

02

## Генерация суперконтинуума в режиме филаментации в водяной капле с наночастицами серебра при низкой температуре

© Н.А. Мыслицкая<sup>2</sup>, А.В. Цибульникова<sup>1</sup>, В.А. Слежкин<sup>2</sup>, И.Г. Самусев<sup>1</sup>, Ю.Н. Антипов<sup>2</sup>, В.В. Брюханов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта,  
236016 Калининград, Россия

<sup>2</sup> Калининградский государственный технический университет,  
236022 Калининград, Россия

e-mail: myslitskaya@gmail.com

Поступила в редакцию 29.12.2019 г.

В окончательной редакции 26.05.2020 г.

Принята к публикации 14.08.2020 г.

Исследована генерация суперконтинуума (СК) в водяных каплях с наночастицами (НЧ) цитратного серебра в диапазоне температур 2–22°C, а также в льдинках-каплях воды, замерзших до –15.0°C. Установлено, что интенсивность свечения СК экспоненциально затухает вдоль диаметра капли после возбуждения ее путем фемтосекундных лазерных импульсов и линейно увеличивается при увеличении концентрации НЧ. Исследован спектр излучения СК капли воды с НЧ и генерацией локализованных плазмонов с флуоресценцией в области 430 nm. Зарегистрировано перемещение вдоль диаметра ( $d = 1.0$  mm) малой замороженной капли со скоростью 190 mm/s тепловой волны с экспоненциально затухающим излучением СК. Проведено моделирование процессов теплопередачи в льдинке при образовании тепловой волны.

**Ключевые слова:** суперконтинуум, филаментация, водяная капля, наночастица серебра, льдинка, тепловая волна, скорость.

DOI: 10.21883/OS.2020.12.50316.351-20

### Введение

Впервые о явлении генерации белого света лазерным излучением интенсивностью примерно  $1 \text{ GW/cm}^2$  в диапазоне  $0.4\text{--}3.0 \mu\text{m}$  с формированием суперконтинуума (СК) и тонких филаментов лазерного излучения было сообщено в 1970 г. в работах Алфано и Шапиро [1,2]. К настоящему времени в научной литературе можно найти большое количество книг и литературных обзоров по указанным проблемам [3–9]: в газовых и жидких средах [10–12], в капле воды и органических растворителях [13,14], в среде с наночастицами (НЧ) металлов и комплексами в плазменных филаментах [15–19], а также в некоторых диссертациях РАН РФ [20]. При керровской нелинейности, самофокусировке света и плазменной нелинейности в конденсированной среде с генерацией филаментов [21–23] приобретают важное значение наличие металлических НЧ в водном растворе и его температура. В научных исследованиях спектрально-энергетических процессов генерации свечения СК в водной среде практически отсутствуют данные по тепловым процессам и фазовым переходам в растворах с молекулами люминофоров и НЧ.

В настоящей работе впервые изучены тепло- и фотофизические процессы генерации свечения СК в водяных каплях растворов, содержащих НЧ серебра, в условиях низких температур и при их замерзании. Экспериментально СК возбуждался в каплях диаметром  $1.00\text{--}1.92$  mm излучением итербиевого лазера со сле-

дующими энергетическими параметрами излучения: длительность и энергия импульса —  $\tau = 280$  fs,  $W = 150 \mu\text{J}$ , длина волны  $\lambda = 1.03 \mu\text{m}$ , а также при непрерывном лазерном ИК воздействии ( $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$ ). Все исследования жидких растворов выполнены при температурах  $2.0\text{--}22.0^\circ\text{C}$ , а в замерзших каплях с диаметром  $d = 1.9$  mm — при температуре до  $-15^\circ\text{C}$ , причем в них наблюдалась генерация тепловой волны, движущейся со скоростью 190 mm/s с высокоинтенсивным свечением СК, затухающим экспоненциально со временем. Было установлено, что физические процессы генерации свечения СК при низких температурах сопровождаются тепловыми явлениями, для которых проведено математическое моделирование.

### Методика

По методике, изложенной в работе [24], изучали водяные капли на стальной игле с различными концентрациями НЧ серебра цитратного гидрозоля со средним радиусом 36 nm, приготовленных на бидистиллированной воде методом восстановления цитратом натрия нитрата серебра до металлического серебра. Диаметр капли составлял  $1.00\text{--}1.92$  mm и оценивался с помощью микроскопа Olympus VХ43 с видеокамерой. Низкая температура капли создавалась с помощью генерации газообразного азота в криостате путем обдува капли с соответствующим понижением ее температуры

от комнатной до  $-15^{\circ}\text{C}$ . Температура измерялась хром-копелевой термопарой с проводами, расположенными внутри микрошприца, на котором вывешивалась капля. Спектрально-энергетические процессы регистрировали с помощью оптической линейки (ООО „ЛОМО ФОТОНИКА“ на основе ПЗС-линейки Toshiba TCD-1304) с временным разрешением  $0.2\text{ ns}$  и спектральным разрешением  $\sim 2\text{ nm}$ , а также скоростной видеокамеры MotionPro X4 (REDLAKE). Исследование генерации свечения СК водных растворов проводили на фемтосекундном лазерном комплексе Avesta TETA-25 с иттербиевым кристаллом (ширина импульса  $\tau = 280\text{ fs}$ , энергия  $W = 150\text{ }\mu\text{J}$ ,  $\lambda = 1.03\text{ }\mu\text{m}$ , частота повторения импульсов  $\nu = 20\text{ kHz}$ ). В некоторых случаях использовали оптический компрессор излучения (ширина импульса  $\tau = 30\text{ fs}$ ) с целью получения chirпированных импульсов. Оптическое сжатие излучения осуществляли кварцевой линзой с фокусным расстоянием  $f = 50\text{ mm}$ , в результате которого происходило образование филаментов внутри канала свечения СК с диаметром менее  $100\text{ }\mu\text{m}$ . Плотность мощности излучения составляла величину порядка  $10^{11} - 10^{12}\text{ W/cm}^2$ . Возбуждение свечения всегда осуществляли цугом фемтоимпульсов суммарной длительностью  $\Delta t = 200\text{ ms}$ , следующих через каждые  $40\text{ }\mu\text{s}$  (всего  $5 \cdot 10^3$  импульсов). Водяные капли исследовали в диапазоне температур  $2.0 - 22.0^{\circ}\text{C}$ , а замерзшие капли воды — до  $-15.0^{\circ}\text{C}$ . Кроме того, были исследованы фотопроцессы в капле при воздействии одиночных импульсов ИК лазера ( $\lambda = 10.6\text{ }\mu\text{m}$ ) длительностью  $\tau_{\text{IR}} = 50 - 250\text{ ms}$  и фронтом  $\Delta\tau_{\text{IR}} \approx 1.0\text{ ms}$ , который „накрывал“ излучение цуга фемтосекундных импульсов.

Разработана программа на языке программирования Python 3.6.5 с библиотекой компьютерного зрения OpenCV 3.4.1 и пакетом визуализации данных matplotlib 2.2.2 для обработки изображений для независимого анализа динамики затухания свечения СК в различных областях капли при ИК воздействии.

## Экспериментальные результаты

Известно, что ключевым физическим фактором генерации СК — когерентного электромагнитного излучения со сверхшироким спектром — является наличие зависящей от интенсивности лазерного излучения добавки к показателю преломления в среде керровского типа [25,26] при критической энергии образования „моды Таунса“ [27]. В нашем исследовании мощность возбуждения водных растворов составляла величину порядка  $1.0\text{ MW}$ , а пиковая мощность импульса превышала пороговую мощность самофокусировки в воде:  $P_c = 0.63\text{ MW}$  [21] ( $P_c = c\lambda^2/(32\pi^2 n_2)$ , где  $n_2$  — нелинейный показатель рефракции, что позволяло получать свечение СК при плотности мощности порядка  $1.0\text{ TW/cm}^2$ . В литературных данных исследования свечения СК в чистых водных растворах проводили длительное время с использованием ультракоротких лазерных

излучателей с различными длинами волн, например, в работах [1,5,7,14,21,22] и др. В нашей работе было установлено также множественная плазменная филаментация свечения СК, что свидетельствует о стохастическом распределении электрического поля в плазме лазерного импульса и флуктуации показателя преломления среды.

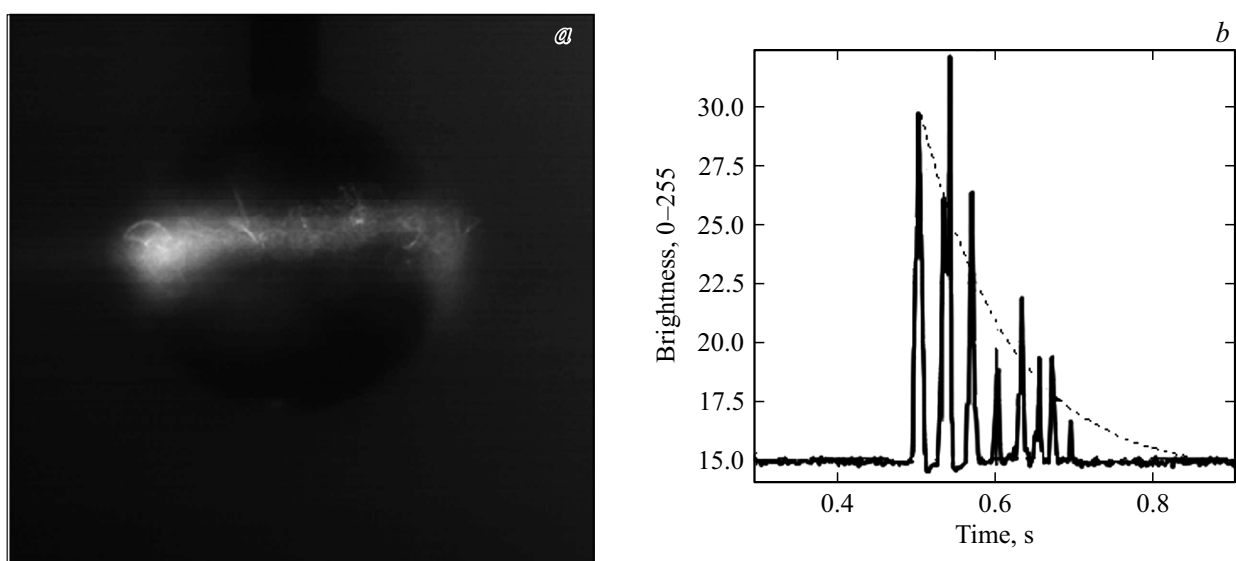
Рассмотрим экспериментальные результаты.

На рис. 1, *a* представлен видеокادر свечения СК водяной капли под действием сфокусированного ультракороткого лазерного импульса в режиме филаментации, а на рис. 1, *b* приведено распределение амплитуд свечения СК за время воздействия цуга фемтосекундных импульсов в течение  $200\text{ ms}$ . На видеокadre видно, что свечение СК представляет собой световой шнур (сечение сжатия менее  $100\text{ }\mu\text{m}$ ) с множественными плазменными филаментами вдоль диаметра капли. Изображение капли искусственно несколько затемнено, чтобы отобразить наличие в свечении СК более ярких плазменных филаментов. Как видно из рис. 1, *b*, наблюдается нелинейное уменьшение интенсивности свечения СК, которое связано с молекулярным поглощением энергии в среде вдоль трассы луча возбуждения (в регистрируемой области свечения).

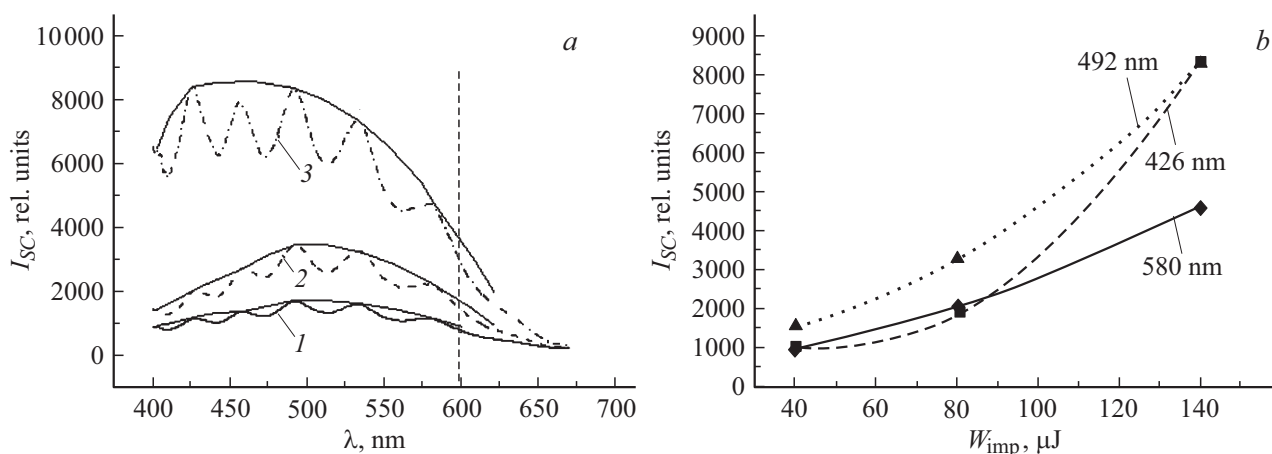
Следует заметить, что стохастическое распределение плазменных филаментов внутри шнура свечения СК в целом может приводить к изменению частотного характера свечения СК в зависимости от среды и наличия в ней различных ингредиентов.

В первой серии экспериментов было исследовано свечение СК при температуре  $22.0^{\circ}\text{C}$  в оптической кювете с длиной оптического пути  $10\text{ mm}$  при фемтосекундном возбуждении с частотой следования импульсов  $20\text{ kHz}$ . На рис. 2, *a* представлены спектры свечения СК в воде — при энергиях  $40, 80$  и  $150\text{ }\mu\text{J}$  со спектральной огибающей фазовой самомодуляции СК [6,8,13,28].

Из рис. 2 видно, что исследованное широкополосное излучение СК водяной капли простирается от ультрафиолетовой до ближней ИК области, а длительность имеет тот же порядок, что и длительность возбуждающего импульса. При моделировании спектрального свечения СК сохраняется большое число слагаемых в разложении, которое описывается в приближении медленно меняющихся огибающих амплитуд и частот [29]. Экспериментально установлено, что спектральная динамика сверхкоротких импульсов в конденсированной среде (вода) практически не поддается моделированию процессов из-за их сильной нелинейности, поэтому можно только обнаружить спектрально-временную эволюцию светового фемтосекундного импульса. В работе обнаружен явно выраженный спектральный сдвиг максимума интенсивности свечения СК (рис. 2, *a*), составляющий значение около  $50\text{ nm}$ . При этом наблюдается нелинейное увеличение энергии излучения (рис. 2, *b*). Следует отметить, что измеренная интенсивность  $I_{\text{SC}}(\lambda)$  свечения СК импульса внутри капли не изменяется по квадратичному закону [4] — данный факт может быть связан с тем, что при большей величине энергии



**Рис. 1.** *a* — видеокادر свечения СК в водяной капле при фемтосекундном воздействии пуга лазерных импульсов ( $\lambda = 1.03 \mu\text{m}$ ) в течение 200 ms с частотой следования 20 kHz, энергией  $150 \mu\text{J}$  и длительностью  $\tau = 280 \text{ fs}$ . *b* — распределение интенсивности пакетов свечения СК при регистрации 200 ms.



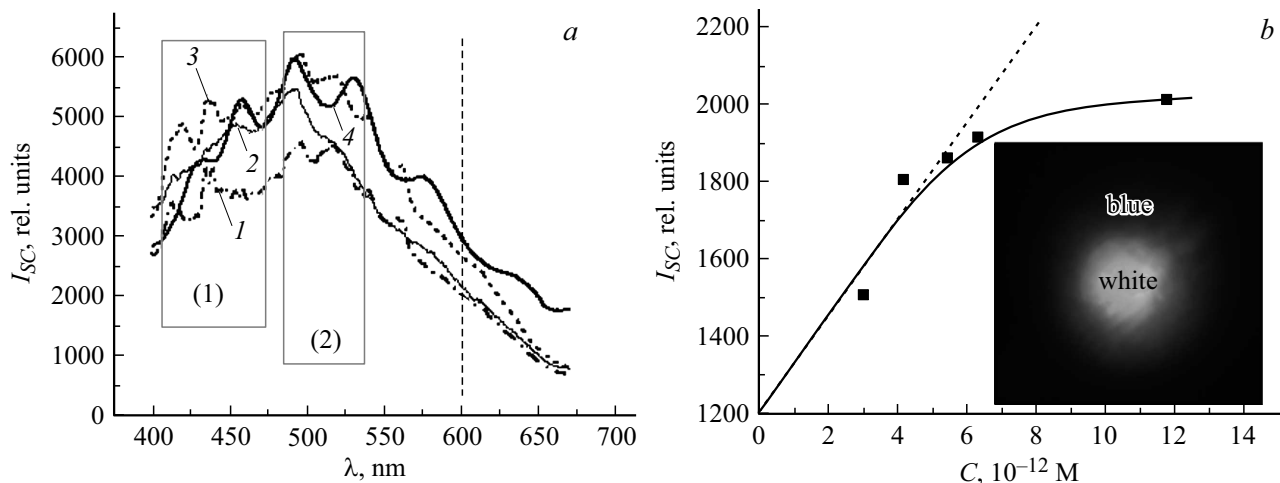
**Рис. 2.** Спектры свечения СК в воде при фемтосекундном возбуждения с энергиями импульса 40 (1), 80 (2) и  $150 \mu\text{J}$  (3) с огибающей кривой свечения с фазовой модуляцией сигнала (*a*) и графическое представление этих изменений (*b*) в относительных единицах. Вертикальная штриховая линия при рассмотрении свечения СК отрезает длинноволновую часть спектра, соответствующую длине волны излучения лазера.

импульса происходит изменение дефокусирующего влияния плазменных филаментов внутри канала свечения СК [8]. Таким образом, при исследовании спектрально-энергетических свойств свечения СК водяной капли было установлено, что оптические параметры СК не могут быть использованы в аналитических целях, поскольку изменяются с плотностью энергии возбуждения среды по нелинейным законам.

Наиболее интересными и новыми результатами являются исследования изменения интенсивности свечения СК при возбуждении капель воды фемтосекундными импульсами ( $W = 150 \mu\text{J}$ ,  $\tau = 280 \text{ fs}$ , частота следования импульсов 20 kHz) в кювете с оптической длиной 10 mm с НЧ цитратного серебра (средний радиус НЧ

$r = 36 \text{ nm}$ ). На рис. 3 представлены спектры свечения СК водяной капли в зависимости от концентрации НЧ серебра.

На рис. 3, *a* приведено несколько спектральных филаментов свечения СК водяной капли без НЧ серебра и с их наличием в выбранных спектральных областях (1) и (2). Учитывая стохастическое распределение плазменных филаментов внутри свечения СК в спектральной области (1), можно заметить, что имеет место спектральное увеличение интенсивности от концентрации НЧ серебра по сравнению с областью (2). При этом максимумы огибающих интенсивности свечения СК в области (1) находятся в видимом диапазоне ( $\lambda = 400\text{--}580 \text{ nm}$ ).



**Рис. 3.** *a* — спектры СК водяной капли при разных концентрациях НЧ серебра (средний радиус НЧ равен 36 nm) в областях длин волн (1) и (2) с концентрациями 3.0 (1), 4.3 (2), 5.6 (3), 6.5 pmol/l (4). *b* — зависимость интенсивности свечения СК капли (при регистрации на длине волны  $\lambda = 450$  nm) от концентрации НЧ серебра. На вставке — изображение конуса СК.

В работе была определена суммарная интенсивность  $I_{SC}$  СК и конической эмиссии при филаментации лазерного импульса (вставка на рис. 3, *b*) в кювете шириной 10 mm с НЧ после фокусировки на фотолинееке. На рис. 3, *b* показана зависимость суммарной интенсивности  $I_{SC}$  с множественной филаментацией от концентрации НЧ серебра — линейная при малых концентрациях и выходящая на насыщение при больших концентрациях НЧ серебра. Обсудим возможный механизм и природу свечения СК в присутствии НЧ цитратного серебра.

Изменение интенсивности свечения СК при увеличении концентрации НЧ серебра в лазерном канале может быть обусловлено двумя возможными причинами. Одна из них — увеличение количества плазменных филаментов в канале свечения СК при наличии металлических НЧ в воде [18,19] и свечение возбужденных атомов серебра. Действительно, НЧ и единичные атомы серебра в их составе могут усиливать свечение атомной эмиссии серебра на длинах волн 403–416 nm [30], однако в спектре свечения СК на рис. 3, *a* нет заметного проявления линейчатых спектральных линий излучения атомов серебра в плазме разряда на этих длинах волн. Поэтому главной физической причиной усиления свечения СК может быть генерация излучения поверхностных плазмонов НЧ серебра в лазерном канале в капле воды [17,31,32], механизм которого достаточно изучен, например, в работе [33] и обусловлен генерацией локализованных плазмонов в НЧ с испусканием фотонов. Зарегистрированная спектральная линейная зависимость роста интенсивности свечения СК в филаменте от концентрации НЧ серебра дополнительно подтверждает, что плазмонный эффект усиления свечения СК не обусловлен нелинейными концентрационными процессами рассеяния света на НЧ серебра [31]. В проведенном оптическом исследовании была впервые количественно определена эффективность плазмонного усиления све-

чения СК с НЧ под воздействием фемтосекундного воздействия на каплю воды:

$$\frac{I_{SC}^{\text{II}}}{I_{SC}^{\text{I}}} = K_P [C_{Ag}], \quad (1)$$

где  $I_{SC}^{\text{II}}/I_{SC}^{\text{I}}$  — отношение интенсивностей филаментов свечения СК для двух различных концентраций НЧ серебра в капле воды,  $K_P$  — константа усиления излучения поверхностных плазмонов,  $C_{Ag}$  — концентрация НЧ серебра в капле воды, при которой были рассчитаны соответствующие интенсивности СК. Вычисления показали, что  $K_P \sim 10^{12} \text{ M}^{-1}$ . Полученное значение константы усиления свечения СК под влиянием возбужденных поверхностных плазмонов НЧ цитратного серебра показывает высокую эффективность взаимодействия уже при малых концентрациях НЧ. Известно, что время жизни поверхностных плазмонов в НЧ серебра равно  $\sim 10^{-14} \text{ s}$  [33], а поскольку в указанных экспериментах использовалось возбуждение без компрессии излучения лазера на иттербии, равное  $\sim 0.2 \cdot 10^{-12} \text{ s}$ , поэтому полученное значение  $K_P$  является вполне разумным. В результате анализа экспериментальных данных по усилению свечения СК в капле воды с НЧ цитратного серебра было установлено, что усиление происходит по линейному закону (рис. 3, *b*) с последующим насыщением эффекта, и поэтому процессы являются одноквантовыми. Насыщение эффекта усиления свечения СК в водяной капле зависит от концентрации НЧ в капле, однако механизм данной зависимости пока не ясен. Последнее может быть связано с тем, что сильно нелинейная природа генерации излучения СК не позволяет понять все детали взаимодействия или предсказать связь с аналитическими инструментами, и поэтому для анализа таких процессов требуется численное моделирование. Представляло интерес исследовать температурные процессы свечения СК в водных растворах при

температуре воды вблизи нуля и в замерзшей капле. Все экспериментальные энергетические и спектральные особенности экспериментов приведены в методической части настоящей работы.

При исследовании интенсивности свечения СК водяной капли при максимальной энергии накачки было установлено, что с понижением температуры капли от 22.0 до 2.0°C (ошибка в определении температуры составляла  $\pm 0.25^\circ\text{C}$ ) происходит уменьшение суммарной интенсивности цуга СК фемтосекундных импульсов лазерного возбуждения ( $\Delta t = 200 \text{ ms}$ ) в 2.3 раза. Рассмотрим причину такого уменьшения.

Оптический эффект Керра, как известно, является первопричиной самофокусировки мощного лазерного излучения в различных чистых конденсированных средах, в том числе в воде. По мере распространения излучения в среде происходит нелинейное изменение поляризуемости молекул среды, что, в свою очередь, проявляется нелинейной зависимостью показателя преломления от интенсивности излучения:

$$n = n_0 + n_2 I(t), \quad (2)$$

где  $n_0$  — показатель преломления среды в отсутствие излучения,  $n_2$  — нелинейный показатель преломления на длине волны  $\lambda$ ,  $I(t)$  — интенсивность лазерного излучения. Линейный показатель преломления  $n$  известен и изменяется на длине волны  $\lambda = 432.8 \text{ nm}$  от 1.34121 до 1.34021 при изменении температуры от 2.0 до 20°C, т.е. незначительно. Значение нелинейного показателя преломления для воды очень сильно зависит от мощности излучения (по нашим данным  $I_0 \sim 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ) и по литературным данным [21,34] в среднем составляет  $n_2 \approx 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$ , и тогда второе слагаемое в (2) становится равным  $n_2 I(t) \approx 0.001$ . В работе [26] было показано, что добавка к  $n_2 I(t)$  для фемтосекундного излучения незначительна, но для поляризованного излучения по кругу возрастает в четыре раза, когда волна самофокусируется как целое. На оси лазерного луча нелинейный показатель преломления будет больше, чем на периферии, и может достигать больших значений. При уменьшении температуры среды нелинейный температурный показатель преломления  $\Delta n_T = (\partial n / \partial T) \partial T(I(t)) < 0$ , т.е. уменьшается, однако экспериментально процесс изменения  $n_2$  в таких нелинейных средах от температуры в литературе не изучен.

Таким образом, впервые исследованные оптические процессы изменения интенсивности свечения СК в воде при мощном фемтосекундном воздействии указывают на их уменьшение по интенсивности от температуры вблизи температуры замерзания.

В работе также было осуществлено воздействие импульсом ИК лазера (CO<sub>2</sub>-лазер) ( $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$ ) длительностью  $\tau_{\text{IR}} = 100 \text{ ms}$  и фронтом  $\Delta\tau_{\text{IR}} = 1.0 \text{ ms}$  на свечение СК жидкой капли воды; при этом импульс CO<sub>2</sub>-лазера „накрывал“ излучение цуга фемтосекундных импульсов. Было установлено, что ИК излучение за это

время не успевало разогреть каплю воды, и оптические процессы не фиксировались. В дальнейшем будут продолжены такие эксперименты с ИК воздействием на каплю с НЧ благородных металлов при одновременном воздействии на систему фемтосекундным возбуждением.

В настоящей работе впервые осуществлены эксперименты с генерацией свечения СК в кристаллическом льде при температуре  $-15^\circ\text{C}$  при выбранном энергетическо-временном фемтосекундном возбуждении. При воздействии пакетов лазерных импульсов на замерзшую сферическую каплю возникало свечение СК, причем сначала на сферической поверхности льда появлялся очень короткий тонкий филамент (диаметр значительно меньше  $100 \mu\text{m}$ ), а затем наблюдалось яркое свечение СК в виде шнура различного сечения. На рис. 4, а представлены видеокадры свечения СК, зарегистрированные через  $\Delta t = 2 \text{ ms}$  за весь период генерации свечения до их полного затухания через 10 ms и выхода излучения из сферы льда.

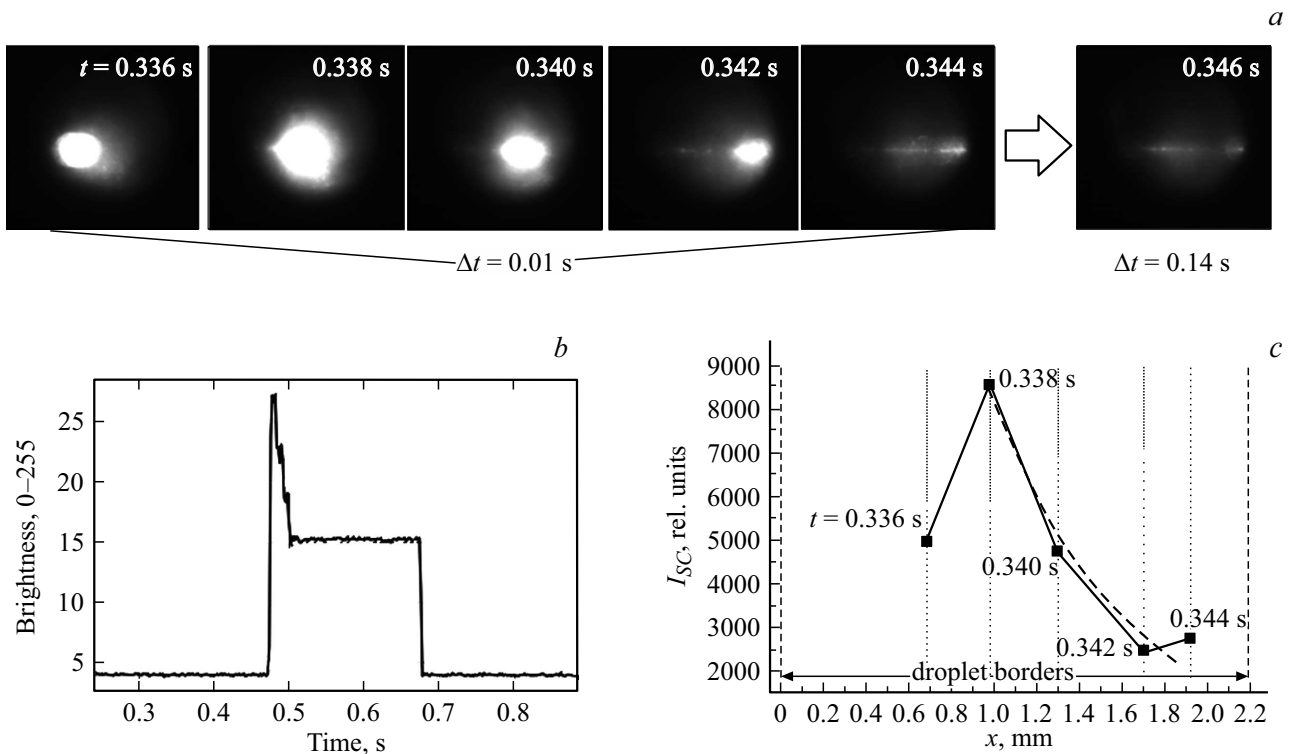
Можно заметить, что после затухания последнего светящегося элемента свечения СК и выхода за пределы сферы льдинки в последней остается светящийся тонкий лазерный филамент, и через время 0.14 s данное свечение полностью исчезает. При этом льдинка приобретала матовый цвет с малой интенсивностью свечения/рассеяния, который оставался неизменным до окончания действия лазерного импульса (0.2 s). На рис. 4, б представлена временная диаграмма этого свечения, из которой видно, что последняя может быть разбита на две временные части. Первая представляет собой импульсные пики свечения СК, затухающие в течение 10 ms (короткие во времени и малоинтенсивные филаменты лазерного импульса). Вторая временная часть диаграммы отражает стационарное свечение СК льда до мгновенного исчезновения свечения без филаментов и сетки плазменных электрических разрядов. В работе реализован графический анализ процессов затухания свечения СК во льду за время прохождения пакета лазерных импульсов (рис. 4, а).

Из анализа кривой затухания можно определить функцию затухания

$$I_{\text{SC}} = I_m \exp\left(-\frac{t - t_0}{\tau}\right), \quad (3)$$

где  $I_{\text{SC}}$  — интенсивность свечения СК во льду после возбуждения свечения,  $I_m$  — максимум интенсивности свечения на рис. 4, с,  $(t - t_0)$  — время затухания,  $\tau$  — полное время свечения СК во льду.

Рассмотрим возможные физические процессы в сферической льдинке при затухании в ней СК. Во-первых, при рассмотрении возникновения интенсивного свечения СК можно было заметить, что имеется небольшой филамент, который инициирует разгорание основного свечения СК. Возможно, что этот процесс начинается с искрового филамента на поверхности сферы льда, однако оптические исследования необходимо продолжить



**Рис. 4.** Фотодинамические процессы во льду при температуре  $-15^{\circ}\text{C}$  с генерацией СК с филаментами при воздействии фемтосекундного импульса. (а) Видеокадры свечения СК, реализованные в различные моменты времени, и последний филамент. (б) Распределение интенсивности свечения СК во времени в льдинке. (с) Интегральные интенсивности свечения СК во льду в различные моменты времени в различных точках диаметра льдинки.

с помощью более скоростной видеокамеры, причем с цветной матрицей.

Наблюдаемый фронт разгорания свечения СК растет очень быстро (рис. 4, б, левый фронт), практически мгновенно, и, как видно на видеокдрах (рис. 4, а), свечение расширяется вдоль и вширь основного канала свечения, а потом сужается и уменьшается по интенсивности и затем выходит за пределы льдинки. Следует отметить, что интенсивность свечения СК оценивалась по количеству светящихся пикселей на площади фронтального сечения выбранного элемента на канале светового шнура филамента. Установлено, что экспериментальные значения интенсивности СК свечения (рис. 4, с) от времени уменьшаются по экспоненте, причем наблюдается разброс экспериментальных величин. Это свидетельствует о том, что фронтальное сечение канала СК изменяется по длине и ширине и является стохастическим процессом, что обычно наблюдается во всех процессах генерации СК (рис. 4, б).

На рис. 4, с представлено распределение интенсивности СК вдоль диаметра льдинки в различные моменты времени свечения СК. Рассмотрим особенности процессов образования СК в льдинке. Во-первых, из анализа генерации свечения СК можно заметить, что геометрическая точка начала высокоинтенсивного свечения отстоит от поверхности льдинки на расстояние примерно  $0.6\text{--}0.7\text{ mm}$  и начинается через  $0.336\text{ s}$  от на-

чала регистрации. Достигнув максимального значения в момент времени  $0.338\text{ s}$ , интенсивность СК уменьшается по экспоненте в зависимости от времени и координаты.

Можно предположить, что начало появления интенсивного свечения СК связано с изменением коэффициента преломления льда на высокой частоте до значения  $1.32$  (при температуре  $-15.0^{\circ}\text{C}$ ) и фокусировкой энергии на сферической поверхности льдинки. После оптической сжатия СК происходит усиление плотности энергии в луче с дополнительным усилением интенсивности СК [28] и его разгоранием. Далее наблюдается уменьшение интенсивности свечения СК в результате процессов рассеяния энергии в среде по закону Бера (электрон-фононное, разрушения анизотропии среды в световом поле и др.) и рассеяния тепловой энергии с генерацией тепловой волны внутри канала с распространяющимся излучением. Таким образом, возникающий оптический нагрев льда в результате генерации СК может вызывать тепловые процессы в канале свечения СК, скорость распространения которых будет зависеть от градиентов температуры и величин коэффициентов теплопроводности.

Известно (см. литературу к введению данной работы), что физические процессы при сильной нелинейности показателя преломления при генерации СК трудно поддаются моделированию по причине большого количества параметров. Вместе с тем свечение СК и его затух-

Определение коэффициента температуропроводности льда  $a$  в зависимости от времени регистрации  $t$ , интенсивности  $I_{SC}$  и координаты  $x$  капли при генерации СК

Времена $t$ затухания СК, s	Интенсивность $I_{SC}$ , rel. units	Координата $x$ на филаменте СК, mm	Квадрат координаты $x^2$ , mm <sup>2</sup>	$a$ температуропроводность, $10^{-6}$ , m <sup>2</sup> /s
0.338	8500	0.98	0.96	1.2
0.340	4750	1.3	1.69	1.4
0.342	2520	1.7	2.89	1.3

хание, как было экспериментально установлено выше, описывается экспоненциальной зависимостью, и, следовательно, параллельно с этим также будут развиваться тепловые процессы по известным законам генерации и передачи тепла [35]. Можно заметить, что полное время затухания СК после прохода излучения до конца льдинки составляет  $\Delta t = 0.01$  s, и при этом максимум свечения СК движется со средней скоростью 190 mm/s. Полученное значение скорости меньше литературных значений скорости распространения тепла в твердом теле [36]. Следовательно, такая скорость движения теплового возбуждения во льду обусловлена импульсным нагревом лазерным фемтосекундным излучением. На этом основании можно построить модель распространения тепловой волны и оценить изменение коэффициента температуропроводности льда при генерации СК.

Главной проблемой моделирования тепловых процессов является определение температуры среды в данной координате льдинки. Физически правильно предположить, что термодинамическая температура филамента в любой точке пропорциональна интенсивности СК, тогда

$$T = k^* I / c, \quad (4)$$

$T$  — температура объема лазерного канала СК,  $k^*$  — коэффициент пропорциональности между интенсивностью и температурой,  $c$  — теплоемкость льда. Можно воспользоваться решением уравнения Фурье для неограниченного одномерного потока тепла, вызванного мгновенным источником [37]:

$$I = \frac{c}{k^*} \frac{b}{2\sqrt{\pi at}} \exp\left[-\frac{(x-x_0)^2}{4at}\right], \quad (5)$$

$b$  — параметр, зависящий от количества теплоты, от данного точечным источником, удельной теплоемкости и плотности среды;  $(x-x_0)$  — выбранные значения координат кривой затухания СК;  $a$  — коэффициент температуропроводности льдинки после генерации СК;  $t$  — время затухания процесса возбуждения СК. Выбирая значения  $I_{SC}$  двух точек на кривой экспоненциального затухания СК (рис. 4, *c*), можно определить коэффициент температуропроводности  $a$ :

$$a = \frac{x_2^2 - x_1^2}{4t_{ev} \ln\left(\frac{I_{SC1}}{I_{SC2}}\right)}, \quad (6)$$

где  $t_{ev}$  — среднее время затухания СК на кривой рис. 4, *c*. В таблице представлены вычисленные по формуле (5) значения коэффициента температуропроводности  $a$  [m<sup>2</sup>/s] в различные времена затухания СК.

Полученные значения коэффициента температуропроводности  $a$  при затухании СК меняются незначительно и лежат в пределах, известных в литературе  $a = 1.25 \cdot 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s [37]. На этом основании можно считать, что генерация СК сопровождается созданием тепловой волны по классическим законам теплопередачи во льду с конечной скоростью прохождения в среде ( $\sim 190$  mm/s), несмотря на очень быстрые процессы распространения излучения в конденсированной среде.

Таким образом, методами математического моделирования было установлено, что фемтосекундная генерация СК в воде и льду сопровождается интенсивным широким спектральным излучением электромагнитных волн, которые вызывают оптический нагрев среды с возбуждением тепловой волны и усиливают интенсивность СК.

## Заключение

В работе представлены результаты исследований учебных БФУ им. И. Канта (ФГАОУ ВПО БФУ им. И. Канта) по генерации и образованию СК с конической эмиссией при филаментации фемтосекундного лазерного излучения в водяной капле и замороженной капле с НЧ цитратного гидрозоля серебра.

1. Исследована генерация СК в каплях воды ( $d = 1.0-1.9$  mm) с НЧ цитратного серебра. Установлено, что в капле воды возникает свечение СК диаметром канала  $< 100$   $\mu$ m во временном пуге излучения за 200 ms с плотностью мощности возбуждения порядка  $10^{11}-10^{12}$  W/cm<sup>2</sup>.

2. Обнаружена флуоресценция локализованных плазмонов НЧ цитратного серебра, генерируемых при высокой плотности фемтосекундного возбуждения в канале СК капли, интенсивность которой пропорциональна концентрации НЧ и выходит на насыщение. Установлено, что максимум спектра излучения плазмонов НЧ цитратного серебра лежит в области 430 nm. Оценена константа усиления излучения НЧ цитратного серебра поверхностных плазмонов ( $K_p \approx 10^{12}$  M<sup>-1</sup>) при возбуждении излучением иттербиевого лазера ( $\tau = 280$  fs, энергия  $W = 150$   $\mu$ J).

3. Исследована температурная зависимость свечения СК в воде в диапазоне температур водяной капли от 22 до 2.0°C и показано, что с понижением температуры происходит уменьшение интенсивности СК приблизительно в 2.3 раза, а нелинейная добавка к показателю преломления становится равной  $\approx 0.001$ . Установлено, что при импульсном тепловом воздействии ИК излучением лазера на водяную каплю ( $\lambda = 10.6 \mu\text{J}$ ,  $\Delta t_R = 100 \text{ ms}$ ,  $W = 2 \text{ J}$ ) интенсивность СК и оптические свойства излучения практически не меняются, что подтверждает инерционность тепловых процессов.

4. Обнаружено значительное усиление интенсивности СК при выбранных параметрах генерации СК в малой капле ( $d = 1.0 \text{ mm}$ ) в случае ее полного превращения в льдинку ( $-15^\circ\text{C}$ ). Исследован процесс движения вдоль диаметра льдинки максимума свечения генерированного СК со скоростью 190 mm/s при экспоненциальном затухании за  $t = 0.01 \text{ s}$ , что обусловлено возникновением тепловой волны в канале свечения СК. Проведено моделирование процессов теплопередачи в льдинке с образованием тепловой волны при генерации СК.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] Alfano R.R., Shapiro S.L. // Phys. Rev. Lett. 1970. V. 24. P. 584.
- [2] Alfano R.R., Shapiro S.L. // Phys. Rev. Lett. 1970. V. 24. P. 592.
- [3] Желтиков А.М. // УФН. 2006. Т. 176. № 6. С. 623–649.
- [4] Couairon A., Mysyrowicz A. // Phys. Rep. 2007. V. 441. P. 47–189. doi 10.1016/j.physrep.2006.12.005
- [5] Courvoisier F., Boutou V., Favre C., Hill S.C., Wolf J.-P. // Opt. Lett. 2003. V. 28. N 3. P. 206.
- [6] Faccio D., Couairon A., Trapani P.D. Conical Waves, Filaments and Nonlinear Filamentation Optics. Rome: ARACNE, 2007. 164 p.
- [7] Boyd R.W., Lukishova S.G., Shen Y.R. (Eds.) Self-focusing: Past and Present. Topics in Applied Physics. NY: Springer Science+Business Media LLC, 2009. 605 p. doi 10.1007/978-0-387-34727-1
- [8] Кандидов В.П., Шлемов С.А. // Глубокое каналирование и филаментация мощного лазерного излучения в веществе / Под ред. Панченко В.Я. М.: Интерконтакт Наука, 2009. С. 185–266.
- [9] Chin S.L. Femtosecond Laser Filamentation. Monography II Springer Ser. on Atomic, Optical, and Plasma Physics. V. 55. NY: Springer, 2010. 130 p. doi 10.1007/978-1-4419-0688-5
- [10] Чекалин С.В., Кандидов В.П. // УФН. 2013. Т. 183. № 2. С. 133–152.
- [11] Гейнц Ю.Э., Землянов А.А. // Квант. электрон. 2010. Т. 40. № 2. С. 121–126.
- [12] Jing C., Qi X., Wang Z., Baohong Ma, Chaoliang Ding // J. Opt. V. 2019. V. 21. N 6. P. 065503. doi https://doi.org/10.1088/2040-8986/ab2037
- [13] Костров А.Н., Айбушев А.В., Гостев Ф.Е., Шелаев И.В. и др. // Химия высоких энергий. 2011. Т. 45. № 3. С. 281–288.
- [14] Апексимов Д.В., Букин О.А., Быкова Е.Е., Гейнц Ю.Э. и др. // Прикладная физика. 2011. № 6. С. 13–21.
- [15] Кудряшов С.И., Самохвалов А.А., Агеев Э.И., Вейко В.П. // Письма в ЖЭТФ. 2019. Т. 109. Вып. 5. С. 301–305.
- [16] Vasa P., Singh M., Bernard R., Dharmadhikari A.K., Dharmadhikari J.A., Mathur D. // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 103. P. 111109. doi 10.1063/1.4820910
- [17] Bezhanov S.G., Danilov P.N., Ionin A.A., Kudryashov S., Lednev V., Pershin S., Rudenko A., Saraeva I., Seleznev L., Sunchugasheva E., Uryupin S., Zayarnyi D. // Laser Phys. Lett. 2016. V. 13. P. 035302. doi 10.1088/1612-2011/13/3/035302
- [18] Букин О.А., Голик С.С., Ильин А.А., Кульчин Ю.Н. и др. // Оптика атмосферы и океана. 2009. Т. 22. № 3. С. 297–300.
- [19] Зворыкин В.Д., Ионин А.А., Левченко А.О., Селезнев Л.В. и др. // Физика плазмы. 2015. Т. 41. № 2. С. 125–162.
- [20] Селезнев Л.В. Филаментация ультракоротких лазерных импульсов в сходящихся пучках. Автореф. докт. дис. М., 2008. 227 с.
- [21] Lee Smith W., Liu P., Bloembergen N. // Phys. Rev. A. 1977. V. 15. N 6. P. 2396–2403.
- [22] Кандидов В.П., Голубцов И.С., Косарева О.Г. // Квант. электрон. 2004. Т. 34. № 4. С. 348–354; Kandidov V.P., Golubtsov I.S., Kosareva O.G. // Quantum Electron. 2004. V. 34. N 4. P. 348–354. doi 10.1070/QE2004v034n04ABEH002679
- [23] Ланин А.А., Степанов Е.А., Тихонов Р.А., Сидоров-Бирюков Д.А. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2015. Т. 101. Вып. 9. С. 665–670.
- [24] Мыслицкая Н.А., Боркунов Р.Ю., Царьков М.В., Слежкин В.А., Самусев И.Г., Брюханов В.В. // ЖФХ. 2019. Т. 93. № 8. С. 1224–1231.
- [25] Shen Y.R. The Principles of Nonlinear Optics. NY: J. Wiley, 1984. 563 p.; Шен И.Р. Принципы нелинейной оптики / Под ред. Ахманова С.А. М.: Наука, 1989. 560 с.
- [26] Ахманов С.А., Сухоруков А.П., Хохлов Р.В. // УФН. 1967. Т. 93. В. 1. С. 19–70.
- [27] Chiao R.Y., Garmire E., Townes C.H. // Phys. Rev. Lett. 1964. V. 13. P. 479. doi https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.13.479
- [28] Беспалов В.Г., Козлов С.А., Крылов В.Н., Путилин С.Э. Фемтосекундная оптика и фемтотехнологии. СПб: СПбГУ ИТМО, 2010. 234 с.
- [29] Bespalov V.G., Kozlov S.A., Shpolyanskiy Yu.A., Walm-sley I.A. // Phys. Rev. A. 2002. V. 66. P. 013811. doi 10.1103/PhysRevA.66.013811
- [30] Арнауттов Н.В., Андреева Л.Н., Изюмова Л.Г., Симон-нова В.И. Справочные таблицы основных спектральных линий для полуквантового анализа минерального сырья. Новосибирск: Редакционно-издательский отдел СО АН СССР, 1965. 172 с.
- [31] Балыкин В.И., Меленьтьев П.Н. // УФН. 2018. Т. 188. № 2. С. 143–168.
- [32] Кудряшов С.И., Самохвалов А.А., Агеев Э.И., Вейко В.П. // Письма в ЖЭТФ. 2019. Т. 109. В. 5. С. 301–305.
- [33] Климов В.В. Наноплазмоника. М.: Физматлит, 2009. 480 с.
- [34] Liu W., Kosareva O., Golubsov I.S., Iwasaki A., Becker A., Kandidov V.P., Chin S.L. // Appl. Phys. B. 2003. V. 76. P. 215–229. doi 10.1007/s00340-002-1087-1



- [35] Беспалов В.Г., Козлов С.А., Крылов В.Н., Путилин С.Э. Фемтосекундная оптика и фемтотехнологии. СПб: СПбГУ ИТМО, 2010. 234 с.
- [36] Лыков А.В. Теория теплопроводности. М.: Высшая школа, 1966. 592 с.
- [37] Козлов Д.В. Основы гидрофизики. Учебное пособие. М.: Изд-во МГУП, 2004. 246 с.