

Лазерная искровая спектроскопия жидких сред с возбуждением импульсами фемтосекундной длительности

О.А. Букин², С.С. Голик¹, А.А. Ильин¹, Ю.Н. Кульчин²,
Е.Б. Соколова², Е.Н. Бауло^{3*}

¹Дальневосточный государственный университет, Институт физики и информационных технологий
690950, г. Владивосток, ул. Суханова, 8

²Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН
690041, г. Владивосток, ул. Радио, 5

³Дальневосточный государственный рыбохозяйственный технический университет
690950, г. Владивосток, ГСП, ул. Луговая, 526

Поступила в редакцию 16.10.2008 г.

Экспериментально исследованы спектры оптического пробоя на поверхности морской и дистиллированной воды с применением лазерных импульсов Ti-сапфирового лазера длительностью 50 и 650 фс в нормальной атмосфере. Изучена временная зависимость интенсивности эмиссионных линий NaI (588,9 нм) и MgII (279,5 нм), определен предел обнаружения концентрации Na в водном растворе NaCl на уровне 10^{-6} г/л.

Ключевые слова: оптический пробой, фемтосекундные импульсы, нормальная атмосфера, морская вода, минимально обнаруживаемые концентрации.

Введение

В настоящее время методы фемтосекундной лазерной спектроскопии привлекают большое внимание, ведутся активные исследования процессов взаимодействия лазерного излучения сверхкороткой длительности с атмосферой, жидкими средами и твердыми материалами [1–3]. Особенно привлекают те возможности, которые появляются при зондировании атмосферы с использованием лазеров фемтосекундной длительности [4–6]. Применение фемтосекундных лазеров при изучении биологических объектов, таких как бактерии, клетки фитопланктона, клетки тканей, имеет ряд преимуществ и позволяет создавать новые методы исследования в различных приложениях. Так, метод лазерной искровой спектроскопии (ЛИС) с фемтосекундным возбуждением успешно применяется для анализа бактерий [7], определения содержания Ca^{2+} в биологических образцах с высоким пространственным разрешением в режиме реального времени [8], определения следовых концентраций элементов в листьях растений [9]. Особенности оптического пробоя в жидкости, возникающего под действием лазерных импульсов фемтосекундной длительности, позволяют надеяться на значительное улучшение параметров метода ЛИС при измерении концентрации элементного состава жидких сред.

Наряду с несомненными преимуществами метода ЛИС [10], существенным его недостатком при использовании импульсов наносекундной длительности в анализе жидких сред является низкий предел обнаружения концентраций химических элементов на уровне 10^{-2} – 10^{-4} г/л [10, 11]. Основным ограничением порога минимально обнаруживаемых концентраций (МОК) элементов, содержащихся в жидкости, является наличие интенсивного непрерывного по спектру излучения плазмы, на фоне которого происходит регистрация эмиссионных линий элементов.

При возбуждении лазерного пробоя импульсами фемтосекундной длительности термодинамические параметры плазмы в области пробоя существенным образом отличаются от таковых при использовании наносекундных лазерных импульсов. Температура и электронная плотность фемтосекундного оптического пробоя значительно ниже, что приводит к более низкой интенсивности непрерывного фона излучения плазмы, в спектре практически отсутствуют интенсивные линии ионов атмосферных газов. Изменяется и временная зависимость сплошного и эмиссионного спектров излучения лазерной плазмы при переходе от наносекундной длительности к фемтосекундной. Благодаря фемтосекундному возбуждению можно добиться большего контраста эмиссионных линий исследуемых элементов на фоне непрерывного спектра излучения и получить более низкие пределы обнаружения химических элементов [9, 12].

В настоящей статье исследованы возможности фемтосекундной ЛИС с одноимпульсным возбуждением для элементного анализа морской воды, приведены

* Олег Алексеевич Букин; Сергей Сергеевич Голик (golik_s@mail.ru); Алексей Анатольевич Ильин; Юрий Николаевич Кульчин; Екатерина Борисовна Соколова; Елена Николаевна Бауло.

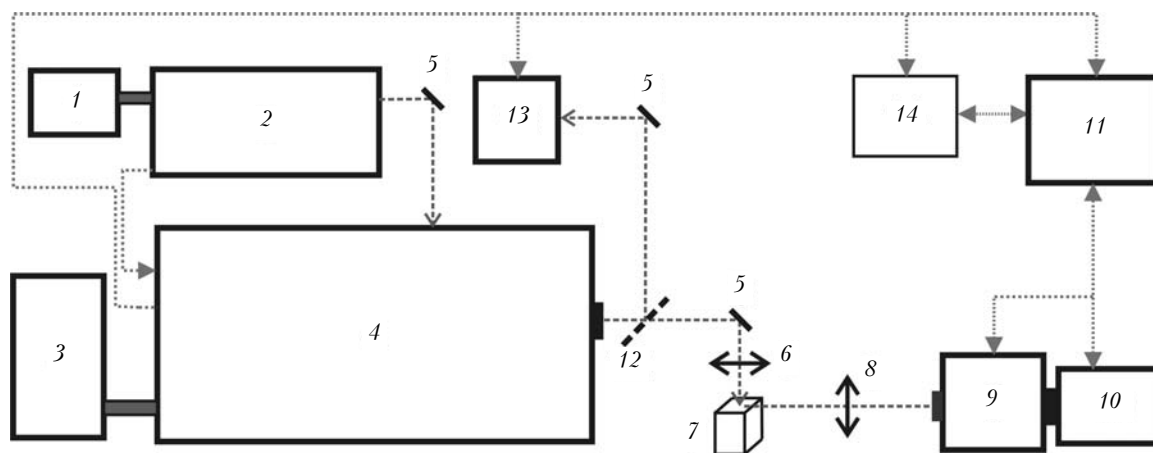


Рис. 1. Схема экспериментального комплекса

результаты исследования временной зависимости интенсивности эмиссионных линий некоторых элементов, содержащихся в морской воде.

Экспериментальный комплекс

Излучение фемтосекундного Ti-сапфирового комплекса (рис. 1) SpitFire40F Spectra Physics (1, 3 – лазеры накачки; 2 – фемтосекундный Ti-сапфировый лазер; 4 – Ti-сапфировый усилитель с центральной длиной волны излучения 800 нм, энергией в импульсе 1,1 мДж, длительностью лазерных импульсов 50 и 650 фс, частотой повторения импульсов 4 Гц – 1 кГц), проходя через систему поворотных зеркал 5, 12, направлялось на линзу 6 ($f = 150$ мм) и фокусировалось на поверхности воды в оптической кювете 7. Кювета представляла собой кварцевую емкость прямоугольной формы объемом 4 мл.

Излучение из кюветы 7 кварцевой линзой 8 ($f = 100$ мм) проецировалось на входную щель монохроматора 9 (SpectraPro 2500i, Spectra Physics, решетка 1200 штрихов/мм, ширина входной щели 100 мкм). Регистрация спектра проводилась ICCD-камерой с оптическим усилителем яркости 10 PicoStar HR (LaVision, GmbH), которая обеспечивала минимальное временное разрешение порядка 80 пс. Синхронизация камеры 10 осуществлялась от синхронимпульса затвора лазера 4, проходящего через плату задержки 14. Длительность импульса лазера контролировалась автокоррелятором PSCOUT PL-SP-LF Spectra Physics 13. Излучение лазера направлялось в автокоррелятор с помощью диэлектрического делительного зеркала с коэффициентом отражения 3%, установленного на откидной держалке 12. Управление комплексом осуществлялось компьютером 11.

Результаты и обсуждение

Спектры оптического пробоя в диапазоне длин волн от 200 до 800 нм на поверхности проб морской воды, возбуждаемого импульсами с длительностями

50 и 650 фс, усредненные по 20 лазерным импульсам, представлены на рис. 2, а, б соответственно.

Частота посылок лазерных импульсов составляла 10 Гц, время экспозиции ICCD-камеры 1 мкс. На рис. 2, а, б по оси ординат отложены интенсивности в относительных единицах, по оси абсцисс – длины волн в нм, стрелками показаны линии химических элементов, в скобках – аналитические длины волн в нм. На данных спектрах отчетливо выделяются эмиссионные линии макросостава морской воды (Ca, Mg, Na), линии атмосферных и растворенных в воде газов на рис. 2, б (азот, кислород, водород). На рис. 2, в для идентификации фоновых линий оптического пробоя воды в нормальной атмосфере (линии атомарного водорода, азота и кислорода) представлен спектр дистиллированной воды при возбуждении лазерным импульсом длительностью 650 фс.

Необходимо отметить, что в данных спектрах не проявляются линии других элементов, присутствующие в морской воде, для регистрации которых необходимо специальное накопление сигнала или более высокое спектральное разрешение. Целью данных экспериментов являлось сравнение минимально обнаруживаемых концентраций при нано- и фемтосекундном возбуждении на примере элементов, которые хорошо регистрируются в обоих случаях, таких как Na и Mg.

Для определения оптимальных условий регистрации спектров при проведении количественных измерений методом ЛИС была исследована временная зависимость интенсивности эмиссионных линий Mg, Na, сплошного спектра и контраста или соотношения сигнал-шум K (SNR), определяемого отношением интенсивности линии к интенсивности сплошного спектра, для данных элементов.

На рис. 3, а представлена временная зависимость интенсивности линии иона MgII (279,5 нм) и интенсивности сплошного спектра.

Временная экспозиция ICCD-камеры составляла 500 пс, накопление сигнала осуществлялось по 100 импульсам лазера, усреднение проводилось по 5 спектрам. На рис. 3, б представлена временная зависимость контраста K (SNR) эмиссионной линии иона

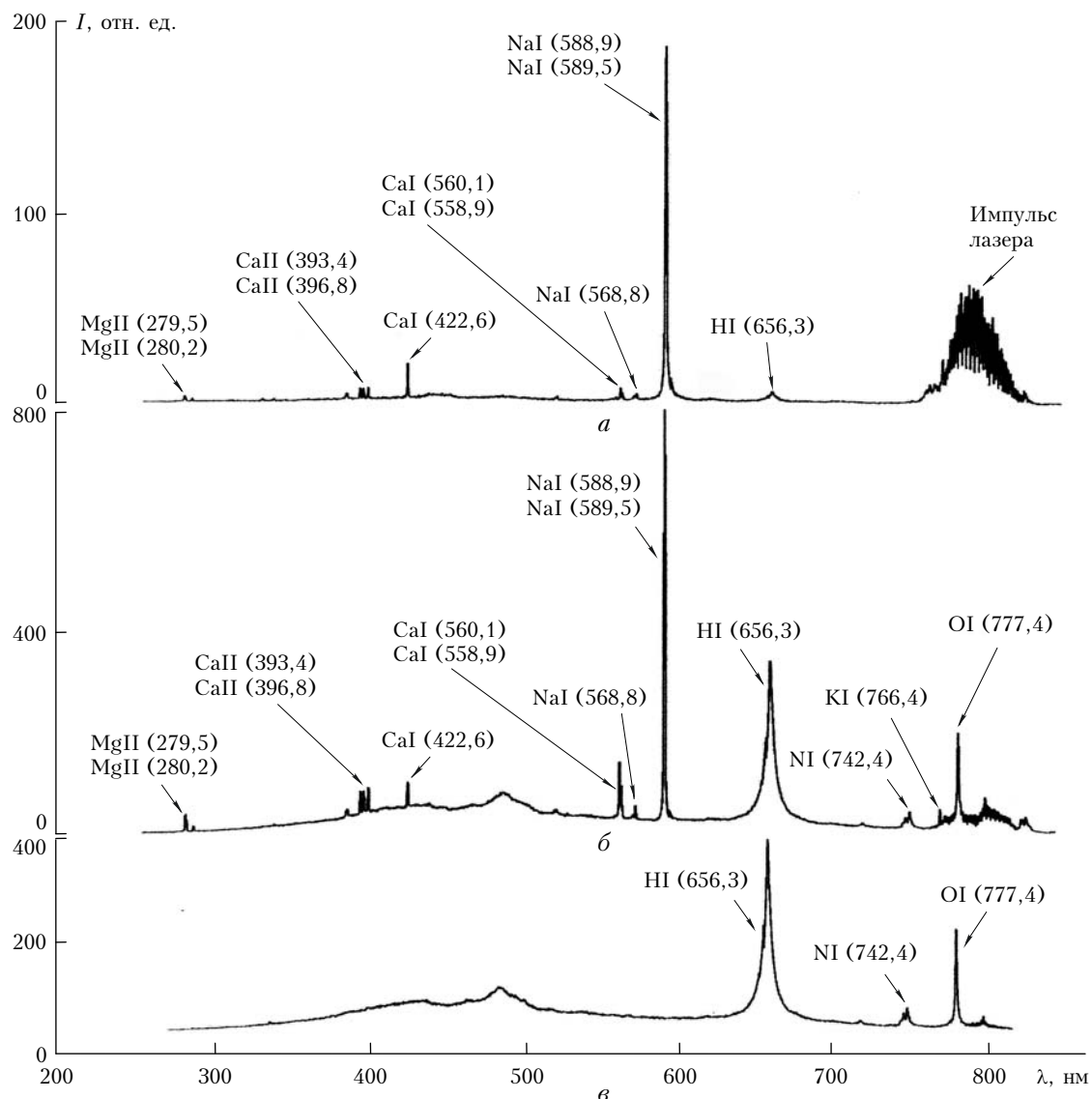


Рис. 2. ЛИС-спектры: морской воды при возбуждении лазерным импульсом длительностью 50 фс – *a*; 650 фс – *б*; дистиллированной воды при возбуждении лазерным импульсом длительностью 650 фс – *в*

MgII (279,5 нм), определяемого при различных длительностях лазерного импульса. На рис. 3, *в* показана временная зависимость интенсивности линии атома NaI (588,9 нм) и интенсивности сплошного спектра при возбуждении лазерным импульсом длительностью 50 фс. Временная экспозиция ICCD-камеры составляла 500 пс, накопление сигнала осуществлялось по 15 импульсам лазера, усреднение проводилось по 5 спектрам. На рис. 3, *г* представлена временная зависимость контраста для эмиссионной линии NaI (588,9 нм).

Из данных зависимостей получено, что в первые 10–20 нс после действия лазерного импульса наблюдается низкий контраст линий исследуемых элементов, обусловленный наличием интенсивного сплошного спектра. В промежутке от 20 до 80 нс наблюдается рост контраста для эмиссионных линий иона MgII (279,5 нм) и атома NaI (588,9 нм), причем после 80 нс относительно возбуждающего им-

пульса лазера контраст линий ионов Mg резко падает в отличие от атомарных линий Na.

По зависимости интенсивности линии NaI (588,9 нм) от концентрации натрия был исследован предел обнаружения МОК в водном растворе NaCl. На рис. 4 представлен усредненный по семи измерениям ЛИС спектр раствора NaCl с концентрацией атомов Na $4 \cdot 10^{-6}$ г/л. Измерения проводились с частотой посылок лазера 100 Гц, длительностью импульса 650 фс, энергией 1,1 мДж, временной задержкой регистрирующей камеры 75 нс, временем экспозиции 500 нс для каждого импульса и накоплением по 800 лазерным импульсам. Интенсивность линии составила $(40 \pm 8,5)$ отн. ед., относительная ошибка измерений для данной концентрации – 21%. Таким образом, определяя МОК как значение 3σ (где σ – среднеквадратическое отклонение измеряемого сигнала [13]), получаем предел обнаружения для атомов натрия порядка 10^{-6} г/л.

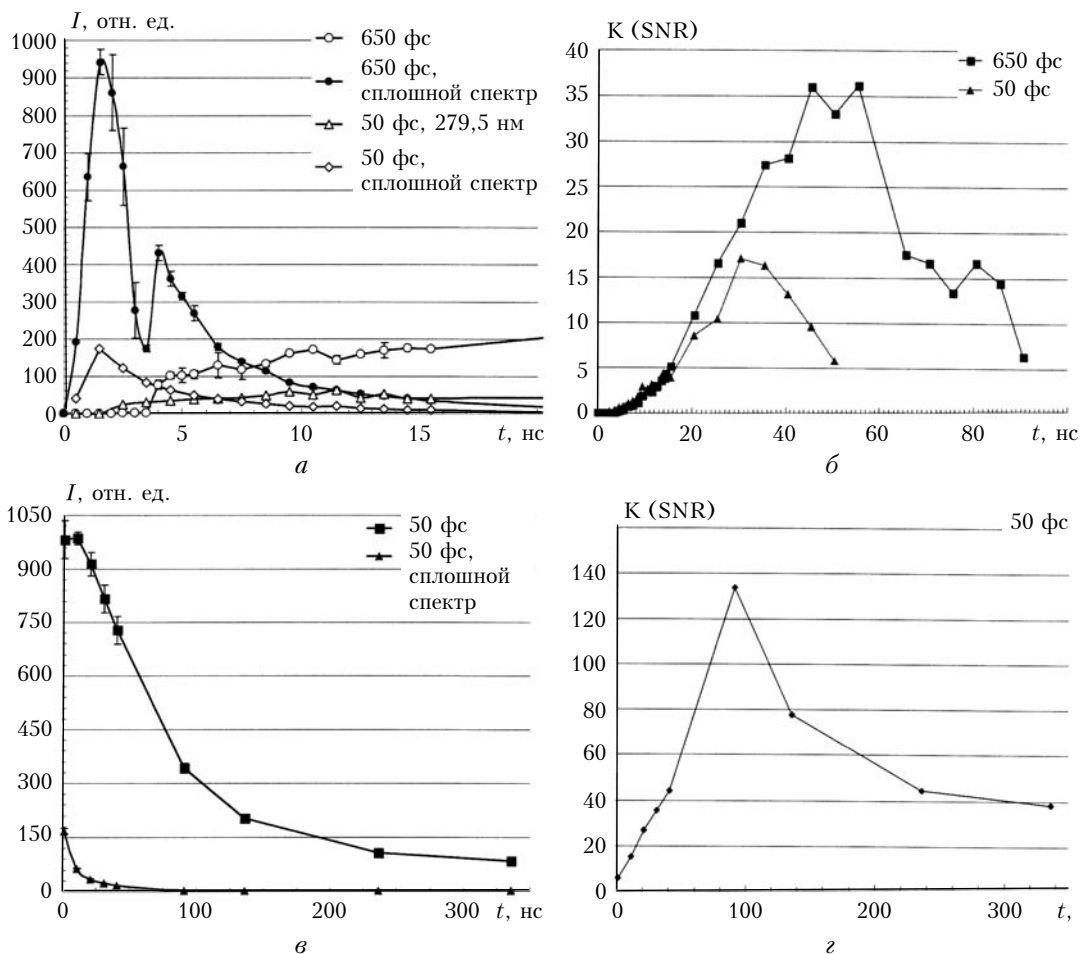


Рис. 3. Временная зависимость интенсивности линии и интенсивности фона для MgII (279,5 нм) – а и NaI (588,9 нм) – в; временная зависимость контраста К для MgII (279,5 нм) – б и NaI (588,9 нм) – з

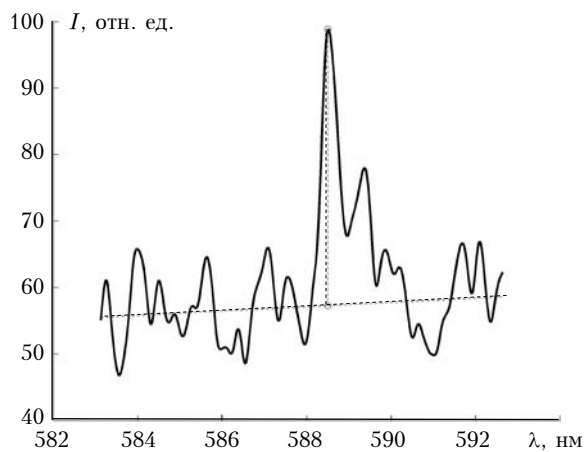


Рис. 4. Дублет Na в водном растворе NaCl, концентрация Na – $4 \cdot 10^{-6}$ г/л

Необходимо отметить, что, в отличие от случая с наносекундным возбуждением, при рабочей частоте Тi-сапфирового лазера 4–15 Гц на поверхности воды наблюдается генерация стабильной плазмы и не происходит выброс капель жидкости на фокусирующую оптику, обусловленный процессом взрывного вскипания навстречу лазерному излучению. При

генерации лазерной плазмы с использованием импульсов длительностью порядка 50 фс наряду с образованием плазмы оптического пробоя возникает генерация суперконтинуума и филаментов в поверхностном слое воды.

Заключение

В данной статье впервые исследованы ЛИС-спектры морской воды при фемтосекундном пробое на длине волны 800 нм, возбуждаемые лазерными импульсами с длительностями порядка 50 и 650 фс. В ЛИС-спектрах морской воды отчетливо регистрируются эмиссионные линии элементов, входящих в макросостав морской воды, таких как Ca, Mg, Na, H, K, O. Исследована временная зависимость сплошного спектра излучения плазмы, эмиссионных линий Na и Mg, а также показано, что использование временной селекции при проведении количественных измерений позволяет получить предел обнаружения натрия в морской воде на уровне 10^{-6} г/л. Это на два порядка меньше, чем для случая ЛИС с возбуждением наносекундными лазерными импульсами. Такие значения МОК существенно расширяют круг задач, решаемых при использовании ЛИС в жидких средах, особенно это относится к задачам

мониторинга качества морской воды и состояния клеток фитопланктона.

1. Schaffer C.B., Nishimura N., Glezer E., Kim A.M.T., Mazur E. Dynamics of femtosecond laser-induced breakdown in water from femtoseconds to microseconds // Opt. Express. 2002. V. 10. N 3. P. 196–203.
2. Oraevsky A., Da Silva L., Rubenchik A., Feit M., Glinsky M., Perry M., Mammini B., Small W., Stuart B. Plasma mediated ablation of biological tissues with nanosecond-to-femtosecond laser pulses: Relative role of linear and nonlinear absorption // IEEE J. Quant. Electron. 1996. V. 2. N 4. P. 801–809.
3. Baudelet M., Guyon L., Yu J., Wolf J.P., Amodeo T., Frejafon E., Laloi P. Femtosecond time-resolved laser-induced breakdown spectroscopy for detection and identification of bacteria: A comparison to the nanosecond regime // J. Appl. Phys. 2006. V. 99. N 8. 084701.
4. Fujii T., Goto N., Miki M., Nayuki T., Nemoto K. Lidar measurement of constituents of microparticles in air by laser-induced breakdown spectroscopy using femtosecond terawatt laser pulses // Opt. Lett. 2006. V. 31. Is. 23. P. 3456–3458.
5. Xu H.L., Mejean G., Liu W., Kamali Y., Daigle J.-F., Azarm A., Simard P.T., Mathieu P., Roy G., Simard J.-R., Chin S.L. Remote detection of similar biological materials using femtosecond filament-induced breakdown spectroscopy // Appl. Phys. B. 2007. V. 87. N 1. P. 151–156.
6. Kasparian J., Wolf J.-P. Physics and application of atmospheric nonlinear optics and filamentation // Opt. Express. 2008. V. 16. N 1. P. 466–493.
7. Guyon L., Baudelet M., Amodeo T., Frejafon E., Laloi P., Yu J., Wolf J.P. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy analysis of Bacteria: What Femtosecond Lasers Make Possible // Ultrafast Phenomena XV. Berlin; Heidelberg: Springer, 2007. V. 88. P. 193–195.
8. Assion A., Wollenhaupt M., Haag L., Mayorov F., Sarpe-Tudoran C., Winter M., Kutschera U., Baumert T. Femtosecond laser-induced-breakdown spectrometry for Ca^{2+} analysis of biological samples with high spatial resolution // Appl. Phys. B. 2004. V. 77. N 4. P. 391–397.
9. Bossu M., Zuo-Qiang H., Baudelet M., Jin Y., Jie Z. Femtosecond Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Detection of Trace Elements in Sophora Leaves // Chin. Phys. Lett. 2007. V. 24. N 12. P. 3466–3468.
10. Rusak D.A., Castle B.C., Smith B.W., Winefordner J.D. Recent trends and future of laser-induced plasma spectroscopy // Trends in analytical chemistry. 1998. V. 17. N 8–9. P. 453–460.
11. Букин О.А., Алексеев А.В., Ильин А.А., Голик С.С., Царев В.И., Бодун Н.С. Использование лазерной искровой спектроскопии с многоимпульсным возбуждением плазмы для мониторинга качества морской воды и состояния фитопланктона // Оптика атмосфер. и океана. 2003. Т. 16. № 1. С. 26–32.
12. Bukin O.A., Golik S.S., Khrapova E.B., Shmirko K.A., Surkov E.S. Investigation of supercontinuum and plasma properties generated by ultrashort laser pulses in marine water and atmosphere // Proc. of the XV Int. Symp. «Atmospheric and Ocean Optics. Atmospheric Physics». Krasnoyarsk, 2008. P. 131.
13. Daigle J.-F., Mejean G., Liu W., Theberge F., Xu H.L., Kamali Y., Bernhardt J., Azarm A., Sun Q., Mathieu P., Roy G., Simard J.-R., Chin S.L. Long range trace detection in aqueous aerosol using remote filament-induced breakdown spectroscopy // Appl. Phys. B. 2007. V. 87. N 4. P. 749–754.

O.A. Bukin, S.S. Golik, A.A. Ilyin, Yu.N. Kul'chin, E.B. Sokolova, E.N. Baulo. Femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy in liquid medium.

The emission spectra of the optical breakdown, excited by Ti-sapphire laser pulses with a duration of 50 and 650 fs in marine and distilled water, was experimentally observed in this work. The results of the temporal dependence of the intensity of emission lines NaI (588.9 nm) and MgII (279.5 nm) are presented. Detection limit concentration of Na in aqueous solution of NaCl at 10^{-6} grams per litre was obtained.