

ДИСТАНЦИОННОЕ ЗОНДИРОВАНИЕ АТМОСФЕРЫ, ГИДРОСФЕРЫ И ПОДСТИЛАЮЩЕЙ ПОВЕРХНОСТИ

УДК 504.064+535.338.1

Молекулярный и микроэлементный дистанционный анализ листьев зеленых растений

А.Н. Иглакова¹, Г.Г. Матвиенко¹, В.К. Ошлаков¹,
В.Е. Прокопьев², В.И. Тимофеев^{3*}

¹Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1

²Институт сильноточной электроники СО РАН
634055, г. Томск, пр. Академический, 2/3

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
119991, г. Москва, ГСП-1, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 5.04.2013 г.

В качестве примера практического применения фемтосекундных систем в задачах дистанционного зондирования приведено сравнение спектров лазерно-индуцированной флуоресценции (LIF) и спектров лазерно-индуцированного пробоя (LIBS) листа зеленого растения при воздействии на него излучением фемтосекундного и наносекундного лазеров. Показана перспективность дистанционных лидарных исследований природных объектов фемтосекундными лазерными системами с целью определения их микроэлементного и молекулярного состава.

Ключевые слова: фемтосекундный, пробой, суперконтинуум, микроэлементный, растение, спектр; femtosecond, breakdown, supercontinuum, trace element, plant, spectrum.

Начиная с конца XX в. во всем мире создаются и используются в натуральных экспериментах системы зондирования атмосферы на основе мощных фемтосекундных (ФС) лазеров [1, 2]. Активно разрабатываются новые ФС-системы, развиваются методы дистанционного зондирования атмосферы, океана, подстилающих поверхностей, в том числе растительного покрова и водных поверхностей с использованием таких систем [3–16].

Одним из способов мониторинга окружающей среды является дистанционная лазерная спектроскопия. По спектрам лазерно-индуцированной флуоресценции (laser-induced fluorescence – LIF) живых листьев можно судить о состоянии фотосинтезирующего аппарата и условиях вегетации растений [17]. О дефиците или избытке определенных микроэлементов в составе листьев растений [18] сообщают спектры эмиссии плазмы лазерно-индуцированного пробоя (laser-induced breakdown spectroscopy – LIBS). Традиционно в экспериментах с лазерно-индуцированным (оптическим) пробоем наносекундными (НС) импульсами используются фокусирующие системы, обеспечивающие пространственное «сжатие» импульсов и, соответственно, увеличение интенсивности с последующим формированием лазерной искры [19].

Существенной особенностью, характерной для атмосферно-оптических наблюдений, является сочетание параметров сверхкоротких импульсов: длительность – десятки-сотни фемтосекунд, энергия – от единиц до сотен миллиджоулей и, соответственно, мощность – от десятков гигаватт до единиц тераватт. Для мощных ФС-импульсов среда распространения (атмосфера) становится нелинейной, в результате самофокусировки генерируется процесс филаментации, связанный с многофотонным поглощением и туннельной ионизацией, порог генерации которой определяет пиковую интенсивность в филаменте: в нем концентрируется 8–10% энергии исходного импульса, причем диаметр зоны филаментации имеет значение порядка 100 мкм [21]. В результате взаимодействия сверхсильных лазерных полей в зоне филаментации формируется протяженный плазменный канал, в котором концентрируется значительная доля энергии импульса [22]. Филаментация сопровождается генерацией конической эмиссии суперконтинуума (СК): часть энергии импульса (5–10%) распределяется в диапазоне нескольких спектральных октав относительно лазерной длины волны. Возможна реализация удаленного позиционирования начала филаментации мощных сверхкоротких импульсов [20, 23].

Для конической эмиссии суперконтинуума характерно пространственное перераспределение спектральных составляющих: чем короче длина волны в антистоксовой, относительно лазерной длины волны,

* Анастасия Николаевна Иглакова (iap@iao.ru); Геннадий Григорьевич Матвиенко (magg@iao.ru); Виктор Константинович Ошлаков (ovk@iao.ru); Владимир Егорович Прокопьев (prokop@ogl.hcei.tsc.ru); Валерий Иванович Тимофеев.

области спектра, тем больше угол при вершине конуса расходимости [21]. Кольцевую структуру СК можно зарегистрировать при наблюдении спектра по направлению распространения импульса, но под разными, относительно оси распространения импульса, углами. В наших экспериментах с филаментированием импульсов в режиме самофокусировки (лазер с длиной волны 800 нм, атмосферная трасса) зарегистрировано излучение СК в диапазоне от 300 до 1100 нм и определены диаметры «спектральных» колец конической эмиссии СК: для длины волны $\lambda_{СК} = 400$ нм половинный угол расходимости равен $4 \cdot 10^{-3}$ рад, для 700 нм — $5 \cdot 10^{-4}$ рад, для 1100 нм — $1,2 \cdot 10^{-4}$ рад. В качестве примера можно описать распределение энергии на поверхности объекта воздействия, расположенного, условно, на расстоянии 1 м от зоны филаментации. В центральной зоне облучения (диаметром 1 мм) сконцентрировано порядка 90% энергии импульса, зарегистрированной нами в диапазоне от 820 до 1100 нм, а в кольце от 1 до 8 мм — порядка 10% энергии импульса, зарегистрированной в диапазоне от 400 до 780 нм (с учетом потерь энергии импульса при распространении до зоны филаментации).

Процесс филаментации и связанные с ним процессы многофотонного поглощения и туннельной ионизации завершаются после исчерпания запаса энергии импульса.

Отличие импульсов, инициирующих генерацию плазмы и филаментацию в обсуждаемых экспериментах, заключается, прежде всего, в их длительности. Отличаются и основные процессы, обеспечивающие развитие плазменного образования. Общим признаком можно считать многофотонное поглощение, но развитие электронной лавины (для НС-импульсов) и туннельной ионизации (для ФС-импульсов) относятся наблюдаемые процессы к различным классам. Также различными являются основные признаки классификации плазменного образования — электронная температура и время существования внешнего светового поля. Следовательно, при проведении наблюдений за состоянием растительного покрова с использованием ФС-систем можно выявить различия в регистрируемых спектрах излучения: при генерации филамента перед листом растения (в воздухе) — отклик индуцированной излучением СК флуоресценции хлорофилла, а в результате генерации плазмы на поверхности и внутри листа — эмиссионные линии микро- и макроэлементного состава листа растения.

В настоящей статье приведены результаты лабораторных исследований воздействия на природный объект излучением из зоны оптического пробоя воздуха, инициированного сфокусированным ФС- и НС- лазерным излучением, а также излучением филаментированного ФС-импульса, в том числе и излучением СК (рис. 1). В качестве объекта воздействия в данном случае выбраны зеленые листья комнатного растения *Peperomia obtusifolia* и берез *Betula pendula/Betula verrucosa*.

Энергия на выходе Ti:Sa-лазерного комплекса с длиной волны излучения 800 нм варьировалась

в диапазоне 10–100 мДж, минимальная длительность импульса излучения порядка 50 фс, частота генерации 10 Гц, диаметр пучка на выходе системы 2–2,5 см.

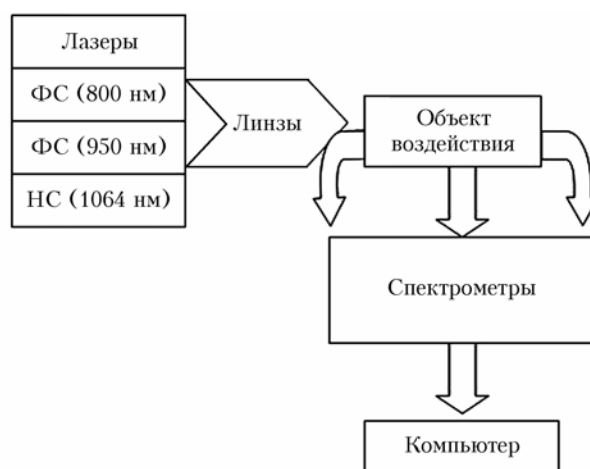


Рис. 1. Блок-схема эксперимента

Энергия импульса излучения на выходе Ti:Sa-системы, генерирующей излучение на длине волны 950 нм, составляла 10 мДж, длительность импульса 100 фс, диаметр лазерного пучка 1 см.

В качестве источника импульсов длительностью 20 нс использовался Nd:YAG-лазер с длиной волны излучения 1064 нм и с энергией в импульсе 80–100 мДж.

Спектры излучения регистрировались с помощью спектрометров Ocean Optics: HR4000 со спектральным разрешением $\sim 0,3$ нм в области спектральной чувствительности 200–1100 нм, HR4000 с разрешением $\sim 0,03$ нм в области 250–430 нм; USB2000+ с областью спектральной чувствительности 200–850 нм и спектральным разрешением не хуже 1 нм. В зависимости от плана эксперимента спектрометры располагались либо по направлению излучения, либо под различными углами относительно направления излучения и объекта воздействия.

Лазерное излучение фокусировалось линзами с различными фокусными расстояниями либо перед листом, либо непосредственно на его поверхность. Спектры, инициированные НС-импульсами, рассматривались как контрольные.

На рис. 2 приведено сопоставление спектров СК, полученных в лабораторных экспериментах с филаментированными ФС-импульсами (рис. 2, а, кривые СК1–СК4 для «коротковолновой» части спектра), и спектров оптического пробоя воздуха НС- и ФС-импульсами (рис. 2, б, кривые НС и ФС) со спектром возбуждения флуоресценции хлорофилла на длине волны $\lambda = 740$ нм (кривая ExF_{740}) [17]. Источник излучения для ФС-импульсов — ФС-система с $\lambda = 800$ нм.

Представленные на рис. 2 результаты показывают, что при филаментации ФС-импульса и генерации излучения СК (длина волны лазерного излучения 800 нм) в воздухе (кривые СК1–СК4), а также при инициировании пробоя воздуха сфокусированными импульсами НС и ФС длительности (кривые

НС и ФС) получаем спектры излучения, попадающие в полосу возбуждения флуоресценции хлорофилла (кривые ExF₇₄₀). В спектре оптического пробы воздуха сфокусированными ФС-лазерными импульсами (кривая ФС) в ультрафиолетовой и сине-зеленой областях спектра отсутствуют сильные спектральные линии атмосферных газов, что, скорее всего, связано с короткой длительностью инициирующих импульсов. Спектр оптического пробы сфокусированными НС-импульсами выглядит более информативным.

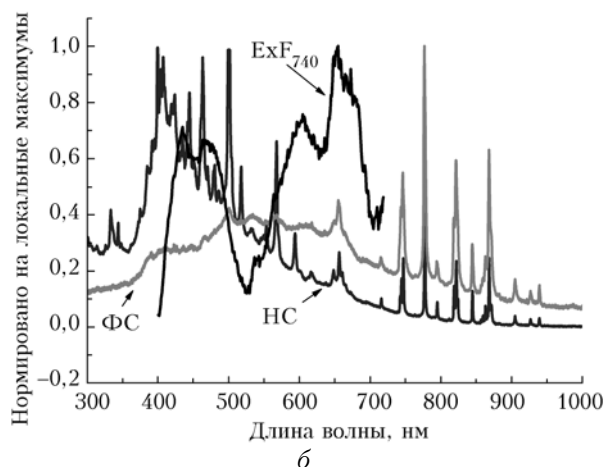
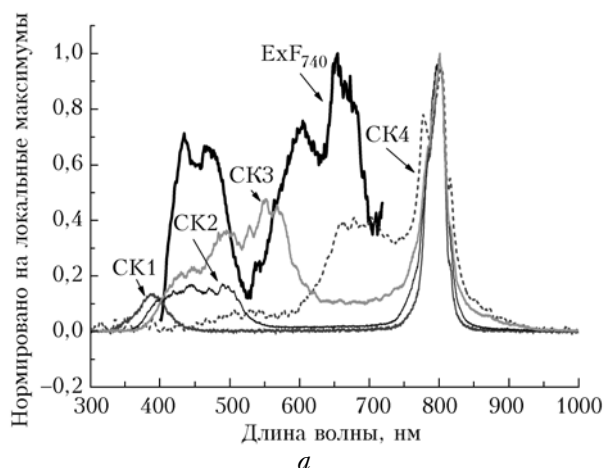


Рис. 2. Сопоставление экспериментальных спектров со спектром возбуждения хлорофилла ExF₇₄₀

Следует учесть, что при фокусировке лазерного ФС-импульса энергия возникших электронов, как правило, не превосходит 1 эВ. Короткая длительность лазерного импульса в этом случае, несмотря на значительные электромагнитные поля, не приводит к увеличению энергии электронов. Поэтому возбужденные излучающие атомы и ионы (азота и кислорода) возникают в ограниченном числе селективных физических процессов, что и приводит к небольшому количеству спектральных линий излучения.

На рис. 3 приведены спектры пробы воздуха, а также эмиссии плазмы при облучении поверхности листа березы НС-импульсами. Сравнение спектров дает представление о характерных отличиях в коротковолновой области (200–350 нм), где рас-

положены некоторые эмиссионные линии микроэлементного состава листьев растений.

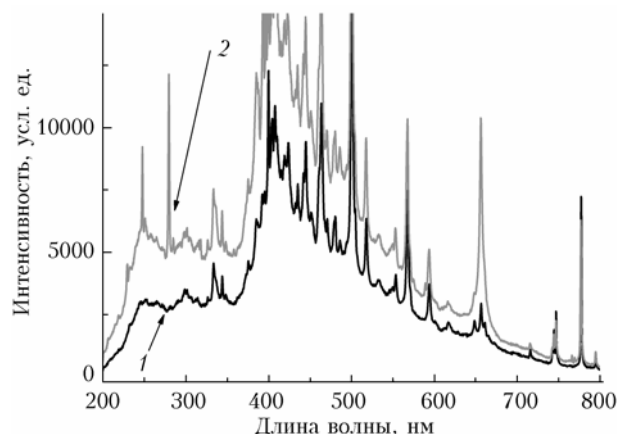


Рис. 3. Спектры пробы воздуха НС-импульсами (кривая 1) и эмиссии плазмы при облучении поверхности листа березы НС-импульсами (2)

На рис. 4 представлены спектры, полученные при облучении трех различных, выбранных случайным образом, точек поверхности листа комнатного растения филаментированным импульсом ФС-длительности (длина волны лазера 800 нм), интерпретированы некоторые спектральные компоненты [25].

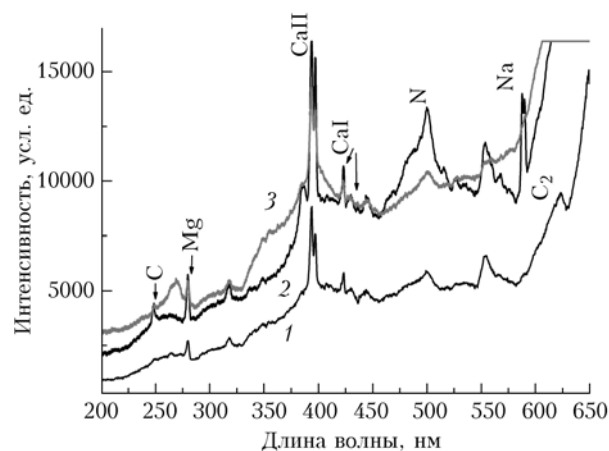


Рис. 4. Спектры, полученные при облучении поверхности листа комнатного растения филаментированным ФС-импульсом

Показанные на рис. 3 спектры эмиссии с поверхности листа березы (НС-импульсы) аналогичны представленным на рис. 4 спектрам при облучении листа комнатного растения филаментированным ФС-импульсом с основной длиной волны 800 нм. Записи спектров (см. рис. 3 и 4) сделаны при совпадающих значениях времен накопления отсчетов.

Ранее установлено, что эмиссионные спектры плазмы неорганических и органических (биологических) веществ появляются в результате излучения света не только атомами исследуемого вещества, но и молекулами атмосферных газов (кислород, азот) [26].

С целью выделения спектров излучения непосредственно от объекта воздействия нами была

проведена простая операция вычитания спектров излучения плазмы чистого сухого воздуха из наблюдаемых спектров излучения плазмы, формируемой на поверхности листа растения. Результаты для НС- и ФС-импульсов представлены на рис. 5.

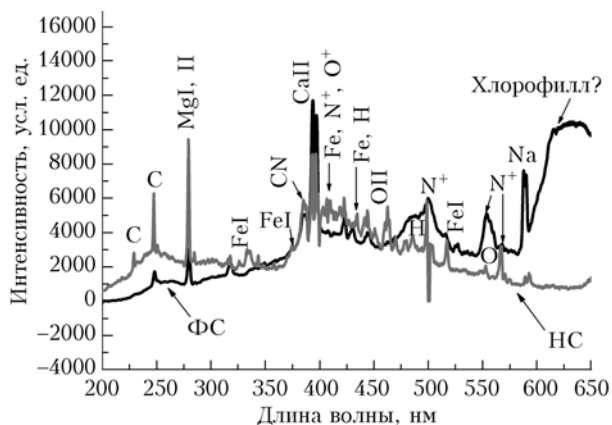


Рис. 5. Разностные спектры: «Лист» (излучение плазмы, сформированной на поверхности листа комнатного растения) – «Воздух» (спектр оптического пробоя воздуха) для сфокусированных ФС- (кривая ФС) и НС- (кривая НС) импульсов

Отметим что в «коротковолновой» части спектров, инициированных НС-импульсами, чувствительные линии микроэлементов проявляются более четко по сравнению со спектрами, инициированными ФС-импульсами. В спектрах излучения, сформированных ФС-импульсами, наблюдаются не только характерные чувствительные линии микроэлементов листа, но и полосы молекулярных соединений, в том числе и хлорофилла (рис. 5).

Для уточнения этого факта в экспериментах было использовано излучение СК филаментированного ФС-импульса с основной длиной волны 950 нм и энергией 10 мДж (рис. 6). В этом случае излучение на основной длине волны не подавляет спектры флуоресценции хлорофилла. В результате зарегистрированы одновременно спектр флуоресценции хлорофилла и эмиссионные линии микроэлементного состава листа.

В итоге можно сделать следующие выводы. В лабораторных экспериментах установлено:

- существенной особенностью наблюдаемых спектров пробоя воздуха ФС-импульсами (по сравнению со спектрами пробоя НС-импульсами) является их сравнительно гладкий вид в коротковолновой (< 650 нм) части спектра, но при этом наблюдается практически полное совпадение спектров в длинноволновой (> 650 нм) части спектра (см. рис. 2, 3);

- в области 200÷900 нм спектральные линии и полосы большинства биогенных элементов листа, при инициировании (на поверхности листа зеленого растения) образования плазмы НС- и ФС-импульсами, можно идентифицировать (см. рис. 4–6): в спектрах регистрируются характерные чувствительные линии микроэлементного состава листа (спектральные линии атомов и ионов углерода, магния,

железа, кальция, кремния, меди) и полосы излучения простых двухатомных молекул (C₂, CN, OH);

- при воздействии на поверхность листа растения излучением как из зоны оптического пробоя воздуха (НС- или ФС-лазерными импульсами), так и из зоны филаментации ФС-импульсов (суперконтинуальное излучение), активно возбуждается флуоресценция хлорофилла (см. рис. 2, 6);

- при определении микроэлементного состава листьев растений в режиме оптического пробоя и генерации плазмы воздействие сфокусированным излучением наносекундного Nd:YAG-лазера является более информативным по сравнению с воздействием излучения Ti:Sa-лазера (см. рис. 5);

- при воздействии филаментированными фемтосекундными импульсами Ti:Sa-лазера с энергией < 10 мДж и длительностью импульса порядка 10⁻¹³ с можно одновременно с характерными чувствительными линиями микроэлементного состава листа растения наблюдать спектральные (молекулярные) полосы органических компонентов листа и флуоресценцию хлорофилла (см. рис. 6).

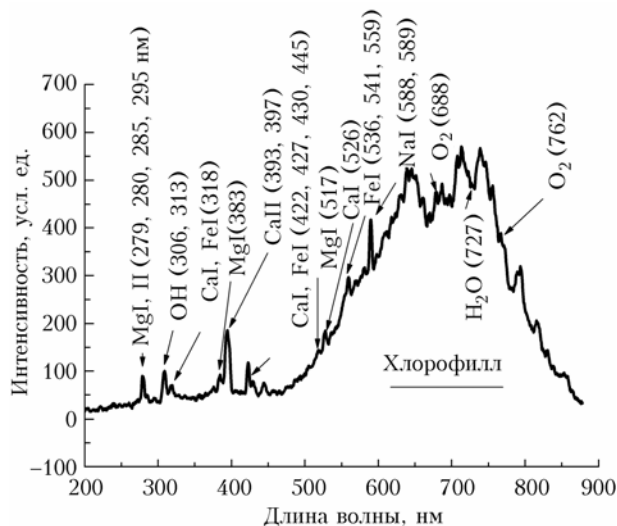


Рис. 6. Разностный спектр «Лист–Воздух» для инициирующего излучения ФС-лазера с основной длиной волны 950 нм. Интерпретированы некоторые спектральные составляющие

Таким образом, появляется возможность использования энергии СК филаментированного ФС-импульса для измерений в режиме LIF и одновременно использования основной доли энергии импульса для измерений в режиме FS-LIBS [24].

Эти факты позволяют надеяться на успешное дистанционное определение микроэлементного состава органических и неорганических материалов в листьях растений комплексным методом LIF/FS-LIBS с использованием филаментированных как в режиме самофокусировки, так и в режиме удаленного позиционирования начала филаментации мощных сверхкоротких импульсов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-05-00716-а), Интеграционного проекта № 67 СО РАН и ДВО РАН, Программы 13 ФНИ Президиума РАН.

1. URL: <http://www.teramobile.org/publis.html> (дата обращения: 30.03.2013)
2. *Алексимов Д.В., Багаев С.Н., Гейнц Ю.Э., Землянов А.А., Кабанов А.М., Кирпичников А.В., Кистенев Ю.В., Креков Г.М., Крекова М.М., Матвиенко Г.Г., Ошлаков В.К., Панина Е.К., Петров В.В., Пестряков Е.В., Пономарев Ю.Н., Суханов А.Я., Тихомиров Б.А., Трунов В.И., Уогинтас С.Р., Фролов С.А., Худорожков Д.Г.* Фемтосекундная атмосферная оптика / Под общ. ред. С.Н. Багаева, Г.Г. Матвиенко. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2010. 238 с.
3. *Кандидов В.П., Шленов С.А., Силаева Е.П., Дергачев А.А.* Филаментация мощного фемтосекундного лазерного излучения в воздухе и ее приложения в атмосферной оптике // Оптика атмосфер. и океана. 2010. Т. 23, № 10. С. 873–884.
4. *Багаев С.Н., Пестряков Е.В., Трунов В.И.* Эксаваттные лазерные системы – новый этап в развитии лазерной физики // Оптика атмосфер. и океана. 2010. Т. 23, № 10. С. 845–853.
5. *Фролов С.А., Трунов В.И., Пестряков Е.В., Кирпичников А.В., Петров В.В.* Оптимизация каскадов параметрического усиления петаваттной малопериодной лазерной системы на основе кристаллов ВВО и LBO // Оптика атмосфер. и океана. 2012. Т. 25, № 3. С. 278–284.
6. *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 острогофокусированного ультракороткого лазерного излучения на 800 и 400 нм. Измерения нелинейного коэффициента преломления воздуха // Оптика атмосфер. и океана. 2011. Т. 24, № 5. С. 351–358.
7. *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., Хабибуллин Р.Р.* Взаимодействие гигаваттных лазерных импульсов с жидкими средами. Часть 2. Спектральные и угловые характеристики рассеяния на миллиметровых водных каплях // Оптика атмосфер. и океана. 2011. Т. 24, № 8. С. 648–653.
8. *Булыгин А.Д., Землянов А.А., Землянов Ал.А.* Теоретическое описание спектра излучения из капли раствора родамина 6Ж в этаноле при фемтосекундном лазерном воздействии // Оптика атмосфер. и океана. 2011. Т. 24, № 11. С. 954–959.
9. *Матвиенко Г.Г., Погодаев В.А.* Оптика атмосферы и океана – неоконченный урок взаимодействия оптического излучения со средой распространения // Оптика атмосфер. и океана. 2012. Т. 25, № 1. С. 5–10.
10. *Кандидов В.П., Шленов С.А.* Тепловое самовоздействие лазерных пучков и филаментация импульсов в турбулентной атмосфере // Оптика атмосфер. и океана. 2012. Т. 25, № 1. С. 11–17.
11. *Гейнц Ю.Э., Ионин А.А., Землянов А.А., Кудряшов С.И., Селезнев Л.В., Симицын Д.В., Сунчугашева Е.С.* Особенности фокусированного распространения мощных лазерных импульсов фемтосекундной длительности в воздухе при пониженном давлении // Оптика атмосфер. и океана. 2012. Т. 25, № 1. С. 18–25.
12. *Петров В.В., Пестряков Е.В., Трунов В.И., Кирпичников А.В., Мерзляков М.А., Лаптев А.В.* Разработка криогенной лазерной системы на керамике, активированной ионами иттербия, с диодной накачкой // Оптика атмосфер. и океана. 2012. Т. 25, № 3. С. 285–291.
13. *Гейнц Ю.Э., Землянов А.А., Кабанов А.М., Матвиенко Г.Г., Степанов А.Н.* Формирование филамента фемтосекундного лазерного импульса в воздухе после фокуса оптической системы // Оптика атмосфер. и океана. 2012. Т. 25, № 9. С. 745–752.
14. *Алексимов Д.В., Гейнц Ю.Э., Землянов А.А., Кабанов А.М., Матвиенко Г.Г., Степанов А.Н.* Филаментация негауссовских лазерных пучков с различной геометрической расходимостью на атмосферной трассе // Оптика атмосфер. и океана. 2012. Т. 25, № 11. С. 929–935.
15. *Ильин А.А., Букин О.А., Соколова Е.Б., Голик С.С.* Сравнение пределов обнаружения элементов в фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии // Оптика атмосфер. и океана. 2012. Т. 25, № 5. С. 438–440.
16. *Ильин А.А., Букин О.А., Соколова Е.Б., Голик С.С., Шмирко К.А.* Спектральные характеристики фемтосекундной лазерной плазмы, генерируемой на поверхности морской воды // Оптика атмосфер. и океана. 2012. Т. 25, № 5. С. 441–447.
17. *Афонасенко А.В., Иглакова А.Н., Матвиенко Г.Г., Ошлаков В.К., Прокотьев В.Е.* Лабораторные и лидарные измерения спектральных характеристик листьев березы в различные периоды вегетации // Оптика атмосфер. и океана. 2012. Т. 25, № 3. С. 237–243.
18. *Школьник М.Я.* Микроэлементы в жизни растений. Л.: Наука, 1974. 324 с.
19. *Райзер Ю.П.* Физика газового разряда: Учебн. руководство. М.: Наука, 1987. 582 с.
20. *Голубцов И.С., Кандидов В.П., Косарева О.Г.* Начальная фазовая модуляция мощного фемтосекундного лазерного импульса как средство управления его филаментацией и генерацией суперконтинуума в воздухе // Квант. электрон. 2003. Т. 33, № 6. С. 525–530.
21. *Панов Н.А., Косарева О.Г., Кандидов В.П., Аюзбек Н., Скалора М., Чин С.Л.* Локализация плазменного канала при множественной филаментации в воздухе // Квант. электрон. 2007. Т. 37, № 12. С. 1153–1158.
22. *Гейнц Ю.Э., Землянов А.А.* Филаментация мощного ультракороткого лазерного излучения. Фактор размера светового пучка // Оптика атмосфер. и океана. 2013. Т. 26, № 1. С. 11–17.
23. *Шленов С.А., Федоров В.Ю., Кандидов В.П.* Филаментация фазово-модулированного фемтосекундного лазерного импульса на километровых трассах в турбулентной атмосфере // Оптика атмосфер. и океана. 2007. Т. 20, № 4. С. 308–317.
24. *Gurevich E.L., Hergenroeder R.* Femtosecond Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Physics, Application and Perspectives // Appl. Spectrosc. 2007. V. 61. P. 233–242.
25. *Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райский С.М., Славный В.А., Шрейдер Е.Я.* Таблицы спектральных линий. М.: Наука, 1969. 784 с.
26. *Иванов Н.Г., Лубенко Д.М., Елисеев А.А., Лосев В.Ф., Прокофьев В.Е.* Исследование микроэлементного состава органических и неорганических материалов в плазме дугового разряда и лазерного пробоя // Оптика атмосфер. и океана. 2009. Т. 22, № 11. С. 1089–1091.

A.N. Iglakova, G.G. Matvienko, V.K. Oshlakov, V.E. Prokop'ev, V.I. Timofeev. **Molecular and trace element analysis of leaves of green plants.**

As an example of practical application of femtosecond systems in problems of remote sensing is a comparison of the emission spectra of green plant leaf irradiated by femtosecond (fs) and nanosecond (ns) lasers. The prospect of remote lidar studies of natural objects, using femtosecond laser systems, aimed at determination of their microelemental and molecular composition is shown.