

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Дальневосточный федеральный университет»
(ДФУ)

На правах рукописи

Бабий Михаил Юрьевич

**ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ
ФЕМТОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ НА
СПЕКТРАЛЬНО-ВРЕМЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛАЗЕРНОГО
ПРОБОЯ, ГЕНЕРИРУЕМОГО НА
ПОВЕРХНОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

Специальность 01.04.21 – лазерная физика

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
к.ф.-м.н.
Голик Сергей Сергеевич

Владивосток – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
Глава I. ЛАЗЕРНЫЙ ПРОБОЙ В ЛАЗЕРНО-ИСКРОВОМ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ ВЕЩЕСТВА	17
1.1 Лазерный пробой.....	20
1.2 Основные механизмы и принципы метода лазерной искровой эмиссионной спектроскопии.....	24
1.3 Контурные спектральных линий	26
1.4 Прозрачность плазмы	28
1.5 Метрологические характеристики лазерной искровой спектроскопии.....	29
1.5.1 Измерение аналитического сигнала	29
1.5.2 Воспроизводимость.....	31
1.5.3 Правильность	33
1.5.4 Градуировочные графики	34
1.5.5 Пределы обнаружения	39
Глава II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ ФЕМТОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ НА СПЕКТРАЛЬНО-ВРЕМЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛАЗЕРНОГО ПРОБОЯ	41
2.1 Лазерный комплекс №1	41
2.2 Лазерный комплекс №2	47
2.3 Спектрометр №1 для регистрации спектров лазерной плазмы с пикосекундным временным разрешением.	49
2.4 Спектрометр №2 для регистрации спектров лазерной плазмы с наносекундным временным разрешением.	53
2.5 Экспериментальный комплекс для исследования временно-разрешенных спектров плазмы оптического пробоя на поверхности водных растворов в зависимости от энергии и частоты повторения лазерных импульсов в фемтосекундной ЛИС.	54
2.6 Экспериментальный комплекс для исследования временно-разрешенных спектров плазмы оптического пробоя на поверхности водных растворов в зависимости от диаметра пучка лазерного излучения и спектрально-временных характеристик линии водорода (H I 656 нм).....	57

2.7 Экспериментальный комплекс для временно-разрешенных экспериментов и исследования минимально обнаружимых концентраций методом фемтосекундной ЛИС	60
Глава III. ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ ФЕМТОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ НА СПЕКТРАЛЬНО-ВРЕМЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛАЗЕРНОГО ПРОБОЯ, ГЕНЕРИРУЕМОГО НА ПОВЕРХНОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ	
3.1 Экспериментальные исследования временной эволюции интенсивности спектральных линий оптического пробоя, генерируемого лазерными импульсами фемтосекундной длительности на поверхности водных растворов	63
3.2 Исследование влияния энергии лазерных импульсов фемтосекундной длительности на спектрально-временные характеристики лазерного пробоя, генерируемого на поверхности водных растворов.....	72
3.3 Изучение влияния условий фокусировки лазерных импульсов фемтосекундной длительности на интенсивности спектральных линий в плазме оптического пробоя, генерируемого на поверхности водных растворов.	75
3.4 Исследование зависимости интенсивности эмиссионных спектров ЛИС от частоты повторения лазерных импульсов фемтосекундной длительности.....	81
3.5 Пределы обнаружения химических элементов в воде, определяемых методом временно-разрешенной фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии.....	85
3.6 Исследование спектрально-временных характеристик эмиссионной линии водорода $H\alpha$ для оценки возможности использования в качестве внутреннего стандарта в методе фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии	92
Заключение.....	97
Список литературы.....	99

ВВЕДЕНИЕ

Внимание современных исследований в области взаимодействия ультракоротких лазерных импульсов с веществом обращено, в основном, на изучение таких нелинейных процессов, как самофокусировка, филаментация лазерного излучения, генерация гармоник высшего порядка и др. Исследованию характеристик лазерного пробоя, генерируемого на поверхности конденсированных сред лазерными импульсами фемтосекундной длительности, также уделяется значительное внимание [1-3]. В частности, ведутся фундаментальные исследования механизмов плазмообразования и спектрально-временных характеристик излучения плазмы, имеющих важное значение для развития метода фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии [4, 5]. Метод лазерной искровой спектроскопии (ЛИС) основан на регистрации спектров излучения плазменного факела, генерируемого в результате фокусировки мощного импульсного лазерного излучения на поверхности или в объеме исследуемого вещества. Несомненными преимуществами метода ЛИС является возможность бесконтактного и дистанционного исследования вещества, отсутствие предварительной подготовки пробы, необходимость малого количества вещества для анализа (от нескольких микрограмм), высокая степень автоматизации эксперимента и возможность проведения качественного и количественного анализа вне зависимости от фазового состояния анализируемого вещества [6]. Число химических элементов, которые возможно зарегистрировать при конкретном способе возбуждения плазменного факела, зависит от плотности мощности лазерного излучения в импульсе, длительности импульса, применяемой регистрирующей аппаратуры, методике измерений и др.

Несмотря на перечисленные выше преимущества ЛИС существуют и проблемы, связанные, в основном, с относительно низкой чувствительностью метода при решении задач обнаружения следовых концентраций химических

элементов. Проблема понижения порога определения химических элементов в жидких растворах является одной из наиболее актуальной на современном этапе развития лазерно-искровой спектроскопии. Для ее решения используются различные подходы как в использовании разных режимов образования лазерной плазмы, так и в способах регистрации эмиссионных спектров. Так, для увеличения чувствительности метода ЛИС используется многоимпульсное возбуждение лазерной плазмы в совокупности с пространственным либо временным разрешением регистрируемого сигнала [6, 7]. Пространственное и временное разрешение регистрируемого сигнала позволяет снизить влияние интенсивного сплошного спектра, появляющегося сразу после лазерного пробоя [6]. Важнейшую роль в увеличении чувствительности метода ЛИС играет выбор параметров временно-разрешенной регистрации спектра, а именно время задержки регистрации относительно лазерного импульса и время накопления сигнала [6, 8]. Для улучшения отношения сигнал/фон, регистрация должна начинаться после задержки, когда лазерная плазма остынет и на фоне сплошного спектра выделяются эмиссионные линии. В последнее время для анализа конденсированных сред методом ЛИС с использованием лазерных импульсов наносекундной длительности широкое распространение получила техника двухимпульсного возбуждения плазмы в совокупности с временно-разрешенной регистрацией эмиссионных спектров, обеспечивающая наилучшую чувствительность при анализе конденсированных сред и, в особенности, водных растворов [6, 9, 10]. Кроме того, для регистрации спектров лазерной плазмы используются поляризационные измерения, а также техника постобработки экспериментальных данных [11, 12]. Необходимо отметить, что не смотря на вышеуказанные способы улучшения метода ЛИС с использованием в качестве источника возбуждения лазерных импульсов наносекундной длительности достигнут передел повышения чувствительности, при этом пределы обнаружения химических элементов находятся на ppm уровне [6, 7] и не достаточны для решения таких задач, как

мониторинг элементного состава морской воды и изучение влияния изменений микросостава морской воды на состояние фитопланктона.

Для дальнейшего улучшения пределов обнаружения химических элементов в конденсированных средах в ЛИС в качестве источника возбуждения лазерной плазмы предлагается использовать импульсы фемтосекундной длительности [5, 13-17]. Термодинамические параметры лазерной плазмы, возбуждаемой лазерными импульсами фемтосекундной длительности, значительно отличаются от параметров плазмы, генерируемой лазерными импульсами наносекундной длительности [18, 19, 21]. Температура и электронная плотность значительно ниже, в результате чего сплошное фоновое излучение плазмы значительно слабее [20]. Эволюция сплошного и линейчатого спектра плазмы во времени также меняется при переходе к лазерному излучению фемтосекундной длительности [6, 8]. Кроме того, за счет меньшей энергии импульсов, необходимой для достижения порогов оптического пробоя [6], а также размеров импульса в пространстве (так как импульс длительностью 50 фс имеет протяженность в пространстве 15 мкм) ожидается достижение лучшей стабильности поверхности и минимизации влияния выбросов исследуемого раствора на регистрируемый сигнал при анализе элементного состава на поверхности водных растворов. Это может позволить использовать более высокие частоты повторения лазерных импульсов до нескольких сот герц или даже килогерц, что значительно сокращает время анализа, и снизит влияние случайности развития лазерного пробоя вблизи анализируемой поверхности за счет наличия выбросов жидкости от предыдущих импульсов на пути распространения лазерного излучения. Так же остается не ясным влияние основных параметров лазерного излучения, таких как энергия в импульсе, длина волны излучения, длительность импульса и др., а также условий фокусировки лазерного излучения на спектральные и временные характеристики плазмы лазерного пробоя, генерируемого на поверхности жидкости ультракороткими импульсами.

В связи с вышесказанным, **целью настоящей диссертационной работы** является исследование спектрально-временных характеристик лазерной плазмы, генерируемой импульсами фемтосекундной длительности на поверхности водных растворов химических элементов в зависимости от параметров лазерного излучения для задач улучшения аналитического сигнала в методе фемтосекундной лазерной искровой эмиссионной спектроскопии. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Исследование временной эволюции сплошного и линейчатого спектров лазерной плазмы, генерируемой импульсами фемтосекундной длительности на поверхности водных растворов, определение оптимальных задержек регистрации спектров t_d для анализируемых элементов (Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, Zn).

2. Исследование зависимости интенсивности эмиссионного спектра лазерного пробоя от условий фокусировки гигаваттных фемтосекундных импульсов на поверхности жидкости.

3. Исследование влияния энергии и частоты повторения лазерных импульсов фемтосекундной длительности на эмиссионный и сплошной спектры лазерной плазмы.

4. Исследование спектрально-временных характеристик излучения водорода при фемтосекундном оптическом пробое на поверхности воды для оценки использования линии H α (656 нм) в качестве внутреннего стандарта при анализе водных растворов химических элементов, в том числе морской воды.

Необходимо отметить, что при мониторинге морской воды наряду с необходимостью измерения основных химических элементов, таких как натрий, магний, кальций, калий и др. важно проводить мониторинг микросостава, в частности определять содержание железа. Установлено, что добавление малых концентраций железа в естественных условиях провоцирует бурное цветение фитопланктона, который является неотъемлемым звеном пищевой цепи, а также утилизирует большое

количество нитратов и CO_2 [15]. По этой причине водный раствор железа выбран в качестве одного из основных анализируемых в данной работе элементов.

Актуальность данной работы определяется необходимостью улучшения чувствительности и оперативности метода фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии для анализа водных растворов. Изучение влияния условий фокусировки, частоты повторения и энергии гигаваттных лазерных импульсов фемтосекундной длительности на интенсивность эмиссионного и сплошного спектра лазерного пробоя на поверхности жидкости позволит увеличить оперативность и чувствительность метода ЛИС, а также разработать методики анализа определенных химических элементов.

Исследование временной эволюции сплошного и линейчатого спектров лазерной плазмы, генерируемой импульсами фемтосекундной длительности на поверхности водных растворов, позволит определить оптимальные временные задержки регистрируемых спектров анализируемых элементов.

Полученные оптимальные параметры возбуждения лазерной плазмы и регистрации аналитического сигнала обеспечат значительное улучшение минимально-обнаружимых концентраций химических элементов и позволят использовать метод фемтосекундной ЛИС для измерения, в том числе, следовых концентраций химических элементов.

Научная новизна результатов.

В диссертационной работе впервые были получены следующие результаты для плазмы, генерируемой импульсами длительностью 50 фс на центральной длине волны 800 нм с энергией одиночного импульса до 7 мДж:

1. Экспериментально зарегистрирована временная эволюция сплошного и линейчатого спектров лазерной плазмы, генерируемой импульсами фемтосекундной длительности на поверхности водных растворов Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, Zn и определены значения оптимальной задержки регистрации спектров t_d для перечисленных элементов.

2. Получены спектрально-временные характеристики эмиссионной линии водорода $H\alpha$ при лазерном пробое импульсами фемтосекундной длительности на поверхности воды. Показана возможность использования линии $H\alpha$ (656 нм) в качестве внутреннего стандарта для фемтосекундной ЛИС водных растворов химических элементов при величине задержки регистрации $t_d < 63$ нс.

3. Установлена зависимость интенсивности эмиссионного спектра лазерного пробоя от условий фокусировки и частоты повторения гигаваттных лазерных импульсов фемтосекундной длительности на поверхности водных растворов. Показано, что повышение плотности мощности лазерного излучения за счет изменения остроты фокусировки в области образования лазерной плазмы путем увеличения начального диаметра лазерного пучка, при фиксированных остальных параметрах возбуждения лазерного пробоя, приводит к значительному (до 20 раз) увеличению интенсивности аналитического сигнала в методе фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии жидкости.

4. Получены эмиссионные спектры лазерного пробоя, генерируемого на поверхности водных растворов Ca, Mg, Fe при энергии возбуждающих импульсов от 1 до 7 мДж. Установлена нелинейная зависимость между интенсивностью спектральных линий и энергией лазерных импульсов фемтосекундной длительности.

Научные положения, выносимые на защиту.

1. Эмиссионная линия $H\alpha$ может эффективно использоваться в качестве внутреннего стандарта в методе фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии водных растворов при задержке регистрации $t_d \leq 63$ нс для экспозиции 1 нс.

2. Повышение объемной плотности мощности лазерного излучения за счет изменения остроты фокусировки в области образования лазерной

плазмы путем увеличения начального диаметра лазерного пучка, при фиксированных остальных параметрах возбуждения лазерного пробоя, приводит к значительному (до 20 раз) увеличению интенсивности аналитического сигнала в методе фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии жидкости.

3. Повышение плотности мощности лазерного излучения за счет увеличения энергии лазерных импульсов не приводит к существенному росту интенсивностей эмиссионных линий в плазме оптического пробоя, генерируемого на поверхности водных растворов. При этом предел обнаружения химических элементов в воде слабо зависит от степени увеличения энергии фемтосекундных лазерных импульсов. Так семикратное увеличение энергии лазерных импульсов фемтосекундной длительности (с 1 мДж до 7 мДж) улучшает предел обнаружения железа в воде по линии Fe I (371.99 нм) до 30% в методе фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии.

4. Интенсивности спектральных линий плазмы, генерируемой на поверхности водных растворов лазерными импульсами фемтосекундной длительности, зависят от частоты повторения лазерных импульсов. Для обеспечения наименьшего времени анализа элементного состава водных растворов методом фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии целесообразно использовать частоту повторения лазерных импульсов до 1 кГц. Максимальная чувствительность фемтосекундной ЛИС достигается при оптимальном значении частоты повторения импульсов - 20 Гц, что на порядок выше, чем в методе наносекундной ЛИС. При этом, снижение частоты повторения фемтосекундных лазерных импульсов с 1 кГц до 20 Гц приводит к 44%-му росту интенсивности эмиссионной линии Ca II (393.3 нм) за счет минимизации явления взрывного вскипания, выбросов капель аналитического раствора и прогиба поверхности раздела газ/жидкость.

5. Количественный анализ содержания железа в воде по линии Fe I (371.99 нм) в фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии оптимально

проводить при концентрации железа в пробе менее 0,25 г/л из-за насыщения калибровочного графика, обусловленного эффектом самопоглощения.

Практическая значимость результатов

Результаты определения оптимальных параметров возбуждения лазерной плазмы и регистрации эмиссионных спектров позволили значительно улучшить пределы обнаружения в фемтосекундной ЛИС (до нескольких порядков, в зависимости от определяемого химического элемента).

Исследования спектрально-временных характеристик излучения водорода при лазерном пробое импульсами фемтосекундной длительности на поверхности водных растворов позволили сделать заключение о пригодности линии $H\alpha$ (656 нм) как внутреннего стандарта для улучшения пределов обнаружения метода фемтосекундной ЛИС.

Результаты работы были использованы при выполнении следующих основных проектов:

РФФИ 12-02-31714_мол_а. «Нелинейная оптика интенсивных фемтосекундных лазерных импульсов для задач лидарного зондирования молекулярной атмосферы».

РФФИ 17-02-00802_А. «Исследование эффективности возбуждения эмиссионных линий и их спектрально-временных характеристик в плазме, генерируемой мощными лазерными импульсами фемтосекундной длительности в воде и атмосфере».

РНФ №14-50-00034 «Технологии мониторинга и рационального использования морских биологических ресурсов»

Основные результаты, вошедшие в диссертационную работу, докладывались и обсуждались на следующих конференциях:

1. Golik S.S., Il'in A.A., Bukin O.A., Sokolova E.B., Kolesnikov A.V., Galchenko A.A., **Babiy M. Yu.** Femtosecond LIBS of marine water and

phytoplankton // The International Conference on Coherent and Nonlinear Optics and Lasers, Applications, and Technologies, 23-27 august, Kazan, Russia, 2010

2. S. S. Golik, A. A. Ilyin, O. A. Bukin, E. B. Sokolova, A. V. Kolesnikov, **M. Yu. Babiy**, A. A. Galchenko Features of the femtosecond laser induced breakdown spectroscopy for elemental analysis of the seawater Proceedings VI International conference Current Problems in Optics of Natural Waters, St.-Peterburg, 6 – 10 September, 2011

3. A.V.Kolesnikov, S.S.Golik, A.A.Ilyin, **M.Yu.Babiy**, O.A.Bukin Influence of focusing conditions of the femtosecond laser beam on the emission spectra of optical breakdown on the surface of the liquid // International Conference on Coherent and Nonlinear Optics (ICONO LAT), Moscow, Russia, 18–22 June, 2013

4. A.V. Kolesnikov, S.S. Golik, A.A. Ilyin, **M.Yu. Babiy**, O.A. Bukin Application of femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy for liquid analysis // VI International Symposium “MODERN PROBLEMS OF LASER PHYSICS” Novosibirsk, Russia, August 25 – 31, 2013

5. S. S. Golik, A. A. Ilyin, **M. Yu. Babiy**, V. V. Lisitsa Influence of laser pulse energy on emission lines intensity in the femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy of iron in aqua solution // 21st International Symposium Atmospheric and Ocean Optics: Atmospheric Physics, Russia, Tomsk, 22-26 June, 2015

6. **M.Yu. Babiy**, S.S. Golik, A.A. Ilyin, Yu.S. Biryukova, T.M. Agapova, V. V. Lisitsa Investigation of spectral lines broadening in femtosecond laser plasma generated on the surface of the barium water solutions // International Conference on Photonics of Nano- and Bio-Structures, PNBS-2015, Russia and the International Conference on Photonics of Nano- and Micro-Structures, Tomsk, 19 June 2015

7. **M.Yu. Babiy**, S.S. Golik, A.A. Ilyin, Yu.S. Biryukova, T.M. Agapova, V. V. Lisitsa, Investigation of laser plasma temperature and spectral line broadening in femtosecond laser plasma on the surface of barium water solution // 22nd

International Symposium on Atmospheric and Ocean Optics: Atmospheric Physics;
Russia, Tomsk, 30 June – 3 July, 2016

8. Yu. S. Biryukova, S. S. Golik, A. A. Ilyin, **M. Yu. Babiy**, A. Yu. Mayor
Influence of the laser repetition rate on the limits of detection in the femtosecond
LIBS of the water solutions // The 9th International Conference on Laser-Induced
Breakdown Spectroscopy (LIBS) P96, Chamonix-Mont-Blanc, France, 12 – 16
September, 2016

9. Ю. С. Бирюкова, С.С. Голик, А.А. Ильин, **М.Ю. Бабий**, В.В.
Лисица, Т. Исследование влияния частоты повторений и энергии лазерных
импульсов фемтосекундной длительности на спектрально-временные
характеристики спектров в лазерной искровой спектроскопии водных
растворов // Оптика атмосферы и океана, XXII международный симпозиум, 30
июня - 3 июля, Томск, 2016

10. **М.Ю. Бабий**, С.С. Голик, А.А. Ильин, Ю.С. Бирюкова, В.В.
Лисица Оценка температуры плазмы и механизмов уширения спектральных
линий лазерной плазмы на поверхности водных растворов бария,
генерируемой лазерными импульсами фемтосекундной длительности //
Оптика атмосферы и океана, XXII международный симпозиум, 30 июня - 3
июля, Томск, 2016

11. Yu.S. Biryukova, S.S. Golik, A.A. Ilyin, **M.Yu. Babiy**, A.Yu. Mayor
Determination of the limits of detection of the elements in aqueous solutions by
femtosecond LIBS depending on the laser pulse repetition rate // Frontiers in
Ultrafast Optics: Biomedical, Scientific, and Industrial Applications XVII, 2017

12. S.S. Golik, A.A. Ilyin, Yu.S. Biryukova, **M.Yu. Babiy**, D.Yu.
Proschenko, A. V. Borovsky, Investigation of emission lines excitation efficiency in
femtosecond plasma generated on the surface of chemical elements water solution //
23rd International Symposium on Atmospheric and Ocean Optics: Atmospheric
Physics, Russia, Irkutsk, 3 – 7 July, 2017

13. S. S. Golik, A. A. Ilyin, D. Yu. Proschenko, A. Yu. Mayor, Yu. S.
Tolstonogova, **M. Yu. Babiy**, A. V. Borovsky, T. M. Agapova, V. V. Lisitsa, N. N.

Golik, Yu. N. Kulchin, and O. A. Bukin, Investigation of the spectral and temporal characteristics of plasma radiation in the case of breakdown on the surface of Ca aqueous solutions generated by femtosecond laser pulses // Asia-Pacific Conference on Fundamental Problems of Opto- and Microelectronics, Taiwan, Taipei, 5 – 7 November, 2017

14. Yu. Tolstonogova, S. Golik, A. Ilyin, **M. Babiy**, V. Lisitsa, and A. Borovsky, Method of femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy for monitoring the seawater elemental composition // 24th International Symposium on Atmospheric and Ocean Optics, Russia, Tomsk, 2-5 Jul, 2018

15. S. S. Golik, A. A. Ilyin, D. Yu. Proshenko, A. Yu. Mayor, Yu. S. Tolstonogova, **M. Yu. Babiy**, A. V. Borovsky, T. M. Agapova, V. V. Lisitsa, N. N. Golik, Yu. N. Kulchin, and O. A. Bukin, Contours of spectral lines and temporal characteristics of emission spectra in plasma of optical breakdown generated by single femtosecond laser pulses on surface of water solutions // 24th International Symposium on Atmospheric and Ocean Optics: Atmospheric Physics, Russia, Tomsk, 2 - 5 July, 2018

Публикация результатов работы. По материалам диссертации, опубликовано 19 печатных работ, из них 5 статей в журналах из перечня ВАК РФ и 14 статей, входящих в перечень SCOPUS.

Достоверность полученных результатов обусловлена:

Использованием современного высокотехнологичного оборудования и методическим контролем регистрации и обработки спектральных данных. Применяемые в работе датчики и приборы стандартизированы и прошли международную сертификацию, а их внутренняя погрешность не выходит за рамки технической документации, сохраняя точность полученных результатов. Статистика экспериментальных данных подтверждает воспроизводимость результатов, а полученные измерения согласуются с результатами других авторов и не противоречат им.

Личный вклад автора.

Автор работы принимал участие в подготовке и выполнении экспериментальных работ, обработке экспериментальных данных, интерпретации полученных результатов. Обсуждение материала и написание статей, тезисов докладов выполнено в соавторстве при его участии. Вошедшие в диссертацию результаты отражают итоги исследований, проведенных автором в ДВФУ и ЦКП ИАПУ ДВО РАН совместно с сотрудниками лаборатории аналитической лазерной спектроскопии Школы естественных наук Дальневосточного федерального университета.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка цитируемой литературы, содержащего 150 библиографических ссылок. Общий объем диссертации составляет 116 страниц. Работа содержит 39 рисунков и 5 таблиц.

Содержание работы

В первой главе представлен литературный обзор по теме диссертации, описан процесс формирования лазерного пробоя, рассмотрены основные механизмы, принципы и метрологические характеристики метода лазерной искровой эмиссионной спектроскопии,

Во второй главе описано экспериментальное оборудование, параметры лазерных систем и характеристики регистрирующей аппаратуры. Приведены схемы и параметры разработанных экспериментальных комплексов для исследования спектрально-временных характеристик лазерной плазмы.

В третьей главе представлены результаты экспериментальных исследований временной эволюции интенсивности спектральных линий оптического пробоя, генерируемого лазерными импульсами фемтосекундной длительности на поверхности водных растворов. Проведена оценка влияния условий фокусировки и энергии лазерных импульсов фемтосекундной

длительности на спектрально-временные характеристики лазерного пробоя, генерируемого на поверхности водных растворов. Исследована зависимость интенсивности эмиссионных спектров ЛИС от частоты повторения лазерных импульсов фемтосекундной длительности. Представлены результаты определения пределов обнаружения химических элементов в воде методом временно-разрешенной фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии. Оценена возможность использования эмиссионной линии водорода $H\alpha$ в качестве внутреннего стандарта в методе фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии

В заключении изложены основные результаты диссертации.

ГЛАВА I. ЛАЗЕРНЫЙ ПРОБОЙ В ЛАЗЕРНО-ИСКРОВОМ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ ВЕЩЕСТВА

Активные экспериментальные работы в области исследования спектрально-временных характеристик плазмы лазерного пробоя в задачах лазерной искровой спектроскопии (ЛИС) начинаются с 80-х годов [22, 23]. Лазерная искровая спектроскопия основана на регистрации эмиссионного спектра лазерной плазмы, генерируемой на поверхности либо в объеме исследуемых образцов. В англоязычной литературе вводят термин LIBS (laser-induced breakdown spectroscopy), а для ЛИС с возможностью временного разрешения – термин TRELIBS. В настоящее время термин LIBS используется для любых вариантов метода лазерной искровой спектроскопии в англоязычной литературе.

Определение характеристик лазерной плазмы проводилось, в основном, спектроскопическими методами, однако, в дополнение к ним исследовались ударные волны, амплитуда которых связана с энергией лазерного импульса, поглощенной средой [24], велись исследования по подсчету числа частиц в жидкости, используя акустический эффект [25]. Отдельного упоминания достойна работа [26], посвященная влиянию размера и состава жидких капель на лазерный пробой. В работе [27] подробно описано влияние длины волны и плотности мощности лазерного излучения на спектр плазмы на поверхности отдельных капель.

В конце 80-х годов появляются работы в которых метод лазерной искровой спектроскопии используется для количественного определения химических элементов, при этом определение концентрации вещества происходит при помощи метода эталонов с использованием стандартных образцов [28, 29]. Так как число атомов в возбужденном состоянии при фиксированной температуре пропорционально числу атомов определяемого

элемента, то интенсивность I спектральной линии пропорциональна концентрации определяемого элемента C в пробе. $I = kC$, где k – коэффициент пропорциональности. Величина коэффициента пропорциональности нелинейно зависит от температуры, энергии ионизации атома и многих других факторов, которые обычно с трудом поддаются контролю в процессе анализа. Чтобы в какой-то мере устранить влияние этих факторов на результаты анализа, в атомно-эмиссионном спектральном анализе принято измерять интенсивность некоторой линии сравнения, так называемый метод внутреннего стандарта. Внутренний стандарт представляет собой элемент, содержание которого во всех стандартных образцах, а так же в анализируемом образце одинаково. Чаще всего в качестве внутреннего стандарта используется основной компонент, содержание которого можно считать близким к 100% (например при анализе сталей внутренним стандартом может являться железо). Иногда компонент, играющий роль внутреннего стандарта, специально вводят в одинаковых количествах во все образцы. В качестве линии сравнения выбирают такую линию в спектре внутреннего стандарта, условия возбуждения которой (энергия возбуждения, влияние температуры) максимально близки к условиям возбуждения аналитической линии. Это достигается, как правило, в том случае, если линия сравнения максимально близка по длине волны к аналитической линии ($\Delta\lambda \leq 10$ нм), а интенсивности линий различаются не более чем на порядок. Если все вышеуказанные условия выполняются, то аналитическая линия и линия сравнения образуют так называемую гомологическую пару. Условия применимости внутреннего стандарта не определены заранее и должны устанавливаться для каждого случая в индивидуальном порядке. Так, например, в [28] исследовалась устойчивость внутреннего стандарта и было обнаружено, что отношение аналитического сигнала линий хрома и железа в двойных смесях, а, следовательно, и температура плазмы, не зависит от времени задержки регистрации спектра и от полноты испарения подготовленной пробы, а в

случае с соотношением линий цинка и меди при анализе латуни оказалась обратная ситуация.

С начала 90-х годов идет рост фундаментальных и прикладных исследований в методе ЛИС, выходит ряд обзоров [30 - 32]. В обзоре [33] обращено внимание на различные варианты анализа методом ЛИС при работе в полевых условиях. Использование оптимальных режимов плазмообразования и регистрации спектров позволило достичь низких пределов обнаружения при определении методом ЛИС примесей в железной руде, угле, алюминиевых сплавах [34-37]. Группа итальянских исследователей изучила возможность использования метода ЛИС для удаленной диагностики загрязнений окружающей среды [38]. В работе [39] обсуждается возможность применения оптического волокна для удаленного элементного анализа методом ЛИС, в [40] обсуждается возможность анализа лунной поверхности, а в [41] о применении метода ЛИС для исследования планет и в [42] об использовании действующей ЛИС на прототипе марсохода К-9.

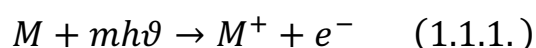
Современное состояние ЛИС отражено в обзорах [43-53, 56, 57], из которых следует, что возросло количество работ, использующих вакуумную ультрафиолетовую часть спектра, активно развиваются биохимические и почвоведческие [57-71], биологические, геохимические и биомедицинские приложения [46, 72-84] метода, при этом активно исследуются отличительные особенности в спектрах ЛИС при переходе от использования импульсов наносекундной к фемтосекундной длительности для генерации лазерного пробоя.

1.1 Лазерный пробой.

Эволюцию лазерной плазмы в общем случае можно разделить на несколько этапов, состоящих из [85, 86]:

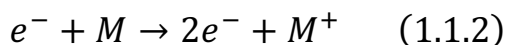
- 1) зарождения плазмы – оптический пробой;
- 2) газодинамической стадии, распространения плазменных образований, сильного поглощения лазерного излучения;
- 3) финальной стадии, инерциальный разлет плазмы после окончания лазерного импульса.

Для возникновения оптического пробоя в фокальной плоскости лазерного пучка должно быть некоторое количество свободных электронов. Это могут быть короткоживущие электроны, высвобождаемые за счет естественной радиации или космического излучения. Так же свободные электроны образуются под действием первых фотонов самого лазерного излучения, высвобождаясь из отрицательных ионов, например O_2^- или органических паров, или путем многофотонной ионизации атомов и молекул. Второй стадией в образовании пробоя является концентрация значительной электронной и ионной плотности. Для плотностей мощности лазерного излучения, используемого в ЛИС ($10^8 - 10^{10}$ Вт/см²), это происходит за счет лавинной ионизации. При большей плотности мощности может протекать значительное многофотонное образование электронов в соответствии с выражением:



где m – число фотонов, M – нейтральные частицы. В классическом случае свободные электроны ускоряются электрическим полем оптического импульса в течение периода времени между столкновениями с нейтральными частицами. Столкновения быстро термализуют электроны. Некоторое

количество электронов будет иметь энергию, достаточную для ионизации атома или молекулы за счет реакции:



Далее запускается образование других свободных электронов, которые приобретают энергию электрического поля и увеличивают ионизацию (электронная лавина). Увеличение количества электронов происходит в течение действия лазерного импульса и приводит к пробое в газе. Так же, электроны могут получить энергию от фотонов в результате трехчастичных столкновений с атомами и молекулами (обратное тормозное излучение). С ростом числа ионов увеличивается число столкновений электрон – фотон – ион, что повышает вероятность дальнейшего преумножения электронов. Изменение электронной плотности n_e может быть выражено следующим уравнением, включающим члены ответственные за рост и потерю:

$$\frac{dn_e}{dt} = n_e(\vartheta_i - \vartheta_a - \vartheta_r) + W_m I^m n - \nabla(D\nabla n_e) \quad (1.1.3)$$

где ϑ_i , ϑ_a , ϑ_r – скорости ударной ионизации, соединения и рекомбинации. W_m – постоянная скорости многофотонной ионизации, I^m – плотность мощности излучения, необходимая для протекания m -фотонного процесса, n – концентрация облучаемых частиц, ∇ - оператор градиента, D – коэффициент диффузии электронов. Уравнения и значения этих коэффициентов опубликованы в работе [44].

Порог пробоя зависит от большого числа параметров, поэтому его сложно установить точно. На порог пробоя оказывает влияние пыль, характеристики лазерного импульса (длительность, длина волны), плотность

мощности излучения, фокусирующая оптика. Фокусирующая оптика также влияет и на баланс между каскадной и многофотонной ионизацией.

Чаще всего порог пробоя указывают в величинах соответствующей напряженности электрического поля. Для преобразования плотности мощности в напряженность электрического поля используют следующее выражение [45]:

$$I = c\varepsilon_0\langle E^2 \rangle = 2,6 * 10^{-3} E^2 \quad (1.1.4)$$

где I – плотность мощности в Вт/см², $\langle E^2 \rangle$ - усредненное по времени значение квадрата амплитуды напряженности электрического поля, c – скорость света в вакууме, ε_0 – электрическая постоянная, E в единицах В/см. Плотности мощности, равной 10^{10} Вт/см², соответствует напряженность электрического поля 2 МВ/см.

Особенностью пробоя в газообразных средах, в отличие от пробоя на поверхности конденсированных сред, является отсутствие поверхности и излучающая плазма расширяется по всем направлениям от точки, в которой был осуществлен пробой. Часть энергии лазерного излучения может проходить через объем плазмы, часть рассеиваться, оставшаяся часть поглощаться, в зависимости от плотности мощности. Плазма движется вдоль лазерного луча по направлению к лазеру в течении лазерного импульса, из-за асимметрии поглощения фотонов в этом направлении. Плазма имеет вид близкий к конусу, основание которого направлено к линзе. В случае, если газ имеет большую прозрачность на длине волны падающего излучения, то в точке образования плазмы будет поглощаться больше энергии, что приведет к сферическому расширению [85, 86].

Пробой в аэрозоле представляет собой более сложное явление из-за влияния большого числа различных параметров, таких как состав смешанных частиц, форма частиц, плотность, материал, состав атмосферы и содержание влаги [92]. Все эти факторы снижают порог пробоя. Частицы, выброшенные

под воздействием излучения лазера на достаточное расстояние от поверхности, могут вызвать появление одиночного или множественных плазменных образований, удаленных от поверхности, которые частично или полностью экранируют область фокусировки падающего лазерного излучения. В таком случае может происходить расплывание, искажение лазерного луча и изменение фокуса при фокусировке.

Когда плотность мощности лазерного излучения достаточно велика для образования плазменного факела, передний фронт импульса быстро нагревает, плавит и испаряет материал в слой, расположенный непосредственно над поверхностью образца. Затем часть энергии лазера нагревает испаренный слой материала. До тех пор, пока плазма ионизирована слабо, часть энергии лазера проходит сквозь нее далее к поверхности, а часть поглощается в плазме или испаренным материалом, находящимся за ней. При достаточно высокой плотности мощности излучения лазера, плазма начинает сильно поглощать излучение, становится не прозрачной и экранирует поверхность мишени от лазерного излучения. Это происходит при условии [85, 86]:

$$n_c \sim \left(\frac{10^{21}}{\lambda^2} \right) / \text{см}^3 \quad (1.1.5)$$

где n_c - критическая электронная плотность, λ - длина волны лазерного излучения в микрометрах. Непрозрачность плазмы, генерируемой лазерным излучением на длине волны 10 мкм наступает при электронной плотности, равной $10^{19} / \text{см}^3$, на длине волны 250 нм – $1,6 \times 10^{22} / \text{см}^3$. Такие большие значения плотности мощности могут быть достигнуты в первые несколько пикосекунд существования плазмы, приводя к поглощению переднего фронта лазерного импульса наносекундной длительности. При выборе длины волны лазерного излучения для генерации лазерного пробоя, в том числе в методе лазерной искровой спектроскопии, необходимо учитывать выражение (1.1.5) из которого следует, что для получения плазмы с высокой электронной

плотностью предпочтительнее использовать более коротковолновые лазерные источники. Однако, для лазерной искровой спектроскопии основными рабочим диапазоном длин волн является 200 – 800 нм, поэтому использование лазерного излучения с длинами волн, попадающими в данный диапазон, не желательно, т.к. вносит существенное влияние в регистрируемый аналитический сигнал. Следует также отметить, что центральная длина волны титан-сапфирового лазера, являющегося в настоящее время основным источником импульсов фемтосекундной длительности с мидиджоулевыми энергиями импульса, порядка 800 нм и является практически оптимальной для использования в лазерной искровой спектроскопии.

1.2 Основные механизмы и принципы метода лазерной искровой эмиссионной спектроскопии

Метод лазерной искровой спектроскопии основан на регистрации эмиссионного спектра лазерной плазмы, генерируемой на поверхности либо в объеме исследуемых образцов. Лазерная плазма характеризуется множеством параметров, но наиболее важным является степень ионизации. Если доля свободных электронов по отношению к числу других заряженных частиц менее 10%, такую плазму называют слабоионизированной. В противном случае, плазма называется высокоионизированной. Лазерную плазму обычно выделяют в категорию слабоионизированной. На рис. 1.2.1 схематически изображена временная динамика лазерной плазмы, индуцированной одиночным лазерным импульсом наносекундной длительности. На начальном этапе степень ионизации высока. По мере протекания ионно-электронной рекомбинации образуются нейтральные атомы, а затем молекулы. На протяжении этого всего этого интервала времени наблюдается сплошной фон, интенсивность которого падает стремительнее, чем интенсивность спектральных линий. В первую очередь, сплошной фон связан с тормозным излучением (свободно-свободный) и рекомбинационным (связанно-свободный) излучением. При тормозном излучении фотоны испускаются

электронами, испытывающими ускорение или торможение при соударениях. Когда свободный электрон захватывается на ионный или атомный энергетический уровень, сбрасывая избыток своей кинетической энергии в виде фотона, происходит рекомбинация.

Для выделения области, временного отрезка существования плазмы, в котором преобладает сигнал исследуемых спектральных линий, используется метод временного разрешения. Величина t_d представляет собой время задержки от начала лазерного импульса до открытия затвора регистрирующей аппаратуры. Затвор открывается на промежуток времени t_g , в течении которого будет регистрироваться сигнал.

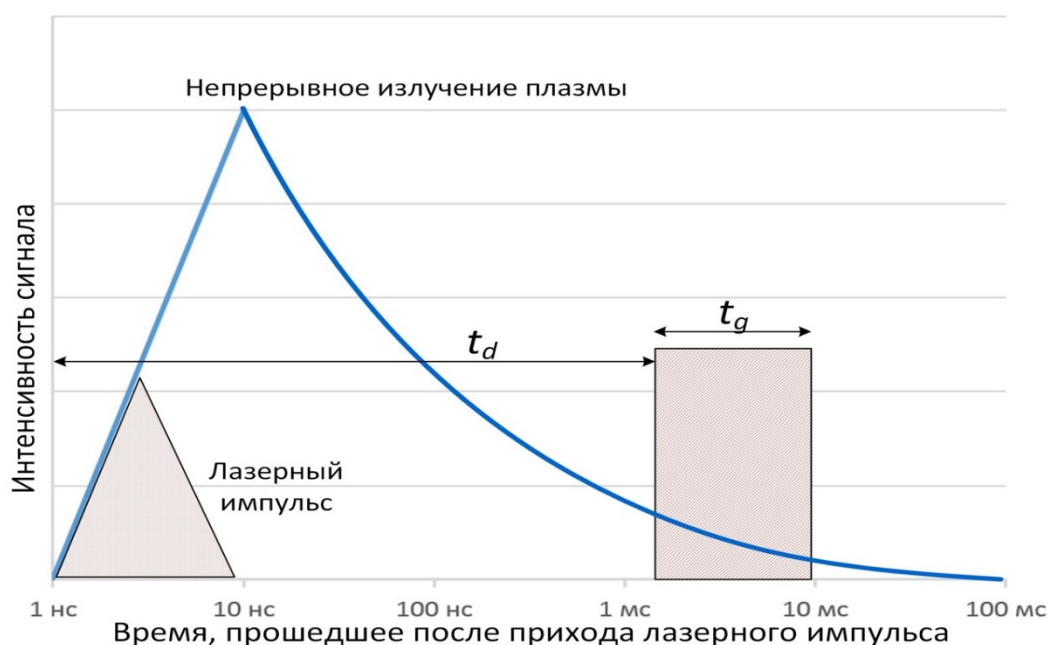


Рис.1.2.1 Временная динамика плазмы ЛИС. Показаны время задержки и длительность накопления сигнала [6].

Временная шкала, представленная на рис.1.2.1, соответствует плазме в воздухе при 1 атм лазерным импульсом Nd:YAG-лазера. Длительность импульса от 5 до 10 нс. Для более коротких импульсов (фемтосекундных или пикосекундных лазерных импульсов) временная шкала будет сужаться. С уменьшением давления окружающей среды время жизни плазмы сокращается, т.к. снижается захват и перепоглощение в объеме плазмы поглощенной энергии [6, 86]. Плазма, генерируемая при средних значениях энергии

лазерного импульса, используемого для метода ЛИС, как правило ионизирована на ранних стадиях наблюдения менее чем на 10%.

В идеальном случае метод ЛИС реализуется путем создания оптически тонкой плазмы, которая находится в состоянии локального термодинамического равновесия (ЛТР) и чей элементный состав такой же, как и у анализируемого образца. При выполнении этих условий, наблюдаемые интенсивности спектральных линий связаны с концентрациями элементов. Однако, на практике, эти условия выполняются приблизительно [86].

1.3 Контур спектральных линий

Основной метод диагностики плазмы использует взаимосвязь свойств плазмы и характеристик спектральных линий. Ширина спектральных линий связана с температурой и электронной плотностью лазерной плазмы. Контур и сдвиг линий могут служить средством диагностики основного механизма уширения [45, 85-87]. Используются и иные методы диагностики, зонд Лэнгмюра и томпсоновское рассеяние могут быть использованы для измерения электронной плотности [88]. Метод изображений Шлирена и другие интерферометрические методы позволяют судить об изменениях показателя преломления; инверсия Абеля полезна в изучении свойств плазмы по слоям [88, 89].

Контур спектральной линии зависит от доминирующего механизма уширения. Чистое доплеровское уширение приводит к гауссовому контуру спектральной линии, выраженному в выражении 1.3.1 в волновых числах [85, 86]:

$$I(\sigma) = (4 \ln 2 / \pi \Gamma^2)^{1/2} \exp \left[-\frac{4 \ln 2 (\sigma - \sigma_0)^2}{\Gamma^2} \right], \quad (1.3.1)$$

где Γ – полная ширина линии на полувысоте (FWHM).

$$\Gamma = \sqrt{8kT \ln 2 / Mc^2} \sigma_0, \quad (1.3.2)$$

где M – масса частицы, а σ_0 – центральное волновое число перехода.

Другие значимые эффекты, такие как естественное уширение и ударное уширение при столкновениях с нейтральными частицами, приводят к симметричному лоренцевому контуру [85, 86]:

$$I(\sigma) = \frac{\Gamma/2\pi}{(\sigma - \sigma_0)^2 + (\Gamma/2)^2}, \quad (1.3.3)$$

Распространенный случай, когда вклад от обоих эффектов сравним по величине, а результирующий контур Фойгта является сверткой лоренцева и гауссова контуров. На рис.1.3.1 приведено сравнение характеристик гауссова и лоренцева контуров с одинаковой полной шириной на полувысоте (FWHM) и результирующий контур Фойгта. Контур гаусса преобладает вблизи центра линии, контур лоренца на крыльях линии. Контур Фойгта зависит от относительной силы обоих эффектов. За детальной информацией и анализом контуров Фойгта можно обратиться к работам [90, 91].

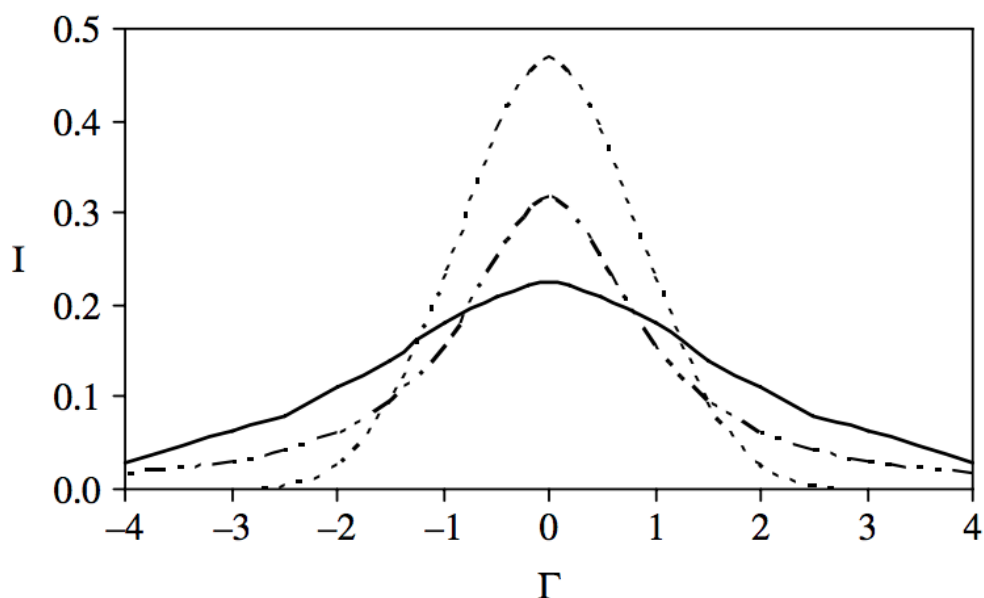


Рис.1.3.1 Гауссов и лоренцев контуры равной полуширины. Контур Фойгта, как результат свертки гауссова и лоренцева контуров. Штриховой контур - гаусс, штрих-пунктирный – лоренц, сплошной контур – Фойгт.

Для описания влияния столкновений с нейтральными частицами используется термин – ударное уширение [85]. Ударное уширение существует даже в отсутствие плазмы, например, может наблюдаться для линий поглощения, связанных с переходом из низколежащего энергетического состояния. Столкновение с ионами и электронами вызывает уширение, называемое штарковским [86]. Энергетический уровень расщепляется на подуровни в электрическом поле в соответствии с величиной квантового числа m_j , представляющего z – компоненту общего углового момента J . При эффекте Штарка переходы тонкой структуры, в большинстве атомов, между уровнями с различными m_j , не симметричны относительно положения не возмущенного уровня. В результате этого спектральная линия может стать ассиметричной, сдвинутой. Если расщепление уровня не велико, возникающее уширение может оказаться симметричным. В противоположности, поведение атомов в магнитном поле – эффект Зеемана в котором в слабых магнитных полях, изолированные подуровни расщепляются симметрично относительно исходного энергетического подуровня.

1.4 Прозрачность плазмы

Плазма является оптически тонкой, если испускаемое излучение пересекает и покидает плазму, не испытывая существенного поглощения или рассеяния. Интенсивность излучения, испускаемого плазмой, записывают в виде [47]:

$$I(\lambda) = \frac{\varepsilon(\lambda)}{\alpha(\lambda)} (1 - e^{-\alpha(\lambda)L}) \quad 1.4.1$$

Где $\varepsilon(\lambda)$ – коэффициент пропускания, $\alpha(\lambda)$ – коэффициент поглощения (см^{-1}), L – толщина плазмы.

Условие существования оптически тонкой плазмы, для малых $\alpha(\lambda)$ это $I(\lambda) \sim \varepsilon(\lambda)L$. Используются два, сравнительно простых способа проверки, является ли плазма оптически тонкой. Относительные интенсивности сильных спектральных линий элементов хорошо известны и определяются с помощью теории связи в атомной физике (LJ, jj, и т.д.), а иногда экспериментально. Когда самопоглощение становится заметным, измеряемые интенсивности будут отличаться от ожидаемых значений. В центре более сильных линий насыщение интенсивности эффективнее. Контур представляет собой пик с плоской вершиной. В крайнем случае, одиночная линия может иметь провал на центральной длине волны. В таком случае говорят о самообращении либо самопоглощении линии. Появление малозаметного самопоглощения создает проблему при пересчете интенсивности линии в концентрацию. Самопоглощение, так же является основной проблемой в «безэталонной» ЛИС.

1.5 Метрологические характеристики лазерной искровой спектроскопии

Для оценки возможностей метода анализа и сравнения эффективности отдельных аналитических методик используются метрологические характеристики. Основными метрологическими характеристиками, обычно используемыми для описания аналитического метода являются: 1 – пределы обнаружения, 2 – воспроизводимость, 3 – правильность, 4 – чувствительность, 5 – селективность. Определения метрологических характеристик и стандартизованные методы их расчета можно найти в публикациях IUPAC, 1997 и ISO, 1993, 2000 [93-96]. Ниже представлены наиболее важные метрологические характеристики для описания ЛИС.

1.5.1 Измерение аналитического сигнала

Основным компонентом любого измерения в лазерной искровой спектроскопии является эмиссионный спектр, зарегистрированный для

одионочной плазмы. Каждый импульс лазера атомизирует часть исследуемой пробы в фокальном объёме импульса и образует плазму, которая возбуждает атомы, так что они испускают излучение. Выполняя измерение – собирают и регистрируют излучение плазмы. Из спектра определяют длину волны и интенсивность эмиссионных линий исследуемого элемента.

При идентификации эмиссионных линий конкретного элемента приходится учитывать несколько факторов, но во всех случаях, длина волны эмиссионной линии будет главным идентификационным параметром. Есть целый ряд справочников длин волн для химических элементов [99 - 104]. Данные отсортированы по элементам, и обычно включают длину волны, заряд иона, относительную интенсивность линии, схему энергетических уровней и энергию ионизации. Обычно используются следующие обозначения: I – нейтральный атом, а II – однократно ионизированный атом, III – дважды ионизированный атом и т.д.

Часто приходится наблюдать испускание простых молекул, при этом для наблюдения спектра испускания простых молекул, элементы, составляющие молекулы, должны быть в высоких концентрациях. Типичный пример: AlO при исследовании металлического алюминия на открытом воздухе или C₂ и CN при испарении графитового образца на воздухе. Эти простые молекулы образуются при рекомбинации атомов по мере остывания плазмы, а окружающий воздух снабжает плазму атомами кислорода и азота.

При анализе спектра ЛИС в исследуемых образцах можно обнаружить лишь те элементы, которые присутствуют в концентрациях, превышающих минимально обнаружимые для данного метода. Для качественного анализа имеет значение перечень элементов, содержащихся в пробе. Но в большинстве случаев интересна интенсивность эмиссионной линии, для проведения количественного анализа

1.5.2 Воспроизводимость

Испускание света плазмой ЛИС является кратковременным событием, которое приводит к накоплению света в течении нескольких микросекунд. Лазерная плазма является импульсным источником возбуждения, который как атомизирует, так и возбуждает пробу в каждом импульсе. Нестабильность сигнала от импульса к импульсу связана с достижимым уровнем стабильности периодических лазерных импульсов и возмущением плазмы, определяемым свойствами образца и способом подготовки пробы. Все это приводит к ограничению сходимости. Здесь под сходимостью понимается близость одного измерения с другими, произведенных в тех же экспериментальных условиях. Экспериментально измеряемая сходимость описывается термином «воспроизводимость» - степень согласия выборки результатов (x_i) между собой. Воспроизводимость обычно выражают как отклонение выборки измерений (число которых равно n) от арифметического среднего (M) выборки повторяющихся измерений. Это отклонение записывают как стандартное отклонение (S) в виде уравнения:

$$S = \left[\sum \frac{(x_i - M)^2}{(n - 1)} \right]^{1/2} \quad (1.5.2.1)$$

В некоторых случаях измерение будет состоять из единичного спектра ЛИС. Примером служит определение состава единичной частицы, находящейся в потоке аэрозоля в воздухе. В иных случаях группируются отдельные измерения, и анализируется эволюция спектра ЛИС от импульса к импульсу. В качестве примера – абляция геологических образцов для контроля состава по мере того, как внешние слои будут удалены и начнется анализ объемного образца под ними. Результат выглядит как гистограмма состава в зависимости от глубины. Для измерений в режиме единичных импульсов ($n=1$) понятие воспроизводимости не определено, т.к. проба будет изменяться от импульса к импульсу. Расчет S можно использовать для такой выборки как

показатель степени наблюдаемых изменений в пробе или процессе, а не как степень сходимости самого процесса.

Для улучшения аналитических характеристик ЛИС обычно проводят много индивидуальных измерений, а результаты объединяют, чтобы получить усредненное измерение. Такого рода, усредненное измерение можно повторять несколько раз в тех же экспериментальных условиях. При этом предполагается, что образец не меняется или что усредняется достаточно большое число индивидуальных спектров, чтобы учесть вариации его свойств. Спектры усредняют также для учета различий от импульса к импульсу, которые могут возникать из-за некоторых различий при возбуждении плазмы каждым импульсом. Число измерений, усредненных для получения одного значения в ЛИС, определяется многими факторами:

- однородность образца (однородность по глубине и по поверхности)
- улучшение воспроизводимости и правильности в рамках метода
- требуемая производительность метода (количество измерений за единицу времени)
- метод отбора пробы (является ли расстояние между линзой и образцом постоянным. Пересекают ли испаряющие частицы излучение последующих лазерных импульсов, возмущая формирующуюся лазерную плазму).

При проведении параллельных измерений экспериментальные условия поддерживают постоянными. Результаты этих параллельных измерений используют для определения воспроизводимости измерений и улучшения правильности анализа. Было установлено, что усреднение большого числа спектров для получения единичного измерения улучшает воспроизводимость, которая была ограничена в этих измерениях движением поверхности жидкости из-за ударной волны, вызванной лазерным импульсом. Показан значительный выигрыш в воспроизводимости при увеличении числа усредняемых импульсов от 50 до 500, а также, что для усредненного

аналитического сигнала с использованием 1600 лазерных импульсов, получена воспроизводимость, равная 1% [105].

Следует отметить, что воспроизводимость является мерой сходимости измерений. Высокая воспроизводимость не говорит о правильности измерения.

1.5.3 Правильность

Правильность – мера того, насколько полученный результат близок к истинной величине характеристики материала. Истинное значение характеристики материала следует определять при помощи идеального метода измерения, которого в действительности не существует. Даже в том случае, если исследуемый образец изготовлен из чистых компонентов, всегда существует неопределенность в составах соединений, объединяемых для получения производного (исследуемого) образца.

Систематическую погрешность можно определить как разность между измеренной величиной (x_m) и принятой истинной величиной (x_{atv}):

$$Err = x_m - x_{atv} \quad (1.5.3.1)$$

Погрешность при правильном измерении количества могут возникать из-за многих факторов. Их разделяют на систематические и случайные погрешности. Систематическая погрешность связана с ошибками экспериментатора или неисправностями прибора. К примеру, в измерениях полученных методом ЛИС, если энергия лазерного импульса не поддерживается постоянной или отличается от той, которую использовали при построении градуировочного графика, возникнут ошибки при определении концентрации определяемого вещества. Такие ошибки можно уменьшить, если энергию лазерных импульсов и другие параметры эксперимента сделать постоянными.

Предотвратить случайные ошибки невозможно. Они связаны с фундаментальными ограничениями экспериментального метода. К примеру, установить значение энергии лазерного импульса точно таким же, как при построении градуировочного графика – невозможно, поскольку всегда существует некоторый дрейф энергии лазерного излучения на уровне, ниже предела управления и измерения. Однако, случайные ошибки можно значительно снизить, проводя параллельные измерения. Случайные ошибки будут принимать разный знак, как положительный так и отрицательный, и в какой то степени они компенсируют друг друга.

Правильность часто выражают как относительную систематическую погрешность, которую рассчитывают по формуле [85]:

$$\varepsilon(x) = \Delta x * \left(\frac{x_m - x_{atv}}{x_{atv}} \right) * 100\% \quad (1.5.3.2)$$

1.5.4 Градуировочные графики

Для проведения количественного анализа, часто прибегают к построению градуировочных графиков. Общий вид градуировочного графика показан на рис 1.5.4.1. В идеальном варианте между инструментальным откликом и концентрацией будет линейная связь во всем исследуемом диапазоне и линейная аппроксимация будет проходить через начало координат, а значение уровня сигнала будет удваиваться при удвоении концентрации. Реальные градуировочные графики имеют отклонения от этих представлений. Диапазон концентраций, в котором градуировочный график линеен, называют линейным динамическим диапазоном. Иногда наблюдается нелинейное поведение графика при более низких или более высоких значениях концентрации исследуемого вещества. Наклон градуировочного графика называют чувствительностью, которая представляет собой изменение уровня сигнала для определения прироста концентрации. Очевидно, что при

увеличении наклона графика, изменение наблюдаемого сигнала отвечает меньшему изменению концентрации. График на рис. 1.5.4.1 демонстрирует потерю чувствительности при высоких и низких концентрациях с каждой стороны центральной линейной области. Потеря чувствительности, или выравнивание графика, при низких концентрациях может быть связана с :

- 1) спектральным наложением на аналитическую линию при постоянной концентрации мешающих частиц, тогда как концентрация определяемого вещества уменьшается;
- 2) постоянной фоновой концентрацией определяемого вещества, которая не входит в его указанную концентрацию;
- 3) неверным определением сигнала исследуемого элемента, когда часть фонового сигнала входит в величину, которую рассматривают как чистый аналитический сигнал

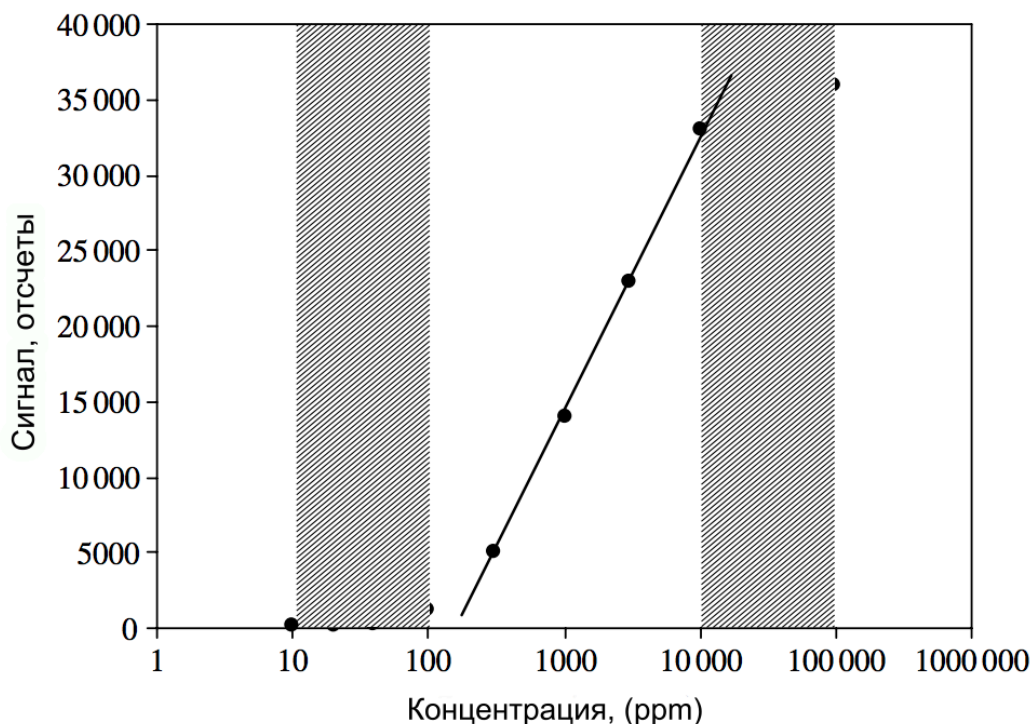


Рис. 1.5.4.1. Общий вид градуировочного графика с тремя выраженными областями разной чувствительности [85].

Касаясь первого варианта, будут ли мешающие частицы оказывать влияние на характерный эмиссионный спектр определяемого вещества при измерении методом ЛИС или давать наложения на этот спектр, связано с разрешением системы детектирования и временными параметрами, используемыми при регистрации спектра. Обзор таблиц длин волн показывает, что лишь немногие аналитические линии действительно вносят спектральные помехи, когда положение двух соседних линий совпадает. При этом существует некоторая разница в длинах волн линий, возможно порядка 0,01 нм или меньше. Но, на практике именно ширина линии и спектральное разрешение будет определять вероятность наложения спектральных линий.

В начале развития плазмы спектральные линии могут быть уширены до такой степени, что накладываются друг на друга и не разрешимы. Но на временах сопоставимых с 1 – 2 мкс, уширение может уменьшиться, так что линии будут достаточно разрешены. Это зависящее от времени уширение связано с такими эффектами, как штарковское или доплеровское уширение, которые изменяются по мере того, как плазма остывает. В присутствии такого уширения наложение линий невозможно разрешить даже с использованием спектрографа высокого разрешения, т.к. уширение происходит в самом атоме исследуемого элемента. Пример такого рода уширения – линия водорода 656 нм. На малых временах развития плазмы ЛИС, $t_d \sim 0.1$ мкс, эта линия может иметь ширину порядка 10 нм, а при $t_d \sim 1-2$ мкс, ширина уменьшается до нескольких десятых долей нанометра. Чувствительность линии водорода 656 нм к электронной плотности (эффект Штарка) иногда используют для измерения электронной плотности плазмы.

Потеря чувствительности при высоких концентрациях часто связана с «самопоглощением». Самопоглощение обычно наблюдается для линий испускания, когда нижним уровнем перехода является основное состояние или близкое к нему. Поскольку переходы для каждого элемента индивидуальны и квантованы или имеют специфическую длину волны, атом

данного элемента имеет наиболее высокую вероятность повторного поглощения фотона, испускаемого атомом того же элемента [86]. Из-за высокой плотности атомов в микроплазме и высокому градиенту температуры и электронной плотности, внешний слой плазмы будет заселен холодными атомами, преимущественно в основном состоянии. Центральное ядро плазмы будет иметь более высокую плотность возбужденных атомов. По мере перехода этих атомов в основное состояние, испускаемые фотоны, соответствующие резонансным переходам, имеют высокую вероятность быть поглощенными более холодными атомами во внешних слоях плазмы, что уменьшит наблюдаемую интенсивность линий испускания. На рис. 1.5.4.2 представлен пример самопоглощения, профиль линии изменяется в зависимости от давления окружающего газа. Влияние самопоглощения в ЛИС на возможность получения количественных результатов анализа было детально исследовано в работе [98].

Снижение чувствительности, наблюдаемое на градуировочном графике, может быть связано с насыщением детектора (интенсивность света слишком велика, что приводит к нелинейному отклику детектора на изменение интенсивности).

Если нелинейное поведение градуировочного графика связано с некоторым изменением условий возбуждения в плазме, из-за изменений образца, график часто можно выпрямить, используя аналитический сигнал, соотнесенный к сигналу другого элемента, который присутствует в образце в постоянной концентрации. Наклон линейной части градуировочного графика зависит от экспериментальных факторов. На рис. 1.5.4.3 показана связь между изменением сигнала и соответствующим изменением концентрации элемента. Можно наблюдать, что увеличение наклона при заданной неопределенности сигнала приводит к уменьшению неопределенности анализируемой концентрации.

В методе ЛИС увеличение таких параметров, как энергия лазерного импульса и увеличение коэффициента усиления системы детектирования, приводит к увеличению наклона градуировочного графика. Наклон графика также влияют условия пробоотбора: атмосфера и давление.

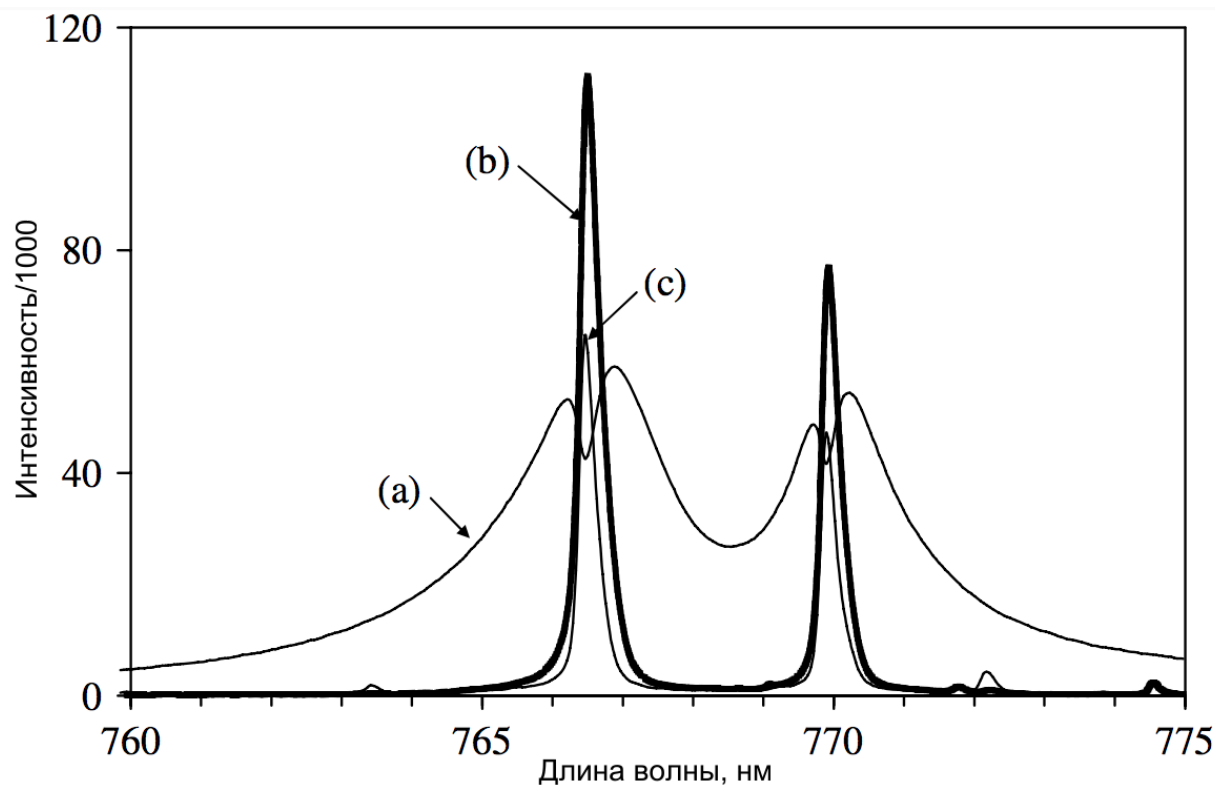


Рис. 1.5.4.2 Сильное самопоглощение в лазерной плазме, на образце KCl. Два максимума соответствуют испусканию К при различных давлениях а) 580, б) 7 и в) 0,0001 торр [86].

Увеличение наклона при высоком давлении является итоговым результатом конкурирующих процессов увеличения абляции и уменьшения возбуждения. При уменьшении давления уменьшаются число столкновений, но число атомов в плазме растет из-за усиления абляции. Последний механизм преобладает при снижении давления до нескольких торр. Абляция растет при снижении давления из-за уменьшения экранирования плазмы, что увеличивает долю падающей на поверхность мишени энергии лазерного излучения. При давлениях ниже 1 торр экранирование плазмы становится незначительным и испаренная масса пробы остается постоянной при дальнейшем уменьшении

давления. В этом режиме уменьшение возбуждения из-за уменьшения давления отвечает за число возбужденных частиц, и сигнал элемента падает при снижении давления. При давлениях ниже 0,001 торр испаренные частицы больше не удерживаются у поверхности, так как они выбрасываются в окружающее свободное пространство немедленно после облучения лазерным импульсом. В этом случае время между столкновениями становится столь велико, что дальнейшее уменьшение давления не влияет на возбуждение частиц.

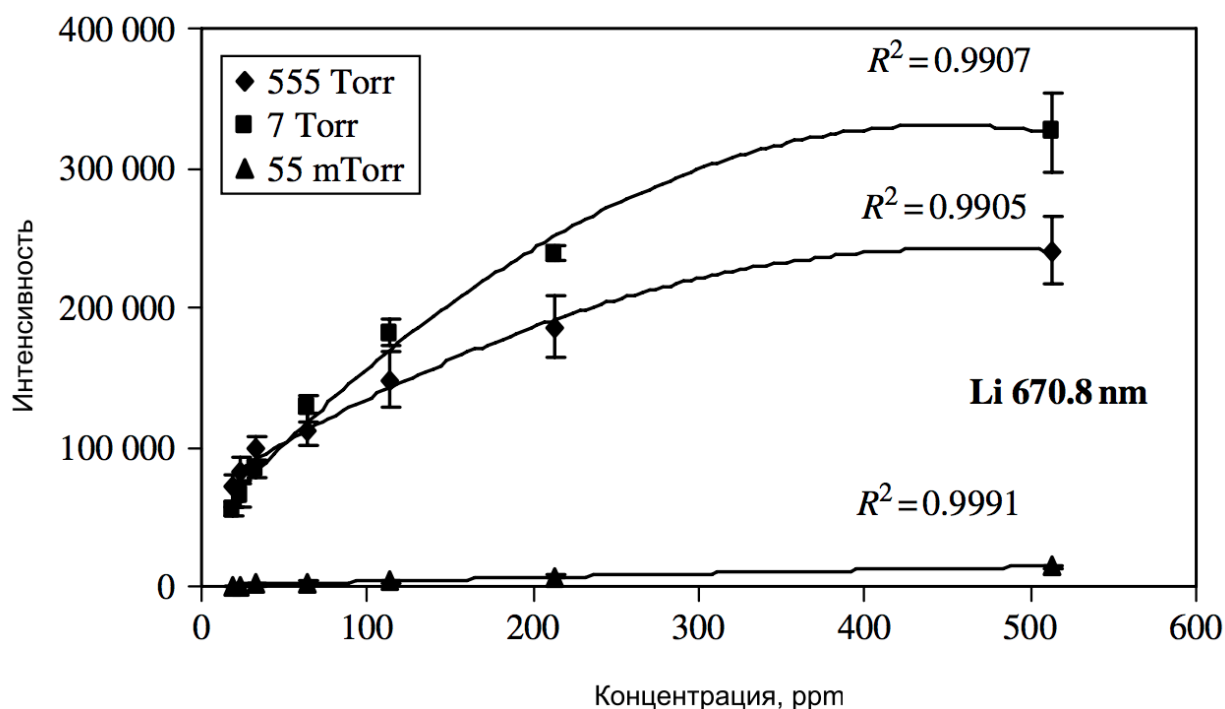


Рис.1.5.4.3 Градуировочные графики для определения концентрации лития, при различных давлениях [85].

1.5.5 Пределы обнаружения

Предел обнаружения – LOD (по определению IUPAC, 1997 [95]), выражаемый как концентрация, C_L , или количество, Q_L , получают из наименьшего измерения X_L , которое можно детектировать с разумной определенностью для данного аналитического метода. Величина X_L определяется уравнением:

$$X_L = X_{bi} + k\sigma_{bi} \quad (1.5.5.1)$$

где x_{bi} – среднее значение контрольного опыта, σ_{bi} – стандартное отклонение контрольного опыта, а k – числовой коэффициент, выбираемый в соответствии с желаемой доверительной вероятностью.

Поскольку связь между сигналом и концентрацией отражена наклоном градуировочного графика $S = \Delta C_L / \Delta X_L$, приходим к выражению:

$$C_L = C_{bi} + \frac{k\sigma_{bi}}{S} \quad (1.5.5.2)$$

, но C_{bi} обычно равна 0 (так как определяемый химический элемент отсутствует в контрольном опыте), поэтому

$$C_L = LOD = \frac{k\sigma_{bi}}{S} \quad (1.5.5.3)$$

Этим выражением часто пользуются для расчета пределов обнаружения при коэффициенте $k = 3$. Коэффициенту $k = 3$ соответствует доверительный интервал равный 95%, но так как σ_{bi} определяется для небольшого числа измерений, более разумно представлять доверительный интервал равный 90%.

Предел обнаружения понимают как минимальное количество определяемого вещества, присутствие которого можно установить, но не которое можно определить количественно. Для количественного анализа применяют $k = 10$ и предел количественных оценок $LOQ = 10\sigma_{bi} / S = 3,3LOD$. На пределы обнаружения влияют многие характеристики и параметры экспериментального оборудования. Такие как времена задержки и экспозиции t_d и t_g , энергия лазерного импульса, свойства самого исследуемого образца.

ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ ФЕМТОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ НА СПЕКТРАЛЬНО-ВРЕМЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛАЗЕРНОГО ПРОБОЯ

Для генерации лазерной плазмы ультракороткими лазерными импульсами в работе использовались два лазерных комплекса Spitfire фирмы Spectra Physics, США:

- 1) Лазерный комплекс №1 (Spitfire Pro 40F) – SPTF-40F-1k-LP (расположенный в ДВФУ)
- 2) Лазерный комплекс №2 (Spitfire Pro 40F-5W) – SPTF-40F-1k-5W (расположенный в ЦКП ЛАМИ ИАПУ ДВО РАН).

Для регистрации временно-разрешенных спектров лазерной плазмы использовались два спектрометра:

- 1) Спектрометр №1 - для регистрации спектров лазерной плазмы с пикосекундным временным разрешением на основе полихроматора Spectra Pro 2500i фирмы Princeton Instruments, США и ICCD камеры Picostar HR фирмы LaVision, Германия - (расположенная в ДВФУ).
- 2) Спектрометр №2 - для регистрации спектров лазерной плазмы с наносекундным временным разрешением на основе полихроматора Spectra Pro 2300 и ICCD камеры Pi-MAX3, фирмы Princeton Instruments, США - (ЦКП ЛАМИ ИАПУ ДВО РАН).

2.1 Лазерный комплекс №1 - Spitfire Pro 40 F (SPTF-40F-1k-LP).

Основными составляющими фемтосекундного титан-сапфирового лазерного комплекса являлись: генератор ультракоротких импульсов (УКИ) Tsunami (Spectra-Physics,) с лазером накачки Millenia Pro (Spectra-Physics) и

регенеративный усилитель Spitfire 40F-1k-LP (Spectra Physics) с лазером накачки Empower.

Фемтосекундный титан-сапфировый лазер Tsunami представляет собой перестраиваемый твердотельный лазер с активной синхронизацией мод 3-го поколения. Центральная длина волны 800 нм, ширина спектра лазерного излучения по полувысоте 55 нм, средняя мощность ~ 420 мВт при частоте импульсов ~ 80 МГц. Генерация осуществляется на моде TEM_{00} с вертикальной поляризацией лазерного излучения. На рисунке 2.1.1 приведена принципиальная схема титан-сапфирового лазера Tsunami.

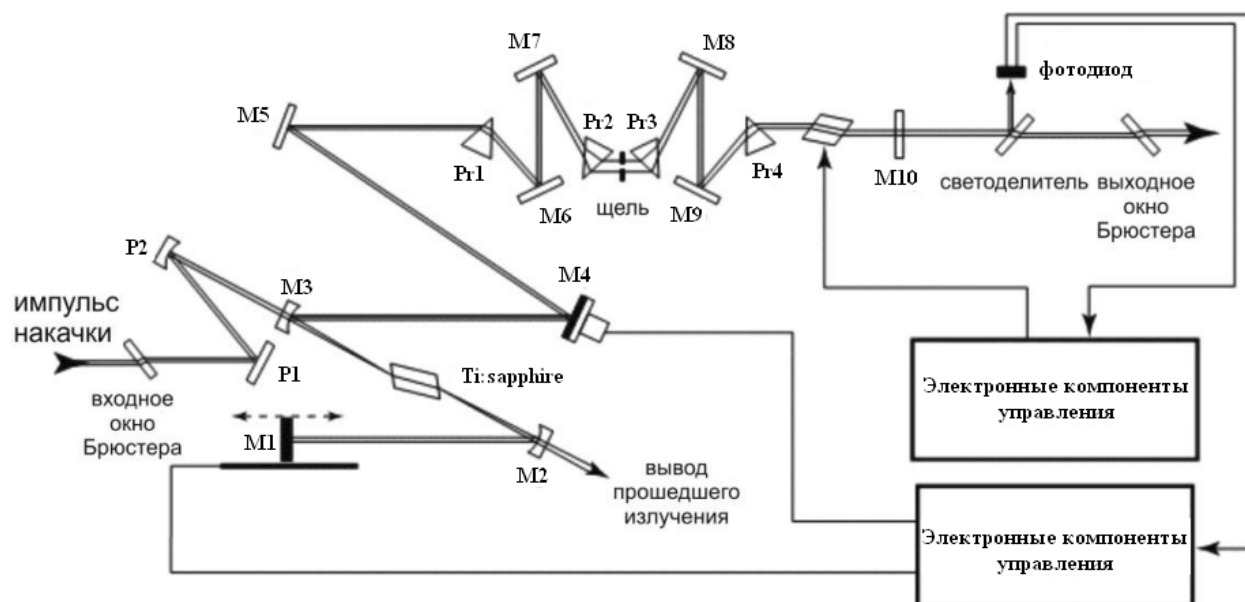


Рис.2.1.1. Принципиальная оптическая схема титан-сапфирового лазера Tsunami (Spectra-Physics), где M1 – глухое зеркало резонатора, M2 и M3 – вогнутые зеркала (просветленные для излучения накачки на длине волны 532 нм), M4 – зеркало на пьезоэлектрическом трансляторе, M5-M9 – диэлектрические зеркала, M10 – полупрозрачное выходное зеркало, Pr1-Pr4 – призмы, P1 и P2 – зеркала для ввода излучения накачки от лазера millenia pro.

Далее, лазерное излучение от Tsunami направляется в регенеративный усилитель фемтосекундных импульсов Spitfire 40F-1k-LP (Spectra-Physics), в качестве активной среды в котором также выступает кристалл титан-сапфира.

Накачка активной среды усилителя осуществляется твердотельным импульсным лазером Empower (Spectra-Physics, США) с активной средой на кристалле Nd:YLF и внутрирезонаторным удвоением частоты (рабочая длина волны составляет 527 нм, длительность импульса ~100 нс, частота повторения импульсов 1 кГц, средняя мощность ~10 Вт).

Соотношение неопределенностей между шириной и длительностью лазерного импульса говорит о том, что лазерный импульс бесконечно малой длительности будет иметь бесконечно большую ширину, и наоборот. Для гауссова лазерного импульса это соотношение выглядит следующим образом:

$$dv \cdot d\tau > 0,441 \quad (2.1.1)$$

где dv - ширина лазерного импульса, $d\tau$ - длительность лазерного импульса. К примеру, на длине волны $\lambda = 800$ нм, при длительности лазерного импульса 100 фс, ширина лазерного импульса составит > 9 нм.

Для предотвращения необратимого разрушения элементов оптики и активного кристалла при усилении максимальную пиковую мощность входящего в усилитель излучения необходимо ограничить величиной < 10 ГВт/см². Используя явление дисперсии групповых скоростей, устройство (стретчер) с диффракционными решетками используется для растяжения короткого лазерного импульса и сжатия (компрессор) длинного лазерного импульса. Для формирования положительного чирпа (задержка или ускорение одних волновых компонент относительно других называется групповой дисперсией скоростей (GVD), или менее формально – чирпирование -chirp) используется комбинация дисперсионной оптики, в которой импульсы малой энергии с короткой длительностью могут удлиняются на несколько порядков (в нашем случае на 4 порядка).

Растянутый импульс усиливается в титан-сапфировом регенеративном усилителе. Далее усиленный импульс направляется в компрессор - набор дисперсионной оптики, для уменьшения длительности лазерных импульсов.

Усиление чирпированных лазерных импульсов схематически представлено на рисунке 2.1.2.

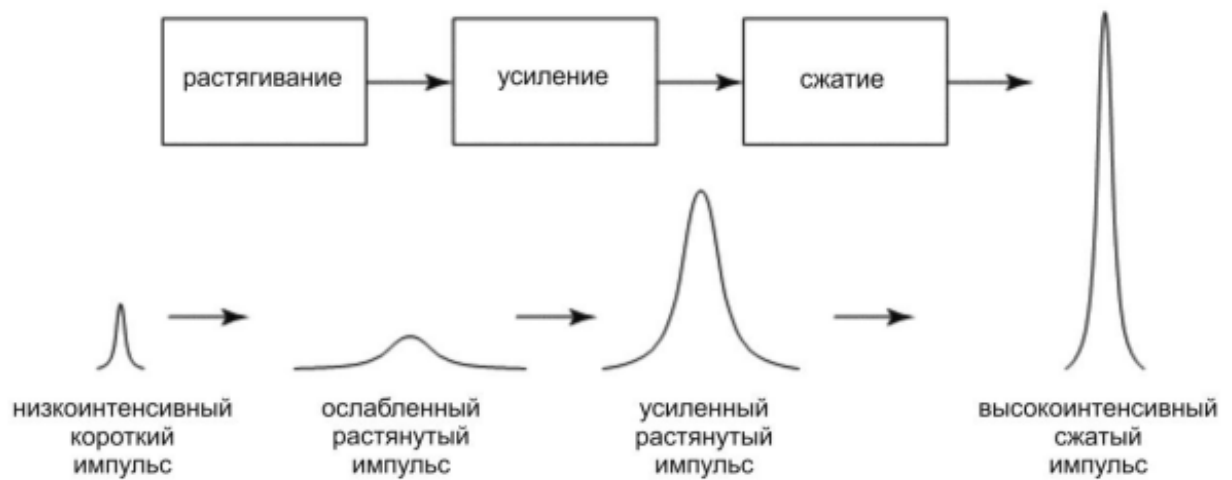


Рис.2.1.2. Схематический принцип усиления фемтосекундных импульсов в регенеративном усилителе Spitfire Pro 40F

Таким образом, усиление импульсов можно разделить на следующие этапы:

1) Первым этапом, сверхкороткий лазерный импульс (длительность порядка 30 фс), приходящий из генератора лазерного излучения Tsunami растягивается, его длительность увеличивается, а пиковая мощность уменьшается.

2) До прихода растянутого лазерного импульса (вынуждающего) от Tsunami в активной среде регенеративного усилителя создается инверсия населенностей при помощи лазера накачки Empower. Электрооптическими затворами осуществляется синхронизация импульсов tsunami (80 МГц) с импульсами в резонаторе усилителя, генерируемыми лазером накачки (1 кГц). В момент максимального усиления в активной среде усилителя с помощью электрооптического затвора происходит выпуск усиленного излучения (за счет изменения поляризации), при этом поляризация излучения становится горизонтальной.

3) Усиленный лазерный импульс сжимается в компрессоре до своей минимальной длительности (ширина спектра 35 нм, длительность <40 фс).

На рисунке 2.1.3. упрощенно показан принцип работы «растяжителя» - стретчера лазерных импульсов за счет того, что более длинноволновые компоненты спектра имеют оптический путь короче, чем коротковолновые и раньше выходят из компрессора.

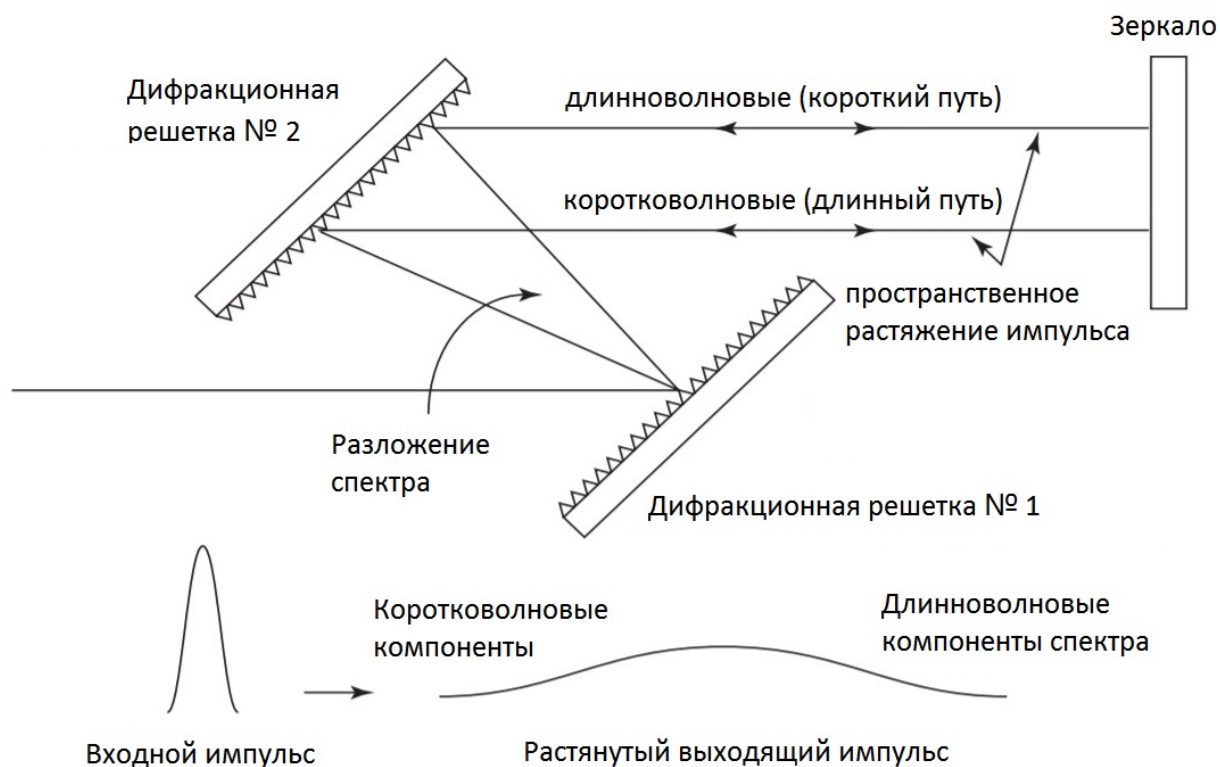


Рис. 2.1.3. Растяжение лазерного импульса при положительной дисперсии групповых скоростей.

Конструкция стретчера и компрессора лазерных импульсов в Spitfire Pro выполнена с несколькими модификациями. Вместо использования двух дифракционных решеток для стретчера, простая но точная сборка зеркал с обратным отражателем, направляет луч обратно на дифракционную решетку. Это исключает необходимость совмещения или точного выравнивания двух решеток в стретчере, при этом излучение четырехкратно пропускается через решетку для достижения большего спектрального уширения. Такая конструкция позволяет уменьшить габариты прибора и стоимость. Аналогичный принцип использован и при построении компрессора лазерного излучения, процесс сжатия происходит в обратном порядке.

На рисунке 2.1.4. представлена принципиальная схема регенеративного усилителя Spitfire 40F-1k-LP.

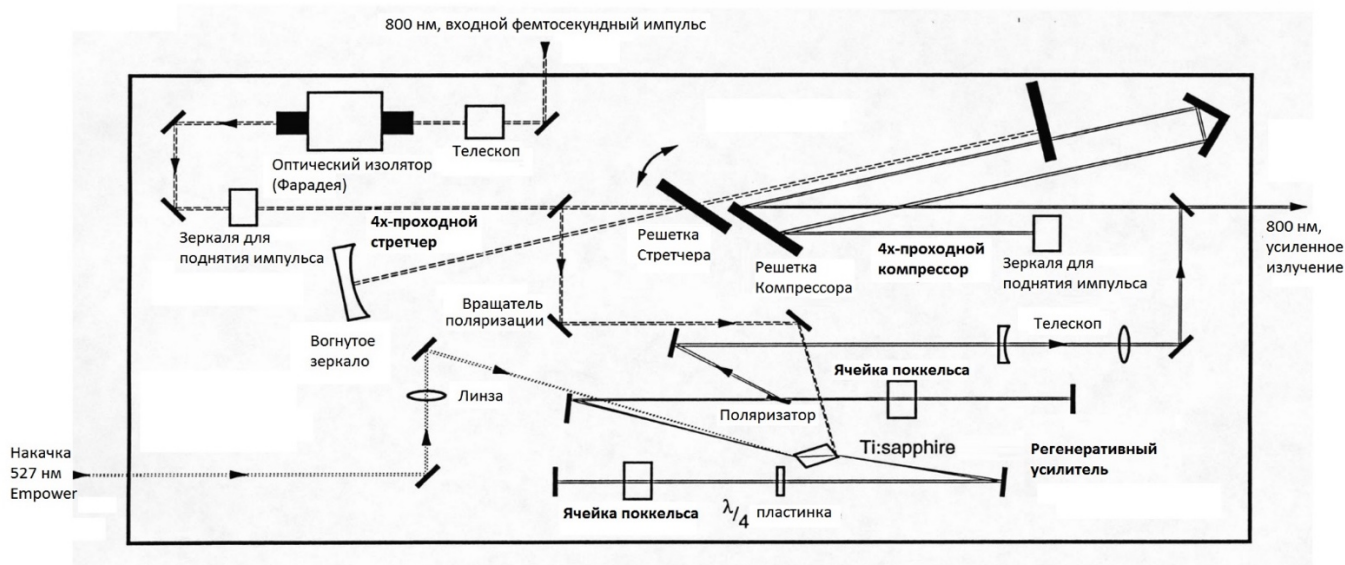


Рис. 2.1.4. Схема регенеративного усилителя.

На рисунке 2.1.5 представлена фотография экспериментального лазерного комплекса №1. В таблице 2.1. приведены основные характеристики комплекса №1.



Рис.2.1.5. Фемтосекундный лазерный комплекс №1 Spitfire Pro 40F

Таблица 2.1: Характеристики лазерного комплекса №1 Spitfire Pro 40F (SPTF-40F-1k).

Длительность импульса, фс	Энергия имп., мДж	Диаметр луча, мм	Длина волны, нм	Контраст препульс	Контраст постпульс	Частота повторения, кГц
<40	>1	7	780-820	1000:1	100:1	1

2.2 Лазерный комплекс №2 - Spitfire Pro 40F-5W (SPTF-40F-1k-5W).

Лазерный комплекс №2 - Spitfire Pro 40F-5W (SPTF-40F-1k-5W) отличается от лазерного комплекса №1, описанного в разделе 2.1. наличием второго каскада усиления (после регенеративного усилителя установлен двухпроходной усилитель). Принципиальная схема фемтосекундного усилителя Spitfire 40F-1k-5W изображена на рисунке 2.2.1.

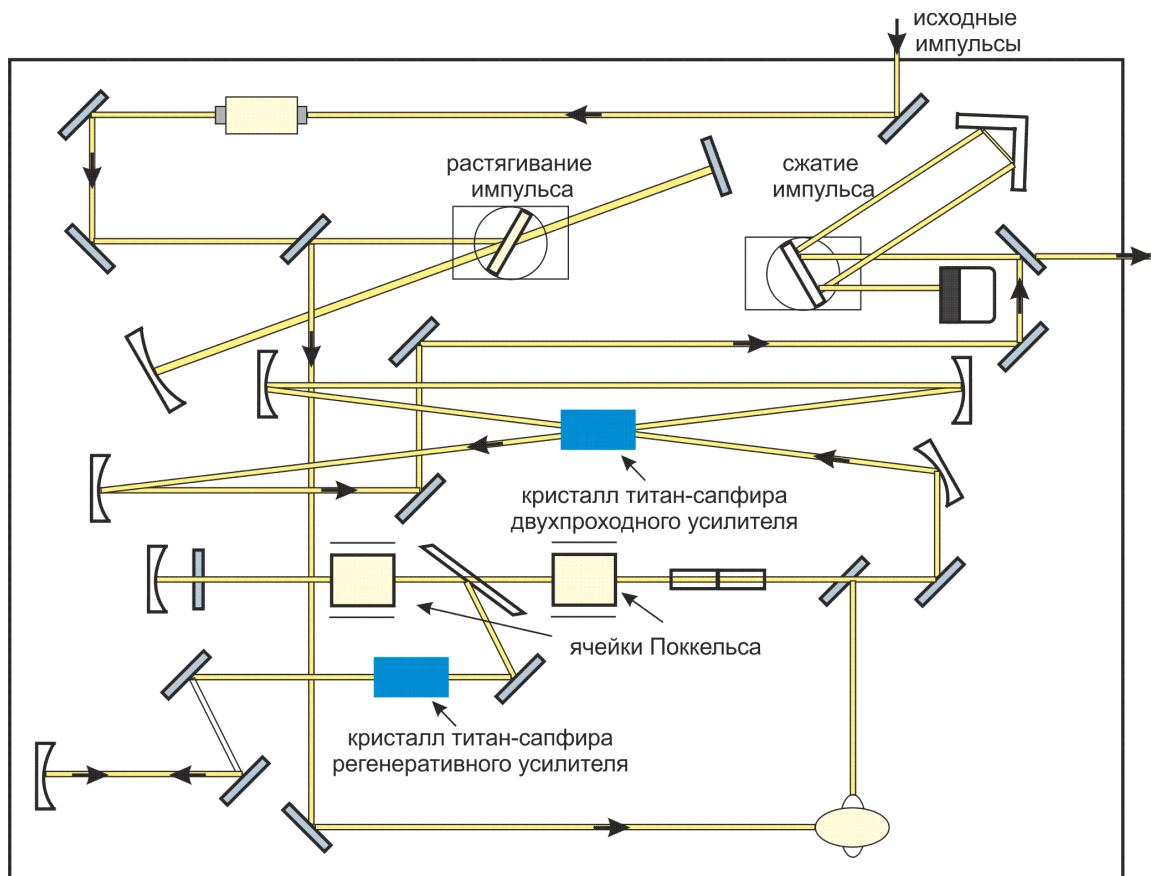


Рис. 2.2.1. Фемтосекундный усилитель Spitfire 40F-1k-5W

В таблице 2.2. приведены основные характеристики комплекса №2. На рисунке 2.2.2 представлена фотография экспериментального лазерного комплекса №2.

Таблица 2.2: Характеристики лазерного комплекса №2 Spitfire Pro 40F-5W(SPTF-40F-1k-5W).

Длительность импульса, фс	Энергия имп., мДж	Диаметр луча, мм	Длина волны, нм	Контраст препульс	Контраст постпульс	Частота повторения, кГц
<40	>5	10	780-820	1000:1	100:1	1

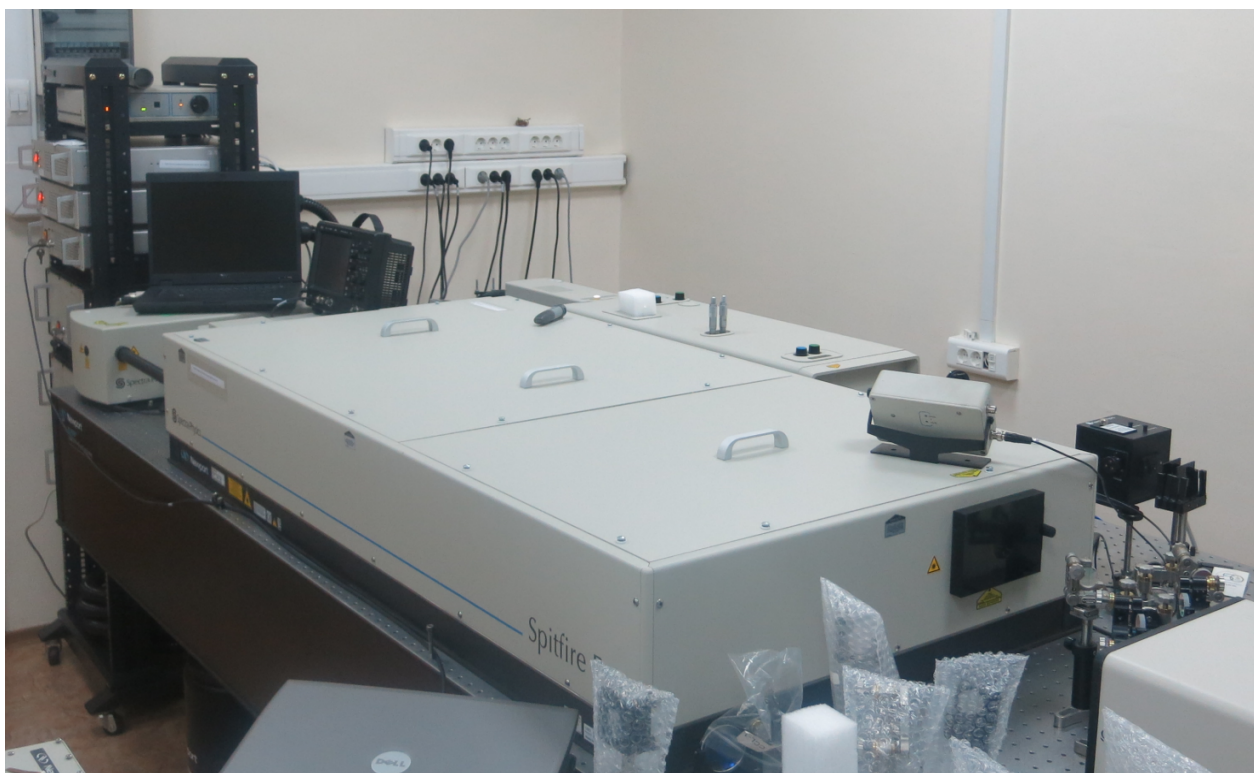


Рис.2.2.2. Фемтосекундный лазерный комплекс №2 Spitfire Pro 40F-5W.

2.3 Спектрометр №1 для регистрации спектров лазерной плазмы с пикосекундным временным разрешением.

Для регистрации эмиссионных спектров с высоким временным разрешением использовался спектрометр, в состав которой входил спектрограф SpectraPro 2500i (Acton Princeton Instruments, США) с набором дифракционных решеток на турелях: 2400, 1200, 600, 300, 150 штрих/мм, сопряженный с ICCD камерой PicoStar HR (LaVision, Германия).

SpectraPro 2500i – спектрограф с фокусным расстоянием 500 мм, при использовании дифракционной решетки 1200 штрих/мм и ширине входной щели 10 мкм на длине волны 435 нм разрешающая способность составляет 0.05 нм, линейная дисперсия 1.52 нм/мм. Оптическая схема спектрографа - модифицированная схема Черни Тернера с двумя входными щелями и сменной тройной турелью для установки дифракционных решеток, модулем электроники с 32 разрядным процессором для сканирования всего диапазона длин волн. Управление осуществляется по интерфейсу RS-232 или USB. Стандартный диапазон сканирования длин волн от 0 до 1400 нм, средний шаг сканирования 0,0025 нм, ширина щели варьируется от 10 мкм до 3 мм (микровинтом с шаговым двигателем с обратной связью). Общая схема спектрографа показана на рисунке 2.3.1.

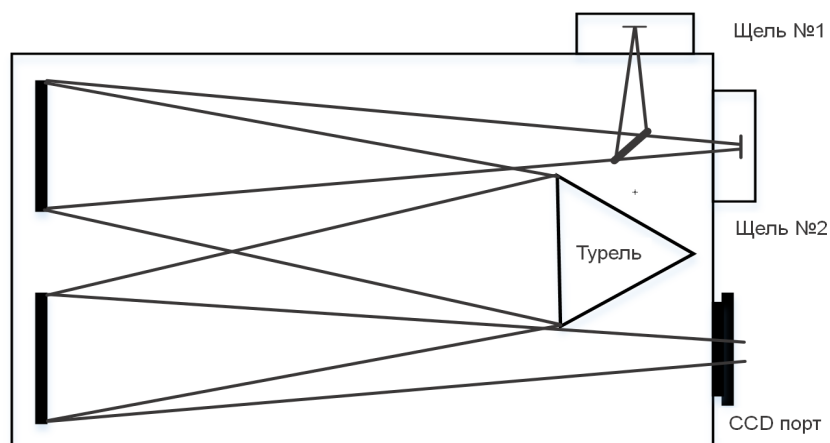


Рис. 2.3.1. Оптическая схема спектрографа SpectraPro 2500i.

На рисунке 2.3.2 приведены характеристики эффективности отражения дифракционных решеток спектрографа SpectraPro 2500i.

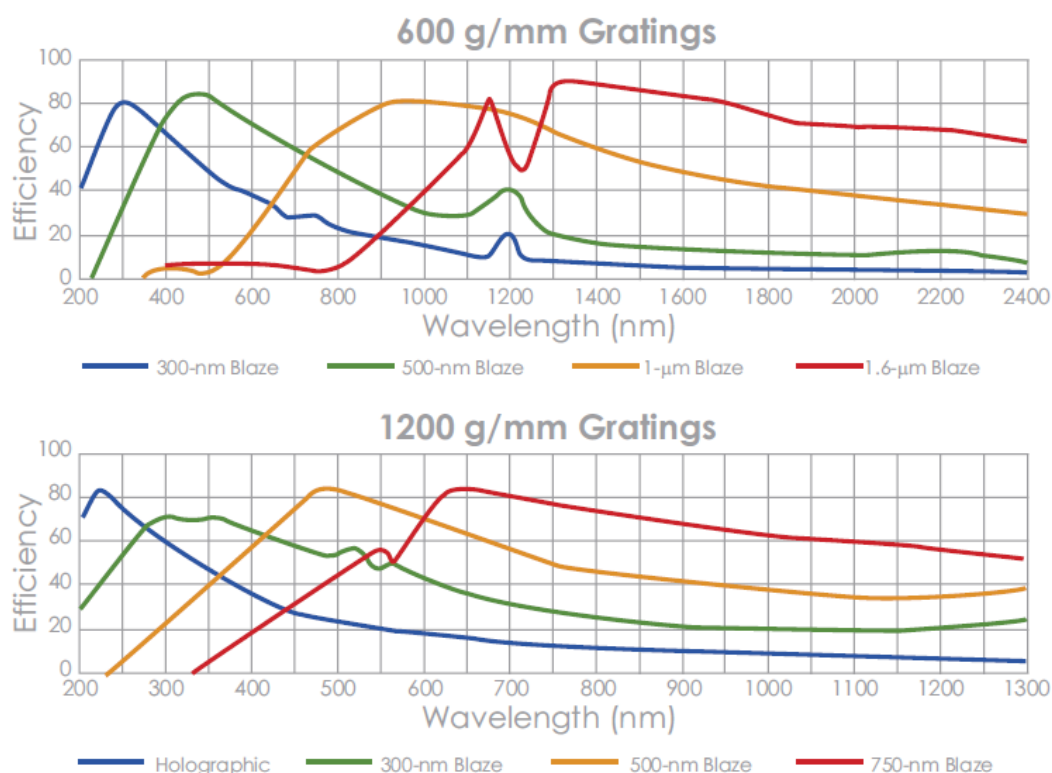


Рис. 2.3.2 Характеристики решеток спектрографа SpectraPro 2500i с числом штрихов 600 и 1200 штрих/мм.

В качестве детектора использовалась стробируемая ICCD камера, состоящая из микроканального стробируемого электронно-оптического преобразователя (ЭОП) PicoStar HR (LaVision, Германия) – (в англо-язычной литературе оптического усилителя яркости – Image Intensifier), сопряжённого ПЗС камерой (ПЗС - прибор с зарядовой связью) Sensicam qe (PCO, Германия) (ПЗС, англ. CCD- charge-coupled device). Сочетание стробируемого ЭОП и ПЗС камеры позволяет осуществить съемку сверхбыстрых процессов и увеличить чувствительность в условиях низкой освещенности.

В данной ICCD камере использовался усилитель яркости (ЭОП) второго поколения (Gen II (Gold MCP # 620912)) диаметром 18 мм с минимальным временем стробирования 80 пс (ширина на полувывоте), фотокатод S20, тип фосфора P43 = Gd₂O₂S:Tb. На рисунке 2.3.3. представлены зависимости

фоточувствительности (в мА на Вт) и квантовой эффективности (в %) фотокатода от длины волны измеряемого излучения.

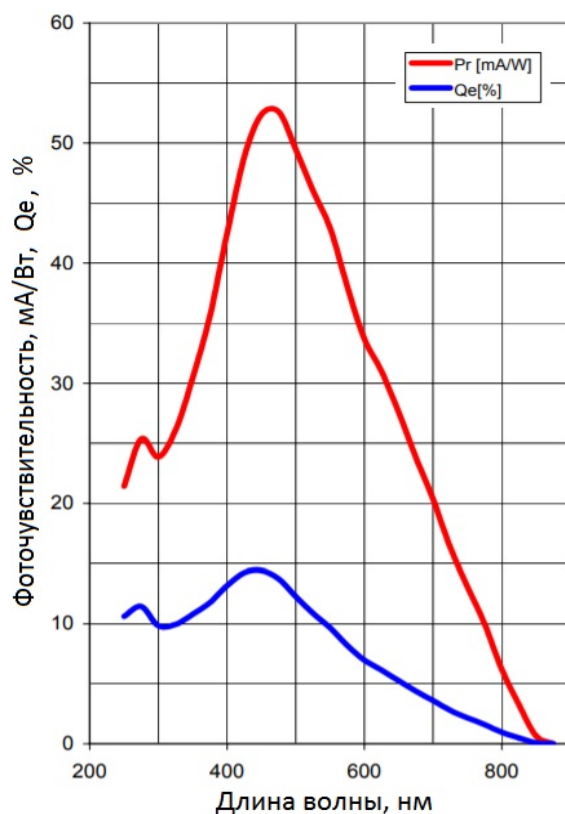


Рис. 2.3.3 Зависимости фоточувствительности и квантовой эффективности фотокатода.

На рисунке 2.3.4. представлена зависимость коэффициента усиления ЭОП от величины напряжения на фотокатоде.

Режимы измерений двух типов – фиксированные (LDC, HDC) - от 100 пс до 3 нс, и задаваемые внешним генератором импульсов DEL-350 (Becker & Hickl) (от пикосекундных до микросекундных длительностей), при этом максимальная частота повторений составляла 110 МГц.

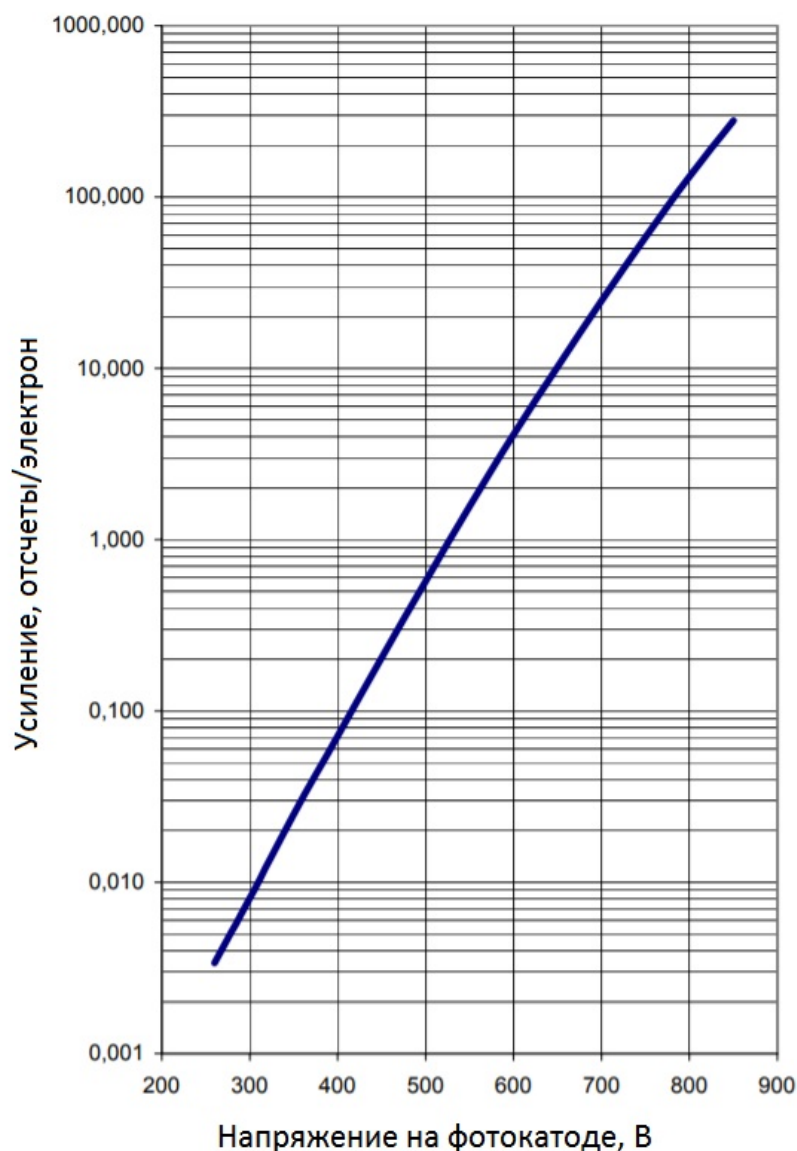


Рисунок 2.3.4. Зависимость коэффициента усиления ЭОП от величины напряжения на фотокатоде.

ЭОП сопряжен объективом с 12 битной ПЗС камерой - Sensicam qe с разрешением 1376*1040 пикселей, размер пикселя 6.45 мкм x 6.45 мкм. ПЗС камера имеет встроенный модуль охлаждения (Пельтье) до -12 градусов Цельсия.

Управление ICCD PicoStar HR и спектрографом осуществляется дистанционно по RS-232 с помощью программного обеспечения «DaVis».

2.4 Спектрометр №2 для регистрации спектров лазерной плазмы с наносекундным временным разрешением.

В состав спектрометра входил спектрограф SpectraPro 2300 (Acton Princeton Instruments, США) с набором дифракционных решеток на турелях: 2400, 1200, 600, 300, 150 штрих/мм (взаимозаменяемые со спектрометром SpectraPro 2500i), сопряженный с ICCD камерой PI-MAX3 (Princeton Instruments, США).

Спектрограф SpectraPro 2300 отличается от SpectraPro 2500i фокусным расстоянием, равным 300 мм. При использовании дифракционной решетки 1200 штрих/мм и ширине входной щели 10 мкм на длине волны 435 нм разрешающая способность составляет 0.09 нм, линейная дисперсия 2.38 нм/мм.

В качестве детектора использовалась стробируемая ICCD камера со встроенным генератором задержек PI-MAX3 (Princeton Instruments). В данной камере использовался усилитель яркости (ЭОП) второго поколения (Gen II, RV Fast Gate) диаметром 18 мм с минимальным временем стробирования 5 нс (ширина на полувысоте). Спектральный диапазон 180-900 нм, тип фосфора P43 =Gd₂O₂S:Tb. ЭОП сопряжен оптоволоконной шайбой с 16 битной ПЗС камерой (матрица Kodak KAI-1003) с разрешением 1024*1024 пикселя, размер пикселя 12.8 мкм x 12.8 мкм. ПЗС камера имеет встроенный модуль охлаждения (Пельтье) до -25 градусов цельсия.

Встроенный в камеру PI-MAX3 генератор задержек SuperSynchro позволяет установить величину задержки от 0.01 нс до 21 сек, минимальный шаг – 10 пс. В наличии внешний вход синхронизации и два независимых программируемых выхода.

Управление PI-MAX3 осуществляется дистанционно по GigE интерфейсу с помощью программного обеспечения «WinSpec».

2.5 Экспериментальный комплекс для исследования временно-разрешенных спектров плазмы оптического пробоя на поверхности водных растворов в зависимости от энергии и частоты повторения лазерных импульсов в фемтосекундной ЛИС.

Для исследования временно-разрешенных спектров плазмы оптического пробоя на поверхности водных растворов в зависимости от энергии и частоты лазерных импульсов в фемтосекундной ЛИС была собрана экспериментальная установка, схема которой представлена на рисунке 2.5.1.

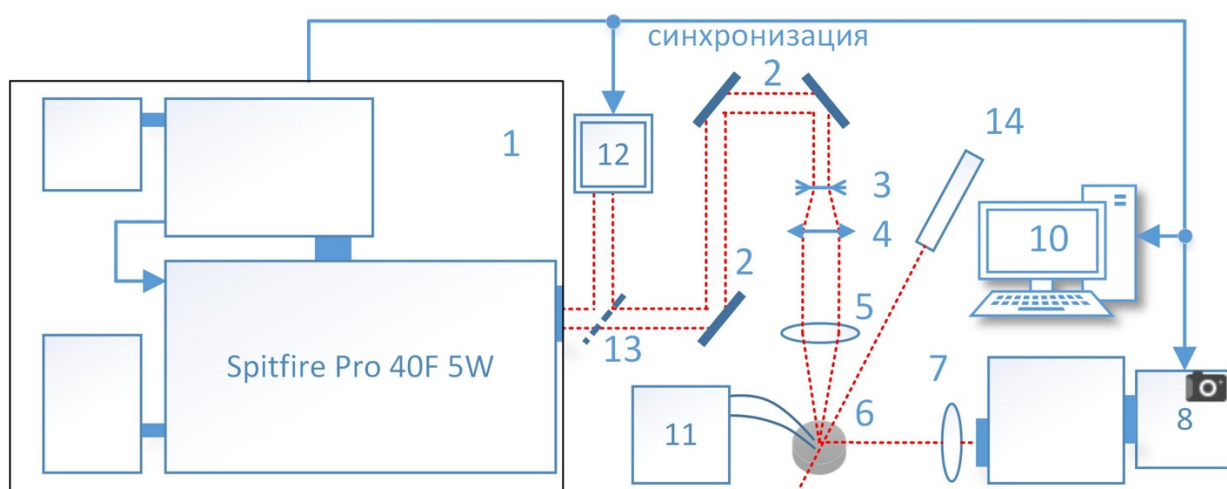


Рис.2.5.1. Схема экспериментальной установки для исследования спектро-временных характеристик излучения плазмы, генерируемой на поверхности водных растворов (1 – фемтосекундный лазерный комплекс №2, 2 – зеркала, 3-4 телескоп, 5 фокусирующая линза, 6 – исследуемый раствор в кварцевой кювете, 7 – собирающая линза, 8, 9 – спектрометр №2, 10 – компьютер, 11 – аспиратор, 12 – автокоррелятор, 13 – светоделитель, 14 – He-Ne лазер).

Лазерное излучение генерировалось с помощью лазерного комплекса №2 (1), описанного в разделе 2.2. С помощью системы зеркал (2) излучение с начальным диаметром луча 10 мм направлялось на 1.5x телескоп (3,4), расширялось до 15 мм и фокусировалось линзой (5) на поверхности водных растворов в стеклянной цилиндрической кювете объемом 3 мл (6). Кювета устанавливалась на 3х-осной подвижной платформе (MT3/M, Thorlabs).

Излучение плазмы с помощью кварцевой линзы с фокусным расстоянием 100 мм (7) проецировалось на входную щель спектрометра №2 (8, 9), описанного в разделе 2.4. Управление работой экспериментальной 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.

Параметры комплекса, при проведении экспериментальных работ:

а) исследования временно-разрешенных эмиссионных спектров плазмы оптического пробоя на поверхности водных растворов магния и кальция в зависимости от энергии лазерных импульсов и фокусного расстояния фокусирующей линзы (5) [106] (результаты описаны в разделе 3.1)

Лазерный комплекс № 2

- длительность импульса: 60 фс.
- энергия импульса: 2.0, 2.1, 5.2 мДж.
- частота повторения импульсов: 100 Гц.

Оптическая схема и спектрометр №2

- фокусное расстояние фокусирующей линзы: 100 мм, 200 мм.
- ширина входной щели спектрометра: 50 мкм
- дифракционная решетка: 1200 штрих/мм
- $t_d = 0 - 300$ нс
- $t_g = 10$ нс

б) исследования спектров плазмы оптического пробоя на поверхности водных растворов железа в зависимости от энергии лазерных импульсов в фемтосекундной ЛИС [107] (результаты представлены в разделе 3.2) Эксперименты проводились с использованием стандартной пробы, водного раствора железа Fe^{3+} , концентрацией 1,00 г/л.

Лазерный комплекс № 2

- длительность импульса: 45 фс.
- энергия импульса: 3, 4, 5, 6, 7 мДж.
- частота повторения импульсов: 50 Гц.

Оптическая схема и спектрометр №2

- фокусное расстояние фокусирующей линзы: 100 мм(КРХ094АР.16, NewPort)
- ширина входной щели спектрометра: 50 мкм
- дифракционная решетка: 1200 штрих/мм
- $t_d = 160$ нс и 190 нс
- $t_g = 50$ нс
- накопление: 200 импульсов.

в) исследования спектров плазмы оптического пробоя на поверхности водных растворов кальция в зависимости от частоты повторения лазерных импульсов в фемтосекундной ЛИС [108] (результаты представлены в разделе 3.4.) В качестве образца использовался водный раствор $CaCl_2$ с концентрацией кальция 1.0×10^{-2} г/л.

Лазерный комплекс № 2

- длительность импульса: 45 фс.
- энергия импульса: 0,82 мДж.
- частота повторения импульсов: 20, 100, 200, 333, 500, 1000 Гц.

Оптическая схема и спектрометр №2

- фокусное расстояние фокусирующей линзы: 100 мм(КРХ094АР.16, NewPort)

- ширина входной щели спектрометра: 50 мкм
- дифракционная решетка: 1200 штрих/мм
- $t_d = 60$ нс
- $t_g = 200$ нс
- накопление: 5000 импульсов.

2.6 Экспериментальный комплекс для исследования временно-разрешенных спектров плазмы оптического пробоя на поверхности водных растворов в зависимости от диаметра пучка лазерного излучения и спектрально-временных характеристик линии водорода (H I 656 нм).

Для исследования зависимости спектральных характеристик лазерной плазмы на поверхности водных растворов от условий фокусировки лазерного излучения фемтосекундной длительности [109] была собрана экспериментальная установка, схема которой представлена на рисунке 2.6.1.

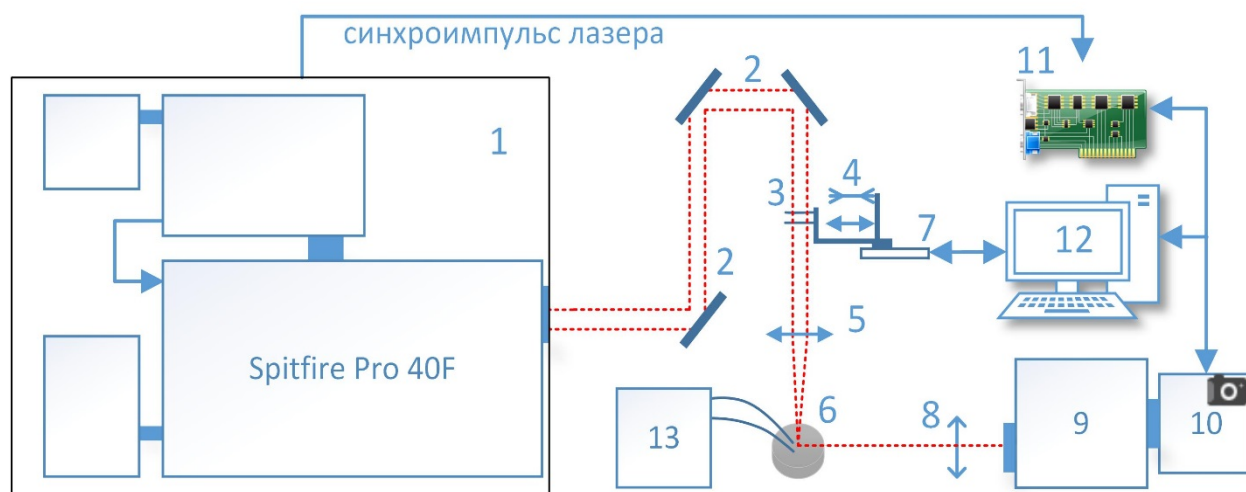


Рис. 2.6.1. Экспериментальный комплекс возбуждения лазерной плазмы пучком увеличенной вдвое апертуры и система регистрации эмиссионных спектров. 1 - Ti:Sa лазерный комплекс Spitfire Pro 40F (Spectra Physics); 2 - систему зеркал; 3 – стеклянные пластины; 4 - телескоп; 5 – фокусирующая линза; 6 – стеклянная кювета 3мл; 7 – автоматизированный линейный микропозиционер; 8 – кварцевая линза 100мм; 9 – спектрограф SpectraPro

2500i; 10 – ICCD камера PicoStar HR; 11 - модуль задержки DEL-350; 12 – управляющий компьютер; 13 – воздушный аспиратор.

Лазерное излучение от лазерного комплекса №1 (раздел 2.1) направлялось через систему зеркал (2) и телескоп (4) на плоско-выпуклую линзу (5) и фокусировалось на поверхности исследуемого водного раствора. В результате на поверхности водного раствора, в цилиндрической кювете (6), генерировалась плазма лазерного пробоя. Начальный диаметр пучка лазера, равный 7 мм, телескопом (4) расширялся до 14 мм. Стеклопластины (3) с толщиной, равной общей толщине линз телескопа (4), использовались для выравнивания дисперсии групповой скорости в случае узкого пучка. Перемещение телескопа (4) и пластин (3) в оптический путь экспериментальной установки производилось при помощи автоматизированного линейного микропозиционера (7) (NST150/M, Thorlabs). Положение поверхности анализируемой пробы водного раствора относительно фокуса линзы (5) контролировалось по углу отражения луча гелий-неонового лазера (1137P, JDS), установленного параллельно плоскости анализируемой пробы. Изображение лазерной плазмы проецировалось кварцевой линзой (8) на входную щель спектрометра №1 (9) (раздел 2.3). Для синхронизации регистрирующей камеры (10) с лазерным импульсом и введения задержки регистрации t_d использовался модуль генерации временных задержек (11) (Del-350, Becker&Hickl's). Контроль длительности лазерного импульса осуществлялся с помощью автокоррелятора (PSCOUNT PL-SP-LF, SpectraPhysics). Управление экспериментальной установки осуществлялось посредством компьютера (12). Для устранения последствий эффекта взрывного вскипания, приводящего к выбросу капель анализируемого водного раствора на фокусирующую оптику, был использован воздушный аспиратор (13).

Основные параметры:

а) исследования влияния диаметра пучка ультракоротких импульсов на интенсивность спектральных линий временно-разрешенных спектров плазмы лазерного пробоя, генерируемого на поверхности водных растворов [110] (результаты описаны в разделе 3.3) Исследования проводились на водном растворе CaCl_2 с концентрацией кальция $3,5 \cdot 10^{-2}$ г/л.

Исследования проводились на лазерном комплексе № 1

- длительность импульса: 40 фс.
- энергия импульса: 0,8 мДж.
- частота повторения импульсов: 20 Гц.

Оптическая схема и спектрометр №1

- фокусное расстояние фокусирующей линзы: 100 мм (КРХ094АР.16)
- ширина входной щели спектрометра: 100 мкм
- дифракционная решетка: 1200 штрих/мм
- $t_d = 55$ нс
- $t_g = 200$ нс
- накопление: 2000 импульсов.

б) исследования спектрально-временных характеристик излучения водорода при фемтосекундном лазерном пробое на поверхности водных растворов [109] (раздел 3.6) Эксперименты проводились с использованием стандартной пробы, водного раствора железа Fe^{3+} , концентрацией 1,00 г/л.

Исследования проводились на лазерном комплексе № 1

- длительность импульса: 40 фс.
- энергия импульса: 1 мДж.
- частота повторения импульсов: 100 Гц.

Оптическая схема и спектрометр №1

- фокусное расстояние фокусирующей линзы: 100 мм (KPX094AR.16)
- ширина входной щели спектрометра: 50 мкм
- дифракционная решетка: 600 штрих/мм
- $t_d = 0 - 63$ нс
- $t_g = 1$ нс
- накопление: 4000 импульсов.

2.7 Экспериментальный комплекс для временно-разрешенных экспериментов и исследования минимально обнаружимых концентраций методом фемтосекундной ЛИС

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 2.7.1. В качестве источника фемтосекундных лазерных импульсов использовался титан-сапфировый лазерный комплекс №1, подробно описанный в разделе 2.1.

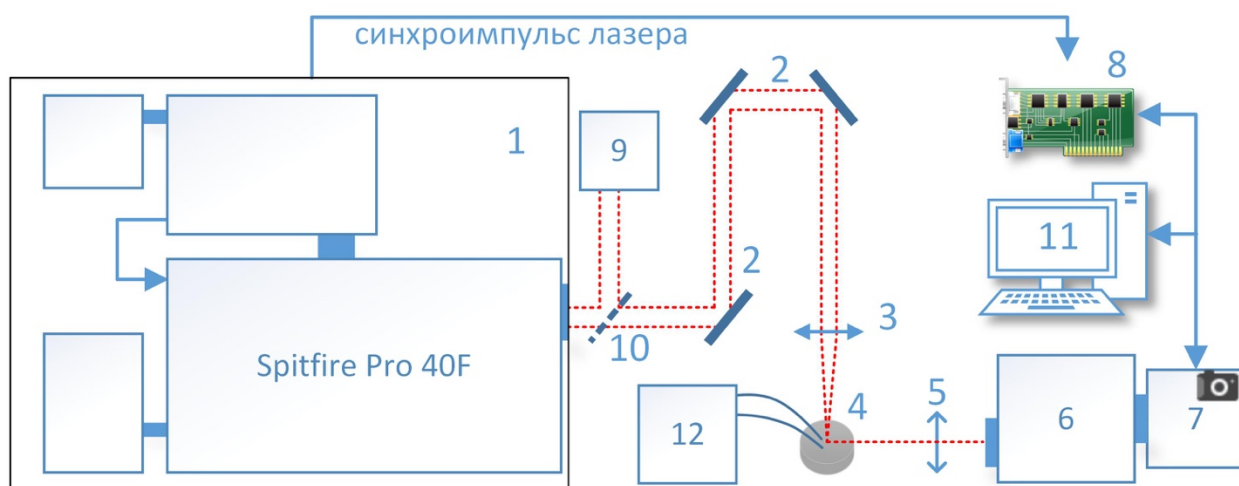


Рис. 2.7.1. Экспериментальный комплекс возбуждения лазерной плазмы на поверхности водных растворов и система регистрации эмиссионных спектров.

Лазерное излучение, проходя через систему зеркал (2), фокусировалось плосковыпуклой линзой (3) (KPX094AR.16, NewPort, фокусное расстояние 100 мм) на поверхности исследуемого раствора. Водные образцы набирались в стеклянную цилиндрическую кювету объемом 3 мл (4). 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. Регистрирующее лазерный спектры оборудование подробно описано в разделе 2.3. Излучение плазмы проецировалось кварцевой линзой (5) (фокусное расстояние 100 мм) на входную щель спектрографа (6) (ширина щели 100 мкм, фокусное расстояние 500 мм, дифракционная решётка 1200 штр/мм). В качестве регистратора использовалась ICCD камера (7) с временем экспозиции сигнала время экспозиции $t_g = 200$ нс. Для синхронизации ICCD камеры (7) с ячейкой Покейса лазерного усилителя (1) и обеспечения временной задержки регистрации td использовался модуль задержки DEL-350 (8) (Becker & Hickl's). Длительность лазерного импульса контролировался с помощью автокоррелятора (9) (PSCOUT PL-SP-LF, SpectraPhysics). Для этого часть излучения отражалась на автокоррелятор (9) светоделителем (10), установленным на откидной держалке. Лазерный комплекс управлялся компьютером (11). Для устранения последствий эффекта взрывного вскипания, приводящего к выбросу капель анализируемого водного раствора на фокусирующую оптику, был использован воздушный аспиратор (12).

При регистрации спектров использовалась ICCD камера (7), 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 (8) 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 на ПЗС матрицу попадал только в течении 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).

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 [111].

ГЛАВА III. ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ ФЕМТОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ НА СПЕКТРАЛЬНО-ВРЕМЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛАЗЕРНОГО ПРОБОЯ, ГЕНЕРИРУЕМОГО НА ПОВЕРХНОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

3.1 Экспериментальные исследования временной эволюции интенсивности спектральных линий оптического пробоя, генерируемого лазерными импульсами фемтосекундной длительности на поверхности водных растворов

Временно разрешенные измерения спектров лазерного пробоя позволяют разделить по времени сплошной и линейчатый спектры плазмы, тем самым снизить влияние сплошного спектра и обеспечить наилучшие качественные и количественные измерения исследуемых химических элементов в лазерной искровой спектроскопии [85, 86, 109, 112]. Времена оптимальных задержек регистрации спектров плазмы относительно лазерного импульса t_d зависят как от характеристик возбуждающего излучения и способов фокусировки, так и конкретных эмиссионных линий исследуемых элементов (см, например, раздел 1.2.). Поэтому целью данного раздела является исследование влияния параметров лазерного излучения и условий фокусировки на временную эволюцию интенсивности спектральных линий оптического пробоя, генерируемого на поверхности водных растворов импульсами фемтосекундной длительности и определение оптимальных значений задержек регистрации эмиссионных спектров.

Экспериментальные исследования проводились на разработанной и созданной установке [106], схема которой изображена на рис. 2.5.1 (раздел 2.5). В разделе 2.5. приведены основные характеристики данной экспериментальной установки и используемые параметры регистрации измеряемого сигнала.

На рис.3.1.1 представлена временная эволюция интенсивности эмиссионных линий магния (Mg I, 279.6 нм, 280.2 нм), регистрируемых в плазме, генерируемой на поверхности водных растворов фемтосекундными лазерными импульсами (центральная длина волны 800 нм, длительность импульса ~60 фс, энергиями в импульсе 2.0, 2.1 и 5.2 мДж, частота повторения 100 Гц, фокусирующая линза с фокусными расстояниями 100 мм и 200 мм, обозначения указаны на рисунке).

На рис.3.1.1 (а - г), относительная интенсивность представлена в одинаковом масштабе, так как оптическая схема и параметры регистрации эмиссионных спектров оставались неизменными. В оптической схеме экспериментальной установки изменялся только один элемент - фокусирующая линза, при этом точка фокусировки оставалась неизменной. Точка фокусировки настраивалась по максимальной интенсивности регистрации линии водорода, регистрируемой в плазме лазерного пробоя на поверхности дистиллированной воды. Из рисунка 3.1.1 видно, что уменьшение фокусного расстояния фокусирующей линзы и увеличение энергии в лазерном импульсе приводит к увеличению интенсивности эмиссионных линий и интенсивности фонового (сплошного) спектра плазмы.

Основное свечение сплошного спектра наблюдается в диапазоне от 0 до 50 нс относительно лазерного импульса (t_d), а свечение эмиссионных линий наблюдается вплоть до значений задержки 100 нс и более.

Следует отметить, что на рисунке 3.1.1 время экспозиции (t_g) составляет 10 нс для каждой точки, поэтому регистрация спектров производилась до задержек 300 нс. Если увеличить время экспозиции для одиночного импульса или увеличить накопление сигнала, то сигнал будет регистрироваться до 500 нс и более.

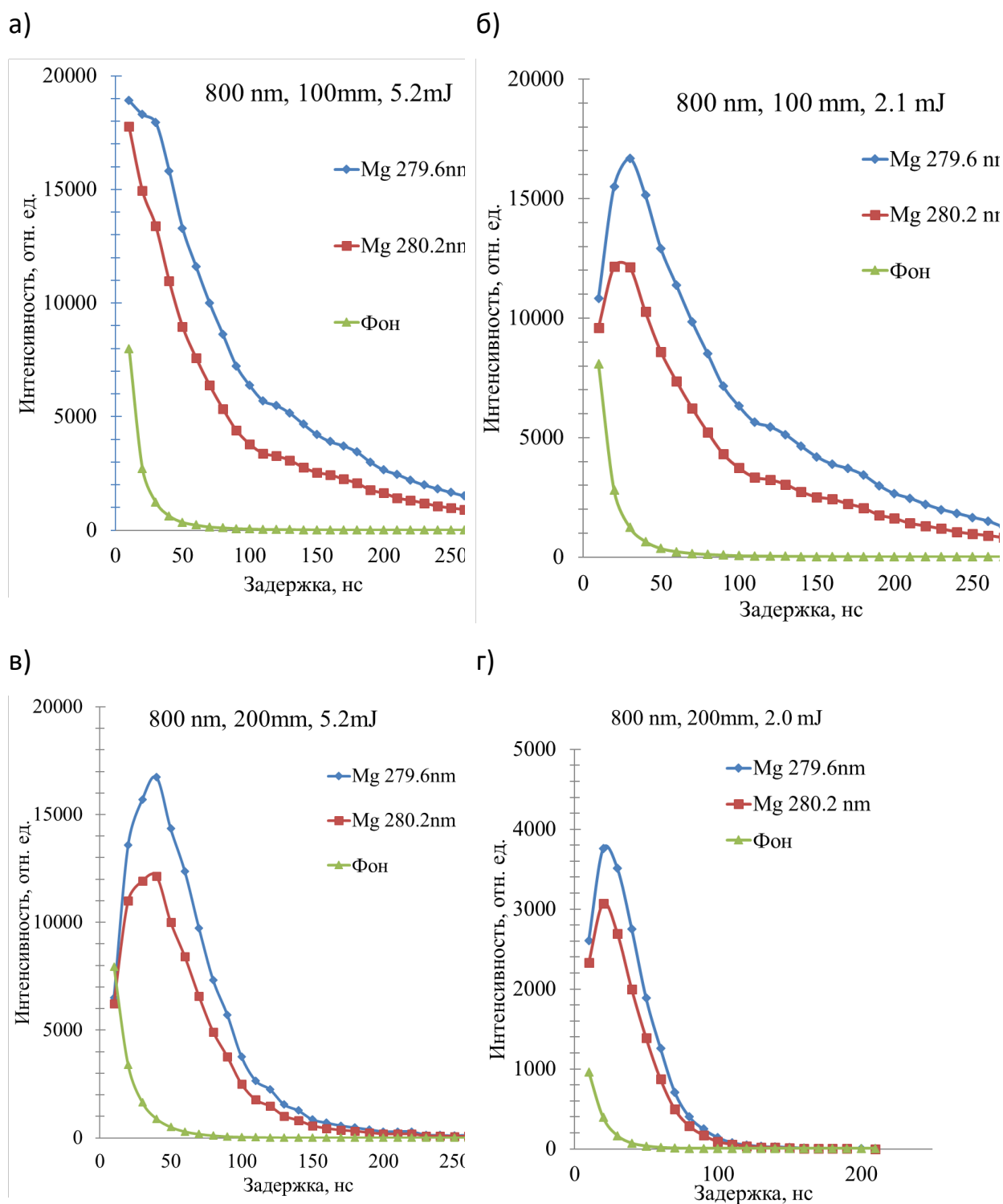


Рис. 3.1.1. Зависимости интенсивностей эмиссионных линий магния (Mg I, 279.6 нм, 280.2 нм), регистрируемых в плазме, генерируемой на поверхности водных растворов фемтосекундными лазерными импульсами (центральная длина волны 800 нм, энергии в импульсе 5,2 мДж – а), -в) и 2 мДж – б), -г), частота повторения 100 Гц, фокусирующая линза с фокусными расстояниями 100 мм – а), -б) и 200 мм – в), г)).

На рис.3.1.2 представлено отношение интенсивности линии Mg I (279.6 нм) к интенсивности сплошного спектра плазмы (фона) в зависимости от значения времени задержки регистрации сигнала. Величина энергии лазерного импульса при этом составляла 2.0, 2.1 и 5.2 мДж, а фокусное расстояние выходной линзы изменялось между 100 и 200 мм. Из рис.3.1.2 видно, что наилучшее соотношение $I_{\text{лин}}/I_{\text{фон}}$ наблюдается для фокусного расстояния линзы $f = 100$ мм и энергии лазерного импульса 2.1 мДж.

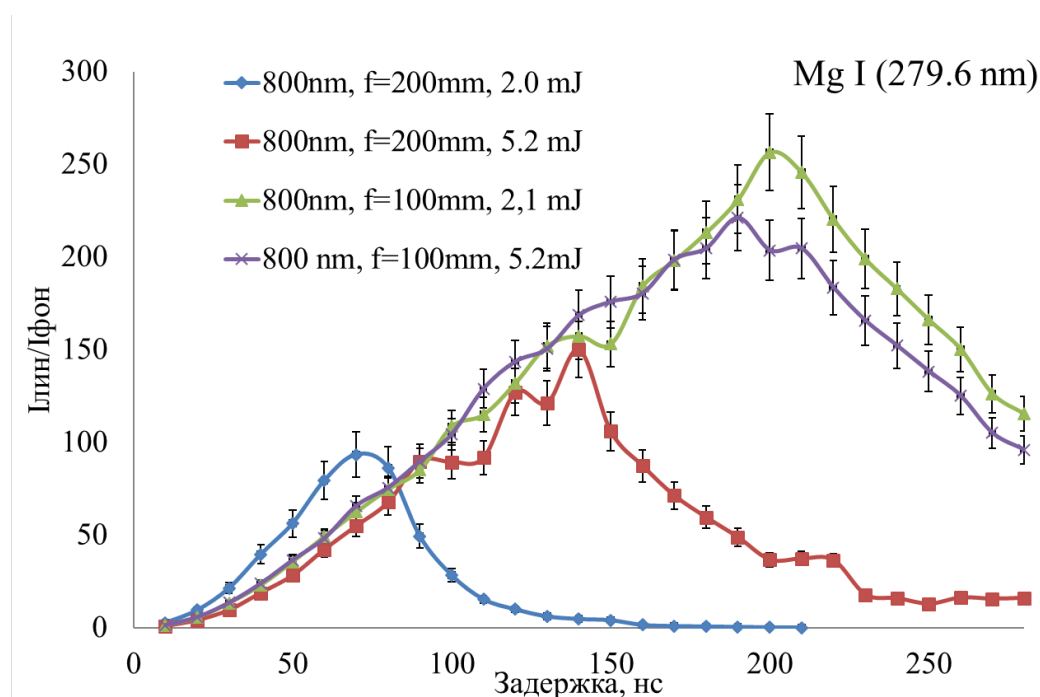


Рис. 3.1.2. Зависимость отношения интенсивности эмиссионной линии магния Mg I 279.6 нм к интенсивности сплошного спектра плазмы (фона) в зависимости от задержки регистрации (при различных экспериментальных параметрах).

На рисунке 3.1.3. представлена зависимость стандартного отклонения фона σ (сплошного спектра в области эмиссионной линии Mg I 279.6 нм) от задержки регистрации сигнала. Данная зависимость имеет важное значение, т.к. связана с понятием минимально обнаружимой концентрации (пределом обнаружения). Предел обнаружения согласно выражению (1.5.5.3) с учетом $k=3$ определялся следующим образом:

$$\text{LOD} = 3\sigma/S, \quad (3.1.1)$$

где S – наклон калибровочного графика, σ – стандартное отклонения фона холостой пробы на исследуемой аналитической длине волны (в данном случае дистиллированной воды, здесь и далее $\sigma = \sigma_{\text{бi}}$ из выражения 1.5.5.3). Из рисунка 3.1.3 видно, что при изменении задержки регистрации от 0 до 120 или 130 нс значение σ уменьшается на порядок, при этом значения интенсивностей линий и соотношений $I_{\text{лин}}/I_{\text{фон}}$ уменьшается не так быстро (рис. 3.1.1 и 3.1.2 соответственно).

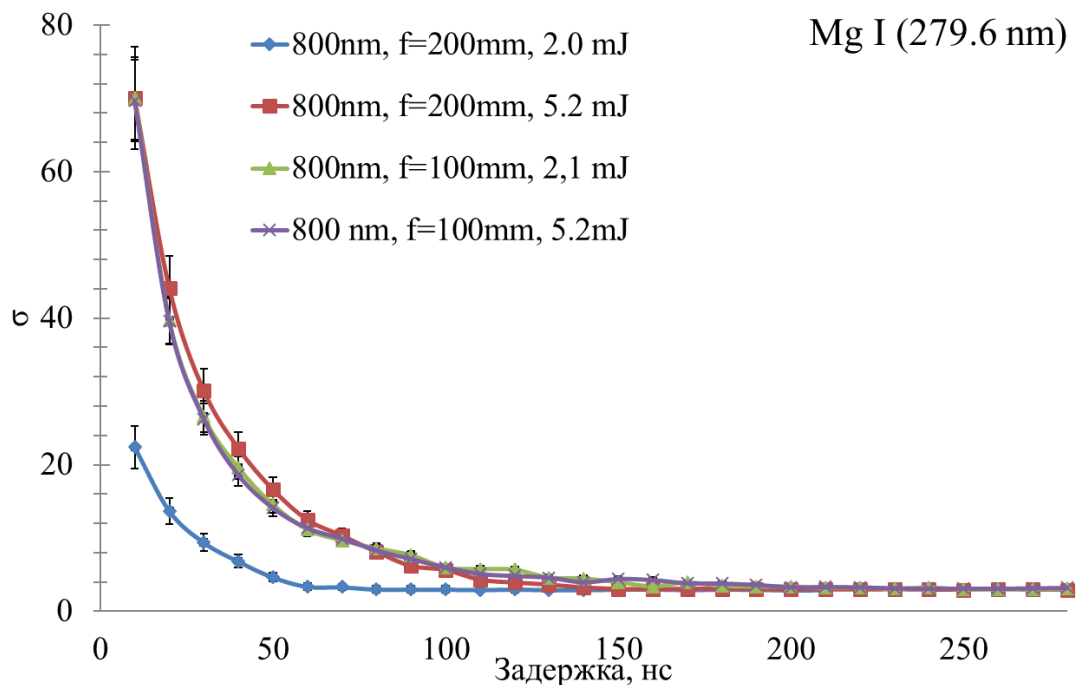


Рис. 3.1.3. Зависимость стандартного отклонения фона σ (сплошного спектра в области эмиссионной линии Mg I 279.6 нм) от задержки регистрации сигнала.

На рис.3.1.4 представлено отношение интенсивности линии (Ca II 393.4 нм) к интенсивности сплошного спектра плазмы (фона) в зависимости от значения времени задержки регистрации сигнала. Величина энергии лазерного импульса при этом составляла 2.0, 2.1 и 5.2 мДж, а фокусное расстояние выходной линзы изменялось между 100 и 200 мм. Из рис.3.1.4 видно, что

наилучшее соотношение $I_{\text{лин}}/I_{\text{фон}}$ наблюдается для фокусного расстояния линзы $f=100$ мм и энергии лазерного импульса 2.1 мДж.

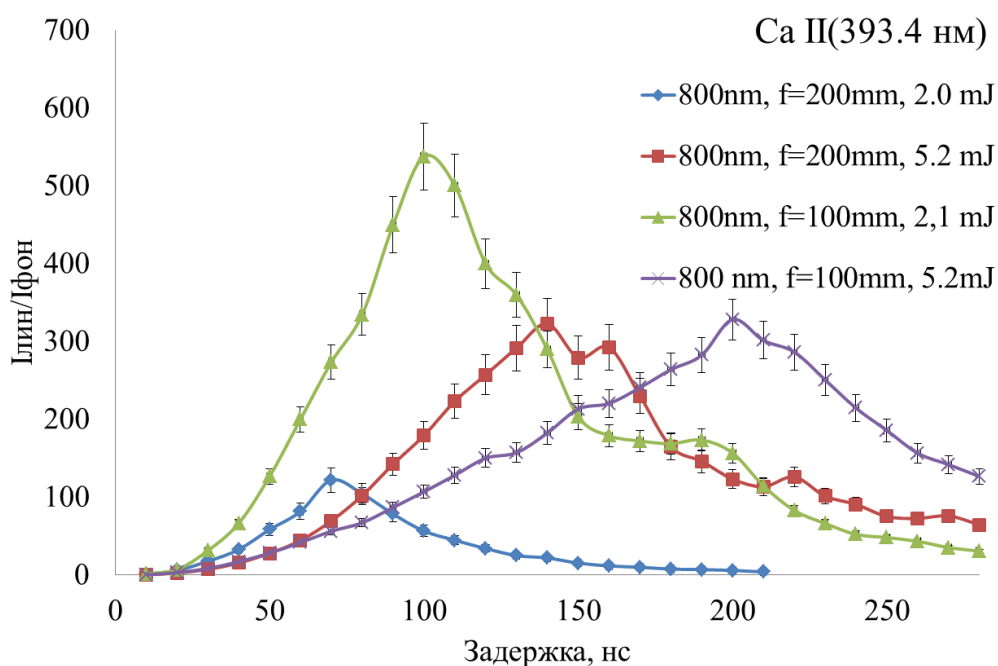


Рис. 3.1.4. Зависимость отношения интенсивности эмиссионной линии кальция (Ca II 393.4 нм) к интенсивности сплошного спектра плазмы (фона) в зависимости от задержки регистрации (при различных экспериментальных параметрах).

На рис.3.1.5 представлена зависимость интенсивности эмиссионных линий кальция (Ca II, 393.4 нм, 396.8 нм), регистрируемых в плазме, генерируемой на поверхности водных растворов фемтосекундными лазерными импульсами (центральная длина волны 800 нм, энергиями в импульсе 2, 2.1 и 5.2 мДж, частота повторения 100 Гц, фокусирующая линза с фокусными расстояниями 100 мм и 200 мм, обозначения указаны на рисунке).

На рис.3.1.5 (а - г), относительная интенсивность представлена в одинаковом масштабе, оптическая схема и параметры регистрации эмиссионных спектров оставались неизменными, в оптической схеме заменялась только фокусирующая линза, при этом точка фокусировки оставалась неизменной.

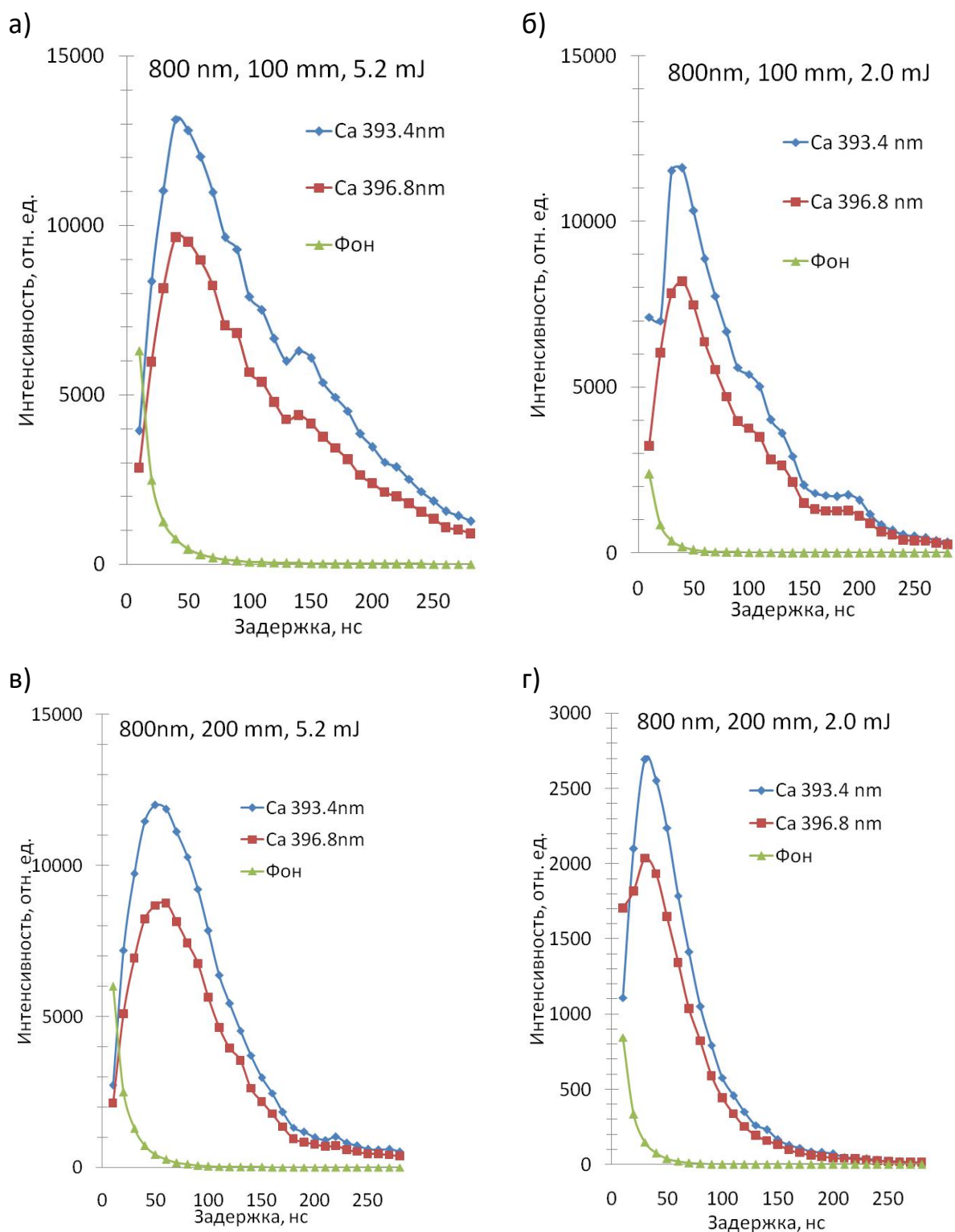


Рис. 3.1.5. Зависимости интенсивностей эмиссионных линий кальция (Ca II, 393.4 нм, 396.8 нм), регистрируемых в плазме, генерируемой на поверхности водных растворов фемтосекундными лазерными импульсами (центральная длина волны 800 нм, энергии в импульсе 5,2 мДж – а), -в) и 2 мДж – б), -г), частота повторения 100 Гц, фокусирующая линза с фокусными расстояниями 100 мм – а), б) и 200 мм – в), г)).

Из рисунка 3.1.5 также видно, что уменьшение фокусного расстояния фокусирующей линзы и увеличение энергии в лазерном импульсе приводит к увеличению интенсивности эмиссионных линий и интенсивности фонового спектра плазмы. Основное свечение сплошного спектра наблюдается в диапазоне $t_d = 0 \div 50$ нс, а свечение эмиссионных линий наблюдается вплоть до $t_d \geq 200$ нс. На рисунке 3.1.5, $t_g = 10$ нс для каждой точки, регистрация спектров производилась до задержек 300 нс.

На рисунке 3.1.6. изображена зависимость стандартного отклонения фона σ (сплошного спектра в области эмиссионной линии Ca II, 393.4 нм) от задержки регистрации сигнала. Из рисунка 3.1.6 видно, что при изменении задержки регистрации от 0 до 120-130 нс значение σ уменьшается до 10 раз.

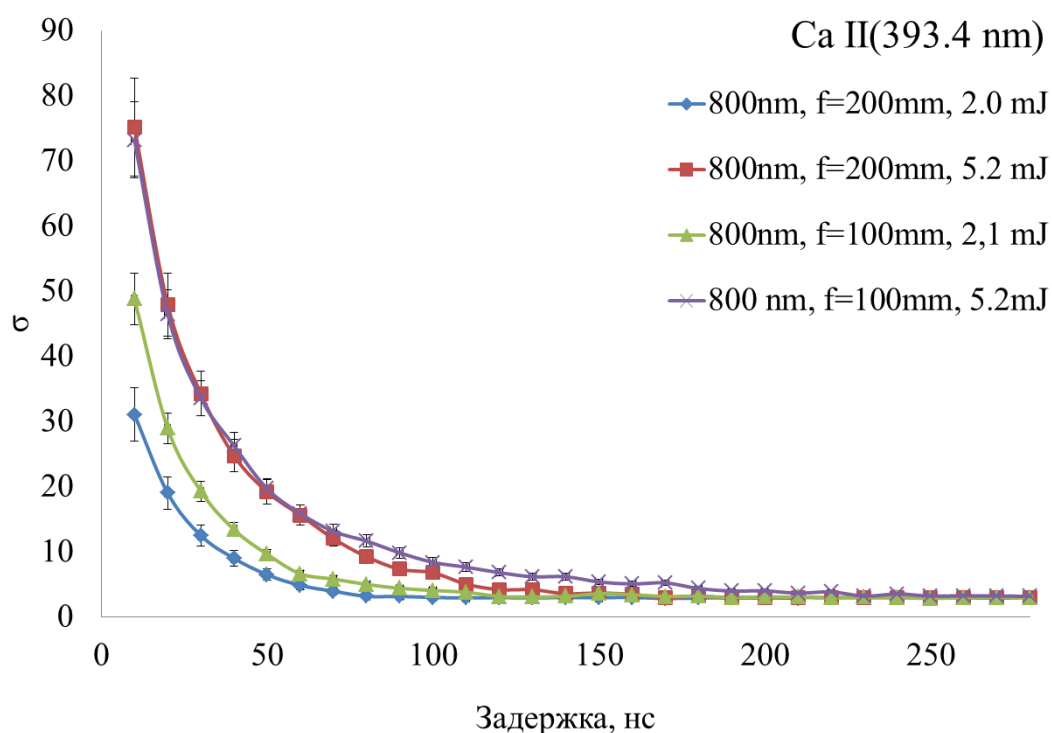


Рис. 3.1.6. Зависимость стандартного отклонения фона σ (сплошного спектра в области эмиссионной линии Ca II 393.4 нм) от задержки регистрации сигнала.

Сравнение рисунков 3.1.3 и 3.1.6 показывает, что стандартное отклонение фона на длинах волн 395 и 279 нм близки по абсолютным значениям и характерному времени спада, а поведение атомарных и ионных линий имеют существенные различия (рисунки 3.1.1, 3.1.2., 3.1.4, 3.1.5.).

Таким образом, исходя из рисунков 3.1.3-3.1.6 видно, что величина оптимальной задержки регистрации сигнала зависит от фокусного расстояния линзы и энергии в одиночном фемтосекундном импульсе и составляет для линии Ca II (393.4 нм) 50 – 60 нс, а для Mg I (279.6 нм) от 80 до 120 нс в зависимости от условий возбуждения. В таблице 3.1 представлены оптимальные значения полученных задержек регистрации t_d эмиссионных линий плазмы, генерируемой лазерными импульсами длительностью менее 50 фс, энергией 1 мДж на центральной длине волны 800 нм с полушириной спектра лазерного излучения 35 нм при фокусировке излучения на образец линзой с фокусным расстоянием 100 мм [8, 139].

Таблица 3.1. Оптимальные значения задержек регистрации t_d эмиссионных линий плазмы.

№	Элемент	Длина волны, нм	t_d , нс
1	Al I	396.1	150
2	Ba II	455.4	72
3	Ca II	393.3	55
4	Cu I	324.7	92
5	Fe I	373.7	160
6	Fe I	371.9	160
7	Fe I	371.9	190
8	K I	766.5	180
9	Mg I	285.2	120
10	Na I	588.9	210
11	Zn I	213.8	57

Таким образом, измерение спектрально-временной эволюции интенсивности спектральных линий позволило определить величины оптимальной задержки регистрации сигнала t_d и показать, что для эффективного возбуждения эмиссионных атомных линий химических элементов необходимо увеличивать плотность мощности излучения в области фокусировки [106].

3.2 Исследование влияния энергии лазерных импульсов фемтосекундной длительности на спектрально-временные характеристики лазерного пробоя, генерируемого на поверхности водных растворов

В предыдущем разделе показано, что для повышения интенсивности линейчатого спектра в фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии возможно использовать увеличение плотности мощности излучения на поверхности образца как при помощи более острой фокусировки, так и при увеличении энергии лазерных импульсов [106, 110].

В данном разделе исследуется влияние энергии лазерных импульсов фемтосекундной длительности на спектрально-временные характеристики лазерного пробоя, генерируемого на поверхности водных растворов, а так же определяются пределы обнаружения железа в воде [107].

Исследования выполнялись на лазерном комплексе №2 с использованием спектрометра №2 (представлены в разделах 2.2 и 2.4 соответственно). Оптическая схема и параметры установки представлены в разделе 2.5, рисунок 2.5.1.

На рисунке 3.2.1 представлены зависимости интенсивности сплошного спектра плазмы на длине волны 369 нм и линии железа на длине волны 371 нм от энергии лазерных импульсов и задержки регистрации t_d . Длительность

импульса во всех измерениях оставалась неизменной 45 фс, время экспозиции t_g составляло 50 нс, накопление осуществлялось по 200 спектрам при частоте следования импульсов 50 Гц, шаг изменения t_d – 10 нс.

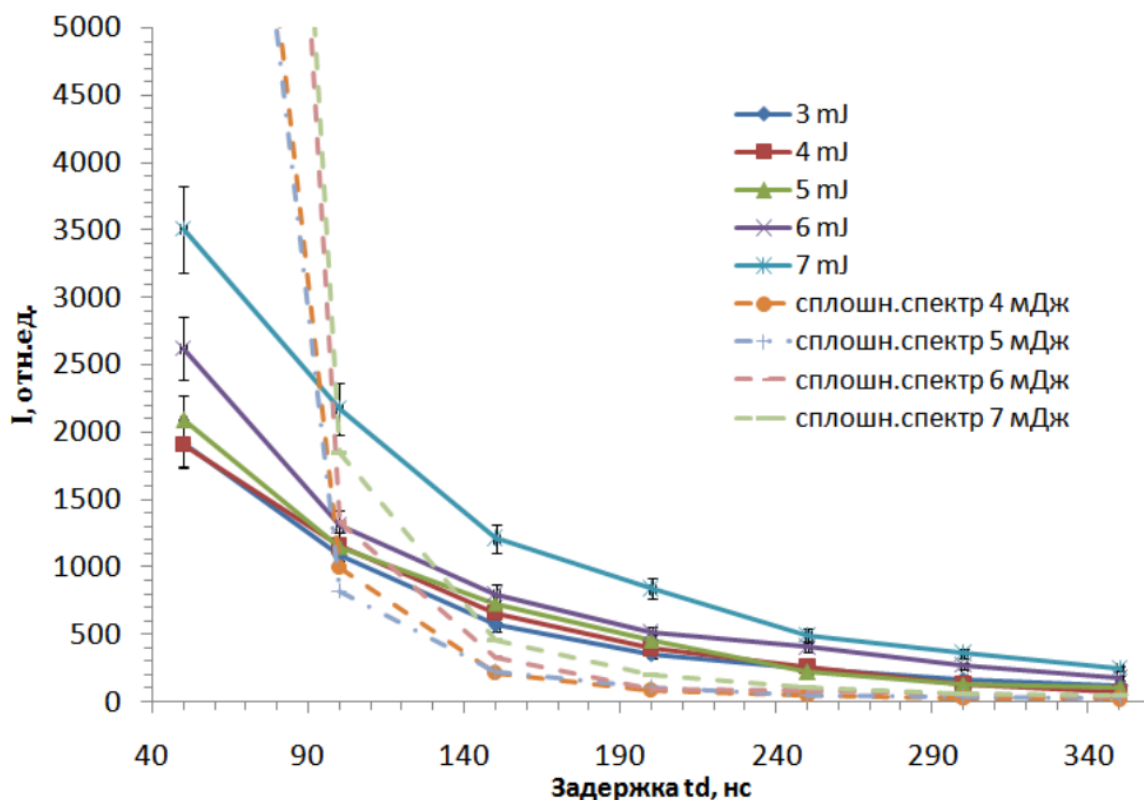


Рис. 3.2.1. Зависимости интенсивности сплошного спектра плазмы на длине волны 369 нм и линии железа на длине волны 371 нм от энергии лазерных импульсов.

На рисунке 3.2.2 представлены зависимости интенсивности линии железа на длине волны 371 нм от энергии лазерных импульсов для трех задержек регистрации 100, 150 и 200 нс, при тех же параметрах, что и для рисунка 3.2.1. Из рисунка 3.2.2 видно, что увеличение энергии лазерных импульсов не приводит к линейному росту интенсивности спектральных линий лазерной плазмы и зависит от величины задержки t_d .

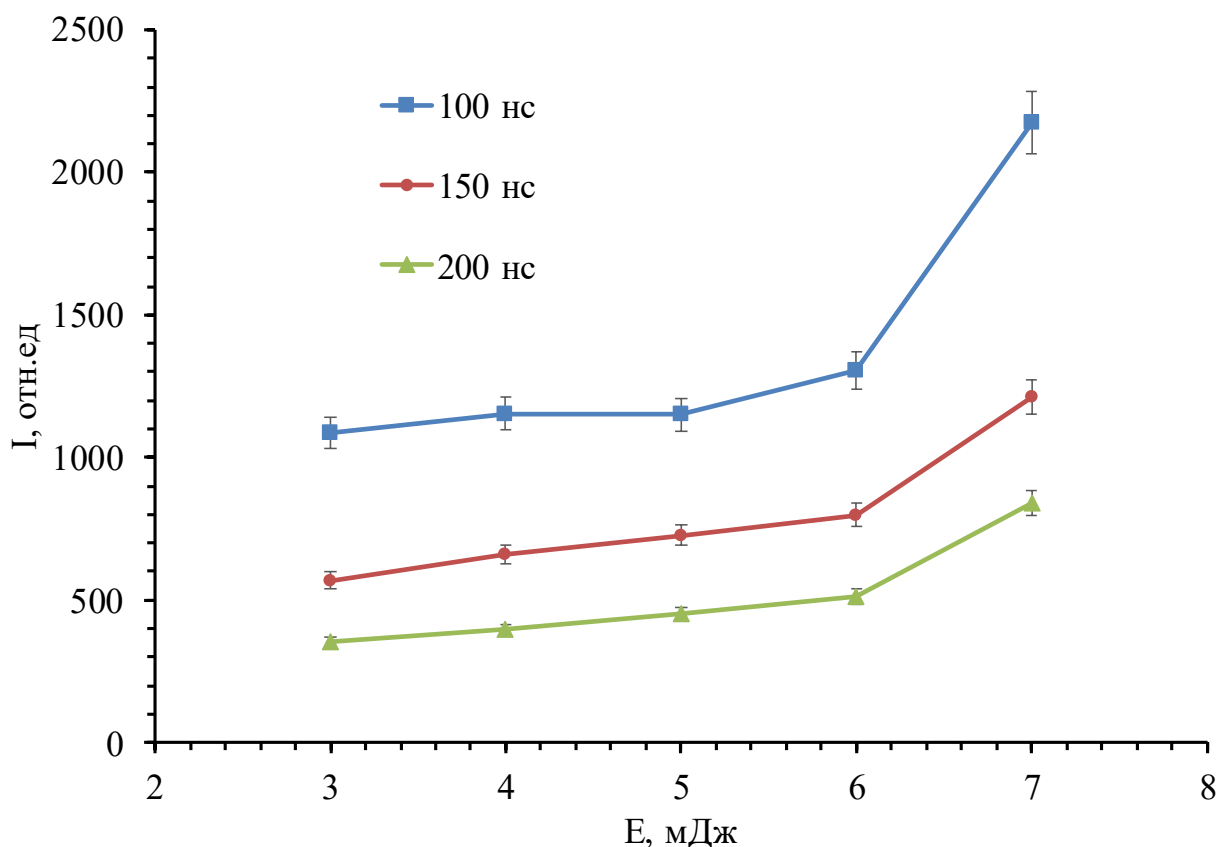


Рис. 3.2.2 Зависимости интенсивности линии железа Fe I (371 нм) от энергии лазерных импульсов для трех задержек регистрации t_d - 100, 150 и 200 нс.

Из рисунков 3.2.1 и 3.2.2 видно, что максимальное увеличение интенсивности линии наблюдается для энергии импульса 7 мДж, поэтому предел обнаружения железа в воде определялся для данного значения энергии.

На рисунке 3.2.3 (а) представлены калибровочные графики для определения концентрации железа в воде методом ЛИС для эмиссионной линии Fe I (371 нм) для задержек $t_d = 160$ нс и 190 нс. Предел обнаружения рассчитывался по выражению (3.1.1), наклон калибровочного графика s получен из калибровочного графика (рисунок 3.2.3) [85, 86]. На рисунке 3.2.3 (б) представлены контуры линии Fe I (371 нм) с концентрациями 0.125, 0.25 и 0.5 г/л, видно начало уплощения пика линии с концентрации 0.25 г/л, обусловленного эффектом самопоглощения.

Пределы обнаружения железа составили 2.6 мг/л при значении задержки $t_d = 160$ нс и 3.0 мг/л для $t_d = 190$ нс [97]. Сравнение с пределом обнаружения, полученным нашим коллективом в работе [109], показывает 30% улучшение предела обнаружения железа в воде при увеличении энергии с 1 мДж до 7 мДж.

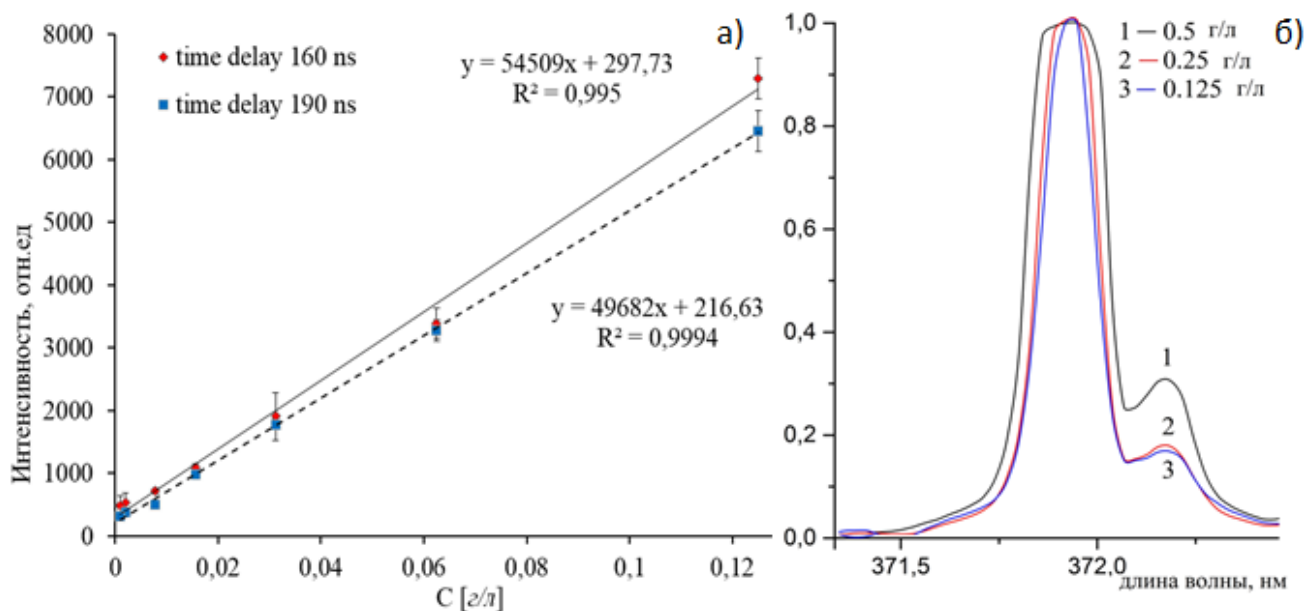


Рис. 3.2.3 а) Калибровочные графики для определения концентрации железа в водном растворе по линии Fe I (371 нм), б) Контуры линии Fe I (371 нм) с концентрациями 0.125, 0.25 и 0.5 г/л.

Таким образом, предел обнаружения железа в воде слабо зависит от степени увеличения энергии фемтосекундных лазерных импульсов.

3.3 Изучение влияния условий фокусировки лазерных импульсов фемтосекундной длительности на интенсивности спектральных линий в плазме оптического пробоя, генерируемого на поверхности водных растворов.

Несмотря на многочисленные исследования, в настоящее время остается малоизученным влияние условий фокусировки и, в частности, остроты фокусировки на спектрально-временные характеристики плазмы оптического пробоя, генерируемого на поверхности жидкости ультракороткими лазерными

импульсами гигаватной мощности. 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 [113, 114]. 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 [114]. В связи с вышесказанным возникает необходимость исследования влияния условий фокусировки на спектрально-временные характеристики плазмы оптического пробоя, генерируемого на поверхности жидкости ультракороткими лазерными импульсами гигаваттной мощности.

Учитывая ограничения метода ЛИС к минимальному и оптимальному расстоянию между жидким образцом и фокусирующей оптикой, в данной работе диаметр пятна фокусировки лазерного излучения варьировался изменением начального диаметра лазерного пучка [8, 109].

Диаметр пятна фокусировки d можно определить используя следующее выражение [85, 86]:

$$d = \frac{4\lambda f M^2}{\pi D} \quad (3.3.1)$$

где λ - длина волны, M^2 – параметр качества луча, f – фокусное расстояние фокусирующей линзы, D – апертура линзы (в нашем случае равна начальному диаметру лазерного пучка).

На рисунке 3.3.1 показано изменение угла фокусировки при двукратном изменении начального диаметра лазерного пучка ($D_L' = 2D_L$).

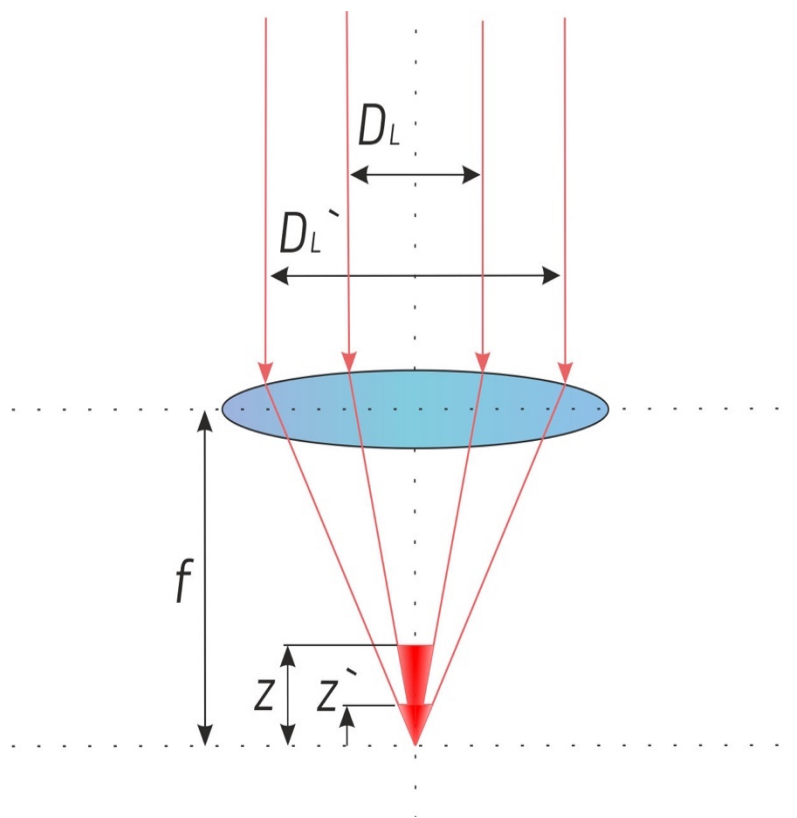


Рис. 3.3.1. Глубина фокуса и диаметр пятна фокусировки. D_L – начальный диаметр лазерного пучка, f – фокусное расстояние линзы, Z, Z' – изменение глубины фокусировки при плотности мощности выше порога оптического пробоя.

В предельном случае, пренебрегая дифракцией, диаметр фокального пятна определяется выражением 3.3.1. Для лазерного комплекса №1 с начальным диаметром пучка лазерного излучения 7 мм и линзы с фокусным расстоянием 100 мм, расчетный диаметр фокального пятна составляет 18 мкм. Для оценки реального диаметра пятна фокусировки при этих же параметрах оптической схемы, фокусирующей линзе с фокусным расстоянием 100 мм и энергией лазерных импульсов 9 мкДж экспериментально получены кратеры диаметром 40 мкм на поверхности кремния [115-117] (см. рис.3.3.2), что по порядку величины согласуется с оценкой согласно выражения 3.3.1.

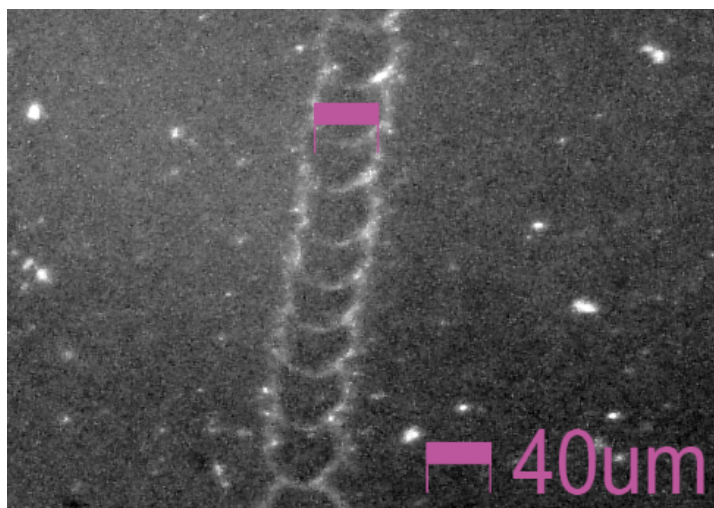


Рис. 3.3.2. Кратеры, полученные на поверхности кремния с использованием фокусирующей линзы с $f=100$ мм.

Оценка плотности мощности:

$$P_{\text{имп}} = \frac{Q}{\tau} \quad (3.3.2)$$

где $P_{\text{имп}}$ – импульсная мощность, Q – энергия одиночного импульса, τ – длительность одиночного импульса. При величине энергии лазерного импульса $Q = 0,9$ мДж и его длительности $\tau = 50$ фс, согласно выражению 3.3.2, $P_{\text{имп}} = 18$ ГВт. Плотность мощности на поверхности мишени:

$$\varepsilon(d) = \frac{P_{\text{имп}}}{\pi d^2} \quad (3.3.3)$$

Согласно выражению 3.3.1 и 3.3.3, получим значение плотности мощности $\varepsilon(d) = 3,22 * 10^{13}$ Вт/см².

Экспериментальные исследования влияния условий фокусировки лазерных импульсов фемтосекундной длительности на интенсивности спектральных линий в плазме оптического пробоя, генерируемого на поверхности водных растворов, проводились на созданной установке, схема которой представлена на рисунке 2.6.1 (раздел 2.6). В разделе 2.6. также

приведены основные характеристики экспериментальной установки и используемые параметры регистрации измеряемого сигнала.

В качестве исследуемого образца использовался водный раствор CaCl_2 с концентрацией кальция 3.5×10^{-2} г/л. Все измерения проводились при одинаковой длительности и энергии лазерного импульса. Для увеличения чувствительности метода ЛИС была использована техника временно-разрешённой спектроскопии с временной задержкой регистрации спектров относительно лазерного импульса $t_d = 55$ нс и экспозицией 200 нс для каждого импульса, см. таблицу 3.1 [8, 109]. Итоговые спектры были получены с накоплением по 2000 лазерным импульсам.

На рис.3.3.3 представлены спектральные линии Ca II (393.3 и 396.8 нм), регистрируемые в плазме лазерного пробоя, полученного при конфигурации экспериментального комплекса с диаметром лазерного пучка 7 мм (сплошная линия) и диаметром 14 мм – пунктирная линия.

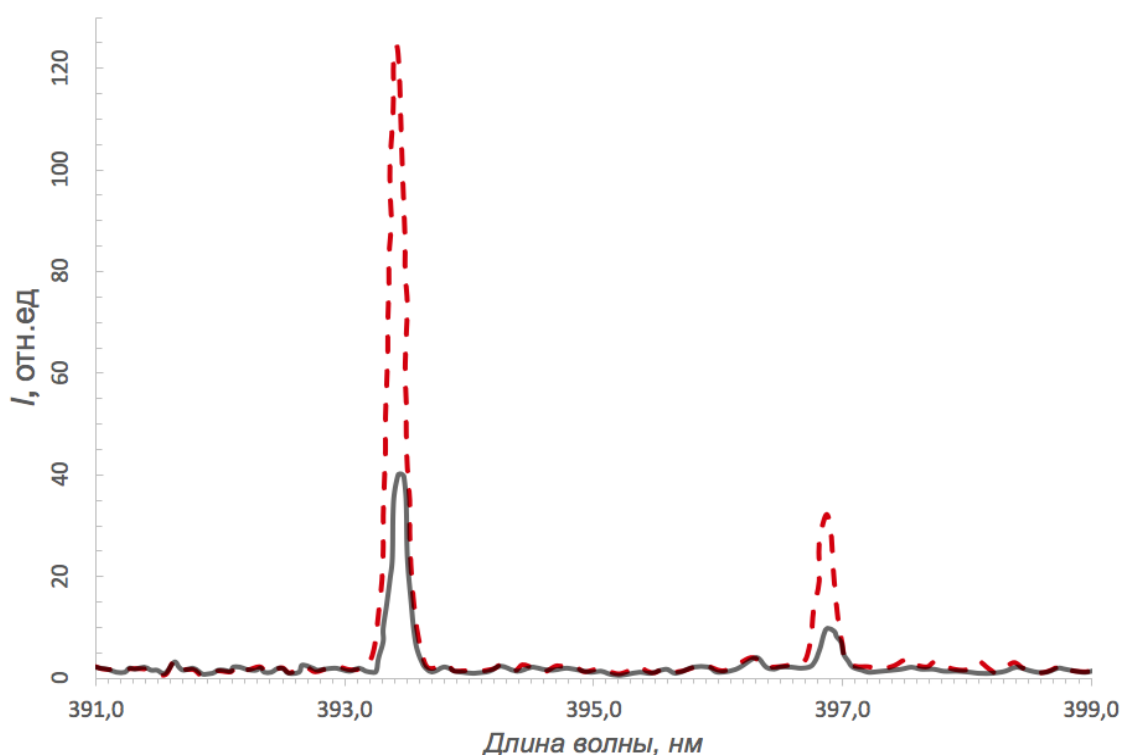


Рис. 3.3.3. Спектральные линии CaII (393.3 и 396.8 нм) в лазерном пробое, генерируемом на поверхности водного раствора CaCl_2 .

На рис.3.3.4 представлены спектральные линии $H\alpha$ (656 нм), полученные при конфигурации экспериментального комплекса с диаметром лазерного пучка 7 мм (сплошная линия) и 14 мм – пунктирная линия. Из рис. 3.3.3 и 3.3.4 видно значительное возрастание интенсивностей спектральных линий в случае использования конфигурации экспериментального комплекса с диаметром лазерного пучка 14 мм при неизменных остальных характеристиках комплекса. При этом интенсивность линии иона $CaII$ (393.3 нм) возросла в 3.15 раза, а для атомарной линии $H\alpha$ (656 нм) зарегистрировано более чем двадцатикратное увеличение интенсивности.

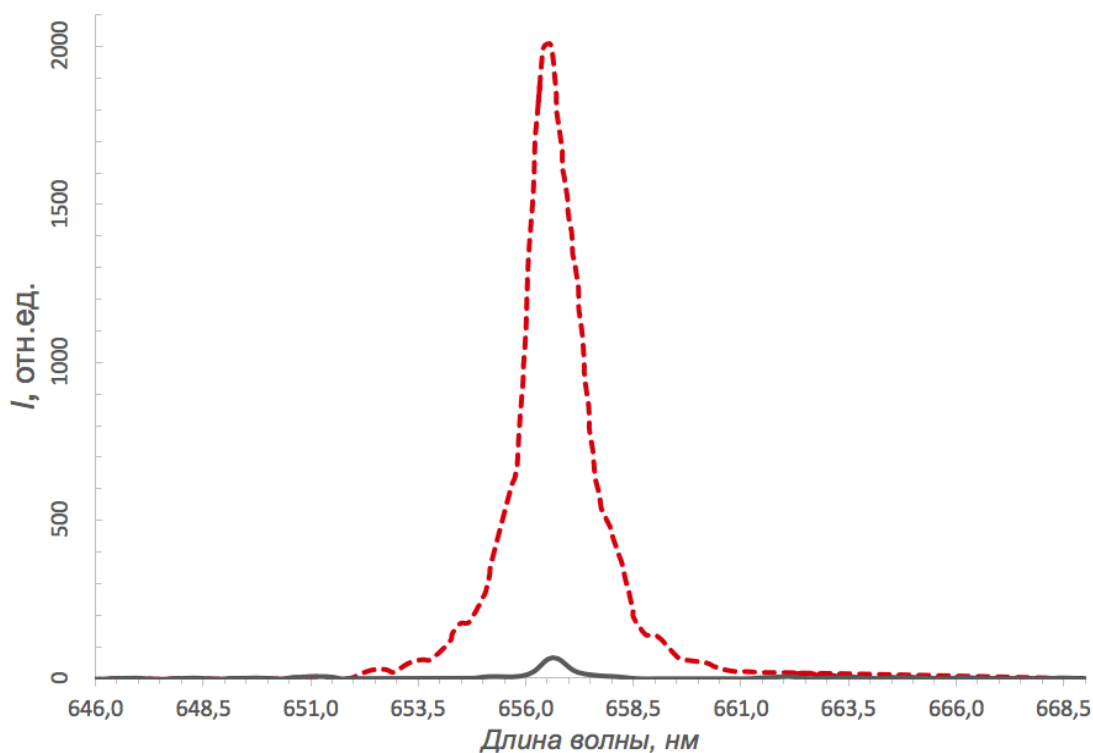


Рис. 3.3.4. Спектральные линии $H\alpha$ (656.3 нм) в лазерном пробое, генерируемом на поверхности водного раствора $CaCl_2$.

Значительная разница увеличения интенсивности линий $Ca II$ и $H\alpha$ объясняется различной временной зависимостью контраста регистрируемых эмиссионных линий [118, 119] и выбором временных параметров регистрации сигнала. В работе [118] 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.

Таким образом, данный эффект может быть использован в качестве способа увеличения интенсивностей линий химических элементов в фемтосекундной ЛИС и, следовательно, к улучшению пределов обнаружения данного метода.

3.4 Исследование зависимости интенсивности эмиссионных спектров ЛИС от частоты повторения лазерных импульсов фемтосекундной длительности

В данном разделе исследуется влияние изменения частоты повторений лазерных импульсов фемтосекундной длительности на интенсивность спектральных линий при оптическом пробое на поверхности водных растворов [120 - 124].

Исследования проводились на экспериментальной установке, схема которой представлена на рис. 2.5.1 (раздел 2.5). Основные параметры эксперимента: центральная длина волны лазерного излучения 800 нм, длительностью импульса 45 фс, энергия в импульсе - 0,82 мДж. Частота повторения лазерных импульсов изменялась делителем генератора опорной частоты электрооптического затвора, при этом величина делителя кратна степени 2. Поэтому диапазон значений частоты повторения импульсов разбит на следующие интервалы: 20 Гц, 100 Гц, 200 Гц, 333 Гц, 500 Гц и 1 кГц.

В качестве образцов использовался водный раствор CaCl_2 с концентрацией кальция 10^{-2} г/л, исследовались эмиссионные линии Ca II (393.3 нм) и Ca II (396.8 нм) [120, 124].

На рисунке 3.4.1 представлены экспериментальные зависимости интенсивностей линии Ca II (393.3 нм), Ca II (396.8 нм), а также интенсивности

сплошного спектра плазмы в диапазоне длин волн от 394.5 нм до 395.5 нм от частоты повторений лазерных импульсов. Все измерения проводились при неизменном числе лазерных импульсов $N = 5000$ шт, времени задержки $t_d = 60$ нс, времени экспозиции $t_g = 200$ нс.

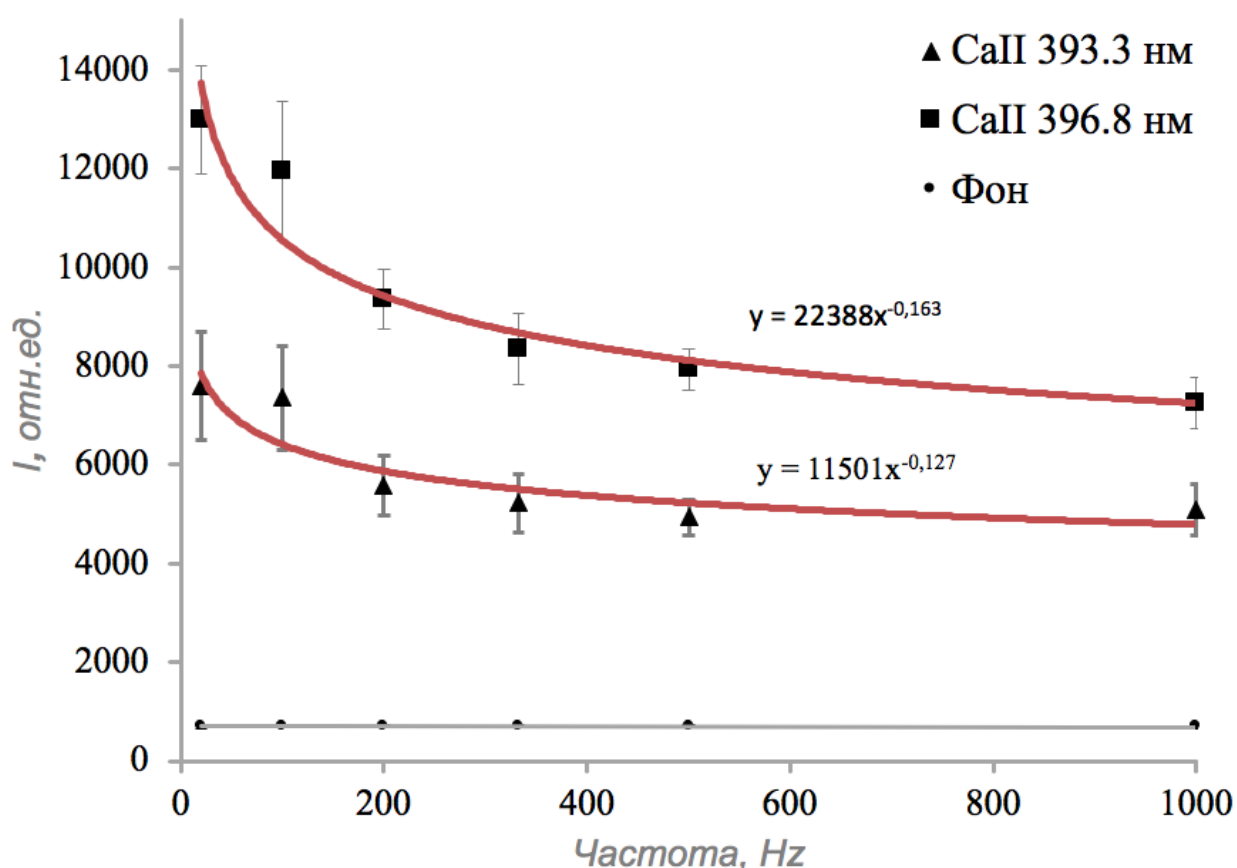


Рис. 3.4.1. Зависимости интенсивностей линии Ca II (393.3 и 396.8 нм) и сплошного спектра плазмы, генерируемой на поверхности водного раствора CaCl_2 от частоты повторений фемтосекундных лазерных импульсов.

Из рис. 3.4.1 видно, что при увеличении частоты повторений лазерных импульсов наблюдается уменьшение интенсивности эмиссионных линий Ca II (393.3 нм), Ca II (396.8 нм), 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 $\nu_{min} = 20$ Гц. При значении частоты повторений импульса $\nu_{max} = 1000$ Гц интенсивность эмиссионной линии CaII (393.3 нм) уменьшается на 44% относительно интенсивности для ν_{min} . Так как интенсивность сплошного спектра плазмы для всех частот повторения импульсов остается неизменной в пределах ошибки измерений, то при значении частоты повторений лазера 20 Гц соотношение сигнал/шум является наилучшим, однако при этом существенно возрастает время одного измерения до 250 с.

Снижение интенсивности эмиссионных линий может быть обусловлена следующими эффектами. Динамика газовых образований при фемтосекундном пробое на поверхности жидкости исследовалась в работах [125-127], при этом в зависимости от энергии импульса и условий фокусировки лазерного излучения на поверхность жидкости авторы зарегистрировали разлет пузырьков размером $\sim 10-100$ мкм от области пробоя, генерацию жидкостно-пузырьковых струй, газовой каверны в области пробоя (характерный размер ~ 500 мкм) 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 кГц лазерная плазма будет генерироваться 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. В качестве примера на рисунке 3.4.2. представлена фотография фемтосекундной плазмы на поверхности воды, генерируемой на данном экспериментальном комплексе импульсами с частотой повторения 1 кГц.

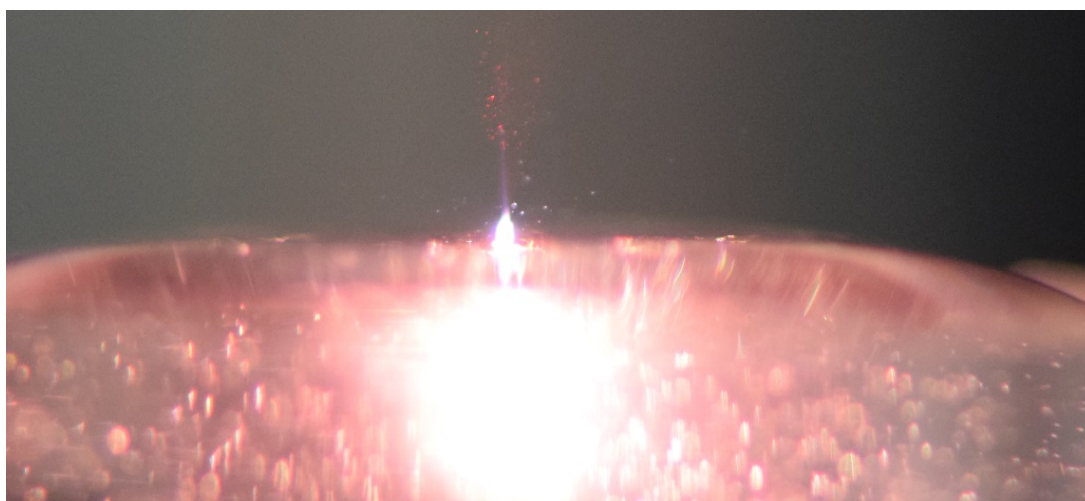


Рис. 3.4.2. Фотография фемтосекундной плазмы на поверхности воды, генерируемой импульсами с частотой повторения 1 кГц

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 [128, 129]. При низких концентрациях определяемых элементов для повышения предела обнаружения необходимо использовать частоты менее 100 Гц. В том случае, если необходимо обеспечить максимальную чувствительность данного метода, оптимальное значение частоты повторения импульсов составляет 20 Гц, что на порядок выше, чем в методе наносекундной ЛИС.

3.5 Пределы обнаружения химических элементов в воде, определяемых методом временно-разрешенной фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии.

В текущем разделе проведена оценка возможностей метода фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии с временной селекцией сигнала по определению концентраций химических элементов в водных растворах (количественный анализ). Экспериментальные исследования проводились для водных растворов химических элементов: Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na и Zn. Выбор исследуемых элементов обусловлен тем, что данные химические элементы входят в состав морской воды, так K, Na, Ca, Mg характеризуют макро состав морской воды, а Al, Cu, Fe, Ba и Zn – типичные ионы металлов, входящие в ее состав. Полученные значения пределов обнаружения данных химических элементов позволят установить пригодность метода фемтосекундной ЛИС с временной селекцией регистрируемого сигнала для непрерывного экспресс-мониторинга элементного состава морской воды. Оптимальные значения задержек регистрации сигнала плазмы лазерного пробоя на поверхности жидкости для химических элементов Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na и Zn были получены ранее (разделе 3.1) в ходе измерения временной эволюции линейчатого и сплошного спектров перечисленных химических элементов. Значения оптимальных задержек регистрации представлены в таблице 3.1.

Аналогично методу атомной эмиссионной спектроскопии для проведения количественных измерений концентраций химических элементов в методе фемтосекундной ЛИС необходимо использовать калибровочные графики. Для получения калибровочных графиков и последующего анализа содержания химического элемента в водных растворах подготавливается серия эталонных образцов с различным содержанием определяемого компонента. Для подготовки эталонных образцов использовались государственные стандартные образцы (ГСО) растворов с одинаковыми

концентрациями химических элементов Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na и Zn – 1.00 г/л. Стандартные образцы разбавлялись бидистиллированной водой до получения необходимых концентраций. При одинаковых условиях, для всей серии эталонных образцов в диапазоне концентраций от 0.1 г/л до предела обнаружения, регистрировались эмиссионные спектры лазерной плазмы, после чего строились калибровочные графики. Неизвестная концентрация в исследуемой пробе определяется графически по значению величины измеренного аналитического сигнала. Подробно о методе калибровочного графика и особенностях построения описано в разделе 1.5.4.

На рис.3.5.1 представлены калибровочные графики для химических элементов Al, Zn, Cu, Ba, Fe и Mg с концентрациями менее 0,05 г/л., построенные с учетом усреднения по результатам шести последовательных измерений.

Для концентраций менее 0,05 г/л калибровочные графики аппроксимировались линейной зависимостью.

Пределы обнаружения химических элементов в водных растворах (LOD) рассчитывались согласно выражению 3.1.1.

Эмиссионные спектры переходных металлов Zn, Cu, Fe и Al, зарегистрированные в плазме лазерного пробоя на поверхности водного раствора с соответствующей концентрацией 8, 1, 12, 0.12 мг/л, представлены на рис.3.5.2. Участки эмиссионных спектров, включающие аналитические линии щелочных и щелочноземельных металлов Ca, Ba, Na, K с соответствующими концентрациями 0.05, 0.1, 0.004, 0.006 мг/л представлены на рис.3.5.3. Эмиссионные спектры на рис.3.5.2 и рис.3.5.3 получены при концентрациях исследуемых элементов в водных растворах близких к их пределу обнаружения методом фемтосекундной ЛИС.

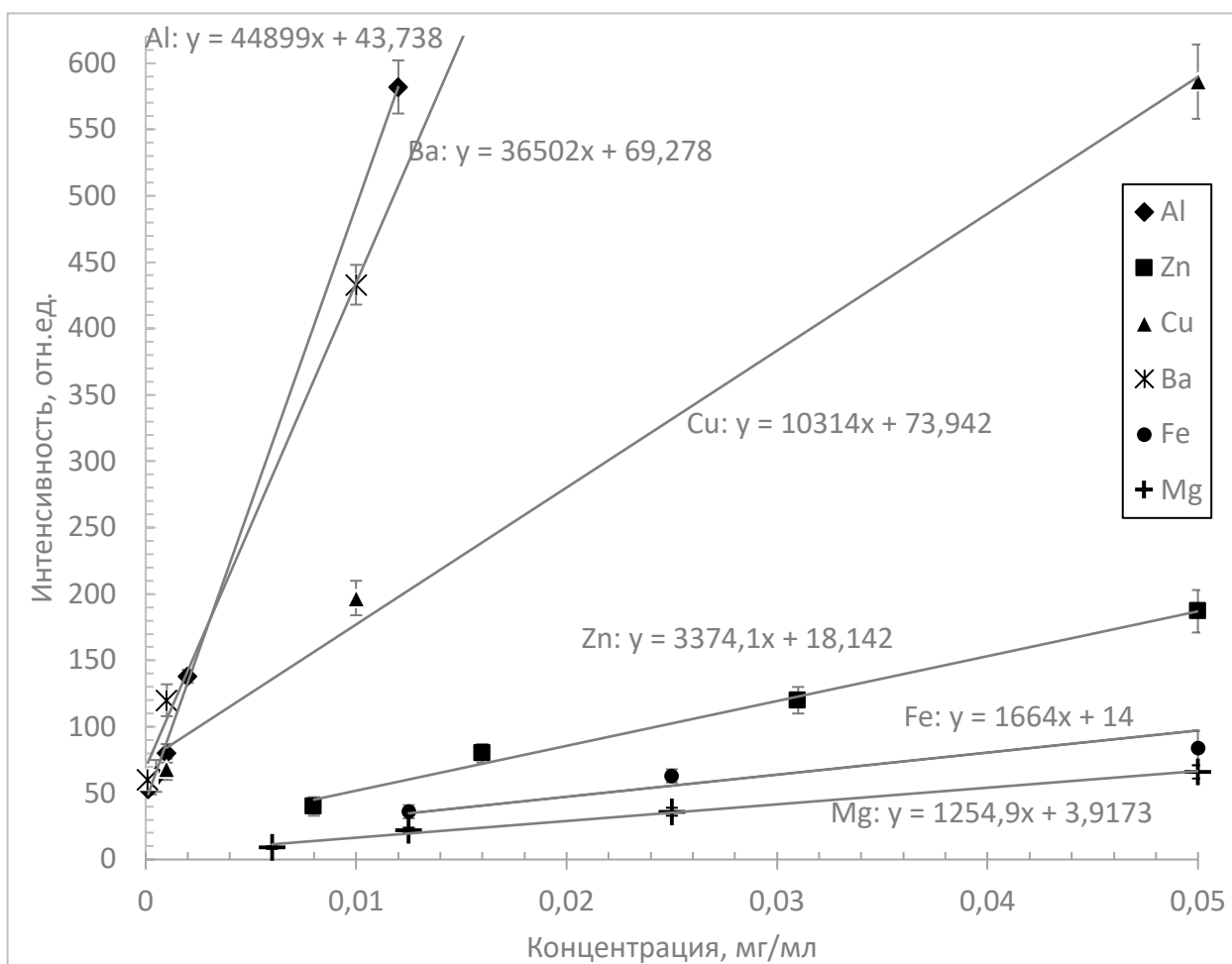


Рис. 3.5.1 Калибровочные графики для определения концентрации Al, Zn, Cu, Ba, Fe, Mg в водных растворах.

В таблице 3.2 представлены обобщенные результаты определения пределов обнаружения химических элементов в водных растворах, определяемые методом временно-разрешенной фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии [8,106, 107]. В первом столбце таблицы указаны определяемые химические элементы (I - атомы, II - однократные ионы), во втором столбце аналитические длины волн в нм, в третьем столбце – энергия в одиночном импульсе в мДж, в четвертом столбце – величина задержки t_d в нс, в пятом столбце пределы обнаружения химических элементов полученные в данной работе в мг/л, используя выражение 3.1.1, и в шестом столбце представлены пределы обнаружения химических элементов в мг/л, полученные другими авторами.

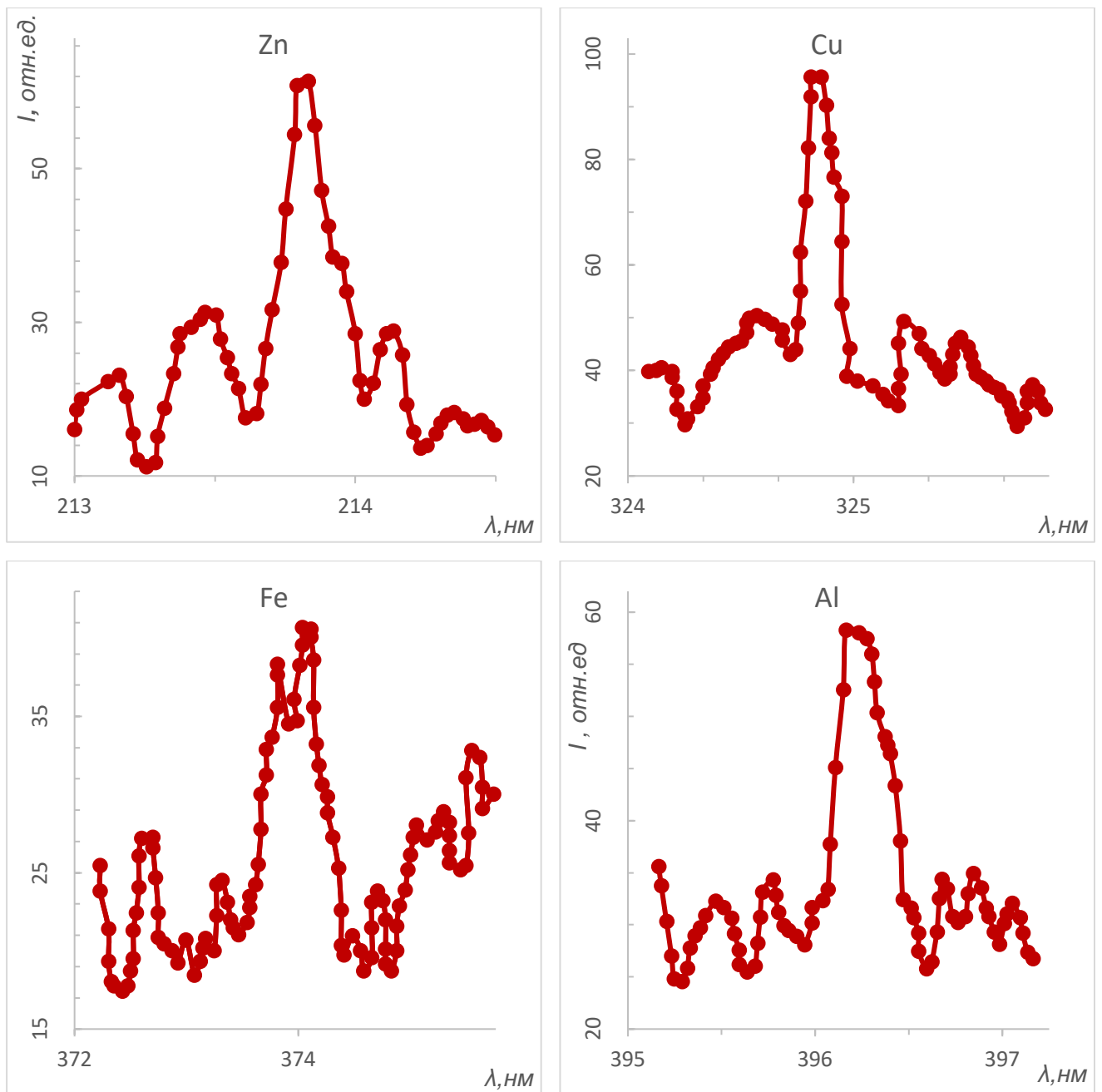


Рис.3.5.2. Участки эмиссионных спектров с линиями Zn, Cu, Fe, Al, соответствующих концентраций в воде: 8, 1, 12, 0,12 мг/л.

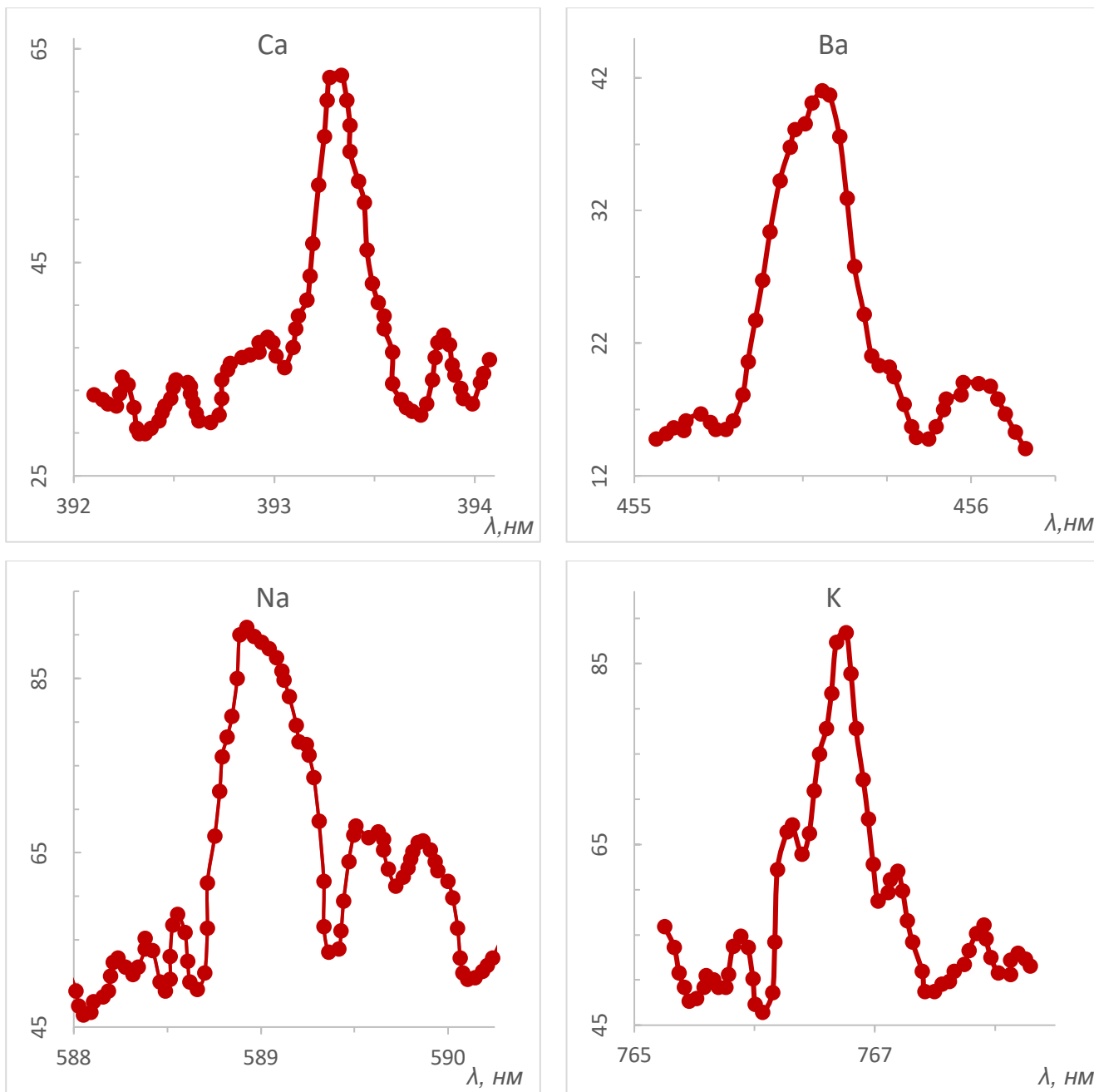


Рис.3.5.3. Участки эмиссионных спектров с линиями Ca, Ba, Na, K с соответствующими концентрациями в воде: 0.05, 0.1, 0.004, 0.006 мг/л.

Таблица 3.2. Обобщенные результаты экспериментальных работ по определению пределов обнаружения химических элементов в водных растворах, определяемые методом временно-разрешенной фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии и их сравнение с мировыми результатами.

Элемент	Длина волны, нм	Энергия в импульсе, мДж	t _d , нс	Предел обнаружения, мг/л, [8]	Предел обнаружения, мг/л, (в литературе)	Средняя концентрация в морской воде, мг/л, [136]
Al I	396.1	1	150	0.19	5.2[130], 10[131, 132]	0.001
Ba II	455.4	1	72	0.08	6.8[135], 4.9[133], 0.007[138]	0.021
Ca II	393.3	1	55	0.01	0.13 [135], 0.3[131], 0.4[130], 8[132], 0.09[133],0.003[138]	408
Cu I	324.7	1	92	0.78	7[131], 50[145], 5[148]	0.0009
Fe I	373.7	1	160	3.4	30[131]	0.004
Fe I	371.9	7	160	2.6	30[131]	0.004
Fe I	371.9	7	190	3.0	30[131]	0.004
K I	766.5	1	180	0.006	1.2[146, 149], 4[148]	387
Mg I	285.2	1	120	1	0.2[12], 1[131], 1.9[130], 3[132], 0.1[150]	1297
Na I	588.9	1	210	0.0009	0.0075[135], 0.014[146], 0.23[147], 0.5[131], 0.9[132], 2.2[130],0.0004[138]	10764
Zn I	213.8	1	57	2.5	120 [131]	0.005

Исходя из сравнения данных табл.3.2 видно, что в данной работе [8, 109, 144] были получены более низкие пределы обнаружения для Al, Cu, Fe, K и Zn (от 6,4 до 200 раз ниже в зависимости от элемента) в сравнении с пределами

обнаружения для метода ЛИС с лазерным источником возбуждения наносекундной длительности [134, 136]. Предел обнаружения Mg такой же или немного больше, чем в статьях [12, 137], однако, в [12] была использована технология специальной постобработки данных, а в [137] плазма формировалась в струе жидкости. Для Na, Ba и Ca лучшие пределы обнаружения уже были получены в [138], однако, в данном случае плазма формировалась не на поверхности водных растворов, а в струе жидкости (растворы HCl) излучением ArF лазера с длиной волны 193 нм.

Полученные пределы обнаружения временно-разрешённой фемтосекундной ЛИС показали пригодность предложенной методики для проведения экспресс-мониторинга макросостава 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 [134, 136]. Что касается Ba, получено значение того же порядка, что и средняя концентрация Ba в морской воде. Это позволяет определять незначительное увеличение концентрации Ba по отношению к среднему значению, например, в местах залежей барита или разработки нефтяных месторождений. Для количественного анализа следовых концентраций Al, Cu, Zn и Fe, имеющих концентрацию в морской воде около 10^{-6} г/л [136], чувствительности метода фемтосекундной ЛИС недостаточно. Данным методом в режиме реального времени они могут быть определены в случае существенного увеличения концентрации в морской воде (до трех порядков).

3.6 Исследование спектрально-временных характеристик эмиссионной линии водорода H α для оценки возможности использования в качестве внутреннего стандарта в методе фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии

Используя временную селекцию излучения плазмы лазерного пробоя на поверхности жидкости удалось значительно улучшить пределы обнаружения химических элементов в методе фемтосекундной ЛИС водных растворов. Так в предыдущем разделе показано, что применение временной селекции позволяет определить следовые концентрации бария в составе морской воды, но чувствительности метода недостаточно для количественного определения содержания металлов Al, Cu, Zn, Fe.

Одним из способов дальнейшего улучшения данного метода для определения содержания химических элементов в воде является использование метода внутреннего стандарта, получившего широкое распространение в спектроскопии. Метод внутреннего стандарта предполагает наличие или предварительное введение известного химического элемента с одинаковой концентрацией во всех аналитических пробах. В условиях оперативного анализа химического состава морской воды не представляется возможным добавлять в каждую пробу известное вещество (стандарт) в одинаковых концентрациях, тем не менее, в составе морской воды уже присутствуют два основных химических – водород и кислород. Кислород не может быть использован в качестве внутреннего стандарта, т.к. анализ происходит на поверхности водного раствора и в этом случае кислород входящий в состав атмосферы будет так же давать вклад в интенсивность определяемой спектральной линии стандарта, таким образом его концентрация не будет постоянной. Поэтому в качестве внутреннего стандарта может быть использован только водород.

В спектре излучения плазмы, генерируемой на поверхности водных растворов фемтосекундным лазерным импульсом, регистрируются эмиссионные линии водорода H α 656 и 486 нм [110, 128], при этом

аналитическая линия $H\alpha$ (656 нм), которая соответствует переходам $3d^2D - 2p^2P$, $3s^2S - 2p^2P$ и $3p^2P - 2s^2S$, является наиболее интенсивной. Исходя из этого, в данном разделе проведены исследования спектрально-временных характеристик эмиссионной линии водорода $H\alpha$ (656 нм) для оценки возможности использования данной линии в качестве внутреннего стандарта в методе фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии.

Для проведения экспериментальных исследований использован лазерный комплекс №1 (раздел 2.1) и спектрометр №1 (раздел 2.3). Основные параметры экспериментального комплекса и характеристики оборудования описаны в разделе 2.6. Временная эволюция интенсивности эмиссионной линии водорода $H\alpha$ 656 нм представлена на рисунке 3.6.1 [109].

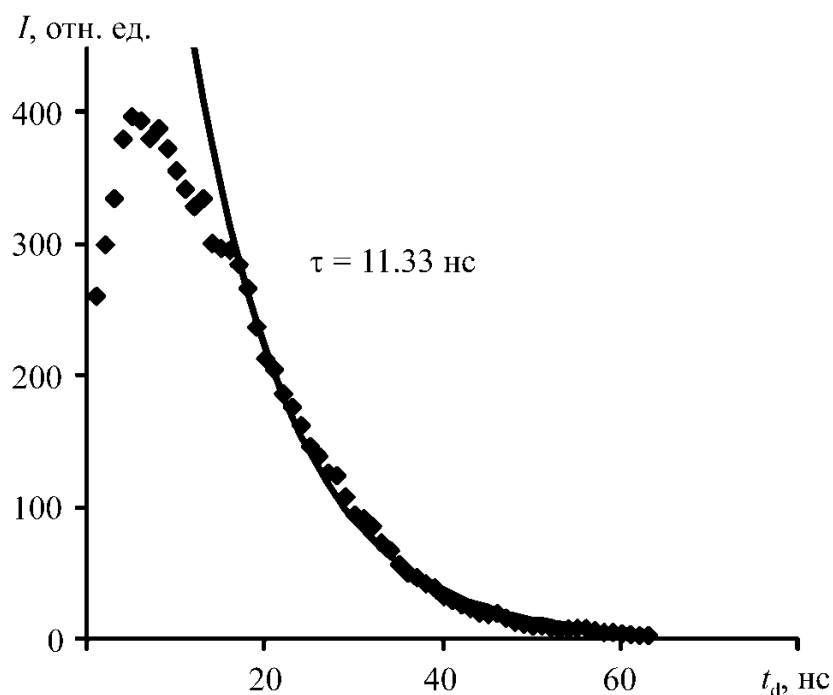


Рис.3.6.1. Временная эволюция интенсивности линии $H\alpha$ (656 нм). Сплошная линия – аппроксимация спада интенсивности экспоненциальной функцией.

Спад интенсивности аппроксимирован экспоненциальной функцией вида $ae^{-t_d/\tau}$, где τ - характерное время спада интенсивности.

Способ оценки электронной плотности плазмы и значения температуры плазмы T заимствованы в работах [118, 140, 143] (при $t_d = 20$ и 40 нс величина $T \approx 6000\text{K}$ и 4000K , соответственно). Электронная плотность, необходимая для выполнения критерия локального термодинамического равновесия, определялась по формуле Грима [141]:

$$N_e^{LTE} \geq 7 * 10^{18} \frac{z^7}{n^{17/2}} \left(\frac{T}{z^2 E_H} \right)^{1/2} \quad (3.6.1)$$

, где n – главное квантовое число, E_H – энергия ионизации водорода, T – температура плазмы, z – заряд оставшегося иона .

Диаграмма Гротриана для водорода отображена на рисунке 3.6.2 Как видно, узкое место, определяющее направление движения электрона по уровням в процессе рекомбинации, располагается в области высоковозбужденных переходов. При этом нижняя граница узкого места почти совпадает с энергией верхних уровней исследуемых переходов. Таким образом, время рекомбинации почти равно времени спада интенсивности линии H γ 656 нм. Время рекомбинации определим из соотношения [142]:

$$\tau_{TBR} = \frac{T^{9/2}}{8,75 * 10^{-27} z^3 N_e^2} \quad (3.6.2)$$

, где z – заряд оставшегося иона, N_e – электронная плотность.

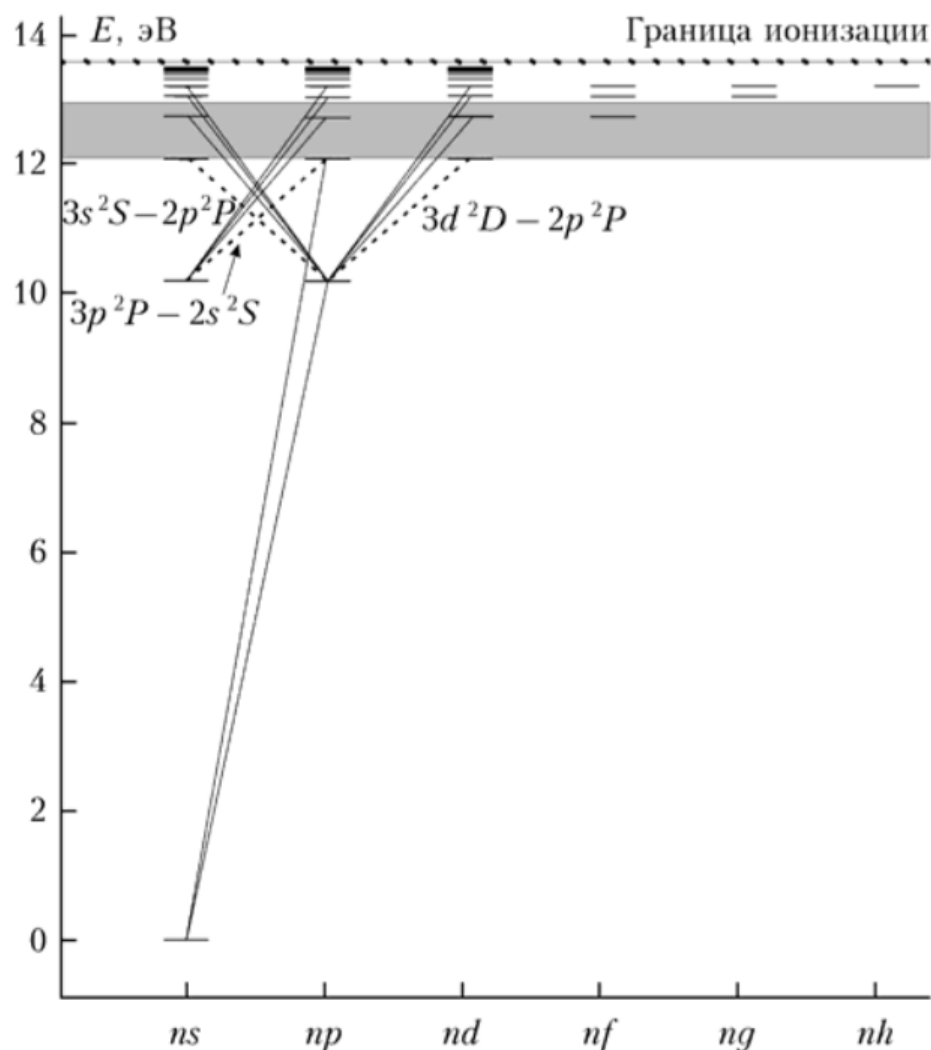


Рис.3.6.2. Диаграмма Гротриана водорода. Серый фон – узкое место.

Пунктиром показаны переходы линии H β (656 нм). На диаграмме указаны излучательные переходы, для которых вероятность перехода $A > 10^5 \text{ c}^{-1}$. [109]

Результаты расчетов представлены в таблице. Они хорошо согласуются с данным работы [118], в которой получены близкие значения электронной плотности. Большее значение электронной плотности при $t_d = 40 \text{ нс}$ по сравнению с данными работы [118], объясняется меньшим значением времени рекомбинации. Величина электронной плотности в 100 раз превышает значение N_e^{LTE} . Это означает, что верхние уровни излучательного перехода находятся в состоянии локального термодинамического равновесия.

Таблица 3.6.1 Результаты расчетов

t_d , нс	N_e , см^{-3} , расчет по (3.6.1)	N_e , см^{-3} , работа [118]	N_e^{LTE} , см^{-3} , расчет (3.6.2)
20	$2.3 \cdot 10^{16}$	$3.0 \cdot 10^{16}$	$1.2 \cdot 10^{14}$
40	$9.3 \cdot 10^{15}$	$2.4 \cdot 10^{15}$	$9.8 \cdot 10^{13}$

Таким образом, в ходе экспериментальных исследований установлено, что линия водорода H I (656 нм) при данных условиях эксперимента регистрируется до $t_d = 63$ нс. Это означает, что линия водорода H I 656 нм может эффективно использоваться в качестве внутреннего стандарта в методе фемтосекундной ЛИС при условии $t_d(\text{H I}) \geq t_d(E_1)$, где E_1 – линия исследуемого элемента. При нарушении вышеуказанного условия эффект улучшения чувствительности и воспроизводимости спектроопределений может снижаться. В случае анализа элементов в воде с низкими концентрациями, время жизни линии H I 656 нм может значительно превышать время жизни линий элементов вследствие более высокой концентрации водорода в исследуемом растворе и, таким образом, линия водорода может эффективно использоваться в качестве внутреннего стандарта метода ЛИС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые получены следующие результаты:

1. Показано, что увеличение энергии возбуждения лазерной плазмы приводит к нелинейному росту интенсивности спектральных линий, в то же время предел обнаружения химических элементов в воде слабо зависит от степени увеличения энергии фемтосекундных лазерных импульсов. Так семикратное увеличение энергии лазерных импульсов фемтосекундной длительности (с 1 мДж до 7 мДж) улучшает предел обнаружения железа в воде по линии Fe I (371.99 нм) до 30% в методе фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии.
2. Установлено, что количественное определение железа в воде по линии Fe I (371.99 нм) в фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии оптимально проводить до концентраций железа в пробе менее 0,25 г/л из-за насыщения калибровочного графика, обусловленного эффектом самопоглощения.
3. Экспериментально установлено, что повышение объемной плотности мощности лазерного излучения за счет изменения остроты фокусировки в области образования лазерной плазмы путем увеличения начального диаметра лазерного пучка, при фиксированных остальных параметрах возбуждения лазерного пробоя, приводит к значительному (до 20 раз) увеличению интенсивности аналитического сигнала в методе фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии жидкости.
4. Экспериментально получены оптимальные значения частоты повторения лазерных импульсов в методе фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии. Для проведения оперативного анализа элементного состава водных растворов методом фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии целесообразно использовать частоту повторения лазерных импульсов до 1 кГц. Для максимальной чувствительности данного метода оптимальная частота повторения импульсов составляет 20Гц. При этом

снижение частоты повторения фемтосекундных лазерных импульсов с 1 кГц до 20 Гц приводит к 44% - му росту интенсивности эмиссионной линии Ca II (393.3 нм) и обусловлено минимизацией явления взрывного вскипания, выбросов капель аналитического раствора и прогиба поверхности раздела газ/жидкость.

5. Зарегистрирована временная эволюция сплошного и линейчатого спектров лазерной плазмы, генерируемой гигаваттными импульсами фемтосекундной длительности на поверхности жидкости. Определены оптимальные задержки регистрации t_d химических элементов Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, Zn для метода фемтосекундной ЛИС. Применение лазерных импульсов фемтосекундной длительности для возбуждения плазмы и использование оптимальных задержек регистрации регистрируемого сигнала t_d позволило получить более низкие пределы обнаружения для Al, Cu, Fe, K и Zn (от 6,4 до 200 раз ниже в зависимости от элемента) в сравнении с пределами обнаружения для метода ЛИС с использованием лазерных импульсов наносекундной длительности.

6. Показано, что эмиссионная линия водорода H α (656 нм) может эффективно использоваться в качестве внутреннего стандарта в методе фемтосекундной ЛИС водных растворов при условии $t_d(\text{HI}) \geq t_d(\text{EI})$, где EI – линия исследуемого элемента, $t_d(\text{HI}) = 63$ нс. При нарушении данного условия эффект улучшения чувствительности и воспроизводимости метода ЛИС может снижаться.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Verhoff, B., Harilal, S. S., Freeman, J. R., Diwakar, P. K., & Hassanein, A. (2012). Dynamics of femto- and nanosecond laser ablation plumes investigated using optical emission spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 112(9)
2. Verhoff, B., Harilal, S. S., & Hassanein, A. (2012). Angular emission of ions and mass deposition from femtosecond and nanosecond laser-produced plasmas. *Journal of Applied Physics*, 111(12)
3. Lee, Y., Mao, X., Chan, G. C. -, Gonzalez, J., Russo, R. E., & Zorba, V. (2018). Spatial and temporal distribution of metal atoms and their diatomic oxide molecules in femtosecond laser-induced plasmas. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33(11), 1875-1883.
4. Freeman, J. R., Harilal, S. S., Diwakar, P. K., Verhoff, B., & Hassanein, A. (2013). Comparison of optical emission from nanosecond and femtosecond laser produced plasma in atmosphere and vacuum conditions. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 87, 43-50.
5. Labutin T.A., Lednev V.N., Ilyin A.A., Popov A.M. Femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2016. January. V.31, Issue 1. P. 90-118.
6. Кремерс Д., Радziemски С. Лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия / пер. с англ. под ред. Н. Б. Зорова. М.: Техносфера, 2009.
7. Букин О.А., Алексеев А.В., Ильин А.А., Голик С.С., Царев В.И., Бодин Н.С. Использование лазерной искровой спектроскопии с многоимпульсным возбуждением плазмы для мониторинга качества морской воды и состояния фитопланктона // *Оптика атмосферы и океана*. 2003. Т. 16, № 01, С.26-32.
8. Голик С.С., Букин О.А., Ильин А.Ю., Бабий М.Ю. и др., Определение пределов обнаружения элементов в воде методом фемтосекундной

лазерно-искровой спектроскопии // Журнал прикладной спектроскопии, 2012, Т.79, №3, С.485-489.

9. Rifai, K., Laville, S., Vidal, F., Sabsabi, M., & Chaker, M. (2012). Quantitative analysis of metallic traces in water-based liquids by UV-IR double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 27(2), 276-283.
10. Michel, A. P. M., & Chave, A. D. (2008). Double pulse laser-induced breakdown spectroscopy of bulk aqueous solutions at oceanic pressures: Interrelationship of gate delay, pulse energies, interpulse delay, and pressure. *Applied Optics*, 47(31), G131-G143. doi:10.1364/AO.47.00G131
11. Y. Zhao, S. Singha, Y. Liu, and R. J. Gordon Polarization-resolved laser-induced breakdown spectroscopy // *Opt. Lett.* 2009. V.34, P.494-496
12. V. Lazic, F. Colao, R. Fantoni, V. Spizzicchino, Laser-induced breakdown spectroscopy in water: Improvement of the detection threshold by signal processing // *Spectrochim. Acta B.* 2005, V.60, №7-8. P. 1002-1013
13. E. L. Gurevich and R. Hergenroder Femtosecond Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Physics, Applications, and Perspectives // *Appl. Spectrosc.* 2007. V.61, № 10. P. 233A-241A
14. Букин О.А., Голик С.С., Ильин А.А., Кульчин Ю.Н., Соколова Е.Б., Бауло Е.Н., Лазерная искровая спектроскопия жидких сред с возбуждением импульсами фемтосекундной длительности // *Оптика атмосферы и океана.* 2009. Т.22, №03. С. 296-300
15. 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 A massive phytoplankton bloom induced by an ecosystem-scale iron fertilization experiment in the equatorial Pacific Ocean // *Nature.* 1996. V.383, №6600. P.495 - 501.
16. M. Baudelet, L. Guyon, J. Yu, J.-P. Wolf, T. Amodeo, E. Fréjafon, P. Laloi 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, №8. P. 084701-1 - 084701-9.
17. A. Assion, M. Wollenhaupt, L. Haag, F. Mayorov, C. Sarpe-Tudoran, M. Winter, U. Kutschera, T. Baumert Femtosecond Laser-Induced Breakdown Spectrometry for Ca²⁺ Analysis of Biological Samples with High Spatial Resolution // *Appl. Phys. B.* 2004. V.77, №4. P.391–397.
 18. А. А. Ильин, О. А. Букин, С. С. Голик, Е. Б. Соколова, К. А. Шмирко Динамика спектров излучения плазмы, возбуждаемой излучением фемтосекундного лазера при воздействии на поверхность морской воды. // *Журнал прикладной спектроскопии.* 2011. Т. 78, № 6. С. 926-931.
 19. J. -B. Sirven, B. Bousquet, L. Canioni and L. Sarger Time-resolved and time-integrated single-shot laser-induced plasma experiments using nanosecond and femtosecond laser pulses // *Spectrochim. Acta Part B: Atomic Spectroscopy.* 2004. V. 59, № 7. P. 1033-1039.
 20. C. Sarpe-Tudoran, A. Assion, M. Wollenhaupt, M. Winter, and T. Baumert Plasma dynamics of water breakdown at a water surface induced by femtosecond laser pulses // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V.88, №26. P. 261109-1 – 261109-3.
 21. V. Piñon, D. Anglos Optical emission studies of plasma induced by single and double femtosecond laser pulses // *Spectrochim. Acta Part B.* 2009. V.64, №10. P.950–960.
 22. T.R.Loree, L.J.Radziemski, Laser-induced breakdown spectroscopy: Time-integrated applications // *Plasma Chem. Plasma Proc.* 1981, V.1, I.3, P.271-279
 23. T.R.Loree, L.J.Radziemski, Detection of beryllium by laserinduced breakdown spectroscopy // *Spectrochim. Acta* 1983, Part B 38. P.349-353
 24. Беляев Е.Б., Копытин Ю.Д. и др., О характере генерации акустического излучения при лазерном пробое газодисперсных сред // *ПЖТФ*, 1982. Т.8, В.6 С.333-337

25. Kitamori T., K.Suzuki, K.Yokose, et.al., Laser breakdown acoustic effect of ultrafine particle in liquids and it application to particle counting // *Jpn.J.Appl.Phys.* 1988, 27, p.983-985
26. P. Chylek, M. A. Jarzembski, Effect of size and material of liquid spherical particles on laser-induced breakdown // *Appl. Phys. Lett.* , 1986 V.49, №1475.
27. Biswas A, Latifi H, Radziemski L.J., Armstrong R.L., Irradiance and laser wavelength dependence of plasma spectra from single levitated aerosol droplets // *Appl Opt.*, 1988, V.27, I.12, P.2386-2391.
28. J. B. Ko, W. Sdorra, K. Niemax, On the internal standardization in optical emission spectrometry of microplasmas produced by laser ablation of solid samples // *Fresenius Z.Anal.Chem.* 1989, V.335, I.7, P.648-651
29. Leis F., Sdorra W., Ko J.B., Basic investigations for laser microanalysis: I.Optical emission spectrometry of laser-produced sample plumes // *Microchim.Acta.*, 1989 V.98, I.4-6, P.185-199
30. L.J. Radziemski, Review of selected analytical applications of laser plasmas and laser ablation, 1987-1994 // *Microchem.J.*, 1994, V.50, I.3, P.218-234
31. K. Song, J. Sneddon, Applications of Laser-Induced Breakdown Spectrometry (LIBS) // *Appl.Spectrosc. Rev.*, 1997, V.32, I.3, P.183-235
32. D.A Rusak, B.C Castle, B.W Smith, J.D Winefordner, Recent trends and the future of laser-induced plasma spectroscopy // *Trends Anal.Chem.*, 1998, V.17, I.8-9, P.453-461
33. X.D. Hou, B.T. Jones, Field instrumentation in atomic spectroscopy // *Microchem.J.*, 2000, V.66, I.1-3, P.115-145
34. K.J. Grant, G.L. Paul, J.A. O'Neil, Quantitative Elemental Analysis of Iron Ore by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy // *Appl.Spectrosc.*, 1991, V.45, P.701-705
35. F.J. Wallis, B.L. Chadwick and R.J.S. Morrison, Analysis of Lignite Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy // *Appl.Spectrosc.*, 2000, V.54, I.8, P.1231-1235

36. M. Sabsani, P.Cielo, Laser-induced breakdown spectroscopy on aluminum alloy targets // SPIE, 1993, V.2069, P.191-201
37. M. Sabsani, P.Cielo, Quantitative analysis of aluminum alloys by laser induced breakdown spectroscopy and plasma characterization // Appl.Spectrosc.6 1995, V.49, I.4, P.499-507
38. C. Lazzari, M. De Rosa, S. Rastelli, A. Ciucci, Detection of mercury in air by time-resolved laser-induced breakdown spectroscopy technique // Laser Part. Beams , 1994, V.12, I.3, P.525-530
39. D. A. Cremers, J. E. Barefield, and A. C. Koskelo, Remote Elemental Analysis by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Using a Fiber-Optic Cable // Appl.Spectrosc., 1995, V.49, P.857-860
40. Blacic J.D., D.A. Cremers, Laser induced breakdown spectroscopy for remote elemental analysis of planetary surfaces // Proceedings of the International Symposium on Spectral Sensing Research, Maui, HI, 1992
41. A. K. Knight, N. L. Scherbarth, D. A. Cremers, and M. J. Ferris, Characterization of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) for Application to Space Exploration // Appl.Spectrosc., 2000, V.54, I.3, P.331-340
42. R. C. Wiens, R. E. Arvidson, D. A. Cremers, M. J. Ferris, J. D. Blacic, F. P. Seelos, K. S. Deal, Combined remote mineralogical and elemental identification from rovers: Field and laboratory tests using reflectance and laser-induced breakdown spectroscopy // J.Geophys.Res., 2002, V. 107, I.11)
43. M. Corsi, Palleschi, Tognoni E., Special Issue, 1st International Conference on Laser-Induced Plasma Spectroscopy. Spectrochim.Acta Part B50: 565-1034
44. Weyl, G.M. (1989). Physics of laser-induced breakdown. Ch. 1 in Laser-induced Plasmas and Applications, eds L.J. Radziemski and D.A. Cremers, Marcel Dekker, New York.
45. Hecht, E. (1987). Optics, 2nd edn, Addison-Wesley, Reading, MA

46. Kennedy, P.K., S.A. Boppart, D.X. Hammer, B.A. Rockwell, G.D. Noojin and W.P. Roach (1995). A first-order model for computation of laser-induced breakdown thresholds in ocular and aqueous media: Part II – comparison to experiment. *IEEE J. Quant. Elec.* 31: 2250–2257.
47. Hahn D.W., A.W. Miziolek, Special Issue, LIBS 2002 // *Appl.Opt.*, 2002, V.42, P.5933-6225
48. Anglos D., M.A. Harith, 2nd Euro-Mediterranean symposium on Laser Induced Breakdown Spectroscopy (EMSLIBS-II) // *J.Anal.At.Spectrom.* V19, P.10N-11N
49. Laserna J.J. Third international conference on laser induced plasma spectroscopy and application // *Spectrochim. Acta Part B* V.60, P.877-878
50. J. Peng, F. Liu, F. Zhou, K. Song, C. Zhang, L. Ye, Y. He, Challenging applications for multi-element analysis by laser-induced breakdown spectroscopy in agriculture: a review // *TrAC Trends Anal. Chem.*, 2016, I.85, P.260-272.
51. S. Musazzi, U. Perini, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, Theory and applications* // Springer Series in Optical Sciences, 2014, V.182.
52. F.J. Fortes, J.J. Laserna, The development of fieldable laser-induced breakdown spectrometer: No limits on the horizon // *Spectrochim. Acta Part B Atom.Spectrosc.*, 2010, I.65, P.975-990.
53. J. Rakovský, P. Cerma k, O. Musset, P. Veis, A review of the development of portable laser induced breakdown spectroscopy and its applications // *Spectrochim. Acta Part B Atom. Spectrosc.*, 2014, I.101, P.269-287.
54. G.S. Senesi, N. Senesi, Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) to measure quantitatively soil carbon with emphasis on soil organic carbon. A review // *Anal. Chim. Acta*, 2016, I.938, P.7-17.
55. G.S. Senesi, L. Martin-Neto, P.R. Villas-Boas, G. Nicolodelli, D.M.B.P. Milori, Laser-based spectroscopic methods to evaluate the humification degree of soil organic matter in whole soils: a review // *J. Soils Sediments*, 2018, I.18, P.1292-1302.

56. D.W. Hahn, N. Omenetto, Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), Part I: review of basic diagnostics and plasmaeaparticle interactions: still-challenging issues within the analytical plasma community // *Appl. Spectrosc.*, 2010, I.64, P.335A-366A.
57. D.W. Hahn, N. Omenetto, Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), Part II: review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields // *Appl. Spectrosc.*, 2012, I.66, P.347-419.
58. T. Dequaire, P.-Y. Meslin, P. Beck, M. Jaber, A. Cousin, W. Rapin, J. Lasne, O. Gasnault, S. Maurice, A. Buch, C. Szopa, P. Coll, The MSL Science Team, Analysis of carbon and nitrogen signatures with laser-induced breakdown spectroscopy; the quest for organics under Mars-like conditions // *Spectrochim. Acta Part B Atom. Spectrosc.*, 2017, I.131, P.8-17.
59. G. Nicolodelli, G.S. Senesi, A.C. Ranulfi, B.S. Marangoni, A. Watanabe, V. de Melo Benites, P.P.A. de Oliveira, P. Villas-Boas, D.M.B.P. Milori, Double-pulse laser induced breakdown spectroscopy in orthogonal beam geometry to enhance line emission intensity from agricultural samples, *Microchem. J.*, 2017, I.133, P.272-278.
60. G. Nicolodelli, G.S. Senesi, R.A. Romano, I.L. de Oliveira Perazzoli, D.M.B.P. Milori, Signal enhancement in collinear Double-Pulse Laser-Induced Breakdown Spectroscopy applied to different soils // *Spectrochim. Acta Part B Atom. Spectrosc.*, 2015, I.111, P.23-29.
61. R.S. Brickley, D.J. Brown, P.J. Turk, S.M. Clegg, Improved Intact soil-core carbon determination applying regression shrinkage and variable selection techniques to complete spectrum Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) // *Appl. Spectrosc.*, 2013, I.67, P.1185-1199.
62. M.Z. Martin, M.A. Mayes, K.R. Heal, D.J. Brice, S.D. Wullschleger, Investigation of laser-induced breakdown spectroscopy and multivariate analysis for differentiating inorganic and organic C in a variety of soils // *Spectrochim. Acta Part B Atom. Spectrosc.*, 2013, I.87, P.100-107.

63. K.K. Ayyalasomayajula, F. Yu-Yueh, J.P. Singh, D.L. McIntyre, J. Jain, Application of laser-induced breakdown spectroscopy for total carbon quantification in soil samples // *Appl. Opt.*, 2012, I.51, P.B149-B154.
64. H.V.-M. Nguyen, S.-J. Moon, J.H. Choi, Improving the application of laser induced breakdown spectroscopy for the determination of total carbon in soils // *Environ. Monit. Assess.*, 2015, I.187, P.28.
65. D.M. Dong, C.J. Zhao, W.J. Zheng, X.D. Zhao, L.Z. Jiao, Spectral characterization of nitrogen in farmland soil by laser-induced breakdown spectroscopy // *Spectrosc. Lett. Int. J. Rapid Commun.*, 2013, I.46, P.421-426.
66. C. Lu, L. Wang, H. Hu, Z. Zhuang, Y. Wang, R. Wang, L. Song, Analysis of total nitrogen and total phosphorus in soil using laser-induced breakdown spectroscopy // *Chin. Opt. Lett.*, 2013, I.11, P.53004.
67. J. Yongcheng, H. Jiang, J. Benchi, L. Dong, Analysis of manganese in soil using laser-induced breakdown spectroscopy // *J. Appl. Spectrosc.*, 2017, I.84, P.103-108.
68. J. Yongcheng, S. Wen, Z. Baohua, L. Dong, Quantitative analysis of magnesium in soil by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy coupled with nonlinear multivariate calibration // *J. Appl. Spectrosc.*, 2017, I.84, P.731-737.
69. X. Fu, F.-J. Duan, T.-T. Huang, L. Ma, J.-J. Jiang, Y.-C. Li, A fast variable selection method for quantitative analysis of soils using laser-induced breakdown spectroscopy // *J. Anal. At. Spectrom.*, 2017, I.32, P.1166-1176.
70. R.X. Yi, J. Li, X. Yang, R. Zhou, H. Yu, Z. Hao, L. Guo, X. Li, X. Zeng, Y. Lu, Spectral interference elimination in soil analysis using laser induced breakdown spectroscopy assisted by laser-induced fluorescence // *Anal. Chem.*, 2017, I.89, P.2334-2337.
71. P. Gao, P. Yang, R. Zhou, S. Ma, W. Zhang, Z. Hao, S. Tang, X. Li, X. Zeng, Determination of antimony in soil using laser-induced breakdown spectroscopy

- copy assisted with laser-induced fluorescence // *Appl. Opt.*, 2018, I.57, P.8942-8946.
72. Y. He, X. Liu, Y. Lv, F. Liu, J. Peng, T. Shen, Y. Zhao, Y. Tang, S. Luo, Quantitative analysis of nutrient elements in soil using single and double-pulse laser- induced breakdown spectroscopy // *Sensors*, 2018, I.18, P.1526.
73. M. Rühlmann, D. Büchele, M. Ostermann, I. Bald, T. Schmid, Challenges in the quantification of nutrients in soils using laser-induced breakdown spectroscopy - a case study with calcium // *Spectrochim. Acta Part B*, 2018, I.146, P.115-121.
74. P.K. Srungaram, K.K. Ayyalasomayajula, F. Yu-Yueh, J.P. Singh, Comparison of laser induced breakdown spectroscopy and spark induced breakdown spectroscopy for determination of mercury in soils // *Spectrochim. Acta Part B Atom. Spectrosc.*, 2013, I.87, P.108-113.
75. R.X. Yi, L.B. Guo, X.H. Zou, J.M. Li, Z.Q. Hao, X.Y. Yang, X.Y. Li, X.Y. Zeng, Y.F. Lu, Background removal in soil analysis using laser- induced breakdown spectroscopy combined with standard addition method // *Opt. Express*, 2016, I.24, P.2607-2618.
76. R.X. Yi, X. Yang, R. Zhou, J. Li, H. Yu, Z. Hao, L. Guo, X. Li, Y. Lu, X. Zeng, Determination of trace available heavy metals in soil using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy assisted with phase transformation method // *Anal. Chem.*, 2018, I.90, P.7080-7085.
77. G. Nicolodelli, P.R. Villas-Boas, C.R. Menegatti, G.S. Senesi, D.V. Magalhaes, D. de Souza, D.M.B.P. Milori, B.S. Marangoni, Determination of Pb in soils by double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy assisted by continuum wave-diode laser-induced fluorescence // *Appl. Opt.*, 2018, I.57, P.8366-8372.
78. S.M. Zaytsev, I.N. Krylov, A.M. Popov, N.B. Zorov, T.A. Labutin, Accuracy enhancement of a multivariate calibration for lead determination in soils by laser induced breakdown spectroscopy // *Spectrochim. Acta Part B Atom. Spectrosc.*, 2018, I.140, P.65-72.

79. M. Akhtar, A. Jabbar, S. Mehmood, N. Ahmed, R. Ahmed, M.A. Baig, Magnetic field enhanced detection of heavy metals in soil using laser induced break- down spectroscopy // *Spectrochim. Acta Part B Atom. Spectrosc.*, 2018, I.148, P.143-151.
80. T. Wang, M. He, T. Shen, F. Liu, Y. He, X. Liu, Z. Qiu, Multi-element analysis of heavy metal content in soils using laser-induced breakdown spectroscopy: a case study in eastern China // *Spectrochim. Acta Part B Atom. Spectrosc.*, 2018, I.149, P.300-312.
81. B.S. Marangoni, K.S.G. Silva, G. Nicolodelli, G.S. Senesi, J.S. Cabral, P.R. Villas-Boas, C.S. Silva, P.C. Teixeira, A.R.A. Nogueira, V.M. Benites, D.M.B.P. Milori, Phosphorus quantification in fertilizers using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS): a methodology of analysis to correct physical matrix effects // *Anal. Methods*, 2016, I.8, P.78-82.
82. G. Nicolodelli, G.S. Senesi, I. Luiz de Oliveira Perazzoli, B.S. Marangoni, V. De Melo Benites, D.M.B.P. Milori, Double pulse laser induced breakdown spectroscopy: a potential tool for the analysis of contaminants and macro- micronutrients in organic mineral fertilizers // *Sci. Total Environ.*, 2016, I.565, P.1116-1123.
83. G.S. Senesi, R.A. Romano, B.S. Marangoni, G. Nicolodelli, P.R. Villas-Boas, V.M. Benites, D.M.B.P. Milori, Laser-induced breakdown spectroscopy associated with multivariate analysis applied to discriminate fertilizers of different nature // *J. Appl. Spectrosc.*, 2017, I.84, P.923-928.
84. C. Pereira de Moraes, A.I. Barros, M.A. Bechlin, T. Varao Silva, D. Santos Jr., G.S. Senesi, M. Spirandeli Crespi, C.A. Ribeiro, J.A. Gomes Neto, E.C. Ferreira, Laser-induced breakdown spectroscopy determination of K in biochar-based fertilizers in the presence of easily ionizable element // *Talanta*, 2018, I.188, P.199-202.
85. Cremers D.A., Radziemski L.J. *Handbook of Laser-Induced, Breakdown Spectroscopy*. New York: John Wiley & Sons. 2006.

86. Cremers D.A., Radziemski L.J. "Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy," New York: John Wiley, 2013.
87. D. A. Cremers, L. J. Radziemski, T. R. Loree, Spectrochemical Analysis of Liquids Using the Laser Spark // *Appl.Spectrosc.*, 1984, V.38, I.5, P.721-726
88. Lochte-Holtgreven, Plasma Diagnostics, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1968
89. Hauer A.A., H.A. Baldis, Introduction to laser plasma diagnostics. Ch.3, Laser-induced Plasmas and Applications, Marcel Dekker, New York
90. Hummer D.G., G.Rybicki, The formation of spectral lines. // *Ann. Rev. Astron. Astrophys.*, 1971, V.9, P.237-270
91. Whiting E.E., An empirical approximation to the Voigt profile. // *J.Quant. Spectrosc. Radiant. Transfer*, 1968, V.8, I.6, P.1397-1384
92. Райзер Ю.П. Пробой и нагревание газов под действием лазерного луча. УФН 87 29–64 (1965).
93. IUPAC (1997). Compendium of Chemical Terminology, 2nd edn, IUPAC, Research Triangle Park, NC
94. ISO 3534-1 (1993). Statistics–Vocabulary and Symbols – Part 1: Probability and General Statistical Terms, ISO, Geneva.
95. ISO 11843-1 (1997). Capability of Detection – Part 1: Terms and Definitions, ISO, Geneva.
96. ISO 11843-2 (2000). Capability of Detection – Part 2: Methodology in the Linear Calibration Case, ISO, Geneva.
97. S. S. Golik, A. A. Ilyin, **M. Yu. Babiy**, Yu. S. Biryukova, V. V. Lisitsa, K.A. Shmirko, Influence of laser pulse energy on emission lines intensity in the femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy of iron in aqua solution// *Proceedings of SPIE*, 2015, 9680, 96804A-1-96804A-4
98. Lazic, V., R. Barbini, F. Colao, R. Fantoni and A. Palucci, Self-absorption model in quantitative laser induced breakdown spectroscopy measurements on soil and sediments // *Spectrochim. Acta Part B*, 2001, V.56, P.807–820.

99. Striganov, A.R. and N.S. Sventitskii (1968). Tables of Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms, IFI/Plenum, New York.
100. Reader, J., C.H. Corliss, W.L. Wiese and G.A. Martin (1980). Wavelengths and Transition Probabilities for Atoms and Atomic Ions, Natl. Stand. Ref. Data Ser., Natl. Bur. Stand. (US) 68: Part I.
101. Phelps III, F.M. (Ed.) (1982). MIT Wavelength Tables, Volume 2: Wavelengths by Element, MIT Press, Cambridge, MA.
102. Winge, R.K., V.A. Fassel, V.J. Peterson and M.A. Floyd, Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy // Physical Sciences Data, 1985, V.20, Elsevier.
103. Reader, J. and C.H. Corliss, Line spectra of the elements // In CRC Handbook of Chemistry and Physics, 1997, 77th edn, ed. D.R. Lide, CRC Press, Boca Raton, FL
104. Payling, R. and P. Larkins, Optical Emission Lines of the Elements // John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 2000.
105. Wachter, J.R. and D.A. Cremers, Determination of uranium in solution using laser-induced breakdown spectroscopy // Appl. Spectrosc., 1987, V.41, P.1042–1048.
106. S. S. Golik, A. A. Ilyin, D. Yu. Proschenko, A. Yu. Mayor, M. Yu. Babiy, et.al., Investigation of the spectral and temporal characteristics of plasma radiation in the case of breakdown on the surface of Ca aqueous solutions generated by femtosecond laser pulses // Proc. SPIE, 2019, 11024, 110240L
107. Golik, S. S., Ilyin, A. A., Babiy, M. Yu., Biryukova, Yu. S., et.al., Determination of Iron in Water Solution by Time-Resolved Femtosecond Laser-Induced Breakdown Spectroscopy // Plasma Science and Technology 2015, V.17, I.11, P.975-978
108. Голик С.С., Ильин А.Ю., Бабий М.Ю., Бирюкова Ю.С., Исследование зависимости интенсивности линий Ca II от частоты повторения фемтосекундных лазерных импульсов при оптическом пробое на

- поверхности водного раствора кальция // Вестник ДВО РАН, 2015, №3, С.45-48.
109. Голик С.С., Ильин А.А., Апексимов Д.В., Бабий М.Ю., Колесников А.В., Лисица В.В., Букин О.А. Спектрально-временные характеристики излучения водорода при фемтосекундном оптическом пробое на поверхности воды // Оптика атмосферы и океана. 2014, Т. 27, № 03, С. 258-261.
 110. Golik S.S., Ilyin A .A., Babiy M.Yu., et al., The influence of laser focusing on the intensity of spectral lines in femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy of liquids // Technical Physics Letters. 2013, V.39. P.702.
 111. Golik S.S., Bukin O.A., Ilyin A.A., Babiy M.Yu, et al., Determination of detection limits for elements in water by femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy // Journal of Applied Spectroscopy, 2012, V.79, P. 471.
 112. Ильин А.А., Голик С.С., **Бабий М.Ю.**, Бирюкова Ю.С., Лисица В.В., Буров Д.В., Кульчин Ю.Н. Спектрально-временные характеристики излучения Ва I в фемтосекундном лазерном пробое на поверхности водных растворов // Письма в ЖТФ, 2017, Т.43, №18, С.90-96.
 113. Apexsimov D.V., Bukin O.A., Bykova E.E., Geints Yu.E., Golik S.S., et.al., Filamentation Length of High-Power Sharply Focused Femtosecond Laser Radiation in Air. Effect of Light Beam Size // Atmospheric and Oceanic Optics, 2013, V.26, I.6., P.539–544.
 114. Theberge F., Liu W., Simard P.Tr. et al., Tunable Ultrashort Laser Pulses Generated through Filamentation in Gases // Phys. Rev. E. 2006. V. 74.
 115. Babiy M., Bystrov F., Biryukova YU., Golik S., Three-Dimensional ultrafast laser micromachining of silicon for microsystems // AMM Trans Tech Publ., 2014, V.590, P.197-201
 116. M.YU. Babiy, S.S. Golik, A.V. Kolesnikov, F.G. Bystrov, Femtosecond laser machining of silica and transparent materials // AMM Trans Tech Publ., 2014, V.525, P.128-132

117. Babiy M., Biryukova YU., Golik S., Lisitsa V., Femtosecond Ti:Sa laser processing of silica // AMM Trans Tech Publ., 2014, V.752-753, P.452-457
118. Ильин А.А., Букин О.А., Соколова Е.Б., Голик С.С., Шмирко К.А. Спектральные характеристики фемтосекундной лазерной плазмы, генерируемой на поверхности морской воды // Оптика атмосферы и океана, 2012, Т. 25. №05, С.441-447.
119. Ильин А. А., Соколова Е. Б., Голик С. С. и др., Динамика спектров излучения плазмы, возбуждаемой излучением фемтосекундного лазера при воздействии на поверхность морской воды // ЖПС, 2011, Т.78, №6, С.921-926.
120. Голик С.С., Ильин А.Ю., Бабий М.Ю., Бирюкова Ю.С., Агапова Т.М., Влияние частоты повторения лазерных импульсов на интенсивность спектральных линий в методе фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии жидкости // Письма в ЖТФ, 2015, Т.41, №21, С.45-51
121. Yu. S. Tolstonogova, S. S. Golik, A. A. Ilyin, **M. Yu. Babiy**, A. Yu. Mayor, D. Yu. Proschenko, Influence of the laser repetition rate on the limits of detection in the femtosecond LIBS of the water solutions // Proceedings of SPIE, 2019, 11024, 110240L
122. S.S. Golik, A.A. Ilyin, Yu.S. Biryukova, **M.Yu. Babiy**, D.Yu. Proschenko, A. V. Borovsky, Investigation of emission lines excitation efficiency in femtosecond plasma generated on the surface of chemical elements water solution // Proceedings of SPIE, 2017, 10466, 1046644
123. Yu.S. Biryukova, S.S. Golik, A.A. Ilyin, **M.Yu. Babiy**, A.Yu. Mayor, Determination of the limits of detection of the elements in aqueous solutions by femtosecond LIBS depending on the laser pulse repetition rate // Proceedings of SPIE, 2017, 10094, 100941R
124. Yu.S. Biryukova, S.S. Golik, Ilyin A.A., **M.Yu. Babiy**, V. V. Lisitsa , Т.М. Агапова, Influence of energy and repetition rate of the femtosecond laser pulses on the spectral and temporal characteristics of plasma in laser induced

- breakdown spectroscopy of aqueous solutions // Proceedings of SPIE, 2016, 10035, 100352E
125. Ошемков С.В., Дворкин Л.П., Дмитриев В.Ю., Формирование струи при пробое жидкости ультракороткими лазерными импульсами вблизи границы раздела жидкость-газ // 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].
 126. Ошемков С.В., Дворкин Л.П., Дмитриев В.Ю., Захват и манипулирование газовым пузырьком в воде ультракороткими лазерными импульсами с высокой частотой повторения // 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].
 127. Strycker B.D., Springer M.M., Traverso A.J., Kolomenskii A.A., Kattawar G.W., Sokolov A.V., Femtosecond-laser-induced shockwaves in water generated at an air-water interface, Opt. Express. 2013, V.21, P.23772-23784.
 128. Ilyin A.A., Golik S.S., Femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy of sea water // Spectrochim. Acta B. 2013, V.87, P.192.
 129. Yu. Tolstonogova, S. Golik, A. Ilyin, **M. Babiy**, V. Lisitsa, and A. Borovsky, Method of femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy for monitoring the seawater elemental composition // Proceedings of SPIE, 2018, 10833, 108336T
 130. H.A. Archontaki, S.R. Crouch Evaluation of an Isolated Droplet Sample Introduction System for Laser-Induced Breakdown Spectroscopy // Appl. Spectrosc. 1988. V.42, №5. P. 741- 746.
 131. Pascal Fichet, Patrick Mauchien, Jean-François Wagner and Christophe Moulin Quantitative elemental determination in water and oil by laser induced breakdown spectroscopy // Analytica Chimica Acta. 2001. V. 429, № 2. P. 269-278.

132. C.W. Ng, W.F. Ho, N.H. Cheung Spectrochemical Analysis of Liquids Using Laser-Induced Plasma Emissions: Effects of Laser Wavelength on Plasma Properties // *Appl. Spectrosc.* 1997. V.51, №7. P. 976 -983.
133. T. Bundschuh, J.-I. Yun, R. Knopp Determination of size, concentration and elemental composition of colloids with laser-induced breakdown detection/spectroscopy (LIBD/S) // *Fresenius J. Anal. Chem.* 2001. V.371, №8. P. 1063–1069.
134. Miziolek A. W., Palleschi V. and Schechter I. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamentals and Applications.* Cambridge U. Press, 2006. 620 p.
135. R. Knopp, F. J. Scherbaum, J. I. Kim Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) as an analytical tool for the detection of metal ions in aqueous solutions // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1996. V.355, №1. P. 16-20.
136. K. K. Turekian *Oceans*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ. 1968. 149p.
137. F.-Y. Yueh, R. C. Sharma, J. P. Singh, H. Zhang, W. A. Spencer Evaluation of the Potential of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Detection of Trace Element in Liquid // *J. Air Waste Manag. Assoc.* 2002. V.52, №11. P. 1307-1315.
138. K. M. Lo, N. H. Cheung ArF Laser-Induced Plasma Spectroscopy for Part-per-Billion Analysis of Metal Ions in Aqueous Solutions // *Appl. Spectrosc.* 2002. V.56, №6. P. 682-688.
139. S. S. Golik, A. A. Ilyin, D. Yu. Proschenko, A. Yu. Mayor, Yu. S. Tolstonogova, **M. Yu. Babiy**, A. V. Borovsky, T. M. Agapova, V. V. Lisitsa, N. N. Golik, Yu. N. Kulchin, and O. A. Bukin, Contours of spectral lines and temporal characteristics of emission spectra in plasma of optical breakdown generated by single femtosecond laser pulses on surface of water solutions // *Proceedings of SPIE* , 2018, 10833, 108336L
140. Ilyin A.A., S.S. Golik, **M.Yu. Babiy**, Yu.S. Biryukova, V. V. Lisitsa, Investigation of laser plasma temperature and spectral line broadening in

- femtosecond laser plasma on the surface of barium water solution // Proceedings of SPIE, 2016, 10035, 100354S
141. Грим Г. Спектроскопия плазмы. М.: Атомиздат, 1969. 452 с.
 142. Чупман М.П., Шуайбов А.К. Временные зависимости интенсивности излучения спектральных линий из плазмы, образующейся при действии мощного инфракрасного лазерного излучения на германиевую мишень // Ж. техн. физ. 2008. Т.78, В.4 С. 104-107.
 143. **M.Yu. Babiy**, S.S. Golik, A.A. Ilyin, Yu.S. Biryukova, T.M. Agapova, V. V. Lisitsa, Document Investigation of Spectral Lines Broadening in Femtosecond Laser Plasma Generated on the Surface of the Barium Water Solutions // Physics Procedia, 2017, V.86, P.92-97
 144. Ilyin A., Golik S., Biryukova Yu., **Babiy M.**, Apeksimov D., Temporal Spectra Behavior in Femtosecond LIBS of Marine Water // Applied Mechanics and Materials, 2014, V.644-650, P.1443-1447
 145. D. A. Rusak, B. C. Castle, B. W. Smith, J. D. Winefordner Fundamentals and Applications of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy // Crit. Rev. Anal. Chem. 1997. V.27, №4. P. 257-290.
 146. D. A. Cremers, L. J. Radziemski, T. R. Loree Spectrochemical Analysis of Liquids Using the Laser Spark // Appl. Spectrosc. 1984. V.38, №5. P. 721-729.
 147. W. F. Ho, C. W. Ng, N. H. Cheung Spectrochemical Analysis of Liquids Using Laser-Induced Plasma Emissions: Effects of Laser Wavelength // Appl. Spectrosc. 1997. V.51, №1. P. 87-91.
 148. O. Samek, D. C. S. Beddows, J. Kaiser, S. V. Kukhlevsky, M. Liska, H. H. Telle, J. Young Application of laser-induced breakdown spectroscopy to in-situ analysis of liquid samples // Opt. Engin. 2000. V.39, №8. P. 2248-2262.
 149. J.-S. Huang, C.-B. Ke, L.-S. Huang, K.-C. Lin The correlation between ion production and emission intensity in the laser-induced breakdown spectroscopy of liquid droplets // Spectrochim. Acta B. 2002. V.57, №1. P. 35-48.

150. F.-Y. Yueh, R. C. Sharma, J. P. Singh, H. Zhang, W. A. Spencer Evaluation of the Potential of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Detection of Trace Element in Liquid // J. Air Waste Manag. Assoc. 2002. V.52, №11. P. 1307-1315.