

文章编号 1004-924X(2024)13-2029-11

共轴双脉冲激光诱导击穿光谱等离子体辐射信号的增强机制

赵芸怡^{1,2}, 宋震^{1,2}, 王俊霄^{1,2}, 张雷^{1,2*}, 马维光^{1,2},
董磊^{1,2}, 尹王保^{1,2}, 贾锁堂^{1,2}

(1. 山西大学物理电子工程学院, 山西太原 030006;
2. 山西大学量子光学与光量子器件国家重点实验室 山西大学激光光谱研究所,
山西太原 030006)

摘要: 双脉冲激光诱导击穿光谱(DP-LIBS)在痕量元素的高灵敏探测中发挥着重要作用, 有关其信号增强机制已存在有诸多解释, 但有必要进一步从等离子体辐射荧光特性、等离子体温度和数密度的空间分布等方面开展深入探讨。构建了基于激光热烧蚀和二维轴对称流体动力学的理论模型, 并用它模拟了单脉冲 LIBS 和共轴双脉冲 DP-LIBS 激发条件下激光烧蚀铝镁合金产生等离子体及其辐照度的时空演化过程, 对比了不同脉冲间隔下谱线强度的增强效果, 分析了等离子体温度、各类粒子数密度的空间分布结构以及等离子体的屏蔽效应, 并由此阐释了 DP-LIBS 的光谱信号增强机制。结果表明, 共轴 DP-LIBS 诱导等离子体辐射信号的增强主要源于第二束激光增加了粒子数密度和等离子体温度, 而等离子体的屏蔽效应主要出现在靶材表面的羽流层。这一研究为 DP-LIBS 实验研究和信号增强溯源提供了重要的理论基础, 也能够帮助科研人员快速准确地优化 DP-LIBS 实验装置参数。

关键词: 激光诱导等离子体; 辐射流体动力学模型; 双脉冲激光诱导击穿光谱; 激光烧蚀; 信号增强机制

中图分类号: O433; O532.2 文献标识码: A doi: 10.37188/OPE.20243213.2029

Enhancement mechanism of coaxial dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy plasma radiation signal

ZHAO Yunyi^{1,2}, SONG Zhen^{1,2}, WANG Junxiao^{1,2}, ZHANG Lei^{1,2*}, MA Weiguang^{1,2},
DONG Lei^{1,2}, YIN Wangbao^{1,2}, JIA Suotang^{1,2}

(1. College of Physics and Electronic Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, China;

2. State Key Laboratory of Quantum Optics and Quantum Optics Devices,
Institute of Laser Spectroscopy, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

* Corresponding author, E-mail: k1226@sxu.edu.cn

Abstract: Dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy (DP-LIBS) is essential for highly sensitive trace element detection. Although various mechanisms have been proposed for its signal enhancement, fur-

收稿日期: 2024-02-28; 修订日期: 2024-03-27.

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(No. 2017YFA0304203); 长江学者和创新团队发展计划资助项目(No. IRT_17R70); 国家自然科学基金资助项目(No. 61975103, No. 61875108, No. 61775125, No. 11434007); 111计划资助项目(No. D18001); 山西省“1331工程”重点学科建设计划资助项目

ther investigation is needed regarding plasma radiation fluorescence characteristics, spatial distribution of plasma temperature, and particle number density. This study developed a theoretical model based on laser ablation and two-dimensional axisymmetric fluid dynamics to simulate the spatiotemporal evolution of plasma generation and irradiance in aluminum-magnesium alloy under single-pulse LIBS and coaxial dual-pulse DP-LIBS conditions. We compared spectral line intensity enhancements at different pulse intervals and analyzed the spatial distribution of plasma temperature, particle number densities, and plasma shielding effects to clarify the signal enhancement mechanism of DP-LIBS. Results indicate that the increased particle number density and plasma temperature from the second laser beam primarily drive the enhanced plasma radiation signals, while plasma shielding occurs mainly at the target surface boundary layer. This study offers a vital theoretical foundation for experimental research and signal enhancement in DP-LIBS, aiding researchers in optimizing experimental device parameters efficiently.

Key words: laser-induced plasma; radiation fluid dynamics model; double pulse laser-induced breakdown spectroscopy (DP-LIBS); laser ablation; signal enhancement mechanism

1 引言

激光诱导击穿光谱(Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)是一种常用于定性或定量分析固体、液体或气体样品中元素组分的技术,它基于原子和分子发射光谱原理。LIBS以其快速、非接触和简便的样品制备方式,在工业分析^[1-2]、环境监测^[3-4]、生物化学侦察^[5]、诱导等离子体点火^[6-7]及激光刻蚀^[8]等领域得到了广泛的应用。然而,相较于X射线荧光光谱(XRF)、电感耦合等离子体(ICP)等光谱检测技术,LIBS在某些元素的检测限(LOD)方面仍面临挑战。为了提高LIBS的检测灵敏度,近年来涌现了多种辅助增强LIBS的光谱技术,包括双脉冲LIBS(DP-LIBS)^[9]、微波辅助LIBS^[10]、空间约束等离子体^[11]和共心多径腔增强LIBS^[12]等。其中,DP-LIBS的应用最广泛,它利用两束间隔极短的激光脉冲来增强等离子体辐射光谱的信号强度,实现对痕量元素的高灵敏探测。早在1969年, Piepmeier等首次提出了DP-LIBS的概念^[13],他们估计大部分激光能量被等离子体羽流吸收,第二束激光脉冲进一步激发了等离子体中的粒子。

根据光学结构的差异,DP-LIBS主要分为两种光路结构,即共轴式^[14]和正交式^[15]。共轴结构中,两束脉冲具有相同的传播轴,并且垂直于样品表面;正交结构则根据双脉冲激发的顺序不

同,可分为预烧蚀和再加热两种模式。从光路结构的复杂度来看,共轴DP-LIBS的结构更为简单,因此在提高光谱信号方面更为实用。

最近开展的红外^[14]、可见光甚至紫外^[16]波长的实验已经证实了DP-LIBS在元素谱线增强方面的有效性,能够将元素谱线增强1.5~33倍^[17],同时显著降低了元素检测限,甚至可以降低一个数量级,并且改善了谱线的信噪比(SNR)^[18]。例如,Wang等进行了飞秒DP-LIBS光谱的实验,并比较了不同脉冲间隔下的结果^[19]。他们观察到Fe I 427.18 nm谱线的最大增强了3倍,并将这种增强机制归因于第二束激光对等离子体的再加热效应。Li等利用再加热DP-LIBS分析了微合金钢中的微量铜元素^[20],发现谱线的增强程度与激发能级有关,增强机制可能是通过再加热激光促成了更大、更热的等离子体。Ren等利用飞秒激光成丝-纳秒脉冲LIBS技术对土壤中铅元素进行了分析,相比飞秒激光等离子体丝诱导击穿光谱技术,在飞秒纳秒脉冲间隔 $\Delta t=10\ \mu\text{s}$ 条件下Pb I 405.78 nm光谱增强因子为9.66,谱线宽度降低,LIBS的光谱分辨率提高^[21]。Zhang等在DP-LIBS诱导空气等离子体的屏蔽和诊断实验中发现,其等离子体的温度相较于单脉冲的略高^[22]。此外,在激光金属加工方面,Forsman等发现DP-LIBS的质量去除率相比LIBS提高了3~10倍^[23]。对于激光脉冲沉积,DP-LIBS技术已被证明能够实现大面积、均匀的薄膜生长,这

归因于初始等离子体尺寸在轴向的扩展和等离子体温度的提高^[24]。Mao等观察到,当激光脉冲间延迟在100~200 ns时,DP-LIBS等离子体的温度会发生显著变化;当超过200 ns后,质量去除率会显著提高^[25]。Babushok等综述了DP-LIBS信号增强效应背后的机制,包括烧蚀过程和激光加热等离子体^[26]。他们认为增强效应可能源自等离子体的体积、温度、膨胀速率、烧蚀速率以及等离子体核中离子密度的增加。此外,Scaffid等也认为DP-LIBS的信号增强机制是样品加热、电子密度和等离子体温度增加、大气压力降低等多种因素综合作用的结果^[27]。

除了上述实验研究,人们还对共轴DP-LIBS诱导等离子体的时空膨胀过程和行为特性进行了大量的理论探索,以期深入理解DP-LIBS的机理。De Giacomo等结合气泡动力学代码和欧拉方程模拟了水下DP-LIBS^[28],发现调整第一个脉冲诱导气泡的内部条件(半径、压力和温度)以及脉冲间隔,不仅可以改变信号强度,还可以影响第二脉冲诱导等离子体的生成。Wang等开展了预烧蚀和再加热模式下等离子体温度空间分布的仿真研究,分析了不同脉冲间隔对信号增强效果的影响,并从等离子体-等离子体耦合和压力效应两个方面解释了谱线增强机制^[29]。Ranjbar等使用蒙特卡洛法对三束266 nm脉冲激光诱导等离子体的动力学膨胀过程进行了数值模拟,并研究了光斑尺寸与等离子体屏蔽效应之间的关系,发现较小的光斑尺寸可以减轻多脉冲激光烧蚀过程中等离子体的屏蔽效应^[30]。Povarnitsyn等提出了双温度水动力学法,并模拟了激光与金属相互作用中的单脉冲和多脉冲烧蚀过程^[31]。综合考虑激光能量吸收、电子-声子耦合和导热系数等因素,他们得出脉冲间隔为100 ps时再加热效率最高的结论。Nosrati等基于一维数值模型对双脉冲激光诱导等离子体辐射进行了仿真研究^[32],结果显示DP-LIBS的质量烧蚀率明显高于LIBS,并且随着烧蚀羽流再冷凝的减少而逐渐增大。以上研究分析了不同类型共轴DP-LIBS信号的增强机制,但整个光谱增强过程的物理机制、图像还不够清晰,仍需进一步从辐射荧光特性、等离子体温度和数密度的空间尺度分

布等方面深入探讨光谱信号的增强机制。通过理论模拟探究双脉冲激发信号的增强机制,不仅能为实验设计和参数优化提供重要的指导,并且有助于深入理解DP-LIBS的物理过程和光谱特性,从而为该技术的进一步发展提供理论基础。

本文通过数值模拟研究了氩气环境中共轴DP-LIBS诱导铝镁合金所生成等离子体的时空演化过程,重点聚焦于辐射荧光特性,分析了等离子体温度、数密度的空间分布图像以及第二束激光的屏蔽效应,并探讨了DP-LIBS光谱信号的增强机制。

2 理论模型

激光束作用于样品时,热传导是将激光能量从样品表面传递到样品内部的主要传热机制。因此,用一维热传导方程来描述该加热过程^[33],即:

$$c_p \rho \left[\frac{\partial T_i}{\partial t} - v_i \frac{\partial T_i}{\partial z} \right] = \lambda \frac{\partial^2 T_i}{\partial z^2} + (1 - R_f) \alpha I_i \exp(-\alpha z), \quad (1)$$

式中: c_p 代表靶材的热容, ρ 代表质量密度, α 代表吸收系数, λ 代表热导率, R_f 代表反射率, T_i 代表表面温度, v_i 代表蒸发速率, I_i 代表靶面的激光辐照度, z 代表沿靶面法线向内的坐标。

这里简化了激光烧蚀镁铝合金生成等离子体的过程。在激光照射下,当靶材表面的烧蚀区域被加热到镁元素的沸点时,镁开始蒸发产生镁蒸汽。这些蒸汽继续吸收激光能量并电离,形成镁等离子体。当烧蚀区域达到铝元素的沸点时,铝开始蒸发生成铝蒸汽。在后续的激光作用下,镁等离子体与铝蒸汽相互作用,形成铝镁混合等离子体。镁铝蒸汽的存在推动背景气体(如氩气)迅速膨胀。为了描述这种膨胀过程,这里采用包含镁铝蒸汽等离子体与背景气体相互作用的二维轴对称流体动力学方程组,包括质量、动量和能量的守恒方程^[34]:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i (\mathbf{u} + \mathbf{u}_i)) = 0, \quad (2)$$

$$\frac{\partial \rho u}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho u u) = \nabla \tau - \nabla p, \quad (3)$$

$$\frac{\partial \rho \left(e + \frac{u^2}{2} \right)}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\rho \left(e + \frac{u^2}{2} \right) u \right) = \nabla (\tau u) - \nabla \cdot (\rho u) + \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + (\alpha_{IB} + \alpha_{PI}) I_i - q, \quad (4)$$

式中: ρ_i 为元素 i 的质量密度, ρ 为元素 i 的总质量密度, u_i 为元素 i 的扩散速度, u 为元素 i 的等离子体羽流的速度, p 为局部压力, q 为辐射功率损失, e 为比内能, α_{IB} 为逆韧致辐射吸收系数, α_{PI} 为激发原子的光电离系数, λ 为热导率, τ 为黏性应力张量^[33], T 为电子温度, I_i 为激光辐照度。

如果电子具有麦克斯韦速度分布, 那么单位时间内单位体积发射的能量总量为^[35]:

$$q = \left(\frac{2\pi k_B T}{3m_e} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{32\pi e^6}{3hm_e c^3} n_e \sum_i n_i, \quad (5)$$

式中 k_B 是玻尔兹曼常数。

上述守恒方程还需要与理想气体的局部压力和内能密度的表达式^[36]相结合:

$$p = \sum_i \frac{\rho_i}{M_i} RT, \quad (6)$$

$$\rho e = \frac{3}{2} \sum_i \frac{\rho_i}{M_i} RT + \sum_j n_j P_j, \quad (7)$$

式中: M 为元素的摩尔质量, R 为理想气体常数, P_i 为电离势。

考虑到 Knudsen 层的边界条件^[36]和样品表面的平衡条件, 这里将流体动力学模型与导热模型进行耦合。这种耦合能够确定样品表面的温度、蒸发速率以及初始等离子体参数, 包括总密度、速度和等离子体温度。同时, 结合萨哈方程和电荷守恒方程, 就能计算出每类原子和离子的数密度。

根据流体动力学方程得到的等离子体参数, 得到局部热平衡条件下等离子体中物质的发射强度为:

$$I = \frac{NAhc}{\lambda} = \frac{Ng \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) hc}{\lambda}. \quad (8)$$

在靶面所生成的等离子体会吸收激光束的部分能量, 即所谓的等离子体屏蔽效应^[37]。该吸收包括逆韧致辐射 α_{IB} 和光致电离 α_{PI} 两部分, 前者又包括电子-中性吸收 α_{en} 和电子-离子吸收 α_{ei} :

$$\alpha_{en} = \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right) \right] Q n_e n_0, \quad (9)$$

$$\alpha_{ei} = \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right) \right] \frac{4e^6 n_e}{3hm_e c v^3} \left(\frac{2\pi}{3m_e k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_j z_j n_j, \quad (10)$$

$$\alpha_{PI} = \sigma_{PI} n_v \exp\left(\frac{-\epsilon}{k_B T}\right), \quad (11)$$

式中: n_e 为电子密度, n_0 为原子数密度, n_i 为离子数密度, n_v 为蒸汽数密度, Q 为电子吸收光的截面 (10^{-36} cm^2)^[38], z_j 为电荷数, ϵ 为光电离的最低激发能, ν 为激光频率, c 为光速, k_B 为玻尔兹曼常数, h 为普朗克常数; $\sigma_{PI} = 7.9 \times 10^{-18} (E_I/h\nu)^3 (I_H/E_I)^{1/2}$ 为截面面积^[39]; E_I 是激发态的电离势, 与激光的光子能量相等; I_H 是氢的电离势。

设原始激光辐照度为 I_0 , 考虑等离子体的屏蔽效应, 则 z 处的激光辐照度可表示为:

$$I_i(z) = I_0 \exp\left(-\int_z^\infty (\alpha_{IB} + \alpha_{PI}) dz\right). \quad (12)$$

使用图 1 所示的共轴 DP-LIBS 对氩气中的铝镁合金诱导等离子体进行数值模拟。这里建立了一个综合的仿真模型, 包括激光与固体的相互作用、蒸汽柱的膨胀、等离子体的形成以及激光与等离子体的相互作用。

参数及边界设定条件如下: 激光是高斯型脉冲激光, 脉宽为 31 ns, 脉冲间隔分别为 50, 100,

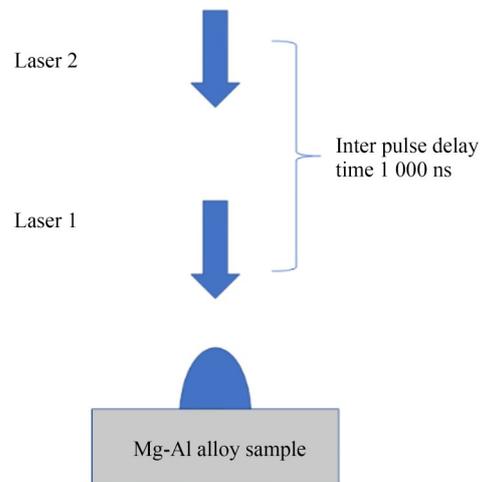


图 1 一维共轴 DP-LIBS 示意图

Fig. 1 Schematic diagram of 1D co-axial DP-LIBS

200, 500, 1 000, 1 500 ns; 靶材表面作用区域的激光功率密度为 $5 \times 10^9 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $1 \times 10^{10} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ (双倍能量密度); 初始温度为 300 K, 氩气的初始压强为 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$; 时间步长为 1 ns, 横轴网格步长为 0.1 mm, 纵轴网格步长为 0.05 mm。表 1 中列出了铝镁合金靶材的相关参数。

表 1 铝镁合金靶材的参数

Tab. 1 Parameters of aluminium-magnesium alloy targets

Parameter	Value
Specific heat, $c_p / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	0.90
Mass density, $\rho_t / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	2.70
Thermal conductivity, $\lambda_t / (\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	2.37
Reflectivity, R	0.90
Absorption coefficient, α / cm^{-1}	1.5×10^6
Melting point, T_m / K	921 (Mg), 934 (Al)
Boiling point, T_b / K	1 363 (Mg), 2 792 (Al)
Heat of fusion, $H_f / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	9.04×10^3 (Mg), 1.04×10^4 (Al)
Heat of vaporization, $H_v / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	1.16×10^5 (Mg), 2.55×10^5 (Al)
First ionization potential, PI / eV	7.65 (Mg), 5.99 (Al)

3 结果与讨论

3.1 发射谱线强度

这里对比了 LIBS ($t=0 \text{ ns}$) 和共轴 DP-LIBS 在 Al I 308.2 nm 线强度与脉冲间隔的关系, 结果如图 2 所示。

由图可知, 两种条件下谱线强度的变化趋势相似, 即激光脉冲作用后, 谱线强度迅速增大至最大值, 然后缓慢减小。共轴 DP-LIBS 相较于 LIBS 表现出更高的谱线强度增强倍率, 达到了 1.25~2.25 倍, 并且曲线呈现两个峰值。此外, 双倍能量密度的 LIBS 谱线强度仍然低于短脉冲间隔下的 DP-LIBS 谱线强度。在谱线强度达到最大值后, 共轴 DP-LIBS 信号的衰减速率较 LIBS 更为缓慢。由此可见, 共轴 DP-LIBS 能够产生更强且持久的谱线, 有助于降低元素的 LOD 并提高探测灵敏度。对于共轴 DP-LIBS, 第二束脉冲激光对谱线的增强机制主要归因于

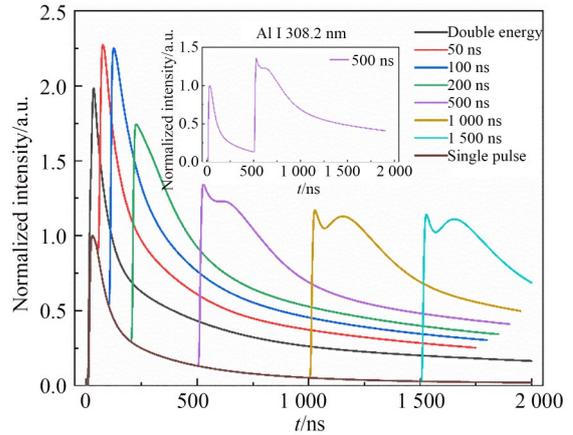


图 2 共轴 DP-LIBS 中不同脉冲间隔下 Al I 308.2 nm 谱线强度的时间演化

Fig. 2 Time evolution of intensity of Al I 308.2 nm line at different pulse intervals in co-axial DP-LIBS

等离子体的屏蔽效应。这种效应使得等离子体吸收激光能量, 提高等离子体的温度, 并且剩余的激光能量再次烧蚀靶材, 从而增强等离子体的辐射强度。

图 3 展示了不同脉冲间隔对双脉冲诱导蒸汽等离子体中 Al I, Al II, Mg I, Mg II 四类粒子的发射谱线强度的增强效果。这些元素的光谱参数来自于 NIST 数据库, 如表 2 所示。仿真发现, 与单脉冲结果相比, DP-LIBS 谱线信号得到了增强, 并且所有谱线与脉冲间延迟时间之间呈现出相似的趋势。

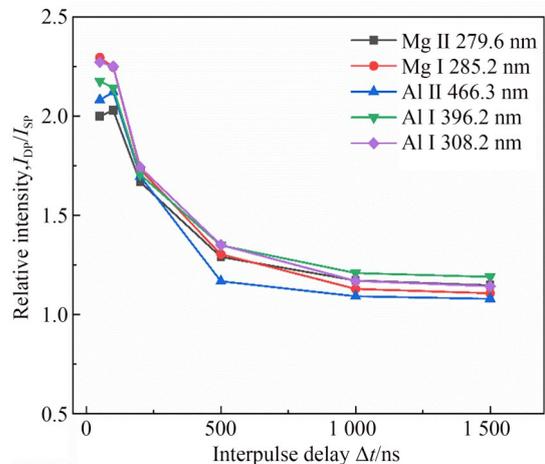


图 3 激光脉冲间隔对多条谱线强度的影响

Fig. 3 Effect of laser inter-pulse interval on intensity of multiple spectral lines

通过检验几条谱线的信号增强相对于脉冲间隔的变化,发现两种主要状态:相对较强($\Delta t < 1\ 000\ \text{ns}$)和相对较弱($\Delta t > 1\ 000\ \text{ns}$)。图 3 显示,在较短的脉冲间隔($\Delta t \approx 100\ \text{ns}$)下,信号增益最大,增强倍率为 2.25;而在较长的脉冲间隔下,第二束激光脉冲对等离子体发射强度的增强效果不明显,仅增加了 1.14 倍。这一仿真结果与文献[40]的结果相近,即在 DP-LIBS 实验中,部分元素在约 200 ns 的脉冲间延迟附近存在最大信号增益。

表 2 合金组成元素的光谱参数

Tab. 2 Spectral parameters of alloy constituent elements

Species	E/eV	g	$A/(10^7\ \text{s}^{-1})$
Al I 308.2 nm	4.021	4	5.87
Al I 396.2 nm	3.143	2	9.85
Al II 466.3 nm	13.256	3	5.81
Mg I 285.2 nm	4.346	3	49.10
Mg II 279.6 nm	4.434	4	28.00

3.2 等离子体屏蔽效应下的激光辐照度

由于等离子体的屏蔽效应,第二束激光到达靶材表面的辐照度会因第一束激光诱导产生的等离子体而降低。图 4 比较了第二束激光的初始辐照度和经过等离子体屏蔽效应后的理论计算

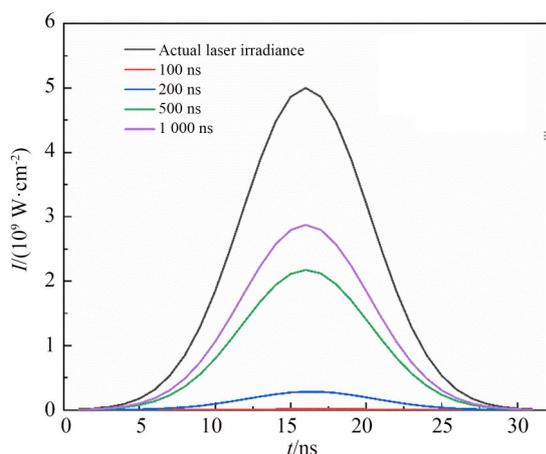


图 4 共轴 DP-LIBS 中不同脉冲间隔下第二束激光原本的辐照度与被等离子体屏蔽后辐照度的对比

Fig. 4 Comparison of original irradiance of second laser beam in co-axial DP-LIBS with different pulse intervals and irradiance after being shielded by plasma

辐照度。结果显示,第一束激光烧蚀等离子体导致第二束激光的辐照度始终低于初始辐照度。当脉冲间隔为 100 ns 时,等离子体的屏蔽效应非常显著,穿过等离子体后的剩余激光能量非常弱,无法再次烧蚀靶材而产生等离子体。在这种情况下,主要是通过等离子体直接吸收激光能量提高其温度从而增强谱线强度。当脉冲间隔为 200 ns 时,等离子体的屏蔽效应仍然显著,穿过等离子体后剩余的激光能量较低,只能产生较低温度的等离子体。在这种情况下,还是通过直接吸收激光能量提高温度来增强谱线强度。然而,当脉冲间隔延长至 500 ns 时,激光能量有相当一部分穿过等离子体,经过等离子体屏蔽后的激光再次烧蚀靶材表面产生等离子体。在这种情况下,谱线强度增强是等离子体直接吸收激光能量和激光再次烧蚀靶材共同作用的结果。因此,这里重点讨论脉冲间隔为 500 ns 时,激光到达靶材表面的辐照度、等离子体温度和粒子数密度之间的关系。

图 5 呈现了脉冲间隔为 500 ns 时第二束激光辐照度的时间演化情况。初始时刻,实际到达靶面的激光辐照度与初始等离子体屏蔽后的辐照度相等。随着时间的推移,实际激光辐照度迅速下降,表明第二束激光穿过初始等离子体后,其剩余能量再次烧蚀靶材,产生大量粒子进入等离子体羽流中。这导致等离子体中铝、镁元素的原子、离子和电子的密度迅速增加,使得大部分激光吸收发生在靠近靶材表面的等离子体羽流层,

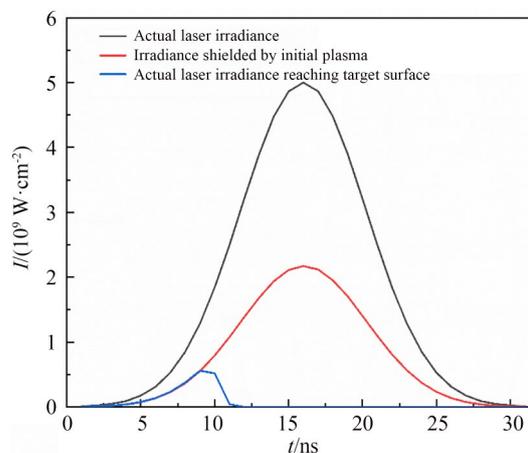


图 5 脉冲间隔为 500 ns 时实际到达靶面的激光辐照度
Fig. 5 Actual laser irradiance reaching target surface at a pulse interval of 500 ns

进一步加强了吸收效应。此外,Bogaerts等^[35]的研究也比较了不同激光辐照度下脉冲激光通过等离子体前后的时间分布,发现在初始阶段单束激光未受等离子体屏蔽,且在相同辐照度条件下,等离子体的吸收趋势与本文结果基本一致。

3.3 等离子体温度

等离子体温度会直接影响其辐射特性和能量分布。为了直观对比LIBS和DP-LIBS中等离子体温度的空间分布,图6展示了等离子体温度的等值线。其中,图6(a)显示了500 ns时刻LIBS诱导等离子体的温度空间分布;图6(b)显

示了第二束激光脉冲作用后500 ns(即1 000 ns时刻)DP-LIBS诱导等离子体的温度空间分布。

由图6可知,在单脉冲模式下,等离子体的温度分布呈对称的拱形,高温区域集中在等离子体的中央部分;在双脉冲模式下,温度分布呈现对称的羽翼状。这是因为第二束激光脉冲对已形成等离子体进行再加热,并在穿过等离子体后再次烧蚀靶材表面,因此,高温区域集中在等离子体的顶部。此外,LIBS诱导等离子体的最高谱线强度为3.10 eV,而DP-LIBS诱导的则达到了8.08 eV,明显升高。

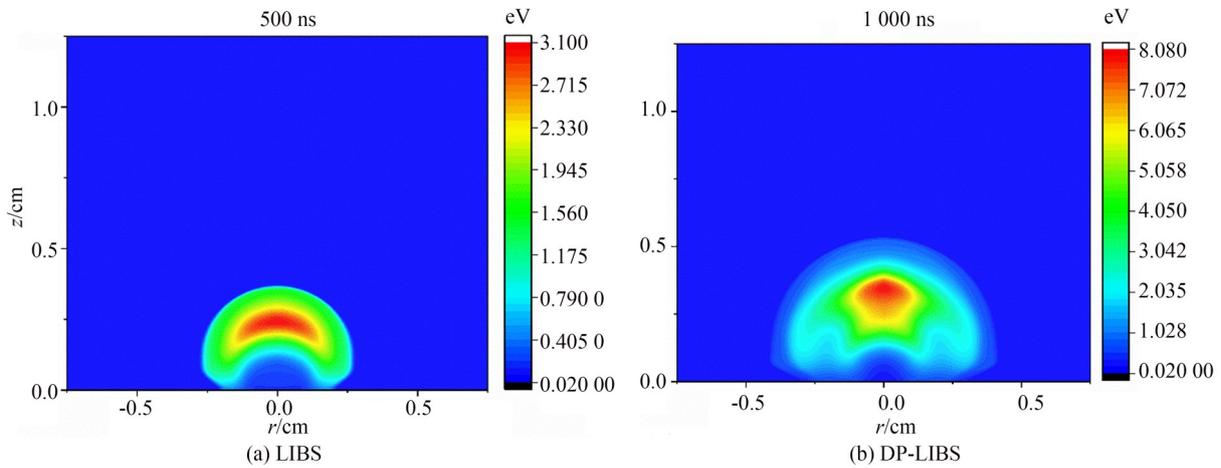


图6 不同激发条件下等离子体温度的空间分布

Fig. 6 Spatial distribution of plasma temperature under different excitation conditions

图7给出了DP-LIBS诱导等离子体的平均温度时间演化曲线。可以看出,第一束激光诱导

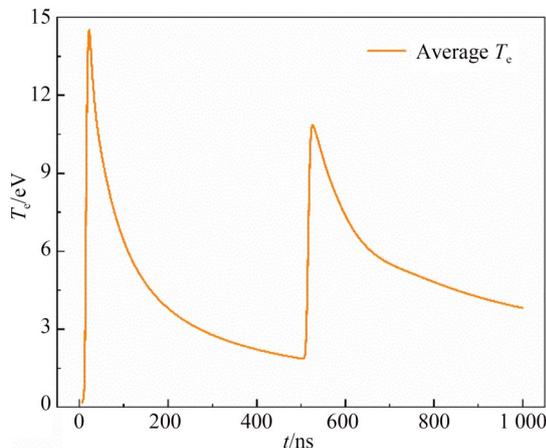


图7 DP-LIBS等离子体的平均温度

Fig. 7 Average temperature of DP-LIBS plasma

产生等离子体后,其平均温度快速下降,而随着第二束激光的继续作用,平均温度显著增加。这是由于第二束激光的部分能量被等离子体吸收,并再次烧蚀靶材,从而提高了等离子体的温度。这一过程大大增强了等离子体的辐射信号,新增的热能迅速转化为粒子的动能,等离子体膨胀,扩散速度显著增加。

3.4 粒子数密度

图8和图9分别展示了LIBS和DP-LIBS在500 ns和1000 ns时刻的等离子体中Mg和Al粒子的空间分布。结果显示,Mg和Al粒子的数密度分布相似且对称,离子的数密度远小于相应的原子数密度(低2~3个数量级)。这是因为原子的电离需要较高的能量。Al原子的数密度低于Mg原子的数密度,这是因为Al的沸点高于Mg,因此需要更高的靶面温度才能形成Al原子。然

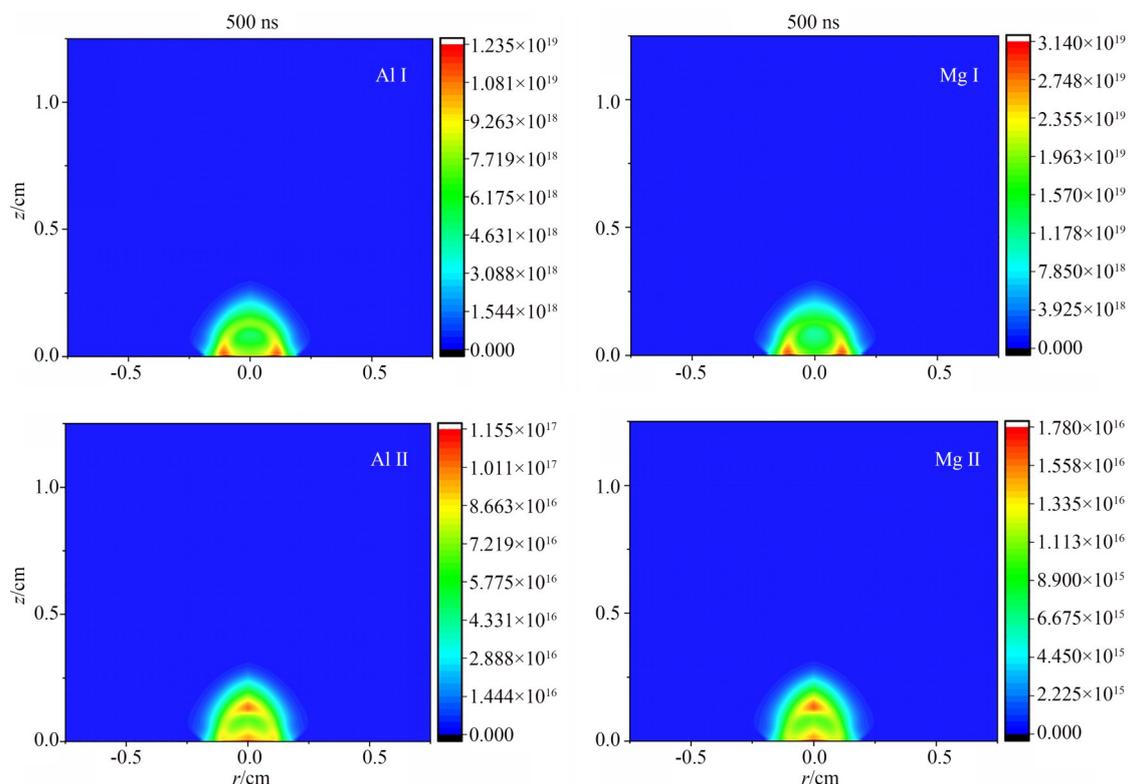


图 8 500 ns 时刻 LIBS 等离子体中 Mg, Al 粒子的数密度空间分布

Fig. 8 Spatial distribution of number density of Mg and Al particles in LIBS plasma at 500 ns

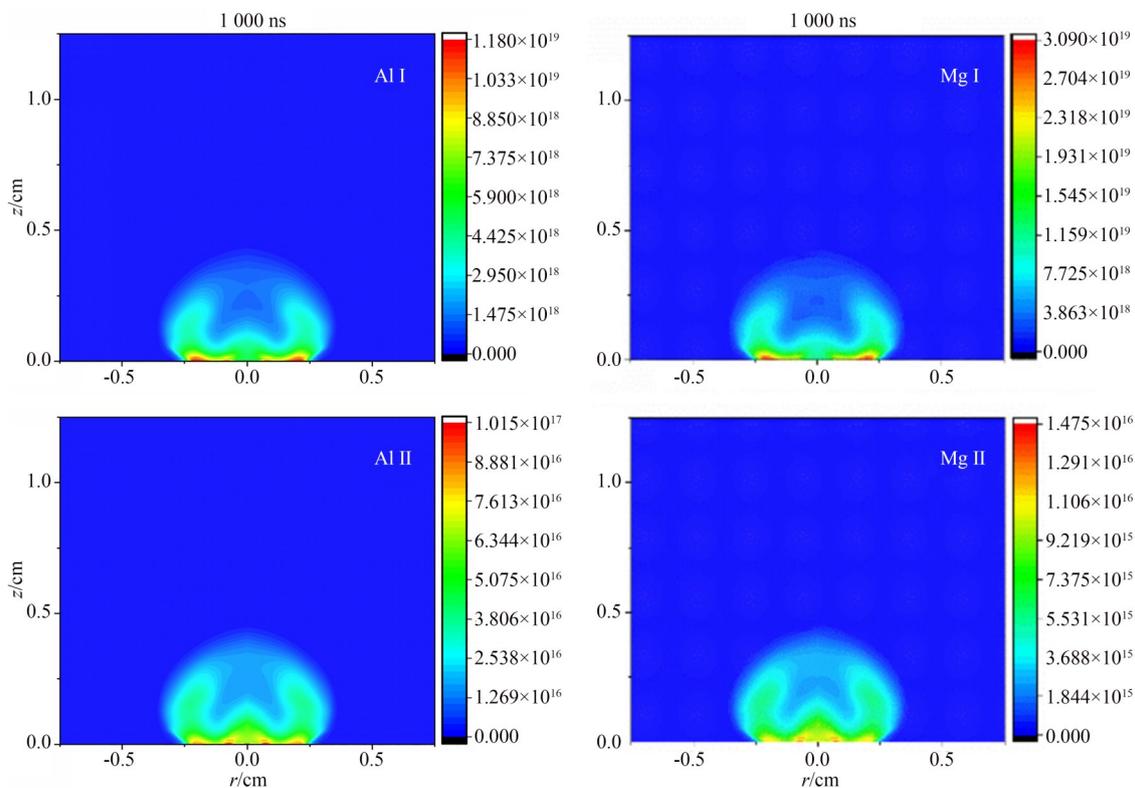


图 9 共轴 DP-LIBS 中第二束激光作用后 500 ns 时刻等离子体中 Mg, Al 粒子的数密度空间分布

Fig. 9 Spatial distribution of number densities of Mg and Al particles in plasma at 500 ns after second laser beam in co-axial DP-LIBS

而在离子方面,Al离子的数密度高于Mg离子的数密度,这是由于Al的电离能较低。在1 000 ns时刻,各种粒子的羽流几乎是500 ns时的两倍。这与等离子体的温度有关,第二束脉冲激光导致等离子体的温度升高,粒子具有更大的动能,因此羽流尺寸有所增加。

第二束脉冲激光通过等离子体屏蔽后再次烧蚀样品表面,产生新的粒子,同时粒子的羽流扩散,进一步增强了等离子体的辐射信号。

4 结 论

本文利用流体力学模型理论对共轴DP-LIBS和LIBS诱导等离子体的时空演化进行了研究,分析了谱线强度、激光辐照度的时间演化以及等离子体温度和粒子数密度的空间分布。通过对比,探讨了共轴DP-LIBS的信号增强机制。模拟结果显示,在脉冲间延时为50~1 500 ns时,共轴DP-LIBS的谱线强度可以增强1.25~2.25倍。不同元素的谱线强度随脉冲延迟时间的变化呈现类似的趋势,但最佳延迟时间有所不同。研究还发现,第二束激光穿过等离子体到达靶材表面时的辐照度始终低于初始辐照

度,这是由于等离子体屏蔽效应的存在,推断这种屏蔽效应主要出现在靶材表面的羽流层。在10 ns时,第二束激光的辐照度急剧下降,表明它穿过等离子体后再次烧蚀靶材时,会烧蚀出大量粒子进入羽流中。相较于LIBS,共轴DP-LIBS等离子体的最高温度高出1.6倍,平均温度在第二束激光的作用下得到提高。这是因为等离子体直接吸收第二束激光的能量,并通过再次烧蚀靶材来增加等离子体温度。这种新增的热能迅速转化为粒子的动能,导致等离子体的膨胀速度和扩散速度极高,进而产生体积可观的羽流。观察到DP-LIBS作用500 ns后,各类粒子的羽流几乎是LIBS作用500 ns后的两倍。因此,共轴DP-LIBS的信号增强机制可以归结为等离子体对第二束激光能量的再次吸收,等离子体的温度提高,同时通过再烧蚀产生新的等离子体,增大了等离子体羽流的体积。

本文的理论模拟解释了不同延迟时间下DP-LIBS谱线强度的增强、谱线强度衰减速率的减慢、等离子体温度的升高、样品烧蚀速率的增加、羽流体积的增大等现象,为深入开展DP-LIBS的实验研究及参数优化提供了理论支持。

参考文献:

- [1] TIAN Z H, LI X L, WANG G, *et al.* Elemental and proximate analysis of coal by X-ray fluorescence assisted laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Plasma Science and Technology*, 2022, 24 (8): 084007.
- [2] HE Y, ZHU J J, LI B, *et al.* In-situ Measurement of Sodium and Potassium Release during Oxy-Fuel Combustion of Lignite using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: effects of O₂ and CO₂ Concentration [J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27 (2): 1123-1130.
- [3] WAN X. Design, function, and implementation of China's first LIBS instrument (MarSCoDe) on the Zhurong Mars rover [J]. *Atomic Spectroscopy*, 2021, 42(5): 42.
- [4] HE H Y, GAO Z X, HE Y, *et al.* Direct monitoring of strontium in aerosols by laser-induced plasma spectroscopy [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2023, 31(19): 2827-2835.
- [5] LIANG J H, WANG S Q, LUO X B, *et al.* Non-contact bacterial identification and decontamination based on laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology B, Biology*, 2023, 244: 112719.
- [6] TIAN Y F, CAI Z, SUN M B, *et al.* Ignition characteristics of scramjet combustor with laser ablation and laser-induced breakdown [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2022, 38(5): 799-808.
- [7] LI X P, LIU W D, PAN Y, *et al.* Characterization of ignition transient processes in kerosene-fueled model scramjet engine by dual-pulse laser-induced plasma [J]. *Acta Astronautica*, 2018, 144: 23-29.
- [8] WANG X G, WEN Q L, CHEN J H, *et al.* Laser-induced plasma-assisted ablation of sapphire microstructures and their wettability [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2024, 32(3): 366-380.
- [9] SANGINÉS R, CONTRERAS V, SOBRAL H, *et al.* Optimal emission enhancement in orthogonal

- double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2015, 110: 139-145.
- [10] PÉREZ-RODRÍGUEZ M, DIRCHWOLF P M, SILVA T V, *et al.* Fast spark discharge-laser-induced breakdown spectroscopy method for rice botanical origin determination [J]. *Food Chemistry*, 2020, 331: 127051.
- [11] PALYA A, RANJBAR O A, LIN Z B, *et al.* Kinetic simulations of laser-induced plume expansion into a background gas under conditions of spatial confinement[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2019, 132: 1029-1052.
- [12] YU B, ZHANG L, HOU J J, *et al.* Concentric multipass cell enhanced double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy for sensitive elemental analysis[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 168.
- [13] PIEPMEIER E H, MALMSTADT H V. Q-Switched laser energy absorption in the plume of an aluminum alloy [J]. *Analytical Chemistry*, 1969, 41(6): 700-707.
- [14] HAI R, LIU P, WU D, *et al.* Collinear double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy as an *in situ* diagnostic tool for wall composition in fusion devices [J]. *Fusion Engineering and Design*, 2014, 89(9/10): 2435-2439.
- [15] STRATIS D N, ELAND K L, ANGEL S M. Dual-pulse LIBS using a pre-ablation spark for enhanced ablation and emission[J]. *Applied Spectroscopy*, 2000, 54(9): 1270-1274.
- [16] ST-ONGE L, DETALLE V, SABSABI M. Enhanced laser-induced breakdown spectroscopy using the combination of fourth-harmonic and fundamental Nd: YAG laser pulses[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2002, 57(1): 121-135.
- [17] SCAFFIDI J, PENDER J, PEARMAN W, *et al.* Dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy with combinations of femtosecond and nanosecond laser pulses [J]. *Applied Optics*, 2003, 42(30): 6099-6106.
- [18] SATTMANN R, STURM V, NOLL R. Laser-induced breakdown spectroscopy of steel samples using multiple Q-switch Nd: YAG laser pulses [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1995, 28(10): 2181-2187.
- [19] WANG Y, CHEN A M, LI S Y, *et al.* Re-heating effect on the enhancement of plasma emission generated from Fe under femtosecond double-pulse laser irradiation[J]. *Plasma Science and Technology*, 2016, 18(12): 1192-1197.
- [20] WANG J G, LI X Z, LI H H, *et al.* Analysis of the trace elements in micro-alloy steel by reheating double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Applied Physics B*, 2017, 123(4): 131.
- [21] JIA R, XUN G. Detection of heavy metal Pb in soil by filament-nanosecond laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Optics and Precision Engineering*, 2019, 27(5): 1069-1074.
- [22] ZHANG D H, YUAN X X, SU M G, *et al.* Shielding and diagnostics of laser-induced air plasmas generated in collinear double pulse configuration [J]. *Physics of Plasmas*, 2018, 25(6): 063112.
- [23] FORSMAN A C, BANKS P S, PERRY M D, *et al.* Double-pulse machining as a technique for the enhancement of material removal rates in laser machining of metals[J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 98(3): 033302.
- [24] MUKHERJEE P, CHEN S D, WITANACHCHI S. Effect of initial plasma geometry and temperature on dynamic plume expansion in dual-laser ablation [J]. *Applied Physics Letters*, 1999, 74(11): 1546-1548.
- [25] MAO X L, ZENG X Z, WEN S B, *et al.* Time-resolved plasma properties for double pulsed laser-induced breakdown spectroscopy of silicon [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2005, 60(7/8): 960-967.
- [26] BABUSHOK V I, DELUCIA F C, GOTTFRIED J L, *et al.* Double pulse laser ablation and plasma: laser induced breakdown spectroscopy signal enhancement[J]. *Spectrochimica Acta-Part B: Atomic Spectroscopy*, 2006, 61(9): 999-1014.
- [27] SCAFFIDI J, ANGEL S M, CREMERS D A. Emission enhancement mechanisms in dual-pulse LIBS [J]. *Analytical Chemistry*, 2006, 78(1): 24-32.
- [28] DE GIACOMO A, DELL'AGLIO M, DE PASCALE O, *et al.* From single pulse to double pulse ns-Laser Induced Breakdown Spectroscopy under water: elemental analysis of aqueous solutions and submerged solid samples[J]. *Spectrochimica Acta*

- Part B: Atomic Spectroscopy*, 2007, 62(8): 721-738.
- [29] WANG J X, ZHAO Y, WANG G, *et al.* Theoretical study on signal enhancement of orthogonal double pulse induced plasma[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2022, 37(8): 1722-1729.
- [30] RANJBAR O A, LIN Z B, VOLKOV A N. Effect of the spot size on ionization and degree of plasma shielding in plumes induced by irradiation of a copper target by multiple short laser pulses[J]. *Applied Physics A*, 2020, 126(5): 355.
- [31] POVARNITSYN M E, LEVASHOV P R. Simulation of multi-pulse laser ablation for laser-induced breakdown spectroscopy applications [J]. *Applied Physics A*, 2019, 125(10): 688.
- [32] NOSRATI Y, TAVASSOLI S H, HASSANIMATIN M M, *et al.* Study of material ablation and plasma radiation in double-pulse laser induced breakdown spectroscopy at different delay times: modeling and numerical simulation[J]. *Physics of Plasmas*, 2020, 27(2): 023301.
- [33] BULGAKOVA N M, BULGAKOV A V. Pulsed laser ablation of solids: transition from normal vaporization to phase explosion[J]. *Applied Physics A*, 2001, 73(2): 199-208.
- [34] CHEN Z Y, BOGAERTS A. Laser ablation of Cu and plume expansion into 1atm ambient gas[J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 97(6): 2162.
- [35] WANG J X, WANG S Q, ZHANG L, *et al.* Measurement and analysis of species distribution in laser-induced ablation plasma of an aluminum-magnesium alloy[J]. *Plasma Science and Technology*, 2022, 24(3): 035005.
- [36] GUSAROV A V, GNEDOVETS A G, SMUROV I. Gas dynamics of laser ablation: influence of ambient atmosphere[J]. *Journal of Applied Physics*, 2000, 88(7): 4352-4364.
- [37] MAO X L, RUSSO R E. Invited paper Observation of plasma shielding by measuring transmitted and reflected laser pulse temporal profiles[J]. *Applied Physics A*, 1996, 64(1): 1-6.
- [38] BOGAERTS A, CHEN Z Y, GIJBELS R, *et al.* Laser ablation for analytical sampling: what can we learn from modeling? [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2003, 58(11): 1867-1893.
- [39] OUMEZIANE A A, LIANI B, PARISSÉ J D. Laser induced plasma on copper target, a non-equilibrium model [J]. *Physics of Plasmas*, 2014, 21(2): 023507.
- [40] GAUTIER C, FICHET P, MENUT D, *et al.* Main parameters influencing the double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy in the collinear beam geometry [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2005, 60(6): 792-804.

作者简介:



赵芸怡(2003—),女,山西运城人,主要从事激光光谱技术的研究。E-Mail:zyunyi2021@163.com

通讯作者:



张雷(1981—),男,山西运城人,教授,博士生导师,2003年于沈阳航空航天大学获得学士学位,2008年于山西大学获得博士学位,主要从事激光诱导击穿多光谱融合检测、激光复合光谱立体侦察、机器视觉光学图像等技术的研究。E-mail: k1226@sxu.edu. Cn