}(z > z_e) < \rho_{em}^*$  [60]. Длина филаментации монотонно сокращается с расширением светового пучка не зависимо от значения параметра мощности  $\eta$ . При начальном значении радиуса светового пучка  $R_0 \leq 1$  мм можно получить филамент длиной больше чем  $L_R$ , характеризуемый продольной непрерывностью.

### 1.1.2 Взаимодействие лазерных импульсов фемтосекундной длительности в жидко-капельном аэрозоле в атмосфере

Происходящие процессы в исследуемом образце на молекулярном уровне являются одними из важнейших для анализа спектров, полученных методом лазерной искровой спектроскопии, в частности – оптический пробой, возникающий в жидко-капельном аэрозоле. Взаимодействие сверхкороткого лазерного излучения с аэрозольным облаком следует начинать рассматривать с взаимодействия данного излучения с отдельно взятой каплей прозрачной жидкости.

Внутри отдельной взятой капли аэрозольного облака могут возникать следующие процессы, ведущие изменением условий распространения лазерного излучения:

- формирование плазменных очагов, ведущее к активному поглощению лазерного излучения;
- наведенное излучением нелинейное поглощение.

Указанные выше процессы приводят к тому, что условия распространения последующих импульсов в серии отличаются.

Первое теоретическое описание взрывного вскипания капель под действием оптического излучения было описано в докладе [47]. Данный процесс описывался выражением для фактора:

$$N = \varepsilon K_{\Pi} , \quad (10)$$

- $\varepsilon$  – плотность энергии воздействующего оптического излучения,
- $K_{\Pi}$  – безразмерный фактор эффективности поглощения оптического излучения.

В зависимости от величины фактора  $N$  может наблюдаться либо режим испарения с поверхности капли, либо режим ее взрывного вскипания. Взрывное

вскипание объяснялось достижением критических значений этого фактора при неизобарном нагреве жидкой капли. В работе [48] была впервые описана динамика взрывного вскипания оптически прозрачной отдельной капли жидкости различного радиуса (от 50, до 250 мкм) в поле излучения рубинового лазера (энергия излучения 0,15 Дж, длина волны 694 нм, длительность импульса 0.6 мкс). Была установлена диаграмма разлета частиц капли с максимумом по направлению распространения излучения, что объяснялось двумя факторами:

1. нецентральный характер взрыва внутри объема жидкости,
2. воздействие сил светового давления.

Так же, в работе [47] было установлено увеличение размера разлетающихся частиц, с ростом размера изначальной капли в поле оптического излучения.

Впоследствии исследования проводились на каплях меньшего размера (от  $<1$  до 25 мкм), которые формируют атмосферные облака и туманы [49]. Так, в работе [50] при воздействии  $\text{CO}_2$  лазера на длине волны 10.6 мкм с энергией 0.5 Дж в импульсе на одиночные капли размером 20 мкм было показано, что взрыв происходит в виде симметричных выбросов из фронтальной и тыловой части. Осью симметрии является направление действия лазерного излучения. При этом авторы отмечают, что уменьшение длительности и энергии импульса не меняет характер процесса, а влияет только на то, как быстро он протекает.

Известно, что при взаимодействии наносекундного лазерного излучения с отдельными каплями воды, происходит их прямой нагрев, и как следствие, взрывное вскипание [51]. Фемтосекундные лазерные импульсы с достаточной плотностью мощности ( $\sim 10 \text{ Вт/см}^2$ ) способны ионизировать внутренние области жидкости.

Поверхности водной капли участвуют в двух важных процессах:

- фронтальная поверхность выступает в роли фокусирующей линзы для падающего на нее излучения;

- обратная поверхность отражает падающее излучение.

В теоретической работе [52] показано, что ультракороткие лазерные импульсы с длительностью 70 фс многократно переотражаются внутри поверхности водной капли от её фронтальной и обратной поверхности. Весь процесс эволюции лазерного импульса в капле размером 100 мкм занимает временной промежуток 1720 фс и состоит из нескольких важных этапов. На временном интервале 300-400 фс происходит формирование «горячей точки» в центре капли, которая движется со сверхсветовой скоростью в воде, что может приводить к излучению Вавилова-Черенкова [53]. Далее, на временном промежутке 500 фс происходит разделение горячей точки на две области, которые, в свою очередь, продолжают свое движение вдоль фронтального края капли вплоть до 1100 фс.

Экспериментальное исследование процесса взаимодействия ультракороткого лазерного излучения с отдельной водной каплей описано в работе [54]. Были взяты отдельные крупные капли размером ~100 мкм с действительной частью показателя преломления  $n = 1.329$ , которые облучались лазерным излучением с длительностью импульса 60 фс, на длине волны 805 нм. При этом плотность мощности варьировалась от  $3.3 \cdot 10^{11}$  до  $1.8 \cdot 10^{14}$  Вт/см<sup>2</sup>. Наибольший интерес для данной работы представляет взаимодействие с излучением, имеющим минимальную плотность мощности, представленную в данной работе. Авторами описан временной промежуток от 0 мкс (время попадания сверхкороткого лазерного излучения в каплю жидкости) до 8.4 мкс.

На протяжении этого времени наблюдаются три ярких пятна в области капли, которые представляют собой картину ближнего поля фемтосекундного лазерного излучения. Внешний вид данных пятен говорит о том, что на всем промежутке времени водная капля сохраняет свою целостную структуру и выступает в роли линзы для оптического излучения. После 0.8 мкс на задней части капли происходит оптический пробой и образуется небольшой пузырь с газом. Силы поверхностного натяжения капли достаточно для того, чтобы сохранять ее целостную структуру на

всем протяжении жизни данного пузыря, который схлопывается при времени 2.6 мкс, после начала воздействия лазерного импульса. После схлопывания с обратной стороны капли выходит небольшой объем ее содержания в виде струи. Скорость данной струи вещества оценивается авторами на уровне 20 м/с.

Объем выбрасываемого вещества важен для проведения экспериментов по исследованию водного аэрозоля с большим количеством капель, т.к. выбрасывание дополнительного вещества может негативно сказаться на дальнейшем распространении лазерного излучения в ансамбле аэрозольных частиц. Количество выбрасываемого вещества из области одной отдельной взятой капли связано с процессом оптического пробоя в области капли и образованием кавитационного пузыря. Данный процесс в области отдельной капли аналогичен процессу образования газовых пузырей в жидкости при оптическом пробое. В работе [55] описана динамика процесса образования и эволюции такого пузыря вследствие оптического пробоя. Данное описание основывается на термодинамическом подходе. Процессы перехода энергии, накопленной в плазменных областях во внутреннюю энергию водной капли, в большей степени сопровождаются газодинамическим расширением и происходят уже после прохождения лазерного импульса. Эти процессы приводят к ее полному или частичному разрушению, в зависимости от энергии проходящего излучения.

Экспериментально показано, что использование большей энергии для облучения отдельной капли приводит к большему размеру кавитационных пузырей. При достижении их размеров сравнимых с размером капли происходит значительно больший выброс вещества и полное разрушение структуры капли. Данный процесс продемонстрирован в работе [54].

При плотности мощности в  $1.8 \cdot 10^{14}$  Вт/см<sup>2</sup> большая часть энергии лазерного импульса поглощается непрозрачной плазмой внутри капли, что создает сильную горячую точку вблизи ее передней поверхности. Согласно моделям движения такой горячей точки [56], эта область плазмы расширяется в обратном направлении, что

приводит к полному заполнению капли жидкости расширяющейся плазмой. Эти процессы приводят к тому, что размер плазмы внутри жидкости уже на времени 0,8 мкс после начала воздействия лазерного излучения становится больше размера капли, что в итоге приводит к полному ее разрушению уже спустя 3,0 мкс. Разлет вещества при этом наблюдается по большей части в сторону распространения лазерного излучения.

Модель Друде-Лоренца для газа свободных электронов может быть использована для оценки энергозапаса в зонах образования плазмы [57]. Энергия свободного электрона в плазме равна, как минимум, избытку потенциальной энергии, полученной от электромагнитного поля:  $\Delta E_p = E_i \cdot E_i = 6.5 \text{ эВ}$  – потенциал ионизации молекулы жидкости. После однократной ионизации излучением, образовавшийся свободный электрон получает энергию через серию циклов упругих столкновений с многозарядными частицами. Этот эффект обратен эффекту тормозного излучения. Полученная энергия  $\Delta E_k$  преобразуется в поступательное движение, которое является хаотичным. Таким образом, при соблюдении условия  $\Delta E_k > E_i$  образовавшийся «горячий» электрон может ионизировать другой нейтральный атом, что приводит к развитию электронной лавины.

В дальнейшем процесс термализации электронов, вследствие электрон-ионной рекомбинации приводит к тому, что плазма начинает отдавать энергию молекулам воды. Этот процесс длится десятки пикосекунд [58], что в дальнейшем приводит к преобразованию этой энергии в тепловую и кинетическую. Это проявляется, как нагрев и испарение вещества (для тепловой энергии) и ударной волны и кавитации (для кинетической энергии). Еще одним каналом диссипации энергии плазмы является радиальный, наблюдаемый в виде свечения. По оценкам в работе [59] он является слабым и его обычно не учитывают.

Теоретический расчет энергозапаса плазмы проведенный путем интегрирования объемного коэффициента поглощения световой волны на

интенсивность. Из данного расчета видно, что увеличение внутренней энергии жидкости пропорционален интенсивности светового излучения. Оценка энергозапаса плазмы при критической плотности свободных электронов (для молекул воды) дает значение  $\Delta\omega_p \approx 1 \text{ ГДж/м}^3$  [60].

Одной из причин неокончательной оценки энергозапаса жидкости, является отсутствие принципиальных ограничений на плотность свободных электронов  $n_e$ . В реальных условиях она может в несколько раз превышать критическое значение, на что указывается в работе [61] при теоретическом описании оптического пробоя воды. Так же модель Друде-Лоренца не учитывает изменение кинетической энергии свободных электронов после соударения с нейтральными атомами. На практике это приводит к занижению электронной температуры отрицательно заряженных частиц. И, в-третьих, не учитывается повторная ионизация молекул и атомов в сверхсильных электромагнитных полях [62], что может приводить к росту плотности свободных электронов  $n_e$ . Все, описанные выше, условия могут приводить к значительному увеличению электронной концентрации, что непосредственно влияет на запасенную энергию в плазме.

## **1.2. Методы дистанционного исследования вещества фемтосекундными лазерными импульсами**

### **1.2.1. Лидарное зондирование атмосферы фемтосекундными лазерными импульсами**

Большинство существующих и используемых в настоящий момент фемтосекундных лидарных систем основано на титан-сапфировом лазере с чирпированным усилением мощности, который излучает фемтосекундные лазерные импульсы в диапазоне длин волн с центром на 800 нм и полушириной от 10 нм. При этом основное внимание уделяется созданию плазменных филаментов, вызванных эффектами самонаведения или самоканалирования [11] и спектральному уширению лазерного импульса (генерацией суперконтинуума).

Поэтому, одно из основных приложений фемтосекундного лидара – это, с одной стороны, спектроскопия атмосферы, а с другой – получение полного набора оптических и микрофизических параметров атмосферного аэрозоля, что оказывается возможным благодаря генерации суперконтинуума. Ключевым вопросом дистанционного фемтосекундного лазерного зондирования является управление филаментацией и тем самым управление генерацией суперконтинуума. Один из основных способов управления началом филаментации на определенном расстоянии от источника фемтосекундных импульсов — это использование дисперсии групповой скорости в воздухе (техника предварительного чирпирования импульса). Для этого настраиваются параметры сжатия компрессора усилителя лазера таким образом, чтобы дать импульсу линейный отрицательный чирп. В процессе распространения в атмосфере импульс за счет дисперсии становится длиннее, однако, обладая отрицательным чирпом, длительность импульса на определенном расстоянии становится сначала минимальной, а затем увеличивается с расстоянием при распространении в среде. Для фемтосекундного лидарного зондирования, основанного на эффекте филаментации, необходимо использовать мощности излучения выше критической мощности самофокусировки (оптический эффект Керра). В атмосферном воздухе критическая мощность  $P_{кр}$  для

самофокусировки приблизительно равна  $P_{cr} \approx 3.2$  ГВт (в ближнем ИК диапазоне) [1], таким образом, мощность лазерного импульса должна быть от нескольких десятков гигаватт до тераватт при фемтосекундных длительностях импульса. При этом зондирование происходит без использования фокусирующей оптики, а высота зондирования определяется, в основном, энергией и чирпом лазерного импульса. Обычно распространение тераваттного импульса приводит к множественной филаментации. Неоднородности в луче выступают в качестве начальных точек образования филаментов. Нелинейные оптические эффекты необходимо учитывать на протяжении всей трассы зондирования для любой длительности импульса до тех пор, пока мощность импульса выше порога самофокусировки. Это согласуется с тем, что даже слегка положительно чирпированный импульс подвержен самоканалированию. Если мощность превосходит этот порог самофокусировки, то в среде возникает ряд нелинейных эффектов, таких как фазовая самомодуляция и четырехволновое взаимодействие. Эти эффекты наряду с дисперсией групповой скорости сильно модифицируют спектральные характеристики и временную форму импульса. Спектральный состав белого света был измерен Каспарианом [26], делая акцент на инфракрасную часть спектра, где большинство атмосферных газов имеют свои характеристические линии поглощения. Результаты работ по генерации суперконтинуума показывают границы генерации от  $\sim 0,4$  до  $\sim 4$  мкм. На настоящее время установлена зависимость формы спектра от длительности импульса и настройки чирпа, однако, до сих пор не установлена связь между вариациями белого света и параметрами лазера.

Уширение спектра при филаментации в газах происходит за счет фазовой самомодуляции излучения. Оно определяется керровской и плазменной нелинейностью. В воздухе эффективность преобразования энергии лазерного импульса в голубую область суперконтинуума, согласно расчетам, может достигать до 5% - 10% [63]. В одном из первых экспериментов [64] энергия суперконтинуума в полосе 1.0 - 1.5 мкм составила  $\sim 7$  % от энергии импульсного излучения на длине

волны 800 нм, что объясняется большой длиной нелинейного взаимодействия излучения на атмосферной трассе.

Кроме вышесказанного, перспективным направлением фемтосекундного лидарного зондирования является идентификация биологических и биогенных объектов в атмосфере. Так, впервые дистанционное зондирование и идентификация биологических веществ (легированных рибофлавином микрокапель) фемтосекундным лидаром было проведено в [22], при этом использовались короткие лазерные импульсы с терамобилей [21, 30] для возбуждения в реальных условиях двухфотонной флуоресценции [31] в частицах аэрозолей. Использование ультра-короткой многофотонной ионизации было обусловлено лучшим пропусканием атмосферы на больших длинах волн, возможностью одновременного измерения размеров по схеме Pump-and-probe [32, 34] и из-за когерентного возбуждения импульсом определенной формы с целью улучшения избирательности детектирования. Большинство биогенов, таких как *Bacillus anthracis* (anthrax) — это бактерии размером в 1 мкм [65], в зависимости от своего распределения могут образовывать кластеры размером до 10 мкм. Биогены содержат естественные флюорофоры, такие как аминокислоты (триптофан), никотинамиды и флавины (рибофлавин и флавопротеид), которые используют, как характеристические трассеры биологической природы [66]. Спектр двухфотонной флуоресценции легированного рибофлавином водного аэрозоля сравнивался со спектром чистой водного аэрозоля. Результат сравнения демонстрирует способность выявить наличие биологические частицы на фоне небиологических того же размера. Эксперимент показал, что лимит детектирования в 1 фотон на импульс соответствует концентрациям менее 10 частиц на кубический сантиметр при пространственном разрешении 10 м. Использование коротких длин волн возбуждения (~530 нм) откроет большие преимущества по сравнению с длиной волны 800 нм: высокая чувствительность в дальнейшем будет увеличена за счет использования двухфотонной флуоресценции аминокислоты триптофана [65, 66], концентрация которой в бактериях примерно в 10000 раз больше чем рибофлавина

и два фотона на длине волны 530 нм будут возбуждать не только триптофан, но и NADH рибофлавин, которые флуоресцируют в диапазоне длин волн 320 - 370 нм, 420 – 500 нм и 520 - 620 нм соответственно, что предоставит возможность проведения анализа биологической природы частицы [66].

Исходя из вышесказанного, в основу фемтосекундного лидара, более подробно описанного в главе 3, были заложены следующие принципы:

- использование соосной схемы зондирования, при которой излучатель и приемник располагаются в одном месте. В качестве приемника выступает телескоп Кассегрена с диаметром 300 мм.
- использование в качестве зондирующего излучения длины волны 800 нм для зондирования в режиме генерации суперконтинуума (лазер на титан-сапфире).
- использование в качестве зондирующего излучения второй гармоники титан-сапфирового лазера (длина волны 400 нм) для реализации режимов многофотонного поглощения и флуоресценции при идентификации газового состава атмосферы, биологических и биогенных объектов в атмосфере.
- использование в качестве приемника излучения телескопа согласованного со спектрометром (стробируемая ПЗС камера с оптическим усилителем яркости + спектрограф, диапазон длин волн 350-900 нм)

### **1.2.2. Метод филаментно-индуцированной лазерной искровой спектроскопии**

Лазерная искровая спектроскопия (LIBS) — один из методов атомно-эмиссионного спектрального анализа, в котором используют спектры плазмы лазерного пробоя (лазерной искры) для анализа твёрдых образцов, жидкостей, газовых сред, взвешенной пыли и аэрозолей. С помощью LIBS можно проводить как качественный, так и количественный анализ вещества. Перечислим основные достоинства этого метода.

Одним из достоинств является простая пробоподготовка, т.е. образец не нужно обрабатывать, он будет готов практически в любом состоянии, в том числе и в виде аэрозольных капель. Можно исследовать металлы, сплавы, почвы, пески, донные отложения, глиноземы, различные геологические руды и минералы, газообразные смеси, взрывчатые и ядовитые вещества, а также многое другое [67].

Другим достоинством является то, что установка для исследования может быть мобильной. Это может быть удобно, когда нет возможности перемещения образца, необходимого для исследования. Например, для мониторинга состава атмосферы в различных местах. Если сравнить его с методом масс спектрометрии, где установки обычно имеют большие габариты и масс, метод лазерной искровой спектроскопии имеет преимущество.

Еще одним достоинством является возможность проведения многоэлементного анализа. После проведения эксперимента сразу можно делать выводы о наличии всех элементов в исследуемом образце, и не будет необходимости проводить измерения отдельно для каждого из них. Это отличает его от такого метода как, например полярография, в котором можно определять только определенные ионы (кадмий, цинк, свинец и другие) [68].

Возможность получения результатов анализа в режиме реального времени так же является достоинством метода LIBS. Спектры, по которым можно судить об элементном составе образца, будут доступны через несколько секунд после выполнения эксперимента. Это сокращает временные затраты оператора, работающего за установкой.

Очень важной характеристикой метода LIBS является предел обнаружения, который очень сильно меняется в зависимости от длительности импульса. В настоящее время для исследований используют фемтосекундные лазеры (в частности титан-сапфировые). Однако при увеличении мощности излучения возникают проблемы. Например, при воздействии таким излучением на образец, возможен сильный разлет вещества, что значительно повлияет на пределы

обнаружения [69]. Для материалов со сложным химическим составом, фемтосекундное возбуждение может дать похожий объем выброса стехиометрии [70] в результате, чего доверительные интервалы для таких спектров будут сравнимы с аналогичными спектрами, снятыми с помощью наносекундного лазера [71]. Улучшить пределы обнаружения так же позволяет использование не одиночного, а двойного пробоя [72].

Известно, что существуют серьезные проблемы в способности моделировать различные процессы, которые могут возникнуть во время сверхбыстрых возбуждения материалов и поверхностей, особенно тех, которые состоят из органических соединений. В частности, серьезной проблемой остается процесс транспортировки электронов и фотонов для широкого диапазона значений температур и давлений. Существующие модели, использующие ряд подходов и такие параметры, как оптическая глубина поглощения электронов и фононов, электронного и использование фононного, тепло-фононного и электрон-фононного коэффициента связи. Эти свойства являются общеизвестными для ограниченного числа материалов в ограниченном диапазоне условий. Быстропротекающие процессы в жидкостях могут вызывать процессы кавитации (образование в жидкости полостей, заполненных газом). Так же такие процессы возможны в расплавленных твердых материалах.

В экспериментах, использующих метод LIBS должен использоваться лазер способный создать оптический пробой в исследуемом веществе. Оптический пробой - переход вещества в состояние сильно ионизованного горячего газа - плазмы под действием электромагнитного поля оптической частоты. Каждый “выстрел” лазера атомизирует часть вещества в фокальном объеме импульса и образует плазму. Плотность энергии излучения, необходимого для этого составляет порядка  $10^9$  МВт/см<sup>2</sup>. На поверхности образца, куда произошла фокусировка, возникает микровзрыв. Такое изменение поверхности материала (под действием лазерного излучения) называется лазерной абляцией [73]. Образованная плазма испускает излучение, которое собирается и регистрируется детектором.

В качестве детектора используют ПЗС матрицу с усилителем яркости. Зарегистрированные величины представляют собой спектральную область. Линии в спектре соответствуют тем или иным химическим элементам (в зависимости от длины волны). По интенсивности этих линий можно говорить о концентрации определенного элемента в растворе. Длины волн для элементов отсортированы и приведены в ряде таблиц спектральных линий. Помимо испускания атомов для некоторых образцов возможны так же испускания простыми молекулами. При исследовании разных образцов это могут быть различные молекулы. В руководствах для них так же приведены длины волн.

В настоящее время метод LIBS бурно развивается в связи с возможностью создания универсальных эмиссионных анализаторов. Они будут способны анализировать образцы в любом агрегатном состоянии, любых размеров (от микроскопических, до макроскопических) и различать в них все известные химические элементы. Так же есть возможность проводить пространственный анализ даже внутри вещества [74]. Причем, все эти измерения можно проводить бесконтактно.

Наиболее трудным в работе с получившимися спектрами является решение проблем с градуировкой и довольно слабые (в сравнении с другими элементными анализами) пределы обнаружения. Уменьшить проблемы с градуировкой можно проведя абляцию короткоимпульсным ультрафиолетовым лазером. Улучшить пределы обнаружения можно, если использовать не одиночный, а сдвоенный импульс. В идеальном варианте первым коротким ультрафиолетовым импульсом производится лазерная экстракция (создается факел), а вторым более длинным инфракрасным импульсом производится дополнительный нагрев плазмы факела. Между этими импульсами должен быть микросекундный интервал. Второй лазерный импульс, приходящий с задержкой относительно первого, взаимодействует не только с поверхностью вещества, но и с плазмой, испаряя находящиеся там жидкие капли и частицы и дополнительно возбуждая атомы и ионы. Чем выше энергия первого импульса, тем больше плотность плазмы, и

соответственно, степень экранировки излучения второго импульса. Варьируя параметры лазера можно добиться того, чтобы все излучение второго импульса поглощалось в факеле и не достигало мишени. Преимущества использования двуимпульсной спектromетрии по сравнению с одноимпульсной в аналитических целях очевидны: при одинаковой степени деструкции поверхности регистрируемая интенсивность спектральных линий элементов в первом случае значительно выше. Это приводит к снижению пределов обнаружения элементов и уменьшению погрешности количественного анализа [75].

Важной характеристикой любого метода является разрешение регистрирующей системы. Для улучшения разрешения необходимо правильно подбирать задержку между началом лазерного импульса и до момента запуска строб-импульса. Это объясняется процессом развития лазерной плазмы от одиночного лазерного импульса. На ранних стадиях ионизация высока. По мере протекания ионно-электронной рекомбинации образуются нейтральные атомы, а затем молекулы. На протяжении всего это времени наблюдается непрерывный фон, интенсивность которого спадает быстрее, чем интенсивность спектральных линий. Этот непрерывный фон связан в первую очередь с тормозными (свободно-свободными) и рекомбинационными (связанно-свободными) процессами. При тормозных процессах фотоны испускаются электронами, ускоряющимися или замедляющимися при соударениях. Рекомбинация происходит, когда свободный электрон захватывается на ионный или атомный энергетический уровень и отдает избыток своей кинетической энергии в виде фотона. Временное разрешение излучения плазмы в LIBS позволяет выделить область, в которой преобладают изучаемые сигналы. На рисунке 1 рассмотрено схематическое развитие во времени лазерной плазмы, инициированной одиночным лазерным импульсом [76].

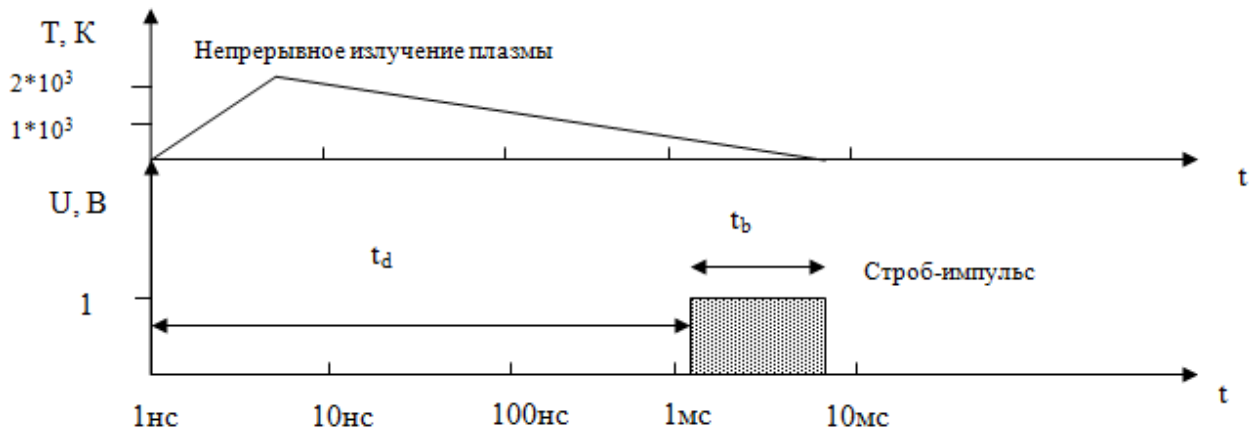


Рисунок 1. Схема развития во времени плазменного факела в методе лазерной искровой спектроскопии.

Рассмотрим то, как свойства плазмы связаны с характеристиками спектральных линий. Ширины линий связаны с температурой и электронной плотностью плазмы. Сдвиги и контуры линий могут служить средством диагностики основного механизма уширения. Контуры спектральных линий определяются преобладающим механизмом уширения. Чистое доплеровское уширение приводит к гауссову контуру линии, выраженному в единицах волновых чисел, которые можно перевести в единицы частот и длин волн [77]:

$$I(\sigma) = \sqrt{\frac{4 \ln 2}{\pi \Gamma^2}} e^{-\frac{4 \ln 2 (\sigma - \sigma_0)^2}{\Gamma^2}}. \quad (11)$$

- $\Gamma = \sqrt{\frac{8kT \ln 2}{Mc^2}} \sigma_0$  – полная ширина линии на полувысоте (FWHM),
- $M$  – масса частицы
- $\sigma_0$  – центральное волновое число перехода.

Другие распространенные эффекты, такие, как естественное уширение линии и ударное уширение при столкновении с нейтральными частицами, приводят к симметричному лоренцовскому контуру [77]:

$$I(\sigma) = \left[ \frac{\Gamma}{2\pi} \right] / \left[ (\sigma - \sigma_0)^2 + \left( \frac{\Gamma}{2} \right)^2 \right]. \quad (12)$$

Т.к. эти эффекты сравнимы по величине, а результирующий контур, получаемый сверткой лоренцева и гауссова контуров, называется контуром Фойгта. На рисунке 2 приведено сравнение характеристик гауссова и лоренцева контуров с одинаковой полной шириной на полувысоте (FWHM) и контур Фойгта. Гауссов контур будет преобладать вблизи центра, лоренцов – на ее крыльях, а контур Фойгта будет зависеть от относительной силы обоих эффектов [78].

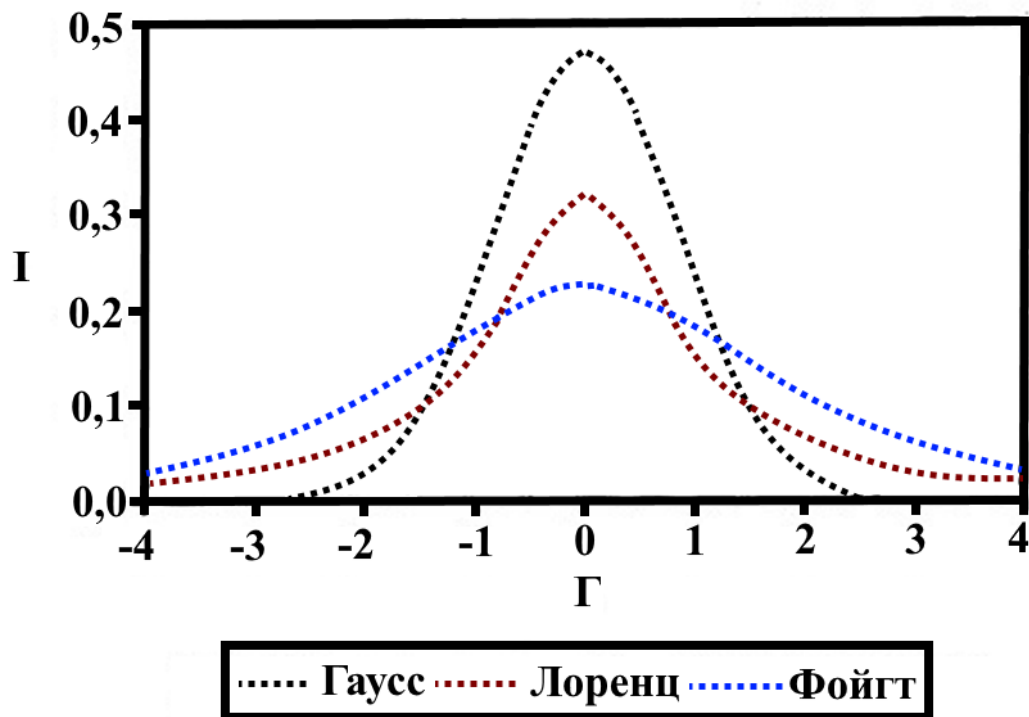


Рисунок 2. Гауссов и Лоренцев контуры равной полуширины. Контур Фойгта – результат свертки первых двух.

Восприимчивость метода LIBS. Испускание света плазмой является кратковременным событием (рисунок 1), которое приводит к сбору света в течение всего лишь 20 мкс для наносекундного лазерного излучения. Помимо этого, лазерная плазма является импульсным источником возбуждения, который как подготавливает, так и возбуждает пробу в каждом импульсе. Присущая методу нестабильность сигнала от импульса к импульсу связана с достижимым уровнем стабильности периодических лазерных импульсов и возмущением плазмы, определяемым свойствами образца и способом подготовки пробы. Все это

приводит к уменьшению, так называемой, “сходимости”. Под сходимостью будем понимать близость одного измерения с другим, проведенным в тех же экспериментальных условиях.

Измеряемая сходимость обычно описывается термином восприимчивость – степень согласия результатов ( $x_i$ ) между собой. Воспроизводимость выражается, как отклонение выборки измерений (число которых равно  $n$ ) от арифметического среднего ( $M$ ) выборки повторяющихся измерений. Это отклонение рассчитывают, как стандартное отклонение ( $s$ ), определяемое уравнением [76]:

$$s = \sqrt{\sum \frac{(x_i - M)^2}{n-1}}. \quad (13)$$

Следует отметить, что в некоторых случаях измерение будет состоять из единичного спектра (определение состава единственной небольшой частицы в потоке аэрозоля в воздухе). В других случаях группируются отдельные измерения, и анализируется эволюция спектра от импульса к импульсу (периодическая абляция геологических образцов для контроля изменения состава) [79].

Для улучшения аналитических характеристик LIBS обычно проводят много индивидуальных измерений, а результаты объединяют, чтобы получить усредненное измерение. Такое усредненное измерение можно повторить несколько раз в одних и тех же экспериментальных условиях, каждое такое измерение называется параллельным измерением. При этом предполагается, что образец не меняется или, что усредняется достаточно большое число индивидуальных спектров, чтобы учесть вариации его свойств. Спектры так же усредняют для учета различий от импульса к импульсу, которые возникают из-за некоторых различий при возбуждении плазмы. Число усредняемых измерений определяется следующими факторами:

- однородность образца;
- требуемая производительность метода (число импульсов в секунду);

- метод отбора пробы (зависимость числа измерений от количества образцов, взятых из разных источников).

### **1.2.3. Метод дистанционной фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии**

Одной из задач настоящей работы является определение качественного и количественного состава атмосферных аэрозолей. Один из перспективных методов определения качественного и количественного состава атмосферных аэрозолей в режиме реального времени – метод дистанционной филаментно-индуцированной эмиссионной спектроскопии (R-FIBS) [80], в основе которого лежит использование эффекта филаментации ультракоротких импульсов, при котором в атмосфере достигается плотность мощности лазерного излучения до  $5 \cdot 10^{13}$  Вт/см<sup>2</sup> [11].

При достижении данной плотности мощности возбуждаются электронные переходы в молекулах и атомах [81]. Технология chirpирования фемтосекундных лазерных импульсов позволяет управлять пространственным положением области филаментации пучка и генерировать плазму филаментов на значительных расстояниях в атмосфере [82, 83]. На данный момент существует немного работ по развитию данного метода, обзор которых представлен в [84].

Преимуществом метода R-FIBS по сравнению с известными методами лазерного зондирования атмосферы является то, что R-FIBS позволяет обеспечивать дистанционное обнаружение и измерение концентрации химических элементов, которые составляют атмосферный аэрозоль [85], а также некоторых молекулярных комплексов (в том числе в биологическом аэрозоле) [80, 86]. Кроме того, данный метод позволяет обнаруживать и измерять концентрацию химических элементов в жидкокапельном аэрозоле, включая туман и облака. Продемонстрированные на сегодняшний день возможности метода R-FIBS для анализа водного аэрозоля позволяют говорить о расстояниях порядка нескольких километров [80].

Для осуществления метода дистанционной лазерной искровой спектроскопии необходимо, чтобы возбуждение атомов исследуемого вещества осуществлялось на значительном расстоянии от источника лазерного излучения. С помощью наносекундных импульсов ранее уже были получены LIBS спектры для металлических пластинок и органических соединений с расстояния до 20 метров [87]. В дальнейшем авторам удалось увеличить расстояние до 25 метров [88]. Ведутся исследования возможностей данного метода для определения потенциально опасных для человека веществ. Так был проведен успешный эксперимент по определению взрывоопасных веществ (TNT, C4) методом дистанционной лазерной искровой спектроскопии [89]. Достоверные данные удалось получить с расстояния до 30 метров.

При использовании фемтосекундных лазерных импульсов для метода дистанционной лазерной искровой спектроскопии существенно меньше влияние температурных эффектов при взаимодействии плазмы с атмосферой, что увеличивает контрастность эмиссионных линий [90, 91]. Вследствие чего лазерные импульсы фемтосекундной длительности активно используются для исследования атмосферы [92, 93], мониторинга состояния растений [94], исследования биологических образцов [80], маркировки радиоактивных изотопов [95] и определения взрывчатых веществ [96].

В основе метода R-FIBS лежит использование эффекта самофокусировки лазерных импульсов фемтосекундной длительности [11], приводящей к образованию филаментов с плотностью мощности до  $5 \cdot 10^{13}$  Вт/см<sup>2</sup> [97], которой достаточно для возбуждения электронных переходов в атомах и молекулах [81]. Технология чирпирования фемтосекундного лазерного излучения позволяет управлять пространственным положением области филаментации пучка с субджоулевой энергией и спектральными характеристиками лазерного излучения, прошедшего атмосферную трассу в режиме самофокусировки [82, 83]. В работе [85] авторам была зарегистрирована эмиссионная линия натрия в атмосферном

аэрозоле с расстояния 70 м и был определён его предел обнаружения с расстояния в 5 м, который составил 7 мг/л.

В настоящее время малоизученным остается вопрос о пределах обнаружения химических элементов в атмосферном аэрозоле, поэтому, одной из задач настоящей работы является определение пределов обнаружения химических элементов. Были выбраны наиболее интенсивные линии основных химических элементов, содержащихся в морской воде, которые ранее были получены методом LIBS с использованием наносекундных лазерных импульсов - Ca (422.67 нм), Mg (285.21 нм), Na (588.99 нм) [98]. Так же для анализа были взяты линии химических элементов, которые содержатся в меньших концентрациях в морском аэрозоле - Al (396.15 нм), Ba (553.35 нм) и Mn (403.08 нм).

В связи с тем, что в коллимированных пучках значение электронной плотности лежит в диапазоне  $10^{14} - 10^{15} \text{ см}^{-3}$  [99, 100], что сопоставимо с электронной плотностью при филаментации в режиме самофокусировки [101], можно использовать слабосфокусированный лазерный пучок для моделирования эффекта самофокусировки на атмосферной трассе в лабораторных условиях.

Применение в R-FIBS временно-разрешённой регистрации спектров, при которой варьируются такие параметры, как время задержки регистрации относительно лазерного импульса  $t_d$ , время экспозиции  $t_g$  и накопление сигнала играют важную роль в увеличении чувствительности данного метода [102]. Сильное сплошное излучение появляется вовремя и сразу после формирования плазмы филамента, и на его фоне удастся выделить небольшое число интенсивных линий. Сплошное излучение является одним из основных факторов ухудшения предела обнаружения химических элементов, который зависит от отношения интенсивности линий к фону - SBR (signal-to-background ratio). Для улучшения SBR регистрация должна начинаться после задержки  $t_d$ , когда рекомбинирующая плазма филамента достаточно остынет и на фоне сплошного излучения и излучения суперконтинуума выделяются эмиссионные линии. Оптимальные значения  $t_d$  и  $t_g$

обычно зависят от способа возбуждения и исследуемых элементов [102].

Уменьшение значения пределов обнаружения для определенных химических элементов путем модификации экспериментальной установки может говорить об увеличении общей чувствительности метода. В работе [103] авторами предложена возможность уменьшения пределов обнаружения методом спектрального усиления за счет увеличения суммарной площади собирающей оптики при помощи использования нескольких собирающих линз. Согласно [104] световой поток излучения плазмы определяется выражением:

$$d\Phi = Id\Omega = I \frac{dA}{r^2} \quad (14)$$

- $d\Omega$  – телесный угол точечного источника,
- $dA$  – эффективная площадь собирающей оптики,
- $r$  – расстояние от источника излучения до исследуемого образца,
- $I$  – интенсивность излучения плазмы.

Использование пяти собирающих линз совместно с телескопом позволило уменьшить пределы обнаружения Mn и Cr с 698 и 100 мг/г до 294 и 49 мг/г соответственно для расстояния 2 метра от источника излучения до приемника.

При распространении фемтосекундных лазерных импульсов в атмосфере наблюдается эффект филаментации. Существует возможность управления расстоянием до филамента от сотен метров до нескольких километров практически без воздействия на них турбулентности атмосферы [105]. Комбинирование методов лидарного зондирования и дистанционной фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии позволили определять натрий в солевом растворе с расстояния 20 метров, используя лазерные импульсы длительности 70 фс и энергией 130 мДж [106]. При этом размеры капель аэрозоля не превышали 10 мкм. Такие размеры капель вызывают дополнительную самофокусировку лазерного излучения, в результате чего требуются меньшие мощности для эффекта филаментации. Использование эффекта чирпирования фемтосекундных лазерных импульсов

позволяет добиться лучших значений сигнал-шум по сравнению с классическими методами лазерной искровой спектроскопии [15]. В работе [107] используя адаптивную оптику удалось получить сигнал обратного рассеяния азота  $N_2$  с расстояния 118 метров лазерными импульсами длительностью 45 фс и энергией 25 мДж. В основе адаптивной оптики использовался расширитель луча, состоящий из двух линз, с помощью которого контролировалось расстояние до образования филамента. Обратное фокусное расстояние данной системы рассчитывается выражением:

$$BFL = \frac{f_2(L-f_2)}{L-(f_1-f_2)} \quad (15)$$

- $f_{1,2}$  – фокусные расстояния линз,
- $L$  – расстояние между линзами.

Результатирующее выражение, определяющее интенсивность лазерного излучения в точке фокусировки, достаточного для филаментации в атмосфере, определялось выражением:

$$I_{Ray} = \frac{4\pi PD^2}{\lambda^2 BFL^2} \quad (16)$$

- $BFL$  – обратное фокусное расстояние системы расширителя лазерного луча,
- $\lambda$  – длина волны лазерного излучения,
- $P$  – мощность лазерного импульса,
- $D$  – диаметр лазерного пучка.

Основной проблемой для повышения чувствительности метода R-FIBS является низкое значение отношения «сигнал-шум», что напрямую влияет на пределы обнаружения данного метода. Фоновое излучение филамента является сильно поляризованным (в отличие от эмиссионных линий химических элементов), что можно использовать для его ослабления. В работе [107] предложено использовать поляризатор непосредственно перед детектором. В эксперименте использовалось излучение Ti-сапфирового лазера длительностью 30 фс, с частотой повторения

лазерных импульсов 1 кГц, мощностью до 200 ГВт, на центральной длине волны 800 нм. В качестве образца использовалась алюминиевая пластина, установленная на расстоянии 380 см от источника излучения. Использование поляризационного фильтра с углом  $60^\circ$  позволило уменьшить интенсивность фона на 42% для эмиссионной линии алюминия (Al I 396.152 нм).

В первой главе были рассмотрены основные механизмы возникновения эффекта филаментации в атмосфере при распространении ультракоротких лазерных импульсов. Показана зависимость критической мощности, необходимой для начала филаментации, от длины волны лазерного излучения и нелинейной добавки к показателю преломления среды. Рассмотрена зависимость координаты начала филаментации от параметров лазерного излучения через формулу Марбюргера. Проведено описание процессов возникающих при взаимодействии гигаваттного лазерного излучения с одиночными водными каплями. Сделан литературный обзор основных достижений науки в области исследования атмосферных аэрозолей лидарными и спектральными методами, в частности методами лазерной искровой и филаментно-индуцированной спектроскопии. Описаны основные метрологические характеристики спектральных методов, такие как задержка регистрации сигнала и восприимчивость.

## **ГЛАВА 2 Экспериментальное оборудование для дистанционного исследования строения вещества фемтосекундными лазерными импульсами**

В данной главе описано экспериментальное оборудование, использованное в данной работе для дистанционного исследования атмосферы фемтосекундными лазерными импульсами. Приведены три конфигурации приемной системы лидара: белого света, упругого рассеяния, комбинационного рассеяния. Описана схема наносекундного многочастотного лидара. Приведена схема эксперимента по филаментно-индуцированной и лазерной искровой спектроскопии для получения эмиссионных спектров химических элементов.

Экспериментальные работы по лидарному зондированию атмосферы в переходной зоне «материк-океан» проводились с использованием трех модификаций лидарной системы, основанной на титан-сапфировом лазере (Spitfire XR40F5W, США) с чирпированным двухкаскадным усилением мощности. Лазерный комплекс способен генерировать фемтосекундные лазерные импульсы длительностью от 40 фс на длине волны с центром на 800 нм и полушириной спектра излучения до 30 нм, частотой повторения импульсов до 1 кГц, средней мощностью до 7 Вт на основной гармонике. Для используемого лазера характерна двухрезонаторная схема с активной синхронизацией мод.

Для начала генерации ультракоротких лазерных импульсов необходим небольшой толчок основания призмы дисперсии групповой скорости для того чтобы создать некоторые флуктуационные выбросы. Длительность этих флуктуационных выбросов на начальном этапе обратно пропорциональна ширине линии усиления. После одной-двух тысяч проходов длительность возрастает, вследствие большего усиления мод расположенных в центре линии усиления, однако после одной-двух тысяч проходов наибольший флуктуационный выброс достигает такой интенсивности, что заметную роль в его поведении оказывают нелинейные эффекты, а именно изменение коэффициента преломления и самофокусировка в кристалле Ti:сапфира. Вследствие нелинейного эффекта Керра

этот флуктуационный выброс испытывает меньшие потери во внутреннем резонаторе и усиливается лучше остальных, а благодаря относительно большой интенсивности, он уменьшает инверсию населённости, вследствие чего менее интенсивные выбросы оказываются ниже порога усиления. Когда интенсивность уже почти сформировавшегося ультра-короткого импульса (УКИ) достигает такого значения, что большая часть инверсии населённости снимается за время прохождения этого импульса через усилитель, лазер выходит на стабильный моноимпульсный режим работы, что соответствует частоте повторения импульсов. Важную роль в этой конструкции играет призмный регулятор дисперсии групповой скорости (ДГС). При распространении импульса через среду он испытывает искажения, связанные с тем, что дисперсия для разных длин волн различная. Интенсивность импульса настолько велика, что при распространении через среду начинают играть роль дисперсия третьего, а иногда и более высоких порядков. Чтобы скорректировать эти искажения ставят или специальный компенсатор или используют специальные "чирпирующие" зеркала.

В экспериментах использовалась соосная схема зондирования, приемное оптическое устройство в составе телескопа Кассегрена с диаметром 279мм, диафрагмы и крепления световода, смонтированных на юстировочных устройствах, располагаются внутри прочного корпуса и составляют единую конструкцию, защищенную от проникновения посторонней засветки. В зависимости от задачи в работе по лидарному зондированию атмосферы использовалось три типа регистрирующей системы.

На рисунке 3 показана фотография лазерного комплекса Spitfire XP40F5W, использованного в данной работе для получения гигаваттных импульсов ультракороткой длительности.



Рисунок 3. Фотография лазерного комплекса Spitfire XP40F5W.

На фотографии видно, что для вывода излучения в соседнюю лабораторию с приёмной системой использовалось цилиндрическое отверстие в стене.

## 2.1. Техническое обеспечение лидара белого света

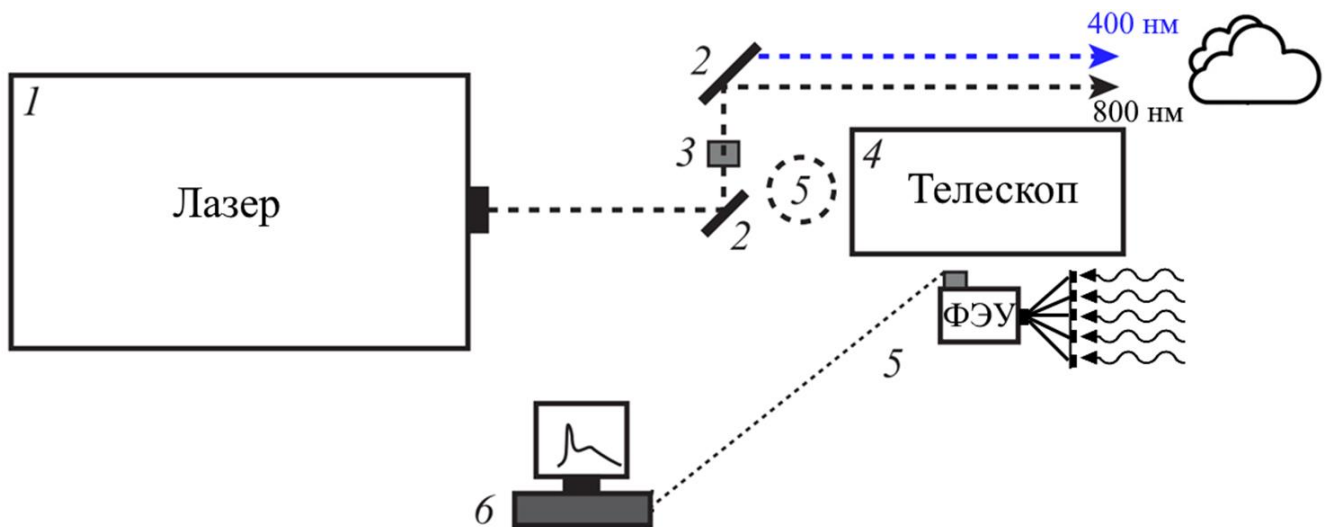


Рисунок 4. Схема лидара белого света. 1 - лазер с двухкаскадным усилителем Spitfire XP40F5W; 2 - диэлектрические зеркала для длин волн 400 и 800 нм; 3 - нелинейный оптический кристалл; 4 - телескоп Celestron Advanced C11-SGTXLT, апертура 279 мм, фокусное расстояние: 2800 мм, относительное отверстие: 1/10; 5 - спектрометр (77480, Newport), шестнадцатиканального ФЭУ (H10515B-04, Hamamatsu) и АЦП (ADM216, 100M); 6 – персональный компьютер.

Регистрирующая система для лидара белого света состояла из полевой диафрагмы, полихроматора (77480, Newport; дифракционная решетка 300 штр./мм, входная щель шириной 1 мм), шестнадцатиканального ФЭУ (H10515B-04, Hamamatsu) и быстродействующего АЦП (ADM216 '100M, ЗАО «Инструментальные системы»).

Модуль ADM216'100M построен на основе технологии Analog Digital Module (ADM) и предназначен для ввода аналоговых сигналов. Технология ADM это концепция программно-аппаратного объединения универсальных модулей. Интерфейс ADM обеспечивает связь между микросхемами мезонинного модуля и программируемой логической интегральной схемы (ПЛИС) несущего модуля. Модуль ADM216'100M имеет два входных 16-ти битных канала. Частота дискретизации модуля имеет минимальное значение 30 МГц и максимальное

значение 100 МГц, при этом частота входного сигнала находится в диапазоне от 570 до 94400 кГц. Принципиальная схема модуля ADM216'100M представлена на рисунке 5.

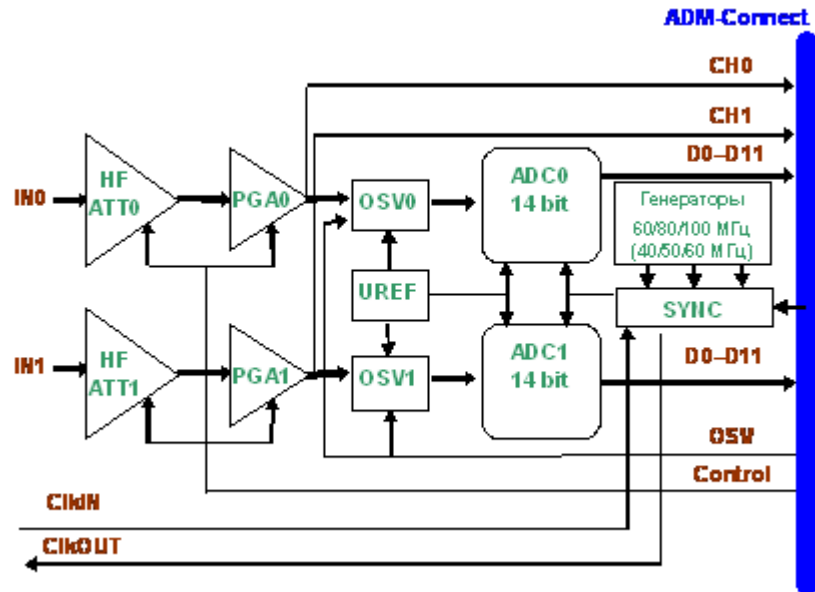


Рисунок 5. Принципиальная схема модуля ADM216'100M.

Кристалл бета-бората бария (BBO) является отрицательным одноосным кристаллом с точечной симметрией [109]. Сочетает возможности фазового синхронизма для генерации второй гармоники с возможностью работы в ультрафиолетовой области спектра на длинах волн менее 200 нм при комнатной температуре. Данный кристалл имеет высокий коэффициент нелинейности, обладает химической и механической стабильностью, широким температурным диапазоном фазового синхронизма и высоким порогом оптической прочности. Его эффективные нелинейные оптические постоянные определяются как [110]:

$$d_{eff}^{type-1} = (d_{11} \cos 3\varphi - d_{22} \sin 3\varphi) \cos \theta + d_{31} \sin \theta \quad (17)$$

$$d_{eff}^{type-2} = (d_{11} \sin 3\varphi - d_{22} \cos 3\varphi) \cos^2 \theta \quad (18)$$

Где  $\varphi$  и  $\theta$  – полярные координаты.

На рисунке 6 показана фотография приемной системы лидара белого света, использованная в данной работе.



Рисунок 6. Фотография приемной системы лидара белого света.

## 2.2. Техническое обеспечение лидара упругого рассеяния

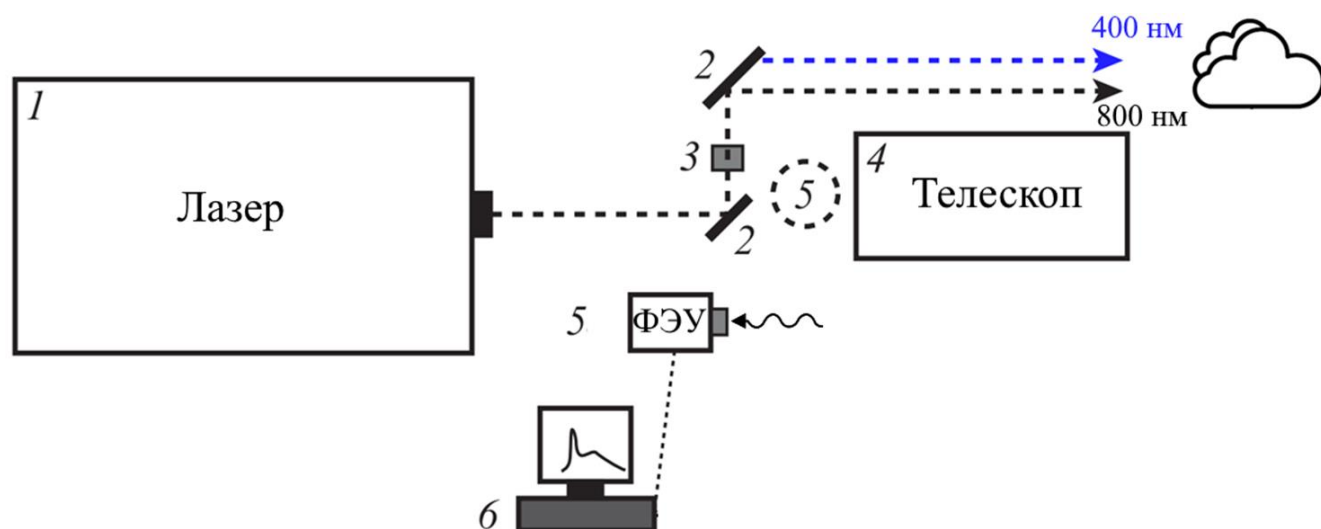


Рисунок 7. Схема лидара упругого рассеяния. 1 - лазер с двухкаскадным усилителем Spitfire XP40F5W; 2 - диэлектрические зеркала для длин волн 400 и 800 нм; 3 – нелинейный оптический кристалл; 4 - телескоп Celestron Advanced C11-SGTXLT, апертура 279 мм, фокусное расстояние: 2800 мм, относительное отверстие: 1/10; 5 – одноканальный ФЭУ, сопряженный с АЦП или осциллографом; 6 – персональный компьютер.

В качестве регистратора в лидаре упругого рассеяния использовался ФЭУ (R7400U, Hamamatsu), согласованный с телескопом оптическим волокном диаметром 1 мм, при этом перед оптическим волокном устанавливались сменные полосовые интерференционные светофильтры (FKB-VIS-10, Thorlabs), обеспечивающие диапазоны длин волн регистрации сигнала 445– 455 нм, 495– 505 нм, 545– 555 нм, 595– 605 нм, 645 – 655 нм, 695 –705 нм, 745 – 755 нм и 795 – 805 нм (в зависимости от светофильтра) с шириной полосы пропускания 10 нм. Сигнал с ФЭУ регистрировался быстродействующим АЦП (ADM216'100M (16 бит, 100 МГц) ЗАО «Инструментальные системы»), сопряженным с персональным компьютером.

Материал фотокатода ФЭУ R7400U бищелочной, что обеспечивает ему высокую чувствительность при низком темновом токе (от 0.2 до 2.0 нА).

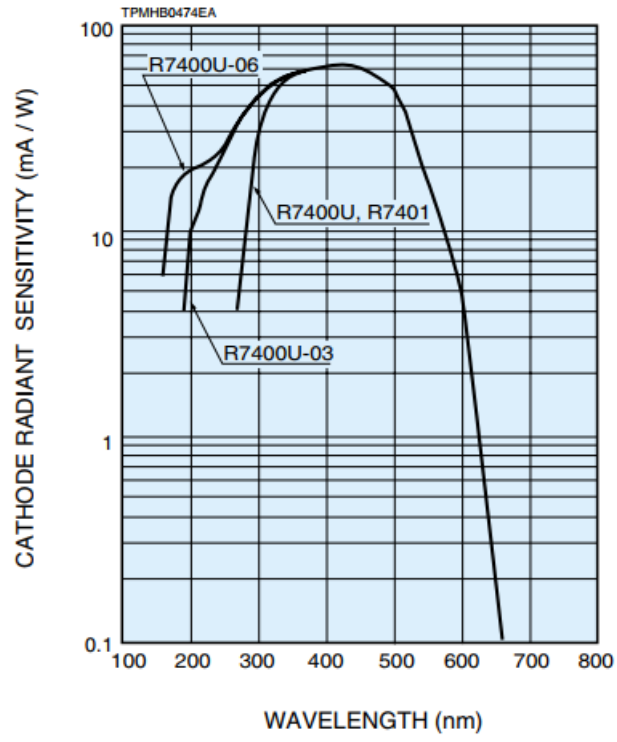


Рисунок 8. Чувствительность фотокатода ФЭУ R7400U.

### 2.3. Техническое обеспечение лидара комбинационного рассеяния.

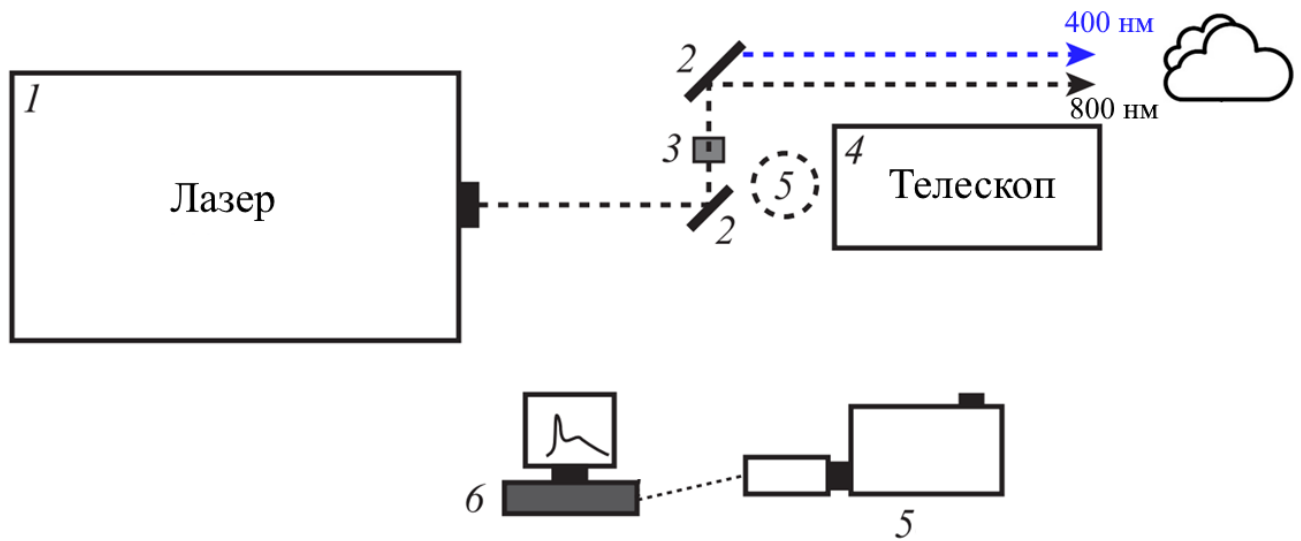


Рисунок 9. Схема лидара комбинационного рассеяния. 1 - лазер с двухкаскадным усилителем Spitfire XR40F5W; 2 - диэлектрические зеркала для длин волн 400 и 800 нм; 3 – нелинейный оптический кристалл; 4 - телескоп Celestron Advanced C11-SGTXLT, апертура 279 мм, фокусное расстояние: 2800 мм, относительное отверстие: 1/10; 5 - спектрометр(Spectra Pro 2300i, Princeton Instruments), ICCD-камера (PI-MAX3:1024i, Princeton Instruments); 6 – персональный компьютер.

Регистрирующая система лидара комбинационного рассеяния состояла из полихроматора (SpectraPro 2300i, Princeton Instruments; дифракционные решетки 1200, 600 и 300 штр./мм), согласованного с телескопом оптическим волокном (вход со стороны телескопа имеет форму круга диаметром 1 мм, а со стороны монохроматора – форму щели размером  $1 \times 0.16$  мм), и ICCD-камеры (PI-MAX3:1024i, Princeton Instruments). Полихроматор SpectraPro 2300i имеет фокусное расстояние 300 мм с диапазоном до 1400 нм с точностью до 0.2 нм. Камера PI-MAX3 основана на сенсоре Kodak KAI-1003 с разрешением 1024x1024 пикселя, при размере пикселя 12.8x12.8 мкм. Камера работает с частотой до 32 МГц. На рисунке 10 показана фотография приемной системы лидара комбинационного рассеяния.



Рисунок 10. Приемная система лидара комбинационного рассеяния.

#### **2.4. Техническое обеспечение наносекундного лидарного комплекса.**

Для сравнения результатов измерений, проведенных на лидарном комплексе, использующем ультракороткие лазерные импульсы использовалась многочастотная наносекундная лидарная станция, схема которой изображена на рисунке 11.

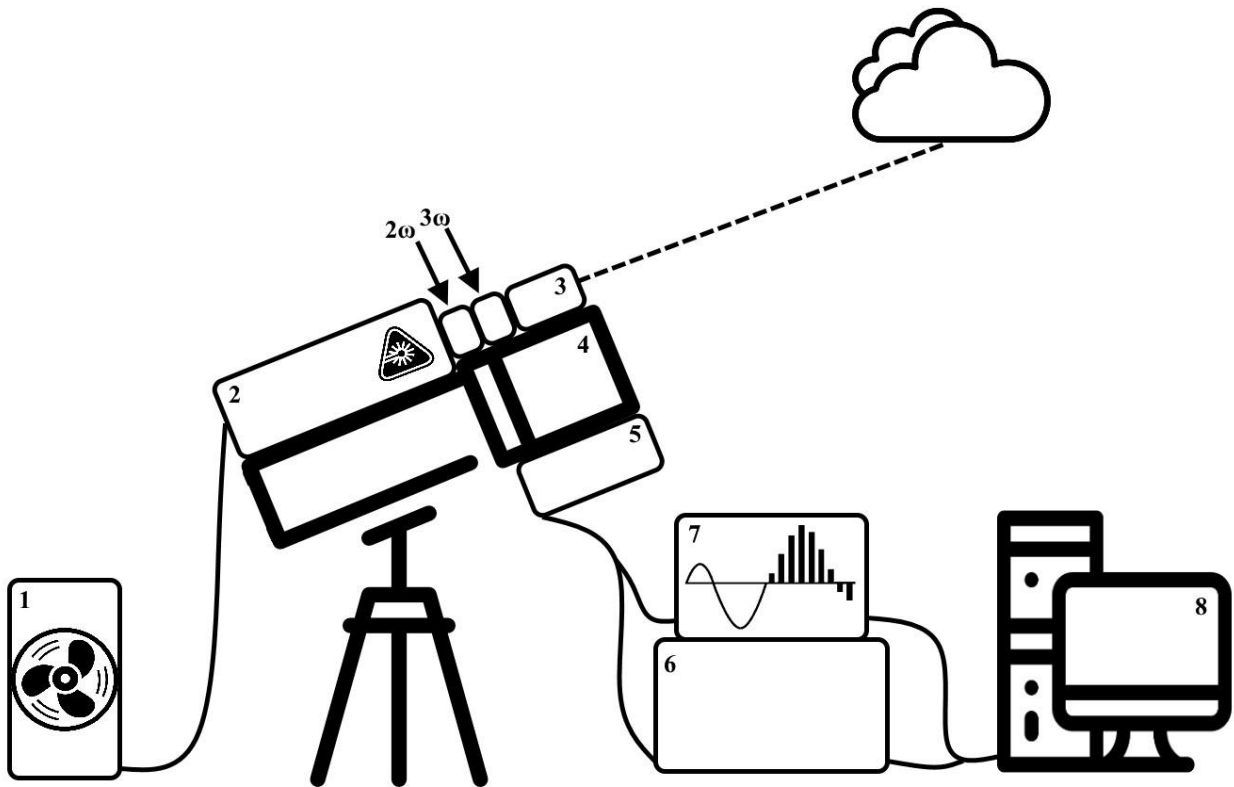


Рисунок 11 – Схема многочастотного наносекундного лидарного комплекса. 1 – система охлаждения лазера, 2 – лазер Quantel CFR400, 3 – коллиматор, 4 – телескоп Ньютона, 5 – регистрационный модуль, 6 – блок управления ФЭУ, 7 – АЦП, 8 – персональный компьютер.

В качестве источника излучения использовался ND:YAG лазер Quantel CFR 400, способный генерировать излучения на длинах волн 1064 нм, 532 нм и 355 нм. Максимальная энергия в импульсе для длины волны 1064 нм составляет 400 мДж, для 532 нм – 230 мДж и для 355 нм – 90 мДж. Длительность лазерного импульса составляет 10 нс. Излучение лазера выводится в атмосферу через коллиматор. В качестве приемника излучения используется телескоп Ньютона с апертурой 400 мм и фокусным расстоянием 1200 мм. Регистрационный модуль представляет собой блок фотоэлектронных умножителей (ФЭУ), содержащий следующие каналы регистрации: 355 нм (упругое рассеяние, неполяризованное излучение), 353 нм (комбинационное рассеяние на молекулах азота, вращательный переход), 532 нм (упругое рассеяние, параллельная и перпендикулярная поляризации), 530 нм (комбинационное рассеяние на молекулах азота, вращательный переход) и 1064 нм

(упругое рассеяние, неполяризованное излучение). Регистрационная система связана с блоком управления ФЭУ и АЦП, которые подключены к персональному компьютеру, с которого происходило управление лидарной станцией и анализ полученных данных. На рисунке 12 представлена фотография наносекундного многочастотного лидара, использовавшегося для проведения измерений.

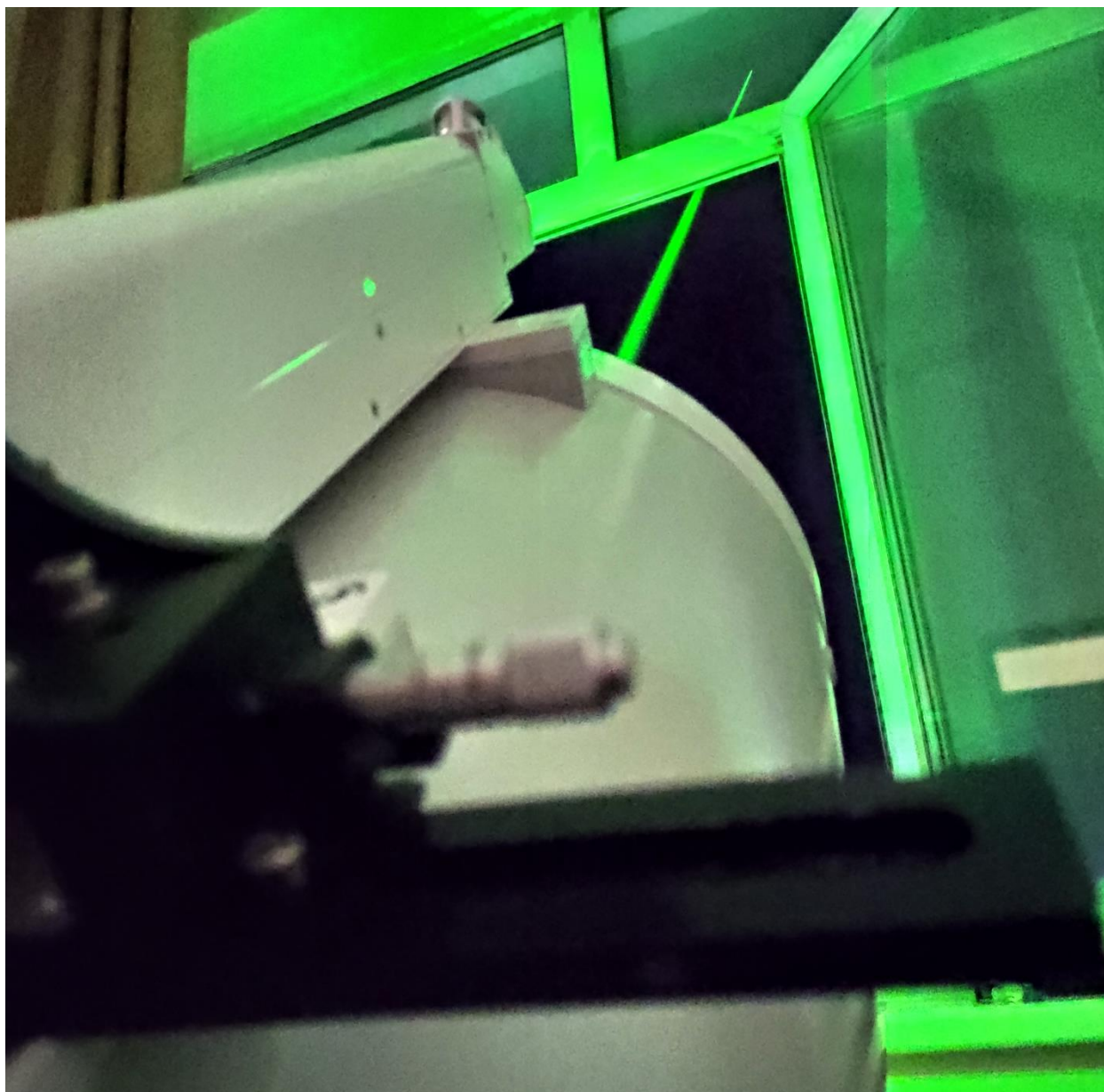


Рисунок 12. Фотография наносекундного многочастотного лидара.

На рисунке 13 приведена фотография приемной системы наносекундного многочастотного лидара, состоящая из блока управления ФЭУ и АЦП.

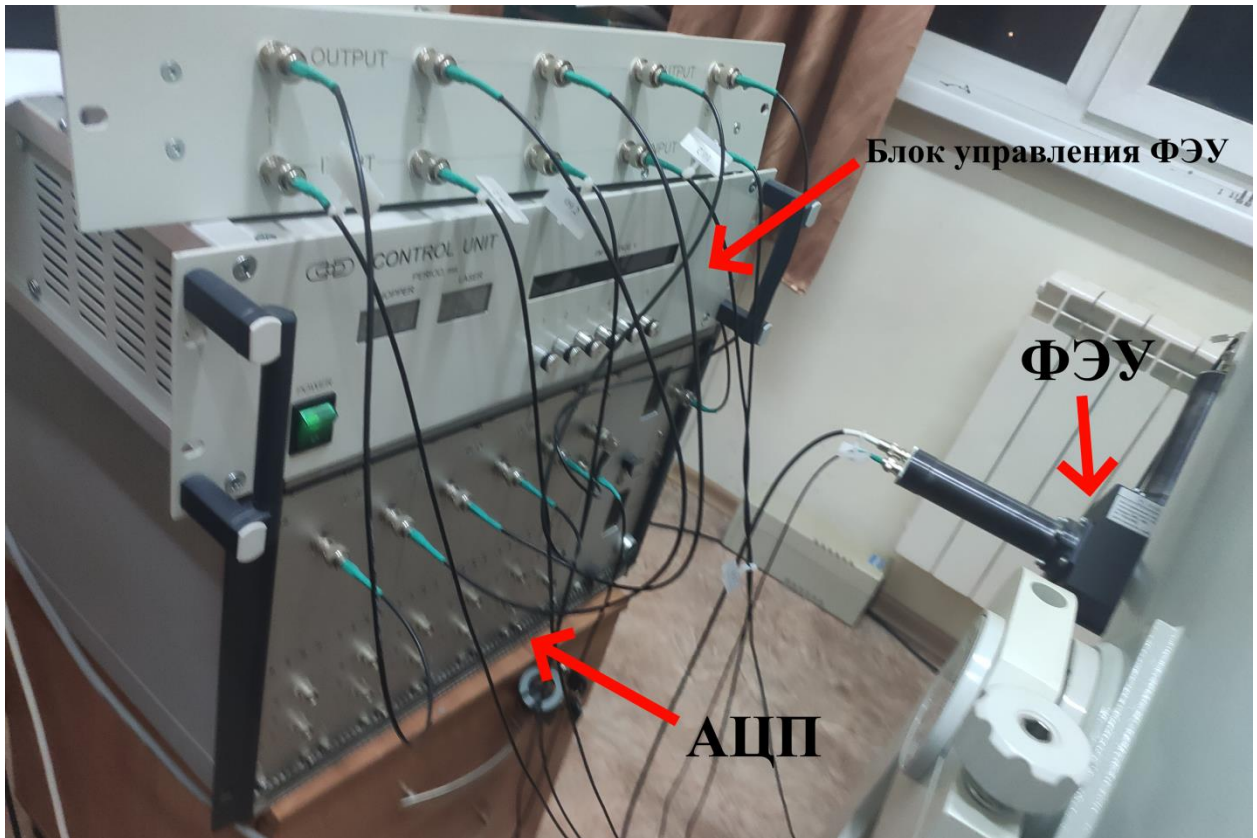


Рисунок 13. Приемная система наносекундного многочастотного лидара.

## 2.5. Техническое обеспечение дистанционного метода LIBS фемтосекундными лазерными импульсами.

Исследования проводились на экспериментальной установке ЦКП ИАПУ ДВО РАН, схема которой представлена на рисунке 14.

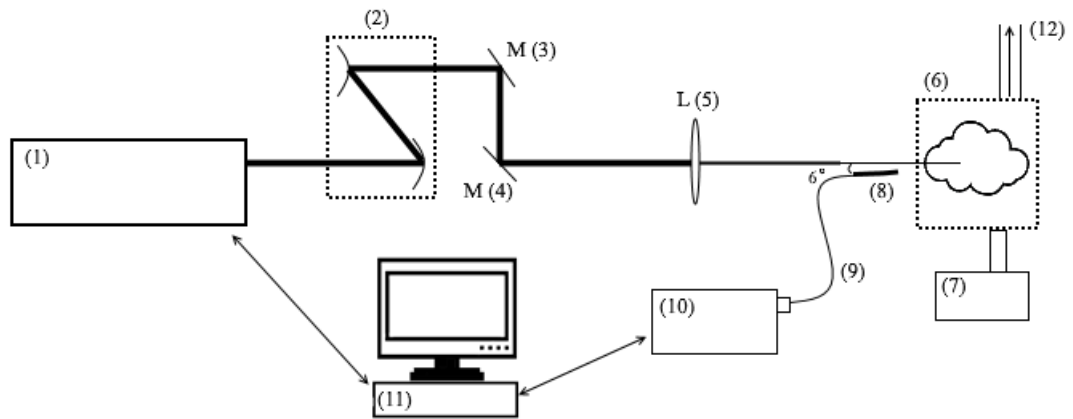


Рисунок 14 – Схема экспериментальной установки для метода R-FIBS.

1 – SpitfirePro 40F-5W (SPTF-40F-1k-5W, SpectraPhysics)/ Q-Smart (Quantel), 2 – зеркальный телескоп, 3, 4 – диэлектрические зеркала, 5 – плоско-выпуклая стеклянная линза, 6 – камера для генерации аэрозоля, 7 - небулайзер FlaemNuovaBoreal F400, 8 – кварцевый световод 74-UV, Ocean Optics, 9 – световод, 10 – спектрометр SpectraPro 2300 (Princeton Instruments, США), 11 – персональный компьютер.

В качестве источника лазерного излучения на центральной длине волны 800 нм использовался фемтосекундный лазерный комплекс (1) SpitfirePro 40F-5W (SPTF-40F-1k-5W, SpectraPhysics). Частота следования лазерных импульсов составляла до 1 кГц, длительность - 60 фс и энергией в импульсе 4.4 мДж. С помощью зеркального телескопа (2) начальный диаметр пучка лазерного излучения, равный 9 мм, уменьшался до 6 мм. Диэлектрическими зеркалами (3) и (4) излучение направлялось на плоско-выпуклую стеклянную линзу (5) с фокусным расстоянием 500 мм. Согласно теоретическим расчетам [113], расстояние самофокусировки зависит от фокусного расстояния линзы, включенной в оптическую схему. В работе [114] показано, что использование линзы с большим фокусным расстоянием приводит к началу процесса филаментации до геометрического фокуса линзы. В коллимированных пучках значение электронной плотности лежит в диапазоне  $10^{14} - 10^{15} \text{ см}^{-3}$  [99, 100]. Это сопоставимо с электронной плотностью при филаментации в режиме самофокусировки [101]. Следовательно, можно использовать слабосфокусированный лазерный пучок для

моделирования эффекта самофокусировки на атмосферной трассе в лабораторных условиях. В приведенной экспериментальной установке генерация филамента происходит на переднем фронте аэрозоля, генерируемого внутри камеры (6), что моделирует реальные условия дистанционного зондирования атмосферных аэрозолей. В качестве генератора аэрозоля (7) использовался небулайзер FlaemNuovaBoreal F400 компрессорного типа. Использовался режим генерации водных капель с максимумом распределения в области 0.8 – 2.0 мкм. Вытяжка (12) поддерживала равномерный поток аэрозоля в камере. В качестве детектора использовался спектрометр (10), состоящий из спектрографа SpectraPro 2300 (Princeton Instruments, США) с шириной щели 30 мкм (дифракционная решетка 600 штрих/мм) и 16 битной ПЗС камеры со стробируемым ЭОП (Pi-MAX 31024i, Princeton Instruments, США). Излучение плазмы филаментов собиралось кварцевым коллиматором (8) (74-UV, Ocean Optics), установленным под углом 6 градусов относительно оптической оси (для обеспечения лидарной схемы приемной системы) на расстоянии 10 см от филамента. Далее излучение по кварцевому световоду (9) направлялось на входную щель спектрометра. Управление установкой осуществлялось с помощью персонального компьютера (11).

Фотография установки для проведения экспериментов для метода R-FIBS приведена на рисунке 15.

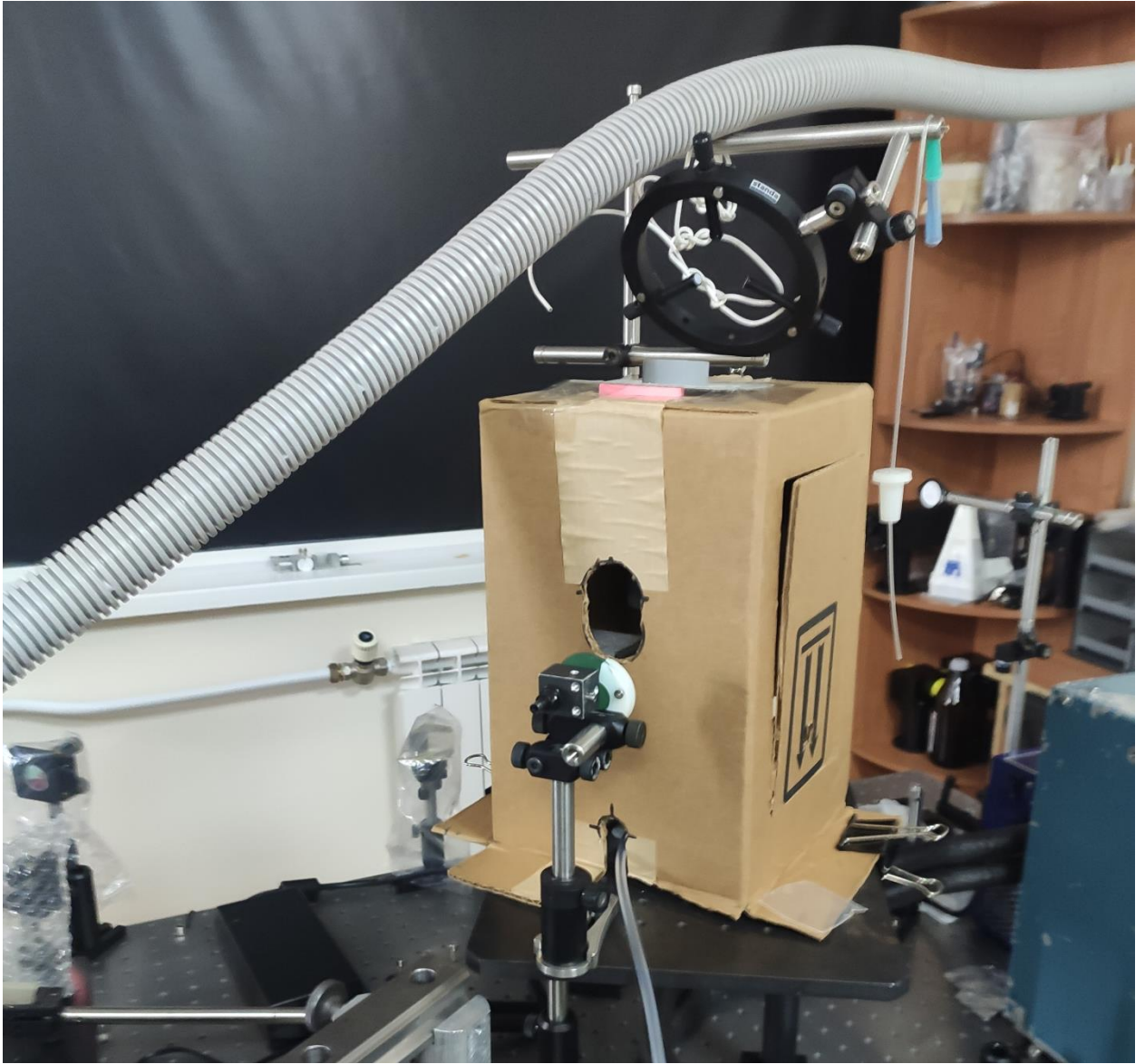


Рисунок 15. Фотография экспериментальной установки для проведения экспериментов для метода R-FIBS.

Для определения пределов обнаружения химических элементов использовались государственные стандартные образцы водных растворов Al, Ba, Ca, Mg, Na и Mn с концентрацией 1 г/л. Более низкие концентрации получались путем разбавления исходных растворов бидистиллированной водой до необходимых концентраций.

В данной главе было описано экспериментальное оборудование для дистанционного исследования атмосферы фемтосекундными лазерными импульсами. Приведены три конфигурации приемной системы лидара: белого

света, упругого рассеяния, комбинационного рассеяния. Рассмотрены их основные составляющие, приведены их схемы и фотографии. Описана схема наносекундного многочастотного лидара. Приведена схема эксперимента по филаментно-индуцированной и лазерной искровой спектроскопии для получения эмиссионных спектров химических элементов. Описана методология проведения экспериментов, в частности способы получения растворов химических элементов определенных концентраций.

### **ГЛАВА 3. Лидарное зондирование атмосферы гигаваттными лазерными импульсами фемтосекундной длительности**

В данной главе описываются результаты проводимых экспериментальных исследований возможностей и перспектив использования фемтосекундных лидаров для зондирования атмосферы в условиях переходной зоны «материк-океан». В ходе работы были использованы три основных модификации лидарной системы, основанных на титан-сапфировом лазере с чирпированным усилением мощности (лидар упругого рассеяния, лидар комбинационного рассеяния, лидар белого света). Проведены натурные эксперименты и получены данные лидарного зондирования атмосферы в условиях переходной зоны «материк-океан», а также проведено сравнение полученных данных с результатами традиционного лидарного зондирования, основанного на использовании лазерных импульсов наносекундной длительности.

Для уточнения спектральных и пространственных параметров лазерного излучения на атмосферной трассе проведены дополнительные исследования распространения лазерных импульсов фемтосекундной длительности на центральной длине волны 800 нм в лабораторных условиях на горизонтальной трассе длиной до 70 метров. Зарегистрированы эмиссионные линии азота в конфигурации лидара белого света (752 нм – N<sub>2</sub> (1+), 760 нм – N<sub>2</sub> (1+), 775 нм - N<sub>2</sub> (1+), 815 нм - N<sub>2</sub> (1+), 847 нм - N<sub>2</sub> (1+)) и линии комбинационного рассеяния азота при зондировании второй гармоникой титан-сапфирового фемтосекундного лазера.

Основным достижением проделанной работы является получение впервые в России лидарных данных зондирования атмосферы ультракороткими лазерными импульсами, при этом мощности созданной лидарной системы уступают значениям мирового уровня (основной проект Терамобиль [30]), однако, полученные первые результаты зондирования показывают сопоставимые данные с мировым уровнем. Из недостатков созданной гигаваттной системы, по сравнению с тераваттными мировыми аналогами, можно отметить меньшие расстояния

зондирования системы (что частично компенсируется использованием более чувствительных приемников лидарного сигнала на основе одно и многоканального ФЭУ) и более узкий спектральный диапазон суперконтинуума (с использованием системы создания более узкого лазерного пучка спектральный диапазон значительно увеличивается).

Из преимуществ созданной системы необходимо отметить высокую стабильность лазерного излучения, меньшую длительность импульса и высокую частоту повторения. В данной работе впервые получены результаты лидарного зондирования в переходной зоне «материк-океан» с использованием лазерных импульсов ультракороткой длительности на длинах волн 400 нм и 800 нм с одновременным зондированием атмосферы «традиционными» лидарами на лидарной станции ИАПУ ДВО РАН [93].

### **3.1. Результаты измерений, проведенных на лидаре белого света**

Результаты получены на экспериментальной установке, описанной в главе 2.1, схема установки изображена на рисунке 4. В связи с тем, что мощный фемтосекундный импульс в дальнейших экспериментах использовался в качестве зондирующего, необходимо определить начальное расстояние до области атмосферы, из которой регистрируются сигналы обратного рассеяния зондирующего фемтосекундного импульса. Как было рассмотрено ранее, при распространении в атмосфере мощного фемтосекундного лазерного импульса наблюдаются эффекты самофокусировки, которые приводят к филаментации и генерации суперконтинуума. После того как «избыточная» энергия импульса израсходована, нелинейные процессы прекращаются, т.е. начиная с некоторого расстояния взаимодействие со средой распространения во всем спектральном диапазоне излучения СК, включая длину волны лазера, приобретает линейный характер. Следовательно, необходимо определить положение на трассе начальной точки зондирования.

Для проверки лидарных данных был проведен лабораторный эксперимент на горизонтальной атмосферной трассе длиной 70 метров в помещении. Известно, что для фемтосекундного лидарного зондирования, основанного на генерации белого света (суперконтинуума), необходимо использование мощности излучения выше критической мощности самофокусировки (оптический эффект Керра, в атмосферном воздухе критическая мощность  $P_{кр}$  для самофокусировки равна  $\sim 3.2$  ГВт). В нашем случае, для пучка диаметром 10 мм, энергии 7 мДж и длительностью 40 фс пиковая мощность составляла  $\sim 175$  ГВт. Однако при данных параметрах на лабораторной трассе на расстоянии до 70 метров наблюдалось незначительное спектральное уширение импульса, при этом максимальное увеличение диаметра пучка в конце трассы за счет эффекта самофокусировки составляло  $\sim 2$  см и на протяжении всей трассы не наблюдалось интенсивных ионизационных каналов (филаментов). Поэтому была предпринята попытка увеличения начальной интенсивности в четыре раза путем сужения пучка с использованием линзового телескопа в два раза. В результате вышеуказанного сужения резко изменился профиль пучка в зависимости от расстояния от лазерного источника: уже на первых метрах трассы происходила самофокусировка пучка с образованием интенсивных каналов множественной филаментации, при этом единичные филаменты регистрировались на расстоянии до 30 метров относительно сужающего телескопа. В зоне канала филаментации наблюдались высокие интенсивности излучения, обеспечивающие прожиг отверстий микронных размеров на белой бумаге и фотобумаге. Начальная интенсивность излучения составляла  $\sim 890$  ГВт/см<sup>2</sup>, при диаметре пучка 5 мм.

Таким образом, результаты лабораторных экспериментов показали, что в лидаре белого света целесообразно использовать устройства увеличения начальной интенсивности излучения, при этом желательно использовать зеркальный телескоп вместо линзового для исключения эффекта самофокусировки в объеме линз и, следовательно, получения пучка с меньшей расходимостью. Кроме того, наличие интенсивных филаментов вызывает возбуждение элементов в атмосфере благодаря

плазмообразованию, в работе [114] показана регистрация в канале филамента, генерируемого в аэрозоле морской воды в воздухе, эмиссионной линии натрия на длине волны 588.9 нм.

Лидарное зондирование атмосферы осуществлялось на длине волны основной гармоники лазера 800 нм при длительности импульса 50 фс, его энергии 5 мДж и начальном диаметре пучка 5 мм. Реализацию нелинейных процессов, филаментацию и генерацию СК обеспечивали энергия и длительность импульса, начальное поперечное сечение пучка. Регистрация сигналов обратного рассеяния проводилась в спектральных интервалах с центрами на длинах волн  $\lambda = 793, 775, 757, 739$  и  $721$  нм. По верхнему допустимому пределу входных потоков излучения для системы регистрации была выбрана длина волны 793 нм, как ближайшая к основной длине волны 800 нм. Время накопления сигнала для интервалов с  $\lambda = 793$  и  $775$  нм составляло 20 мин, для остальных интервалов – 40 мин. При проявлении процессов самофокусировки пучка и генерации широкополосной конической эмиссии (проявляющиеся в кольцевой структуре спектрального перераспределения энергии) должно наблюдаться увеличение/уменьшение функции  $F(z, \lambda) = P(z, \lambda)/P(z, \lambda = 793 \text{ нм})$ .  $P(z, \lambda)$  - регистрируемый лидарный сигнал с расстояния  $z$  на длине волны  $\lambda$ . При отсутствии нелинейных эффектов функции  $F(z, \lambda)$  (для указанных длин волн) будут параллельны друг другу. На рисунке 16 представлены зависимости  $F(z, \lambda)$ , полученные при зондировании атмосферы в условиях переходной зоны материк–океан (зенитный угол трассы зондирования составлял  $45^\circ$ ), и их аппроксимации.

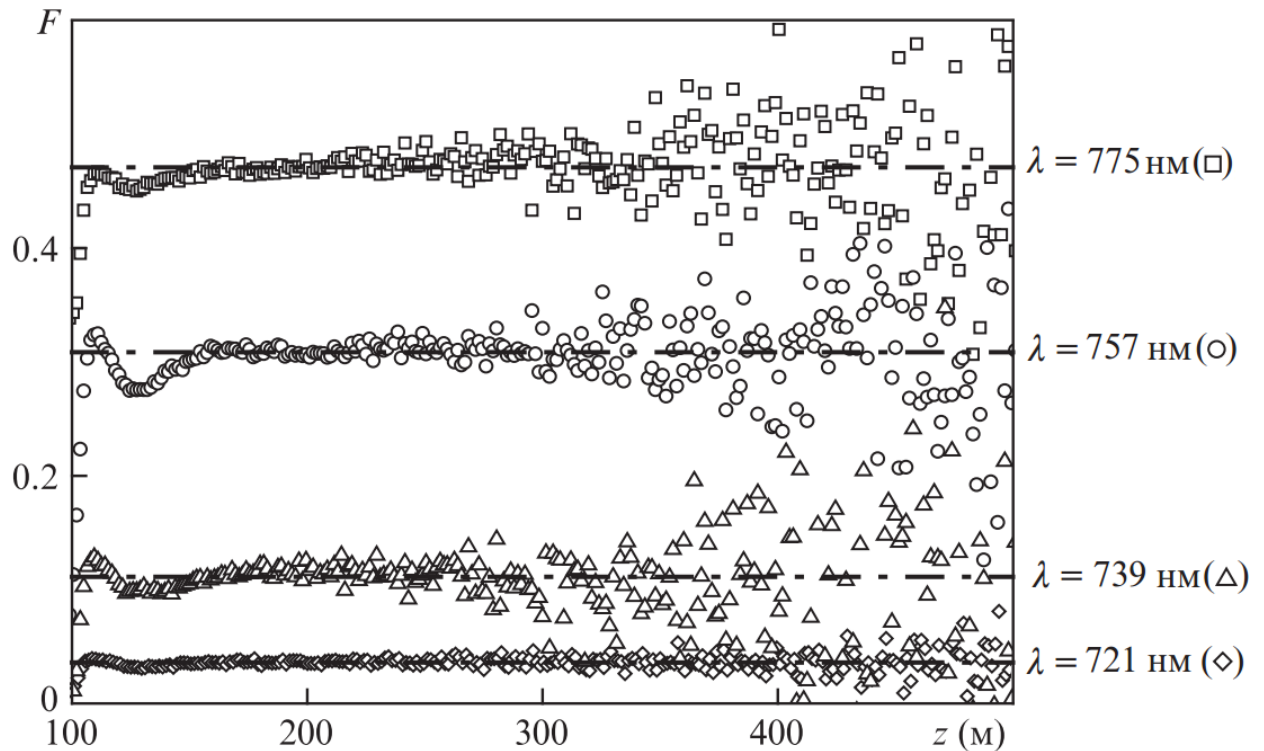


Рисунок 16. Зависимости отношений  $F(z, \lambda)$ , полученные при зондировании атмосферы в условиях переходной зоны материк – океан (ноябрь 2013 г.).

Из рисунка 16 следует, что расстояние до области атмосферы, обратнорассеянный сигнал от которой полностью попадал в поле зрения приемной системы равно  $\sim 140$  метров. Распространение излучения для длин волн  $\lambda = 775$ ,  $757$ ,  $739$  и  $721$  нм на расстояния более 140 м осуществляется в линейном режиме, как следствие, самофокусировка и филаментация излучения происходят на расстояниях, меньших этой величины. Результаты подобных экспериментов являются основанием для подтверждения линейного характера распространения фемтосекундного импульса в «постфиламентационном» режиме.

На рисунке 17 в качестве примера регистрации лидарного сигнала конической эмиссии (суперконтинуума), генерируемой при распространении основной гармоники излучения на длине волны 800 нм (длительность импульса 50 фс, энергия 7 мДж, диаметр пучка 10 мм, частота посылок 1 кГц) приведены необработанные данные с ПЗС матрицы ICCD камеры.

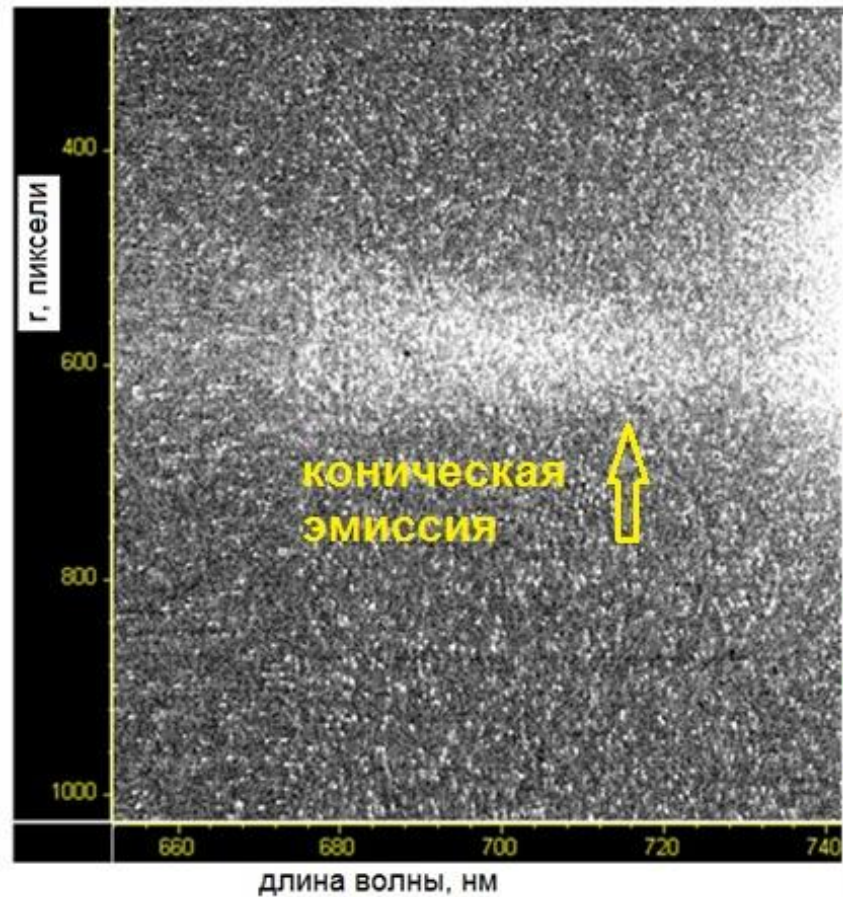


Рисунок 17. Регистрация конической эмиссии в диапазоне высот 75-225 м.

По горизонтальной оси отложены длины волн, по вертикальной оси – вертикальное расстояние в относительных единицах (регистрируемый сигнал по высоте щели спектрометра). Параметры временного стробирования ЭОП камеры были настроены на прием лидарного сигнала с диапазона высот 75-225 м. На рисунке 17 отчетливо наблюдается коническая эмиссия процесса филаментации в атмосфере в диапазоне длин волн 660 – 740 нм с выраженным минимумом на длине волны 720 нм. Таким образом, исходя из учета лабораторных измерений, самофокусировка излучения для пучка диаметром 9 мм при указанных условиях эксперимента происходит на расстояниях атмосферной трассы более 70-ти метров.

С целью качественного сравнения результатов был проведен эксперимент по совместному лидарному зондированию ночной атмосферы лазерными импульсами фемтосекундной (фемтосекундный лидар) и наносекундной (наносекундный лидар) длительности. В фемтосекундном лидаре использовалась вторая гармоника

лазерного излучения ( $\lambda = 400$  нм). В качестве наносекундного лидара использовался многочастотный лидар ИАПУ ДВО РАН [115, 116], схема которого изображена на рисунке 11. На рисунке 18 представлены вертикальные профили ослабленного отношения рассеяния  $R(z)$  для случаев зондирования импульсами излучения нано- (на  $\lambda = 355$  нм) и фемтосекундной (на  $\lambda = 400$  нм) длительности.

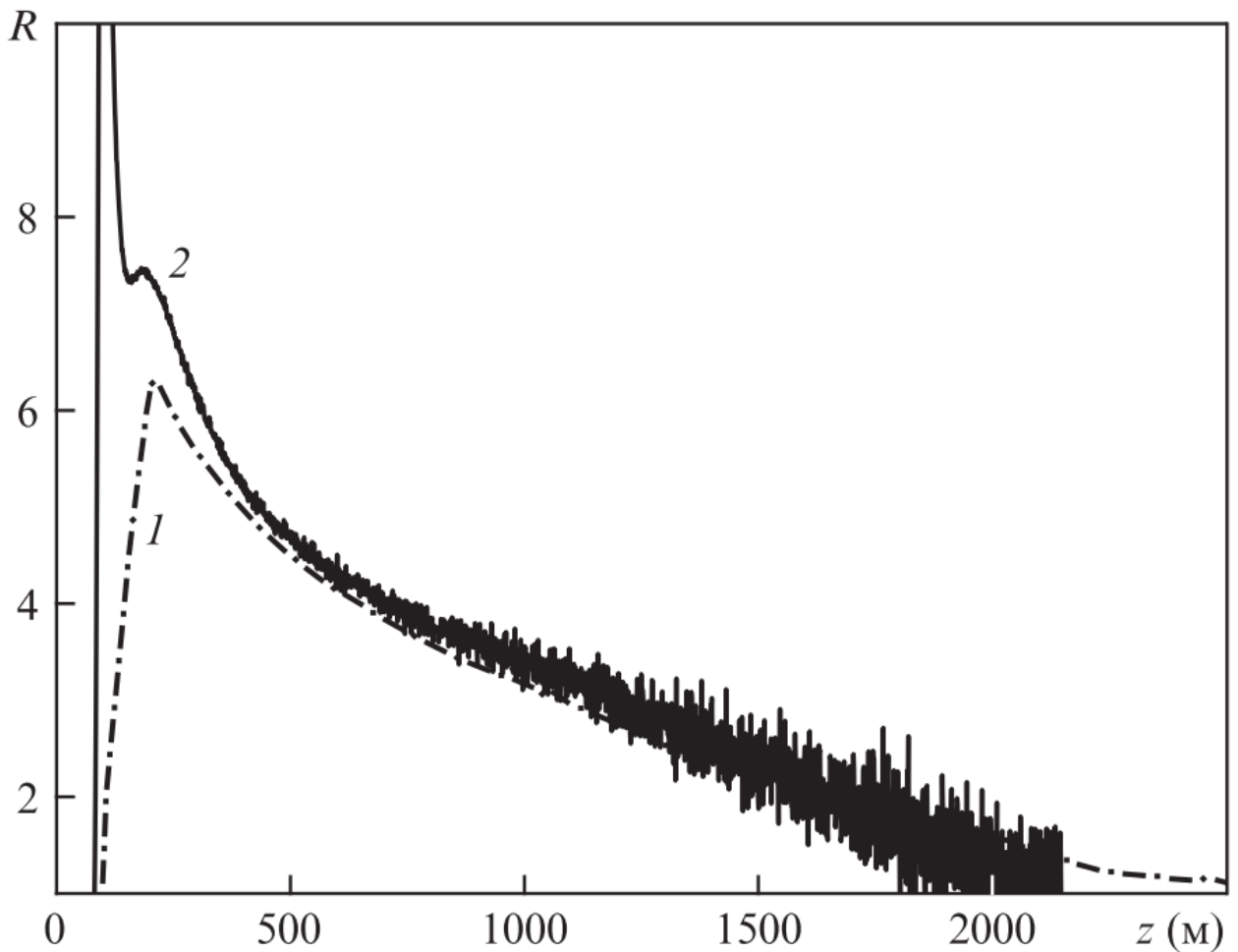


Рисунок 18. Вертикальные профили  $R(z)$  для импульсов лазерного излучения нано- (1) и фемтосекундной (2) длительности.

Зависимости  $R(z)$  для нано- и фемтосекундного лидара практически одинаковы, различия связаны с отличиями в конфигурации приемно-передающей системы, а также со спектральной зависимостью коэффициентов обратного рассеяния и экстинкции для молекулярной и аэрозольной компонент атмосферы.

### 3.2. Результаты измерений, проведенных на лидаре упругого рассеяния

Результаты получены на экспериментальной установке, описанной в главе 2.2, схема установки изображена на рисунке 7. Регистрация сигнала упругого обратного рассеяния основной гармоники излучения титан-сапфирового лазера ( $\lambda = 800$  нм) проводилась с использованием полосы пропускания светофильтра 795–805 нм. Энергия лазерного импульса составляла 6 мДж, его длительность – 45 фс, а диаметр пучка равнялся 10 мм. Высота полного вхождения лазерного излучения в поле зрения приемной системы составила 900 м, что согласуется с данными расчетов (~800 м) [117]. Зондирование проводилось по наклонной трассе с зенитным углом  $65^\circ$ , время накопления сигнала составило 20 мин при частоте следования лазерных импульсов 1 кГц. На рисунке 19 приведены вертикальные профили ослабленного отношения рассеяния  $R(z)$ . Отношение сигнал/шум для сигналов с начальных участков трассы много больше единицы и снижается до 1.5 при удалении зондируемой области на 11 км от лидара.

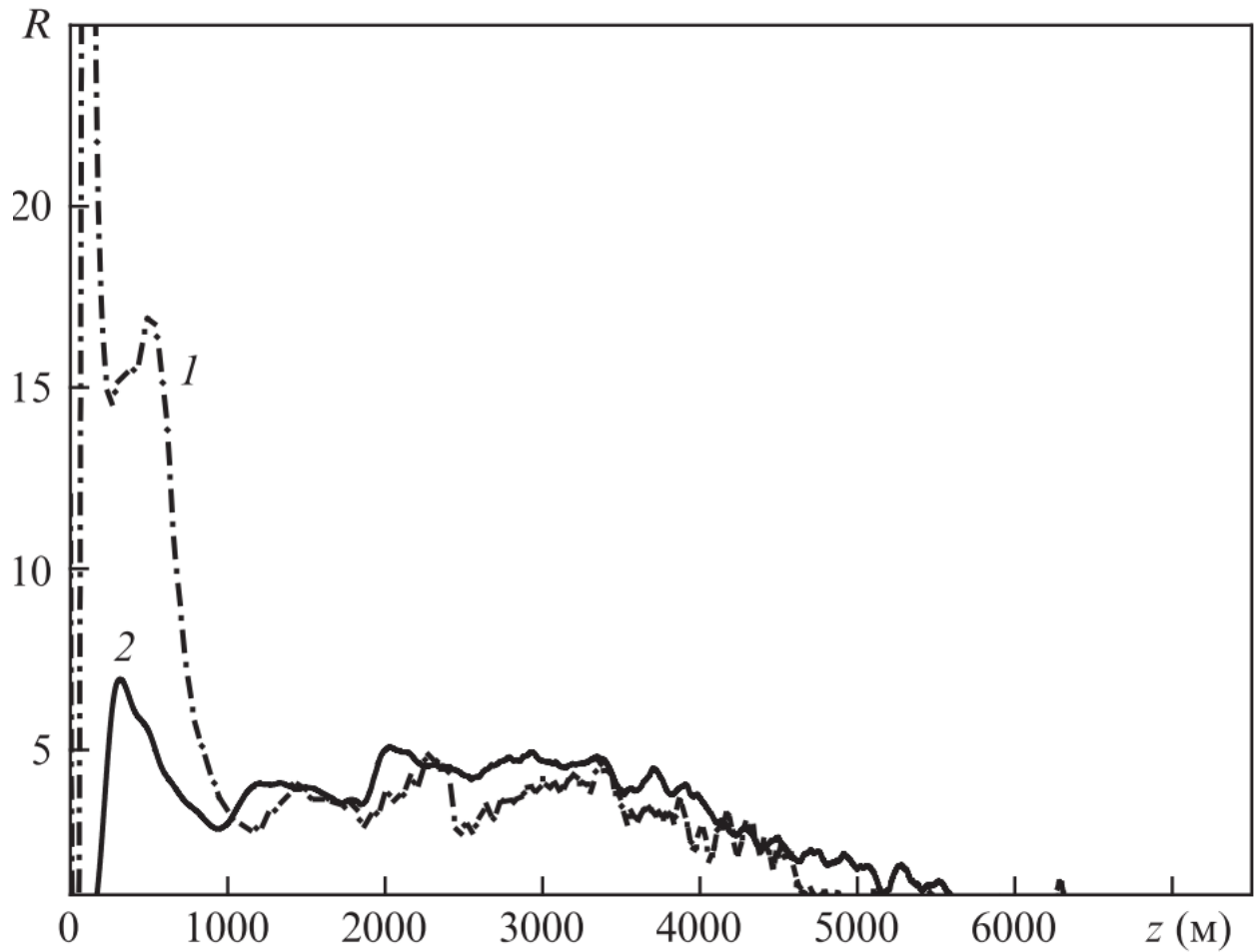


Рисунок 19. Вертикальные профили  $R(z)$ , полученные при приеме сигнала из ближней (1) и дальней (2) зон. Длина волны лазерного излучения 800 нм, зенитный угол  $65^\circ$ .

Были применены классические схемы расчета [118], в которых для облегчения анализа результатов лидарного зондирования атмосферы, было введено и использовалось так называемое отношение рассеяния [117]:

$$R(z) = \frac{\beta_a(z) + \beta_m(z)}{\beta_m} \exp\left[-2 \int_0^z \alpha_a(z) dz\right] = \frac{P(z)}{P_m(z)} \quad (19)$$

- $z$  – расстояние до зондируемой области;
- $\beta_a(z)$  - коэффициент обратного аэрозольного рассеяния;
- $\beta_m(z)$  - коэффициент обратного молекулярного рассеяния;
- $\alpha_a(z)$  - коэффициент аэрозольной экстинкции;
- $P(z)$  – лидарный сигнал, обусловленный реальной атмосферой;

- $P_m(z)$  – лидарный сигнал, обусловленный молекулярной атмосферой.

Данная методика обеспечила уверенное восстановление коэффициентов аэрозольного обратного рассеяния с погрешностью не более 15 % [93]

Исходя из сигналов  $R(z)$ , изображенных на рисунке 22, можно установить, что граница планетарного пограничного слоя (ППС) находится на высоте 4000 м. Хорошо просматривается структура ППС. Выше границы ППС величина сигнала аэрозольного рассеяния начинает уменьшаться до величины сигнала молекулярного рассеяния. С целью корректного приема сигнала из ближней зоны проводились вариации параметров юстировки лидарного комплекса. При этом изменяется расстояние до области атмосферы, от которой обратнорассеянное лазерное излучение полностью попадает в поле зрения приемной системы, а форма сигнала существенно не меняется.

На рисунке 20 представлена S-функция лидарного сигнала, полученная при лидарном зондировании атмосферы в условиях переходной зоны «материк-океан» с использованием излучения на центральной длине волны 800 нм, длительности импульса 50 фс, энергии в импульсе 7 мДж, диаметр луча 10 мм. S-функция рассчитывалась по формуле:

$$S(R) = P(R) \cdot R^2, \quad (20)$$

где  $P(R)$  – лидарный сигнал после вычитания фона,  $R$  – расстояние до точки зондирования. Угол трассы зондирования составлял 25 градусов, использовалась аналогичная схема регистрации со светофильтрами с пропусканием в диапазоне 795–805 нм.

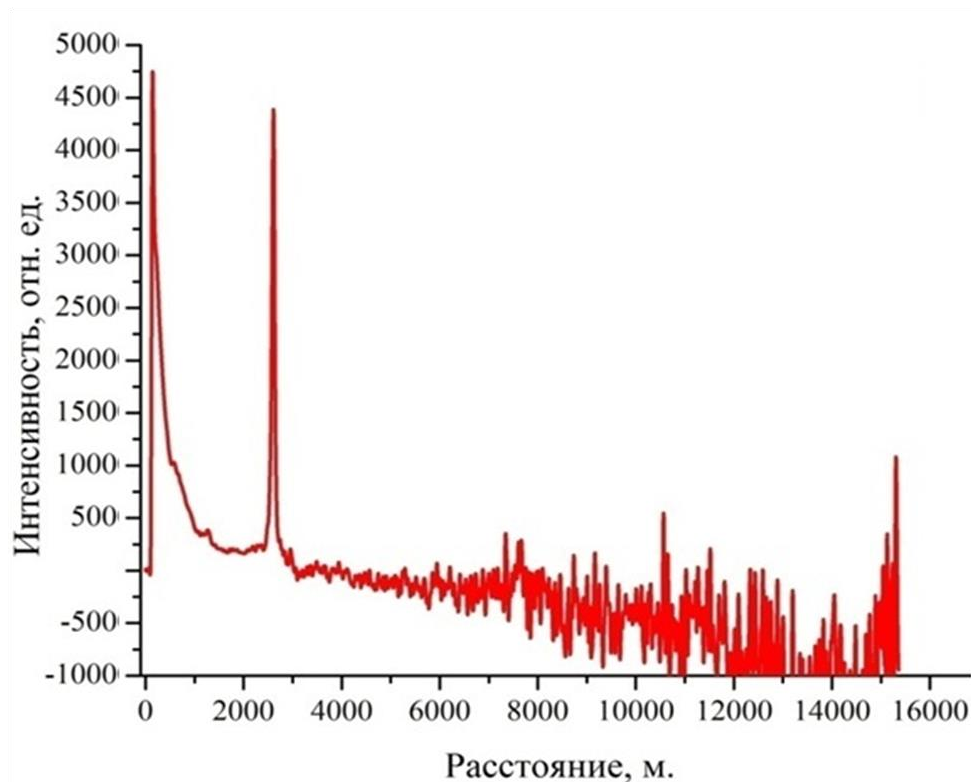


Рисунок 20 - S-функции лидарного сигнала, регистрация в диапазоне длин волн 795-805 нм.

Из рисунка 20 видно, что данная конфигурация лидара позволяет получать устойчивый лидарный сигнал с расстояний до 11 км. Рассмотренный фемтосекундный лидар упругого рассеяния является перспективным инструментом для исследования структурных элементов тропосферы - планетарный пограничный и аэрозольные слои.

### 3.3. Результаты измерений, проведенных на лидаре комбинационного рассеяния

Результаты получены на экспериментальной установке, описанной в главе 2.3, схема установки изображена на рисунке 9. Использовалась система регистрации широкополосного сигнала со стробированием путем изменения задержек регистрации сигнала ICCD-камерой. Для исследования эффективности восстановления газового состава атмосферы в переходной зоне материк – океан с

использованием развиваемой методики многочастотного лидарного зондирования лазерными УКИ был проведен анализ полученных спектров обратного рассеяния на наличие эмиссионных линий газового состава атмосферы, а также линий комбинационного рассеяния атмосферных газов.

Запись первого по времени спектра была произведена с расстояния 75 м от детектора, а временная задержка для каждого последующего спектра соответствовала расстоянию 28.5 м. На рисунке 21 представлены спектры сигнала обратного рассеяния, полученные с различных участков атмосферной трассы. Энергия лазерного импульса составляла 6 мДж, его длительность – 45 фс, начальный диаметр пучка был равен 10 мм.

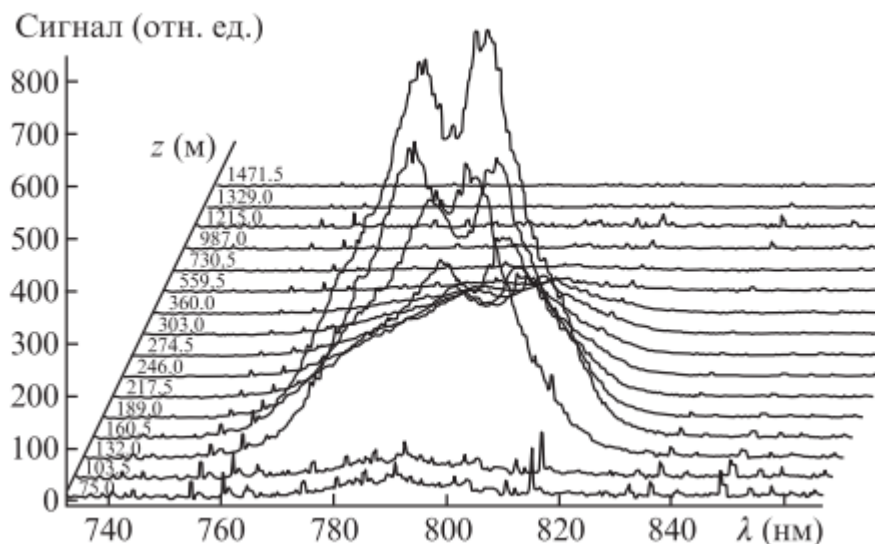


Рисунок 21. Спектр сигнала обратного рассеяния, полученный с расстояний 75–1471 м.

Из рисунков 22 и 23 видно, что в спектрах на фоне широкополосного непрерывного излучения суперконтинуума (СК) выделяются узкие линии на длинах волн 752, 760, 775, 815 и 847 нм со значительно меньшими интенсивностями, чем интенсивность линии основного лазерного импульса. Данные линии соответствуют первой положительной системе молекулы азота  $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$  [93]. Интересно отметить, что ранее подобные спектры были

зарегистрированы при наблюдении оптического пробоя на поверхности морской воды под действием лазерного импульса фемтосекундной длительности [119, 120].

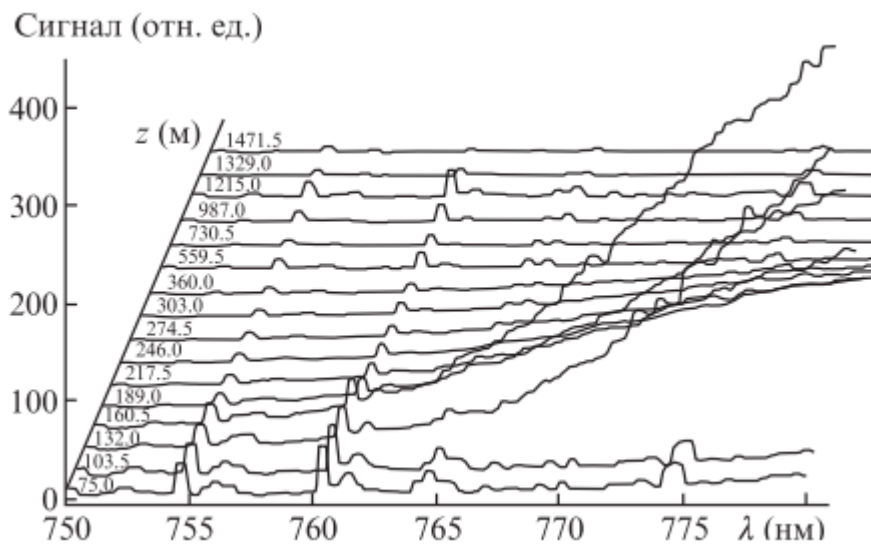


Рисунок 22. Антистоксовая область спектра сигнала обратного рассеяния, увеличенный масштаб.

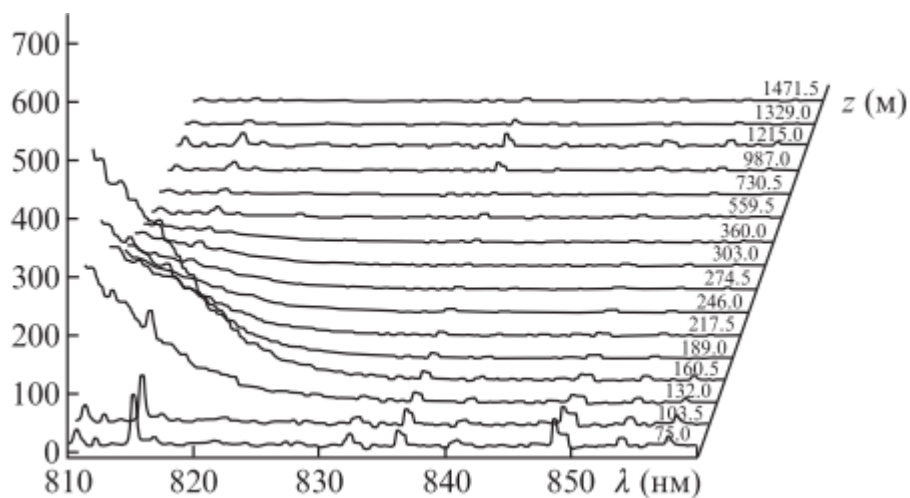


Рисунок 23. Стоксовая область спектра сигнала обратного рассеяния, увеличенный масштаб.

Вторым результатом, полученным на лидаре комбинационного рассеяния, является восстановление профилей коэффициентов аэрозольной экстинкции  $\alpha_a$  методом Клетта для длины волны лазерного излучения 800 нм и для длин волн 780 и 830 нм (выборка из спектрограмм лидарных сигналов СК). Восстановленные профили коэффициентов экстинкции  $\alpha_a$  изображены на рисунке 24.

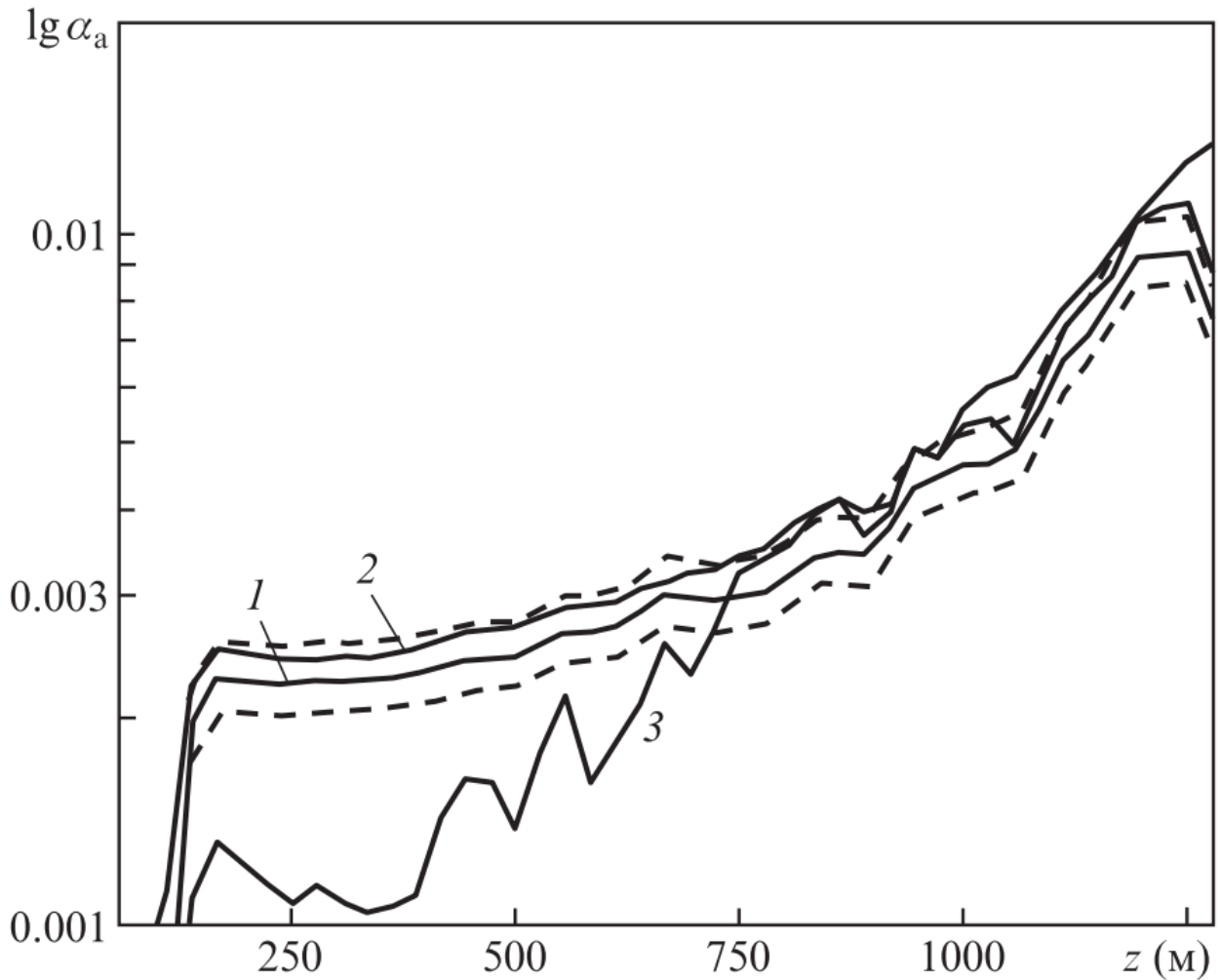


Рисунок 24. Вертикальные профили коэффициента аэрозольной экстинкции  $\alpha_a$  (в  $\text{м}^{-1}$ ) для длин волн 800 (1), 780 (2) и 830 нм (3).

При восстановлении профилей  $\alpha_a$  учитывалось положение точки филаментации на трассе зондирования [118]. Для лазерной длины волны указан доверительный интервал значений  $\alpha_a \pm 3\sigma$  (отмечены на рисунке 24 штриховыми кривыми для длины волны 800 нм). Из сопоставления приведенных на рисунке 24 зависимостей видно, что коэффициенты аэрозольной экстинкции для близких длин волн (780 и 800 нм) практически совпадают. Коэффициент экстинкции для длины волны 830 нм (близкой к длине волны линии поглощения  $\text{H}_2\text{O}$ ) практически совпадает с таковым для длины волны 800 нм, начиная с высоты  $\sim 700$  м, что соответствует оценке высоты слоя дымки по данным лидара упругого рассеяния, описанного в главе 3.2.

Третьим результатом, полученным с помощью лидара комбинационного рассеяния, являлось регистрация сигналов комбинационного рассеяния азота. Для этого в схему экспериментальной установки был установлен кристалл ВВО толщиной 300 мкм. Центральная длина волны излучения стала  $\lambda = 400$  нм, с полушириной спектра около 5 нм, энергия в импульсе составляла 1.2 мДж, при частоте повторения 1 кГц и диаметром пучка в 10 мм. Время накопления лидарного сигнала составляло 30 минут. Результат медианной фильтрации усредненного по 200 измерениям спектра лидарного сигнала с диапазона высот 75 – 2000 м. представлен на рисунке 25.

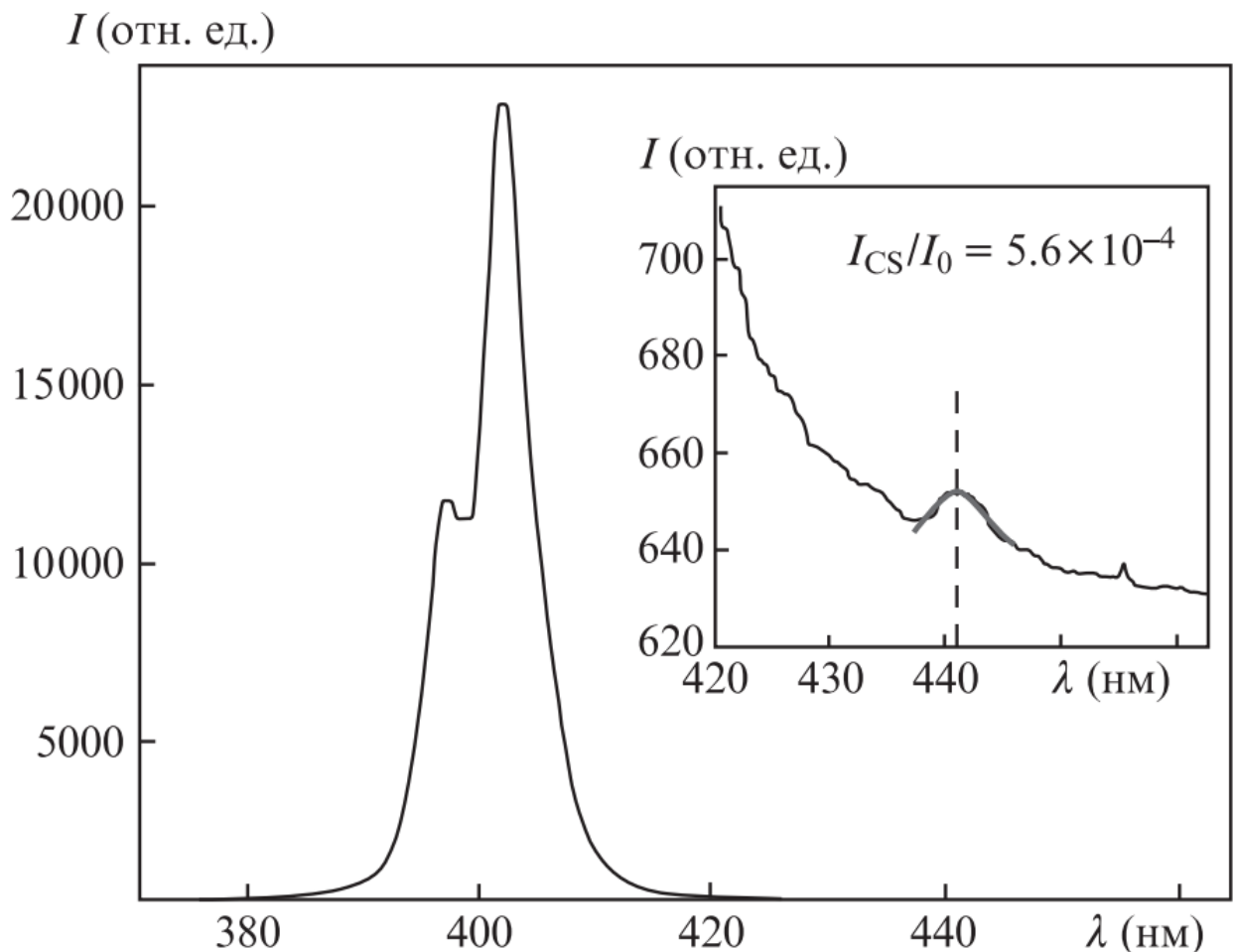


Рисунок 25. Спектр лидарного сигнала с диапазона высот 75–2000 м.

Область спектра в увеличенном по оси ординат масштабе, соответствующая линии комбинационного рассеяния азота представлена на вставке в верхней правой части рисунка 25. Отношение интенсивности линии комбинационного рассеяния

азота  $I_{CS}$  к интенсивности  $I_0$  пика обусловлено упругим рассеянием лазерного излучения. Аппроксимация пиков упругого рассеяния лазерного излучения и сигнала комбинационного рассеяния азота методом наименьших квадратов даёт отношение  $I_{CS}/I_0 = 5.6 \cdot 10^{-4}$ . Согласно литературным данным [117] отношение сечений комбинационного и упругого рассеяний составляет  $\sim 10^{-3}$ , что близко к полученным экспериментальным данным.

В третьей главе описаны полученные экспериментальные данные на трех конфигурациях лидарной станции: лидаре белого света, лидаре упругого рассеяния и лидаре комбинационного рассеяния, проведенные в переходной зоне «материк-океан». По характеру полученной функции  $F(z)$  для лидара белого света подтверждена линейность распространения фемтосекундного импульса в «постфиламентационном» режиме. Показана возможность использовать лидар упругого рассеяния для получения сигналов с расстояний до 11 км. Получены спектры сигнала обратного рассеяния для лидара комбинационного рассеяния. По полученным спектрам показана возможность регистрации молекулярных линии, на примере линии первой положительной системы молекулы азота  $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$ . Зарегистрирована линия комбинационного рассеяния азота на высоте до 2000 м и установлено отношение интенсивности линии комбинационного рассеяния азота  $I_{CS}$  к интенсивности  $I_0$  пика, которое составило  $5.6 \cdot 10^{-4}$ .

## ГЛАВА 4. Лазерная искровая спектроскопия фемтосекундными лазерным импульсами

В данной главе описаны основные результаты, полученные методом R-FIBS. Проведено сравнение полученных результатов с методом LIBS. Определена задержка регистрации сигналов для обоих методов для улучшения их метрологических характеристик, получены эмиссионные спектры Al (396.15 нм), Ba (553.35 нм), Ca (422.67 нм), Mg (285.21 нм), Na (588.99 нм) и Mn (403.08 нм) для метода R-FIBS, произведен расчет пределов обнаружения исследуемых химических элементов. Проведено сравнение возможностей метода R-FIBS и LIBS.

### 4.1. Определение задержки регистрации сигнала

Для увеличения контраста эмиссионных линий химических элементов необходимо проводить регистрацию спектров с определенной задержкой относительно возбуждающего импульса. Необходимость данной задержки обусловлена эволюцией во времени сплошного спектра плазмы, который спадает быстрее, чем интенсивность эмиссионных линий. Схематично динамика развития плазменного факела представлена на рисунке 1.

На примере химического элемента Na была построена временная эволюция спектров данной эмиссионной линии. На рисунке 26 представлена временная эволюция спектров дублета натрия (588.99 и 589.59 нм), регистрируемых в плазме филамента, генерируемого импульсами с энергией 4.4 мДж в водном аэрозоле (средний диаметр 10 мкм). Время экспозиции  $t_g$  (время стробирования ЭОП) для одиночного лазерного импульса составляло 3 нс, задержка регистрации изменялась с шагом 0.5 нс. Число накоплений лазерных импульсов в каждом измерении – 10000 (экспозиция ПЗС – 10 секунд при частоте посылок лазерных импульсов 1 кГц).

Из рисунка 26 видно, что в первые 4 нс относительно лазерного импульса наблюдается интенсивное широкополосное свечение, связанное с процессами

плазмообразования и генерации суперконтинуума, на этом фоне, начиная с задержки  $t_d = 2$  нс, наблюдается дублет натрия (588.99 и 589.59 нм).

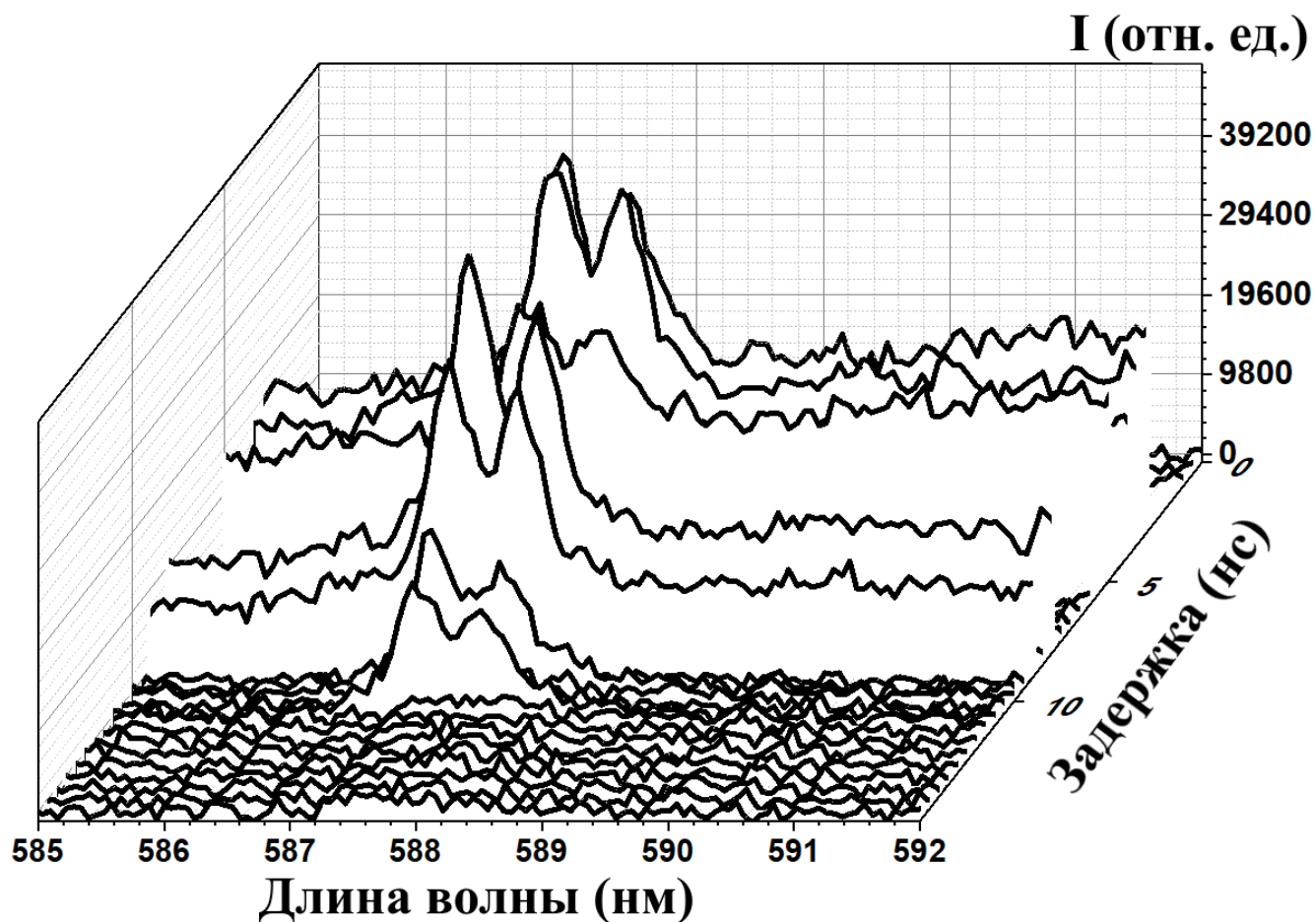


Рисунок 26. Временная эволюция спектров дублета натрия (588.99 и 589.59 нм), регистрируемых в плазме филамента, генерируемого в водном аэрозоле (диаметр 10 мкм).

Процесс начала регистрации эмиссионных линий показан на рисунке 27. Видно, что спустя 2 нс, после возбуждающего импульса начинается формирование эмиссионной линии натрия, которое увеличивается спустя 0.5 нс. Так же видно, как начинает усиливаться свечение сплошного спектра плазмы.

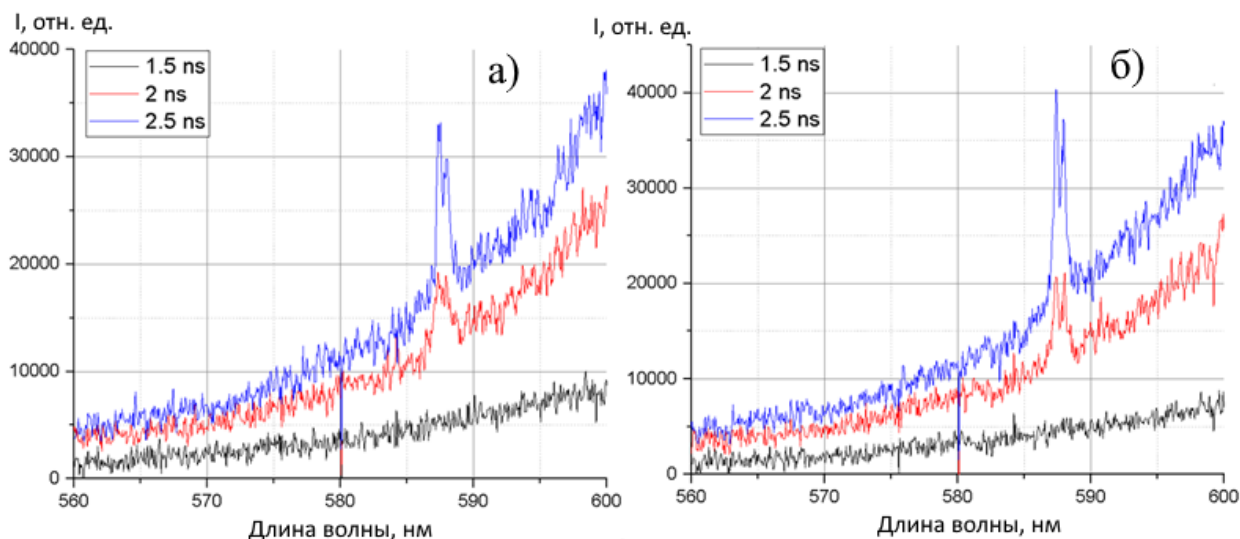


Рисунок 27. Спектры дублета натрия при филаментации фемтосекундного лазерного излучения в водном аэрозоле при задержках от 1.5 до 2.5 нс для больших капель: а) (диаметр аэрозоля около 10 мкм) и малых капель б) (диаметр водного аэрозоля от 0.8 до 2.0 мкм).

Для уменьшения значения дисперсии фона применялась технология сглаживания скользящим средним, с различным значением окна сглаживания.

$$\bar{y} = \frac{1}{p} \sum_{j=t-m}^{t+m} y_i \quad (21)$$

- $p$  – размер окна,
- $j$  – порядковый номер уровня в окне сглаживания,
- $m$  – величина, определяемая по формуле:  $m = (p-1) / 2$ .

Окно сглаживания  $p$  подбиралось оптимальным для того, чтобы данная процедура не привела к значительному падению значения эмиссионных линий на спектрах, снятых в растворах с химическими элементами. В качестве примера на рисунке 28 приведен спектр натрия с окном сглаживания равным 2.

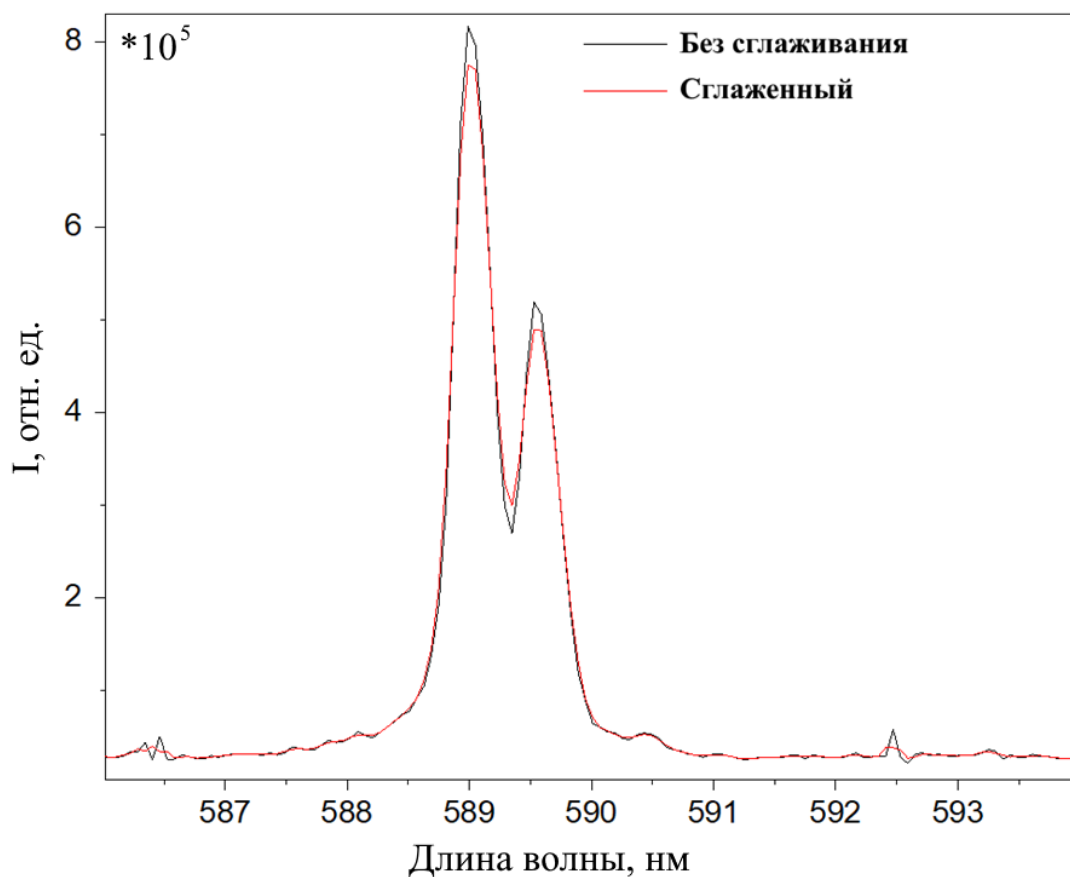


Рисунок 28. Спектр натрия с окном сглаживания равным 2 (красный) и без сглаживания (черный).

На рисунке 29 представлен эмиссионный спектр натрия при филаментации фемтосекундного лазерного излучения в водном аэрозоле (диаметр 10 мкм) для задержки 5 нс (черная линия) и 6 нс (красная линия), время экспозиции  $t_d$  – 30 нс, накопление 60 тыс. импульсов при частоте повторения 1 кГц.

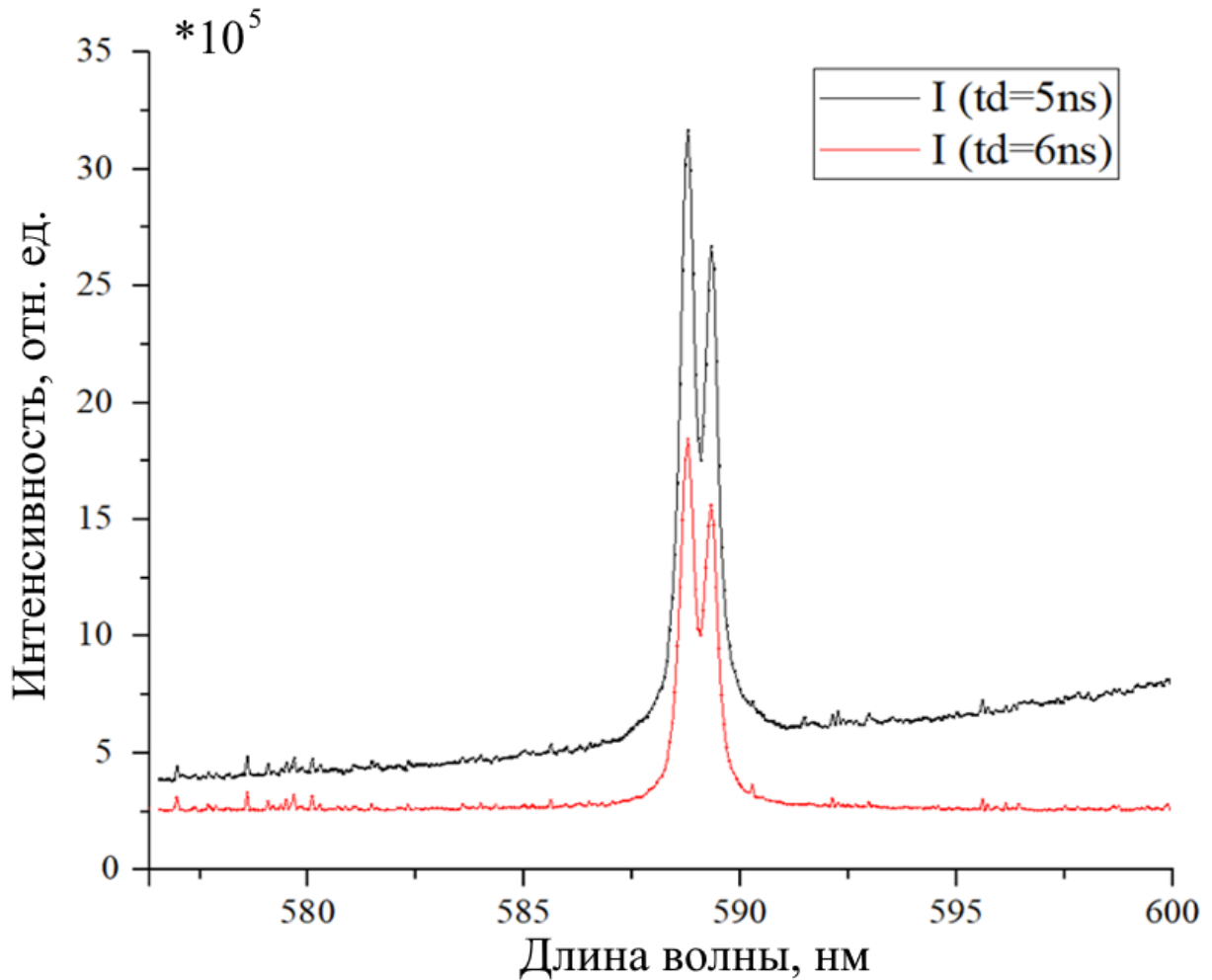


Рисунок 29. Дублет натрия при филаментации фемтосекундного лазерного излучения в водном аэрозоле для задержки 5 нс (черная линия) и 6 нс (красная линия), энергия 4 мДж, время экспозиции  $t_d = 100$  нс.

На рисунке 30 приведена зависимость интенсивности линий натрия 588.99 и 589.59 нм от задержки при филаментации лазерного излучения фемтосекундной длительности в атмосферном аэрозоле с диаметром от 0.8 до 2.0 мкм (справа) и диаметром 10 мкм (слева). Из рисунка 30 видно, что максимум интенсивности излучения обеих линий наблюдается при задержке  $t_d = 4$  нс на фоне спада интенсивного излучения суперконтинуума [121].

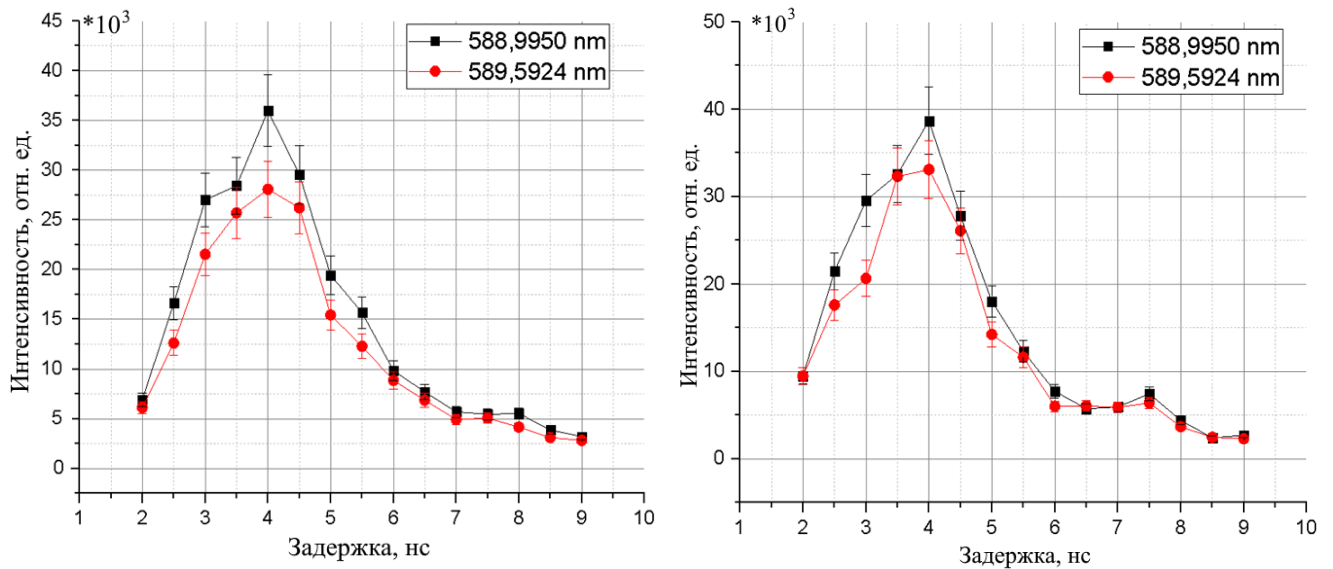


Рисунок 30. Зависимость интенсивности линий натрия 588,99 и 589,59 нм от задержки  $t_d$  при филаментации лазерного излучения фемтосекундной длительности в атмосферном аэрозоле с диаметром от 0.8 до 2.0 мкм (справа) и диаметром 10 мкм (слева).

Для сравнения были проведены аналогичные эксперименты, где в качестве источника излучения использовался наносекундный лазер Q-Smart (длина волны 1064 нм, длительность импульса 7 нс, энергия до 550 мДж). Результаты полученной эволюции спектральной линии натрия приведены на рисунке 31 [122].

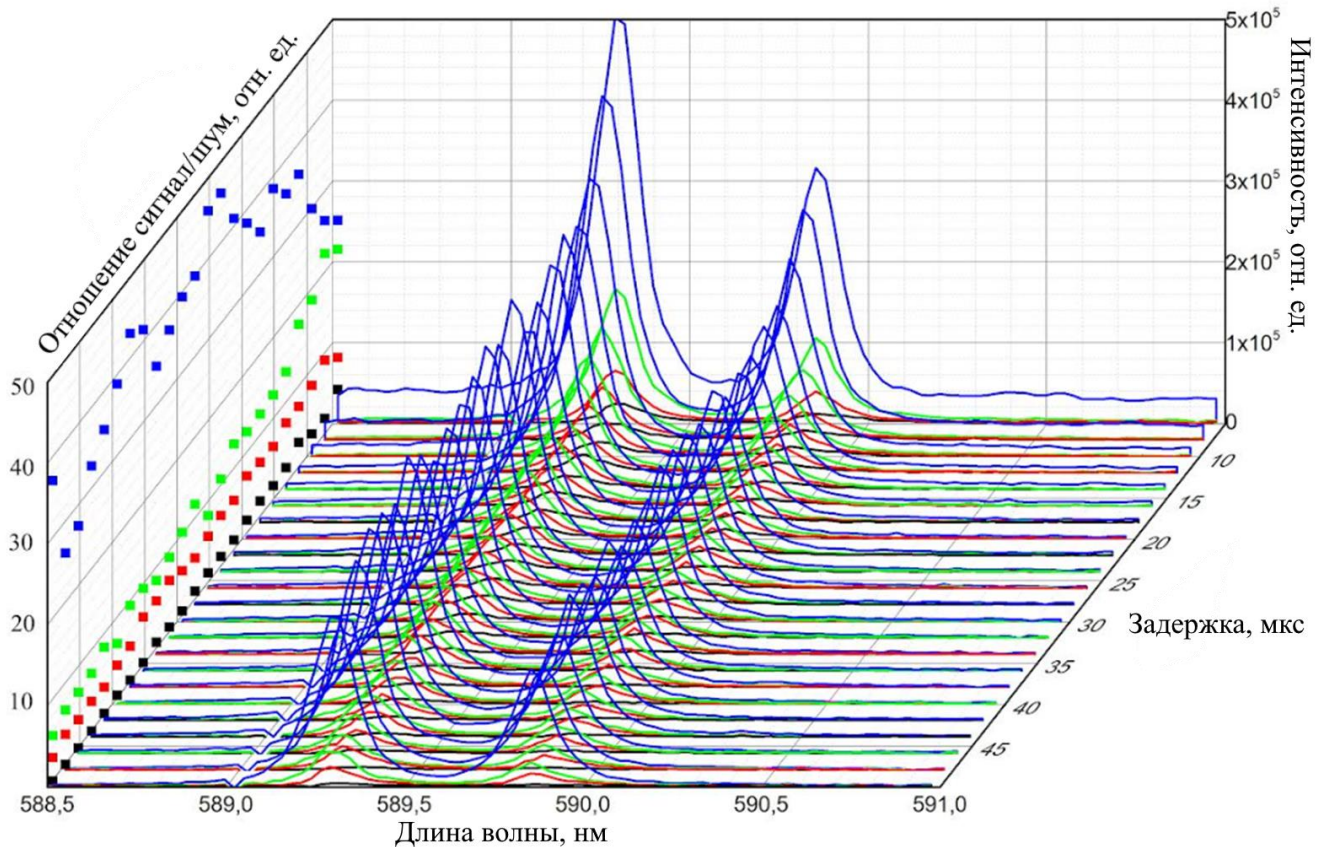


Рисунок 31. Эволюция линии дуплета натрия для метода LIBS. Синим цветом обозначена линия для энергии лазерного импульса 550 мДж, зеленым – 215 мДж, красным – 120 мДж и черным – 50 мДж.

Из рисунка 31 видно, что оптимальным временем регистрации сигнала, определяемого из отношения сигнал/шум (вертикальная плоскость слева), является время задержки  $t_d = 20$  мкс и энергии 550 мДж.

Из рисунков 30 и 31 можно сделать вывод, что из-за разных механизмов возбуждения время спада сплошного спектра лазерной плазмы для нано- и фемтосекундных лазерных импульсов отличается на несколько порядков и лежит в наносекундном диапазоне для фемтосекундных импульсов и микросекундном диапазоне для наносекундных импульсов.

#### 4.2. Филаментно-индуцированная спектроскопия водных аэрозолей.

В данном разделе рассматриваются результаты исследования жидко-капельного аэрозоля методом R-FIBS, приводятся полученные спектры

эмиссионных линий исследуемых химических элементов, построены градуировочные графики для каждого из них и проведен расчет пределов обнаружения. Проведено сравнение рассчитанных пределов обнаружения для линии натрия, полученных методом R-FIBS и LIBS.

Время экспозиции детектора для одиночного спектра составляло  $t_g = 100$  нс, время накопления – 300 секунд. Следовательно, при частоте работе лазера в 1 кГц результирующий спектр накапливался по 300 000 импульсов. Временная динамика интенсивностей практически одинакова для двух типов распределения аэрозолей по размерам. В обоих случаях максимальные отношения сигнал / фон начинают формироваться после временной задержки ( $t_d$ ) в 4 нс. Поэтому в последующих измерениях при регистрации эмиссионных спектров филамента использовалась задержка регистрации эмиссионных линий относительно начала филаментации  $t_d = 4$  нс [121]. Генерация филамента происходила в зоне переднего фронта аэрозольного облака, что моделирует реальные условия зондирования атмосферы.

На рисунке 32 представлен пример получаемого спектра эмиссионной линии алюминия (396.15 нм) в атмосферном аэрозоле, полученный методом R-FIBS для двух концентраций.

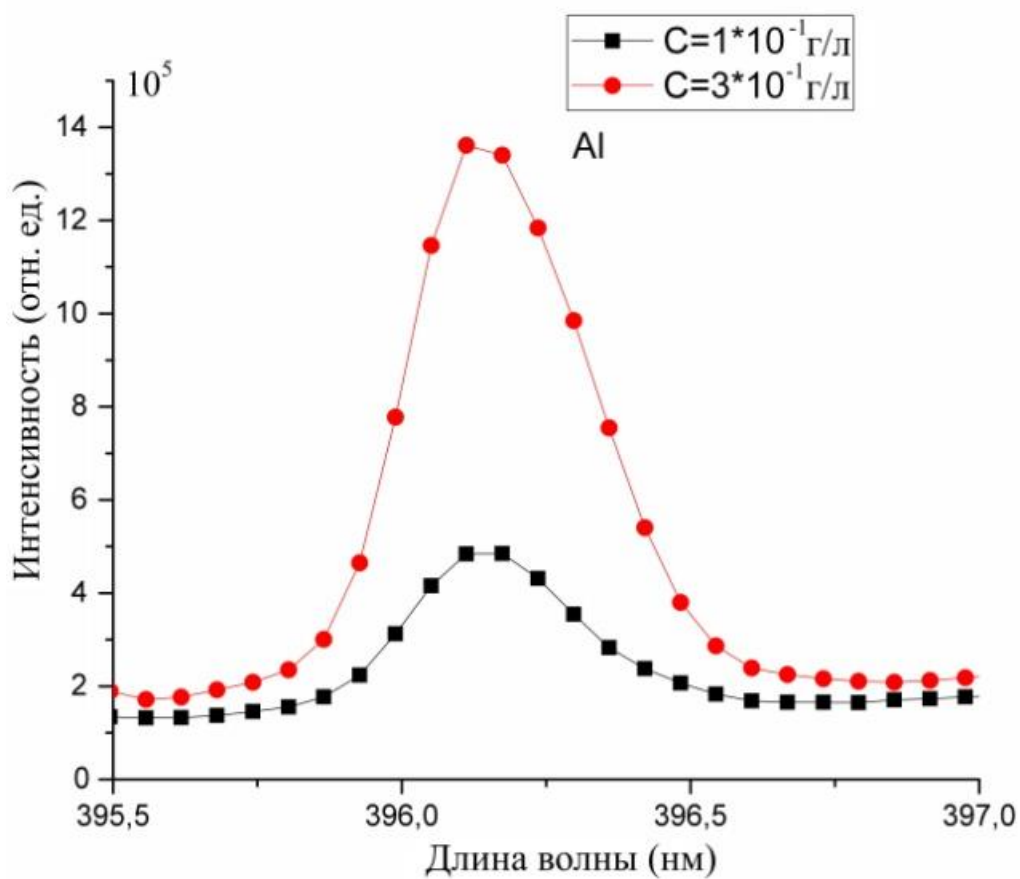


Рисунок 32. Спектр эмиссионной линии алюминия (396.15 нм) в атмосферном аэрозоле, полученный методом R-FIBS.

На рисунке 33 представлен пример получаемого спектра эмиссионной линии бария (553.35 нм) в атмосферном аэрозоле, полученный методом R-FIBS для двух концентраций.

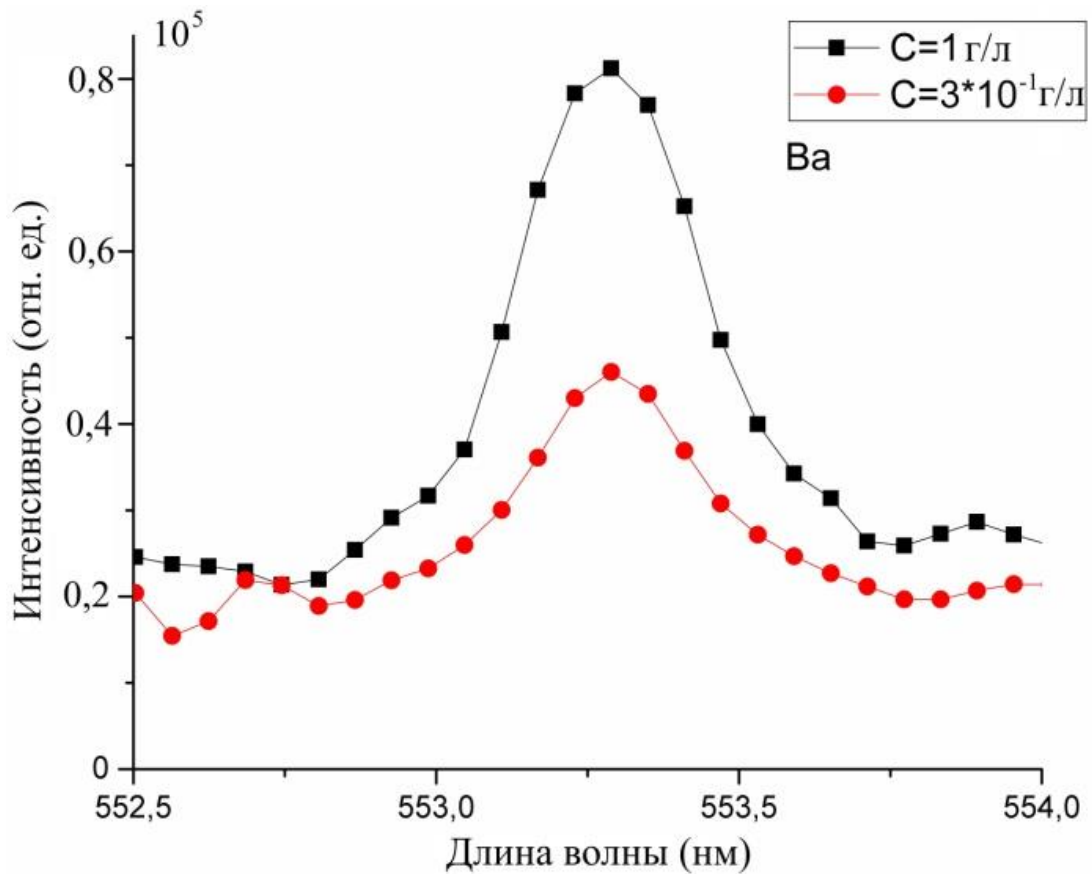


Рисунок 33. Спектр эмиссионной линии бария (553.35 нм) в атмосферном аэрозоле, полученный методом R-FIBS.

На рисунке 34 представлен пример получаемого спектра эмиссионной линии кальция (422.67 нм) в атмосферном аэрозоле, полученный методом R-FIBS для двух концентраций.

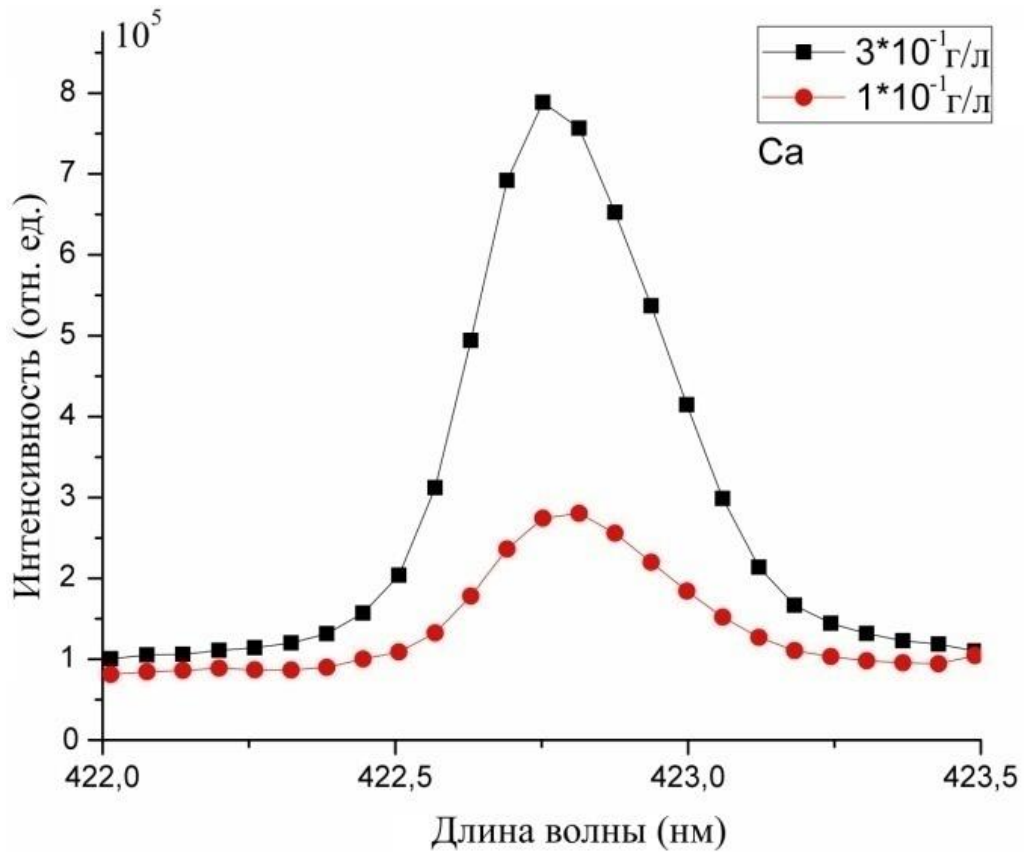


Рисунок 34. Спектр эмиссионной линии кальция (422.67 нм) в атмосферном аэрозоле, полученный методом R-FIBS.

На рисунке 35 представлен пример получаемого спектра эмиссионной линии магния (285.21 нм) в атмосферном аэрозоле, полученный методом R-FIBS для двух концентраций.

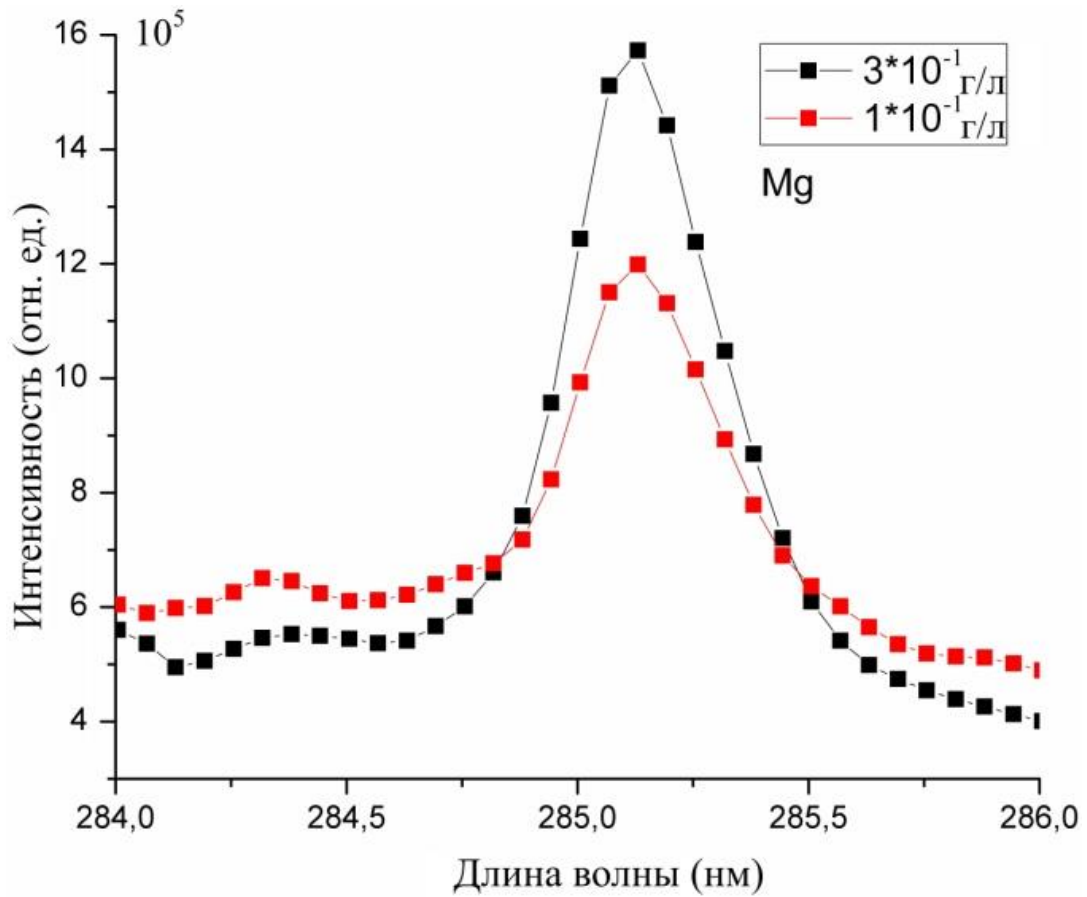


Рисунок 35. Спектр эмиссионной линии магния (285.21 нм) в атмосферном аэрозоле, полученный методом R-FIBS.

На рисунке 36 представлен пример получаемого спектра эмиссионной линии марганца (403.08 нм) в атмосферном аэрозоле, полученный методом R-FIBS для двух концентраций.

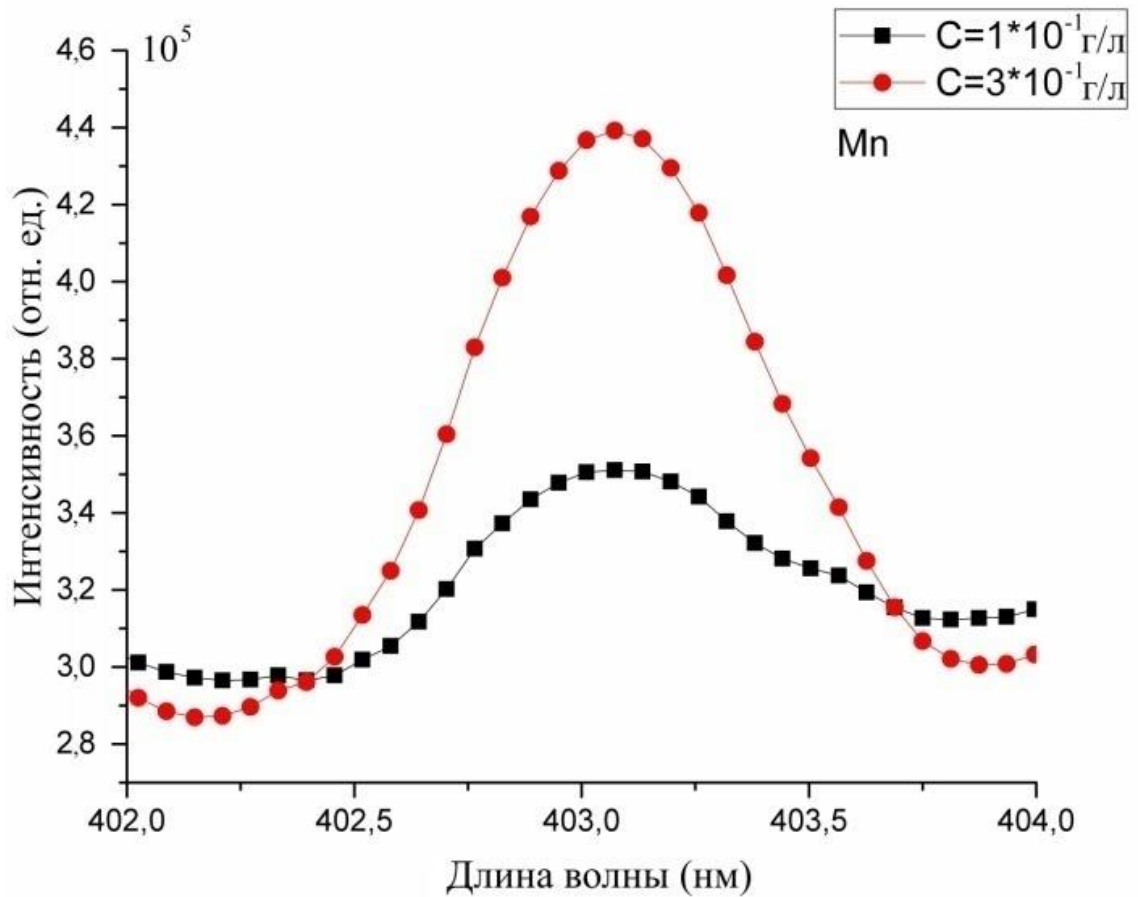


Рисунок 36. Спектр эмиссионной линии марганца (403.08 нм) в атмосферном аэрозоле, полученный методом R-FIBS.

На рисунке 37 представлен пример получаемого спектра эмиссионной линии дублета натрия (588.99 и 589.59 нм) в атмосферном аэрозоле, полученный методом R-FIBS для двух концентраций.

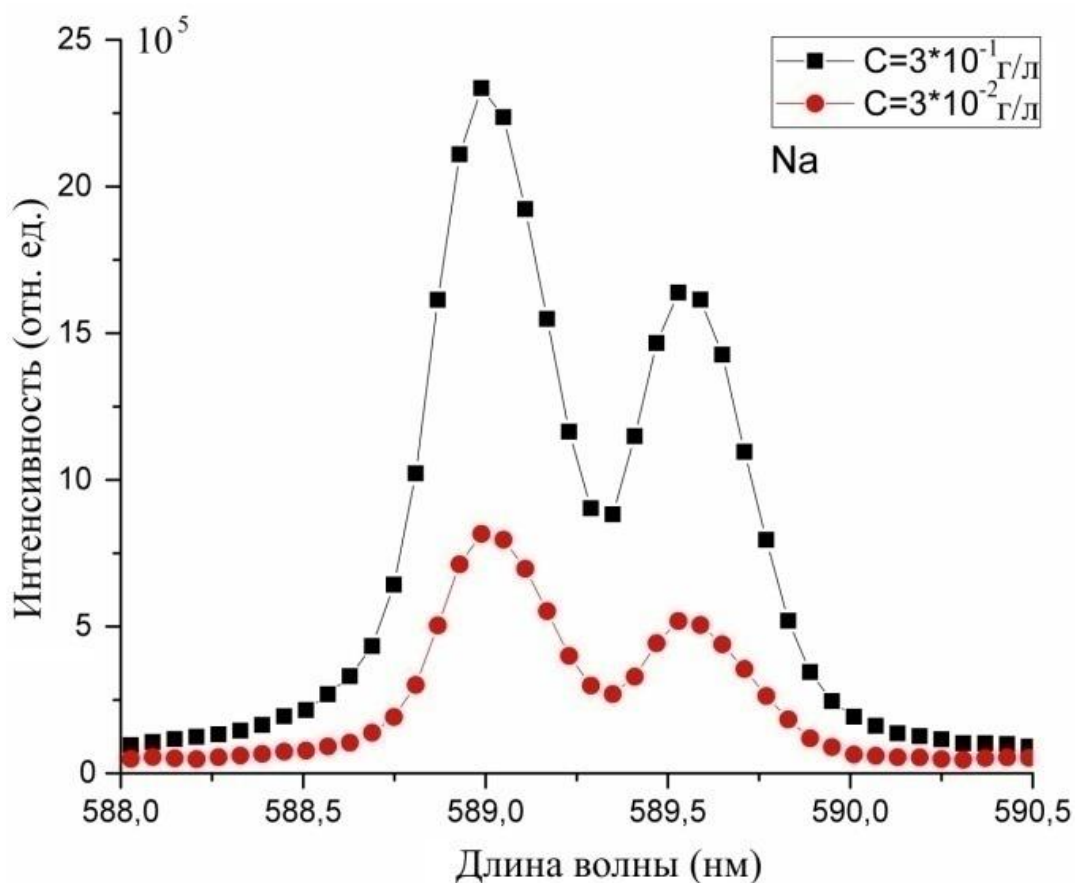


Рисунок 37. Спектр эмиссионной линии дублета натрия (588.99 и 589.59 нм) в атмосферном аэрозоле, полученный методом R-FIBS.

Эмиссионные спектры излучения плазмы филамента схожи с эмиссионными спектрами излучения плазмы при оптическом пробое, используемом в методе LIBS, поэтому для расчета пределов обнаружения LOD использовалось выражение [123]:

$$LOD = \frac{3 \cdot \sigma_{\phi}}{S} \quad (22)$$

- $\sigma_{\phi}$  - дисперсия интенсивности фона (спектра бидистиллированной воды),
- $S$  – угол наклона калибровочного графика.

Дисперсия фона бидистиллированной воды бралась в интервале  $\pm 1$  нм от центра эмиссионной линии каждого химического элемента. В работах по определению

пределов обнаружения методом R-FIBS [85] и LIBS [102, 124] в качестве критерия используется  $3\sigma_f$ .

На рисунке 38 представлен градуировочный график зависимости интенсивности эмиссионной линии алюминия (396.15 нм) от его концентрации в атмосферном аэрозоле, полученный методом R-FIBS. Каждая точка на рисунке 38 получена в результате шести последовательных измерений.

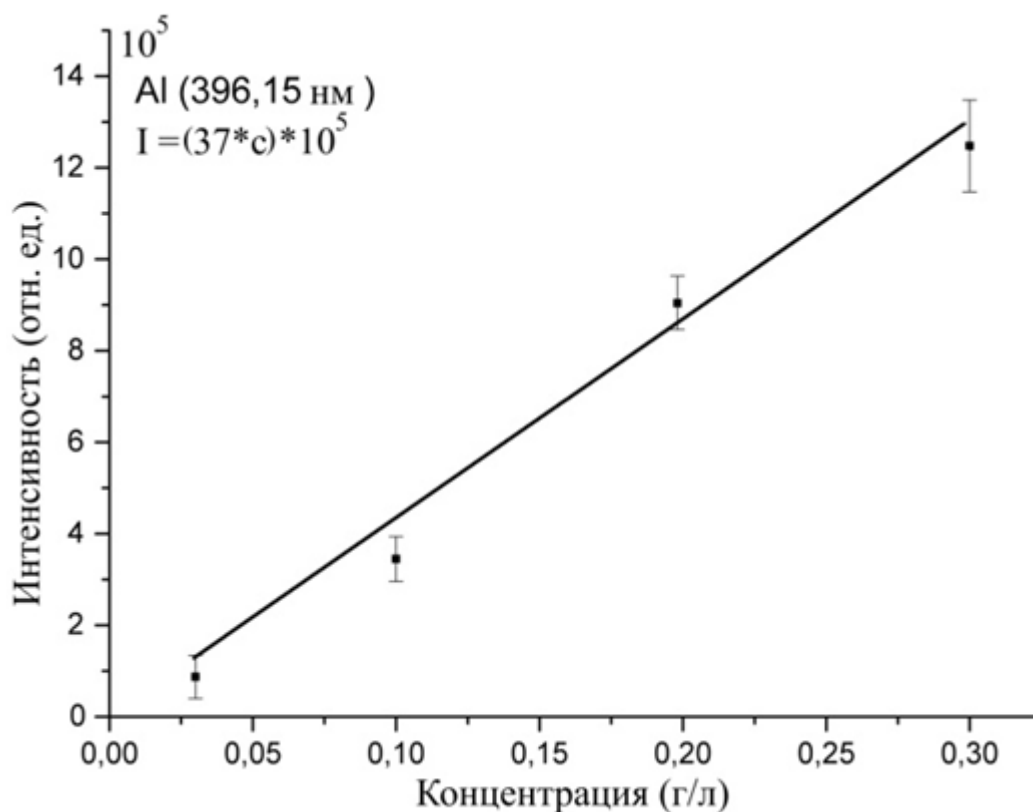


Рисунок 38. Градуировочный график зависимости интенсивности эмиссионной линии алюминия (396.15 нм) от его концентрации в атмосферном аэрозоле, полученный методом R-FIBS.

Погрешности, отложенные на рисунке 38, и последующих рисунках с градуировочными графиками рассчитывались по следующему выражению [125]:

$$\Delta I = t * \sigma * \sqrt{n} \quad (23)$$

- $t = 2.571$  –коэффициент Стьюдента для достоверности измерений 95%,

- $\sigma$  – стандартное отклонение,
- $n$ –число измерений.

Все градуировочные графики аппроксимировались линейной зависимостью. Линейная аппроксимация для градуировочного графика эмиссионной линии алюминия (396.15 нм) дает следующую зависимость интенсивности от концентрации:  $I = (37C) \cdot 10^5$ .

На рисунке 39 представлен градуировочный график зависимости интенсивности эмиссионной линии бария (553.35 нм) от его концентрации в атмосферном аэрозоле, полученный методом R-FIBS. Каждая точка на рисунке 39 получена в результате шести последовательных измерений.

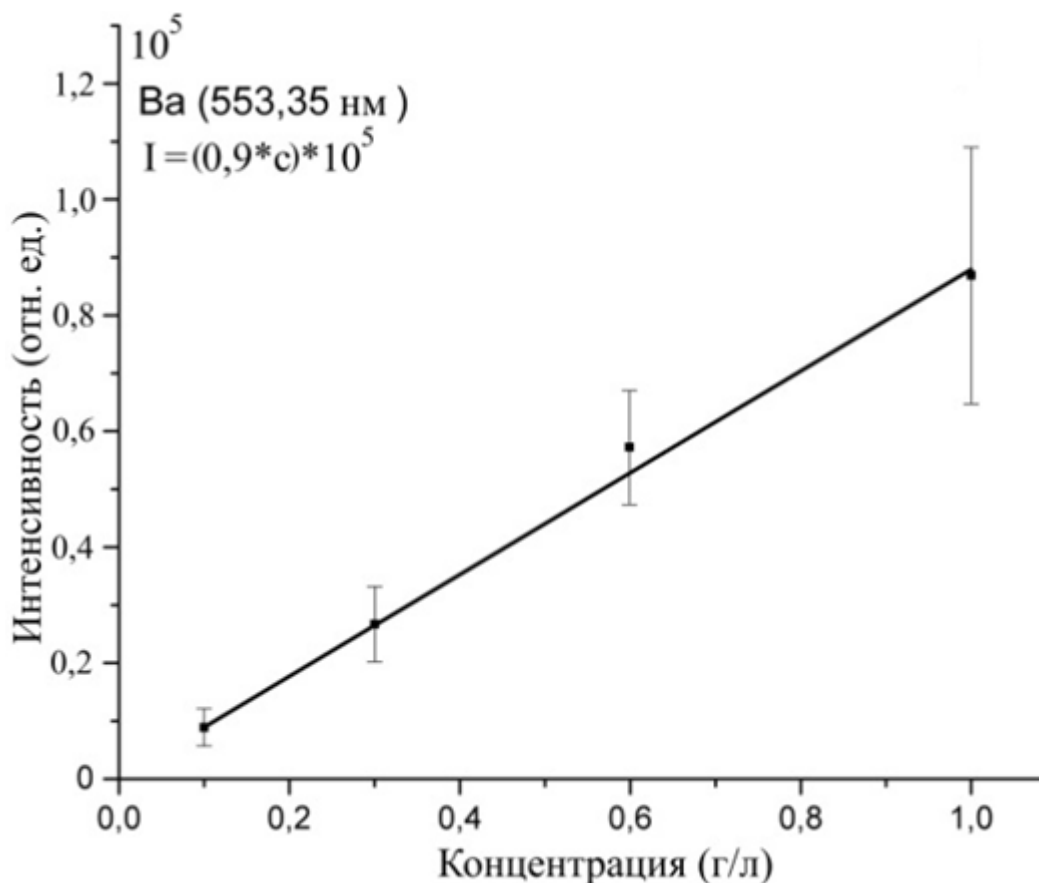


Рисунок 39. Градуировочный график зависимости интенсивности эмиссионной линии бария (553.35 нм) от его концентрации в атмосферном аэрозоле, полученный методом R-FIBS.

Линейная аппроксимация для градуировочного графика эмиссионной линии бария (553.35 нм) дает следующую зависимость интенсивности от концентрации:  $I = (0.9C) \cdot 10^5$ .

На рисунке 40 представлен градуировочный график зависимости интенсивности эмиссионной линии кальция (422.67 нм) от его концентрации в атмосферном аэрозоле, полученный методом R-FIBS. Каждая точка на рисунке 40 получена в результате шести последовательных измерений.

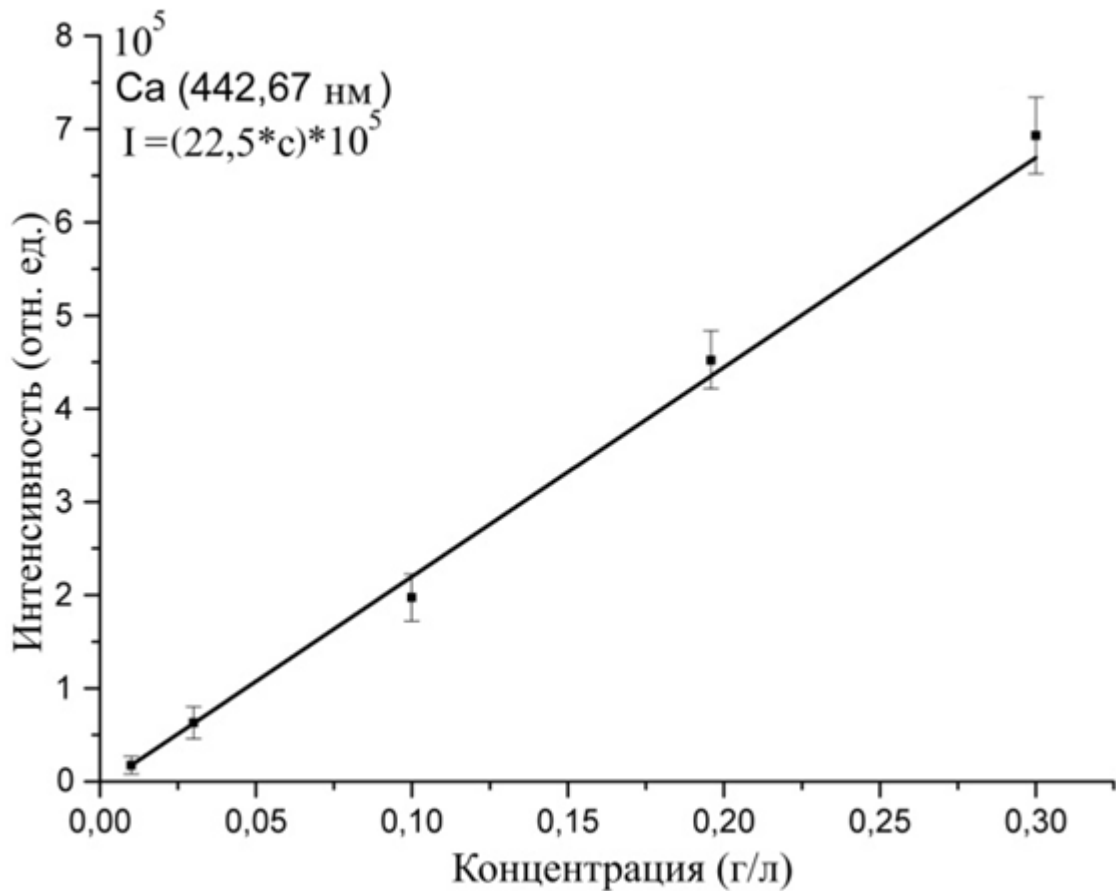


Рисунок 40. Градуировочный график зависимости интенсивности эмиссионной линии кальция (422.67 нм) от его концентрации в атмосферном аэрозоле, полученный методом R-FIBS.

Линейная аппроксимация для градуировочного графика эмиссионной линии кальция (422.67 нм) дает следующую зависимость интенсивности от концентрации:  $I = (22.5C) \cdot 10^5$ .

На рисунке 41 представлен градуировочный график зависимости интенсивности эмиссионной линии магния (285.21 нм) от его концентрации в атмосферном аэрозоле, полученный методом R-FIBS. Каждая точка на рисунке 41 получена в результате шести последовательных измерений.

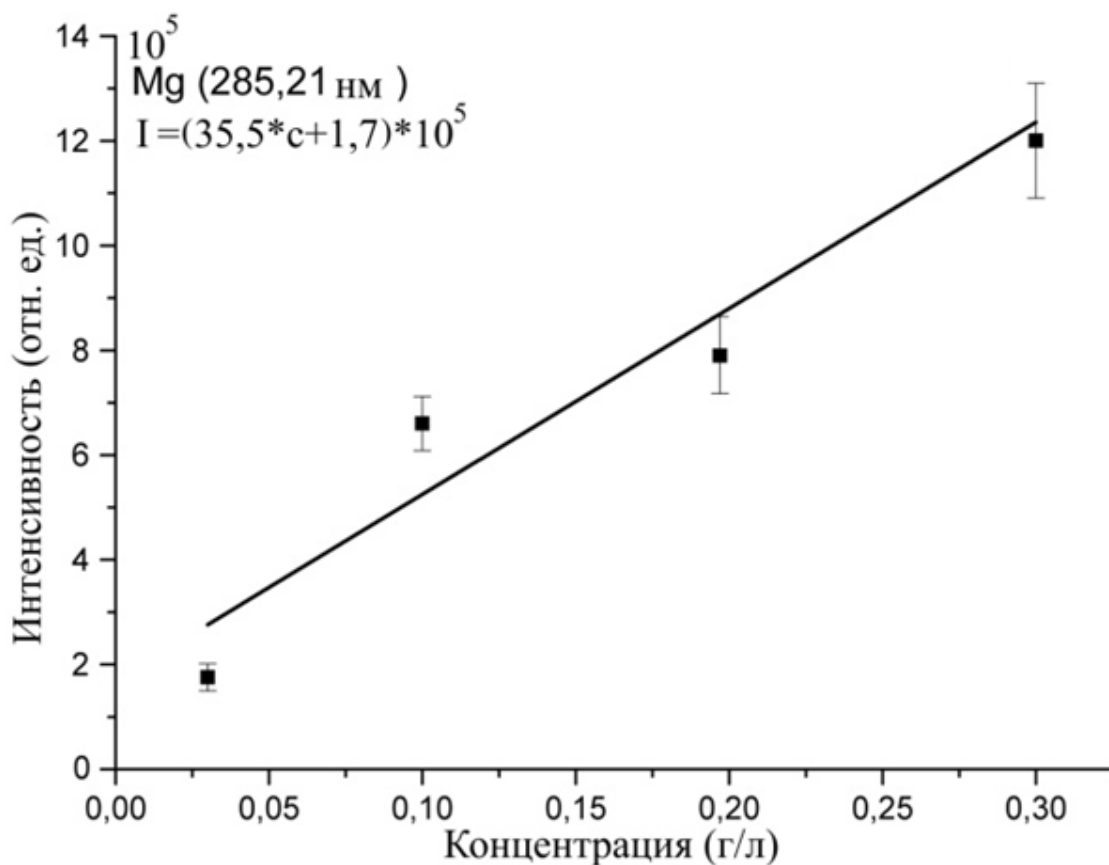


Рисунок 41. Градуировочный график зависимости интенсивности эмиссионной линии магния (285.21 нм) от его концентрации в атмосферном аэрозоле, полученный методом R-FIBS.

Линейная аппроксимация для градуировочного графика эмиссионной линии магния (285.21 нм) дает следующую зависимость интенсивности от концентрации:  $I = (35.5C + 1.7) \cdot 10^5$ .

На рисунке 42 представлен градуировочный график зависимости интенсивности эмиссионной линии марганца (403,08 нм) от его концентрации в атмосферном аэрозоле, полученный методом R-FIBS. Каждая точка на рисунке 42 получена в результате шести последовательных измерений.

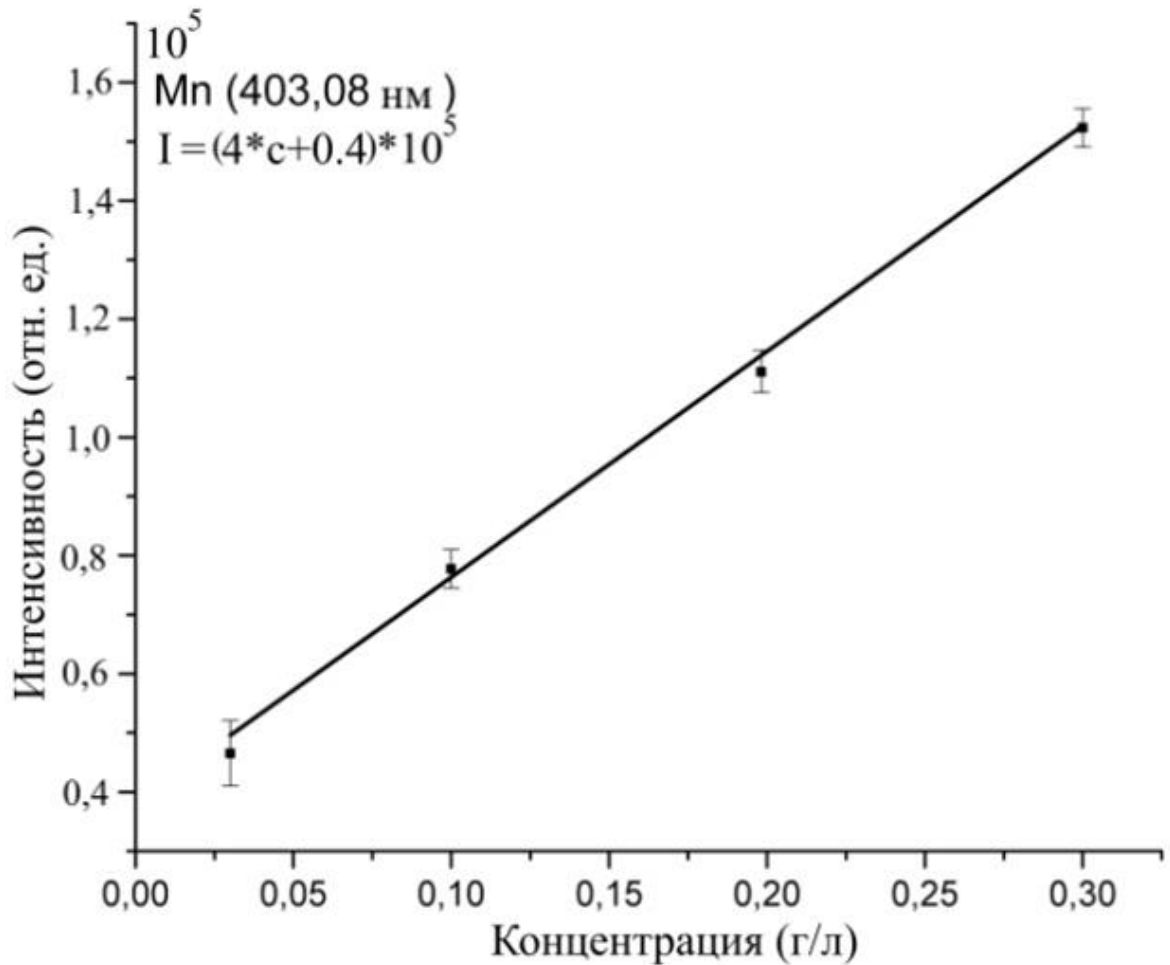


Рисунок 42. Градуировочный график зависимости интенсивности эмиссионной линии марганца (285.21 нм) от его концентрации в атмосферном аэрозоле, полученный методом R-FIBS.

Линейная аппроксимация для градуировочного графика эмиссионной линии марганца (403.08 нм) дает следующую зависимость интенсивности от концентрации:  $I = (4C + 0.4) \cdot 10^5$ .

На рисунке 43 представлен градуировочный график зависимости интенсивности наиболее интенсивной эмиссионной линии дублета натрия (588.99 нм) от его концентрации в атмосферном аэрозоле, полученный методом R-FIBS. Каждая точка на рисунке 43 получена в результате шести последовательных измерений.

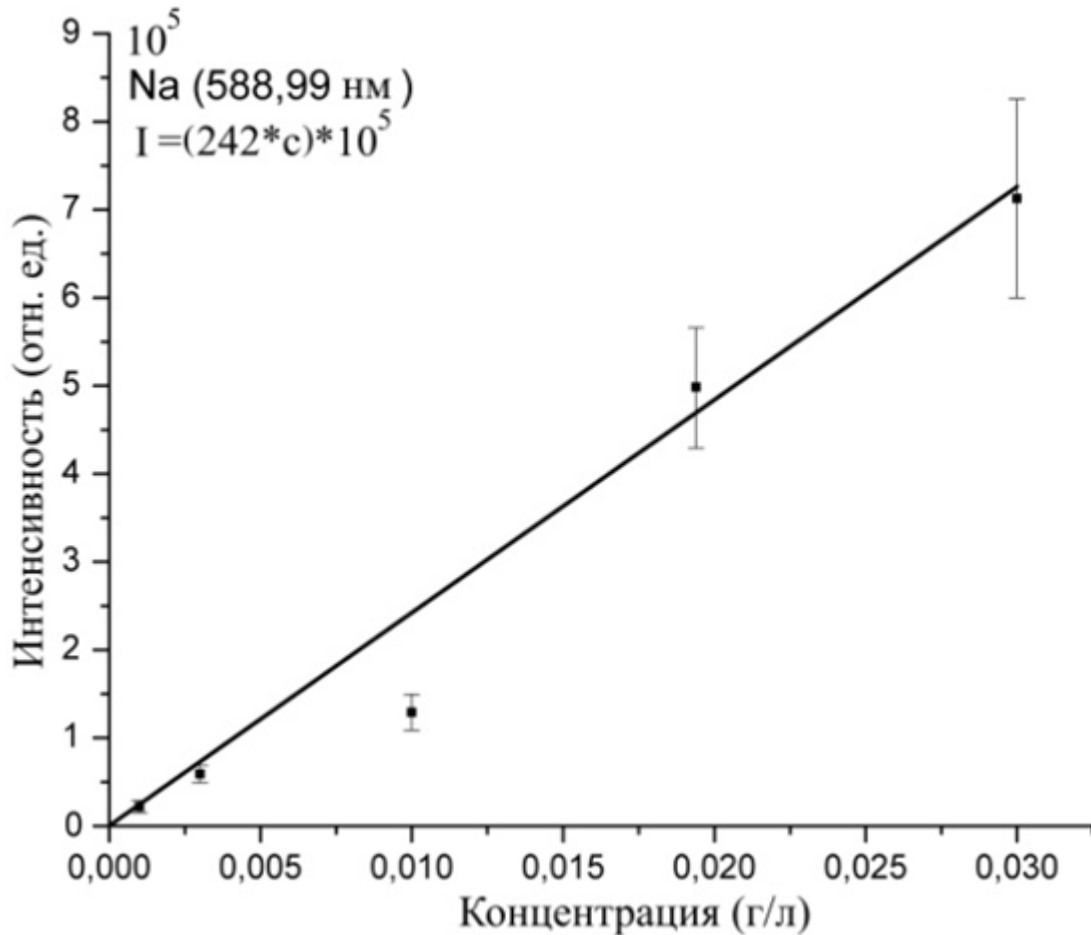


Рисунок 43. Градуировочный график зависимости интенсивности наиболее интенсивной эмиссионной линии дублета натрия (588.99 нм) от его концентрации в атмосферном аэрозоле, полученный методом R-FIBS.

Линейная аппроксимация для градуировочного графика наиболее интенсивной эмиссионной линии дублета натрия (588.99 нм) дает следующую зависимость интенсивности от концентрации:  $I = (242c) \cdot 10^5$ .

Результаты расчета пределов обнаружения по формуле (22) и погрешностей по формуле (23) представлены в таблице 1.

Таблица 1. Пределы обнаружения химических элементов в атмосферном аэрозоле методом R-FIBS.

Химический элемент	Длина волны, нм	Предел обнаружения в текущей работе, мг/л	Относительная ошибка измерения, %	R <sup>2</sup>	Уравнение линейной интерполяции калибровочного графика	Дисперсия фона холостой пробы, отсчеты	Предел обнаружения в конденсированных средах [102], мг/л
Al	396.15	12.12	21	0.98	$I = (37 \cdot C) \cdot 10^5$	14786	0.19
Ba	553.35	41.73	30	0.99	$I = (0.9 \cdot C) \cdot 10^5$	1221	0.08
Ca	422.67	10.04	20	0.99	$I = (22.5 \cdot C) \cdot 10^5$	7526	0.01
Mg	285.21	7.36	9	0.89	$I = (35.5 \cdot C + 1.7) \cdot 10^5$	8721	1.0
Na	588.99	0.74	19	0.96	$I = (242 \cdot C) \cdot 10^5$	5955	0.9
Mn	403.08	32.26	21	0.99	$I = (4 \cdot C + 0.4) \cdot 10^5$	4108	-

Значения пределов обнаружения, представленные в таблице 1, дают верхний предел чувствительности метода R-FIBS для дистанционного элементного анализа атмосферных аэрозолей, т.к. малое расстояние (10 см) между генерируемым в водном аэрозоле филаментом и приемной системой минимизирует потери интенсивности принимаемого излучения плазмы филамента за счет взаимодействия с атмосферой.

Для сравнения в таблице 1 были взяты данные по пределам обнаружения химических элементов в жидкости методом LIBS с использованием лазерных импульсов фемтосекундной длительности [102]. Значения пределов обнаружения для исследуемых элементов в водном аэрозоле, полученные в данной работе, выше, чем пределы обнаружения аналогичных химических элементов в жидкости, полученные методом LIBS. Это связано с нестабильностью процесса филаментации лазерного излучения в водном аэрозоле, по сравнению с плазмой на поверхности водного раствора, в частности с процессом взрывного вскипания

водных капель при воздействии на них лазерными импульсами фемтосекундной длительности [124]. Это приводит к выбросу дополнительного вещества в область филаментации [54] и снижению контрастов эмиссионных линий. Воспроизводимость аналитических результатов в данной работе составила  $(20.0 \pm 6.7)$  %, что в два раза выше, чем воспроизводимость при регистрации спектров LIBS с поверхности жидкости, которая в работе [102] составила  $(9.7 \pm 1.1)$  %.

В настоящее время в литературе встречается крайне мало работ по определению пределов обнаружения химических элементов в атмосферном аэрозоле с использованием метода R-FIBS. В работе [127] были определены пределы обнаружения Fe (127 мг/л), Cu (27 мг/л), Pb (9 мг/л), и Na (3 мг/л) в растворах PbCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub> и NaCl при энергии в лазерном импульсе 51 мДж, с расстояния 5 метров. В настоящей работе предел обнаружения для Na ниже, чем в [127], что связано с уменьшением расстояния между областью филаментации и приемником.

Таким образом, полученные в данной работе значения пределов обнаружения методом R-FIBS для линий Al 396.15 нм (12.12 мг/л), Ba 553.35 нм (41.73 мг/л), Ca 422.67 нм (10.04 мг/л), Mg 285.21 нм (7.36 мг/л), Na 588.99 нм (0.74 мг/л) и Mn 403.08 нм (32.26 мг/л) в водном аэрозоле с диаметром водных капель 0.8 – 2.0 мкм, что является верхним пределом чувствительности данного метода для их дистанционного обнаружения в атмосферном аэрозоле.

Для сравнения были получены эмиссионные спектры линии натрия (588.99 нм) для наносекундного излучения (длина волны 1064 нм, энергия 550 мДж, длительность импульса 7 нс) в зависимости от концентрации натрия в аэрозоле (метод LIBS). При использовании данного метода в натуральных условиях для мониторинга элементного состава жидко-капельных аэрозолей возникают определенные сложности, связанные с фокусировкой лазерного излучения на большие расстояния, связанные с экранированием лазерного излучения отдельными каплями внутри аэрозольного облака. Для определения оптимального

положения фокуса для метода LIBS были измерены сигналы эмиссионной линии натрия (588.99 нм) и рассчитаны значения сигнал/шум для трех положений фокуса:

1. на переднем фронте аэрозольного облака;
2. в центре аэрозольного облака, на расстоянии 1 см от переднего фронта;
3. на заднем фронте аэрозольного облака, на расстоянии 2 см от переднего фронта.

Измерения проводились для значений энергии лазерного импульса 550, 215, 120, 50 и 25 мДж. Полученный результат представлен на рисунке 44.

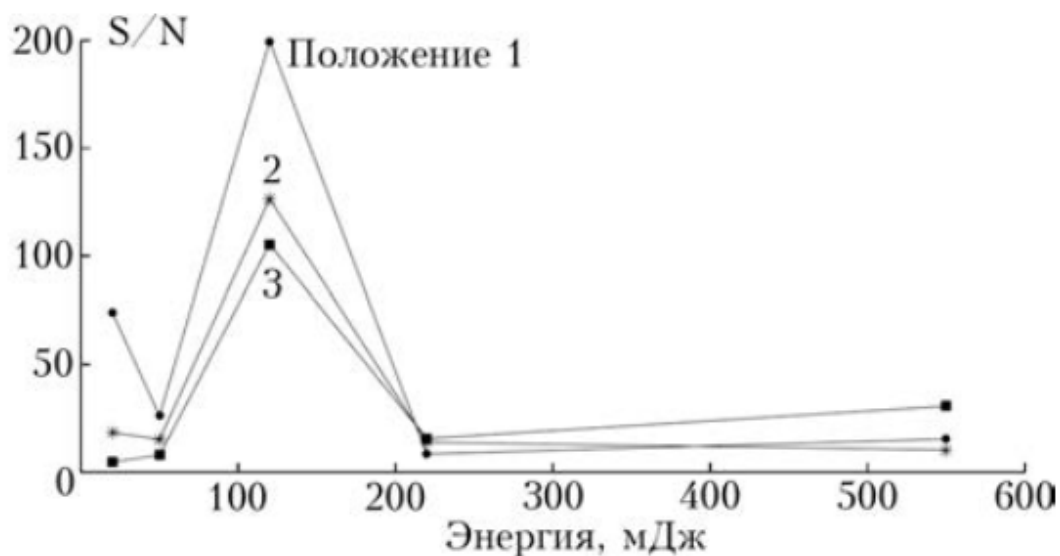


Рисунок 44. Отношения сигнала к шуму для линии натрия (588.99 нм) в зависимости от энергии лазерного импульса при различных положениях фокуса.

Положения фокуса 1, 2 и 3 соответствуют их описанию выше. Полученная зависимость объясняется экранированием лазерного излучения, возникающим до фокуса в результате взаимодействия отдельных капель с лазерным излучением. Для энергии лазерного импульса до 200 мДж эффект экранирования работает тем сильнее, чем глубже в аэрозольном облаке располагается фокус. При увеличении энергии выше 200 мДж наблюдается незначительные отклонения от такой зависимости. При больших значениях

энергии начинает играть роль конкуренция нелинейных эффектов в жидких каплях. Возрастание роли нелинейного взрывного вскипания водного аэрозоля приводит к тому, что на каплях, расположенных до точки фокусировки, возникает экран, уменьшающий плотность энергии лазерного излучения в фокусе, и значительно увеличивает вклад непрерывного излучения плазмы в регистрируемый сигнал. Всё вышесказанное справедливо так же для переднего фронта жидко-капельного аэрозольного облака, поскольку граница фронта размыта.

Полученные градуировочные графики для методов LIBS и R-FIBS, полученные в одинаковых условиях (при разных источниках лазерного излучения) представлены на рисунке 45.

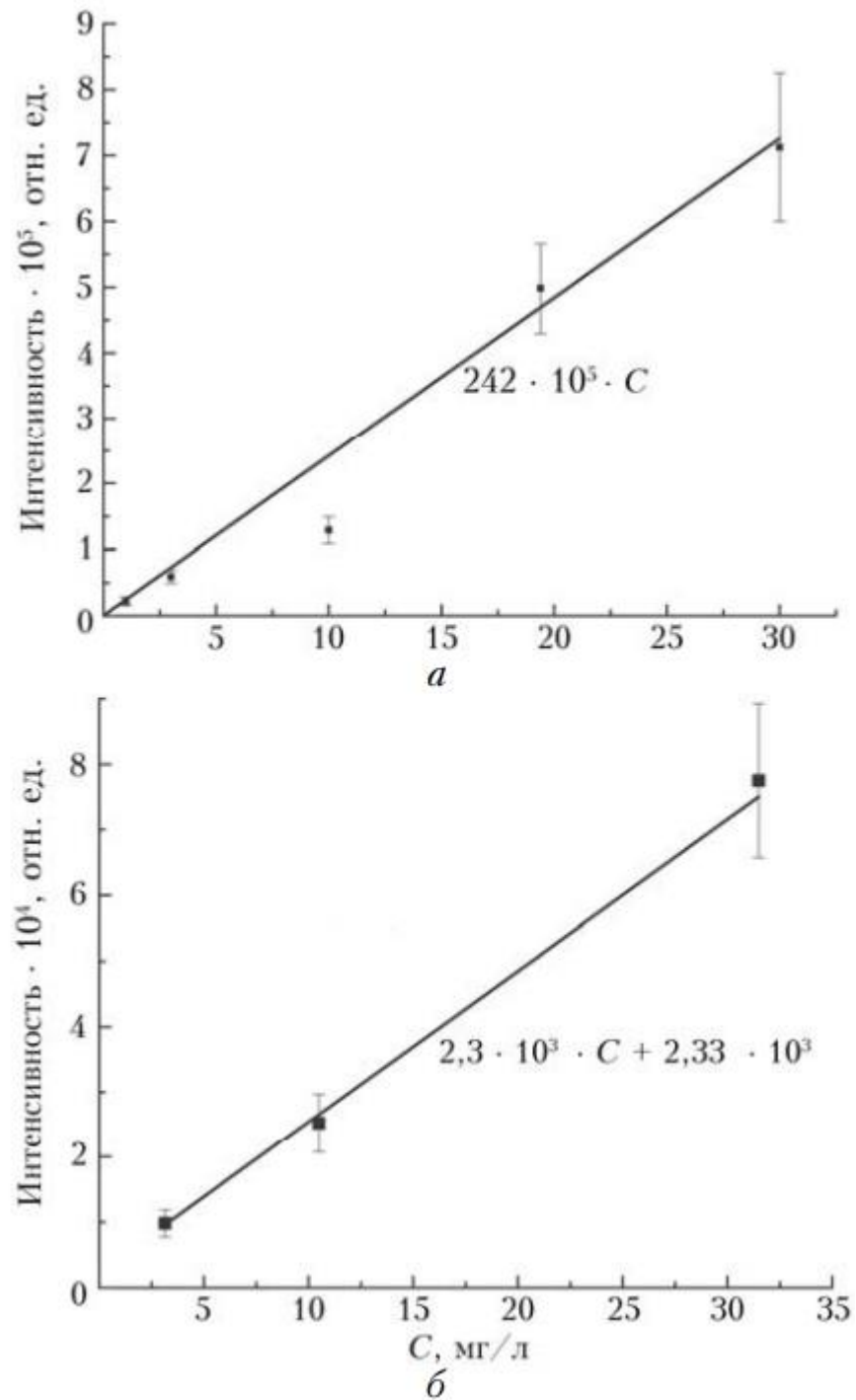


Рисунок 45. Калибровочные графики для методов: а – LIBS ( $\text{LoD} = 0.74 \pm 0.14$ ) мг/л); б – R-FIBS ( $\text{LoD} = (0.55 \pm 0.05)$  мг/л).

Пределы обнаружения для обоих методов рассчитывались по формуле (22) с критерием  $3\sigma_f$ , погрешность рассчитывалась по формуле (23). В обоих случаях наблюдались линейные зависимости интенсивности эмиссионной линии натрия (588.99 нм) от концентрации.

Стоит отметить, что минимально обнаружимые концентрации для обоих методов зависят от условий эксперимента и от величины импульсной энергии лазеров. При одинаковых условиях регистрации и одинаковом расстоянии до аэрозольного облака оба метода дают практически одинаковые значения пределов обнаружения, менее 1 мг/л, что позволяет использовать данные методы для широкого круга задач. Для метода R-FIBS были выбраны малые значения энергии в 4 мДж, с учетом того, что современные лазерные источники с такой энергетикой уже доступны для широкого мобильного использования [128].

При увеличении расстояния до аэрозольного жидко-капельного облака можно обеспечить достигнутые значения полезного сигнала с помощью увеличения апертуры приёмных объективов для обоих методов. Оценки показывают, что за счет увеличения апертуры приемника на порядок (с 5 мм до 50 см) возможно увеличить расстояние до измеряемого облака до 10 м с сохранением отношения сигнала к шуму на прежнем уровне. Для метода LIBS увеличение расстояния может иметь более критическое значение из-за проблем с фокусировкой лазерного излучения.

В данной главе были отражены основные результаты полученные методами филаментно-индуцированной и лазерно искровой спектроскопии, получена оптимальная задержка регистрации для обоих методов, которая составила 4 нс и 20 мкс соответственно. Получены эмиссионные спектры Al (396.15 нм), Ba (553.35 нм), Ca (422.67 нм), Mg (285.21 нм), Na (588.99 нм) и Mn (403.08 нм) в водном жидко-капельном аэрозоле для метода филаментно-индуцированной лазерной спектроскопии, по которым был рассчитан предел обнаружения, который составил 12.12, 41.73, 10.04, 7.36, 0.74, 32.26 мг/л соответственно.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проделанной работы были получены следующие результаты:

1. Для модификации лидара упругого рассеяния получен сигнал с расстояния 11 км от источника излучения с использованием лазерных импульсов длительностью 40 фс, длиной волны 800 нм и энергией 7 мДж.
2. Используя модификацию лидара комбинационного рассеяния в режиме многочастотного зондирования зарегистрирована эмиссионная линия первой положительной системы азота с использованием лазерных импульсов энергией 6 мДж, длительностью 45 фс.
3. Показана возможность регистрации комбинационной линии азота ( $\lambda \approx 441$  нм) с помощью лидара комбинационного рассеяния с использованием второй гармоники титан-сапфирового лазера на длине волны 400 нм, с энергией в импульсе 1.2 мДж на высоте до 2000 м.
4. Подтверждено предположение о линейности распространения постфиламентационного фемтосекундного гигаваттного лазерного излучения в атмосфере.
5. Определены возможности метода филаментно-индуцированной лазерной спектроскопии и лазерной искровой спектроскопии для дистанционного определения качественного и количественного состава жидко-капельных аэрозолей. Получены пределы обнаружения Al, Ba, Ca, Mg, Na и Mn в атмосферном аэрозоле методом филаментно-индуцированной лазерной спектроскопии с использованием гигаваттных лазерных импульсов, которые составили 12.12, 41.73, 10.04, 7.36, 0.74, 32.26 мг/л соответственно.

## Список используемой литературы

1. В.П. Кандидов, С.А. Шлёнов, О.Г. Косарева. Филаментация мощного фемтосекундного лазерного излучения // Квант. электроника, 2009, 39 (3), 205–228
2. Apeksimov, D.V., Geints, Y.E., Kabanov, A.M. et al. Features of Femtosecond Laser Radiation Filamentation in Air under Aberration Focusing. *Atmos Ocean Opt* 35, 467–474 (2022)
3. Liu, Y., Yin, F., Wang, TJ. et al. Stable, intense supercontinuum light generation at 1 kHz by electric field assisted femtosecond laser filamentation in air. *Light Sci Appl* 13, 42 (2024)
4. Chin S.L., Theberge F., Liu W. Filamentation nonlinear optics // *Appl. Phys. B*, 2007.-V86, P.477-483
5. V. V. Semak, M. N. Shneider. Theoretical analysis of supercontinuum and coloured conical emission produced during ultrashort laser pulse interaction with gases // *Appl. Phys.* 47 (2014)
6. Saleh A. Supercontinuum Lidar for Spectroscopic Sensing Applications. – 2023.
7. Букин О.А., Салюк П.А., Голик С.С., Ильин А.А., Бубновский А.Ю. Лазерные технологии исследования океана // *Оптика атмосферы и океана*, том 23, 2010, № 10, стр.926-934
8. Сакерин С.М., Павлов А.Н., Букин О.А., Кабанов Д.М., Корниенко Г.И., Польшкин В.В., Столярчук С.Ю., Турчинович Ю.С., Шмирко К.А., Майор А.Ю. Результаты комплексного аэрозольного эксперимента в переходной зоне "материк-океан" (Приморье и Японское море). Часть 1. Вариации аэрозольной оптической толщины атмосферы и вертикальные профили // *Оптика атмосферы и океана*. Т. 23, № 8. С. 691-699. 2010
9. Mishchenko M., Geogdzhayev I., Cairns B., Rossow W., Lacis A. Aerosol retrievals over the ocean by use of channels 1 and 2 AVHRR data: Sensitivity analysis and preliminary results // *Appl. Opt.* 1999. V. 38. P. 7325–7341

10. S. Borrmann and J. Curtius Lasing on a cloudy afternoon // *Nature*, Vol. 418, 826-827, 2002
11. Geints Y. E., Zemlyanov A. A., Minina O. V. Propagation of High-Power Phase-Modulated Femtosecond Laser Pulses in Air in the Self-Channeling and Filamentation Modes // *Atmospheric and Oceanic Optics*. – 2022. – T. 35. – №. 5. – C. 475-484.
12. Feng, Z., Lan, J., Li, W., Liu, X., Yu, C., Li, J., & Liu, Y. Supercontinuum generated by a femtosecond annular Gaussian beam in air. *Physics of Plasmas*, 27(2). (2020).
13. R. Bourayou, G. Mejean, J. Kasparian, M. Rodriguez, E. Salmon, J. Yu, H. Lehmann, B. Stecklum, U. Laux, J. Eisloffel, A. Scholz, A. P. Hatzes, R. Sauerbrey, L. Woste, and J. P. Wolf White-light filaments for multiparameter analysis of cloud microphysics // *J. Opt. Soc. Am. B*, Vol. 22, 369-377, 2005
14. S. Skupin, L. Berge, U. Peschel, F. Lederer, G. Mejean, J. Yu, J. Kasparian, E. Salmon, J. P. Wolf, M. Rodriguez, L. Woste, R. Bourayou, and R. Sauerbrey Filamentation of femtosecond light pulses in the air: Turbulent cells versus long-range clusters // *Phys. Rev. E*, Vol. 70, 46602-46616, 2004
15. K. Stelmaszczyk, P. Rohwetter, G. Mejean, J. Yu, E. Salmon, J. Kasparian, R. Ackermann, J. P. Wolf, and L. Woste Long-distance remote laser-induced breakdown spectroscopy using filamentation in air // *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 85, 3977-3979, 2004
16. Shah S. K. H., Iqbal J., Ahmad P., et al. Laser induced breakdown spectroscopy methods and applications: A comprehensive review // *Radiation Physics and Chemistry*. 2020. V. 170. P. 108666
17. Legnaioli S., Campanella B., Poggialini F., et al. Industrial applications of laser-induced breakdown spectroscopy: a review // *Anal. Methods*. 2020. V. 12. № 8. P. 1014-1029
18. Geints Y. E. Angular Patterns of Nonlinear Emission in Dye Water Droplets Stimulated by a Femtosecond Laser Pulse for LiDAR Applications // *Remote Sensing*. – 2023. – T. 15. – №. 16. – C. 4004.

19. P. Rairoux, H. Schillinger, S. Niedermeier, M. Rodriguez, F. Ronnerberger, R. Sauerbrey, B. Stein, D. Waite, C. Wedekind, H. Wille, L. Woste, C. Ziener Remote sensing of the atmosphere using ultrashort laser pulses .. *Appl. Phys. B*, Vol. 71, 573-580, 2000
20. Qi, P., Qian, W., Guo, L., Xue, J., Zhang, N., Wang, Y., ... & Liu, W.. Sensing with femtosecond laser filamentation. *Sensors*, 22(18), 7076. (2022)
21. J. Kasparian, M. Rodriguez, G. Mejean, J. Yu, E. Salmon, H. Wille, R. Bourayou, S. Frey, Y.-B. Andre, A. Mysyrowicz, R. Sauerbrey, J. P. Wolf, and L. Woste White-light filaments for atmospheric analysis // *Science*, Vol. 301, 61-64, 2003
22. G. Mejean, J. Kasparian, J. Yu, S. Frey, E. Salmon, J.P. Wolf Remote detection and identification of biological aerosols using a femtosecond terawatt lidar system // *Appl. Phys. B*, Vol. 78, 535-537, 2004
23. L. Woste, C. Wedekind, H. Wille, P. Rairoux, B. Stein, S. Nikolov Femtosecond atmospheric lamp // *Laser und Optoelectronik*, 29, pp. 51-51, 1997
24. Букин О.А., Быкова Е.Е., Гейнц Ю.Э., Голик С.С., Землянов А.А., Ильин А.А., Кабанов А.М., Матвиенко Г.Г., Ошлаков В.К., Соколова Е.Б. Филаментация остророфокусированного ультракороткого лазерного излучения на 800 и 400 нм. Измерения нелинейного коэффициента преломления воздуха / *Оптика атмосферы и океана*, том 24, 2011, № 05, стр.351-358
25. B. La Fontaine, F. Vidal, Z. Jiang, C. Y. Chien, D. Comtois, A. Desparois, T. W. Johnson, J.-C. Kieffer and H. Pepin Filamentation of ultrashort pulse laser beams resulting from their propagation over long distances in air // *Phys. Plasmas* 6, pp. 1615-1621, 1999
26. J. Kasparian, R. Sauerbrey, D. Mondelain, S. Niedermeier, J. Yu, J.-P. Wolf, Y.-B. Andre, M. Franco, B. Prade, A. Mysyrowicz, S. Tzortzakis, M. Rodriguez, H. Wille and L. Woste Infrared extension of the supercontinuum generated by fs-TW-laser pulses propagating in the atmosphere // *Opt. Lett.* 25, pp. 1397-1399, 2000

27. J. Yu, D. Mondelain, G. Ange, R. Volk, S. Niedermeier, J.-P. Wolf, J. Kasparian and R. Sauerbrey Backward supercontinuum emission from a filament generated by ultrashort laser pulses in air // *Opt. Lett.* 26, pp. 533-535, 2001
28. Kasparian J., Wolf J.-P. A new transient SRS analysis method of aerosols and application to a nonlinear femtosecond Lidar // *Opt. Commun.* 1998. V. 152. P. 355–360
29. Faye G., Kasparian J., Sauerbrey R. Modifications to the Lidar equation due to nonlinear propagation in air // *Appl. Phys. B.* 2001. V. 73. P. 157–163
30. H. Wille, M. Rodriguez, J. Kasparian, D. Mondelain, J. Yu, A. Mysyrowicz, R. Sauerbrey, J.P. Wolf, and L. Woste Teramobile: a Mobile Femtosecond-Terawatt Laser and Detection System // *Eur. Phys. J.: Appl. Phys.* 20, 183-190 (2002)
31. S. C. Hill, V. Boutou, J. Yu, S. Ramstein, J.-P. Wolf, Y.-I. Pan, S. C. Hill, and R. K. Chang Enhanced Backward-Directed Multiphoton-Excited Fluorescence from Dielectric Microcavities // *Phys. Rev. Lett.* 85, 54–57 (2000)
32. P. Wolf, Y. Pan, S. Holler, G.M. Turner, M.C. Beard, R.K. Chang, A. Schmuttenmaer: Ballistic trajectories of optical wave packets within microcavities // *Phys. Rev. A* 64, 023 808-1 (2001)
33. L. Mees, J.P. Wolf, G. Gouesbet, G. Grehan: *Opt. Commun.* 208, 371 (2002)
34. Креков Г.М., Крекова М.М., Суханов А. Я. Оценка потенциальных возможностей широкополосного лидара для дистанционного зондирования молекулярной атмосферы / *Оптика атмосферы и океана*, том 22, 2009, № 05, стр.482-493
35. Babushkin, P. A., Matvienko, G. G., & Oshlakov, V. K. (2022). Spectral Analysis of Aqueous Aerosol by Femtosecond Pulse Laser-Induced Breakdown Method. *Atmospheric and Oceanic Optics*, 35(5), 485-489.
36. Povey I.M., South A.M., Hill C., Freshwater R.A., Jones R.L. A broadband lidar for measurement of tropospheric constituents profiles from the ground // *J. Geophys. Res. D.* 1998. V. 103. Is. 3. P. 3369–3380
37. South A.M., Povey I.M., Jones R.L. Broadband lidar measurement of tropospheric water vapor profiles // *J. Geophys. Res. D.* 1998. V. 103. Is. 23. P. 31191–31202

38. Chin S. L. et al. Advances in intense femtosecond laser filamentation in air // *Laser Physics*. – 2012. – Т. 22. – С. 1-53.
39. Platt U. Differential Optical Absorption Spectroscopy // *Air Monitoring Encyclopedia of Analytical Chemistry* / Ed. R.A. Meyers. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 2000. P. 1936–1959
40. Chen, S.-Y., Teng, H., Lu, X., Shen, Z.-W., Qin, S., Wei, W.-S., Chen, R.-Y., Chen, L.-M., Li, Y.-T., Wei, Z.-Y. Properties of long light filaments in natural environment. *Chinese Physics B*, Volume 27, Issue 8, August 2018, Article number 085203
41. Yu. E. Geints, A. A. Zemlyanov, Filamentation of high-power ultrashort laser radiation: Size factor of a lightbeam. *Atmospheric and Oceanic Optics*, September 2013, Volume 26, Issue 5, pp 357–363
42. Хргиан А. Х. Физика атмосферы. — Л.: Гидрометеиздат. — 1969. — 645 с
43. А. А. Землянов, Ю. Э. Гейнц. Филаментация мощного частотно-модулированного фемтосекундного лазерного импульса в атмосфере на вертикальной трассе. *Оптика атмосферы и океана*, 18, №10 (2005)
44. А.А. Землянов, Ю.Э. Гейнц. Интегральные параметры мощного фемтосекундного лазерного излучения при филаментации в воздухе. *Оптика атмосферы и океана*, 18, №7, 2005
45. Marburger J.H. Self-focusing: Theory // *Prog. Quant. Electr.* 1975. V. 4, part 1. P. 35–110
46. Ю.Э. Гейнц, А.А. Землянов. Филаментация мощного ультракороткого лазерного излучения. Фактор размера светового пучка. *Оптика атмосферы и океана*, 26, №1, 2013
47. Баринов В. В., Сорокин С. А. "Нелинейное взаимодействие излучения с одиночной каплей", Тезисы докладов 8-го научного совещания по оптике атмосферы и актинометрии. Томск, 1970, стр. 94
48. Кузиковский А.В. Динамика сферической частицы в мощном оптическом поле // *Изв. вузов. Физ.* 1970. №5. С. 89-94

- 49.Л. Т. Матвеев . Основы общей метеорологии. Физика атмосферы. Л., Гидрометеиздат, 1965
- 50.Kafalas P., Ferdinand A.P. *Fog droplet vaporization and fragmentation by 10,6  $\mu$  m laser pulse* // Appl. Opt. 1973. V. 12. N 1. P. 29–33
- 51.Zuev V.E., Zemlyanov A.A., Kopytin Yu.D., Kuzikovskii A.V. *High-power laser radiation in atmospheric aerosols*. Holland, Dordrecht: D. Reidel Publ. Corp., 1984. 291 p
- 52.L Mees; G Gouesbet; G Gréhan (2001). "Interaction between femtosecond pulses and a spherical microcavity: internal fields", *Optics Communications* 199 (2001) 33-38, 199(1-4), 33–38
- 53.M. Brunel, L. Mess, G. Gouesbet, and G. Gréhan "Čerenkov-based radiation from superluminal excitation in microdroplets by ultrashort pulses", *Optics Letters* Vol. 26, Issue 20, pp. 1621-1623 (2001)
- 54.A. Lindinger, J. Hagen, L. D. Socaciu, Th. M. Bernhardt, L. Woste, D. Duft, Th. Leisner "Time-resolved explosion dynamics of H<sub>2</sub>O droplets induced by femtosecond laser pulses" *Applied Optics*, Vol. 43, No. 27, 5263-5269 (2004)
- 55.R. I. Nigmatulin, I. Sh. Akhatov, N. K. Vakhitova, R. T. Lahey "On the forced oscillations of a small gas bubble in a spherical liquid-filled flask", *Journal of Fluid Mechanics* , Volume 414 , 10 July 2000 , pp. 47 – 73
- 56.C. Favre, V. Boutou, S. C. Hill, W. Zimmer, M. Krenz, H. Lambrecht, J. Yu, R. K. Chang, L. Wöste, and J.-P. Wolf, "White-light nanosource with directional emission," *Phys. Rev. Lett.* 89, 035002-1-035002-4 (2002)
- 57.Райзер Ю.П. Физика газового разряда. М.: Наука, 1987. С. 592
- 58.Vogel A., Noack J., Huttman G., Paltauf G. *Mechanisms of femtosecond laser nanosurgery of cells and tissues* // Appl. Phys. B. 2005. V. 81. N 8. P. 1015–1047
- 59.Vogel A., Noack J., Nahen K., Theisen D., Bush S., Parlitz U, Hammer D.X., Noodjin G.D., Rockwell B.A., Birngruber R. Energy balance of optical breakdown in water at nanosecond to femtosecond timescales // *Appl. Phys. B.* 1999. V. 68. N 2. P. 271–280

60. Гейнц Ю.Э., Землянов А.А. Фазовый взрыв водной капли фемтосекундным лазерным импульсом: I. Динамика оптического пробоя // Оптика атмосферы и океана. 2009. Т.22 №8. С. 725-733
61. Fan C.H., Sun J., Longtin J.P. Breakdown threshold and localized electron density in water induced by ultrashort laser pulses // J. Appl. Phys. 2002. V. 91. N 4. P. 2530–2536
62. Vander Hart H. W., Burnett K. Recollision model for double ionization of atoms in strong laser fields // Phys. Rev. A. 2000. V. 62. P. 013407–1–10
63. Golubtsov I.S., Kandidov V.P., Kosareva O.G. “Initial phase modulation of a high-power femtosecond laser pulse as a tool for controlling its filamentation and generation of a supercontinuum in air // Quantum Electron., 2003.-V.33.-P. 525-530
64. Mejean G, Kasparian J, Salmon E, et al. Towards a supercontinuum-based infrared lidar // Appl. Phys. B, 2003.-V.77(2-3).- P.357-359
65. Y. S. Cheng “Detection of Bioaerosols Using Multiwavelength UV Fluorescence Spectroscopy” // Aerosol Science and Technology, (1999), 30:2, 186-201
66. S.C. Hill, R.G. Pinnick, S. Niles, Y.L. Pan, S. Holler, R.K. Chang, J.R. Bottiger, B.T. Chen, C.S. Orr, G. Feathe “Real-time measurement of fluorescence spectra from single airborne biological particles” // Field Anal. Chem. Technol. 3, 221 (1999)
67. Santagata A., Spera D., Albano G. Teghil R. “Orthogonal fs/ns double-pulse libs for copper-based-alloy analysis”, Applied Physics A, (2007)
68. Fichet P., Mauchien P., Moulin C. (2000): Quantitative elemental determination in water and oil by laser induced breakdown spectroscopy. Analytica Chimica ACTA
69. Guizard, S.; Semerok, A.; Gaudin, J.; Hashida, M.; Martin, P.; Quéré, F. Femtosecond laser ablation of transparent dielectrics: measurement and modelisation of crater profiles. Appl. Surf. Sci. 2002, 186, 364-368
70. Koch, J.; Lindner, H.; vonBohlen, A.; Hergenroder, R.; Niemax, K. Elemental fractionation of dielectric aerosols produced by near-infrared femtosecond laser ablation of silicate glasses. Anal. Atom. Spectrom. 2005, 20, 901-906

71. Garcia, C.C.; Lindner, H.; vonBohlen, A.; Vadla, C.; Niemax, K. Elemental fractionation and stoichiometric sampling in femtosecond laser ablation. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2008, 23, 470-478
72. Babushok, V.I.; DeLucia, J.F.C.; Gottfried, J.L.; Munson, C.A.; Miziolek, A.W. Double pulse laser ablation and plasma: Laser induced breakdown spectroscopy signal enhancement. *Spectrochimica Acta Part B: At. Spectrosc.* 2006, 61, 999-1014
73. Cremers, D.A., L.J. Radziemskie (2006): *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Inc: 39–41
74. Knopp R., Scherbaum F.J., Kim J.I. (1996): *Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) as an analytical tool for the detection of metal ions in aqueous solutions*. Springer-Verlag
75. Gold D., Berg M., Stratis D. (2000): *LIBS using dual- and ultra-short laser pulses*. Springer-Verlag
76. Cremers, D.A. L.J. Radziemskie, R.J. Loree (1984): Spectrochemical analysis of liquid using the laser spark. *Appl. Spectrosc.*: 721-726
77. Lochte-Holtgreven, W. (1968): *Plasma Diagnostics*, John Wiley & Sons, Inc., New York: p.25
78. Hummer D.G., Rybicki G. (1971): The formation of spectra lines. *Ann. Rev. Astron. Astrophys.*:267-270
79. Baumans P. (1994): Detection limits and spectral interferences in atomic emission spectrometry. *Anal. Chem.*:459-461
80. S. L. Chin, H. L. Xu, Q. Luo, F. Théberge, W. Liu, J. F. Daigle, Y. Kamali, P. T. Simard, J. Bernhardt, S. A. Hosseini, M. Sharifi, G. Méjean, A. Azarm, C. Marceau, O. Kosareva, V. P. Kandidov, N. Aközbek, A. Becker, G. Roy, P. Mathieu, J. R. Simard, M. Châteauneuf, and J. Dubois, “Filamentation “remote” sensing of chemical and biological agents/pollutants using only one femtosecond laser source,” *Appl. Phys. B* 95(1), 1–12 (2009)
81. A. A. Ilyin, S. S. Golik, K. A. Shmirko, A. Yu. Mayor, D. Yu. Proshenko, Yu. N. Kulchin. *Quantum Electron.*, 48, N 2 (2018) 149—156

82. Д. В. Апексимов, Ю. Э. Гейнц, А. А. Землянов, А. М. Кабанов, Г. Г. Матвиенко, А. Н. Степанов, Н. С. Захаров, С. В. Холод. *Опт. атм. и океана*, 22, № 11 (2009) 1035—1041
83. Д. В. Апексимов, О. А. Букин, С. С. Голик, А. А. Землянов, А. М. Кабанов, О. И. Кучинская, Г. Г. Матвиенко, В. К. Ошлаков, А. В. Пектров, Е. Б. Соколова, Е. Е. Хорошаева. *Материалы XXIV Всерос. науч. конф. “Распространение радиоволн” (РРВ-24), Иркутск (2014)* 131—134
84. Xu H. L., Chin S. L. Femtosecond laser filamentation for atmospheric sensing // *Sensors*. – 2010. – Т. 11. – №. 1. – С. 32-53,
85. Daigle J.F. Long range trace detection in aqueous aerosol using remote filament-induced breakdown spectroscopy / Daigle J.F., Mejean G., Liu W. and others. *Appl. Phys.* 2007, В 87, P. 749
86. Xu H. L., Liu W., Chin S. L. Remote time-resolved filament-induced breakdown spectroscopy of biological materials // *Optics Letters*. – 2006. – Т. 31. – №. 10. – С. 1540-1542
87. J. L. Gottfried, F. C. DeLucia, Jr., C. A. Munson, and A. W. Miziolek, “Double-pulse standoff laser-induced breakdown spectroscopy for versatile hazardous materials detection,” *Spectrochim. Acta B At. Spectrosc.* 62(12), 1405–1411 (2007)
88. J. L. Gottfried, F. C. De Lucia, Jr., and A. W. Miziolek, “Discrimination of explosive residues on organic and inorganic substrates using laser-induced breakdown spectroscopy,” *J. Anal. At. Spectrom.* 24(3), 288–296 (2009)
89. C. López-Moreno, S. Palanco, J. Javier Laserna, F. DeLucia, Jr., A. W. Miziolek, J. Rose, R. A. Walters, and A.I. Whitehouse, “Test of a stand-off laser-induced breakdown spectroscopy sensor for the detection of explosive residues on solid surfaces,” *J. Anal. At. Spectrom.* 21(1), 55–60 (2006)
90. S. S. Harilal, J. Yeak, B. E. Brumfield, and M. C. Phillips, “Consequences of femtosecond laser filament generation conditions in standoff laser induced breakdown spectroscopy,” *Opt. Express* 24(16), 17941–17949 (2016)

91. S. S. Harilal, J. Yeak, and M. C. Phillips, “Plasma temperature clamping in filamentation laser induced breakdown spectroscopy,” *Opt. Express* 23(21), 27113–27122 (2015)
92. H. L. Xu and S. L. Chin, “Femtosecond Laser Filamentation for Atmospheric Sensing,” *Sensors (Basel)* 11(1), 32–53 (2011)
93. О.А. Букин, М.Ю. Бабий, С.С. Голик, А.А. Ильин, А.М. Кабанов, А.В. Колесников, Ю.Н. Кульчин, В.В. Лисица, Г.Г. Матвиенко, В.К. Ошлаков, К.А. Шмирко. “Лидарное зондирование атмосферы с использованием гигаваттных лазерных импульсов фемтосекундной длительности”, «Квантовая электроника», 44, № 6 (2014)
94. S. Tzortzakis, D. Anglos, and D. Gray, “Ultraviolet laser filaments for remote laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) analysis: applications in cultural heritage monitoring,” *Opt. Lett.* 31(8), 1139–1141 (2006)
95. K. C. Hartig, I. Ghebregziabher, and I. Jovanovic, “Standoff Detection of Uranium and its Isotopes by Femtosecond Filament Laser Ablation Molecular Isotopic Spectrometry,” *Sci. Rep.* 7, 43852 (2017)
96. D. Mirell, O. Chalus, K. Peterson, and J.-C. Diels, “Remote sensing of explosives using infrared and ultraviolet filaments,” *J. Opt. Soc. Am. B* 25(7), B108–B111 (2008)
97. Becker A. “Intensity clamping and re-focusing of intense femtosecond laser pulses in nitrogen molecular gas” / Becker A., Aközbeke N., Vijayalakshmi K. and others. // *Applied Physics B* 73 (3), 2001, P. 287-290
98. Ильин А. А., Букин О. А., Буланов А. В., Нагорный И. Г., Голик С. С., Бауло Е. Н. “Спектрально-временные характеристики плазмы, генерируемой на поверхности морской воды наносекундным лазерным импульсом” - «Оптика Атмосферы и Океана», 22, 7 (2009)
99. Talebpour A., Abdel-Fattah M., Chin S.L., «Focusing limits of intense ultrafast laser pulses in a high pressure gas: road to new spectroscopic source» *Opt. Commun.*, т. 183, p. 479, 2000

100. Kasparian J., Sauerbrey R., Chin S.L., «The critical laser intensity of self-guided light filaments in air» *Appl. Phys. B*, т. 71, № 6, pp. 877-879, 2000
101. F. Théberge, W. Liu, P. Tr. Simard, A. Becker, S. L. Chin "Plasma density inside a femtosecond laser filament in air: Strong dependence on external focusing", *Phys. Rev. E* 74, 036406 (2006)
102. Golik, S. S., Bukin, O. A., Ilyin, A. A., Sokolova, E. B., Kolesnikov, A. V., Babiy, M. Yu., Kulchin, Yu. N., Galchenko, A. A., "Determination of detection limits for elements in water by femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy," *Journal of Applied Spectroscopy* 79 (3), P. 471-476 (2012)
103. W. T. Li, X. Y. Yang, X. Li, S. S. Tang, J. M. Li, R. X. Yi, P. Yang, Z. Q. Hao, L. B. Guo, X. Y. Li, X. Y. Zeng, and Y. F. Lu, "A portable multi-collector system based on an artificial optical compound eye for stand-off laser-induced breakdown spectroscopy," *J. Anal. At. Spectrom.* 32(10), 1975–1979 (2017)
104. K. Iizuka, *Engineering Optics*, Springer, 2008, vol. 35, pp. 316–317
105. M. Rodriguez, R. Bourayou, G. Méjean, J. Kasparian, J. Yu, E. Salmon, A. Scholz, B. Stecklum, J. Eislöffel, U. Laux, A. P. Hatzes, R. Sauerbrey, L. Wöste, and J.-P. Wolf, "Kilometer-rangen on linear propagation of femtosecond laser pulses," *Phys. Rev. E Stat. Nonlin. Soft Matter Phys.* 69(3), 036607 (2004)
106. T. Fujii, N. Goto, M. Miki, T. Nayuki, and K. Nemoto, "Lidar measurement of constituents of microparticles in air by laser-induced breakdown spectroscopy using femtosecond terawatt laser pulses," *Opt. Lett.* 31(23), 3456–3458 (2006)
107. J.-F. Daigle, Y. Kamali, M. Châteauneuf, G. Tremblay, F. Théberge, J. Dubois, G. Roy, S.L. Chin, Remote sensing with intense filaments enhanced by adaptive optics, *Appl. Phys B* (2009) 97: 701–713
108. Hao Guo, Zhongbin Zhu, Tiejun Wang, Na Chen, Yaoxiang Liu, Jianhao Zhang, Haiyi Sun, Jiansheng Liu, Ruxin Li "Polarization-gated filament-induced remote breakdown spectroscopy", *Chinese Optics Letters* Vol. 16, Issue 3, pp. 033201- (2018)

109. C. Chen, B. Wu, G. You, A. Jiang, and Y. Huang, "High-efficiency and wide-band second-harmonic generation properties of new crystal (3-BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>," in Dig. Tech. Papers, XIII QEC, 1984
110. J. E. Midwinter and J. Warner, "The effects of phase-matching method and of uniaxial symmetry on the polar distribution of second-order nonlinear optical polarization," Brit. J. Appl. Phys., vol. 16, pp. 1135-1142, 1965
111. V.I. Talanov. Sov. Phys. JETP Lett. 11, 199 (1970)
112. W. Liu, Q. Luo, S. L. Chin "Competition between multiphoton/tunnel ionization and filamentation induced by powerful femtosecond laser pulses in air", Chinese Optics Letters Vol. 1, Issue 1, pp. 56-59 (2003)
113. В. А. Петрищев, В. И. Таланов, "О нестационарной самофокусировке света", Квантовая электроника, 1971, № 6, 35–42
114. Апексимов Д.В., Букин О.А., Быкова Е.Е., Голик С.С., Землянов А.А., Кабанов А.М., Матвиенко Г.Г., Петров А.В. Свечение морского аэрозоля под действием ультракоротких лазерных импульсов Ti:Sapphire-лазера на первой и второй гармониках. // Оптика атмосферы и океана. 2013. Т. 26. № 11. С. 974–977
115. Букин О.А., Кульчин Ю.Н., Павлов А.Н., Столярчук С.Ю., Шмирко К.А. Оптика атмосферы и океана, 25, 694 (2012)
116. Павлов А.Н., Шмирко К.А., Столярчук С.Ю. Оптика атмосферы и океана, 25, 968 (2012)
117. Зуев В.В., Ельников А.В., Бурлаков В.Д. Лазерное зондирование средней атмосферы (Томск: РАСКО, 2002)
118. Апексимов Д.В. и др. Фемтосекундная атмосферная оптика (Новосибирск: изд-во СО РАН, 2010)
119. Ильин А.А., Букин О.А., Соколова Е.Б., Голик С.С., Шмирко К.А. Оптика атмосферы и океана, 25, 441 (2012)
120. Ilyin A. A., Golik S. S. Femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy of sea water // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2013. – Т. 87. – С. 192-197.

121. С. С. Голик, В. В. Лисица, А. Ю. Майор, А. А. Ильин, Ю. С. Толстоногова, А. В. Боровский, Н. Н. Голик, Д. Ю. Проценко, М. Ю. Бабий "Спектрально-временные характеристики эмиссионных линий натрия при филаментации лазерных импульсов фемтосекундной длительности в атмосферном аэрозоле", *Международный исследовательский журнал*, 11, № 89, (2019) 6-7
122. О.А. Букин, А.Ю. Майор, Д.Ю. Проценко, С.С. Голик, В.В. Лисица, Д.А. Коровецкий, А.А. Ильин, "Сравнение методов многоэлементного анализа состава водного аэрозоля, основанных на спектральном анализе лазерной плазмы" - *Оптика атмосферы и океана*, Т. 34, № 5, стр. 352-357 (2021)
123. Д.Кремерс, Л.Радзиемски. Лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия, Москва, Техносфера (2009)
124. А. А. Pyin, S. S. Golik "Femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy of sea water", *Spectrochim. Acta, Part B*, 87, (2013) 192
125. M.Evans, N.Hastings, B.Peacock. *Statistical Distributions*, 3rd ed., Wiley-Interscience (2000)
126. Апексимов Д.В., Букин О.А., Быкова Е.Е., Гейнц Ю.Э., Голик С.С., Землянов А.А., Землянов Ал.А., Ильин А.А., Кабанов А.М., Матвиенко Г.Г., Ошлаков В.К., Соколова Е.Б. Взаимодействие гигаваттных лазерных импульсов с жидкими средами. Часть 1. Взрывное вскипание крупных изолированных водных капель. // *Оптика атмосферы и океана*. 2010. Т. 23. № 07. С. 536-542
127. Daigle, J. F., Mathieu, P., Roy, G., Simard, J. R., and Chin, S. L. (2007) Multi-constituents detection in contaminated aerosol clouds using remote-filament-induced breakdown spectroscopy. *Opt. Commun.* 278 (1): 147–152
128. Кузнецов С.А., Пивцов В.С. "Высокоэффективный компактный Yb:KYW-лазер для прецизионных мобильных систем" - *Квантовая электроника* т. 44, № 5, с. 444-447 (2014)