

03:09

## **Влияние условий фокусировки лазерного излучения на интенсивность спектральных линий в методе фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии жидкости**

© С.С. Голик, А.А. Ильин, А.В. Колесников, М.Ю. Бабий,  
Ю.Н. Кульчин, О.А. Букин

Институт автоматки и процессов управления ДО РАН, Владивосток  
Дальневосточный федеральный университет, Владивосток  
E-mail: golik\_s@mail.ru

Поступило в Редакцию 2 апреля 2013 г.

Экспериментально определено влияние диаметра пучка фемтосекундного титан-сапфирового лазера (800 nm, 40 fs, 0.8 mJ) на интенсивность спектральных линий при оптическом пробое на поверхности водного раствора  $\text{CaCl}_2$ . Показано, что увеличение диаметра лазерного пучка с 7 до 14 mm на фокусирующей линзе при одинаковой энергии импульсов приводит к трехкратному увеличению интенсивности линии  $\text{CaII}$  (393.3 nm) и двадцатикратному для линии  $\text{H}_\alpha$  (656 nm). Данный эффект может быть использован в качестве способа увеличения интенсивностей эмиссионных линий химических элементов в фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии жидких сред и, следовательно, улучшения пределов обнаружения данного метода.

Эмиссионная лазерно-искровая спектроскопия (ЛИС) является мощным методом для проведения качественного и количественного *in situ* анализа вещества [1,2]. В последнее время уделяется большое внимание использованию лазерных импульсов фемтосекундной длительности для возбуждения плазмы оптического пробоя на поверхности образцов в данном методе (фемтосекундная ЛИС) [3–7]. Во время оптического пробоя, генерируемого фемтосекундными лазерными импульсами, термодинамические параметры лазерной плазмы существенно отличаются от параметров плазмы, генерируемой лазерными импульсами наносекундной длительности. Температура и электронная плотность плазмы при использовании фемтосекундных импульсов гораздо ниже,

в результате чего сплошное фоновое излучение плазмы относительно слабое [6]. Данные особенности оптического пробоя на поверхности жидкости, возникающие под действием гигаватных лазерных импульсов фемтосекундной длительности, позволили значительно увеличить чувствительность метода ЛИС при анализе жидких сред [4,7].

Несмотря на вышесказанное, в настоящее время влияние некоторых экспериментальных условий на генерацию оптического пробоя на поверхности жидкости фемтосекундными лазерными импульсами остается малоисследованным. Например, неизвестно влияние диаметра пятна фокусировки на спектрально-временные характеристики плазмы оптического пробоя, генерируемого на поверхности жидкости ультракороткими лазерными импульсами гигаватной мощности. В настоящее время известно, что в сфокусированном излучении ультракоротких импульсов в атмосфере наблюдается конкуренция процессов филаментации и оптического пробоя, при этом параметры филамента и плазменного канала сильно зависят от радиуса фокусировки [8,9]. При слабой фокусировке доминирует филаментация и образуется протяженный плазменный канал с невысокой концентрацией электронов, а при уменьшении радиуса фокусировки наблюдаются как плазменный канал филамента, формирующийся перед геометрическим фокусом, так и плотная плазма оптического пробоя в его окрестности. При острой фокусировке длина филамента становится неизмеримо малой и в геометрическом фокусе линзы существует плазма пробоя с повышенной плотностью электронов [9]. В связи с вышесказанным возникает необходимость исследования влияния диаметра пятна фокусировки на спектрально-временные характеристики плазмы оптического пробоя, генерируемого на поверхности жидкости ультракороткими лазерными импульсами гигаватной мощности.

Целью данной работы являлось исследование влияния радиуса фокусировки при неизменной энергии лазерных импульсов на интенсивность линейчатого и сплошного спектра оптического пробоя, генерируемого при фокусировке гигаватных фемтосекундных импульсов на поверхности жидкости. Для предотвращения выброса капель анализируемого водного раствора на фокусирующую оптическую систему в работе использовалась линза с фокусным расстоянием 100 мм, а радиус пятна фокусировки варьировался путем изменения диаметра лазерного пучка.

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. В качестве источника фемтосекундных лазерных импульсов использовал-

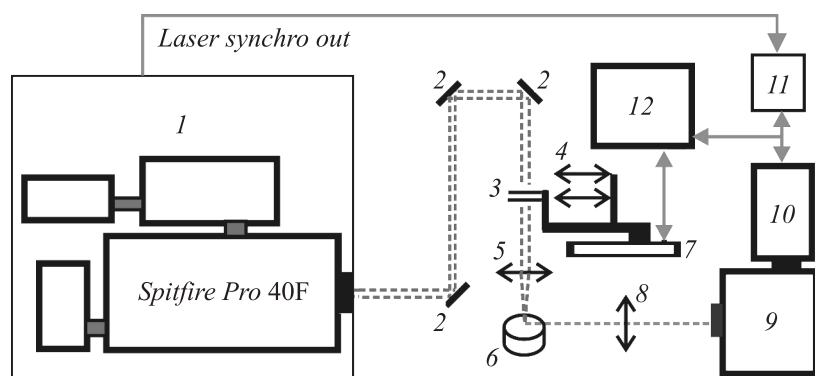


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

ся титан-сапфировый лазерный комплекс SpitfirePro 40F 1 (Spectra-Physics) со следующими основными параметрами: центральная длина волны 800 nm, длительность импульса 40 fs, энергия в импульсе 0.8 mJ, частота следования импульсов 20 Hz, диаметр пучка 7 mm. Лазерное излучение, проходя через систему зеркал 2 направлялось через стеклянные пластины 3 или телескоп 4 на фокусирующую плосковыпуклую линзу 5 (КРХ094AR.16, Newport), с фокусным расстоянием 100 mm. В результате фокусировки излучения на поверхности исследуемого раствора, находящегося в стеклянной цилиндрической кювете объемом 3 ml 6, генерировалась плазма оптического пробоя. В эксперименте телескоп 4 обеспечивал двукратное увеличение диаметра лазерного пучка до 14 mm, а пластины 3 с толщиной, равной суммарной толщине линз телескопа 4, использовались для выравнивания мощности и дисперсии групповой скорости в случае узкого пучка. Переключение между каналами узкого и широкого пучками излучения осуществлялось с помощью перемещения пластин 3 и телескопа 4 относительно лазерного пучка автоматизированным линейным микропозиционером 7 (NST150/M, Thorlabs). Положение поверхности анализируемого образца относительно фокуса линзы 5 контролировалось по углу отражения луча гелий-неонового лазера (1137P, JDS) от водной поверхности. Изображение плазмы проецировалось кварцевой линзой 8 (фокусное расстояние 100 mm) на входную щель спектрографа 9 (SpectraPro 2500i, Princeton Instruments), фокусное расстояние 500 mm, ширина

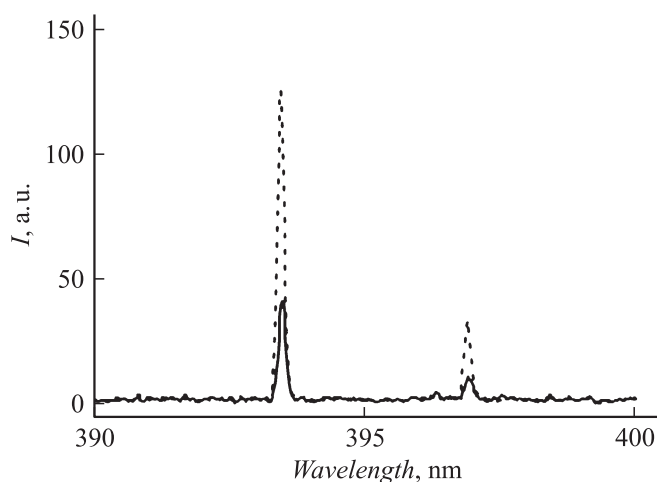


Рис. 2. Спектральные линии CaII (393.3 и 396.8 nm) в водном растворе CaCl<sub>2</sub>.

щели  $100\ \mu\text{m}$ , дифракционная решетка 1200 штрих/mm. В качестве регистратора использовалась камера ICCD 10 (PicoStar HR, LaVision) со временем экспозиции сигнала  $t_g = 200\ \text{ns}$ . Для синхронизации камеры ICCD 10 с лазерным импульсом и обеспечения временной задержки регистрации  $t_d$  использовался модуль задержки 11 (DEL-350, Becker&Nickl's). Длительность лазерного импульса контролировалась с помощью автокоррелятора (PSCOUT PL-SP-LF, SpectraPhysics). Управление комплексом осуществлялось компьютером 12.

В данной работе в качестве образца использовался водный раствор CaCl<sub>2</sub> с концентрацией кальция  $3.5 \cdot 10^{-2}\ \text{g/l}$ . Все измерения проводились при одинаковой длительности и энергии лазерного импульса. Для увеличения чувствительности метода ЛИС была использована техника временно-разрешенной спектроскопии с временной задержкой регистрации спектров относительно лазерного импульса  $t_d = 55\ \text{ns}$  и экспозицией 200 ns для каждого импульса [4]. Итоговые спектры были получены с накоплением по 2000 лазерным импульсам.

На рис. 2 представлены спектральные линии CaII (393.3 и 396.8 nm), полученные при конфигурации экспериментального комплекса с диаметром лазерного пучка 7 mm (сплошная линия) и диаметром 14 mm (пунктирная линия). На рис. 3 представлены спектральные линии H $\alpha$

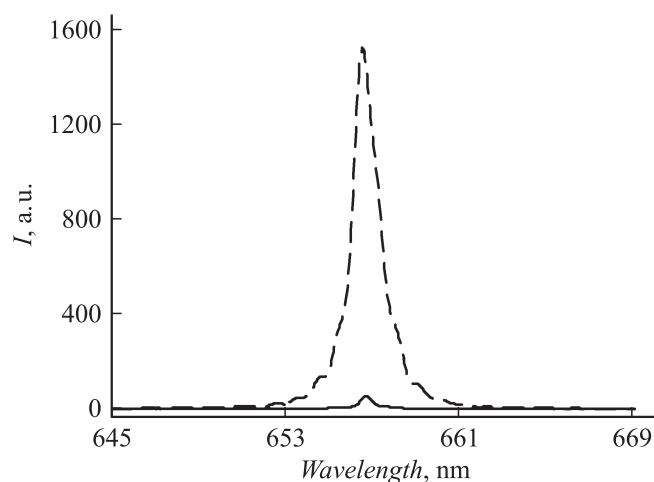


Рис. 3. Спектральные линии  $H_{\alpha}$  (656.3 nm) в водном растворе  $CaCl_2$ .

(656 nm), полученные при конфигурации экспериментального комплекса с диаметром лазерного пучка 7 mm (сплошная линия) и 14 mm (пунктирная линия). Из рис. 2 и 3 видно значительное возрастание интенсивностей спектральных линий в случае использования конфигурации экспериментального комплекса с диаметром лазерного пучка 14 mm при неизменных остальных характеристиках комплекса. При этом интенсивность линии иона  $CaII$  (393.3 nm) возросла в 3.15 раза, а для атомарной линии  $H_{\alpha}$  (656 nm) зарегистрировано более чем двадцатикратное увеличение интенсивности. Разное увеличение интенсивности линий  $CaII$  и  $H_{\alpha}$  объясняется различной временной зависимостью контраста регистрируемых эмиссионных линий [10,11] и выбором временных параметров регистрации сигнала. В работе [10] показано, что при оптическом пробое, генерируемом на поверхности жидкости лазерными импульсами фемтосекундной длительности, атомарные линии являются более интенсивными и долгоживущими по сравнению с линиями ионов. Данный эффект может быть использован в качестве простого способа увеличения интенсивностей линий химических элементов в фемтосекундной ЛИС и, следовательно, к улучшению пределов обнаружения данного метода.

Работа выполнена при поддержке программы „Научный фонд“ ДВФУ (проект 12-02-13007-м-15), Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение № 14.А18.21.128) и РФФИ (№ 12-02-31714-мол\_а).

## Список литературы

- [1] Кремерс Д., Радziemски Л. Лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия / Пер. с англ. под ред. Н.Б. Зорова. М.: Техносфера, 2009. 360 с. (*Cremers D.A., Radziemski L.J.* // Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy John Wiley & Sons, Ltd., 2006. 313 p.)
- [2] Singh J.P., Thakur S.N. // Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. Elsevier Science, 2007. 443 p.
- [3] Gurevich E.L., Hergenroder R. // Appl. Spectros. 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. 485–489. (*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. Spectros. 2012. V. 79. P. 471–476.)
- [5] Baudelet M., Guyon L., Yu J. et al. // J. Appl. Phys. 2006. V. 99. P. 084 701.
- [6] Sarpe-Tudoran C., Assion A., Wollenhaupt M., Winter M., Baumert T. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 261 109-1.
- [7] Букин О.А., Голик С.С., Ильин А.А., Кульчин Ю.Н., Соколова Е.Б., Бауло Е.Н. // Оптика атмосферы и океана. 2009. Т. 22. № 3. С. 296–300. (*Bukin O.A., Golik S.S., Ilyin A.A., Kulchin Yu.N., Sokolova E.B., Baulo E.N.* // Atmospheric and Oceanic Optics. 2009. V. 22. N 2. P. 209–213.)
- [8] Анексимов Д.В., Букин О.А., Быкова Е.Е., Гейнц Ю.Э., Голик С.С., Землянов А.А., Кабанов А.М., Матвиенко Г.Г. // Оптика атмосферы и океана. 2013. Т. 26. № 3. С. 286–293.
- [9] Theberge F., Liu W., Simard P.Tr. et al. // Phys. Rev. E. 2006. V. 74. N 3. P. 036 406.
- [10] Ильин А.А., Букин О.А., Соколова Е.Б., Голик С.С., Шмирко К.А. // Оптика атмосферы и океана. 2012. Т. 25. № 5. С. 441–447. (*Ilyin A.A., Bukin O.A., Sokolova E.B., Golik S.S., Shmirko K.A.* // Atmospheric and Oceanic Optics. 2012. V. 25. N 6. P. 398–404.)
- [11] Ильин А.А., Букин О.А., Голик С.С., Соколова Е.Б., Шмирко К.А. // ЖПС. 2011. Т. 78. № 6. С. 926–931. (*Ilyin A.A., Sokolova E.B., Golik S.S., Bukin O.A., Shmirko K.A.* // J. Appl. Spectros. 2012. V. 78. N 6. P. 861–866.)