

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ АВТОМАТИКИ И ПРОЦЕССОВ УПРАВЛЕНИЯ
ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

УДК 535.33, 29.31:27
№ госрегистрации
01201167461

Инв. № _____

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ИАПУ ДВО РАН
академик РАН

Кульчин Ю.Н.

«02» октября 2012 г.



ОТЧЕТ
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

«Проведение центром коллективного пользования научным оборудованием поисковых научно-исследовательских работ в области исследования взаимодействия интенсивного лазерного излучения с веществом для задач лазерной абляции, создания новых микро- и наноструктурированных материалов и разработки перспективных методов мониторинга атмосферы и гидросферы»

шифр «2011-5.2-552-002-011»

Этап №4 Проведение дополнительных исследований. Обобщение и оценка результатов исследований.
(заключительный)

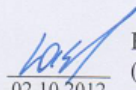
Государственный контракт от 29 апреля 2011 г. № 16.552.11.7019

Руководитель темы _____ Ю. Н. Кульчин

02.10.2012

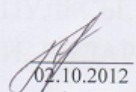
Владивосток 2012

Научный руководитель, директор ИАПУ, академик РАН,
д.ф.-м.н.


02.10.2012

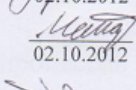
Кульчин Ю.Н.
(Введение,
разделы 2,3
Заключение)

Исполнители темы:
зав лаб, д.ф.-м.н.


02.10.2012

Павлов А.Н.
(разделы 2,5,8,9)

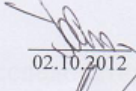
в.н.с., д.т.н.


02.10.2012

Майор А.Ю.
(раздел 4, 10)

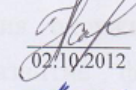
Молодые специалисты

с.н.с., к.ф.-м.н.


02.10.2012

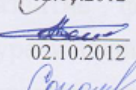
Голик С.С.
(разделы
1,2,5,7,9,15)

с.н.с., к.ф.-м.н.


02.10.2012

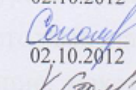
Нагорный И.Г.
(разделы 2,6)

н.с., к.ф.-м.н.


02.10.2012

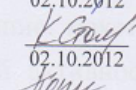
Шмирко К.А.
(раздел 3,9)

инж.-программист


02.10.2012

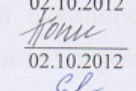
Соколова Е.Б.
(раздел 14)

лаборант


02.10.2012

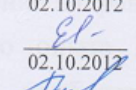
Столяров К. Б.
(раздел 15)

м.н.с.


02.10.2012

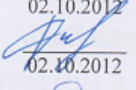
Попик А.Ю.,
(раздел 11)

лаборант


02.10.2012

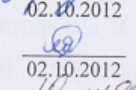
Евдомахов В. А.,
(раздел 12)

инж.- программист


02.10.2012

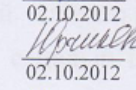
Сергеев А. А.,
(раздел 13, 15)

инж.- программист


02.10.2012

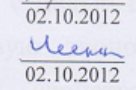
Лисица В.В.,
(раздел 11, 12)

инженер


02.10.2012

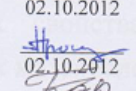
Юрчик В. Ф.,
(раздел 13)

Лаборант


02.10.2012

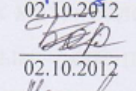
Чехленок
А.А.(раздел 10,13)

Лаборант


02.10.2012

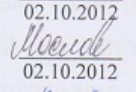
Прошенко Д.Ю.
(раздел 14)

Лаборант


02.10.2012

Боровский Т.О.
(раздел 3,6)

Лаборант


02.10.2012

Маслов А.С.
(раздел 11)

Лаборант


02.10.2012

Гирник В.В.
(раздел 7)

РЕФЕРАТ

Отчет 118 с., 51 рис., 3 табл., 44 источника, 0 приложений.

ФИЛАМЕНТ, ФЕМТОСЕКУНДНЫЕ ИМПУЛЬСЫ, АБЛЯЦИЯ, МИКРОМОДИФИКАЦИЯ, ОПТИЧЕСКИЙ ПРОБОЙ, ЛИДАР

Объект исследования или разработки:

Методы и аппаратные средства исследования процессов взаимодействия интенсивного лазерного излучения веществом.

Цель работы: проведение поисковых научно-исследовательских работ в области лазерной физики, мониторинга состояния окружающей среды и получение значимых научных результатов; развитие фундаментальных представлений о процессах формирования, структуре и свойствах микро- и наноструктурированных объектов, создаваемых методами лазерной абляции, выработка основных принципов работы и создание макета атмосферного фемтосекундного лидара; развитие инновационной активности в регионе в области нанотехнологий и наноматериалов - выделение направленного спектра исследований с учетом мирового и российского опыта и региональной специфики, в котором возможно получение наиболее значительных результатов; разработка методов спектроскопии атмосферы и гидросферы при воздействии лазерных импульсов фемтосекундной длительности; развитие направлений исследования атмосферы и биосферы с целью прогнозирования изменений климата и их влияния на отраслевую экономику; развитие фундаментальных представлений об оптических свойствах микро- и наноструктурированных синтетических и природных материалов; дооснащение центра коллективного пользования современным специализированным оборудованием с целью проведения исследований на мировом уровне и повышения качества предоставления услуг пользователям; предоставление научно-исследовательским организациям новых и эффективных методов и технических средств проведения исследований; повышение эффективности применения находящегося в эксплуатации оборудования; получение значимых научных результатов, позволяющих переходить к созданию новых видов научно-технической продукции.

Результаты работы: по первому этапу выполнен аналитический обзор и анализ современной научно-технической, нормативной, методической базы в предметной области НИР. Проведен выбор и обоснование оптимального

варианта направления исследований ЦКП в рамках НИР. Проведены работы по закупке оборудования ЦКП, маркетинговые мероприятия на поставку и закупку аппаратуры, необходимой для выполнения работ на этапах 2-4. Разработана концепция развития ЦКП на 2012-2013 гг и планирование работ в предметной области НИР. Проведены предварительные экспериментальные исследования в области лазерной фемтосекундной спектроскопии. По второму этапу - проведены мероприятий по закупке оборудования, экспериментально исследованы процессы формирования нано- и микроструктур на поверхности Al, Si, C, SiO₂ при импульсной лазерной абляции в широком диапазоне изменения длительностей импульсов, длин волн и энергий падающего излучения. Проведены экспериментальные работы в области лазерной абляции, изучении процессов образования плазмы на поверхности материалов при многоимпульсном возбуждении оптического пробоя. Экспериментально исследован процесс образования микро- и нано-игл, не связанного с плавлением поверхностного слоя мишени, сверхкороткими фемтосекундными импульсами излучения. Проведены исследования в интересах внешних пользователей. Выполнена подготовка помещений ЦКП для размещения спецоборудования. Изготовлен и введен в эксплуатацию узел приема и доставки лазерного излучения для одностороннего лидара с сосной схемой зондирования атмосферы и океана, проведены пуско-наладочные работы. По третьему этапу - проведены мероприятия по закупке оборудования. Разработаны модели и описание динамики процессов, протекающих при формировании нано- и микроструктурированных объектов на поверхности и объеме среды на основе полученных экспериментальных данных. Разработаны принципы и создан макет фемтосекундного лидара. Разработано и создано программное обеспечение для управления лидаром и анализа результатов зондирования. Проведены систематизация и предварительная оценка полученных результатов, оценка полноты решения задач и достижения поставленных целей. Проведены исследования в интересах внешних пользователей. Проведены дополнительные патентные исследования. Реализованы мероприятия по введению в эксплуатацию закупленного научного оборудования, проведению регламентных работ по обслуживанию оборудования. Реализованы работы по изготовлению отдельных узлов макетов установок, разрабатываемых в рамках НИР. По четвертому этапу - проведены мероприятия по закупке оборудования ЦКП, обобщены результаты работ за

этапы 1-4. Выполнена оценка эффективности полученных результатов в сравнении с современным научно-техническим уровнем, разработаны рекомендации об использовании полученных результатов, в том числе в реальном секторе экономики, а также в дальнейших исследованиях и разработках, а так же оценка рыночного потенциала полученных результатов НИР. Проведение дополнительных экспериментальных исследований в предметной области НИР. Выполнены работы по созданию аппаратного комплекса и программного обеспечения для реализации воспроизводимого структурирования материалов, создаваемых в процессе лазерной абляции; созданию макета установки для экспресс-анализа химического состава продуктов процесса лазерной абляции. Определена чувствительность лазерного искрового спектрометра и фемтосекундного лидара к основным элементам-загрязнителям. Выполнены исследования наноструктурированных материалов природного и искусственного происхождения и природных индикаторов экологического состояния акваторий методами лазерной спектроскопии и флуориметрии. Проведены исследования в интересах внешних пользователей. Выполнены регламентные работы по обслуживанию и ремонту аппаратного парка и инфраструктурных элементов ЦКП, осуществлена доработка механических и оптических узлов макетов аппаратуры, изготавливаемых в рамках НИР.

Область применения:

Научно-исследовательская деятельность в области рационального природопользования. Результаты могут быть использованы для решения фундаментальных и прикладных проблем в области исследования окружающей среды, взаимодействия фемтосекундного лазерного излучения с природными объектами и оптически прозрачными средами. Научно-исследовательская деятельность в области нанотехнологий и наноматериалов, рационального природопользования. Результаты могут быть использованы для решения фундаментальных и прикладных проблем в области исследования взаимодействия интенсивного лазерного излучения с оптически прозрачными средами, микро- и нанообработки поверхностей материалов.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	8
I. Проведение мероприятий по закупке оборудования ЦКП.....	12
II. Обобщение результатов работ за этапы 1-4.....	18
III. Оценка эффективности полученных результатов в сравнении с современным научно-техническим уровнем.....	21
IV. Разработка рекомендаций об использовании полученных результатов, в том числе в реальном секторе экономики, а также в дальнейших исследованиях и разработках.....	23
V. Проведение оценки рыночного потенциала полученных результатов НИР.....	25
VI. Проведение дополнительных экспериментальных исследований в предметной области НИР.....	29
VII. Создание аппаратного комплекса и программного обеспечения для реализации воспроизводимого структурирования материалов, создаваемых в процессе лазерной абляции.....	30
VIII. Создание макета установки для экспресс-анализа химического состава продуктов процесса лазерной абляции.....	40
IX. Определение чувствительности лазерного искрового спектрометра и фемтосекундного лидара к основным элементам-загрязнителям.....	45
X. Проведение исследований наноструктурированных материалов природного и искусственного происхождения и природных индикаторов экологического состояния акваторий методами лазерной спектроскопии и флуорометрии.	68
XI. Проведение исследований в интересах внешних пользователей.	86
XII. Методы научных исследований, разработанные и освоенные центром коллективного пользования научным оборудованием.....	101

XIII. Краткая характеристика работ, выполненных за счет внебюджетных средств.....	102
XIV. Регламентные работы по обслуживанию и ремонту аппаратного парка и инфраструктурных элементов ЦКП.	103
XV. Доработка механических и оптических узлов макетов аппаратуры, изготавливаемых в рамках НИР.	104
XVI. Разработка базы данных для хранения данных исследования радиационно-активных компонентов атмосферы в переходной зоне материк-океан.....	105
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	111
Список используемых источников.....	116

ВВЕДЕНИЕ

Основными целями выполнения данного проекта являются: - проведение поисковых научно-исследовательских работ в области лазерной физики, мониторинга состояния окружающей среды и получение значимых научных результатов;

- развитие фундаментальных представлений о процессах формирования, структуре и свойствах микро- и наноструктурированных объектов, создаваемых методами лазерной абляции;

- разработка методов спектроскопии для диагностики объектов, создаваемых в процессе лазерной абляции;

- развитие инновационной активности в регионе в области нанотехнологий и наноматериалов - выделение направленного спектра исследований с учетом мирового и российского опыта и региональной специфики, в котором возможно получение наиболее значительных результатов;

- разработка методов спектроскопии атмосферы и гидросферы при воздействии лазерных импульсов фемтосекундной длительности;

- развитие направлений исследования атмосферы и биосферы с целью прогнозирования изменений климата и их влияния на отраслевую экономику;

- выделение направлений исследований с учетом отечественного и мирового опыта, где можно получить наиболее значительные результаты;

- развитие фундаментальных представлений об оптических свойствах микро- и наноструктурированных синтетических и природных материалов;

- дооснащение центра коллективного пользования современным специализированным оборудованием с целью проведения исследований на мировом уровне и повышения качества предоставления услуг пользователям;

- предоставление научно-исследовательским организациям новых и эффективных методов и технических средств проведения исследований;

- повышение эффективности применения находящегося в эксплуатации оборудования;

- получение значимых научных результатов, позволяющих переходить к созданию новых видов научно-технической продукции.

На **первом этапе** выполнения проекта основное внимание было уделено аналитическому обзору и анализу современной научно-технической, нормативной, методической базы в предметной области НИР, патентным исследованиям. Были представлены результаты выбора и обоснования оптимального варианта направления исследований ЦКП в рамках НИР; результаты мероприятий по закупке оборудования ЦКП, маркетинговые мероприятия, заключение контрактов на поставку и закупка аппаратуры, необходимой для выполнения работ на этапах 2- 4. На этом этапе приведены результаты работы по разработке концепции развития ЦКП на 2012-2013 гг, планирование работ в предметной области НИР, представлены результаты экспериментальных исследований.

На **втором отчетном этапе** были выполнены работы в соответствии с техническим заданием и календарным планом государственного контракта, учитывая результаты аналитического обзора, патентных исследований, выбора и обоснования оптимального варианта направления исследований ЦКП в рамках НИР, полученных в ходе выполнения первого этапа. Таким образом, в отчете по второму этапу были представлены и обобщены результаты следующих работ:

- проведение мероприятий по закупке оборудования;
- экспериментальное исследование процессов формирования нано- и микроструктур на поверхности следующих материалов: Al, Si, C, SiO₂ при импульсной лазерной абляции в широком диапазоне изменения длительностей импульсов, длин волн и энергий падающего излучения.

- проведение экспериментальных работ в области лазерной абляции, изучение процессов образования плазмы на поверхности материалов при многоимпульсном возбуждении оптического пробоя;

- экспериментальное исследование процесса образования микро- и наногла, не связанного с плавлением поверхностного слоя мишени, сверхкороткими фемтосекундными импульсами излучения.

На **третьем отчетном этапе** были выполнены работы в соответствии с техническим заданием и календарным планом государственного контракта, учитывая результаты аналитического обзора, патентных исследований, выбора и обоснования оптимального варианта направления исследований ЦКП в рамках НИР, полученных в ходе выполнения первого этапа НИР. На данном отчетном периоде получены и представлены результаты следующих работ:

- проведение мероприятий по закупке оборудования;
- разработка модели и описание динамики процессов, протекающих при формировании нано- и микроструктурированных объектов на поверхности и объеме среды на основе полученных экспериментальных данных;
- разработка принципов и создание макета фемтосекундного лидара;
- разработка и создание программного обеспечения для управления лидаром и анализа результатов зондирования;
- выполнение систематизации и предварительной оценки полученных результатов, оценка полноты решения задач и достижения поставленных целей.
- проведения исследования в интересах внешних пользователей;
- ввода в эксплуатацию закупленного научного оборудования, проведения регламентных работ по обслуживанию оборудования;
- выполнение работ по изготовлению отдельных узлов макетов установок, разрабатываемых в рамках НИР.

На **четвертом отчетном этапе** выполнены работы в соответствии с техническим заданием и календарным планом государственного контракта. Проведены мероприятия по закупке оборудования ЦКП, обобщены результаты работ за этапы 1-4. Выполнена оценка эффективности полученных результатов в сравнении с современным научно-техническим уровнем, разработаны рекомендации об использовании полученных результатов, в том числе в реальном секторе экономики, а также в дальнейших исследованиях и

разработках. Сделана оценка рыночного потенциала полученных результатов НИР. Проведены дополнительные экспериментальные исследования в предметной области НИР. Выполнены работы по созданию аппаратного комплекса и программного обеспечения для реализации воспроизводимого структурирования материалов, создаваемых в процессе лазерной абляции; созданию макета установки для экспресс-анализа химического состава продуктов процесса лазерной абляции. Определена чувствительность лазерного искрового спектрометра и фемтосекундного лидара к основным элементам-загрязнителям. Выполнены исследования наноструктурированных материалов природного и искусственного происхождения и природных индикаторов экологического состояния акваторий методами лазерной спектроскопии и флуориметрии. Проведены исследования в интересах внешних пользователей. Кроме того, выполнены регламентные работы по обслуживанию и ремонту аппаратного парка и инфраструктурных элементов ЦКП, а так же осуществлена доработка механических и оптических узлов макетов аппаратуры, изготавливаемых в рамках НИР.

Отдельной строкой стоит выделить работы по дооснащению ЦКП необходимым для проведения исследований оборудованием и взаимодействие с заказчиками-пользователями ЦКП.

Все направления исследований построены таким образом, чтобы развить инновационную активность в регионе в области нанотехнологий, наноматериалов, мониторинга окружающей среды и направлены на получение наиболее значимых результатов, не уступающих мировым.

Выбранные направления научных исследований соответствуют наиболее актуальными и интенсивно развивающимся областям науки и техники.

Одной из приоритетных задач является повышение эффективности имеющегося в ЦКП оборудования, разработки, имеющие выход на создание научно-технической продукции.

I. Проведение мероприятий по закупке оборудования ЦКП.

В результате выполнения работ по закупке оборудования в рамках настоящей НИР на этапах 1-4 было закуплено и введено в эксплуатацию современное оборудование, основные характеристики и связь данного оборудования с выполнением государственного контракта № 16.552.11.7019 от 29 апреля 2011 г. представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1. Характеристики закупленного оборудования.

№	Наименование	кол-во, шт	стоимость, руб.	связь оборудования с выполнением государственного контракта
1	Оптический спектрометр для регистрации спектров быстропротекающих процессов SP2356/PI-MAX3	1	3800000	п. 4.1. технического задания (далее ТЗ) – использовался при создании макета фемтосекундного лазерного искрового спектрометра и атмосферного лидара; способа фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии для экспресс анализа химического состава конденсированных сред; макета прибора для экспресс-анализа химического состава продуктов процесса лазерной абляции; методики увеличения

				контраста эмиссионных спектров лазерной искры.
2	Оптический стол с пневматической системой вибрационной изоляции	1	547250	п. 4.1. ТЗ – использовался для размещения оборудования при создании макета фемтосекундного лазерного искрового спектрометра и способа фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии для экспресс анализа химического состава конденсированных сред.
3	Узел приема и доставки лазерного излучения	1	25000	п. 4.1. ТЗ – использовался при создании макета атмосферного лидара;
4	Моторизированная система микроподстройки для микроскопа	1	1800000	п. 4.1. ТЗ – использовалась для создания аппаратного комплекса для реализации воспроизводимого структурирования материалов, создаваемых в процессе лазерной абляции;
5	Комплекс для определения пространственных и фазово-спектральных характеристик ультракоротких	1	2500000	п. 9.1. ТЗ – использовался для проведения исследований природных биологических материалов и разработка новых биомиметических материалов на их основе, а

	лазерных импульсов			так же наноструктурированных материалов природного и искусственного происхождения и природных индикаторов экологического состояния акваторий методами лазерной спектроскопии и флуорометрии.
6	Приемник фемтосекундного лидара для зондирования атмосферных примесей	1	96000	п. 4.1. ТЗ – использовался при создании макета атмосферного лидара;
7	Комплекс для фемтосекундной многофотонной спектроскопии	1	1814197	п. 9.1. ТЗ – использовался для проведения исследований природных биологических материалов и разработка новых биомиметических материалов на их основе, а так же наноструктурированных материалов природного и искусственного происхождения и природных индикаторов экологического состояния

				акваторий методами лазерной спектроскопии и флуорометрии.
8	Оптический стол для флуоресцентного микроскопа в комплекте с осциллографом и позиционером для вакуумной камеры	1	1094600	п. 4.1. ТЗ – использовался для размещения флуоресцентного микроскопа и оборудования при создании аппаратного комплекса для реализации воспроизводимого структурирования материалов, создаваемых в процессе лазерной абляции; а так же при создании макета атмосферного лидара.
9	Цифровая камера Видеоскан-205/Ц-USB	1	45000	п. 4.1. ТЗ – использовалась для создания макета прибора для экспресс-анализа химического состава продуктов процесса лазерной абляции.
10	Комплект опто-механических изделий	1	149 223,21	п. 4.1. ТЗ – использовалась для создания аппаратного комплекса для реализации воспроизводимого структурирования материалов, создаваемых в процессе лазерной абляции; при создании макета

				фемтосекундного лазерного искрового спектрометра и способа фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии для экспресс анализа химического состава конденсированных сред.
11	Комплект оптических деталей: полуволновая пластинка, вы- ходное зеркало, электрооптический модулятор, активный элемент	1	308334	п. 4.1. ТЗ – использовалась для создания макета прибора для экспресс- анализа химического состава продуктов процесса лазерной абляции.
Итого:		11	12179604,21	-

В отчетный период были проведены следующие виды работ: проведены маркетинговые исследования и заключены договоры на поставку следующего оборудования:

- Оптический стол в комплекте с виброизоляционными опорами.
- Осциллограф цифровой, 2 канала 300 МГц.
- Система позиционирования в высоком вакууме.
- Цифровая камера Видеоскан-205/Ц-USB.
- Комплект опто-механических изделий.
- Комплект оптических деталей: полуволновая пластинка, выходное зеркало, электрооптический модулятор, активный элемент.
- Кристалл третьей гармоники для лазера CFR.

Всего на закупку оборудования в рамках выполнения государственного контракта было потрачено 12179604,21 рублей, что составляет 55% средств от общей суммы финансирования НИР. Таким образом, исполнителем работ выполнены требования пункта 5.1.1.10 технического задания, согласно которому должны быть проведены мероприятия по оснащению центра современным научным оборудованием и дооснащению существующих исследовательских комплексов, для проведения и обеспечения исследований и разработок по приоритетным направлениям развития науки, технологий и техники. При этом затраты на закупку научного оборудования и дооснащение существующих исследовательских комплексов должны составлять не менее 50 % от средств федерального бюджета предусмотренных на реализацию данного контракта.

II. Обобщение результатов работ за этапы 1-4.

В результате выполнения четырех этапов научно-исследовательской работы были получены следующие основные результаты:

- по **первому этапу** - выполнен аналитический обзор и анализ современной научно-технической, нормативной, методической базы в предметной области НИР. Проведен выбор и обоснование оптимального варианта направления исследований ЦКП в рамках НИР. Проведены работы по закупке оборудования ЦКП, маркетинговые мероприятия на поставку и закупку аппаратуры, необходимой для выполнения работ на этапах 2-4. Разработана концепция развития ЦКП на 2012-2013 гг и планирование работ в предметной области НИР. Определены термодинамические параметры плазмы при возбуждении лазерными импульсами фемтосекундной длительности, исследованы природные материалы и на их основе созданы новые материалы, исследованы спектры при фемтосекундной длительности импульсов, проведены патентные исследования, что соответствует требованиям госконтракта. Основными результатами выполненной на первом этапе работы является демонстрация перспективности развития лазерной обработки материалов, фемтосекундной спектроскопии и ее применения для исследования природных биоматериалов, а также создания новых биомиметических материалов на их основе.

- по **второму этапу** - проведены мероприятий по закупке оборудования (приобретено и введено в эксплуатацию: оптический спектрометр для регистрации спектров быстропротекающих процессов, оптический стол с пневматической системой вибрационной изоляции, узел приема и доставки лазерного излучения), экспериментально исследованы процессы формирования нано- и микроструктур на поверхности Al, Si, C, SiO₂ при импульсной лазерной абляции в широком диапазоне изменения длительностей импульсов, длин волн и энергий падающего излучения. Проведены экспериментальные работы в области лазерной абляции, изучении процессов образования плазмы на поверхности материалов при многоимпульсном возбуждении оптического

пробоя. Экспериментально исследован процесс образования микро- и нано-игл, не связанного с плавлением поверхностного слоя мишени, сверхкороткими фемтосекундными импульсами излучения. Проведены исследования в интересах внешних пользователей. Выполнена подготовка помещений ЦКП для размещения спецоборудования. Изготовлен и введен в эксплуатацию узел приема и доставки лазерного излучения для одночастотного лидара с сосной схемой зондирования атмосферы и океана, проведены пуско-наладочные работы. Проведенные экспериментальные исследования поверхности Al, Si, C, SiO₂ при импульсной лазерной обработке показали возможность получения упорядоченных структур менее 850 нм. Успешно проведены исследования процессов образования микро- и наноигл с использованием сверхкоротких лазерных импульсов. Показана перспективность развития направлений исследования атмосферы и гидросферы при воздействии лазерных импульсов фемтосекундной длительности. Проведено дооснащение ЦКП новым оборудованием и предоставлены услуги внешним пользователям в режиме коллективного пользования.

- по **третьему этапу** – проведены мероприятия по закупке оборудования. Разработаны модели и описание динамики процессов, протекающих при формировании нано- и микроструктурированных объектов на поверхности и объеме среды на основе полученных экспериментальных данных. Разработаны принципы и создан макет фемтосекундного лидара. Разработано и создано программное обеспечение для управления лидаром и анализа результатов зондирования. Проведены систематизация и предварительная оценка полученных результатов, оценка полноты решения задач и достижения поставленных целей. Проведены исследования в интересах внешних пользователей. Реализованы мероприятия по введению в эксплуатацию закупленного научного оборудования, проведению регламентных работ по обслуживанию оборудования. Реализованы работы по изготовлению отдельных узлов макетов установок, разрабатываемых в рамках НИР (приемник

фемтосекундного лидара для зондирования атмосферных примесей). На данном этапе созданы предпосылки для успешного завершения работы в целом.

- по **четвертому этапу** проведены мероприятия по закупке оборудования ЦКП, обобщены результаты работ за этапы 1-4. Выполнена оценка эффективности полученных результатов в сравнении с современным научно-техническим уровнем, разработаны рекомендации об использовании полученных результатов, в том числе в реальном секторе экономики, а также в дальнейших исследованиях и разработках. Сделана оценка рыночного потенциала полученных результатов НИР. Проведены дополнительные экспериментальные исследования в предметной области НИР. Выполнены работы по созданию аппаратного комплекса и программного обеспечения для реализации воспроизводимого структурирования материалов, создаваемых в процессе лазерной абляции; созданию макета установки для экспресс-анализа химического состава продуктов процесса лазерной абляции. Определена чувствительность лазерного искрового спектрометра и фемтосекундного лидара к основным элементам-загрязнителям. Выполнены исследования наноструктурированных материалов природного и искусственного происхождения и природных индикаторов экологического состояния акваторий методами лазерной спектроскопии и флуориметрии. Проведены исследования в интересах внешних пользователей. Кроме того, выполнены регламентные работы по обслуживанию и ремонту аппаратного парка и инфраструктурных элементов серверного и сетевого оборудования ЦКП, а так же осуществлена доработка механических и оптических узлов макетов аппаратуры, изготавливаемых в рамках НИР (доработка оптической плиты и опто-механики для установки FROG).

III. Оценка эффективности полученных результатов в сравнении с современным научно-техническим уровнем.

В литературном обзоре и в патентных исследованиях, выполненных на первом этапе работы показаны направления исследований в данной области и установлено, что работы по данной НИР соответствуют мировому научно-техническому уровню. Работы выполненные в 1-3 этапах, а так же в отчетный период подтвердили эту точку зрения – фемтосекундные лазерные импульсы перспективны и их взаимодействие с веществом мало изучены. Сопоставление результатов анализа научно-информационных источников (отчет 1 этапа настоящей НИР) и проведенных исследований позволяет сделать следующий общий вывод: тематика данной работы в настоящее время является актуальной, результаты настоящей НИР соответствуют мировому уровню, получен ряд новых данных, опубликованы статьи в высокорейтинговых журналах. Данные результаты получены с учетом обобщения и сопоставления результатов научно-технической информации и экспериментальных исследований, большей частью использованы статьи и патенты последних 2-6 лет. Эффективность результатов, полученных в рамках настоящей НИР, соответствует современному мировому научно-техническому уровню.

Все экспериментальные данные получены с использованием современного нового оборудования ведущих мировых производителей, таких, как Quantel, SpectraPhysics, Newport, Thorlabs, Gentec, LaVision, PCO, OceanOptics, и др., эксперименты поставлены высококвалифицированным персоналом, имеющим опыт аналогичных работ и соответствующую квалификацию. По результатам первого этапа НИР, были защищены пятнадцать дипломных работ и представлена в совет одна диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 03.01.02 – биофизика и одна диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности «Лазерная физика».

Результаты работ были опубликованы в двадцати двух статьях в ведущих российских и мировых журналах и представлены на профильных для данного направления международных и всероссийских конференциях. Таким образом, итоговые оценки результатов экспериментальных и теоретических исследований 1-4 этапы соответствуют мировому уровню в данной области исследований, при этом, запланированные работы выполнены в полном объеме. Результаты настоящей НИР внедрены в учебно-образовательный процесс Дальневосточного федерального университета в курсах лекций и практических занятий по дисциплинам: лазерная физика, ОКГ и многофотонные процессы, аналитическая лазерная спектроскопия и подготовки магистров физики по индивидуальным программам обучения.

Оценка уровня приобретаемого на всех этапах оборудования ЦКП соответствует мировому уровню. Полученные результаты НИР полностью удовлетворяют требованиям государственного контракта и технического задания, задачи и поставленные цели работы выполнены в полном объеме.

IV. Разработка рекомендаций об использовании полученных результатов, в том числе в реальном секторе экономики, а также в дальнейших исследованиях и разработках.

Результаты НИР могут быть использованы для создания технологий микро- нано- модификации поверхностей материалов с применением лазерных импульсов фемтосекундной длительности, а также для разработки новых методов мониторинга состава атмосферы и гидросферы.

Рекомендации по возможности использования результатов в реальном секторе экономики. Результаты проведенной НИР могут быть использованы для создания аналитических комплексов для качественного и количественного анализа конденсированных сред, мониторинга окружающей среды (регистрации загрязнений и превышения норм предельно допустимых концентраций элементов), в том числе создание комплексов по локальному микроанализу твердых образцов, представляющих интерес в области криминалистики и добывающей промышленности, а так же методов точной лазерной обработки материалов. Результаты исследования поведения фемтосекундных импульсов при фокусировке на поверхности мишени могут быть использованы при создании микромодифицированных поверхностей для многочисленных приложений, к самым важным из которых стоит отнести: биокаталитические, биосинтетические и биосенсорные технологии, нанотехнологии и наноматериалы, технологии биоинженерии, технологии мехатроники и создания микросистемной техники, оптоэлектроники, технологии создания биосовместимых материалов, технологии создания и обработки композиционных и керамических материалов, технологии создания фильтров, мембран и каталитических систем.

Результаты настоящей НИР рекомендуются при создании и дополнении научно-образовательных курсов «ОКГ и многофотонные процессы», «Аналитическая лазерная спектроскопия», «Лазерная физика», читаемых при подготовке студентов Школы естественных наук Дальневосточного

федерального университета и других профильных университетов, при подготовке магистров и аспирантов.

Рекомендации об использовании полученных результатов в дальнейших исследованиях и разработках. Оценка влияния полученных при выполнении НИР результатов на уровень научных исследований и разработок стимулирует дальнейшее развитие фундаментальных исследований и разработку на их основе новых методов и технологий анализа и обработки материалов. Для дальнейших фундаментальных исследований могут быть использованы такие результаты как возможность применения импульсов KrF лазера малой интенсивности для управления процессом оптического пробоя на поверхности мишени; как возможность формирования наноструктур на поверхности материалов при импульсном лазерном воздействии; а также для исследования оптической нелинейности в новых материалах.

V. Проведение оценки рыночного потенциала полученных результатов НИР.

Не смотря на то, что выполненная НИР имеет фундаментальный (теоретический) характер и не предполагает создания готовой продукции, полученные результаты могут стать предпосылкой для создания в дальнейшем следующих видов научно-технической продукции:

- 1)- лазерно-искровых атомно-эмиссионных спектрометров для анализа жидких и твердых образцов;
- 2)- лидарных комплексов для анализа и мониторинга атмосферы;
- 3)- установок для сверхточной обработки материалов (основанных на результатах по нано- и микромодификации фемтосекундными лазерными импульсами).

Вследствие вышесказанного, на данном этапе выполнения государственного контракта проводилась оценка рыночного потенциала предполагаемой к созданию научно-технической продукции (трех видов, указанных выше), основанной на полученных результатах настоящей НИР.

1. **Оценка возможности использования полученных на отчетном этапе результатов для проведения работ прикладного характера** – в настоящее время оценка преждевременна, так как НИР имеет фундаментальный характер. В работе достигнут ряд результатов, имеющих высокое прикладное значение, как для задач обработки материалов, так и для задач контроля и анализа жидкостей и твердых образцов, в том числе мониторинга окружающей среды. Однако, для возможности проведения опытно-конструкторских работ и работ прикладного характера, основанных на результатах настоящей НИР, необходимо проведение дополнительных экспериментальных исследований. Достигнутые результаты данной работы соответствуют

мировому уровню, что является основанием для проведения дальнейших дополнительных исследований.

2. **Прогноз степени инвестиционной привлекательности результатов исследований для инвестирования на стадии выполнения ОКР** – в настоящее время инвестиционная привлекательность не очевидна, так как НИР имеет фундаментальный характер.

Объектами исследования являлись носители информации об инвесторах, в частности: лица, находящиеся в постоянном контакте с инвестиционными партнерами из других регионов России; лица, находящиеся в постоянном контакте с зарубежными партнерами; представители компаний зарубежных стран (страны азиатско-тихоокеанского региона, США).

Методами сбора информации являлись фокусированные телефонные интервью (проведено 27 интервью), экспертные интервью с лицами, выезжающими за рубежи (проведено 11 интервью), а так же массовый опрос индивидуальных предпринимателей и руководителей коммерческих организаций регионов России, в том числе анкетирование по электронной почте.

3. **Рынок, на котором может реализовываться продукция, произведенная с использованием полученных (планируемых к получению) результатов** – исходя из поведенных исследований, в настоящее время текущая оценка рынка полученных результатов затруднительна, так как данная НИР имеет фундаментальный характер. Однако, полученные результаты НИР соответствуют мировому уровню, что создает предпосылки для выхода в дальнейшем на мировой рынок. При этом, относительная емкость регионального рынка невелика (единицы приборов в год), основная направленность на рынки других

субъектов Российской Федерации (десятки приборов в год) и международный рынок. С увеличением высокотехнологичного производства в Российской Федерации ожидается увеличение внутреннего спроса на предлагаемую научно-техническую продукцию. Оценка международного рынка преждевременна из-за неизвестной на настоящее время конечной коммерческой стоимости оборудования.

4. **Основные предполагаемые потребители:** исходя из анализа направленности конечных видов научно-технической продукции и результатов проведенных интервьюирований и анкетирования предполагаемых потребителей, в работе выделены следующие категории основных потребителей:

- а) аналитические лаборатории (как коммерческих, так и государственных структур),
- б) научно-исследовательские организации,
- в) образовательные учреждения,
- г) производственные предприятия,
- д) инновационные предприятия.

5. **Существующие компании, количество и относительная величина конкурентов.** Исследования проводились на основе обзора сайтов производителей и продавцов аналогичной нашей предполагаемой продукции, рекламных данных, бумажных каталогов компаний и пресс-релизов, а так же данных опроса основных потребителей продукции, как в Дальневосточном регионе, так и по Российской Федерации в целом.

По результатам проведенного исследования были выделены следующие компании, составляющие возможную конкуренцию:

- а) иностранные компании – Newport (США), Thorlabs (США), Malvern Instruments (Великобритания), OceanOptics (США), Andor (Великобритания), SPECTRO Analytical Instruments (Евросоюз,

Германия), Avantes BV (Евросоюз, Нидерланды), Princeton Instruments (США), Applied Spectra (США), Progression (США), Laval Lab (США).

б) Россия и страны СНГ - СП "СОЛАР ТИИ" (Белоруссия), Наноскан (Россия), Центр физического приборостроения ИОФ РАН (Россия), НТ-МДТ (Россия).

Таким образом, в подавляющем большинстве, основными производителями оборудования подобного типа, выпускающие готовые коммерческие приборы, являются зарубежные компании (максимальное количество в США). Количество российских компаний относительно невелико, основная конкуренция ожидается с мировыми производителями.

6. **Объем рынка.** Исследования проводились на основе открытой информации производителей и продавцов аналогичной продукции, рекламных данных, а так же анализа запрошенных коммерческих предложений с учетом сроков изготовления и поставки относительно крупных партий товара (более 10 шт. одного наименования).

Полученный прогнозный объем рынка представляется не высоким исходя из узконаправленной специфики предполагаемой продукции. Прогнозная емкость рынка, полученная на основе данных коммерческих предложений Российских и зарубежных компаний о стоимости оборудования и сроках изготовления, оценивается на уровне 20 – 50 млн. рублей в год. Выход на данный уровень рынка возможен при условии создания конкурентоспособной конечной продукции, не уступающей зарубежным аналогам по качеству и проведению хорошей маркетинговой поддержки продукции либо значительным снижением стоимости оборудования.

VI. Проведение дополнительных экспериментальных исследований в предметной области НИР.

Дополнительные экспериментальные работы в рамках отчетного периода проводились для определения оптимальных параметров возбуждения и регистрации процессов, используемых при создании и определении чувствительности лазерного искрового спектрометра и фемтосекундного лидара к основным элементам; созданию макета установки для экспресс-анализа химического состава продуктов процесса лазерной абляции, а так же при исследовании наноструктурированных материалов природного и искусственного происхождения и природных индикаторов экологического состояния акваторий методами лазерной спектроскопии и флуорометрии. Подробное описание выполненных работ представлено далее в разделах VIII, IX и X настоящего отчета о НИР.

VII. Создание аппаратного комплекса и программного обеспечения для реализации воспроизводимого структурирования материалов, создаваемых в процессе лазерной абляции.

В данной части отчета приведены результаты по созданию аппаратного комплекса и программного обеспечения для реализации воспроизводимого структурирования материалов в процессе лазерной абляции. За основу комплекса были взяты предварительные результаты, полученные нами на третьем этапе данной НИР на экспериментальном комплексе, схема которого представлена на рисунке 7.1. Комплекс состоит из фемтосекундного лазера (длительность импульса от 40фс и более, центральная длина волны – 800нм, одномодовый режим работы, частота повторения до 1 КГц), трехкоординатного нанопозиционирующего устройства, диэлектрических зеркал, оптических делителей в процентном соотношении отраженного и пропускаемого излучения - 50/50 %, и 96/4 % . В роли фокусирующего элемента использовались линзы с фокусным расстоянием 9 и 12 мм и объектив микроскопа с 40 кратным увеличением, фокусное расстояние объектива 2,5 мм. При этом сохранялась возможность смены фокусирующих элементов без изменения принципиальной схемы установки.

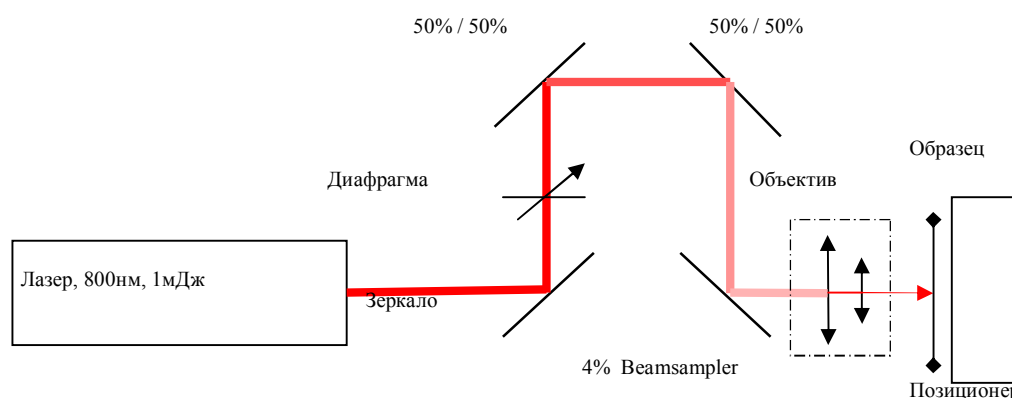


Рисунок 7.1. Схема аппаратного комплекса для воспроизводимого структурирования материалов, создаваемых в процессе лазерной абляции.

В ходе проведенных экспериментальных работ варьировалась мощность излучения и частота повторения импульсов. Энергия в импульсе варьировалась с помощью диафрагмы и оптических делителей. Полученные результаты показали, что для получения заданного размера модификаций необходимо плавно изменять и контролировать энергию лазерных импульсов. Существующая схема обладала существенным недостатком – необходимостью замены оптических зеркал, имеющих различный коэффициент отражения, что занимало значительное время и требовало юстировки оптической схемы установки при каждом уменьшении или увеличении энергии лазерного импульса. Поэтому на данном этапе в комплекс была установлена система плавной регулировки и контроля энергии импульсов, состоящей из призмы глана, полуволновой пластинки, закрепленной во вращающейся держалке и измерителя мощности лазерного излучения. Фотография данной оптической системы представлена на рисунке 7.2.



Рисунок 7.2. Фотография части установки плавной для регулировки и контроля энергии импульсов.

Для осуществления воспроизводимого перемещения в трех координатах использовалось нанопозиционирующее устройство фирмы Thorlabs™, MAX312M с контроллером MDT630A/M производства США. Позиционер способен производить перемещения в трех ортогональных плоскостях с точностью не менее 20нм (5нм при использовании обратной связи типа замкнутой петли). Такая точность достигается при помощи пьезоэлектрической механики, которая имеет малое время отклика и малый гистерезис. Максимальное перемещение в каждом из направлений составляет 4мм при нагрузочной способности предметного столика 1кг. Перемещение только с использованием пьезоэлектрической механики не более 20 мкм. Без нагрузки резонансная частота механической системы составляет 375Гц. При нагрузке 250г – 200Гц, при половинной от максимальной нагрузочной способности – 150 Гц. Температурная нестабильность 1мкм/°С . Погрешность позиционирования 20мкм на каждый миллиметр перемещения столика при помощи ручных , либо моторизированных винтов. На рисунке 7.3. приведена фотография позиционера.



Рисунок 7.3. Фотография нанопозиционирующего устройства MAX312M.

Для управления нанопозиционером используется контроллер MDT630A/M (см. рисунок 7.4), работающий по протоколу USART на скоростях до 115 200 bps без проверки четности. Для управления контроллером достаточно при помощи любого терминального программного обеспечения посылать команды в последовательный порт персонального компьютера, к

которому подключен контроллер. После чего команды соответствующим образом интерпретируются процессором MDT630A/M и преобразуются в аналоговый сигнал, который и подается на вход нанопозиционера.

Для создания автоматизированной установки было необходимо разработать устройство, позволяющее объединить фемтосекундный лазерный комплекс и нанопозиционер, а так же обеспечить их синхронную работу. Для решения данной задачи был разработан и создан модуль синхронизации на основе микроконтроллера семейства AVR - Atmel AtMega32 с тактовой частотой 20МГц (до 20 млн. инструкций в секунду), который имеет четыре восьмиразрядных порта ввода/вывода, 32Кб энергонезависимой флэш памяти, что допускает разработку программного обеспечения на языке C++ .



Рисунок 7.4. Фотография контроллера нанопозиционирующего устройства MDT630A/M

Далее появилась необходимость сопряжения микропроцессора с периферийными устройствами. Логической единице по протоколу последовательного порта RS232 соответствует уровень $9 \div 15$ В, а логическому нулю – $(-15) \div (-9)$ В . Для приведения сигналов к TTL стандарту («1» = $2,6 \div 5$ В, «0» = $0 \div 2,5$ В) использовалась специализированная микросхема от фирмы MAXIM MAX232CPE, представляющая из себя набор буферных усилителей. Для подключения карты памяти SecureDigital использовался SPI (последовательный) порт микроконтроллера. Карта памяти работает на уровнях 3,3В логики, а микроконтроллер на 5В TTL, вследствие чего необходимо

согласование. Для согласования уровней использовался обычный делитель, схема данного решения изображена на рисунке 7.5.

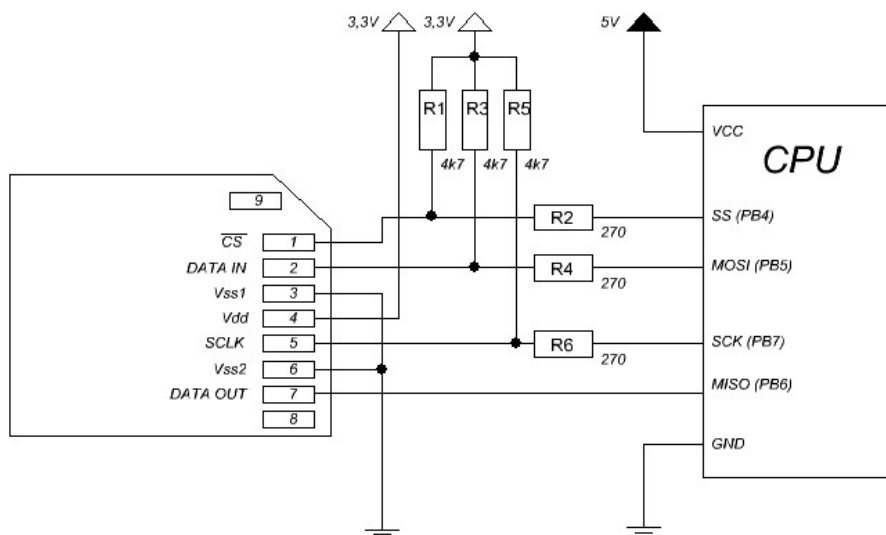


Рисунок 7.5. Принципиальная схема согласования 3В логики с TTL.

Для отображения диагностической информации и текущих координатах положения столика нанопозиционера модуль синхронизации и управления был снабжен жидкокристаллическим дисплеем, способным отображать информацию в виде двух строк по шестнадцать символов в каждой.

На рисунке 7.6. приведена принципиальная электрическая схема разработанного устройства, на которой упрощенно изображено подключение карты памяти к микроконтроллеру.

Чтобы разработанное устройство начало выполнять поставленные перед ним задачи, необходимо было составить алгоритм, согласно которому будут производиться операции и закодировать его на языке машинных кодов для микроконтроллера. На рисунке 7.8. изображена блок - схема алгоритма устройства синхронизации и управления. Как видно из алгоритма, микроконтроллер должен прочитать данные о перемещениях с карты памяти SecureDigital, преобразовать их в понятный контроллеру нанопозиционера MDT630A/M вид и отправить по протоколу USART.

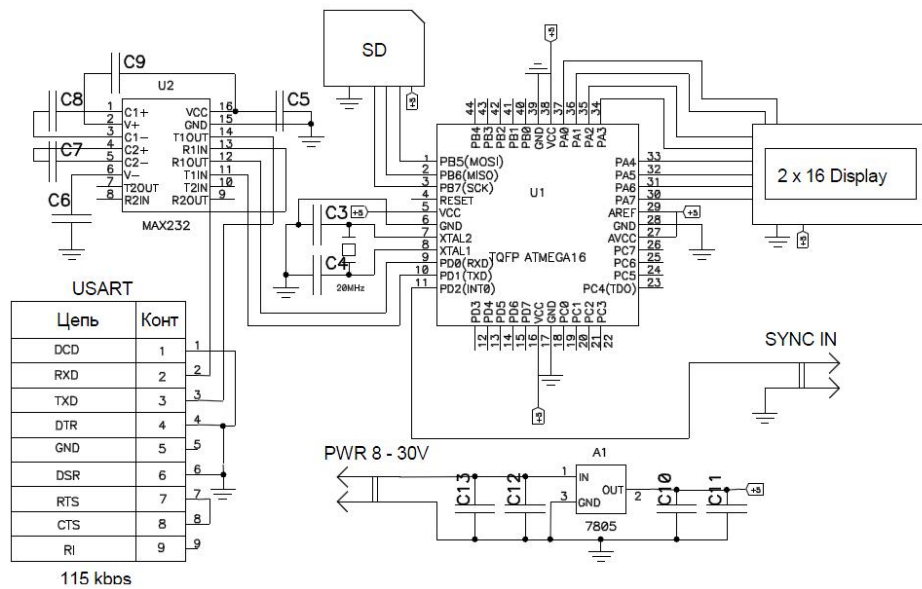


Рисунок 7.6. Принципиальная электрическая схема разработанного модуля управления и синхронизации.

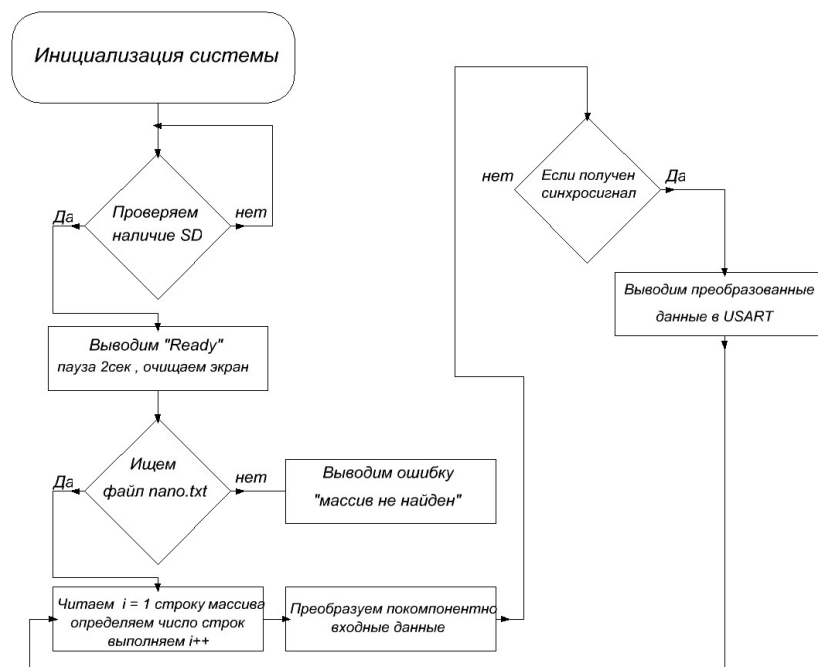


Рисунок 7.8. Схема алгоритма разработанного модуля управления и синхронизации.

Листинг функциональной части алгоритма представлен ниже:

```

if (PINC.0==1){
for(i=0; i<j; i++) // j – переменная указывающая на число точек
{

```

```

putchar ('X');
putchar ('V');
if (massiv[i][0] > 9) {
    putchar (massiv[i][0]/10+0x30); putchar (massiv[i][0]%10+0x30); }
    else putchar (massiv[i][0]+0x30);
putchar ('\n');
delay_ms(10);
putchar ('Y');
putchar ('V');
if (massiv[i][0] > 9){
    putchar (massiv[i][1]/10+0x30); putchar (massiv[i][1]%10+0x30); }
    else putchar (massiv[i][1]+0x30);
putchar ('\n');
delay_ms(10);
putchar ('Z');
putchar ('V');
if (massiv[i][0] > 9) {
    putchar (massiv[i][2]/10+0x30); putchar (massiv[i][2]%10+0x30); }
    else putchar (massiv[i][2]+0x30);
putchar ('\n');
delay_ms(10);
while (PINC.0==0){}; } }
};
};

```

На рисунке 7.9. приведена фотография разработанного и изготовленного устройства синхронизации и управления нанопозиционером и фемтосекундным лазерным комплексом. Для подготовки файла с данными о перемещении нанопозиционера было написано программное обеспечение с удобным интерфейсом. В программу загружается

произвольное изображение в формате *.bmp, после чего на нем отмечаются точки в необходимых местах.



Рисунок 7.9 фотография разработанного и изготовленного устройства синхронизации и управления нанопозиционером и фемтосекундным лазерным комплексом.

Точки соответствуют координатам позиционирования, по которым будет произведена лазерная модификация. Данные точки автоматически соединяются векторами, а координаты точек записываются в текстовый файл в виде массива с двумя столбцами (x y) и числом j строк. На рисунке 7.10 изображен процесс обработки изображения.

Таблица слева представляет собой массив с координатами (x , y) точек с j числом строк. Ниже расположена таблица кадров (слоёв). Выполнив первый слой, можно приступить к созданию следующего. Таким образом, получается третья координата (z), соответствующая высоте. После компилирования всех кадров, программное обеспечение генерирует файл формата *.txt, в котором записан массив состоящий из трех координат (x , y , z) и числом j строк. Далее этот файл записывается на карту памяти, которая в свою очередь помещается в разъём картоприёмника разработанного устройства синхронизации и управления.

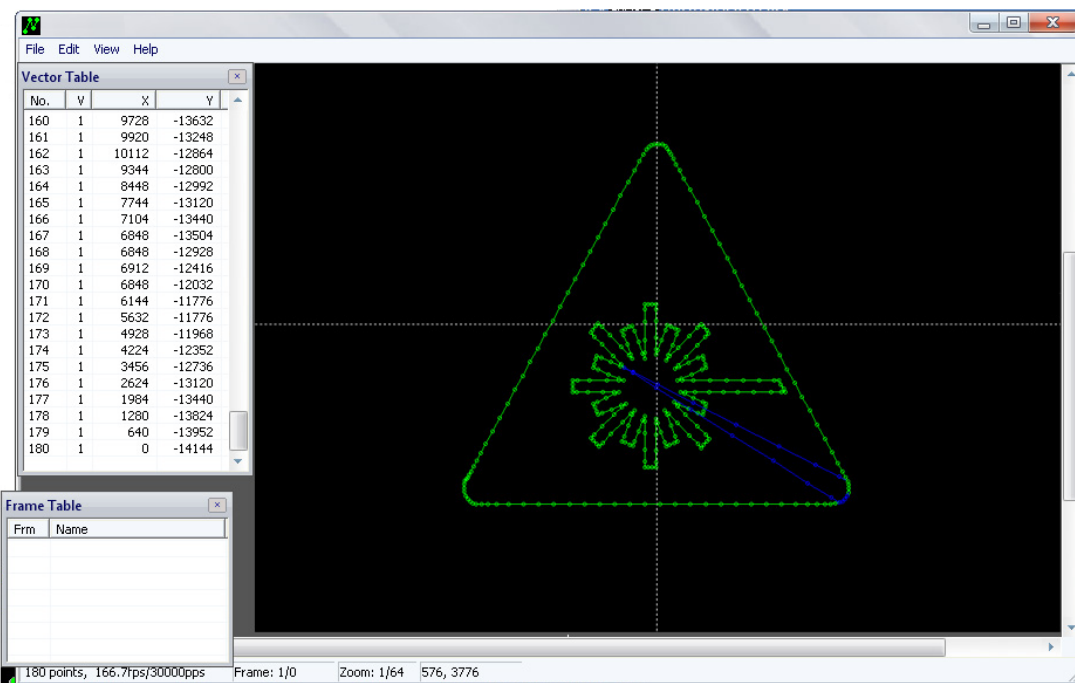


Рисунок 7.10. Программное обеспечение в работе, слева отображена таблица векторов и таблица кадров.

Процедуры управления программным обеспечением представляют из себя команды:

Вкладка «File»: «Open» – открыть файл с массивом. «Save» – сохранение обработано массива в файл, для последующего чтения и правки, «Save as» - сохранение обработано массива в файл, для последующего чтения и правки с возможностью выбора нового имени и размещения файла, «Open frame» - открыть кадр, используется для открытия отдельных «кадров» массива, «Save frame as» - сохранение отдельного кадра с изменением имени и местоположения, «Load image» - загрузить изображение для обработки.

Вкладка «Edit»: «Add new frame» - добавление нового кадра в проект, «Delete current frame» - удалить текущий кадр, «Next frame» - следующий кадр, «Previous frame» - предыдущий кадр.

Вкладка «View»: «Zoom in» - увеличение масштаба, «Zoom out» - уменьшение масштаба, «Show/Hide vector table» - показать/скрыть таблицу

векторов (массив координат), «Show/Hide frame table» - показать/скрыть таблицу кадров.

Таким образом, на основе фемтосекундного лазера, позиционера, платы синхронизации и управления был создан аппаратный комплекс и программное обеспечение для реализации воспроизводимого структурирования материалов, создаваемых в процессе лазерной абляции фемтосекундными лазерными импульсами. Кроме того, для визуализации процесса абляции в комплексе было реализовано совмещение оптической системы для лазерной абляции и системы наблюдения поверхности через окуляр микроскопа или посредством контроля изображения с ПЗС камеры «Видеоскан». Фотография собранного комплекса представлена на рисунке 7.11.

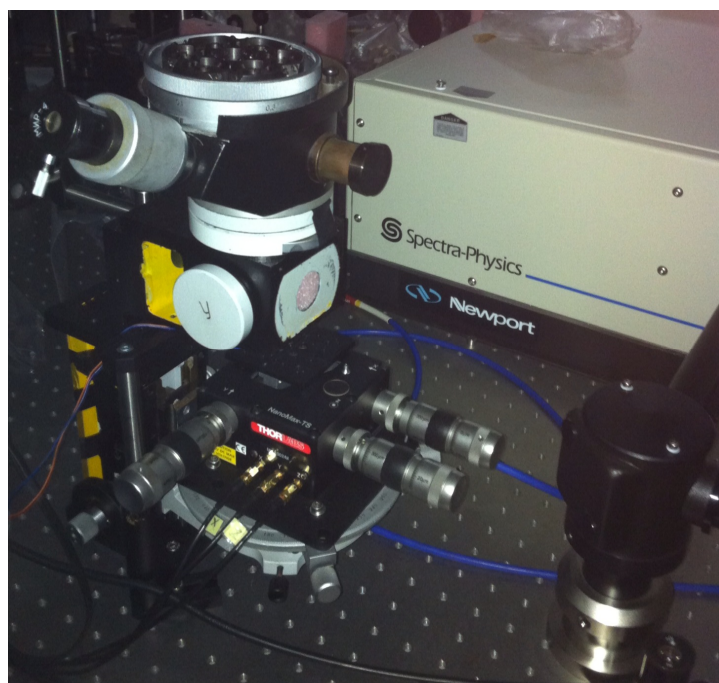


Рисунок 7.11. Фотография аппаратного комплекса для реализации воспроизводимого структурирования материалов, создаваемых в процессе лазерной абляции.

VIII. Создание макета установки для экспресс-анализа химического состава продуктов процесса лазерной абляции.

В ходе выполнения проекта был создан макет установки для экспресс-анализа химического состава продуктов лазерной абляции. Анализ основан на применении методов лазерной искровой эмиссионной спектроскопии (ЛИЭС). На поверхности мишени серией импульсов Nd:YAG-лазера (длина волны - $\lambda = 532$ нм, длительность импульса - $\tau = 5$ нс, энергия в импульсе - $E = 160$ мДж, интенсивность - $I = 8.3 \cdot 10^9$ Вт/см²) (Quantel, Франция) генерируется плазма оптического пробоя. Угол между направлением распространения лазерного излучения и плоскостью мишени составлял 45°. Регистрация оптического пробоя осуществлялась с применением оптического многоканального анализатора спектров (DicanPro, Германия) работавшего в режимах фоторегистратора и спектрографа, временное разрешение прибора 3 нс. На рисунке 8.1. представлена схема макета установки, на рисунке 8.2. фотография оптического многоканального анализатора спектра с предварительным усилителем яркости. В качестве мишени для предварительных исследований была выбрана алюминиевая пластина. В данной работе были получены серии снимков оптического пробоя при экспозиции 10 нс, с различным шагом временной задержки t относительно начала пробоя. Анализ полученных изображений позволил выделить следующие закономерности развития эрозионного факела и плазмы пробоя воздуха. В момент действия лазерного импульса происходит пробой воздуха и плазма движется навстречу лазерному излучению (рисунок 8.3. а). Характерный размер плазмы к окончанию лазерного импульса менее 1 мм. Для $t = 60$ нс плоский разлет сменяется сферическим и плазма имеет форму близкую к полусфере, в которой слабо выделялся плазма пробоя воздуха. Эрозионный факел начинает формироваться при $t = 100$ нс, а при $t = 400$ нс проявляется ярко выраженный фронт абляции, движущийся перпендикулярно поверхности мишени (рисунок 8.3.с).

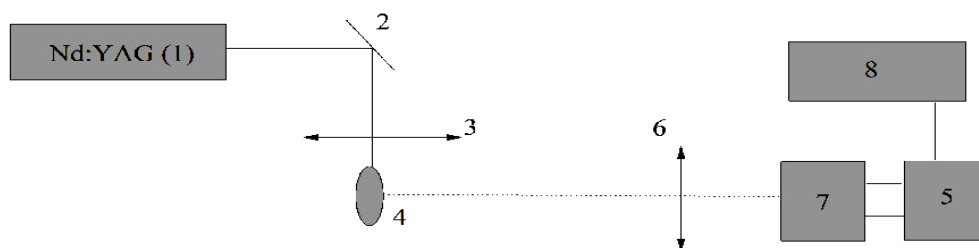


Рисунок 8.1. Схема макета установки. Излучение лазера (1) с помощью поворотного зеркала (2) и линзой (3) фокусировалось на мишень (4). Излучение плазмы оптического пробоя проецировалось линзой (6) на входную щель монохроматора (7), сопряженного с ПЗС – камерой (5). Управление осуществлялось компьютером (8).



Рисунок 8.2. Оптический многоканальный анализатор спектра с предварительным усилителем яркости.

Отметим также наличие компоненты эрозионного факела, направленной вдоль поверхности мишени. В работе [1], высказано предположение, что данная компонента обусловлена потоком газа направленного к поверхности. Таким образом, при наклонном падении лазерного излучения, плазма пробоя воздуха и эрозионный факел разнесены не только во времени, но и в пространстве. Максимальная скорость распространения плазмы пробоя воздуха - 139 км/с. Определим режим движения плазмы пробоя, используя формулы из работ [2-4]. Для радиуса пятна фокусировки $3.5 \cdot 10^{-2}$ см получаем, что нижняя граница скорости быстрой волны ионизации – 110 км/с, что превосходит скорости светодетонационной волны и радиационного механизма. Таким

образом, плазма пробоя воздуха движется навстречу лазерному лучу в режиме быстрой волны ионизации, оценка температуры за фронтом ионизации согласно [8-10] дает величину ≈ 5 эВ.

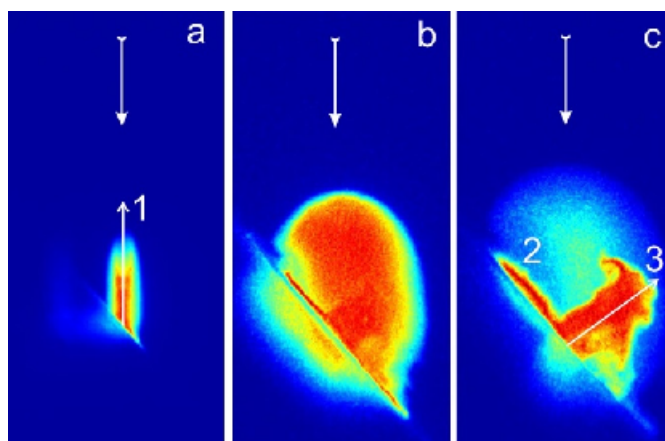


Рисунок 8.3. Снимки лазерной плазмы. а - 10 нс, б- 200 нс, с – 400 нс. время отсчитывается от начала пробоя. 1 – область пробоя воздуха, 2 – эрозионный факел.

Наличие ярко-выраженного эрозионного факела говорит о взрывном вскипании расплавленного алюминия. Данному процессу предшествует появление пузырьков в объеме перегретой жидкости. Если пузырек имеет радиус, превышающий критический, то он растёт. Определим критический радиус пузырька, используя следующее соотношение [5]:

$$r_c = \frac{2\sigma}{p_{\text{sat}}(T_l) \exp\{v_l [p_l - p_{\text{sat}}(T_l)] / R_v T_l\} - p_l} \quad (8.1)$$

где σ - поверхностное натяжение, R_v – газовая, v_l – удельный объем жидкой фазы, T_l - температура перегретой жидкой фазы, которая находится в диапазоне $0.6 \div 0.7 T_c < T_l < T_c$ (для оценок положим, что $T_l = 0.8 T_c$, где T_c – критическая температура), $p_{\text{sat}}(T_l)$ – давление насыщенного пара, определяемое по уравнению Клаузиуса-Клайперона, $p_l = 0.54 p_{\text{sat}}(T_l)$ – давление перегретой жидкой фазы. Используя данные работ [5-7], получаем, что $r_c \approx 0.1$ мкм. Время роста пузырька до размера r_c можно определить, используя соотношение [5]:

$$R(t) = \sqrt{\frac{2 [T_l - T_{\text{sat}}(p_l)] L_{ev} \rho_v}{3 T_{\text{sat}}(p_l) \rho_l} t} \quad (8.2)$$

где $R(t)$ - радиус пузырька, $T_{\text{sat}}(p_l)$ – температура пара, соответствующая давлению p_l , L_{ev} – скрытая теплота испарения, ρ_l , ρ_v – плотности жидкости и пара соответственно, t – время.

Таким образом, время роста пузырька до критического размера составляет величину 3.5 нс. Следовательно, режим взрывного вскипания должен наблюдаться в момент действия лазерного импульса, что противоречит экспериментальным данным. Однако данный результат объясняется следующим образом, - в нашем случае наблюдается пленочное кипение алюминия [8]. Пузырьки пара образуют в объеме расплава сплошной паровой слой, отделенный от внешней атмосферы тонким слоем жидкой фазы. По мере удаления фронта ударной волны от центра, давление на поверхности мишени резко падает, что вызывает перегрев большого объема расплава, лавинообразный рост числа пузырьков, что и приводит к появлению эрозионного факела [9].

Оценить время появления эрозионного факела можно, сравнивая давления насыщенного пара и давления в центре сферического взрыва. Давление насыщенного пара рассчитаем по уравнению Клаузиуса-Клайперона при $T_l = 0.8T_c$, давление в центре сферического взрыва определим по формуле [10]:

$$p = k_2 \rho_1 \left(\frac{2E}{\rho_1} \right)^{\frac{2}{5}} t^{-\frac{6}{5}}, \quad k_2 = \frac{0.32 (\gamma + 1)^{\frac{\gamma+1}{3\gamma-1}}}{2^{6/5} \gamma^{\frac{4\gamma}{3\gamma-1}}} \left(\frac{2\gamma + 1}{7 - \gamma} \right)^{\frac{13\gamma^2 - 7\gamma + 12}{5(2-\gamma)(3\gamma-1)}} \quad (8.3)$$

где $\rho_1 = 1.29 \text{ г/см}^3$, $\gamma = 5/3$, E - энергия лазерного импульса, t – время.

В итоге при $t \geq 90$ нс давление насыщенного пара превышает давление в центре сферического взрыва, что и приводит к появлению эрозионного факела, данная величина согласуется с экспериментальным значением $t = 100$ нс. При $t = 400$ нс скорость эрозионного факела начинает быстро убывать, а плазменный фронт искажается. Вихрь возникает на боковой стороне фронта из-за движения аблируемого материала в направлении распространения ударной волны. Отметим, что вещество эрозионного факела практически не проникает в область I , исключая малый язычок возле поверхности. Данное поведение, скорее всего, связано с радиальным движением вещества от области пробоя воздуха и потоком газа направленным к поверхности мишени.

Интенсивное торможение эрозионного факела при данной задержке и искажение фронта объясняется столкновением эрозионного факела с контактной поверхностью, отделяющей пары алюминия от слоя сжатого воздуха за фронтом ударной волны. Расстояние, пройденное контактной поверхностью, определяется следующим соотношением [11]:

$$r_{cf}(t) = r(t) \frac{2}{\gamma + 1} \left(\frac{t}{t_0} \right)^{\frac{2(1-\gamma)}{5(1+\gamma)}}, \quad (8.4)$$

где $r(t)$ – расстояние, проходимое фронтом ударной волны, t_0 – время перехода от плоского к сферическому разлету. В итоге получаем $r_{cf}(400 \text{ нс}) = 1.25 \text{ мм}$, что практически совпадает с положением фронта абляции $r_{ab} = 1.22 \text{ мм}$. На рисунке 8.4. показан спектр излучения плазмы эрозионного факела (а) и области пробоя воздуха (б).

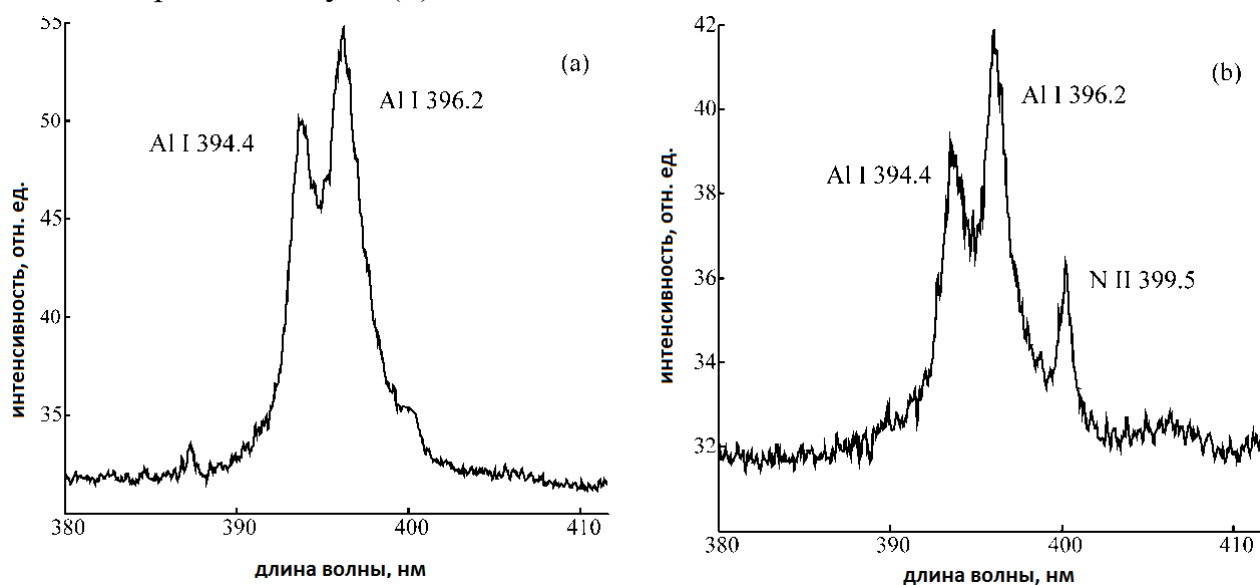


Рисунок 8.4. Спектр излучения плазмы эрозионного факела (а) и области пробоя воздуха (б).

Из рисунка 8.4. следует отметить, что интенсивность дублета Al I выше в области эрозионного фронта, что свидетельствует о большей плотности атомов алюминия. При этом, в области пробоя воздуха присутствуют интенсивные линии N II, которые не наблюдаются в области эрозионного факела, следовательно, температура в зоне эрозионного факела ниже.

Таким образом, полученные результаты показывают перспективность использования наклонного падения лазерного излучения для задач экспресс анализа химического состава продуктов процесса лазерной абляции.

IX. Определение чувствительности лазерного искрового спектрометра и фемтосекундного лидара к основным элементам-загрязнителям.

Лазерно-искровой спектрометр, созданный в данной работе, основан на лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии (ЛИС), которая является мощным методом для проведения качественного и количественного *in-situ* анализа вещества [12-14]. Например, авторами работ [15, 16] были показаны возможности использования данного метода для геохимического анализа и анализа окружающей среды в полевых условиях. Основной характеристикой чувствительности данного метода является предел обнаружения [12]. Известные пределы обнаружения данного метода с возбуждением плазмы наносекундными импульсами на поверхности водных растворов находятся в диапазоне от единиц г/л до 10^{-3} г/л в зависимости от анализируемого химического элемента [12-14]. Однако, в ряде случаев, при проведении мониторинга морской воды важно регистрировать следовые концентрации химических элементов; так, например, в работе [17] показано, что добавление небольших концентраций растворённого железа в естественных условиях приводит к бурному цветению фитопланктона, который является неотъемлемой частью пищевой цепи, а так же потребителем большого количества углекислого газа и нитратов. Вышесказанное указывает на необходимость мониторинга следовых концентраций железа в морской воде порядка 10^{-4} — 10^{-6} г/л.

В настоящей работе уделяется большое внимание использованию лазерных импульсов фемтосекундной длительности для возбуждения плазмы оптического пробоя на поверхности образцов в данном методе (фемтосекундная ЛИС) [18]. Это обусловлено дополнительными возможностями, так, например, фемтосекундная лазерно-искровая спектроскопия успешно используется для анализа бактерий [19], измерения с высоким пространственным разрешением в режиме реального времени концентрации Ca^{2+} в биологических объектах [9] и спектрохимического анализа

жидкостей [20, 22]. Во время оптического пробоя, генерируемого фемтосекундными лазерными импульсами, термодинамические параметры лазерной плазмы существенно отличаются от параметров плазмы, генерируемой лазерными импульсами наносекундной длительности [23]. Температура и электронная плотность плазмы при использовании фемтосекундных импульсов гораздо ниже, в результате чего сплошное фоновое излучение плазмы относительно слабое [24]. Временная эволюция сплошного и линейчатого спектра плазмы также меняется при переходе от наносекундного возбуждения к фемтосекундному [21, 25]. Выбор параметров временно-разрешённой регистрации спектров, таких как время задержки регистрации относительно лазерного импульса t_d , время экспозиции t_g и накопление сигнала играют важную роль в увеличении чувствительности метода ЛИС [12]. Сильное сплошное излучение появляется во время и сразу после лазерного оптического пробоя и на его фоне удается выделить небольшое число интенсивных линий. Сплошное излучение является одним из основных факторов ухудшения предела обнаружения, который зависит от отношения интенсивности линий к фону - SBR (signal-to-background ratio). Для улучшения SBR регистрация должна начинаться после задержки t_d в пределах от сотен наносекунд до микросекунд, когда рекомбинирующая лазерная плазма достаточно остынет и на фоне сплошного излучения выделяются эмиссионные линии. Оптимальные значения t_d и t_g обычно зависят от способа возбуждения и исследуемых элементов [12]. Учитывая вышесказанное, сочетание генерации плазмы лазерными импульсами фемтосекундной длительности и временно-разрешённой регистрации спектров в ЛИС могут увеличить соотношение сигнал/фон и уменьшить пределы обнаружения. В данной работе в для оценки возможностей по регистрации загрязнений исследовались возможности метода ЛИС с возбуждением лазерной плазмы на поверхности водных растворов одиночными импульсами фемтосекундной длительности для их количественного анализа и определены пределы обнаружения для девяти растворённых в воде химических элементов.

Схема ЛИС спектрометра представлена на рисунке 9.1. В качестве источника фемтосекундных лазерных импульсов использовался титан-сапфировый лазерный комплекс Spitfire Pro 40F (Spectra Physics, центральная длина волны 800 нм, длительность импульса 40 фс, энергия в импульсе 1 мДж, частота импульсов 4 Гц — 1 кГц). Лазерный комплекс состоял из четырёх частей: лазеров накачки (1, 3), генератора фемтосекундных импульсов Tsunami (2) и регенеративного усилителя (4). Лазерное излучение, проходя через систему зеркал (5), фокусировалось плосковыпуклой линзой (6) (KPX094AR.16, Newport, фокусное расстояние 100 мм) на поверхности исследуемого раствора. Водные образцы набирались в стеклянную цилиндрическую кювету объёмом 3 мл (7). Кювета была установлена на трехкоординатном микропозиционере (MT3/M, Thorlabs). Положение поверхности анализируемого образца относительно фокуса линзы (6) контролировалось по углу отражения луча гелий-неонового лазера (1137P, JDS) от водной поверхности. Излучение плазмы проецировалось кварцевой линзой (8) (фокусное расстояние 100 мм) на входную щель спектрографа (9) (SpectraPro 2500i, Princeton Instruments, ширина щели 100 мкм, фокусное расстояние 500 мм, дифракционная решётка 1200 штр/мм). В качестве регистратора использовалась ICCD камера (10) (PicoStar HR, LaVision, GmbH, разрешение 1370 x 1040 пикселей) со временем экспозиции сигнала время экспозиции $t_g = 200$ нс. Для синхронизации ICCD камеры (10) с ячейкой Покельса лазерного усилителя (4) и обеспечения временной задержки регистрации t_d использовался модуль задержки DEL-350 (11) (Becker & Hickl's). Длительность лазерного импульса контролировался с помощью автокоррелятора (12) (PSCOUT PL-SP-LF, SpectraPhysics). Для этого часть излучения отражалась на автокоррелятор (12) светоделителем (13), установленным на откидной держалке. Лазерный комплекс управлялся компьютером (14). Для устранения последствий эффекта взрывного вскипания, приводящего к выбросу капель анализируемого водного раствора на фокусирующую оптику, был использован воздушный аспиратор (15).

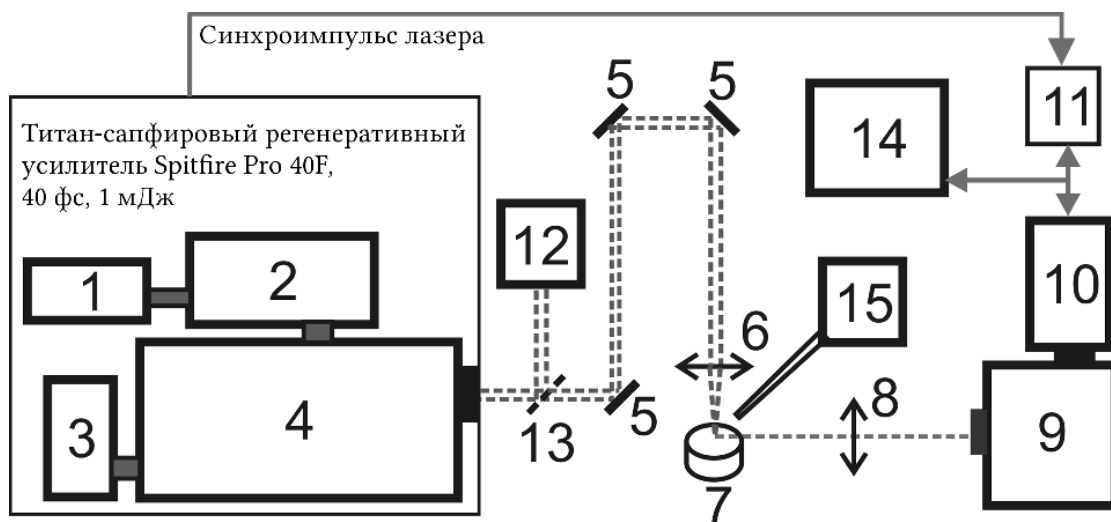


Рисунок 9.1. Схема ЛИС спектрометра.

В работе для определения пределов обнаружения элементов были использованы государственные стандартные образцы (ГСО) водных растворов с одинаковыми концентрациями Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, Zn - 1.00 г/л (Уральский завод химических реактивов, Россия). Для получения более низких концентраций указанные растворы разбавлялись бидистиллированной водой до требуемых концентраций.

Все экспериментальные измерения проводились при одинаковой оптической конфигурации, длительности и энергии импульса. Для увеличения чувствительности метода ЛИС была использована техника временно-разрешённой спектроскопии. Для каждого исследуемого элемента было экспериментально определено оптимальное время задержки t_d (таблица 9.1). При данных значениях t_d наблюдалось максимальное соотношение сигнал/фон (SBR). Меньшие задержки приводили к сильному фоновому излучению, более длинные не улучшали соотношение SBR. При регистрации спектров использовалась ICCD камера (10), состоящая из двух отдельных блоков – блока микроканального ЭОП и блока ПЗС матрицы. Блок ПЗС матрицы включался одновременно с блоком ЭОП от синхроимпульса с платы задержки (11) с постоянным для всех экспериментов временем экспозиции ПЗС - 4 секунды. Стробированием блока ЭОП достигалось время экспозиции $t_g = 200$ нс для каждого одиночного лазерного импульса. Таким образом, аналитический сигнал

попадал на ПЗС матрицу только в течение 200 нс для каждого лазерного импульса, а суммарный регистрируемый спектр зависел от частоты посылок лазерных импульсов (например, 400 спектров при частоте 100 Гц и 4000 при 1 кГц). Каждая точка на всех калибровочных графиках, приведенных в данной главе, является средним значением, полученным в результате шести последовательных измерений. Воспроизводимость каждой точки вычислена с достоверностью 95%, которая выражается коэффициентом Стьюдента t равным 2.571. Таким образом, погрешности всех калибровочных значений вычислялись по формуле [26]: $n^{-1/2} * t * \sigma$ (где n — число повторений, σ — стандартное отклонение). Все шесть спектров для каждого элемента были записаны отдельно с помощью программного обеспечения ICCD камеры.

В работе была проведена серия измерений спектров плазмы оптического пробоя на поверхности водных растворов девяти элементов с концентрациями последних в диапазоне от 0.1 г/л до пределов обнаружения. На рисунке 9.2 представлены участки ЛИС спектров с аналитическими линиями Zn, Cu, Fe, Ca, Al, Ba, Na и K с концентрациями 8, 1, 12, 0.05, 0.12, 0.1, 0.004, и 0.006 мг/л соответственно. На рисунке 9.3 представлены калибровочные кривые, полученные для Al, Zn, Cu, Ba, Fe и Mg с концентрациями, меньшими 0.05 г/л. За интенсивность на рисунке 9.3 принимается средняя интенсивность спектральной линии, полученная в результате шести измерений за вычетом фоновой интенсивности. Все калибровочные кривые, полученные для концентраций, меньших 0.05 г/л, аппроксимировались линейной зависимостью. Результаты, полученные для девяти элементов, представлены в таблице 9.1. Аналитические длины волн наиболее чувствительных линий элементов [27], использованных в данной работе, указаны в таблице 9.1. Пределы обнаружения (**LOD**, limit of detection) вычислялись по хорошо известному методу: $LOD = 3\sigma_n/S$, где σ_n — стандартное отклонение фона в чистом образце (в нашем случае бидистиллированная вода) и S — наклон калибровочной кривой [12]. Воспроизводимость аналитических результатов - средние значения всех данных на калибровочных кривых составляла $(9.7 \pm 1.1)\%$.

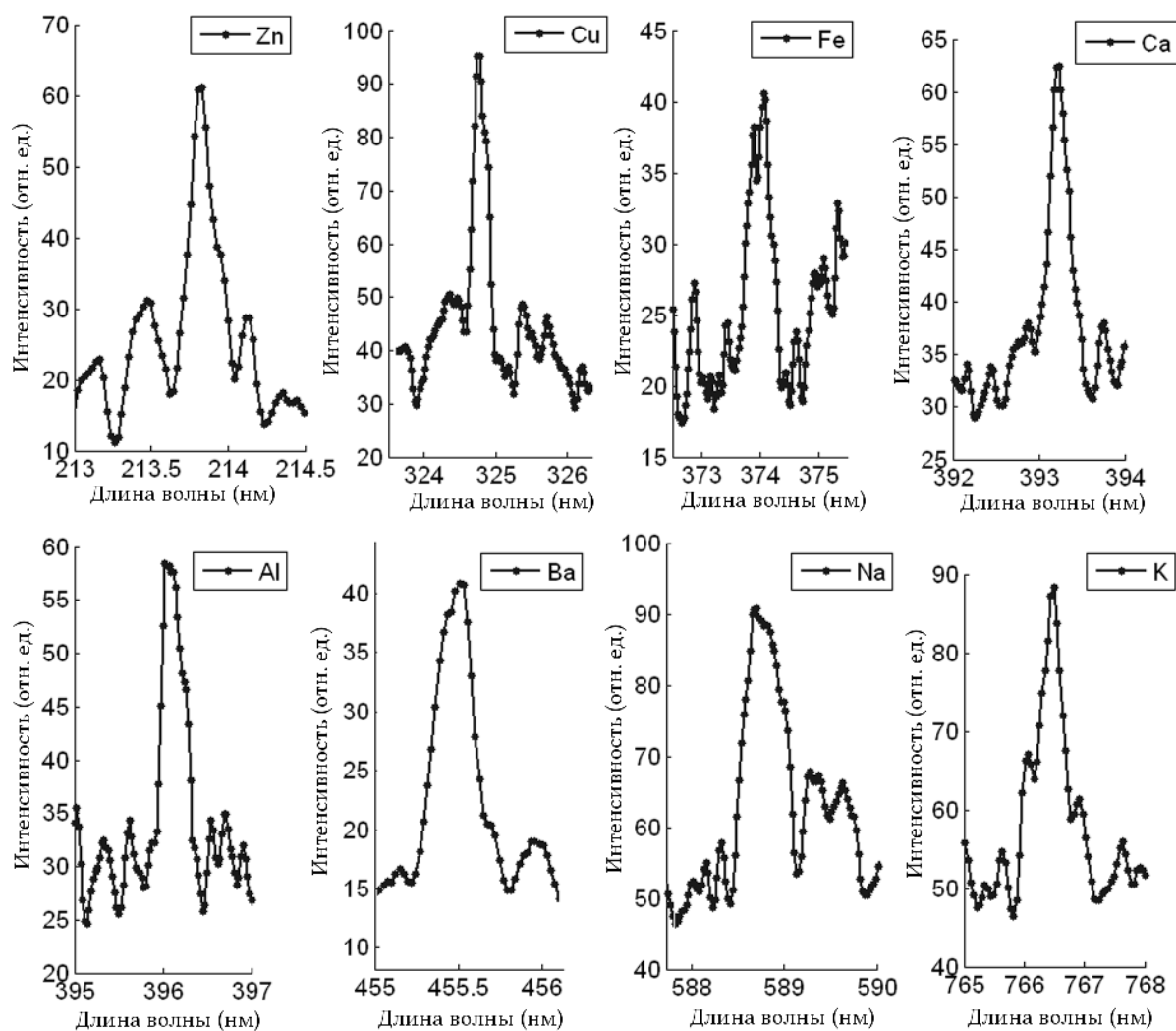


Рисунок 9.2. Участки ЛИС спектров с аналитическими линиями Zn, Cu, Fe, Ca, Al, Ba, Na и K с концентрациями 8, 1, 12, 0.05, 0.12, 0.1, 0.004, и 0.006 мг/л соответственно.

Сравнение полученных пределов обнаружения в данной работе с результатами других исследований представлено в таблице 9.1. Исходя из сравнения данных таблицы 9.1 видно, что в данной работе были получены более низкие пределы обнаружения для Al, Cu, Fe, K и Zn. Предел обнаружения Mg такой же или немного больше, чем в статьях [35, 40]; однако, в исследовании [35] была использована технология специальной постобработки данных, а в исследовании [40] плазма формировалась в струе жидкости. Для Na, Ba и Ca лучшие пределы обнаружения уже были получены в работе [37], однако, в данном случае плазма формировалась в струе жидкости (растворы

HCl) излучением ArF лазера с длиной волны 193 нм.

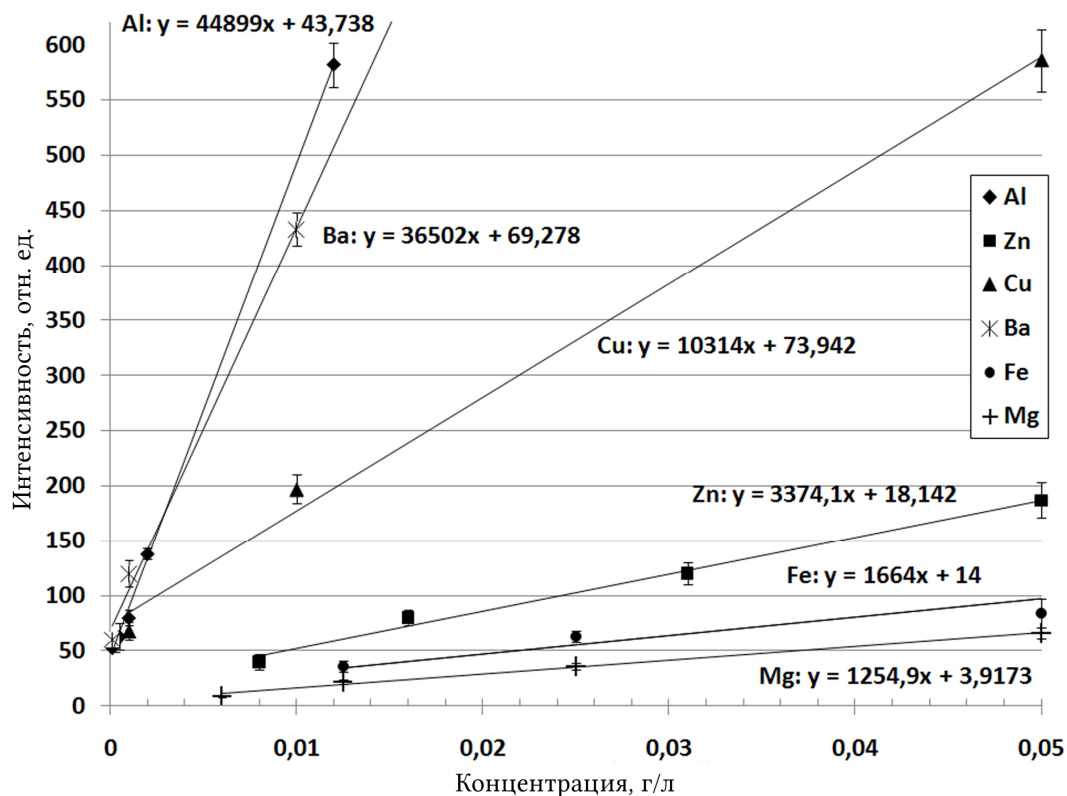


Рисунок 9.3 Калибровочные кривые, полученные для Al, Zn, Cu, Ba, Fe и Mg с концентрациями, меньшими 0.05 г/л.

Таким образом, полученные пределы обнаружения временно-разрешённой фемтосекундной ЛИС показали пригодность предложенной методики для проведения экспресс-мониторинга состава морской воды (таких элементов, как Ca, Na, Mg, K) в режиме реального времени с воспроизводимостью определений менее 10%. Средние концентрации в морской воде данных элементов значительно превышают полученные значения пределов обнаружения [41]. Что касается загрязнений для Ba, мы получили значение того же порядка, что и средняя концентрация Ba в морской воде. Это позволяет нам определять незначительное увеличение концентрации Ba по отношению к среднему значению, например, в местах залежей барита или разработки нефтяных месторождений. Полученные результаты для водных растворов Al, Cu, Zn и Fe показали недостаточную чувствительности метода для количественного анализа следовых концентраций металлов, имеющих

среднюю концентрацию в морской воде около 10^{-6} г/л [41]. Данным методом они могут быть определены в случае существенного увеличения концентрации в морской воде (до трех порядков). Для регистрации последних, необходимы дополнительные способы увеличения чувствительности, например использование двухимпульсного режима ЛИС и резонансного возбуждения соответствующих атомных переходов. Например, переходы Fe I с $\lambda = 794$ нм, Al I с $\lambda = 783.6$ нм и Cu I с $\lambda = 809.2$ нм находятся в диапазоне длин волн фемтосекундного титан-сапфирового лазера (775-825 нм).

Таблица 9.1. Результаты измерений.

Элемент	Длина волны, нм	t_d , нс	Частота повторения лазерных импульсов, кГц	Предел обнаружения LOD, мг/л, (данная работа)	Предел обнаружения LOD, мг/л, (литературные данные)
Al I	396.1	150	1	0.19	5.2[28], 10 [29], 10[30]
Ba II	455.4	72	0.1	0.08	6.8 [31], 4.9 [36], 0.007 [37]
Ca II	393.3	55	0.5	0.01	0.13 [31], 0.3 [29], 0.4 [28], 8 [30], 0.09 [36], 0.003 [37]
Cu I	324.7	92	0.1	0.78	7 [29], 50 [32], 5[38]
Fe I	373.7	160	1	3.4	30 [29]
K I	766.5	180	1	0.006	1.2 [33, 39], 4[38]
Mg I	285.2	120	1	1	0.2 [35], 1 [29], 1.9 [28], 3 [30], 0.1 [40]
Na I	588.9	210	1	0.0009	0.0075 [31], 0.014 [33], 0.23 [34], 0.5 [29] 0.9 [30], 2.2 [28], 7.5 [23], 0.0004 [37]
Zn I	213.8	57	1	2.5	120 (334.5 nm) [29]

Таким образом, определение чувствительности лазерного искрового спектрометра к основным элементам и элементам загрязнителям осуществлялось путем измерения предельно обнаружимых концентраций химических элементов в воде с использованием фемтосекундной ЛИС с временным разрешением регистрируемого сигнала. Экспериментально определённые оптимальные задержки регистрации спектров лазерной плазмы t_d находятся в диапазоне от 55 до 210 нс в зависимости от определяемого элемента. Быстрое затухание плазмы и её постоянная высокая стабильность

позволили нам использовать частоту повторения лазерных импульсов до 1 кГц, что привело к увеличению числа накопленных измерений без увеличения времени регистрации и значительно сократило время анализа. В предлагаемом методе полученные пределы обнаружения для Al, Cu, Fe, K и Zn, в воде в 6.4-200 раз ниже пределов обнаружения метода ЛИС с возбуждением плазмы лазерными импульсами наносекундной длительности.

Для увеличения контраста эмиссионных спектров лазерной искры и следовательно улучшения пределов обнаружения в ЛИС в работе проводились исследования зависимости интенсивности эмиссионных линий от задержки между двумя фемтосекундными лазерными импульсами (двухимпульсный ЛИС). В данной работе использовалась установка, схема которой представлена на рисунке 9.4.

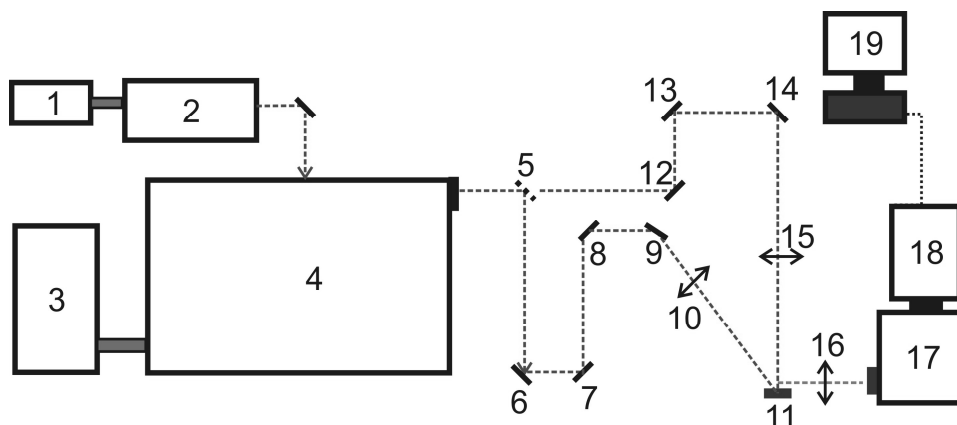


Рисунок 9.4- Схема установки для метода фемтосекундного двухимпульсного ЛИС.

Установка состоит из фемтосекундного лазерного комплекса (1-4) (Spectra-Physics SpitFire40F), генерирующего лазерное излучение на длине волны 800 нм с длительностью импульса порядка 40 фс, энергия в импульсе - 1 мДж, частота посылок импульсов - 4 Гц - 1 КГц. Выходное лазерное излучение, проходя через 50% делитель (5), делилось на два пучка равной энергии. Первый луч попадал на подвижную оптическую линию задержки, состоящую из зеркал (6-9) с коэффициентом отражения 99,9%, из которых два зеркала были

закреплены на платформе микропозиционера (6-7), а второй луч - на стационарную систему поворотных зеркал (12-14). Далее, сходящиеся под углом 45° лучи попадали на две линзы (10 и 15) с фокусом 100 мм и фокусировались на поверхности исследуемой жидкости в кювете (11). Объем используемой кюветы (11) – 5 мл. Излучение оптического пробоя собиралось кварцевой линзой (16) фокусом 100 мм и направлялось на 100 мкм щель спектрографа с дифракционной решеткой 1200 штрихов/мм (SpectraPro 2500i, США) (17). Регистрация спектра осуществлялась с помощью ICCD камеры с усилителем яркости PicoStar HR (LaVision, GmbH) –(18), минимальное время разрешения - 80 пс. Синхронизация работы лазера и регистрирующей камеры осуществлялась с помощью персонального компьютера с генератором задержек (19). В данной части работы была поставлена задача, по аналогии с двухимпульсным наносекундным ЛИС [12], увеличить предел обнаружения данного метода, при этом в качестве исследуемых элементов были взяты магний – одноимпульсный режим с возбуждении импульсами фемтосекундной длительности не привел к значительному улучшению его предела обнаружения и натрия – элемент с низким пределом обнаружения.

Были произведены две серии экспериментов: в первой серии были получены эмиссионные спектры при создании одноимпульсного фемтосекундного пробоя на поверхности растворов с характеристиками системы: 1мДж, 40 фс, 800 нм. Данные спектры измерялись с целью сравнения контраста эмиссионных линий при одно и двухимпульсном пробое на поверхности воды. Во второй серии эксперимента двухимпульсный оптический пробой на поверхности кюветы возбуждался двумя равными по энергии лазерными импульсами, получаемыми при прохождении луча через 50% делитель (5). Один из лучей проходил через линию оптической задержки и фокусировался на поверхность мишени под углом 45 градусов. Вторым лучом фокусировался на поверхность кюветы при нормальном падении. Центральная длина волны лазерных импульсов 800 нм, длительность импульсов 40 фс, энергия в каждом импульсе составила 0,5 мДж. Исследование зависимости

интенсивности линии Na I на длине волны с максимумом 588.9 нм от задержки между первым и вторым импульсом и сравнение с одноимпульсным режимом показало следующее: если задержка между двумя импульсами составляла более 500 пс, то в этом случае контраст линии натрия был значительно ниже, чем при одноимпульсном пробое. При уменьшении задержки между импульсами наблюдался резкий рост контраста линии натрия. На рисунке 9.5 представлено сравнение спектров одно и двухимпульсного пробоя при максимальном значении контраста линии натрия 588,9 нм, полученном в данном эксперименте.

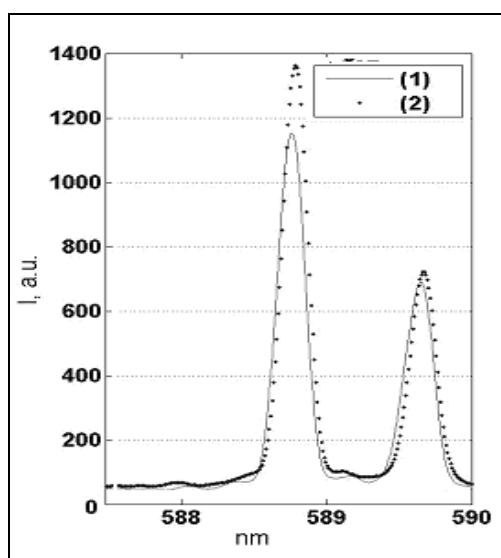


Рисунок 9.5. Эмиссионные линии натрия при одно (1) и двухимпульсном (2) пробое водного раствора NaCl.

Сплошной линией (1) на рисунке 9.5 показана интенсивность одноимпульсного пробоя, пунктирной линией (2) – двухимпульсного. По оси ординат отложены интенсивности в относительных единицах, по оси абсцисс – длины волн в нм. Масштаб по осям совпадает в обоих случаях. Таким образом, для эмиссионной линии Na I (588.9 нм) наблюдалось увеличение интенсивности линии на 15% относительно одноимпульсного режима, при аналогичных параметрах экспериментального комплекса и одинаковом уровне сплошного спектра. Относительная ошибка измерений не превышала 7%.

Такая же зависимость была получена для эмиссионной линии иона Mg II (279.5 нм) в водном растворе MgSO₄. В этом случае наблюдалось двукратное увеличение интенсивности линии Mg II (279.5 нм), см. рисунок 9.6.

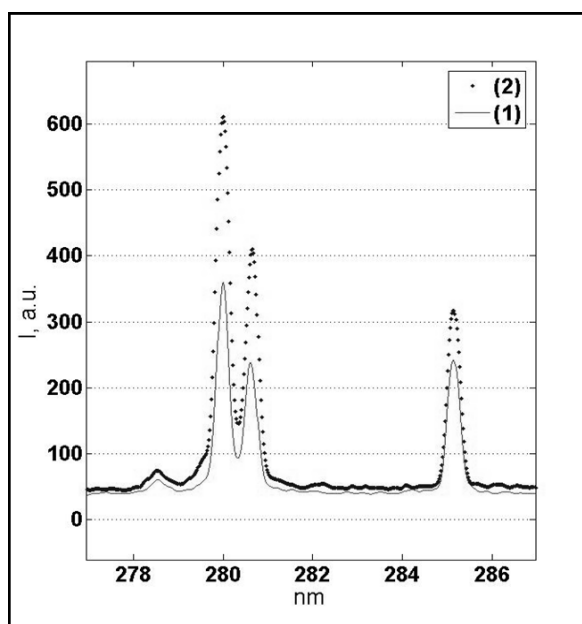


Рисунок 9.6 Эмиссионные линии Mg II (279.5 нм) при одно (1) и двухимпульсном (2) пробое на поверхности водного раствора MgSO₄.

Таким образом, экспериментально показано, что использование методики возбуждения плазмы оптического пробоя двухимпульсным фемтосекунным лазерным излучением в методе ЛИС для регистрации концентраций химических элементов более эффективно по сравнению с одноимпульсным возбуждением из-за увеличения соотношения сигнала к сплошному фону плазмы, что приводит к более высокой чувствительности данного метода.

В данной части раздела представлены результаты по анализу атмосферы. Различные формы атмосферных загрязнителей влияют как на человека, так и на окружающую среду. Это воздействие может иметь как локальный, так и глобальный характер. Загрязнители поступают в атмосферу от различных источников, причем, некоторые из них могут взаимодействовать друг с другом в воздухе, образуя новые соединения. В последние десятилетия в индустриальных странах наметился существенный прогресс в направлении контроля выбросов некоторых загрязнителей. Несмотря на это во многих

других развивающихся странах качество воздуха остается низким, а механизмы глобальной циркуляции атмосферы в состоянии быстро переносить некоторые виды загрязнений вокруг Земли.

Тренды атмосферного загрязнения сильно зависят от конкретных метеорологических условий, таких как температура, давление и влажность, а также от свойств глобальной циркуляции. Например, ветра переносят некоторые виды загрязнений на большие расстояния от их источников, через границы стран и даже через океан. Наиболее быстро перенос осуществляется в направлении Востока-Запада: ветра, дующие вдоль параллелей, способны обогнуть земной шар за несколько недель, в то время как требуется более месяца для того, чтобы загрязнения смогли проделать путь с Северного к Южному полюсу.

Локальные метеорологические условия также связаны и взаимодействуют с загрязнениями атмосферы. Дожди и снега вымывают загрязнители из атмосферы. Температурные инверсии, образующиеся когда воздух у поверхности земли холоднее, чем вышележащий, препятствуют развитию конвекции и удерживают загрязнители у поверхности Земли. Такие условия часто наблюдаются в ночное время и зимние периоды. Явления застоя характеризуются слабыми ветрами, таким образом, загрязнения могут накапливаться несколько дней. Измерение атмосферных загрязнений можно проводить непосредственно возле источников, измеряя интенсивность выбросов, либо удаленно, измеряя концентрацию загрязняющих элементов в окружающем воздухе. Для отслеживания пространственно-временных вариаций атмосферных примесей создаются научные измерительные сети из станций наблюдений. Последние могут быть как наземного базирования, так и космического, и представлять собой станции аэрологического зондирования или лаборатории на авианосителях. Для детального исследования микрофизических свойств атмосферных загрязнителей в лабораторных условиях, используются аэрозольные камеры, позволяющие измерять скорости

химических реакций в контролируемых условиях, либо наблюдать эмиссию от сгорания топлива и других источников.

Эти знания об эмиссии загрязняющих веществ, химических превращениях и переносе могут быть встроены в компьютерные модели симуляции качества воздуха. Однако атмосферные загрязнители испытывают множество химических реакций, а их время пребывания в атмосфере сильно варьируется, поэтому не всегда можно дать однозначный ответ на вопрос, как изменится качество воздуха при уменьшении эмиссии какого-либо из загрязнителей.

Общепризнано, атмосферные загрязнители классифицируют на первичные и вторичные. К первичным загрязнителям относят те, которые поступают напрямую из источников. Они могут выступать предвестниками вторичных атмосферных загрязнителей. Вторичные загрязнители образуются в результате взаимодействия первичных загрязнителей между собой, атмосферными соединениями и солнечным светом. Часто они бывают гораздо токсичнее.

Оксиды азота (NO и NO_2 , их часто называют NO_x) химически активные газы, образующиеся в результате высокотемпературных реакций между кислородом и в результате горения или электрических разрядов в атмосфере. Азот, находящийся в топливе тоже может быть выброшен в атмосферу в результате горения. В умеренных широтах северного полушария эмиссии NO_x обусловлены сгоранием ископаемого топлива. Ежегодно в атмосферу поступает около $5 \cdot 10^7$ т оксидов азота, из них 53% из антропогенных источников [42,43]. В атмосфере NO_x реагирует с летучими органическими соединениями и угарным газом (CO). В результате сложной цепочки превращений образуется приземный озоновый слой. В конечном итоге оксиды азота превращаются в атмосфере в нитраты и азотную кислоту.

Оксид углерода – бесцветный газ, без запаха, образуется в результате неполного сгорания углерода. Основной источник выбросов CO – выхлопы двигателей, также как и промышленные процессы, и лесные пожары. Его токсичность связана с взаимодействием с гемоглобином, как и кислород, CO связывается с атомами железа, но эта связь намного сильнее. Это приводит к

развитию заболеваний нервной и кровеносной систем и может привести к смерти пациента. Также этот газ участвует в образовании приземного озона и является одним из основных радиационно-активных компонентов атмосферы. Средняя концентрация CO в атмосфере составляет около 70 ppb, при этом она значительно увеличивается в районах автострад и в городах в часы пик. Концентрация в воздухе более 0,1 % приводит к смерти в течение одного часа [44].

Диоксид серы (SO₂) – газ, образующийся в результате окисления серы при высокой температуре, в результате сгорания ископаемого топлива, нефтедобычи или плавки металла. В больших концентрациях SO₂ токсичен, а также является основным компонентом, чье действие связано с образованием кислотных дождей. Растворяясь в каплях облаков, SO₂ окисляется до серной кислоты, которая или выпадает в виде кислотных осадков, или образует сульфатные аэрозольные частицы. Общая эмиссия диоксида серы в атмосферу составляет 8000 кт в год, т. е. значительно превосходит поступление в атмосферу большинства других токсичных химических веществ, и постоянно возрастает пропорционально росту потребления энергии [42].

Озон – газ, который, находясь в стратосфере, благотворно влияет на человеческое здоровье, в то же время он очень ядовит, если находится в тропосфере. В стратосфере озон поглощает жесткое ультрафиолетовое излучение солнца, предоставляя возможность живым организмам существовать. В то же время в тропосфере – это яд. Он вызывает раздражение респираторной системы, усиливает астму и бронхит и провоцирует болезни легких. Он вредит растениям и зерновым культурам, разрушает резиновые изделия и другие материалы. Он образуется в тропосфере в результате окисления летучих органических соединений и CO в присутствии NO_x.

Летучие органические соединения (ЛОС), включают гидрокарбонаты (СхНу), а также эмиссии других органических химических соединений от разных источников. Некоторые ЛОС, такие как бензен, являются канцерогенами. ЛОС представляют большой интерес в качестве предвестников

приземного озона и аэрозоля. Важность ЛОС как предвестника зависит от их химического состава и времени жизни в атмосфере, которые могут значительно меняться от компонента к компоненту. Крупные ЛОС окисляются в атмосфере с образованием нелетучих химических соединений, которые конденсируются в аэрозольные частицы. Короткоживущие ЛОС реагируют с NO_x с образованием высоких концентраций приземного озона в загрязненной среде. Метан – простейший и наиболее долгоживущий ЛОС является парниковым газом и источником фоновых концентраций тропосферного озона. Основные антропогенные источники метана включают производство и потребление природного газа, добыча угля, домашний скот и рисовые поля.

Ртуть - токсичный загрязнитель воздуха, чей вклад в экологическую систему Земли за последние 100 лет сильно возрос. Это связано с возросшей антропогенной эмиссией с последующим выпадением. Ртуть встречается везде и отличается от остальных металлов тем, что обладает высокой летучестью. Когда сжигают содержащие ртуть материалы, например, при сжигании угля или утилизации отходов, ртуть поступает в атмосферу в виде газа или элемента. Форма оксида представлена растворимым в воде соединением HgCl_2 , который сразу же осаждается в месте эмиссии. $\text{Hg}(0)$, напротив, не растворим в воде, и должен окислиться до Hg^{2+} , прежде чем выпасть на поверхность Земли. Его окисление в атмосфере происходит в течение года, что достаточно для того, чтобы распространиться по всему земному шару. Выпадение антропогенной ртути на землю или в океан существенно увеличивает ее содержание в биосфере. Это накопление видно при анализе донных отложений. Однажды выпав, оксид ртути снова может быть восстановлен до элемента и заново выброшен в атмосферу (эффект кузнечика), таким образом увеличить эмиссию ртути в атмосферу в десятки раз.

Помимо газов, атмосфера содержит взвешенные в воздухе твердые и жидкие частицы. Такие частицы называют атмосферными аэрозолями или просто взвешенными частицами. Типичные размеры аэрозольных частиц, как правило, находятся в диапазоне от 0.01 мкм до 10 мкм диаметра. Большинство

аэрозолей сосредоточено в нижней тропосфере, где их время пребывания не превышает нескольких дней. Они вымываются из атмосферы с осадками, достаточно крупные частицы оседают под действием силы тяжести. Крупные аэрозольные частицы диаметром от 1 до 10 мкм генерируются морской поверхностью, аридными областями суши или свалками. Частицы диаметром менее 1 мкм образуются в результате конденсации газов-предвестников. Субмикронные аэрозольные частицы обычно состоят из сульфатов, нитратов, органического и черного углерода. Сульфатные, нитратные и частицы органического углерода образуются в результате окисления SO₂, NO_x и ЛОС. Частички атомарного углерода попадают в атмосферу в результате сгорания, что также является одним из основных источников органического углерода. Поглощающие солнечный свет частички органического углерода называют черным углеродом или сажей. Они являются важным климатообразующим фактором и оказывают существенное влияние на здоровье человека. При взаимодействии с полями влажности аэрозольные частицы начинают расти, и выступать ядрами конденсации при образовании туманов и облачности.

Источники эмиссии некоторых важных загрязнителей атмосферы и их концентрации в промышленности и сельских регионах приведены в таблице 9.2. [42].

Таблица 9.2. Источники эмиссии некоторых важных загрязнителей атмосферы и их концентрации в промышленности и сельских регионах.

Токсичные примеси	Источники эмиссии	Концентрация в городах мг/м ³	Концентрация в сельских районах мг/м ³
Оксид углерода	Автомобильные выхлопы	5,0	0,1
Диоксид серы	Сжигание нефти	0,2	0,002
Оксид азота	Горение (окисление)	0,2	0,002
Диоксид азота	Горение (окисление)	0,1	0,001
Озон	Атмосферные фотохимические реакции	0,3	0,01

Метан	Природный газ. Процессы гниения.	3,0	1,4
Этилен	Автомобильные выхлопы	0,05	0,001
Ацетилен	Автомобильные выхлопы	0,07	0,001
Пероксиацетилнитрат (ПАН)	Атмосферное фотоокисление олефинов	0,03	0,001
Олефины (C3—C6)	Автомобильные выхлопы	0,02	0,001
Сумма углеводородов (кроме метана)	Автомобильные выхлопы	2,0	0,001
Аммиак	Гниение	0,010	0,005
Сероводород	Гниение	0,004	0,010
Формальдегид	Неполное сгорание	0,05	0,001

Разработанный фемтосекундный лидар ИАПУ ДВО РАН был исследован на возможность его использования для обнаружения различного рода загрязнителей. В частности были проведены экспериментальные работы по зондированию атмосферного аэрозоля. При этом были испытаны две конструкции лидара, отличающиеся способом регистрации сигнала обратного рассеяния. В первом случае регистрация велась на спектрограф типа РІМАХ. Регистрировался участок спектра шириной 100 нм, с центром приходящимся на различные длины волн. Во втором случае регистрировалась только определённая длина волны спектра суперконтинуума, которая вырезалась при помощи интерференционного фильтра. Были получены данные для длин волн 800 нм, 750 нм и 650 нм. При расчётах оптических параметров атмосферы использовался классический метод Клетта-Фернальда для двухкомпонентной атмосферы.

Метод Клетта-Фернальда: в безоблачной атмосфере светорассеяние зондирующего светового потока в основном определяется молекулами воздуха и аэрозольными частицами. Связь между мощностью лидарного сигнала на

зондируемой длине волны λ и оптическими характеристиками атмосферы в приближении однократного рассеяния описывается так называемым лидарным уравнением.

$$P(\lambda, z) = C \frac{\beta_m(\lambda, z) + \beta_a(\lambda, z)}{z^2} \exp \left[-2 \int_{z_0}^z [\alpha_m(\lambda, z') + \alpha_a(\lambda, z')] dz' \right], \quad (9.1)$$

где $P(\lambda, z)$ – мощность сигнала обратного рассеяния, обусловленного молекулярным и аэрозольным рассеянием; β_m и β_a – коэффициенты молекулярного и аэрозольного обратного рассеяния; α_m и α_a – коэффициенты молекулярного и аэрозольного ослабления для волны λ , соответственно; C – аппаратная константа в рабочей области лидара, в которую входят такие характеристики лидара, как апертура телескопа, мощность и длительность лазерного импульса и, в частности, геометрический фактор, определяющий степень вхождения зондирующего излучения в поле зрения телескопа лидара. В пределах рабочей зоны лидара геометрический фактор равен единице.

Значения характеристик молекулярного рассеяния для нормальных условий ($z=0$; $T_0=23^0$ C; $P_0=1000$ мБар) известны, а их вертикальные профили могут быть рассчитаны на основе изменения молекулярной плотности с высотой по модели стандартной атмосферы или данным аэрологического зондирования основных метеорологических параметров.

$$\begin{aligned} \beta_m(\lambda=532\text{нм}, z=0) &= 1.52 \cdot 10^{-6} \text{ (ср}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}\text{)}; \\ \alpha_m(\lambda) &= L_m * \beta_m(\lambda); \quad L_m = 8.739425 \\ \beta_m(\lambda, z) &= \beta_m(\lambda_0, z = 0) \frac{P(z) T(z=0)}{T(z) P(z=0)} \left(\frac{\lambda_0}{\lambda} \right)^4. \end{aligned} \quad (9.2)$$

При рассчитанных характеристиках молекулярного рассеяния и ослабления уравнение (9.1) все еще содержит два независимых параметра – коэффициент обратного рассеяния $\beta_a(\lambda, z)$ и коэффициент ослабления зондирующего излучения $\alpha_a(\lambda, z)$, и его решение может быть получено лишь при привлечении дополнительной априорной информации о функциональной связи между ними.

В предположение этой связи наиболее устойчивое решение лидарного уравнения (9.1) было найдено в виде формулы Фернальда и Клетта (формула

(9.3)), которая в настоящее время используется для восстановления оптических характеристик аэрозольного и молекулярного рассеяния атмосферы в Европейской лидарной сети EARLINET, а на территории России – CisLiNET.

$$\beta_a(z) = -\beta_m(z) + \frac{S(z) \exp(-2 \int_{z_0}^z (L_a - L_m) \beta_m(\zeta) d\zeta)}{\frac{S(z)}{\beta_a(z) + \beta_m(z)} - 2 \int_{z_0}^z L_a S(\zeta) \exp[-2 \int_{z_0}^{\zeta} (L_a - L_m) \beta_m(z') dz'] d\zeta} \quad (9.3)$$

где $L_a(\lambda, z) = \frac{\alpha_a(\lambda, z)}{\beta_a(\lambda, z)}$; $L_m(\lambda, z) = \frac{\alpha_m(\lambda, z)}{\beta_m(\lambda, z)}$; $S(\lambda, z) = P(\lambda, z) z^2$; z_0 – калибровочная точка, в которой заведомо известна величина $\beta_a(z_0)$.

Обычно калибровочную точку выбирают в области высот, где отсутствует аэрозоль $\beta_a(z_0)=0$. L_a и L_m – параметры, осуществляющие связь между коэффициентами обратного рассеяния и ослабления. Они получили название аэрозольного и молекулярного лидарного отношения, соответственно. Формула (9.3) справедлива даже в тех случаях, когда лидарные отношения L_a и L_m изменяются с высотой. $S(\lambda, z)$ – скорректированный на квадрат расстояния лидарный сигнал обратного рассеяния $P(\lambda, z)$. Можно заметить, что в процедуре восстановления коэффициента обратного рассеяния лидарный сигнал используется в его скорректированной на расстояние форме $S(z)=P(z)z^2$.

Таким образом с помощью метода Фернальда-Клетта удается восстановить основные характеристики светорассеивающих аэрозольных слоев, такие как аэрозольный коэффициент обратного рассеяния $\beta_a(z)$ по формуле (9.3), коэффициент ослабления $\alpha(z)$.

В результате были получены вертикальные профили скорректированного на квадрат расстояния сигнала обратного рассеяния, коэффициентов аэрозольного аэрозольного обратного рассеяния и экстинкции. При расчёте коэффициентов обратного рассеяния точка калибровки выбиралась на высоте 7-8 км. Согласно нашим данным, полученным ранее с использованием наносекундного аэрозольного лидара, эта высота характеризуется практически

полным отсутствием аэрозольных частиц, поэтому может выступать в качестве реперной высоты в алгоритме Клетта-Фернальда.

При анализе результатов зондирования намного удобнее пользоваться величиной, называемой отношением обратного рассеяния или аэрозоль-молекулярным отношением (9.4).

$$R(z) = \frac{\beta_a(z) + \beta_m(z)}{\beta_m(z)} \quad (9.4).$$

На рисунке 9.7 приведён восстановленный профиль отношения рассеяния для длины волны 800 нм, полученного при схеме регистрации на ФЭУ. Угол зондирования 45 градусов к горизонту, накопление 10000 профилей. Качество данных, полученных при схеме регистрации на спектрограф, оказалось ниже, поэтому они здесь не приводятся.

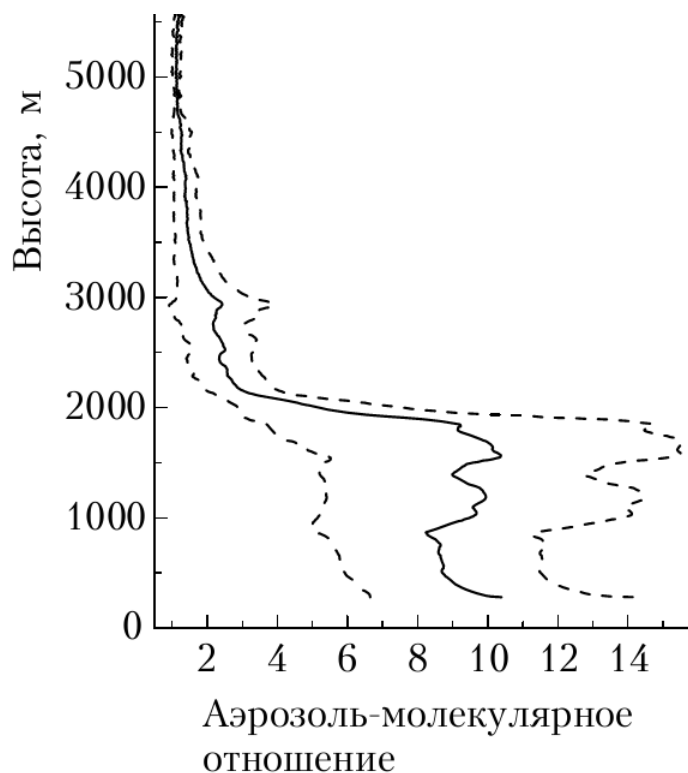


Рисунок 9.7. Аэрозоль-молекулярное отношение $\lambda=800$ нм.

Как видно из рисунка 9.7 вертикальный профиль отношения обратного рассеяния имеет чёткую форму и низкий уровень шума. Пунктирными линиями на графике указаны границы вариации отношения рассеяния, которая обусловлена сильной динамикой атмосферы внутри планетарного

пограничного слоя атмосферы (первые 2000 м). На рисунке 9.8 приведена спектрально-временная развертка сигнала обратного рассеяния с фемтолидара.

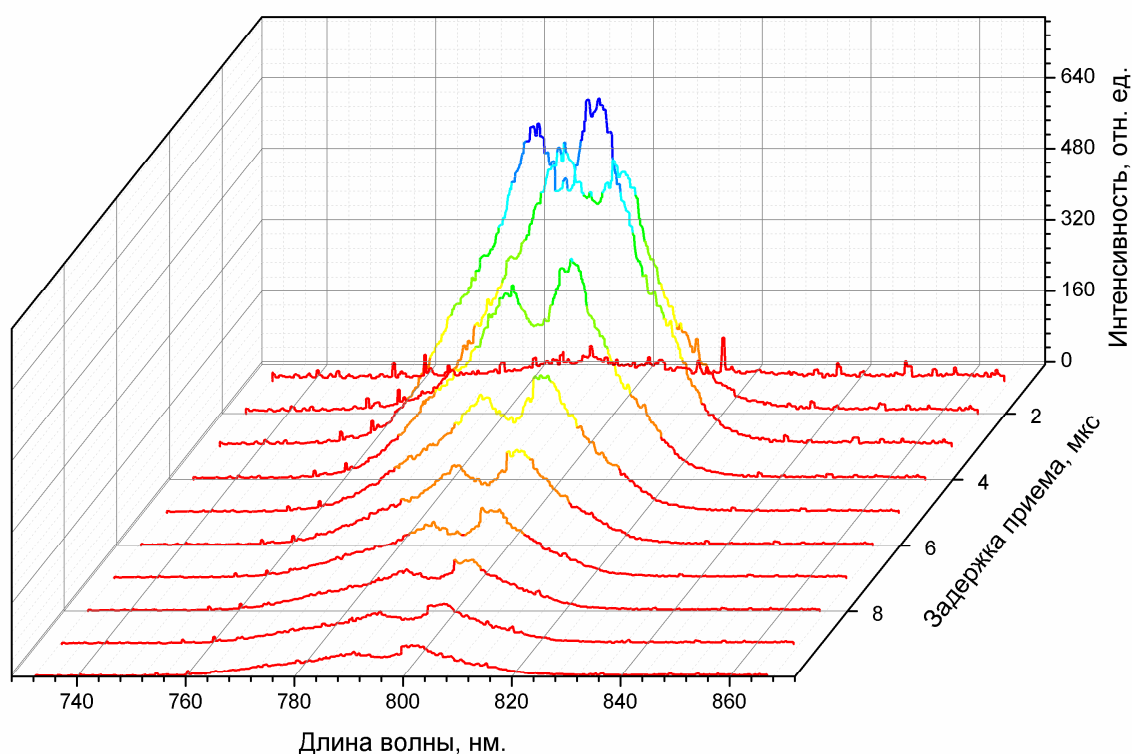


Рисунок 9.8. Спектрально-временная развертка сигнала обратного рассеяния фемтолидара.

Полученные данные измерений внесены в отдельную базу данных ЦКП ЛаМИ, доступную с локальных рабочих станций сети ИАПУ ДВО РАН.

Принимая во внимание вышеописанные результаты, можно сделать вывод, что фемтосекундный лидар позволяет регистрировать атмосферные загрязнители первого типа (основные загрязнители атмосферы) в широком интервале высот, от 75 м до 15 км. При этом качество получаемых данных не хуже чем у обычных аэрозольных лидаров. Особым преимуществом фемтолидара является возможность регистрации разрешённых по времени спектров сигнала обратного рассеяния в широком интервале длин волн, что даёт возможность использовать его для различных приложений атмосферной оптики и спектроскопии. Однако качество получаемых результатов напрямую

зависит от способа регистрации излучения (ФЭУ, пзс-матрица), поэтому при разработке таких лидаров особое внимание нужно уделять системе регистрации эхо-сигнала, исходя, в первую очередь, из решаемых задач.

Х. Проведение исследований наноструктурированных материалов природного и искусственного происхождения и природных индикаторов экологического состояния акваторий методами лазерной спектроскопии и флуорометрии.

В данной части НИР были проведены исследования волноводных свойств аксиального и планарных наноструктурированных световодов природного происхождения на предмет перспективности использования со второй и третьей гармоникой фемтосекундного титан-сапфирового лазера.

В качестве объекта исследования были выбраны спикулы природной губки, широко распространенной в морях Южно-азиатского региона. Длина образца 12 мм. Торцы губки были плоско-полированы. Микроскопические исследования показывают, что спикулы сформированы вокруг центрального белкового волокна 1–2 мкм в диаметре, их наноструктура образована в основном частицами кремнезема диаметром от 50 до 120 нм, которые объединены в более крупные макрочастицы микронных размеров, образующие многослойную оболочку. Эти квазипериодически расположенные аксиальные слои гидратированного природного кремнезема имеют толщины порядка 400 нм–2 мкм и перемежаются органо-содержащими слоями толщиной ~ 20 нм (см. рисунок 10.1). На третьей и второй гармониках фемтосекундного титан-сапфирового лазера (266 и 400 нм) образец показал удовлетворительные характеристики. Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 10.2.

Как показали исследования – изменение выходного спектра и выход излучения по поверхности конуса (см. рисунки 10.3 - 10.7), зависимость угла этого конуса от угла падающего излучения к оси аксиального волновода - через образец, в основном, проходят оболочечные моды. В экспериментах наблюдалась сильная флуоресценция образца при облучении третьей гармоникой лазера, достигавшая одного процента по интенсивности в выходном спектре. На рисунке 10.5 приведен спектр флуоресценции,

полученный с применением обрезаящего фильтра СС2 образца спикулы и кварцевого световода. Флуоресценция стандартного кварцевого световода на два порядка ниже. После образца выходной спектр третьей гармоники уширился до 5.6 нм (в два раза относительно входного), см. рисунок 10.3. Выходной спектр второй гармоники распался на моды и тоже уширился, см. рисунок 10.6.

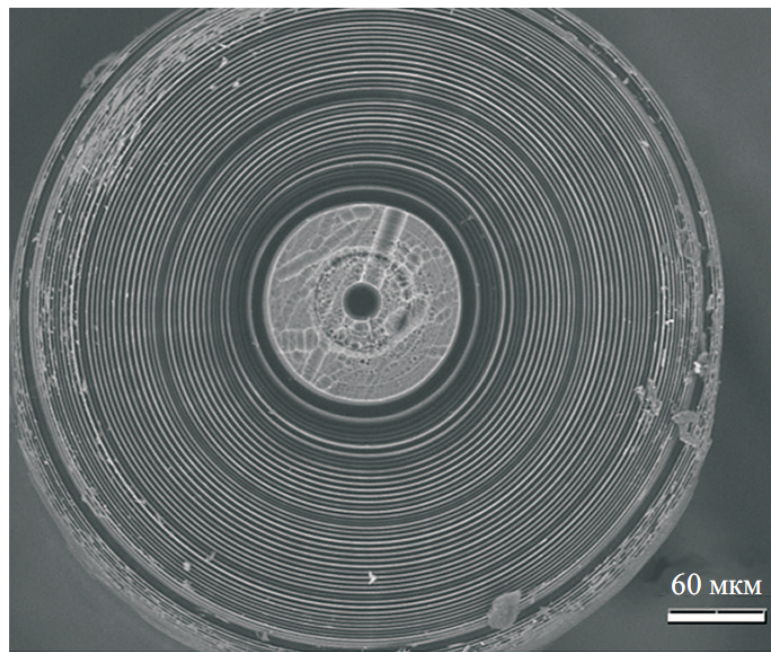


Рисунок 10.1. Фотография полированного торца спикулы губки *Sericolarhus hawaiiicus*, полученная на сканирующем электронном микроскопе.

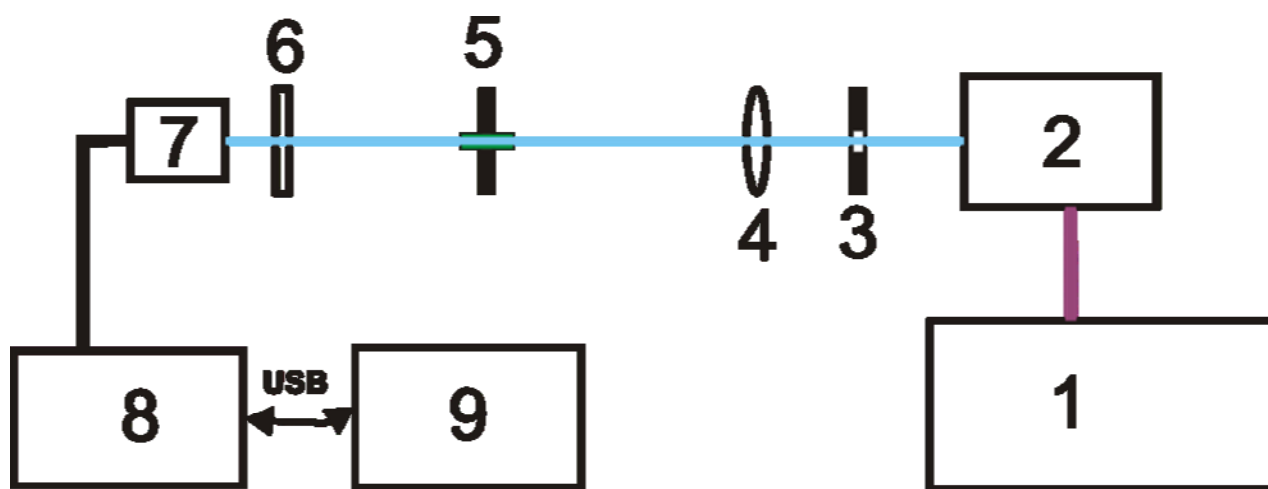


Рисунок 10.2. Схема установки :1- фемтосекундный Ti-Sa лазер; 2 – генератор гармоник 400 и 266 нм; 3 – диафрагма; 4 – линза; 5 – зажим с образцом; 6 – фильтр; 7 – коллиматор со световодом; 8 – спектрометр OceanOptic Maya Pro 2000; 9 – компьютер.

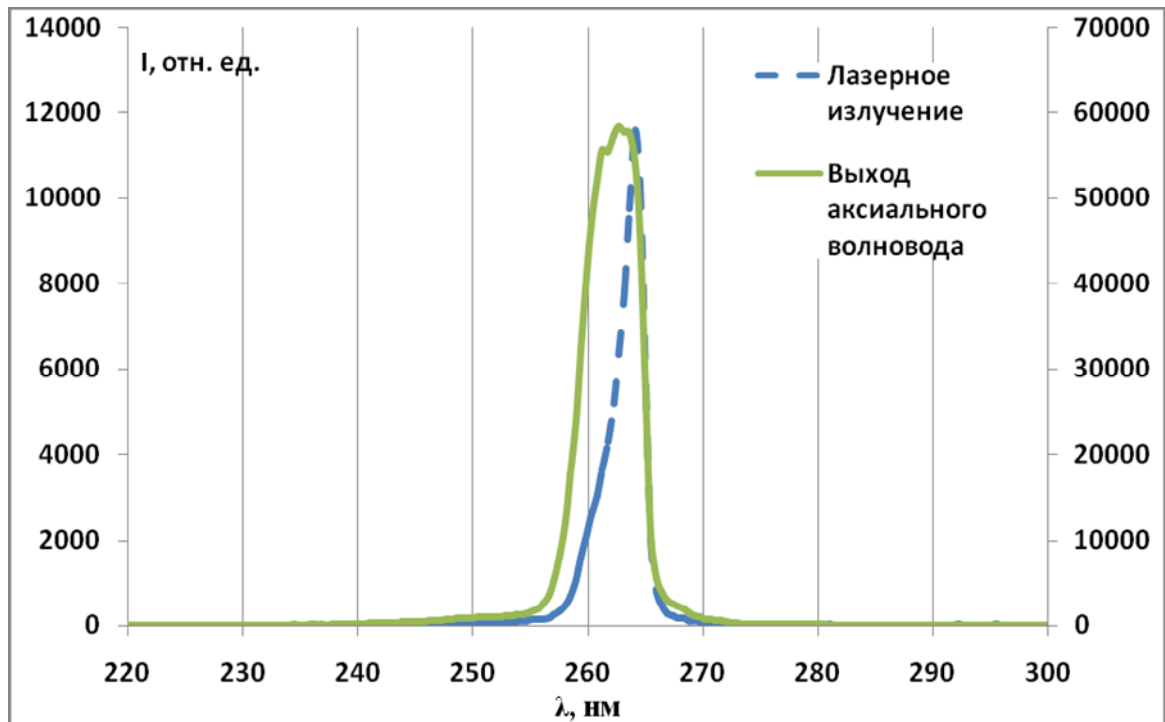


Рисунок 10.3. – Спектры излучения, пунктир – входное лазерное излучение в аксиальный волновод; сплошная линия – исходящее из него излучение.

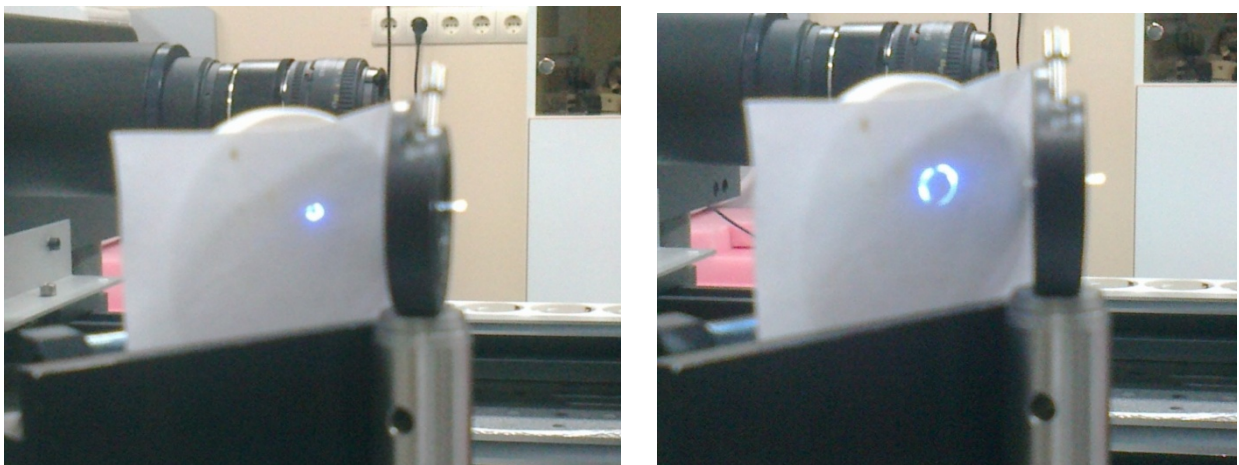


Рисунок 10.4. Фотографии эксперимента при разных углах вхождения излучения 266 нм Левый рисунок – угол вхождения 0° ; правый - 10°

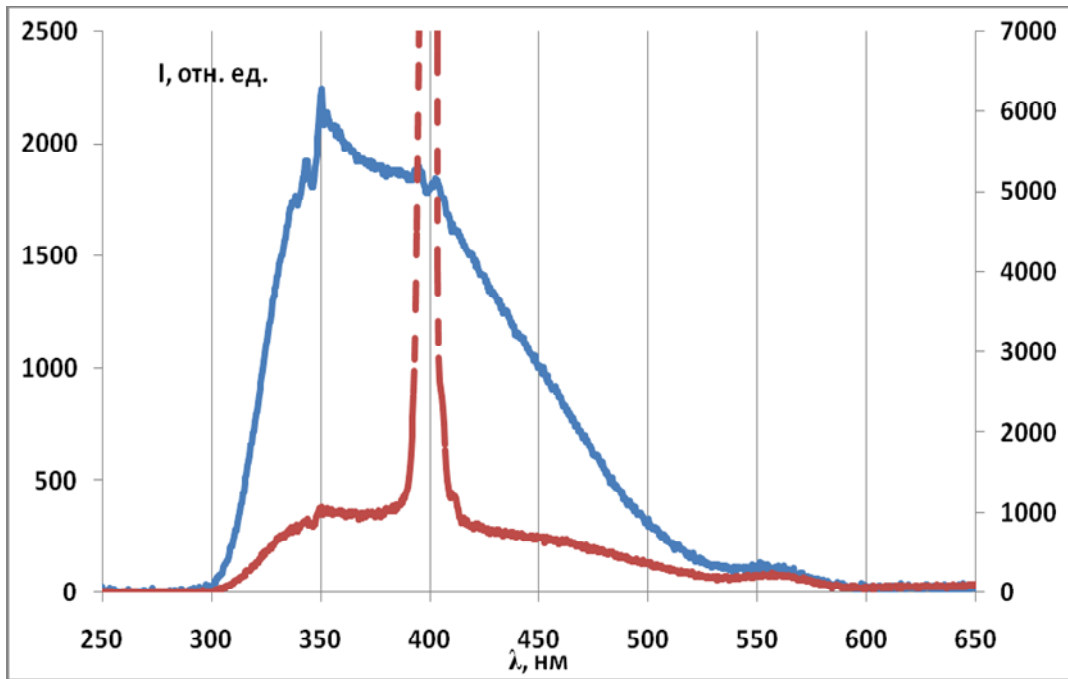


Рисунок 10.5. Флуоресценция аксиального волновода возбуждаемая третьей гармоникой 266 нм, пунктир – флуоресценция кварцевого световода, сплошная линия – спикулы.

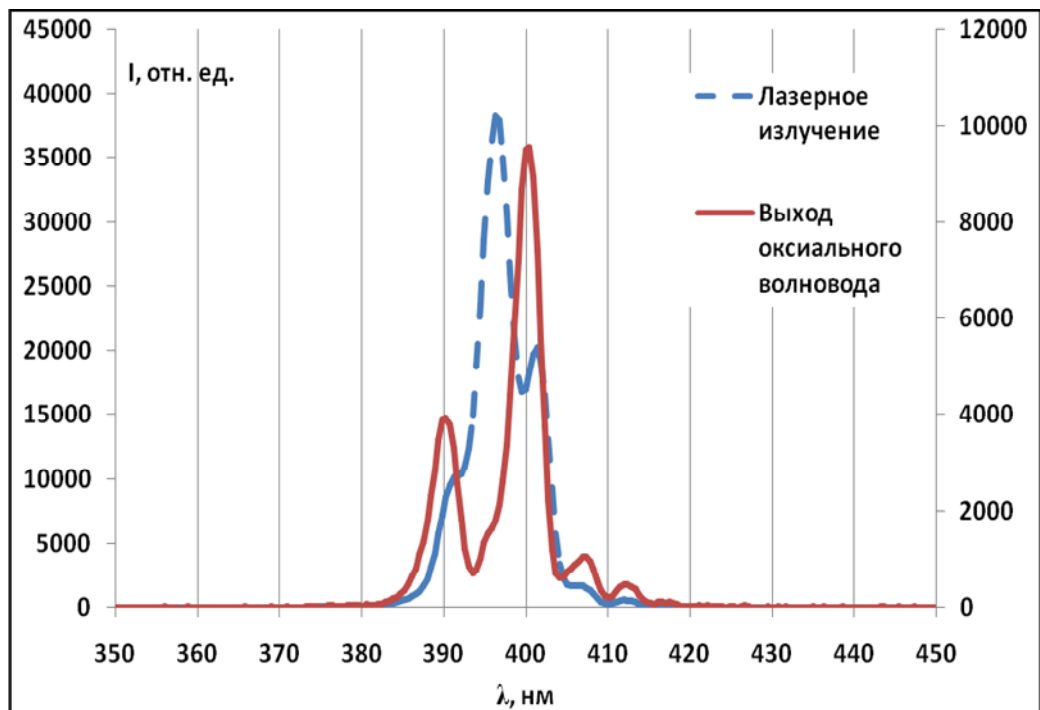


Рисунок 10.6. – Спектры излучения, пунктир – входное лазерное излучение в аксиальный волновод; сплошная линия – исходящее из него излучение.



Рисунок 10.7. Фотографии эксперимента при разных углах вхождения излучения 400 нм, слева – угол вхождения 0° ; справа - 10° .

Далее проводились исследования планарных световодов искусственного происхождения. Планарные волноводы представляют собой моно или многослойные плёнки на стеклянной подложке. Основу наносимых пленок составляет полисахарид хитозан (производная хитина), выделяемый при переработке панцирей океанических ракообразных. Он является весьма привлекательным для использования при создании искусственных наноструктурированных многослойных биосиликатных систем фотоники.

Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 10.8. Образец фиксировался в специальном зажиме, где к нему прижимались входная и выходная призмы. В виду того что призмы из тяжёлого крона и хитозан сильно поглощают в области 266 нм, были проведены исследования волноводных свойств планарных волноводов только при прохождении второй гармоники титан-сапфирового фемтосекундного лазера с длиной волны 400 нм.

Входное лазерное излучение имело полуширину 12.7 нм и двух-модовый профиль спектра, рисунок 10.9 – сплошная линия. Образцы из цитрата хитозана, толщина плёнки 1.5 мкм, получены при разных режимах выращивания. Как видно из спектров излучения световодов (см рисунок 10.9) и подложки (рисунок 10.10) одна из мод падающего излучения сильно проходит

в подложку. Видно, что образцы имеют разные коэффициенты преломления плёнки цитрата хитозана. Это вызвано в основном разной степенью полимеризации последнего.

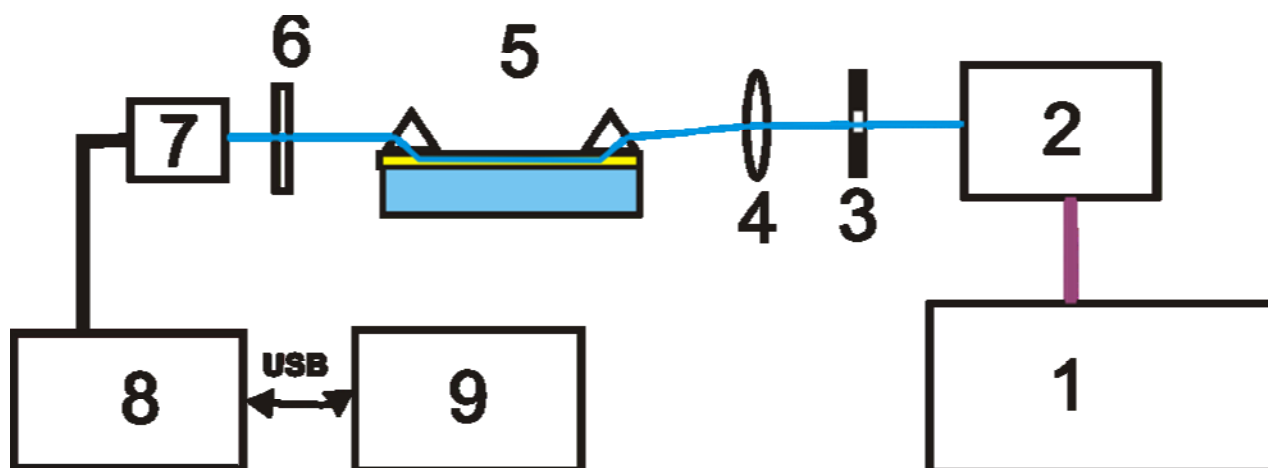


Рисунок 10.8. Схема экспериментальной установки: 1- фемтосекундный Ti-Sa лазер; 2 – генератор гармоник 400 и 266 нм; 3 – диафрагма; 4 – линза; 5 – зажим с образцом; 6 – фильтр; 7 – коллиматор со световодом; 8 – спектрометр OceanOptic Maya Pro 2000; 9 – компьютер.

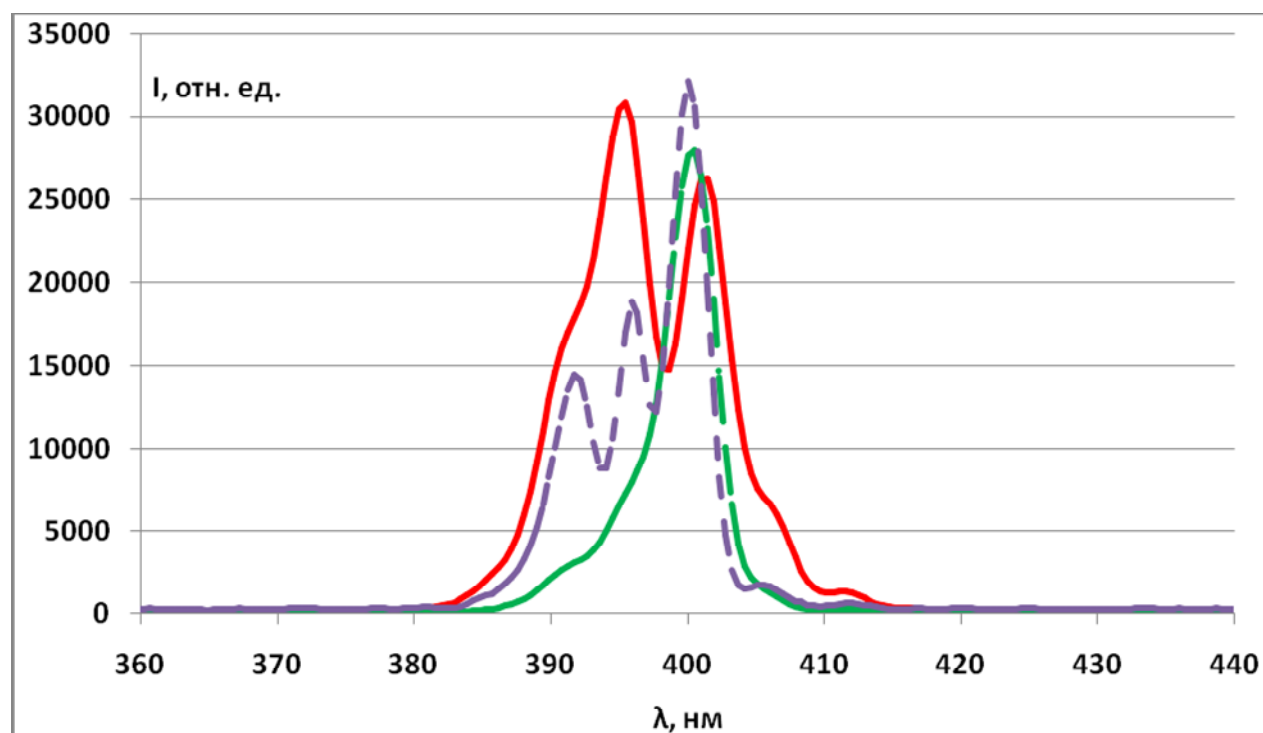


Рисунок 10.9. Спектры излучения планарных световодов из цитрата хитозана. Сплошная линия – входное излучение лазера; пунктирная и штрих-пунктирная – излучение с выхода образцов

Образцы из ацетата хитозана, толщина плёнки 1.5 мкм, пропускают излучение второй гармоники с наименьшими искажениями из всех рассмотренных образцов, см. рисунок 10.11. Полуширина выходного спектра для них составила ~11 нм.

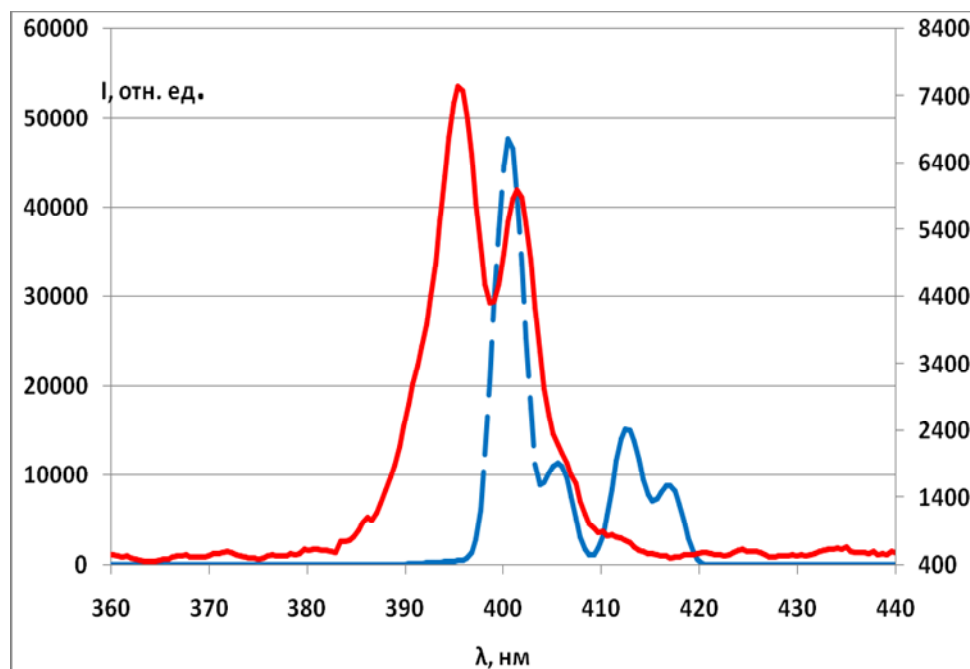


Рисунок 10.10. Спектры излучения планарной подложки, сплошная линия – входное излучение лазера; пунктирная – излучение с выхода подложки.

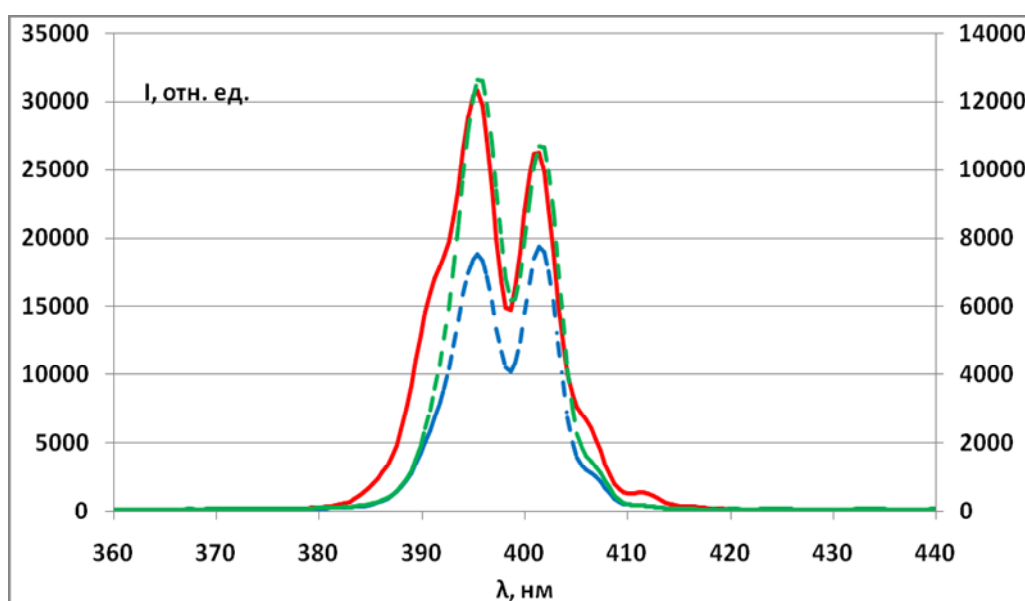


Рисунок 10.11 Спектры излучения планарных световодов из ацетата хитозана, сплошная линия – входное излучение лазера; пунктирная и штрих-пунктирная – излучение с выхода образцов.

Многослойные планарные световоды имеют бислойную структуру (хитозан/ λ -каррагинан) покрытий (от 4 до 8 бислоёв) с внедрёнными индикаторами - бромтимоловый синий или бромкрезоловый пурпурный (см. рисунок 10.12).

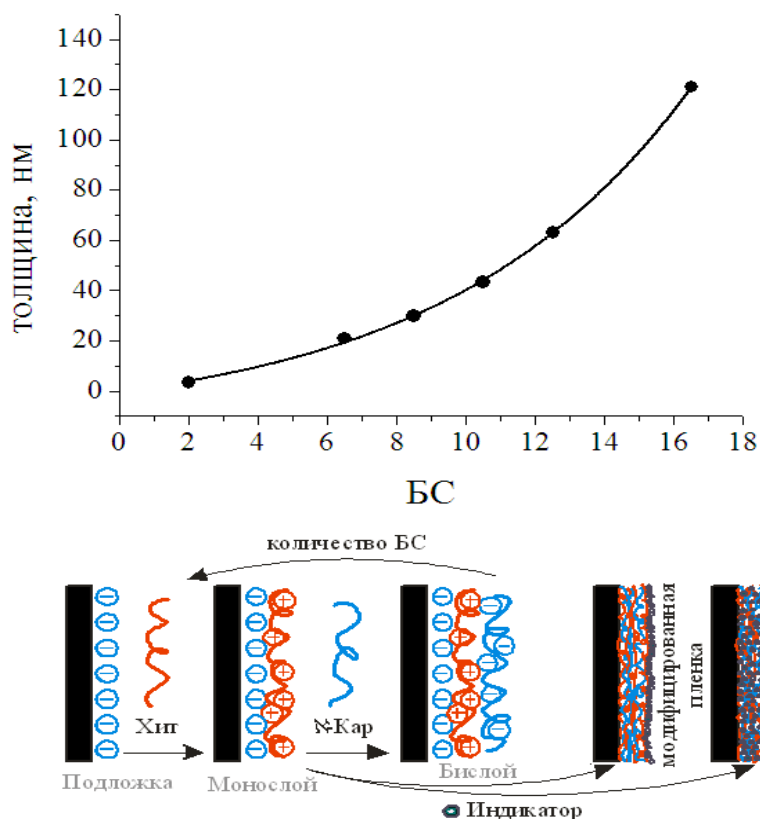


Рисунок 10.12 - Зависимость толщины мультислойных покрытий хитозан/ λ -каррагинан от количества нанесенных бислоев (БС). Схема построения мультислоев и внедрения рН-индикаторов (внизу).

Спектры излучения образцов с индикатором бромтимоловый синий, толщиной 4 и 8 бислоёв представлены на рисунке 10.13. Спектры имеют двух-, трёх-модовую структуру с сильным поглощением синей половины падающего излучения. Спектры излучения образцов с индикатором бромкрезоловый пурпурный, толщиной 4, 6 и 8 бислоёв представлены на рисунке 10.14. Образцы толщиной 4 и 6 бислоёв возможно выпускают излучение в подложку, а образец толщиной 8 бислоёв пропускает входное излучение с небольшим поглощением в высокочастотной области. Полуширина его выходного

спектра максимальна для данных образцов – 12 нм (полуширина спектра падающего излучения около 14 нм).

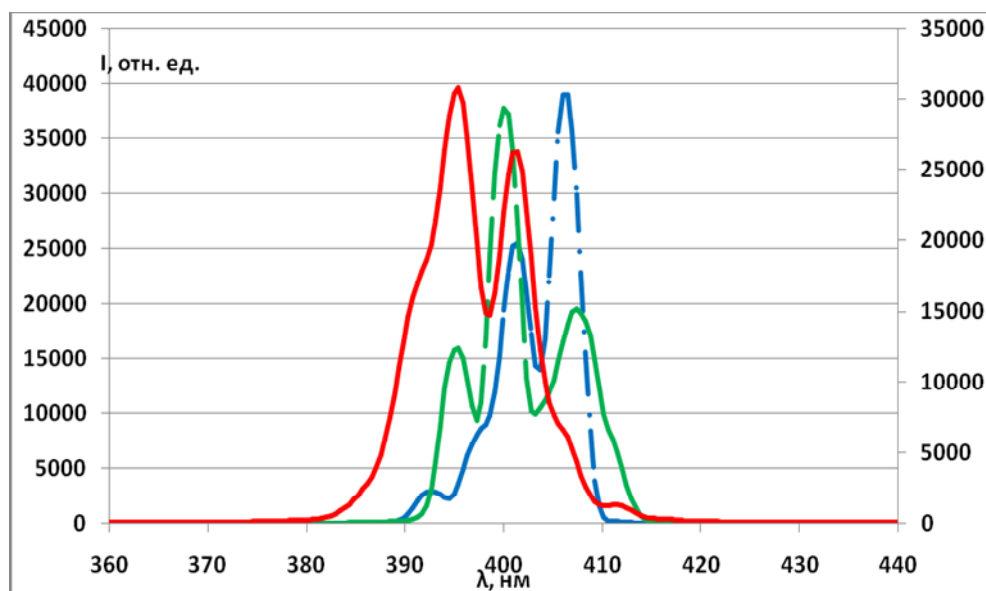


Рисунок 10.13. Спектры излучения планарных многослойных световодов с индикатором бромтимоловый синий, сплошная линия – входное излучение лазера; пунктирная – излучение с выхода образца толщиной 8 бислоёв; штрих-пунктирная – с образца толщиной 4 бислоя.

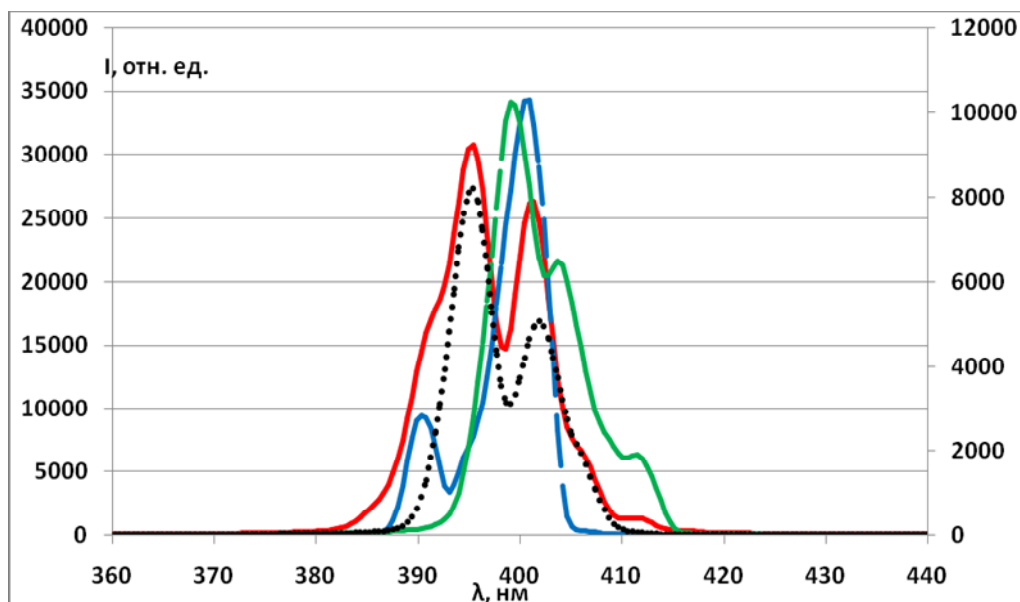


Рисунок 10.14. Спектры излучения планарных многослойных световодов с индикатором бромкрезоловый пурпурный, сплошная линия – входное излучение лазера; пунктирная – излучение с выхода образца образца толщиной 4 бислоя; штрих-пунктирная – с образца толщиной 6 бислоёв; точечная – с выхода образца толщиной 8 бислоёв.

В данной части раздела представлены результаты исследования объёмных световодов искусственного происхождения. Некоторое время назад были синтезированы новые прозрачные монолитные нанокompозитные материалы на основе кремнезема с включением различных полисахаридов природного происхождения. В золь-гель-процессе с использованием полностью водорастворимого прекурсора tetrakis (2-hydroxyethyl) orthosilicate (прекурсор Si-THEOS) с показателем преломления $n = 1,517$ синтезируются нанокompозитные гибридные материалы (органическая компонента, включенная в неорганический матрикс) при низких температурах, см. рисунок 10.15. Плотность образованной сети, толщина волокон, механические свойства материалов зависят от типа и концентрации полисахарида, от распределения зарядов в макромолекуле. Концентрация полисахаридов может сильно влиять на оптические свойства материала.

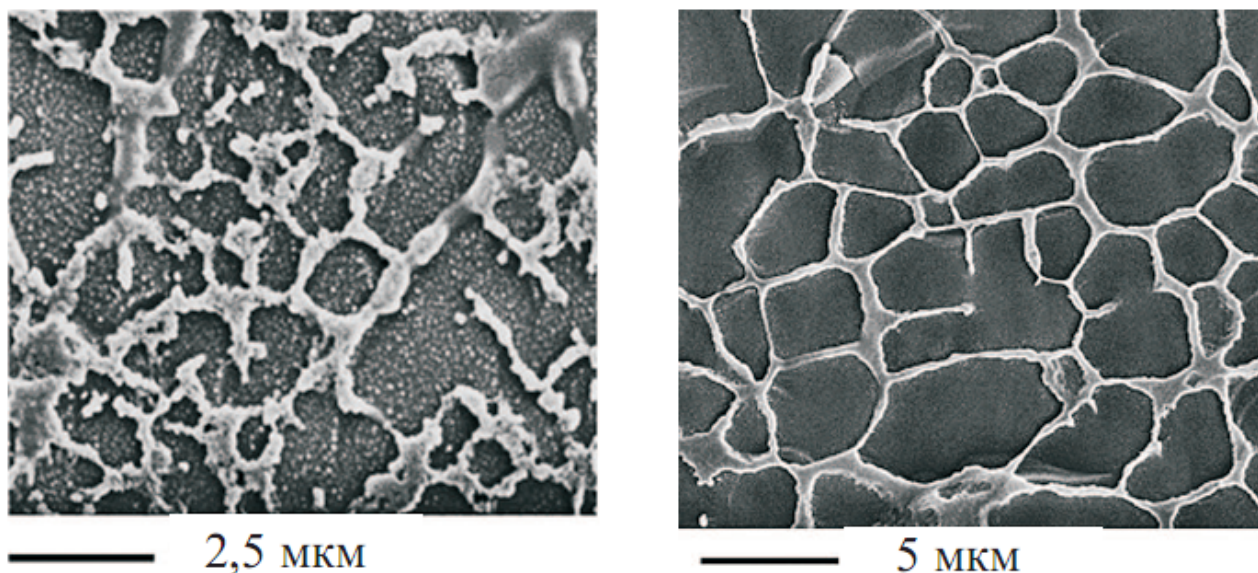


Рисунок 10.15. Фотографии синтезированного гибридного нанокompозита со сканирующего электронного микроскопа.

В работе были исследованы нелинейные оптические свойства объёмных образцов для излучения второй и третьей гармоники фемтосекундного титан сапфирового лазера. Все образцы имели прямоугольную форму и состояли из 50 % (по весу) прекурсора THEOS, в остаток входила вода и малые добавки

полисахаридов либо других компонент как органического, так и неорганического происхождения.

Все образцы показали хорошее пропускание и небольшие искажения спектра для второй гармоники (400 нм), см. рисунки 10.16 -10.17, наблюдалось небольшое рассеяние излучения (см. рисунок 10.18). Форма выходного пучка определялась качеством граней образцов.

Для третьей гармоники образцы показали высокое подавление излучения – на порядок и более при длине образца 10 мм. Спектры выходного излучения были уже входного, при этом подавлена высокочастотная область спектра, что обусловлено скорее всего неравномерностью коэффициента поглощения материала образцов в этой области спектра (см. рисунки 10.19, 10.20). Два образца легированных наночастицами золота показали минимальные искажения выходного спектра (рисунок 10.20а). Кроме того, наблюдалась самофокусировка излучения в образцах, сильная флуоресценция и рассеяние (рисунки 10.21, 10.22).

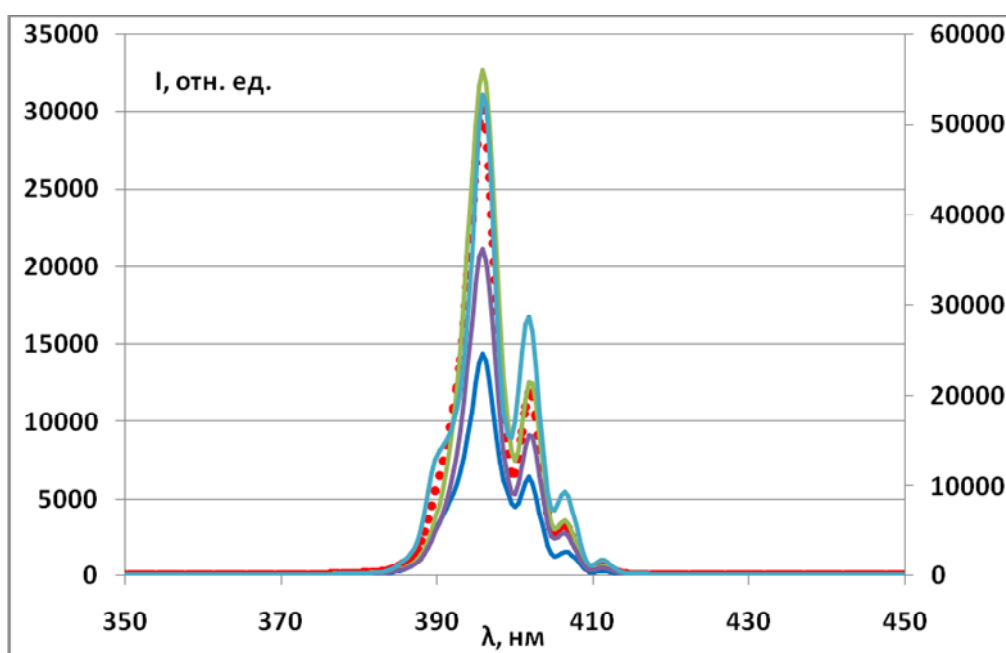


Рисунок 10.16. Спектры излучения объёмных световодов, точечная линия – входное излучение лазера; сплошная – с выхода образцов не легированных золотом.

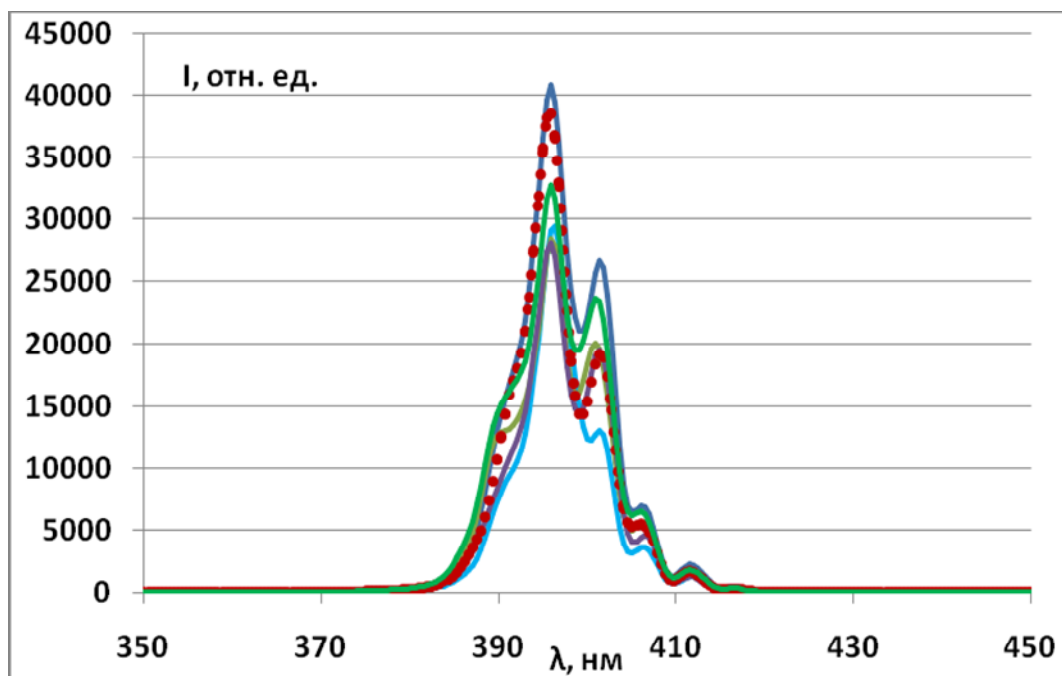


Рисунок 10.17. Спектры излучения объёмных световодов, точечная линия – входное излучение лазера; сплошная – с выхода образцов легированных золотом.

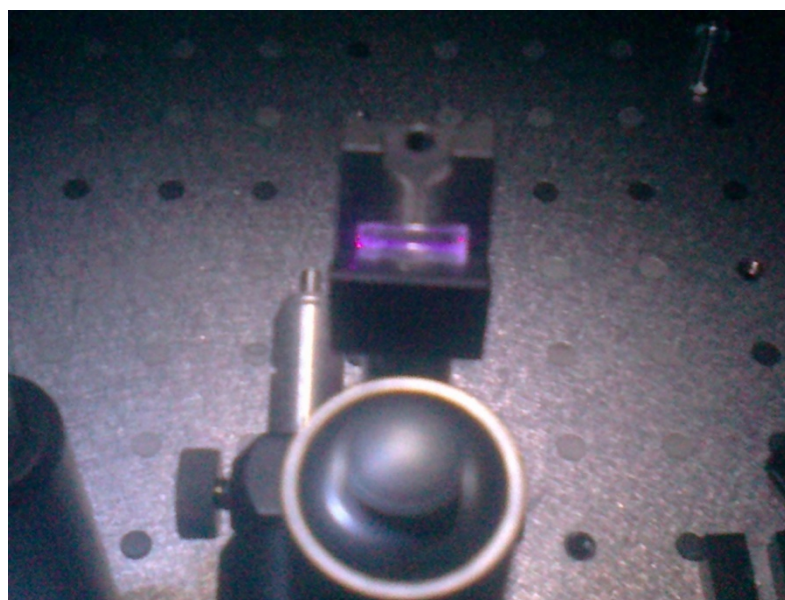
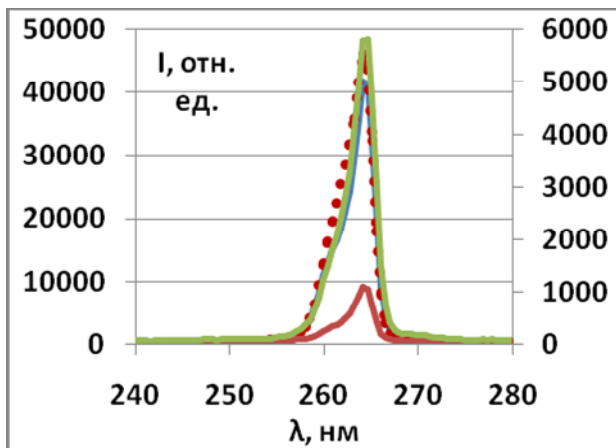
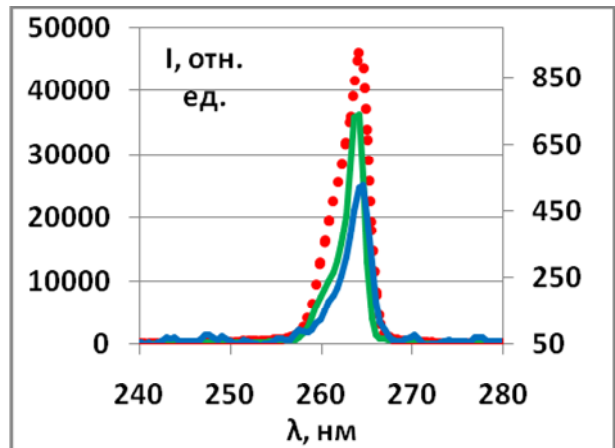


Рисунок 10.18. Фотография рассеяния излучения в образце при облучении второй гармоникой 400нм.

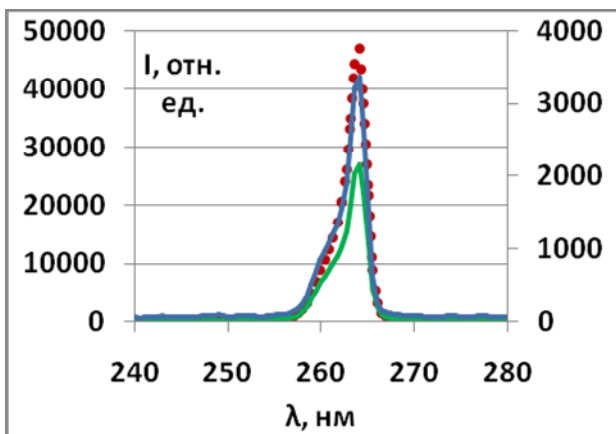


а

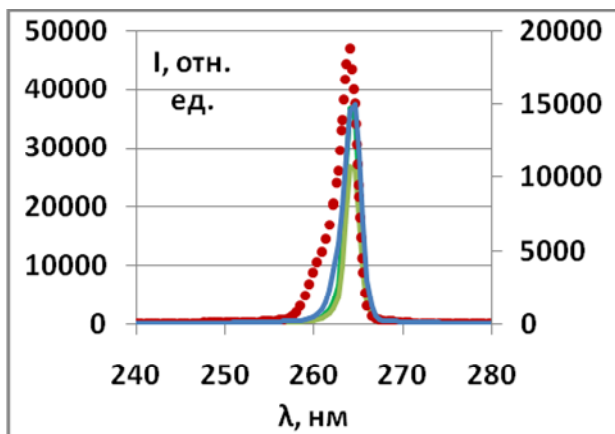


б

Рисунок 10.19 – Спектры излучения объёмных световодов, точечная линия – входное излучение лазера; сплошная – с выхода не легированных образцов.



а



б

Рисунок 10.20 – Спектры излучения объёмных световодов, точечная линия – входное излучение лазера; сплошная – с выхода образцов легированных золотом.

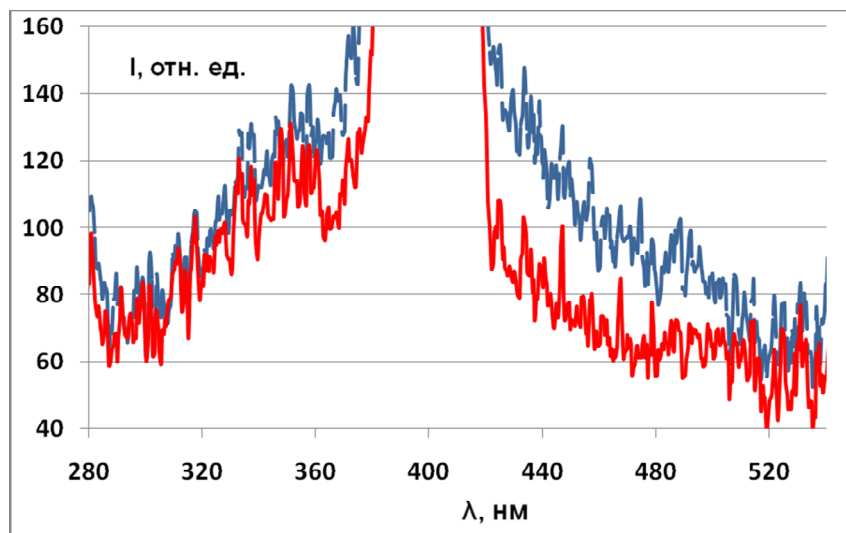


Рисунок 10.21. Спектры рассеяния и флуоресценции, пунктирная линия – излучение не легированного образца; сплошная – образца легированных золотом.

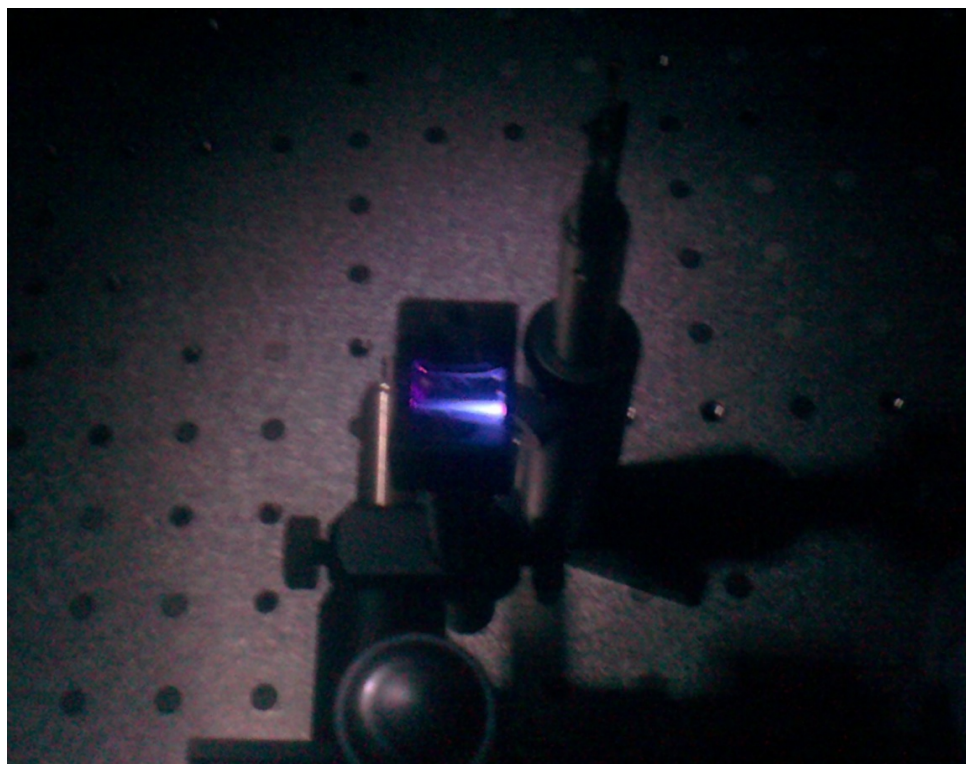


Рисунок 10.22. Самофокусировка излучения в образце, флуоресценция и рассеяние при облучении третьей гармоникой 266 нм.

В данной части работы представлены результаты исследования природных индикаторов экологического состояния акваторий. Использование естественных компонентов экосистемы в качестве индикаторов ее состояния является наиболее современной стратегией экологического мониторинга. Большие возможности для биоиндикации предоставляют фотосинтезирующие организмы, благодаря высокой чувствительности их физиологического состояния к изменениям в окружающей среде — присутствию загрязнителей, климатическим изменениям, изменению светового режима и т. д. Об изменении состояния клеток фитопланктона как биоиндикатора качества природных вод можно судить по результатам биологических тестов, например, по изменению скорости деления клеток. Однако эти тесты инерционны и малопродуктивны, не позволяют получать оперативную информацию в режиме реального времени и контролировать большие акватории. Поэтому все большее внимание привлекает возможность использования флуоресценции в качестве средства получения экспресс-информации об изменении состояния фитопланктона под действием факторов среды.

Видимый эмиссионный ближний и УФ спектр, измеренный при лазером возбуждении с длиной волны 532 и 355 нм, морского фитопланктона, основные представители диатомовые, показан на рисунке 10.23. В спектре, возбуждаемом 355 нм, мы наблюдаем сдвиг пика комбинационного рассеяния воды (КР) на 403 нм, который используется для обработки (нормировке) данных измерений, видимое излучение, которое в основном обусловлено растворённым органическим веществом (РОВ). Фактически, флуоресцентный спектр фитопланктона показывает структуры, простирающиеся от синей до красной областей, которые встречаются в спектральных окнах, соответствующих дистанционному определению. Наиболее важна красная флуоресценция пигментов, включая фикоэритрин (580 нм) и хлорофилл-а (пик около 680 нм, для молекул, содержащихся в фотосистеме II, и около 730 нм для молекул, содержащихся в фотосистеме I). Использование ультрафиолетового источника возбуждения необходимо для обнаружения синей эмиссии пигментов, которое

частично покрывается широкой полосой РОВ. Фактически, в эти спектральные области вносят вклад поглощение и переизлучение хансофила, NaPDH, фукоксантина и незначительный свет, собираемый каротиноидами.

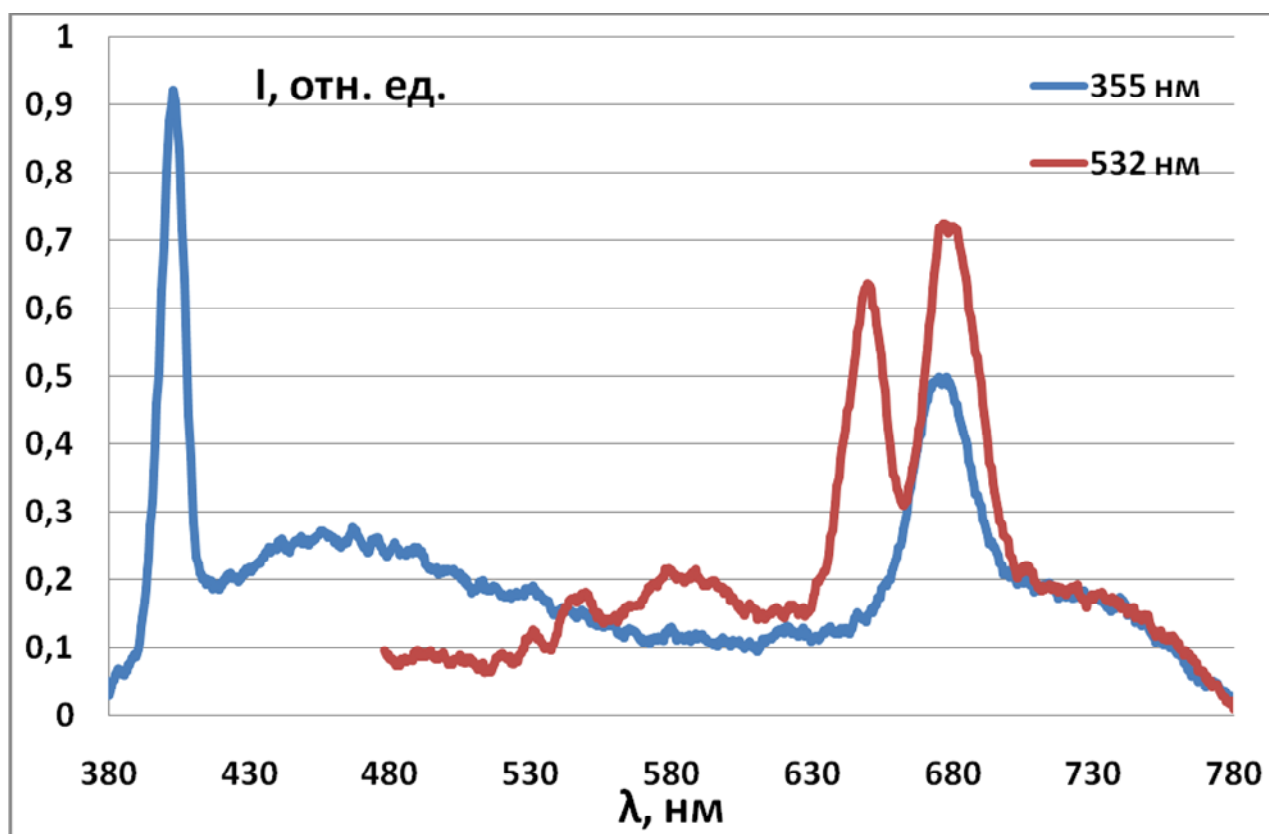


Рисунок 10.23. Лазерно-индуцированная флуоресценция морского фитопланктона

В спектре возбуждаемом 532 нм, мы также наблюдаем пик КР воды на 649 нм и флуоресценцию пигментов: фикоэритрин (580 нм) и хлорофилл-а (680 и 730 нм). Как видно из рисунка 10.23. отношения интенсивностей КР воды и флуоресценции пигментов фитопланктона, для одной и той же пробы, заметно различаются при разном возбуждении флуоресценции. Они определяются строением доминирующих видов фитопланктона и стадией их развития и устойчивы для каждой акватории (при условии отсутствия мощных терригенных выносов). Для акваторий с отличающимися фитопланктонными сообществами спектральные характеристики различны, например, см. рисунок 10.24.

Для изучения взаимосвязей спектральных характеристик и составом, стадией развития фитопланктона, загрязнениями и др. факторами требуется большое количество натуральных измерений. С этой целью был создан макет проточного лазерного флуориметра устойчивого к условиям высокой влажности и вибраций, способного работать в лаборатории на судне (см. рисунок 10.25). Флуориметр помещен в пыле- брызгозащитный корпус, в нём нет движущихся частей – спектрограф с фиксированной решеткой. Вода подаётся из-под днища судна, при этом вода в измерительной кювете между вспышками лазера успевает смениться. Флуориметр может работать на ходу и позволяет получить достаточный объем данных в режиме реального времени.

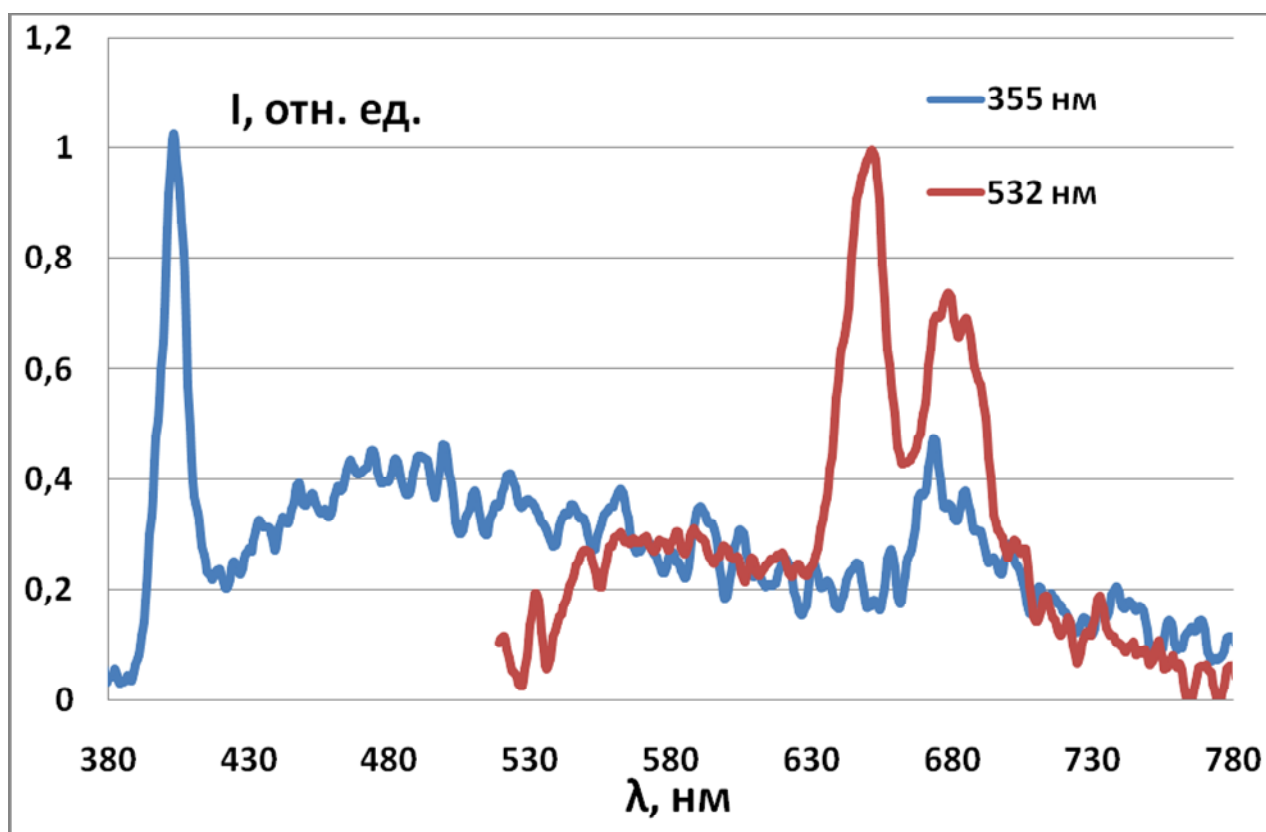


Рисунок 10.24 Лазерно-индуцированная флуоресценция морского фитопланктона.

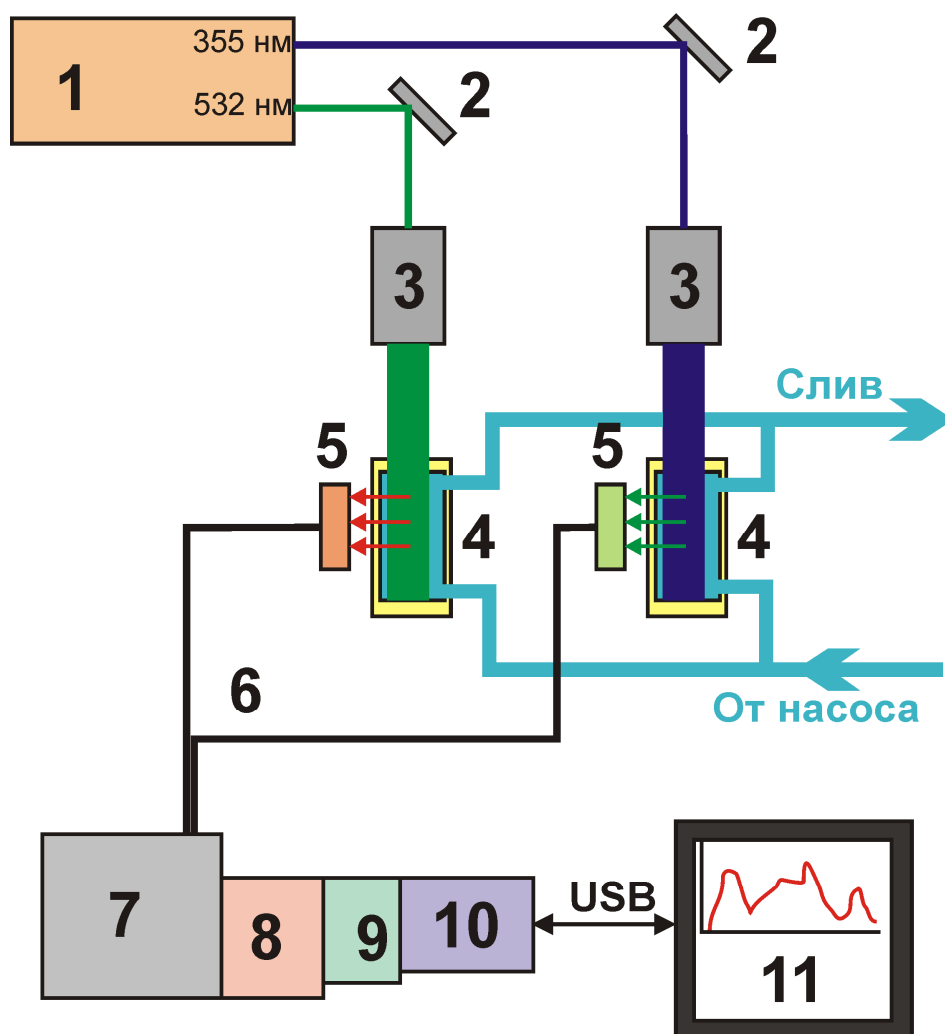


Рисунок 10. 25. Двухчастотный лазерный флуориметр: 1- лазер; 2 – зеркало; 3 – коллиматор; 4 – проточная кювета; 5 – светофильтр; 6 – световод; 7 – спектрограф; 8 – ЭОП; 9 – объектив; 10 – ПЗС-камера; 11 – компьютер.

XI. Проведение исследований в интересах внешних пользователей.

Исследования в интересах внешних пользователей, выполненные в ходе 1 этапа НИР.

Стенд	Описание работ	Затраченное время
1. Заказчик- Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН:		
Зонд океанологический с флуориметром	В прибрежных морских экспедициях получены и переданы заказчику вертикальные профили температуры, солености, фотоактивной радиации (данные измерений погружным зондом, 50 профилей); значения интенсивностей линий широкополосной флуоресценции растворенного органического вещества и хлорофилла-«а» для последующего определения заказчиком концентраций хлорофилла-«а» и содержания РОВ в исследуемых пробах морской воды (50 значений для РОВ и хлорофилла –«а»).	12 суток
ASD-радиометр	Получены и переданы заказчику данные спектрального состава восходящего излучения моря и рассеянного солнечного излучения- (250 спектров в диапазоне длин волн 325-1075 нм, данные будут использованы для расчета коэффициентов яркости моря и проведения подспутниковых измерений концентрации хлорофилла «а»). Проведено сопоставление концентрации хлорофилла-а по данным ASD-радиометра (250 спектров) и спутника MODIS-	12 суток экспедиционных работ + 58 часов обработки и данных.

	Аqua в рамках работ по атмосферной коррекции спутниковых алгоритмов и разработке региональных биооптических алгоритмов.	
Флуоресцентный спектрометр Varian	Получены и переданы заказчику трехмерные спектры флуоресценции морской воды (зависимости интенсивности линии флуоресценции от длин волн возбуждающего и регистрируемого излучения) с различными координатами мест забора проб для классификации флуоресцентных свойств морской воды при многоволновом возбуждении в стандартном режиме спектрометра Varian (проведен анализ 50 проб). Записаны и переданы заказчику 27 спектров флуоресценции стадий деградации клеток фитопланктона.	64 часа
2. Заказчик - Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Дальневосточный федеральный университет»		
Стенд лазерной искровой спектроскопии	Получены и переданы заказчику эмиссионные спектры (16 спектров в видимом диапазоне длин волн), образующиеся при различных режимах генерации лазерной плазмы при многоимпульсном возбуждении кристаллов излучением Nd:YAG лазера. Получены времена задержки регистрации лазерных импульсов с максимальным контрастом эмиссионных линий порядка 80-100 нс (отношение интенсивности линии к фону) при временно-разрешенном спектроскопическом анализе предоставленных водных образцов Na, Ca, Mg, K, Cu методом	64 часа

	лазерной искровой спектроскопии (ЛИС). Измерены ЛИС спектры для определения химического состава образцов морской из списка заказчика (20 проб), построены калибровочные кривые для определения Na, Ca, Mg в воде методом ЛИС.	
3. Заказчик - Уссурийская астрофизическая обсерватория (УАФО) ДВО РАН		
Солнечный фотометр SPM	Получены и предоставлены заказчику данные яркости прямой солнечной радиации (1378 значений), измеренные в режиме дневного мониторинга в стандартном режиме измерений фотометра SPM. Проведена калибровка фотометра и расчет оптической толщины атмосферы, рассчитано влагосодержание в атмосферном столбе для каждого измерения фотометра.	126 суток (дневное время)
Тропосферный аэрозольный лидар	Получено и передано заказчику 30 000 профилей вертикального распределения оптических характеристик атмосферного аэрозоля в летний период времени и характеристик планетарного пограничного слоя атмосферы.	86 часов
4. Заказчик - Морской государственный университет им. адмирала Г.И. Невельского.		
Флуоресцентный спектрометр Varian + ASD радиометр	Получены в экспедиционных условиях и переданы заказчику 180 спектров флуоресценции морской воды. Переданы заказчику данные маршрутного промера по спектрам флуоресценции концентрации хлорофилла «а» и растворенного органического	30 суток морской экспедиции.

	вещества в отобранных пробах морской воды (тридцать файлов спектральных данных спектрометра Varian).	
Стенд лазерной индуцированной флуоресценции	Получены и обработаны лазерно-индуцированные спектры флуоресценции двадцати проб морской воды, измеренные при возбуждении второй гармоникой Nd:YAG лазера.	32 часа
Центр спутникового мониторинга	Получены и рассчитаны по спутниковым данным 150 полей температуры и концентрации хлорофилла «а» на акватории залива Петра великого (1 снимок в день). Рассчитано 150 полей влагосодержания атмосферы над Японским морем по спутниковым данным (1 снимок в день).	В режиме мониторинга 150 суток.
5. Заказчик - Институт космофизических исследований и распространения радиоволн ДВО РАН (ИКИР)		
Лидарный комплекс	Измерены, рассчитаны и переданы заказчику 30 профилей вертикального распределения стратосферного аэрозоля по данным лидарного зондирования. Построены и переданы заказчику 30 вертикальных профилей аэрозоль-молекулярного отношения.	16 зондирований в безоблачной атмосфере (64 часа)
6. Заказчик - Институт биологии моря имени А.В. Жирмунского ДВО РАН		
Центр спутникового мониторинга	Измерены, рассчитаны и переданы заказчику карты полей температуры и хлорофилла «а» в поверхностном слое океана по данным спектральных каналов спутниковых	В режиме мониторинга 150 суток.

	радиометров MODIS (150 снимков). Разработан алгоритм идентификации вредоносного цветения водорослей по данным спутникового мониторинга.	
7. Заказчик - Институт Химии ДВО РАН		
Лазерной индуцированной флуоресценции	Получены на стенде, рассчитаны и переданы заказчику 10 оптических спектров в диапазоне длин волн 350-800 нм, зарегистрированных при деформации и разрушении кристаллов из списка заказчика (исследование характеристик триболоминиценции).	22 часа
8. Заказчик - Биолого-почвенный институт ДВО РАН		
Стенд лазерной искровой спектроскопии	Измерены, обработаны (исправлены на спектральную чувствительность прибора) и переданы заказчику для дальнейшего спектрохимического анализа 16 лазерно-искровых эмиссионных спектров биоминеральных и биомиметических структур из списка заказчика (16 проб) в диапазоне длин волн 200-800 нм.	80 часов

Исследования в интересах внешних пользователей, выполненные в ходе 2 этапа НИР.

Стенд	Описание работ	Затраченное время
9. Заказчик - Главное управление МЧС России по Приморскому краю		
Центр	Заказчику предоставлен оптоволоконный канал	

спутникового мониторинга	связи; проведена поставка по каналу «сырых» данных со спутников AQUA, TERRA, NOAA-15, -16, -18, -19 – в объеме 36 Гб данных.	84 часа
10. Заказчик - ФГУП Тихоокеанский научно-исследовательский рыбохозяйственный центр		
Центр спутникового мониторинга	Получены и переданы заказчику карты температурных полей океана, поверхностных течений и термических структур обозначенных заказчиком Районов в количестве 90 шт.	30 дней
11. Заказчик - Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Дальневосточный государственный технический рыбохозяйственный университет»		
Флуоресцентный спектрометр Varian	Заказчику предоставлен спектрометр для проведения экспедиционных работ.	10 суток
Зонд океанологически й с флуориметром	Проведены измерения и переданы заказчику 187 спектров флуоресценции клеток фитопланктона.	64 часа
12. Заказчик -Дальневосточный филиал ФГУП «ВНИ-ИФТРИ»		
Стенд лазерной искровой спектроскопии	Проведены работы по использованию лазерных установок стенда для генерации звуковых импульсов в твердых и конденсированных средах и их регистрации. Переданы заказчику данные 29 измерений.	83 часа
13. Заказчик -Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН		
Лидарный комплекс	Получены и переданы заказчику все данные лидарного зондирования за период с 14.06.2011 по 09.10.2011 для безоблачной атмосферы – 1000 профилей вертикального распределения	70 суток

	сигнала обратного рассеяния в стратосфере, 20 000 профилей сигнала обратного рассеяния в тропосфере.	
14. Заказчик -ООО Институт медицинской физики им. У.Х. Копвиллема		
Флуоресцентный спектрометр Varian	Получены и переданы заказчику спектры флуоресценции лазерно-индуцированных эффектов в органической материи в окрестности рабочего участка оптоволокна в количестве 68 спектров.	18 часов
15. Заказчик –Институт информатики, инноваций и бизнес систем Владивостокского государственного университета экономики и сервиса (ИИБС ВГУЭС)		
Сканирующий электронный микроскоп ТМ-100	Получено и предоставлено заказчику 32 увеличенных изображения 15 проб заказчика с различным пространственным разрешением.	24 часа
Универсальный цифровой видео-микроскоп высокого разрешения HIROX KH-7700	Получено и предоставлено заказчику 35 изображений 15 проб заказчика	12 часов
Сканирующий электронный микроскоп с EDS и WDX детекторами HITACHI S-3400N	Получено и предоставлено заказчику 38 изображений 15 проб заказчика с различным пространственным разрешением (при различных масштабах увеличения).	72 часа
16. Заказчик - Тихоокеанский институт географии ДВО РАН		

Центр спутникового мониторинга	Получены и переданы заказчику карты температурных полей океана – 30 шт, предоставлены обзорные снимки из базы данных Центра в количестве 50 шт.	40 часов
---------------------------------------	---	----------

Исследования в интересах внешних пользователей, выполненные в ходе 3 этапа НИР.

Стенд	Описание работ	Затраченное время
17. Институт космических исследований и распространения радиоволн ДВО РАН		
Лидарный комплекс	Проведен для Заказчика лидарный мониторинг динамики атмосферного аэрозоля и переданы заказчику 10 000 профилей зондирования атмосферы	40 суток
18. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Дальневосточный государственный университет путей сообщения»		
Видеомикроскоп HIROX KH-7700	Исследованы и переданы Заказчику геометрические и физические характеристики образцов микроструктурированных оптических волокон с разрешением 250 нм.	39 часов
Оптический генератор VIBRANT В LD 355-UV	Измерены и переданы Заказчику параметры пропускания и затухания оптической энергии в диапазоне длин волн 310-810 нм (40 измерений), показана возможность получения	47 часов

	суперконтинуума при прохождении сверхкоротких оптических импульсов фемтосекундной длительности в волокнах Заказчика (18 спектров).	
19. Заказчик - Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Дальневосточный государственный технический рыбохозяйственный университет»		
Флуоресцентный спектрометр Varian	Заказчику предоставлен спектрометр для измерения проб и проведения экспедиционных работ.	15 суток
Зонд океанологический с флуориметром	Проведены измерения и переданы заказчику 154 спектра флуоресценции проб водных растворов с фитопланктоном из списка Заказчика.	62 часа
20. Заказчик - Дальневосточный филиал ФГУП «ВНИИФТРИ»		
Стенд лазерной искровой спектроскопии	Проведены работы по использованию лазерных установок стенда лазерной искровой спектроскопии для генерации звуковых импульсов в твердых и конденсированных средах и их регистрации. Переданы заказчику данные 42 измерений.	94 часа
21. Заказчик -Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН		
Лидарный комплекс	Получены и переданы Заказчику все данные лидарного зондирования за период с 10.01.2012 по 27.04.2012 для безоблачной атмосферы – 920 профилей вертикального распределения сигнала обратного рассеяния в стратосфере, 20 400 профилей сигнала обратного рассеяния в тропосфере.	75 суток
22. Заказчик -ООО Институт медицинской физики им. У.Х. Копвиллема		

Флуоресцентный спектрометр Varian и стенд лазерной индуцированной флуоресценции	Получены и переданы заказчику спектры флуоресценции органической материи вблизи торца световода доставки излучения, 12 образцов, 84 спектра.	20 часов
23. Заказчик - Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения РАН		
Стенд лазерной индуцированной флуоресценции	Проведены эксперименты и переданы Заказчику результаты по исследованию триболоминесценции кристаллов при их механическом разрушении и деформации под воздействием ультразвуковых колебаний (72 спектра).	45 часов
Стенд лазерной искровой спектроскопии	Проведены работы и переданы Заказчику результаты исследования нелинейных оптических свойств синтезированных кристаллов и полимеров из списка Заказчика (48 спектров).	72 часа
24. Заказчик - Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Тихоокеанский океанологический институт им. В.И.Ильичева Дальневосточного отделения РАН		
Зонд океанологический с флуориметром	В прибрежных районах получены и переданы заказчику вертикальные профили температуры, солености, фотоактивной радиации (данные измерений погружным зондом, 30 профилей); значения интенсивностей линий широкополосной флуоресценции растворенного органического вещества и хлорофилла-«а» для последующего определения заказчиком	10 суток

	концентраций хлорофилла-«а» и содержания РОВ в исследуемых пробах морской воды (30 значений для РОВ и хлорофилла –«а»).	
ASD-радиометр	Получены и переданы заказчику данные спектрального состава восходящего излучения моря и рассеянного солнечного излучения- (280 спектров в диапазоне длин волн 325-1075 нм, проведено сопоставление концентрации хлорофилла-а по данным ASD-радиометра (280 спектров) и спутника MODIS-Aqua в рамках работ по атмосферной коррекции спутниковых алгоритмов и разработке региональных биооптических алгоритмов.	16 суток экспедиционных работ + 79 часов обработки данных.
Флуоресцентный спектрометр Varian	Получены и переданы заказчику трехмерные спектры флуоресценции морской воды (зависимости интенсивности линии флуоресценции от длин волн возбуждающего и регистрируемого излучения) с различных проб для классификации флуоресцентных свойств морской воды при многоволновом возбуждении в стандартном режиме спектрометра Varian (проведен анализ 40 проб).	52 часа
25. Заказчик - Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Дальневосточный федеральный университет».		
Стенд лазерной искровой спектроскопии	Получены и переданы заказчику эмиссионные спектры (28 спектров в УФ-видимом диапазоне длин волн), образующиеся при различных режимах генерации лазерной плазмы при возбуждении кристаллов излучением Nd:YAG	52 часа

	лазера.	
26. Заказчик - Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Биолого-почвенный институт ДВО РАН		
Сканирующий электронный микроскоп ТМ-100	Получено и предоставлено заказчику 52 увеличенных изображения 30 проб заказчика с различным пространственным разрешением.	46 часа
Универсальный цифровой видео-микроскоп высокого разрешения HIROX KH-7700	Получено и предоставлено заказчику 45 изображений 19 проб заказчика	19 часов
27. Заказчик - Тихоокеанский институт географии ДВО РАН		
Центр спутникового мониторинга	Получены и переданы заказчику данные мониторинга с метеорологических спутников по акваториям Дальневосточных морей (карты температурных полей океана – 37 шт, обзорные снимки из базы данных Центра в количестве 60 шт).	48 часов
28. Заказчик - Морской государственный университет им. адмирала Г.И. Невельского.		
Флуоресцентный спектрометр Varian + ASD радиометр	Получены в экспедиционных условиях и переданы заказчику 80 спектров флуоресценции морской воды. Переданы заказчику данные маршрутного промера по спектрам флуоресценции концентрации хлорофилла «а» и растворенного органического вещества в отобранных пробах морской воды (10 файлов	10 суток морской экспедиции.

	спектральных данных спектрометра Varian).	
Стенд лазерной индуцированной флуоресценции	Получены и обработаны лазерно-индуцированные спектры флуоресценции 15 проб морской воды, измеренные при возбуждении второй гармоникой Nd:YAG лазера.	16 часов
Центр спутникового мониторинга	Получены и рассчитаны по спутниковым данным 80 карт полей температуры океана и концентрации хлорофилла «а» на акватории залива Петра великого (1 снимок в день).	В режиме мониторинга 80 суток.
29. Заказчик - Уссурийская астрофизическая обсерватория (УАФО)		
Солнечный фотометр SPM	Получены и предоставлены заказчику данные яркости прямой солнечной радиации (860 значений), измеренные в режиме дневного мониторинга в стандартном режиме измерений фотометра SPM. Проведена калибровка фотометра и расчет оптической толщины атмосферы, рассчитано влагосодержание в атмосферном столбе для каждого измерения фотометра.	86 суток (дневное время)
Тропосферный аэрозольный лидар	Получено и передано заказчику 40 000 профилей вертикального распределения оптических характеристик атмосферного аэрозоля за период измерения с января по апрель включительно.	97 часов
30. Заказчик – Институт информатики, инноваций и бизнес систем Владивостокского государственного университета экономики и сервиса (ИИБС ВГУЭС)		
Сканирующий	Получено и предоставлено заказчику 54	27 часов

электронный микроскоп ТМ-100	увеличенных изображения 17 проб заказчика с различным пространственным разрешением.	
Универсальный цифровой видео-микроскоп высокого разрешения HIROX KH-7700	Получено и предоставлено заказчику 26 изображений 13 проб заказчика (при различных масштабах увеличения).	11 часов
Сканирующий электронный микроскоп с EDS и WDX детекторами HITACHI S-3400N	Получено и предоставлено заказчику 90 изображений 30 проб заказчика с различным пространственным разрешением.	92 часа

Исследования в интересах внешних пользователей, выполненные в ходе 4 этапа НИР.

Стенд	Описание работ	Затраченное время
31. ФГУ «Администрация морского порта Магадан»		
Центр спутникового мониторинга	Получены и переданы заказчику результаты обработки спутниковой информации по ледовой обстановке в Охотском море на подступах к порту Магадан в отчетный период (01.04.2012-31.05.2012) - (обзорные снимки из базы данных Центра в количестве 60 шт).	80 часов

32. Заказчик - Амурский филиал Всемирного фонда природы.		
Центр спутникового мониторинга	Получены и переданы заказчику данные мониторинга лесных массивов и очагов пожаров в пожароопасный период (02.2012 – 06.2012) – всего 150 снимков.	В режиме мониторинга 130 суток.
33. ФГУП Тихоокеанский научно-исследовательский рыбохозяйственный центр		
Центр спутникового мониторинга	Получены и предоставлены заказчику данные объектно - ориентированного спутникового мониторинга температуры поверхности моря, поверхностных течений и термических структур в Охотском и Японском морях, а так же Северо-Западной акватории Тихого океана (180 снимков)	93 часа

ХII. Методы научных исследований, разработанные и освоенные центром коллективного пользования научным оборудованием.

За период выполнения настоящей НИР были разработаны и освоены следующие методы научных исследований:

1. Метод лазерной искровой спектроскопии с возбуждением плазмы оптического пробоя лазерными импульсами фемтосекундной длительности и временным разрешением регистрируемого сигнала для экспресс анализа химического состава конденсированных сред
2. Метод увеличения контраста эмиссионных спектров лазерной искры - двухимпульсная лазерная искровая спектроскопия жидкости.
3. Метод фемтосекундного лидарного зондирования для мониторинга нижних слоев атмосферы, методика зондирования атмосферных газов и основных загрязнителей с использованием фемтосекундных лидаров.
4. Метод воспроизводимого структурирования материалов, создаваемых в процессе лазерной абляции.
5. Метод измерения фазово-спектральных характеристик фемтосекундных лазерных импульсов (FROG).

XIII. Краткая характеристика работ, выполненных за счет внебюджетных средств.

Согласно календарного плана, основные работы за счет внебюджетных средств были направлены на регламентные работы по обслуживанию и ремонту аппаратного парка и инфраструктурных элементов ЦКП и доработку механических и оптических узлов макетов аппаратуры, изготавливаемых в рамках НИР.

На данном этапе проведен большой объем работ, связанных с регламентными и ремонтными работами сетевой инфраструктуры Центра спутникового мониторинга ЦКП ЛаМИ. Проведены регламентные, информационно-технологические и ремонтные работы существующей инфраструктуры ЦКП ЛаМИ ИАПУ ДВО РАН. Часть внебюджетных средств была направлена на доработку оптической плиты и опто-механики для установки FROG. Расширенное описание выполненных работ представлено далее в разделах XIV и XV настоящего отчета.

XIV. Регламентные работы по обслуживанию и ремонту аппаратного парка и инфраструктурных элементов ЦКП.

В рамках четвертого этапа НИР были проведены работы по ремонту оборудования связи в удаленных точках центра спутникового мониторинга ЦКП ЛаМИ. Выполнены информационно-технологические работы, проведены установка дополнительного сетевого оборудования для подключения и объединения уникальных экспериментальных комплексов ЦКП.

Проведены экспериментальные работы по осуществлению управления уникальными экспериментальными комплексами ЦКП в режиме удаленного доступа.

Проведен ремонт коммутационного оборудования центра спутникового мониторинга ЦКП ЛаМИ на трех участках волоконно-оптической линии связи, при этом техническое обслуживание окончаний волоконно-оптической линии связи контролировалось с использованием микроскопа.

Проведены регламентные информационно-технологические работы центра спутникового мониторинга ЦКП ЛаМИ, выполнена установка и настройка базы данных спутниковых и лидарных измерений на платформе системы спутниковой обработки и передачи данных.

XV. Доработка механических и оптических узлов макетов аппаратуры, изготавливаемых в рамках НИР.

В рамках настоящего этапа НИР были выполнены работы по доработке комплекса для анализа фазово-спектральных характеристик ультракоротких лазерных импульсов, в частности узла, обеспечивающего измерение временного профиля импульса излучения методом FROG. Доработка данного комплекса заключалась в изготовлении отдельной плиты, устанавливаемой на общий оптический стол, на которой была собрана и запущена установка FROG, закупленная на втором этапе выполнения НИР. Кроме того, для согласования высоты полученной установки и положения луча лазера были доработаны опто-механические части комплекса и проведена полная юстировка оптической системы. Фотография полученного доработанного комплекса, размещенного на оптическом столе фемтосекундного лазера Spitfire Pro представлена на рисунке 15.1.

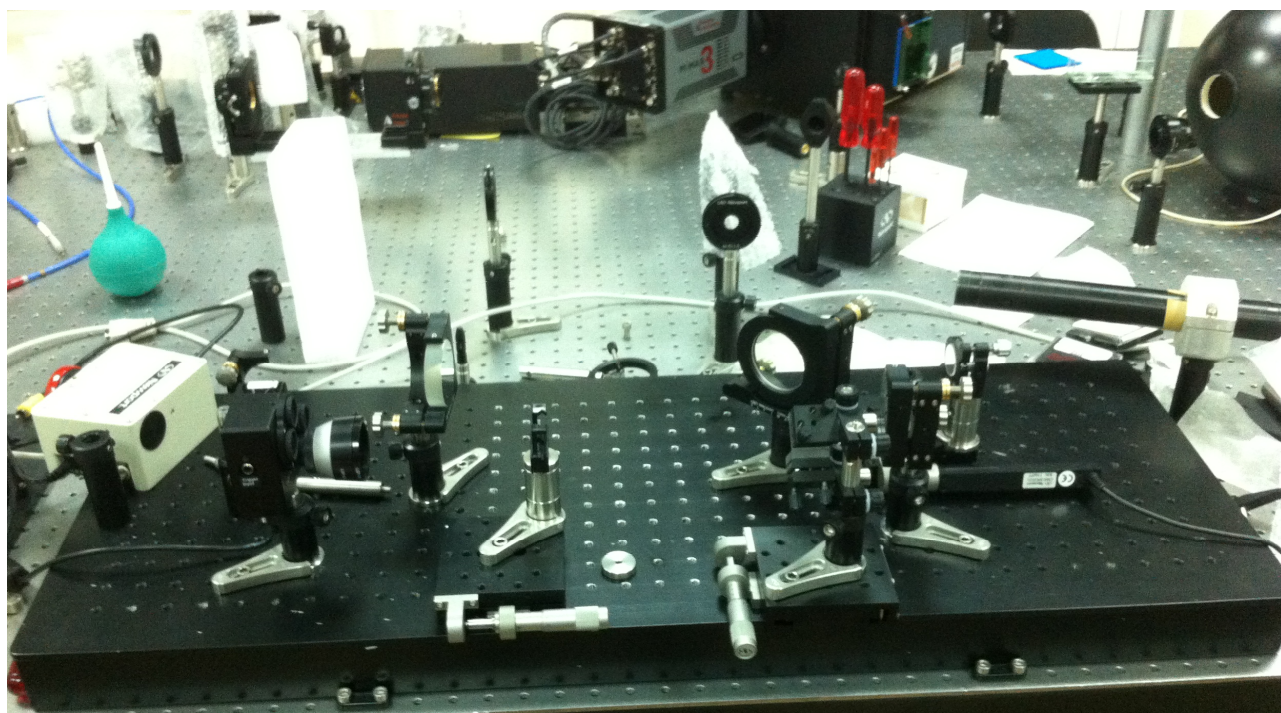


Рисунок 15.1. Фотография доработанного комплекса, размещенного на оптическом столе фемтосекундного лазера Spitfire Pro.

XVI. Разработка базы данных для хранения данных исследования радиационно-активных компонентов атмосферы в переходной зоне материк-океан.

Центром коллективного пользования ЛаМИ ИАПУ ДВО РАН, с момента его создания, проводятся исследования радиационно-активных компонентов атмосферы и океана, в результате чего накопилось большое количество исходных и обработанных результатов, которые имеют разнородный формат (имеется в виду структура исходных файлов). В связи с этим, достаточно затруднительно проводить комплексный анализ разнородных данных, полученных с различных устройств. Большое количество времени тратится на приведение этих данных в унифицированный формат. Следует отметить, что дело осложняется ещё и тем, что по мере развития нашего представления об объекте исследований, развития аппаратного обеспечения и программных компонент центра менялись протоколы измерений.

Таким образом, целью работы являлось создание адаптированной для наших текущих исследований базы данных, а также наборов программ, позволяющих оперировать с ней.

В базу данных должны входить результаты измерений следующих основных устройств получения информации о радиационно-активных компонентах атмосферы и океана:

1. Лидары (нано и фемто)
2. Флуориметры
3. ЛИС-спектрометры
4. Фотометры
5. Аэталометры
6. Нефелометры
7. Счётчики частиц
8. Радиометры
9. Датчики освещённости

10. Гидрологические зонды

Необходимость в комплексной обработке данных и поставленные в проекте задачи выдвигают следующие требования к разрабатываемой системе хранения, обработки и представления экспериментальных данных.

Интерактивная система анализа данных состоит из следующих основных элементов, представленных на следующем рисунке.

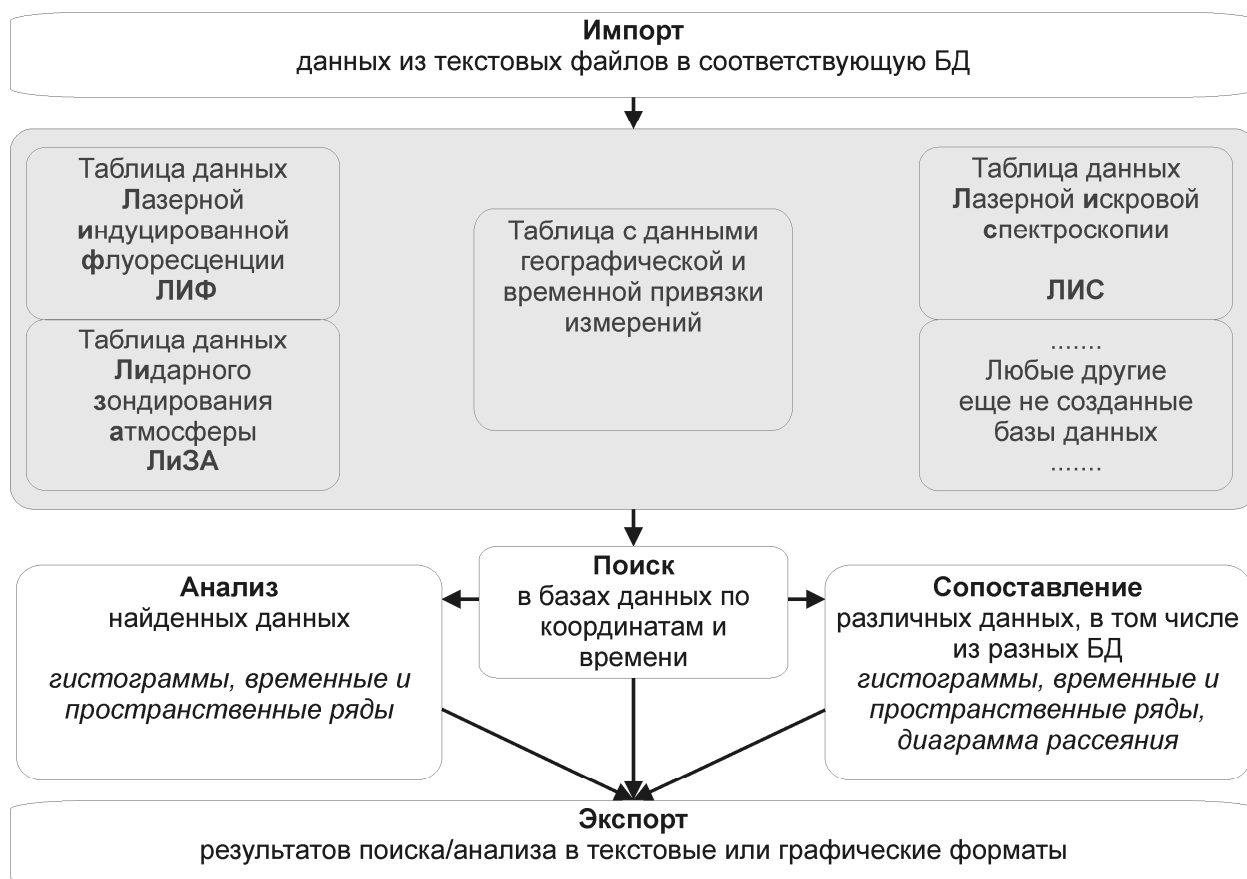


Рисунок 16.1. Принципиальная схема блоков интерактивной системы анализа данных (ИСАД).

Основным элементом интерактивной системы анализа данных (ИСАД) является база данных, доступная из локальной сети ИАПУ ДВО РАН, которая содержит таблицы измерений и результатов обработки. Все таблицы данных хранятся в единой базе данных и связаны между собой. Каждая таблица базы данных представляет собой массив данных отдельного лабораторного и/или экспедиционного экспериментального измерения. Существует одна таблица, на которую ссылаются все остальные – таблица географической привязки. Все

измерения, которые заносятся в базу данных, обязаны ссылаться на строки этой таблицы. Связь таблиц-результатов экспериментов и таблиц географической привязки определена как один ко многим, т.е. для каждой строки из таблицы экспериментальных данных существует единственная запись даты и времени в таблице географической привязки.

Во избежание путаницы с названием таблиц и их полей, введены следующие названия для таблиц и правила для их формирования.

Правило №1. названия таблиц могут содержать не более 4 символов, которые полностью характеризуют заносимые в нее данные и являются уникальными для базы данных.

Правило №2. Уточнение имени переменной или столбца таблицы происходит при помощи символа '_'.

Правило №3. Если длина уточняющего определения 1 символ, при стыковке '_' опускается.

Правило №4. Если параллельно работают несколько идентичных приборов, к имени таблицы добавляется его порядковый номер. Номер – это двузначное число. Если оно меньше 10, предшествующий ноль сохраняется (пример lid01).

Правило №5. Имя столбца должно быть уникальным

В настоящий момент созданы следующие таблицы:

1. **asd** – измерения на радиометре;
2. **ctd** – измерения на погружном зонде;
3. **dl** – говорит о том, что данные получены через dataLogger (влажность, температура, освещенность)
4. **fl** – флуориметрические измерения (одночастотный и двухчастотный)
5. **gps** – данные временной и географической привязки.
6. **lic** – прибор, измеряющий концентрации воды и углекислого газа (проточный измеритель);
7. **m**- обозначает что, данные получены вахтенным методом (температура воды и воздуха, влажность, скорость ветра)

8. **most** – данные с капитанского мостика;
9. **lid** – лидарные измерения (данные одночастотного зондирования, данные многочастотного зондирования, данные зондирования озона)
10. **fem**– данные фемтосекундного лазерного зондирования атмосферы
 - a. **fem_spec**– данные зондирования, представленные в виде спектра
 - b. **fem_singl** – данные зондирования для одночастотного фемтосекундного зондирования.
11. **sta** – данные с аэрозольной станции
 - a. **sta_az5** – данные счетчика частиц
 - b. **sta_neph**– данные нефелометра
 - c. **sta_aeth** – данные аэталометра
12. **sp** – солнечная фотометрия.

Структура базы данных:

Данные в базе разделяются на уровни:

- Level 0a – исходные файлы с данными, хранящимися на диске. Их особенность – отсутствие какой-либо обработки.
- Level 0b - проведена первичная обработка. Текстовые данные из таблиц измерений перенесены в соответствующие таблицы базы данных. Бинарные файлы разложены по специальным директориям, ссылки на файлы с бинарными данными помещены в соответствующие таблицы.
- Level 1 – Все данные из таблиц получают географическую привязку (каждая строка таблиц с измерениями получают ссылку на таблицу gps).
- Level 2,3,..N – уровни обработанных данных. Содержат результаты обработки данных более низкого уровня. Например. Уровень 2 может содержать данные, полученные в результате анализа данных из таблиц предыдущих уровней (уровень меньше 2).

Реализация:

База данных создана и выполнена на основе СУБД mysql. Числовые данные (таблицы измерений) хранятся непосредственно в таблицах базы данных

(полный перенос данных в таблицу). Большие бинарные данные располагаются на диске. В соответствующей таблице прописан лишь путь к нужному файлу.

Требования к web-интерфейсу:

- 1 Визуализация данных, как единичного эксперимента, так и по запросу.
- 2 Возможность экспорта как «сырых» данных, так и результатов их обработки в различных форматах.
- 3 Формирование запроса на обработку данных (интерактивный режим).

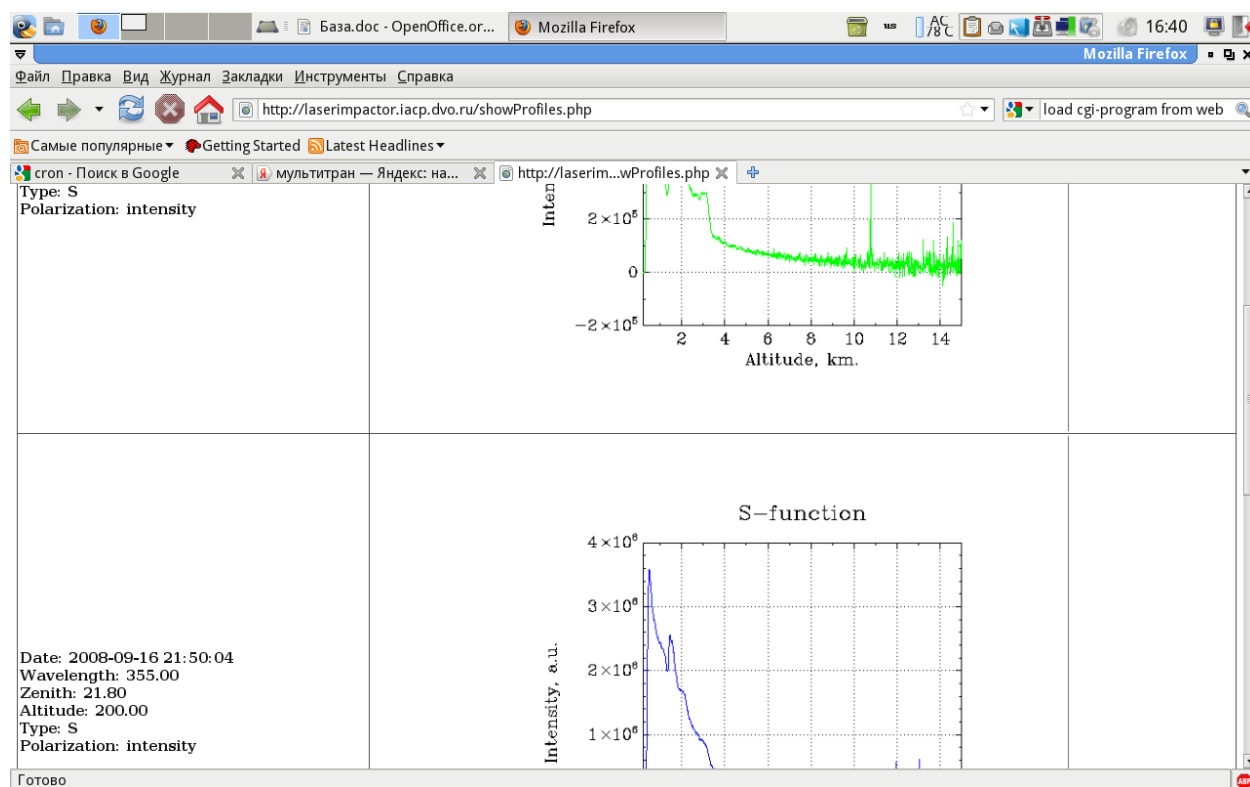


Рисунок 16.2. Интерфейс работы интерактивной системы анализа данных.

Обработка данных выполняется на стороне сервера. В обработку входит подготовка исходных данных, формирование запроса на выполнение расчета, визуализация результатов расчета в окне браузера. При обработке используются алгоритмы, ориентированные на оптимальное использование экспериментальных данных и адаптированные для исследования в переходной зоне.

На данный момент в базе данных содержится 17430 записей зондирования стратосферного озона и аэрозоля, 479456 записей лидарного

зондирования тропосферы, включая поляризационные исследования, 35 записей зондирования на фемтосекундном лидаре (из них 10 профилей получено в виде разрешенных по времени спектров), данные флуориметрических экспериментов 5 морских экспедиций.

Доступ к данным возможен по адресу: <http://laserimpactor.iacp.dvo.ru/> только для пользователей сети ДВО РАН.

Заключение

В результате выполнения 1-4 этапов НИР все работы, запланированные в техническом задании государственного контракта от «29»апреля 2011г. №16.552.11.7019, выполнены в полном объеме. В рамках контракта были выполнены следующие виды работ:

1. Выполнен аналитический обзор и анализ современной научно-технической, нормативной, методической базы в предметной области НИР. Проведен выбор и обоснование оптимального варианта направления исследований ЦКП в рамках НИР.
2. Проведены работы по закупке оборудования ЦКП, маркетинговые мероприятия на поставку и закупку аппаратуры, необходимой для выполнения работ.
3. Разработана концепция развития ЦКП на 2012-2013 гг и планирование работ в предметной области НИР.
4. Проведены предварительные экспериментальные исследования в области лазерной фемтосекундной спектроскопии. Определены термодинамические параметры плазмы при возбуждении лазерными импульсами фемтосекундной длительности.
5. Исследованы природные биологические материалы и разработаны новые биомиметические материалы на их основе.
6. Определены изменения временной зависимости сплошного и эмиссионного спектров излучения лазерной плазмы при переходе от наносекундной длительности к фемтосекундной.
7. Проведены экспериментальные исследования процессов формирования нано- и микроструктур на поверхности следующих материалов: Al, Si, C, SiO₂ при импульсной лазерной абляции в широком диапазоне изменения длительностей импульсов (от фемто- до миллисекунд), длин волн (от среднего ИК до видимой области) и энергий падающего излучения.

8. Выполнены экспериментальные работы в области лазерной абляции, изучении процессов образования плазмы на поверхности материалов при многоимпульсном возбуждении оптического пробоя.
9. Проведены экспериментальные исследования процесса образования микро- и нано-игл, не связанного с плавлением поверхностного слоя мишени, сверхкороткими фемтосекундными импульсами излучения.
10. Проведены исследования в интересах внешних пользователей (включая подробное описание результатов НИР, выполненных ЦКП для сторонних организаций с использованием научных приборов и оборудования в отчетах о НИР на этапах 1-4).
11. Разработаны модели и описание динамики процессов, протекающих при формировании нано- и микроструктурированных объектов на поверхности и объеме среды на основе полученных экспериментальных данных.
12. Разработаны принципы и создан макет фемтосекундного лидара.
13. Разработано и создано программное обеспечение для управления лидаром и анализа результатов зондирования.
14. Выполнены систематизация и предварительная оценка полученных результатов, оценка полноты решения задач и достижения поставленных целей.
15. Проведены дополнительные патентные исследования.
16. Введено в эксплуатацию закупленное научное оборудование, проведены регламентные работы по обслуживанию оборудования.
17. Выполнены работы по изготовлению отдельных узлов макетов установок, разрабатываемых в рамках НИР.
18. Выполнено обобщение результатов работ за этапы 1-4.
19. Проведена оценка эффективности полученных результатов в сравнении с современным научно-техническим уровнем.

20. Разработаны рекомендации об использовании полученных результатов, в том числе в реальном секторе экономики, а также в дальнейших исследованиях и разработках.
21. Проведена оценка рыночного потенциала полученных результатов НИР.
22. Проведены дополнительные экспериментальные исследования в предметной области НИР.
23. Создан аппаратный комплекс и программное обеспечение для реализации воспроизводимого структурирования материалов, создаваемых в процессе лазерной абляции.
24. Создан макет установки для экспресс-анализа химического состава продуктов процесса лазерной абляции.
25. Определена чувствительность лазерного искрового спектрометра и фемтосекундного лидара к основным элементам-загрязнителям.
26. Проведены исследования наноструктурированных материалов природного и искусственного происхождения и природных индикаторов экологического состояния акваторий методами лазерной спектроскопии и флуориметрии.
27. Выполнены регламентные работы по обслуживанию и ремонту аппаратного парка и инфраструктурных элементов ЦКП.
28. Проведена доработка механических и оптических узлов макетов аппаратуры, изготавливаемых в рамках НИР.

За период выполнения работ на этапах 1-4 были своевременно предоставлены заказчику отчеты о НИР (в полном соответствии с разделами 4 и 5 технического задания), содержащие обоснование развиваемого направления исследований; изложение методик проведения исследований; описание полученных результатов собственных НИР; подробное описание результатов НИР, выполненных ЦКП для сторонних организаций с использованием научных приборов и оборудования; методы научных исследований, разработанные и освоенные центром коллективного пользования научным

оборудованием; оценку рыночного потенциала полученных результатов НИР; обобщение и выводы по результатам НИР; рекомендации и предложения по использованию результатов НИР.

В рамках работы обеспечено выполнение запланированных научно-технических, организационных и учебных мероприятий приборной и материальной базой, выбор и организацию закупок необходимого измерительного оборудования, а так же создана следующая научно-техническая продукция:

- макет фемтосекундного лидара для мониторинга нижних слоев атмосферы;
- база данных исследования радиационно-активных компонентов атмосферы;
- методика зондирования атмосферных газов и основных загрязнителей с использованием фемтосекундных лидаров;
- программный комплекс по обработке результатов лидарного зондирования атмосферы;
- макет прибора для экспресс-анализа химического состава продуктов процесса лазерной абляции;
- методика двухимпульсной лазерной искровой спектроскопии жидкости.

За период выполнения НИР были выполнены все запланированные индикаторы и привлечено внебюджетное финансирование в размере 5 527 942 рублей из запланированных 5 500 000 руб.

Особое внимание было уделено работам по дооснащению ЦКП современным научным оборудованием. Проведены маркетинговые мероприятия и заключены договоры и контракты поставки нового научного оборудования, осуществлены работы по введению в эксплуатацию закупленного научного оборудования, выполнены пуско-наладочные работы. Проведена подготовка помещений ЦКП для размещения спецоборудования. Всего на закупку оборудования в рамках выполнения государственного контракта было потрачено 12179604,21 рублей, что составляет 55% средств от общей суммы финансирования НИР. Таким образом, исполнителем работ выполнены требования пункта 5.1.1.10 технического задания, согласно

которому должны быть проведены мероприятия по оснащению центра современным научным оборудованием и дооснащению существующих исследовательских комплексов, для проведения и обеспечения исследований и разработок по приоритетным направлениям развития науки, технологий и техники. При этом затраты на закупку научного оборудования и дооснащение существующих исследовательских комплексов должны составлять не менее 50 % от средств федерального бюджета предусмотренных на реализацию данного контракта.

Список использованных источников

1. H. Schittenhelm, G. Callies, P. Berger, H. Hugel J. Phys. D: Appl. Phys. 29 (1996) 1564–1575.
2. A.A. Plyin, I.G. Nagorny, O.A. Bukin, Appl. Phys. Lett. 96, 171501 (2010).
3. А.А. Ильин, О.А. Букин, А.В. Буланов. // ЖТФ. – 2008. – Т. 78, выпуск 6. - С. 20-23.
4. Quanming Lu, Samuel S. Mao, Xianglei Mao, Richard E. Russo, Journal of applied physics v.104, p. 083301, 2008.
5. Е.Ю. Локтионов, А.В. Овчинников, Ю.Ю. Протасов, Д.С. Ситников, Письма в ЖТФ, т. 36, № 13, 8-15 (2010).
6. A. Mele, A. Giardini Guidoni, R. Kelly, C. Flamini, S. Orlando Applied Surface Science 109/110 1997. 584–590.
7. S.J. Roach, H. Henein Metallurgical And Materials Transactions B V.36B, 2005 667-676.
8. А.Н. Панченко, В.Ф. Тарасенко, М.А. Шулепов, Ф.Н. Любченко, А.В. Феденев, Письма в ЖТФ, т. 38, № 3, 53-59 (2009).
9. N.M. Bulgakova¹, A.V. Bulgakov Appl. Phys. A 73, 199–208 (2001).
10. Седов Л.И. Методы подобия и размерности в механике (8-е издание). М.: Наука, 1977 440 с.
11. О.А. Букин, А.А. Ильин, Ю.Н. Кульчин, И. Г. Нагорный, А. Н. Павлов, А. В. Буланов. Квантовая электроника 2006 т. 36, № 6, 553-556.
12. Д. Кремерс, Л. Радзиемски. Лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия. М.: Техносфера (2009)
13. A. W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamentals and Applications. Cambridge U. Press (2006)
14. О. А. Букин, А. В. Алексеев, А. А. Ильин, С. С. Голик, В. И. Царев, Н. С. Бодин. Оптика атмосферы и океана, 16, №1 (2003) 26-32.

15. R. S. Harmon, F. C. DeLucia, C. E. McManus, N. J. McMillan, T. F. Jenkins, M. E. Walsh, A. Miziolek. *Appl. Geochem.*, 21, №5 (2006) 730–747
16. О. А. Букин, А. Н. Павлов, П. А. Салюк, С. С. Голик, А. А. Ильин, А. Ю. Бубновский. *Оптика атмосферы и океана*, 23, №10 (2010) 926-934.
17. K. H. Coale, K. S. Johnson, S. E. Fitzwater, R. M. Gordon, S. Tanner, F. P. Chavez, L. Ferioli, C. Sakamoto, P. Rogers, F. Millero, P. Steinberg, P. Nightingale, D. Cooper, W. P. Cochlan, M. R. Landry, J. Constantinou, G. Rollwagen, A. Trasvinastar, R. Kudela. *Nature*, 383, №6600 (1996) 495 – 501.
18. E. L. Gurevich, R. Hergenroder. *Appl. Spectrosc.*, 61, №10 (2007) 233A-241A.
19. M. Baudelet, L. Guyon, J. Yu, J.-P. Wolf, T. Amodeo, E. Fréjafon, P. Laloï. *J. Appl. Phys.*, 99, №8 (2006) 084701-1 - 084701-9.
20. A. Assion, M. Wollenhaupt, L. Haag, F. Mayorov, C. Sarpe-Tudoran, M. Winter, U. Kutschera, T. Baumert. *Appl. Phys. B.*, 77, №4 (2004) 391–397.
21. О. А. Букин, С. С. Голик, А. А. Ильин, Ю. Н. Кульчин, Е. Б. Соколова, Е. Н. Бауло. *Оптика атмосферы и океана*, 22, №3 (2009) 296-300.
22. А. А. Ильин, О. А. Букин, С. С. Голик, Е. Б. Соколова, К. А. Шмирко. *Журн. прикл. спектр.*, 78, №6 (2011) 926-931.
23. J.-B. Sirven, B. Bousquet, L. Canioni, L. Sarger. *Spectrochim. Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 59, №7 (2004) 1033-1039.
24. C. Sarpe-Tudoran, A. Assion, M. Wollenhaupt, M. Winter, T. Baumert. *Appl. Phys. Lett.*, 88, №26 (2006) 261109-1 – 261109-3.
25. V. Piñon, D. Anglos. *Spectrochim. Acta Part B*, 64, №10 (2009) 950–960.
26. M. Evans, N. Hastings, B. Peacock. *Statistical Distributions*, 3rd edition. Wiley-Interscience. (2000).
27. Atomic Spectra Database: <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>.
28. H. A. Archontaki, S. R. Crouch. *Appl. Spectrosc.*, 42, №5 (1988) 741- 746.
29. P. Fichet, P. Mauchien, J.-F. Wagner, C. Moulin. *Analytica Chimica Acta*, 429, №2 (2001) 269-278.
30. C. W. Ng, W. F. Ho, N. H. Cheung. *Appl. Spectrosc.*, 51, №7 (1997) 976 -983

31. R. Knopp, F. J. Scherbaum, J. I. Kim. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 355, №1 (1996) 16-20
32. D. A. Rusak, B. C. Castle, B. W. Smith, J. D. Winefordner. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 27, №4 (1997) 257-290
33. D. A. Cremers, L. J. Radziemski, T. R. Loree. *Appl. Spectrosc.*, 38, №5 (1984) 721-729
34. W. F. Ho, C. W. Ng, N. H. Cheung. *Appl. Spectrosc.*, 51, №1 (1997) 87-91
35. V. Lazic, F. Colao, R. Fantoni, V. Spizzicchino. *Spectrochim. Acta B*, 60, №7-8 (2005) 1002-1013
36. T. Bundschuh, J.-I. Yun, R. Knopp. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 371, №8 (2001) 1063–1069
37. K. M. Lo, N. H. Cheung. *Appl. Spectrosc.*, 56, №6 (2002) 682-688
38. O. Samek, D. C. S. Beddows, J. Kaiser, S. V. Kukhlevsky, M. Liska, H. H. Telle, J. Young. *Opt. Engin.*, 39, №8 (2000) 2248-2262
39. J.-S. Huang, C.-B. Ke, L.-S. Huang, K.-C. Lin. *Spectrochim. Acta B*, 57, №1 (2002) 35-48
40. F.-Y. Yueh, R. C. Sharma, J. P. Singh, H. Zhang, W. A. Spencer. *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 52, №11 (2002) 1307-1315
41. K. K. Turekian. *Oceans*. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ. (1968)
42. Экология онлайн. [Электронный ресурс] <http://www.ekologiya-online.ru/osnovy-obtheyj-ehkologii/klassifikaciya-zagryaznitelej-atmosfery.html>
43. В.А. Вронский *Прикладная экология*. Ростов-на-Дону, Издательство «Феникс», 1996. 509с.
44. *Справочник фельдшера*, под ред. А. Н. Шабанова М.: «Медицина», 1984.