

УДК 535.338.3

А.А. Ильин

## Динамика спектров лазерной плазмы, генерируемой на поверхности жидкости наносекундным лазерным излучением

Исследована динамика интенсивности линий Na I, Ca II, Mg II и мультиплетов ионов азота и кислорода. Показано, что время жизни линий мультиплетов  $\sim 500$  нс. Дублет Mg II 279,6 и 280,3 нм регистрируется почти сразу после действия лазерного импульса, линии Na I 589,0 и 589,6 нм, а также Ca II 393,4 и 396,8 нм регистрируются с некоторой задержкой, обусловленной высокой интенсивностью сплошного спектра. Мультиплеты N II и O II с большим значением энергии уровней регистрируются раньше мультиплетов с меньшим значением энергии уровней.

**Ключевые слова:** лазерная искровая спектроскопия, азот, кислород, магний, кальций, натрий, сплошной спектр.

Динамика спектров лазерной плазмы, генерируемой на поверхности жидкости, активно исследуется в настоящее время [1, 2]. Прежде всего такие исследования связаны с определением элементного состава – лазерной искровой спектроскопией (ЛИС) [3]. Основным фактором, ограничивающим чувствительность ЛИС при возбуждении плазмы наносекундным лазерным импульсом, является интенсивное излучение сплошного спектра, образованное тормозным излучением электронов и рекомбинацией ионов (по сравнению с фемтосекундным возбуждением плазмы). Стоит отметить, что в спектре плазмы пробоя на поверхности жидкости присутствуют в значительном количестве мультиплеты азота и кислорода, а также молекулярные полосы, которые перекрывают интенсивные линии элементов, растворенных в жидкости. Вышеперечисленные спектральные элементы мешают детектированию линий элементов и усложняют идентификацию линий в спектре излучения плазмы.

Структура переходов мультиплетов азота, кислорода и молекулярных газов при лазерном пробое на поверхности жидкости до настоящего момента детально не изучалась, хотя лазерная искровая спектроскопия активно используется при исследовании элементного состава жидкостей. Основные компоненты излучения плазмы пробоя наносекундным лазерным излучением на поверхности жидкости в нормальной атмосфере – сплошной спектр, линии атомов и ионов атмосферы и элементов, растворенных в жидкости. Однако на временном интервале порядка 10 мкс регистрируется излучение молекулярных полос. В настоящей работе приведены результаты исследования динамики сплошного спектра и эмиссионных линий Na, Mg, Ca при лазерном пробое на поверхности морской воды. Выбор Na, Mg, Ca обусловлен тем, что эти элементы входят в макросостав морской воды, средняя концентрация  $[Na] = 10$  г/кг,  $[Mg] = 1$  г/кг,  $[Ca] = 0,04$  г/кг. Для исследований использовалась экспериментальная установка, описанная в работе [4]. 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 величину  $I \sim 5 \cdot 10^{10}$  Вт/см<sup>2</sup>. Использовались следующие параметры оптического многоканального анализатора: время экспозиции  $t_e = 50$  нс, ширина аппаратной функции – 0,4 нм для исследования временной динамики эмиссионных линий на временном интервале до 800 нс. Исследования проводились в спектральных диапазонах, в которых наблюдаются наиболее интенсивные линии Mg II 279,6, Ca II 393,4 и Na I 589,0 нм.

**Динамика эмиссионных спектров.** На рис. 1 представлены спектры пробоя на поверхности морской воды с задержками относительно лазерного импульса  $t_d = 0, 50, 100$  и  $400$  нс для рис. 1, а, для рис. 1, б и рис. 1, в  $t_d = 0, 200, 400$  и  $800$  нс. Для данных экспериментальных параметров дублеты Mg и Na не разрешаемы, с увеличением  $t_d$  сплошной спектр быстро спадает и возрастает контраст линейчатого спектра. При  $t_d = 0$  нс излучение плазмы в основном представлено сплошным спектром, на фоне которого выделяются слабые линии неразрешимого дублета Mg II 279,6 и

280,3 нм (рис. 1, а) и мультиплета азота  $\lambda = 567$  нм (рис. 1, в). Характеристики мультиплеты описаны в таблице.

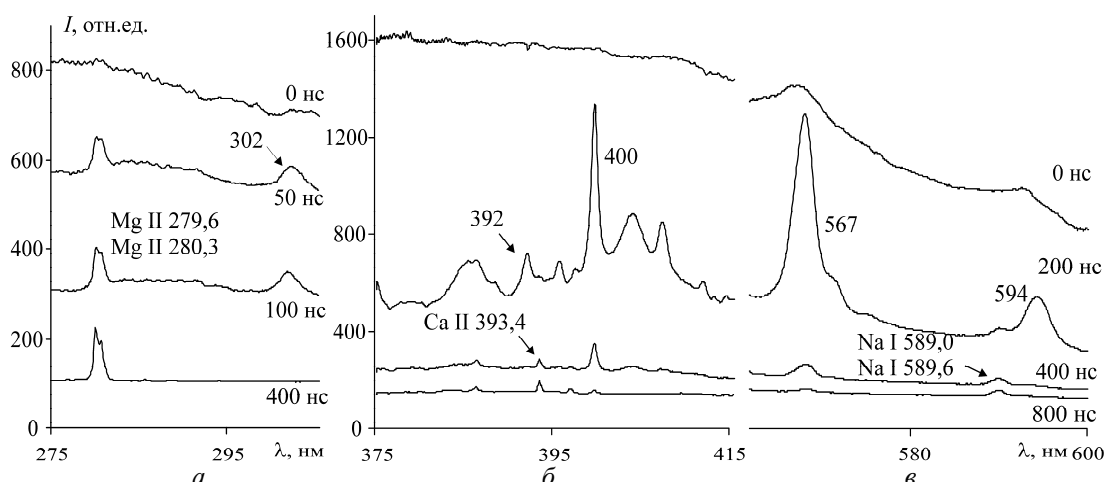


Рис. 1. Мгновенные спектры излучения лазерной плазмы, время экспозиции  $t_e = 50$  нс. При  $t_d = 0$  нс интенсивность излучения уменьшена в 1,5 раза для (а), для (б) и (в) – в 2 раза. Величины задержек и интенсивностей одинаковы для (б) и (в). 302, 392, 400, 567 и 594 – длины волн неразрешаемых мультиплетов

Ранее нами проводились исследования динамики спектральных линий при пробое в нормальной атмосфере [4]. При  $I \sim 10^{11}$  Вт/см<sup>2</sup> интенсивный мультиплет азота N II 333 нм наблюдался до  $t_d = 500$  нс, что совпадает со временем жизни мультиплетов N II 567 и 594 нм (рис. 1, в). Равенство «времен жизни» мультиплета при пробое в воздухе и на поверхности жидкости, может говорить о том, что растворенный в воде азот не вносит значительного вклада в излучение плазмы. Отметим также, что в нашем случае для  $0 \leq t_d \leq 80$  мкс и  $10 \leq t_e \leq 500$  нс не зарегистрировано излучения второй положительной или первой отрицательной систем молекулы азота. Возможная причина отсутствия линий излучения второй положительной системы – тушение верхнего уровня  $C^3\Pi_u$  при столкновениях с молекулами воды и кислорода, соответствующие константы скоростей тушения  $k_q^{H_2O} = 5 \cdot 10^{-10}$  и  $k_q^{O_2} = 3 \cdot 10^{-10}$  см<sup>3</sup>/с [5].

#### Характеристики мультиплетов

Мультиплет $\lambda$ (нм)	Термы уровней	Энергии термов, эВ
N II 302	$2s^2 2p4d \ ^1P^o - 2s^2 2p 3p \ ^1D$	26,2–22,1
O II 315	$2s^2 2p^2(^3P)4s \ ^4P - 2s^2 2p^2(^3P) 3p \ ^4D^o$	29,61 – 25,65
O II 407	$2s^2 2p^2(^3P)3d \ ^4F - 2s^2 2p^2(^3P) 3p \ ^4D^o$	28,69 – 25,65
O II 444	$2s^2 2p^2(^3P)3p \ ^2D^o - 2s^2 2p^2(^3P)3s \ ^2P$	26,24 – 23,43
N II 593	$2s^2 2p 3d \ ^3D^o - 2s^2 2p 3p \ ^3P$	23,23 – 21,14
N II 400	$2s^2 2p 3p \ ^1D - 2s^2 2p 3s \ ^1P^o$	21,59 – 18,49
N II 567	$2s^2 2p 3p \ ^3D - 2s^2 2p 3s \ ^3P^o$	20,65 – 18,46

Динамика интенсивности сплошного спектра для трех длин волн показана на рис. 2. Быстрее всего интенсивность сплошного спектра падает в УФ-области, для  $\lambda = 393,4$  и  $\lambda = 500$  нм наблюдается одинаковое поведение интенсивности. При  $t_d > 400$  нс интенсивность практически не меняется. Для  $t_d > 0$  нс наблюдается различие в динамике спектральных линий в УФ- и видимом диапазоне. Интенсивность линии Mg превосходит интенсивность линий Ca и Na, хотя концентрация последнего на порядок больше. Данный факт объясняется низкой интенсивностью сплошного спектра в УФ диапазоне и быстрым ее спадом (рис. 2), высокой температурой плазмы, о чем говорят энергии переходов преобладающих линий (табл.), а также тем, что на линии Na и Ca налагаются крылья мультиплетов  $\lambda = 392$  и  $594$  нм. Это обстоятельство приводит к тому, что Na надежно регистрируется при  $t_d > 300$  нс, а Ca – при  $t_d > 360$  нс.

При  $t_d = 400$  нс интенсивность сплошного спектра уменьшается более чем в 8 раз (см. рис. 2), большая часть линий и мультиплетов атмосферных газов исчезает, но линия N II 399,5 нм регистрируется вплоть до  $t_d = 800$  нс. При  $t_d > 100$  нс можно считать, что энергия верхнего уровня мульти-

плета 302 нм примерно 26 эВ, энергии уровней мультиплетов 400, 567 и 594 нм – 22, 21 и 23 эВ соответственно, с падением температуры и электронной плотности интенсивность мультиплета 302 нм уменьшается быстрее мультиплетов видимого диапазона, к тому же в базе данных Atomic Spectra Database ([http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\\_form.html](http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html)) относительная интенсивность линий мультиплета 302 является наименьшей из вышеперечисленных, поэтому он не регистрируется через 300 нс, а мультиплеты 400, 567 и 594 нм наблюдаются через 400 нс.

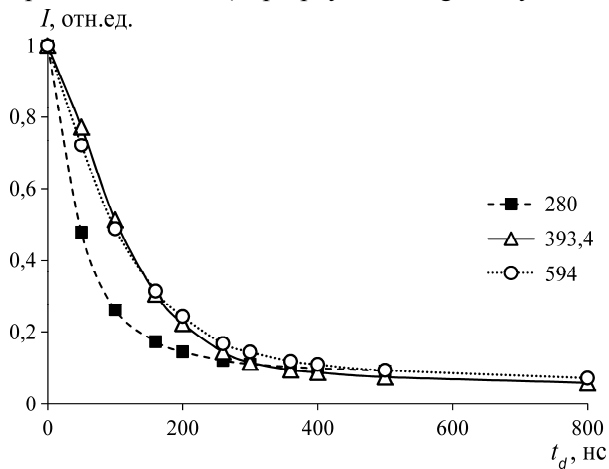


Рис. 2. Динамика интенсивности излучения сплошного спектра для  $\lambda = 280, 393,4$  и  $594$  нм

Таким образом, при  $t_d > 400$  нс можно считать, что в излучении плазмы практически отсутствуют линии ионов атмосферных газов, что значительно упрощает идентификацию спектральных линий.

Проведенные выше рассуждения подтверждаются ходом временной зависимости интенсивностей линий и мультиплетов (рис. 3). Максимальное значение интенсивности Mg, Na, Ca наблюдаются при  $t_d = 400, 500$  и  $800$  нс соответственно. Для мультиплетов максимальные значения находятся в интервале  $50 < t_d < 160$  нс, затем интенсивность мультиплетов быстро падает, и при  $t_d = 400$  нс большие значения интенсивности остаются у  $\lambda = 400$  и  $567$  нм. Обращает на себя внимание схожее поведение временной зависимости у этих мультиплетов, что скорее всего связано с близкими значениями энергии уровней.

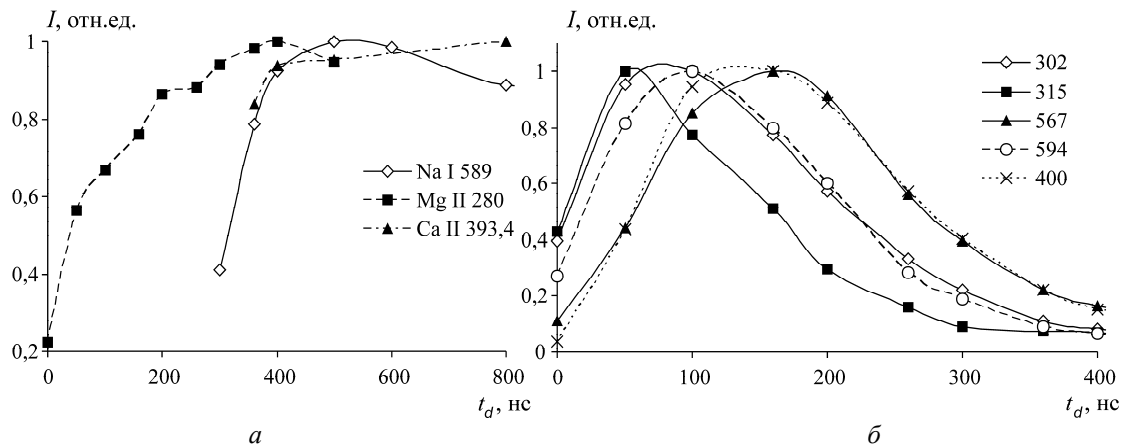


Рис. 3. Динамика интенсивностей линий (а) и мультиплетов (б). Интенсивности нормированы на максимальные значения

**Заключение.** Таким образом, в работе показано, что излучение мультиплетов ионов азота и кислорода вносит существенный вклад только на ранних этапах эволюции лазерной плазмы, и при задержках регистрации эмиссионного спектра более 500 нс вклад мультиплетов в общее излучение плазмы незначителен. Быстрее всего интенсивность сплошного спектра падает в УФ-области, сплошной спектр вносит существенный вклад в излучение плазмы при  $t_d < 400$  нс. Линии элементов, расположенные в диапазоне длин волн  $\lambda < 300$  нм, высвечиваются раньше линий в видимой области спектра, что обусловлено высокой интенсивностью сплошного спектра в видимой области, задержка для регистрации линий элементов в УФ-области может выбираться в диапазоне менее 500 нс. Для линий элементов, расположенных в видимой области спектра, задержка регистрации спектра должна быть более 500 нс.

Работа выполнена в Дальневосточном федеральном университете при поддержке гранта РФФИ (соглашение № 14-50-00034) с использованием оборудования ЦКП ЛаМИ ИАПУ ДВО РАН. Спектральные характеристики плазмы исследовались при поддержке Министерства образования и науки, соглашение №14.575.21.0063, уникальный идентификатор RFMEFI57514X0063.

#### *Литература*

1. Ilyin A.A., Golik S.S. Femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy of sea water // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2013. – Vol. 87. – P. 192–197 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0584854713001511>, платный (дата обращения: 16.03.2015).
2. Ильин А.А. Динамика спектров излучения плазмы, возбуждаемой излучением фемтосекундного лазера при воздействии на поверхность морской воды / А.А. Ильин, Е.Б. Соколова, С.С. Голик и др. // *Журнал прикладной спектроскопии (Минск)*. – 2011. – Т. 78, № 6. – С. 926–931.
3. Голик С.С. Определение пределов обнаружения элементов в воде методом фемтосекундной лазерно-искровой спектроскопии / С.С. Голик, А.А. Ильин, О.А. Букин и др. // *Журнал прикладной спектроскопии (Минск)*. – 2012. – Т. 79, № 3. – С. 485–489.
4. Букин О.А. Взаимодействие лазерных плазм при оптическом пробое в нормальной атмосфере / О.А. Букин, А.А. Ильин, Ю.Н. Кульчин, И.Г. Нагорный, А.Н. Павлов, А.В. Буланов // *Квантовая электроника (Москва)*. – 2006. – Т. 36, № 6. – С. 553–556.
5. Pancheshnyi S., Nudnova M., Starikovskii A. Development of a cathode-directed streamer discharge in air at different pressures: Experiment and comparison with direct numerical simulation // *Physical Review E*. – 2005. – Vol. 71. – P. 016407 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://journals.aps.org/pre/abstract/10.1103/PhysRevE.71.016407>, платный (дата обращения: 16.03.2015).

---

#### **Ильин Алексей Анатольевич**

Канд. физ.-мат. наук, с.н.с. Института автоматизации и процессов управления ДВО РАН,  
Дальневосточный федеральный университет, Владивосток  
Тел.: 8 (423-2) 31-09-11  
Эл. почта: [triplecks@mail.ru](mailto:triplecks@mail.ru)

Ilyin A.A.

#### **Dynamics of spectra of laser plasma induced on liquid surface by nanosecond laser pulse**

The dynamics of the intensity of the lines of Na I, Ca II, Mg II and multiplets of nitrogen and oxygen ions is investigated. It is shown that the lifetime of the lines of multiplets is ~ 500 ns. Doublet of Mg II 279,6 and 280,3 nm recorded immediately after the laser pulse action, lines of Na I 589,0 and 589,6 nm as well as Ca II 393,4 and 396,8 nm are recorded with some delay due to the high intensity of the continuous spectrum. The multiplets of N II and O II with a large value of the energy levels recorded before the multiplets with lower energy levels.

**Keywords:** laser induced breakdown spectroscopy, nitrogen, oxygen, magnesium, calcium, sodium, continuous spectrum.