

03:09

Влияние частоты повторения лазерных импульсов на интенсивность спектральных линий в методе фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии жидкости

© С.С. Голик, А.А. Ильин, М.Ю. Бабий, Ю.С. Бирюкова,
Т.М. Агапова, А.Ю. Майор, О.А. Букин, Ю.Н. Кульчин

Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН, Владивосток
Дальневосточный федеральный университет, Владивосток
E-mail: golik_s@mail.ru

Поступило в Редакцию 3 июня 2015 г.

Экспериментально определено влияние частоты повторения импульсов фемтосекундного титан-сапфирового лазера (800 nm, 45 fs, 0.82 mJ) на интенсивность спектральных линий при оптическом пробое на поверхности водного раствора CaCl_2 . Показано, что при увеличении частоты повторения лазерных импульсов с 20 до 1000 Hz наблюдается 44%-е снижение интенсивности эмиссионной линии Ca II (393.3 nm), при этом излучение сплошного спектра плазмы остается постоянным в пределах ошибки измерения.

Лазерно-искровая спектроскопия (ЛИС) является мощным методом для проведения качественного и количественного *in situ* анализа вещества [1,2]. В настоящее время уделяется большое внимание повышению чувствительности ЛИС, так как предел обнаружения для многих элементов при возбуждении плазмы импульсами наносекундной длительности находится на *ppm*-уровне [1,2]. Одним из способов повышения чувствительности данного метода является использование лазерных импульсов фемтосекундной длительности для возбуждения плазмы оптического пробоя на поверхности образцов (фемтосекундная ЛИС) [3–5]. Особенности фемтосекундной ЛИС являются относительно низкие пределы обнаружения элементов в водных растворах, а также возможность анализа элементного состава на поверхности жидкости при частотах повторения импульсов до 1 kHz [4]. Улучшение

чувствительности фемтосекундной ЛИС обусловлено, в частности, тем, что механические и термодинамические параметры плазмы лазерного пробоя сильно различаются для импульсов наносекундной и фемтосекундной длительности [1,2,5]. Для атомов и ионов фемтосекундной плазмы, генерируемой на поверхности жидкости, существенную роль играет накачка возбужденных состояний электронным ударом из основного состояния [6]. Данный факт является следствием низкой температуры и электронной плотности (по сравнению с плазмой, возбуждаемой импульсами наносекундной длительности), что приводит к малой интенсивности сплошного спектра [4,7]. Также при фемтосекундной длительности импульса меняются и временные зависимости интенсивностей сплошного и линейчатого спектра плазмы [8]. Для повышения предела обнаружения в ЛИС используется техника временного стробирования, где оптимальные величины задержки регистрации сигнала относительно лазерного импульса td и времени экспозиции сигнала tg зависят от определяемого элемента и способа возбуждения плазмы на поверхности образца [1,2,4]. В работе [4] были получены оптимальные td и tg , а также рассчитаны пределы обнаружения для ряда химических элементов, включая кальций, для импульсов с энергией до 1 мДж. Кроме техники временного стробирования для повышения интенсивности линейчатого спектра в ЛИС возможно использовать увеличение плотности мощности излучения на поверхности образца с помощью более острой фокусировки [9].

Целью работы являлось изучение влияния частоты повторения лазерных импульсов на интенсивность линейчатого и сплошного спектра оптического пробоя, генерируемого при фокусировке гигаваттных фемтосекундных импульсов на поверхности водных растворов. Данная работа является частью комплексного проекта „Современные технологии и технические средства контроля за состоянием морских экосистем и морскими биологическими ресурсами“ [10–12].

Экспериментальные исследования проводились на установке, схема которой представлена на рис. 1. В качестве источника фемтосекундных лазерных импульсов использовался титан-сапфировый лазер (Spitfire Pro 40F, Spectra-Physics) 1 с центральной длиной волны 800 нм, длительностью импульса 45 fs, энергией в импульсе 0.82 мДж, частотами повторения импульсов 20, 100, 200, 333, 500 Hz и 1 kHz. Лазерное излучение направлялось через систему зеркал 2 и телескоп 3, 4 на плоско-выпуклую линзу 5 с фокусным расстоянием 100 мм (КРХ094АР.16, NewPort) и

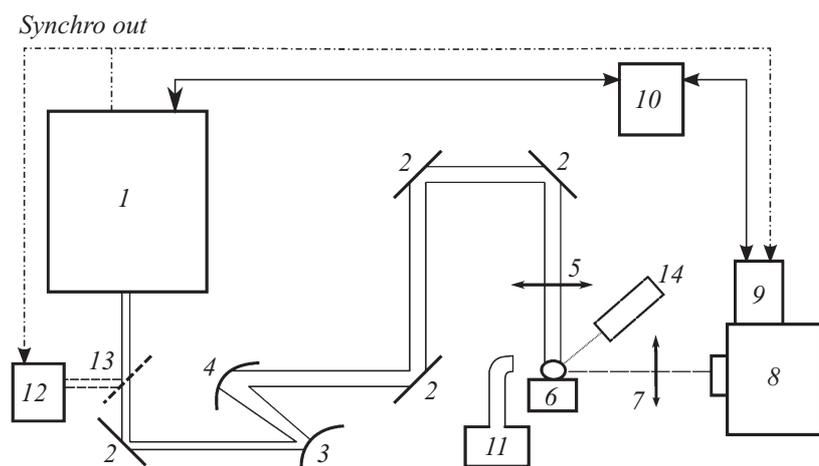


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

фокусировалось на поверхности исследуемого раствора. Начальный диаметр пучка лазера, равный 10 mm, телескопом 3, 4 расширился до 15 mm с целью увеличения интенсивности эмиссионных линий, как показано в [10]. Образцы с водным раствором CaCl_2 помещали в цилиндрическую стеклянную кювету объемом 3 ml 6. Кювета устанавливалась на 3-осной подвижной платформе (MT3/M, Thorlabs). Излучение плазмы с помощью кварцевой линзы 7 ($f = 100$ mm) направлялось на входную щель спектрометра с фокусным расстоянием 300 mm 8 (Spectra Pro 2300, Princeton Instruments, дифракционная решетка 1200 lines/mm, ширина входной щели спектрометра $50 \mu\text{m}$). В качестве детектора использовалась 16-битная ICCD-камера 9 (Pi-MAX 3, Princeton Instruments) с временем экспозиции одиночного сигнала $t_g = 200$ ns и задержкой регистрации относительно лазерного импульса $td = 60$ ns (задержка td обеспечивалась синхронизацией ICCD-камеры с лазерным импульсом, встроенным генератором задержек SuperSynchro). Накопление сигнала осуществлялось по 5000 лазерных импульсов, при этом время регистрации одного спектра излучения плазмы составляло 250 s для частоты повторения лазерных импульсов 20 Hz и 5 s для частоты повторения 1 kHz соответственно. Управление работой эксперименталь-

ной установки осуществлялось компьютером 10. Воздушный аспиратор 11 использовался для предотвращения попадания брызг раствора на фокусирующую оптику. Длительность импульса контролировалась с помощью автокоррелятора (PSCOUT PL-SP-LF, Spectra-Physics) 12. Для этого часть лазерного излучения отводилась на автокоррелятор 12 с помощью светоделителя 13, установленного на откидной держалке. Угол отражения луча гелий-неонового лазера 14 (1137P, JDS) от поверхности исследуемого образца был использован для контроля положения поверхности раствора относительно фокусирующей линзы. Все измерения проводились при постоянных оптической конфигурации и параметрах лазерного излучения, за исключением частоты следования импульсов. В качестве образца использовался водный раствор CaCl_2 с концентрацией кальция $1.0 \cdot 10^{-2}$ г/л. Обработка экспериментальных данных осуществлялась в программном комплексе WinSpec.

На рис. 2 представлены экспериментальные зависимости интенсивностей линии CaII (393.3 nm), CaII (396.8 nm) и их аппроксимации степенными функциями, а так же интенсивности сплошного спектра плазмы в диапазоне длин волн от 394.5 nm до 395.5 nm от частоты повторений лазерных импульсов при оптическом пробое на поверхности водного раствора CaCl_2 . Из рис. 2 видно, что при увеличении частоты повторений лазерных импульсов наблюдается уменьшение интенсивности эмиссионных линий CaII (393.3 nm), CaII (396.8 nm), при этом интенсивность сплошного спектра остается неизменной в пределах относительной ошибки измерений, равной 4%. Максимальные значения интенсивности эмиссионных линий кальция наблюдаются при значении частоты повторений лазерного импульса $\nu_{\min} = 20$ Hz. При значении частоты повторений импульса $\nu_{\max} = 1000$ Hz интенсивность эмиссионной линии CaII (393.3 nm) уменьшается на 44% относительно интенсивности для ν_{\min} . Динамика газовых образований при фемтосекундном пробое на поверхности жидкости исследовалась в работах [13–15]. В зависимости от энергии импульса и условий фокусировки лазерного излучения на поверхность жидкости авторы зарегистрировали разлет пузырьков размером ~ 10 – $100 \mu\text{m}$ от области пробоя, генерацию жидкостно-пузырьковых струй, газовой каверны в области пробоя (характерный размер $\sim 500 \mu\text{m}$) и прогиб поверхности раздела газ/жидкость. Данные образования наблюдаются на временном интервале до нескольких миллисекунд. Ясно, что при большой частоте следования импульсов 0.1–1 kHz лазерная плазма будет генерироваться

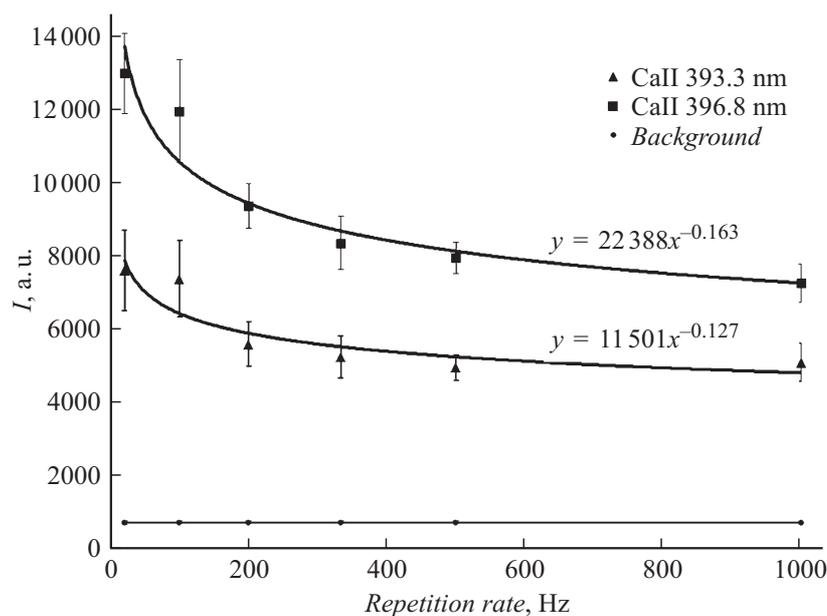


Рис. 2. Зависимости интенсивностей спектральных линий CaII (393.3 и 396.8 nm) и сплошного спектра плазмы, генерируемой на поверхности водного раствора CaCl_2 .

как в данных газовых образованиях, так и в жидкости, граничащей с данными образованиями. Таким образом, концентрация ионов кальция в плазменной области будет падать с ростом частоты следования импульсов. Следующим фактором, уменьшающим интенсивность эмиссионных линий, является выброс капель жидкости, приводящий к уменьшению лазерной энергии, подводимой к поверхности раздела жидкость/газ. Выброс капель может приводить к генерации плазмы над поверхностью жидкости и к поглощению и рассеянию лазерного излучения на каплях. С ростом частоты следования лазерных импульсов число таких выброшенных капель значительно возрастает. Так как интенсивность сплошного спектра плазмы для всех частот повторения импульсов остается неизменной в пределах ошибки измерений, то при значении частоты повторений лазера 20 Hz соотношение сигнал/шум

является наилучшим, однако при этом существенно возрастает время одного измерения до 250 с.

Таким образом, в методе фемтосекундной ЛИС при высоких концентрациях определяемых элементов в исследуемом образце возможно использовать частоты следования лазерных импульсов до 1 кГц, что значительно сокращает время анализа. Это особенно важно в исследованиях, связанных с измерениями в режиме реального времени, такими как мониторинг элементного состава морской воды [7]. При низких концентрациях определяемых элементов для повышения предела обнаружения необходимо использовать частоты менее 100 Hz.

Обработка спектров кальция выполнена в ДВФУ при поддержке гранта Российского научного фонда (соглашение № 14-50-00034), экспериментальные исследования проводились при поддержке РФФИ (№ НК 15-32-20878\15) с использованием оборудования ЦКП ЛаМИ ИАПУ ДВО РАН.

Список литературы

- [1] *Singh J.P., Thakur S.N.* Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. Elsevier Science, 2007. 443 p.
- [2] *Fortes F.J., Moros J., Lucena P.* et al. // *Anal. Chem.* 2013. V. 85. N 2. P. 640–669.
- [3] *Gurevich E.L., Hergenroder R.* // *Appl. Spectrosc.* 2007. V. 61. N 10. P. 233A–241A.
- [4] *Голик С.С., Букин О.А., Ильин А.А., Соколова Е.Б., Колесников А.В., Бабий М.Ю., Кульчин Ю.Н., Гальченко А.А.* // *ЖПС.* 2012. Т. 79. № 3 С. 488 [*Golik S.S., Bukin O.A., Ilyin A.A., Sokolova E.B., Kolesnikov A.V., Babiy M.Yu., Kulchin Yu.N., Galchenko A.A.* // *J. Appl. Spectrosc.* 2012. V. 79. N 3. P. 471]
- [5] *Vogel A. Noack J., Nahen K.* et al. // *Appl. Phys. B.* 1999. V. 68. P. 271–280.
- [6] *Ильин А.А., Голик С.С.* // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. В. 6. С. 7. [*Ilyin A.A., Golik S.S.* // *Tech. Phys. Lett.* 2014. V. 40. P. 234.]
- [7] *Ilyin A.A., Golik S.S.* // *Spectrochim. Acta B.* 2013. V. 87. P. 192.
- [8] *Ильин А.А., Соколова Е.Б., Голик С.С., Букин О.А., Шмирко К.А.* // *ЖПС.* 2011. Т. 78. № 6. С. 921 [*Ilyin A.A., Sokolova E.B., Golik S.S., Bukin O.A., Shmirko K.A.* // *J. Appl. Spectrosc.* 2012. V. 78. N 6. P. 861.
- [9] *Голик С.С., Ильин А.А., Колесников А.В.* et al. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. В. 15. С. 72 [*Golik S.S., Ilyin A.A., Kolesnikov A.V.* et al. // *Tech. Phys. Lett.* 2013. V. 39. N 8. P. 702].
- [10] *Kameneva P.A., Imbs A.B., Orlova T.Yu.* // *Toxicon.* 2015. V. 98. P. 1–3.

- [11] Долгих Г.И., Бударин С.С., Долгих С.Г. et al. // ДАН. 2015. Т. 462. № 5. С. 1–4.
- [12] Кульчин Ю.Н., Майор А.Ю., Проценко Д.Ю. et al. // Квант. электрон. 2015. Т. 45. № 5. С. 477–481 [Kulchin Yu.N, Mayor A.Yu, Proshenko D.Yu. et al. // Quant. Electron. 2015. V. 45. N 5. P. 477–481].
- [13] Ошемков С.В., Дворкин Л.П., Дмитриев В.Ю. // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. В. 10. С. 8 [Oshemkov S.V., Dvorkin L.P., Dmitriev V.Y. // Tech. Phys. Lett. 2008. V. 34. N 5. P. 408].
- [14] Ошемков С.В., Дворкин Л.П., Дмитриев В.Ю. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. В. 6. С. 72 [Oshemkov S.V., Dvorkin L.P., Dmitriev V.Y. // Tech. Phys. Lett. 2009. V. 35. N 3. P. 282].
- [15] Strycker B.D., Springer M.M., Traverso A.J., Kolomenskii A.A., Kattawar G.W., Sokolov A.V. // Opt. Express. 2013. V. 21. P. 23 772.