

## Спектрально-временные характеристики плазмы, генерируемой на поверхности морской воды наносекундным лазерным импульсом

А.А. Ильин<sup>1</sup>, О.А. Букин<sup>2</sup>, А.В. Буланов<sup>1</sup>,  
И.Г. Нагорный<sup>2</sup>, С.С. Голик<sup>2</sup>, Е.Н. Бауло<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН  
690041, г. Владивосток, ул. Балтийская, 43а

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

<sup>3</sup>Дальневосточный государственный рыбохозяйственный технический университет  
6900950, г. Владивосток, ГСП, ул. Луговая, 52б

Поступила в редакцию 24.12.2008 г.

Представлены результаты исследований динамики спектров при лазерном пробое на поверхности морской воды на временном интервале от 0 до 30 мкс. Зарегистрированы линии поглощения атомарного водорода в области 375–390 нм. Для исследования временной динамики интенсивности были взяты молекулярные полосы CN и OH и резонансные дублеты Na, Ca и Mg, для последних исследовалась временная динамика отношения интенсивности линий к фону. Показано, что временная зависимость отношения интенсивности линий (Na, Ca, Mg) к фону, интенсивности сплошного спектра и линий Na, Ca и молекулярных полос аппроксимируется экспоненциальной зависимостью с двумя характерными временами, временная зависимость интенсивности линии Ca — с одним характерным временем.

*Ключевые слова:* лазерная искровая спектроскопия, эмиссионный спектр, морская вода.

### Введение

Лазерная искровая спектроскопия (ЛИС) является удобным и оперативным методом спектрального анализа и активно используется при исследовании элементного состава жидкостей [1–7]. Важным фактором, определяющим чувствительность ЛИС, является отношение интенсивности линии к фону (*peak-to background ratio, signal-to-background ratio* — *SBR*), которое существенно зависит от таких параметров регистрирующей аппаратуры, как время задержки  $t_d$  регистрации спектра относительно лазерного импульса и время регистрации спектра  $t_g$ . Известно, что в течение первых сотен наносекунд в спектре плазмы регистрируется интенсивное излучение сплошного фона и мультиплетов азота и кислорода, затем в течение нескольких сот наносекунд сплошной фон быстро спадает, исчезает большая часть мультиплетов и появляются эмиссионные линии элементов. Задержка регистрации спектра относительно лазерного импульса позволяет избежать

наложения мультиплетов на линии элементов и значительно повысить *SBR*. Значения  $t_d$  и  $t_g$  имеют существенный разброс и зависят от исследуемого элемента, длины волны лазерного излучения, энергии излучения и других экспериментальных параметров [2].

Как правило, значения  $t_d$  и  $t_g$  находятся в пределах нескольких микросекунд, при этом основной вклад в излучение плазмы вносят сплошной спектр, излучение ионов и атомов. Однако на временном интервале примерно 10 мкс регистрируется излучение молекулярных полос [2, 3]. Обычно исследование влияния сплошного спектра на *SBR*,  $t_d$  и  $t_g$  ограничивается временным интервалом в несколько микросекунд. В настоящей статье приведены результаты исследования динамики сплошного спектра, эмиссионных линий Na, Mg, Ca и молекул OH, CN на временном интервале  $0 \leq t_d \leq 30$  мкс, проведено сравнение с ранее полученными результатами. Линии и молекулярные полосы описаны в табл. 1 и 2, для молекулярных полос указаны энергии и длины волн электронного перехода в отсутствие колебаний и вращений;  $f$  — сила осциллятора;  $\tau_{\text{рад}}$  — радиационное время жизни возбужденного уровня.

Данные для линий взяты из Atomic Spectra Database (<http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/index.html>), для молекулярных полос — из [8].

\* Алексей Анатольевич Ильин (kunashir@gmail.com); Олег Алексеевич Букин (o\_bukin@mail.ru); Алексей Владимирович Буланов (lotar85@mail.ru); Иван Григорьевич Нагорный (ngrn@mail.ru); Сергей Сергеевич Голик (golik\_s@mail.ru); Елена Николаевна Бауло (bauloelena@mail.ru).

Таблица 1

Элемент	$\lambda$ , нм	Переход, эВ	$f$
MgII	279,6	0–4,43	0,6
MgII	280,3	0–4,42	0,3
CaII	393,4	0–3,15	0,68
NaI	589,0	0–2,104	0,64
NaI	589,6	0–2,102	0,32

Таблица 2

Молекула	$\lambda_{00}$ , нм	Переход, эВ	$f$	$\tau$ рад, нс
CN	388,3	0–3,19 $X^2\Sigma^+ \leftarrow B^2\Sigma^+$	$3,6 \cdot 10^{-2}$	66
OH	306,2	0–4,05 $X^2\Pi \leftarrow A^2\Sigma^+$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	800

Выбор Na, Mg, Ca обусловлен тем, что эти элементы входят в макросостав морской воды, средняя концентрация  $[Na] = 10,7$ ,  $[Mg] = 1,3$ ,  $[Ca] = 0,4$  г/кг [9].

Для исследований использовалась экспериментальная установка, описанная в работе [10]. Излучение Nd:YAG-лазера ( $\lambda = 1064$  нм, энергия в импульсе 0,3 Дж) фокусировалось линзой с фокусным расстоянием 15 см в кювету объемом 200 мл, плотность мощности лазерного излучения на поверхности воды составляла  $\sim 5 \cdot 10^{10}$  Вт/см<sup>2</sup>. Использовались следующие параметры оптического многоканального анализатора: время регистрации –  $t_g = 0,5$  мкс, полуширина аппаратной функции – 0,5 нм. Исследования проводились в спектральных диапазонах, в которых наблюдаются наиболее интенсивные линии MgII – 279,6, CaII – 393,4 и NaI – 589,0 нм.

## Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены мгновенные спектры пробы на поверхности морской воды с различными задержками  $t_d$  относительно лазерного импульса.

Значение спектрального разрешения в наших экспериментах не позволяло разрешить дублеты Mg

и Na, они представлены на графиках единичными спектральными линиями. С увеличением  $t_d$  сплошной спектр быстро падает и возрастает контраст линейчатого спектра, появляются молекулярные линии. При  $t_d = 0$  мкс излучение плазмы в основном представлено сплошным спектром. На его фоне выделяются мультиплеты кислорода и азота (на рис. 1 показаны только интенсивные мультиплеты азота), слабые линии неразрешимого дублета MgII – 279,6 и 280,3 нм, очень слабый дублет Na на левом крыле мультиплета NII – 594 нм и линии поглощения на переходах бальмеровской серии водорода 377 и 380 нм.

Большая часть мультиплетов азота и кислорода и линии поглощения водорода полностью исчезают через 1 мкс. При  $t_d = 0,5$  мкс появляются линии CN (колебательная структура перехода не разрешается), дублеты CaII 393,4 и 396,8, NaI 589,0 и 589,6 нм. При  $t_d = 6$  мкс появляется очень слабая полоса OH (рис. 1, z), интенсивность полосы CN значительно уменьшается, линии Mg, Ca и Na остаются достаточно интенсивными.

На рис. 2 представлена временная зависимость интенсивности сплошного спектра для  $\lambda = 279,6$ , 393,4 и 589 нм.

Интенсивность сплошного спектра на этих длинах волн – результат интерполяции с использованием значений спектральных интенсивностей за пределами крыльев линий Mg, Ca и Na соответственно. Как правило, на временном интервале в несколько микросекунд спад интенсивности сплошного спектра аппроксимируется зависимостью

$$a \exp(-t_d / \tau), \quad (1)$$

где  $\tau$  – характерное время спада интенсивности, мкс. В нашем случае при  $0 \leq t_d \leq 30$  мкс зависимость имеет вид

$$a_1 \exp(-t_d / \tau_1) + a_2 \exp(-t_d / \tau_2) + b, \quad (2)$$

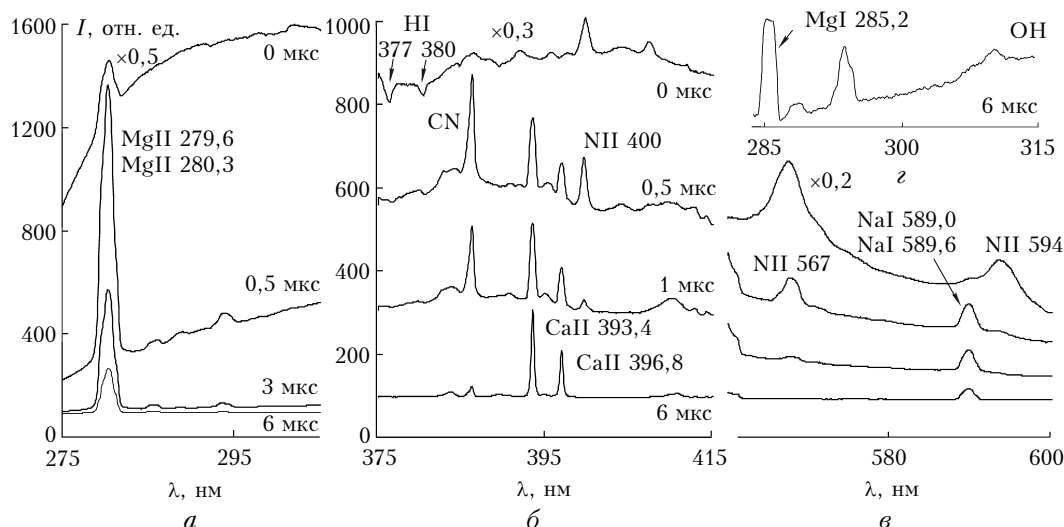


Рис. 1. Мгновенные спектры излучения лазерной плазмы. Для  $t_d = 0$  нс интенсивность излучения получена умножением на соответствующий коэффициент. Величины задержек и интенсивностей одинаковы для б и в; z – регистрация OH при  $t_d = 6$  мкс

т.е. затухание сплошного спектра описывается двумя характерными временами  $\tau_1$  и  $\tau_2$ , величины которых указаны на рис. 2 ( $\tau_1$  и  $\tau_2$  в мкс).

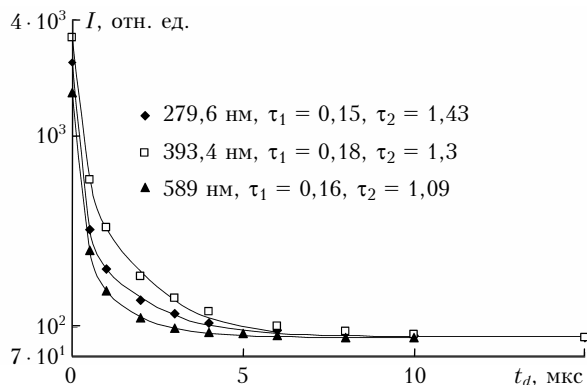


Рис. 2. Временная зависимость интенсивности сплошного спектра. Интенсивность представлена в логарифмическом масштабе

Для трех длин волн при  $t_d \geq 15$  мкс интенсивность сплошного спектра имеет практически одинаковое значение, определяемое свободным членом  $b$ , равным фону ПЗС-камеры, по этой причине график на рис. 2 ограничен этим временем. Как видно, при  $t_d = 0,5$  мкс интенсивность сплошного спектра для трех длин волн уменьшается почти на порядок. Для  $\lambda = 279,6$  нм значение  $I(t_d = 0)/e$  достигается через 0,19 мкс, для  $\lambda = 393,4$  нм — через 0,24 мкс, для  $\lambda = 589$  нм — через 0,21 и 0,56 мкс. Хотя характерные времена имеют близкие значения (см. рис. 2), наиболее быстро сплошной фон спадает в УФ-области для  $\lambda = 279,6$  нм, наиболее медленно для  $\lambda = 393,4$  нм. Таким образом, при  $t_d = 0$ ,  $t_g = 1000$  мкс (интегральный по времени спектр) максимум сплошного спектра будет в области 400 нм, что практически совпадает с результатом работы [11], в которой максимум интенсивности сплошного фона зарегистрирован в области 450 нм.

Для данных экспериментальных условий сплошной спектр определяется тормозным излучением и рекомбинацией электронов с ионами и зависит от электронной плотности и температуры. При пробое мощным лазерным импульсом плотность электронов на фронте волны ионизации может достигать критических значений [12] ( $\sim 10^{21}$  см $^{-3}$  для  $\lambda = 1064$  нм). При  $t_d = 0,5$  мкс преобладают процессы рекомбинации, электронная плотность снижается до  $\sim 10^{18}$  см $^{-3}$ , а при  $t_d = 10$  мкс — до  $\sim 10^{16}$  см $^{-3}$  [3–6]. Существенное влияние на электронную плотность и температуру плазмы при  $0 \leq t_d \leq 30$  мкс оказывает распространение области пробоя. Все эти факторы приводят к тому, что спад интенсивности сплошного спектра в нашем случае не может быть описан зависимостью (1).

Временная зависимость интенсивностей линий атомов и молекулярных полос показана на рис. 3.

В работе [5] рассмотрена динамика интенсивности линий ионов Mg и Ca и атомарной линии Mg, показано, что временная зависимость интенсивности

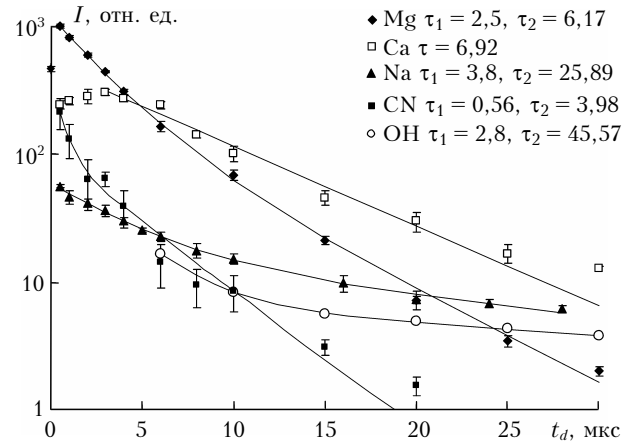


Рис. 3. Временная зависимость интенсивностей линий атомов и молекул. Величина интенсивности полосы OH — результат накопления 10 спектров. Интенсивность представлена в логарифмическом масштабе

линии ионов от максимального значения аппроксимируется зависимостью вида (1), атома — зависимостью вида

$$(a_1 + a_2)\exp(-t_d/\tau) - a_3 \exp(-2t_d/\tau), \quad (3)$$

для ионных и атомарных линий  $\tau$  — характерное время спада электронной плотности. В нашем случае спад интенсивности линии Ca также аппроксимируется зависимостью вида (1), Na и Mg — зависимостью вида (2) ( $b = 0$ ), которая сходна с (3), так как отсутствуют точки на рис. 3, соответствующие возрастанию интенсивности Na до значения максимума, т.е.  $a_3 = 0$ .

Отметим, что характерные времена  $\tau(\text{Ca})$  и  $\tau_2(\text{Mg})$  практически совпадают. В отличие от [5] характерные времена для всех линий имеют разные значения (рис. 3). В [5] предполагалось, что при  $0,5 \leq t_d \leq 5$  мкс температура плазмы и размер области пробоя существенно не меняются, электронная плотность описывается зависимостью вида (1), однако в нашем случае данные допущения не являются оправданными. Соотношение концентраций Na:Mg:Ca в морской воде — 27:3:1. Очевидно, что большая разница концентраций и большое значение  $t_d$  приводят к разным значениям характерных времен.

Для Mg и Na максимальное значение интенсивности линии  $I_{\max}$  соответствует  $t_d = 0,5$  мкс, для Ca —  $t_d = 3$  мкс. Силы осцилляторов линии Ca и интенсивных линий дублетов Na и Mg имеют почти равные значения, как и потенциалы возбуждения линий ионов (см. табл. 1). Для Mg значение  $I_{\max}/e$  достигается через 3,5, для Ca — через 10, для Na — через 6,8 мкс, т.е. при  $3 \leq t_d \leq 10$  мкс линия иона Ca затухает так же, как атомарная линия Na при  $0,5 \leq t_d \leq 7$  мкс, далее линия Na затухает медленнее линий ионов (см. рис. 3). При увеличении времени регистрации до 10 мкс линии Ca и Mg наблюдаются на почти одинаковом временном промежутке: Ca до  $t_d = 70$  мкс, дублет Mg до  $t_d = 80$  мкс, при этом интенсивности OH и Mg сравниваются, Na регистрируется до  $t_d = 300$  мкс.

Динамика молекулярных полос существенно отличается от динамики линий атомов и ионов (см. рис. 3, временная зависимость интенсивности полос аппроксимировалась зависимостью (2) при  $b = 0$ ). Для CN наблюдается резкий спад интенсивности, значение  $I_{\max}/e$  достигается через 1,8 мкс, характерное время  $\tau_1$  является наименьшим из приведенных. Соотношение интенсивностей  $I_{\max}(\text{CN})/I_{\max}(\text{OH}) \approx 200$ , характерных времен  $\tau_2(\text{OH})/\tau_2(\text{CN}) \approx 12$ . Такие соотношения связаны с тем, что сила осциллятора рассматриваемого перехода у CN больше, чем у OH, время жизни возбужденного состояния на порядок меньше, чем у OH (см. табл. 2). Об этом говорит тот факт, что характерное время спада интенсивности OH  $\tau_2$  наибольшее из приведенных на рис. 3. Медленный спад интенсивности OH и резкий спад интенсивности CN объясняются также тем, что в интенсивность полосы OH вносят вклад атомы кислорода воздуха (такой вывод сделан в работе [3]), в нашем случае концентрация углерода в атмосфере и морской воде намного меньше концентрации кислорода. Так,  $I_{\max}$  для OH наблюдается при  $t_d = 6$  мкс, что совпадает с результатами работы [3].

Отношение интенсивности линии к фону для Na, Ca, Mg представлено на рис. 4.

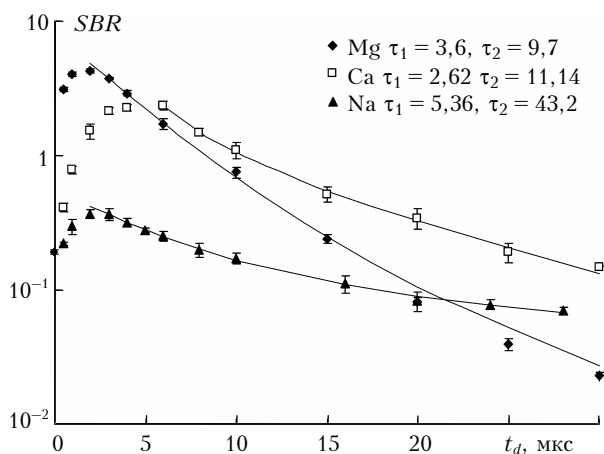


Рис. 4. Временная зависимость отношения интенсивности линии к интенсивности сплошного спектра

Спад  $SBR$  от точки максимального значения аппроксимируется зависимостью (2) при  $b = 0$ , максимальное значение  $SBR_{\max}$  наблюдается для Mg и Na при  $t_d = 2$  мкс, для Ca — при  $t_d = 6$  мкс. Характерные времена спада Ca и Mg имеют близкие значения. Максимум сплошного спектра регистрируется при  $t_d = 0$  мкс, а  $I_{\max}$  для Mg и Na — при  $t_d = 0,5$  мкс, для Ca — при  $t_d = 3$  мкс, т.е.  $SBR_{\max}$  наблюдается при больших задержках относительно лазерного импульса. Для Mg значение  $SBR_{\max}/e$  достигается через 6,4, для Ca — через 11,2, для Na — через 12,5 мкс. Таким образом, величина отношения интенсивности к фону затухает медленнее интенсивности линий в результате быстрого спада интенсивности сплошного спектра. В отличие от интенсивности линии величина  $SBR$  для Na затухает медленнее, чем для ионов Ca и Mg на всем времен-

ном интервале, самый быстрый спад наблюдается у  $SBR(\text{Mg})$ .  $SBR_{\max}$  для Ca и Mg на порядок больше, чем у Na, хотя его концентрация больше. В работе [4] показано, что при превышении концентрации NaCl в жидкости свыше 0,1% существенным становится влияние самопоглощения резонансного дублета NaI.

Соотношение пределов обнаружения элементов можно оценить, используя интегральное по времени  $SBR$  (площадь под кривой, описывающей зависимость от времени) при  $t_d = 0,5$  мкс и  $t_g = 30$  мкс. Для Mg получаем — 26, для Ca — 25, для Na — 4,5 (с учетом коэффициента, учитывающего самопоглощение для концентрации  $[\text{Na}] = 10,7$  г/кг из работы [4], получаем 15). Таким образом, минимально обнаруживаемые концентрации (МОК) Ca и Mg ниже, чем Na. Для повышения чувствительности обнаружения Na можно использовать свободную генерацию лазерного излучения, интенсивность которой будет наиболее эффективна для возбуждения атомарных линий с низким потенциалом возбуждения, как Na, и большое время регистрации  $t_g$ . В работе [1] использовался лазерный импульс сложной временной формы — до 8 гигантских импульсов на фоне свободной генерации,  $t_g = 1000$  мкс. Хотя для магния использовалась линия MgI 285,2 нм, получены близкие по величине пределы обнаружения: для Mg —  $7 \cdot 10^{-4}$ , для Ca —  $9 \cdot 10^{-4}$ , для Na —  $1,1 \cdot 10^{-3}$  г/л.

## Заключение

В результате исследований временной зависимости интенсивности сплошного спектра, линий Na, Mg, Ca и молекулярных полос OH и CN, а также отношения интенсивности линий к фону на временном промежутке до 30 мкс в области 375–390 нм зарегистрированы интенсивные линии поглощения HI и полосы CN, которые могут исказить результаты спектрального анализа морской воды и элементов загрязнителей, так как в этой области находятся интенсивные линии CII 386; FeI 386; BaI 388,9; RbI 374 нм. Временная зависимость интенсивности сплошного спектра, атомарных (за исключением Ca) и молекулярных линий, величины отношения интенсивности к фону аппроксимируется экспоненциальной зависимостью с двумя характерными временами. При задержке регистрации относительно лазерного импульса  $\sim 1$  мкс и времени регистрации  $\sim 30$  мкс возможно ожидать близких по величине значений МОК для резонансных дублетов ионов Ca и Mg.

1. 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 атмосфер. и океана. 2003. Т. 16. № 1. С. 26–32.
2. Berman L.M., Wolf P.J. Laser-induced breakdown spectroscopy of liquids: aqueous solutions of nickel and chlorinated hydrocarbons // Appl. Spectrosc. 1998. V. 52. N 3. P. 438–443.

3. Adamson M., Padmanabhan A., Godfrey G.J., Rehse S.J. Laser-induced breakdown spectroscopy at a water/gas interface: A study of bath gas-dependent molecular species // Spectrochim. Acta. Part B. 2007. V. 62. N 12. P. 1348–1360.
4. Hammachi R., Boussaidi S., Teulet P., Taieb G., Cres-sault Y., Gleizes A., Lakhdar B.Z. Spectroscopic analysis of a laser-induced NaCl–water plasma. The influence of self-absorption // Appl. Phys. A. 2008. V. 92. N 4. P. 933–937.
5. Ahmed J.B., Lakhdar Z.B., Taieb G. Kinetics of laser induced plasma on an aqueous surface // Laser Chem. 2002. V. 20. N 2–4. P. 123–134.
6. Charfi B., Harith M.A. Panoramic laser-induced breakdown spectrometry of water // Spectrochim. Acta. Part B. 2002. V. 57. N 7. P. 1141–1153.
7. Fichet P., Mauchien P., Wagner J., Moulin C. Quantitative elemental determination in water and oil by laser-induced breakdown spectroscopy // Anal. chim. acta. 2001. V. 429. N 2. P. 269–278.
8. Очкин В.Н. Спектроскопия низкотемпературной плазмы. М.: Физматлит, 2006. 472 с.
9. Океанология. Химия океана. Т. 1. Химия вод океана / Под ред. О.К. Бордовского. М.: Наука, 1979. 518 с.
10. Букин О.А., Ильин А.А., Кульчин Ю.Н., Нагорный И.Г., Павлов А.Н., Буланов А.В. Взаимодействие лазерных плазм при оптическом пробое в нормальной атмосфере // Квант. электрон. 2006. Т. 36. № 6. С. 553–556.
11. Букин О.А., Зинин Ю.А., Свириденков Э.А., Сушилов Н.В., Эдуардов С.Л. Определение макросостава морской воды методом лазерной искровой спектроскопии // Оптика атмосф. и океана. 1992. Т. 5. № 11. С. 1213–1216.
12. Гальбурт В.А., Рябов О.А. Нестационарные явления при сверхзвуковом распространении оптического пробоя в газах // Квант. электрон. 1989. Т. 16. № 10. С. 2141–2149.

*A.A. Il'in, O.A. Bukin, A.V. Bulanov, I.G. Nagorny, S.S. Golik, E.N. Baulo. Spectral-time characteristics of marine water plasma induced by nanosecond laser pulse.*

Plasma emission spectra were investigated at laser breakdown on the surface of sea water within 30  $\mu$ s. Atomic hydrogen absorption lines are identified in the spectral region 375–390 nm. Signal-to-background ratio and emission dynamics of molecular bands CN, OH and resonance doublets of Na, Ca, and Mg were investigated. The results indicates that time dependence of signal-to-background ratio (Na, Ca, Mg) and intensity of continuum, Na, Mg, OH and CN are best fitted with two exponential decay times, Ca – with single exponential decay time.