

Спектрально-временные характеристики излучения водорода при фемтосекундном оптическом пробое на поверхности воды

С.С. Голик¹, А.А. Ильин¹, Д.В. Апексимов², М.Ю. Бабий³,
А.В. Колесников³, В.В. Лисица³, О.А. Букин^{1*}

¹Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН
690041, г. Владивосток, ул. Радио, 5

²Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1

³Дальневосточный федеральный университет
690950, г. Владивосток, ул. Суханова, 8

Поступила в редакцию 11.11.2013 г.

Экспериментально исследованы спектрально-временные характеристики излучения линии водорода H_I 656 нм при оптическом пробое, генерируемом импульсами основной гармоники фемтосекундного титан-сапфирового лазера на поверхности воды. Проведена оценка электронной плотности генерируемой плазмы.

Ключевые слова: фемтосекундная лазерная искровая спектроскопия, вода, элементный состав, предел обнаружения; femtosecond laser induced spectroscopy, water, element composition, detection limit.

Введение

Использование импульсов фемтосекундной длительности для генерации плазмы оптического пробоя на поверхности водных растворов в методе лазерной искровой спектроскопии (ЛИС) в настоящее время позволило значительно улучшить пределы обнаружения элементного состава воды этим методом [1]. Прогресс в данной области важен для развития новых оперативных методов мониторинга морских экосистем в связи возрастающим антропогенным воздействием на Мировой океан. Ключевыми особенностями метода ЛИС являются: отсутствие предварительной подготовки проб, возможность проведения спектрального анализа в реальном масштабе времени, бесконтактность и возможность дистанционного анализа, одновременное определение концентрации широкого спектра элементов при относительно малом количестве анализируемого материала [2].

В работах [1, 3] было впервые предложено использовать метод ЛИС с возбуждением плазмы импульсами фемтосекундной длительности (фемтосекундный ЛИС) для определения элементного состава

ва водных сред и морской воды и указаны пределы обнаружения для водных растворов Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, Zn. Пределы обнаружения элементов при таком способе возбуждения лазерной плазмы находятся в диапазоне 10^{-3} – 10^{-6} г/л. Дальнейшие исследования позволили улучшить оптимальные параметры генерации плазмы [4] и регистрации эмиссионных линий элементов, растворенных в морской воде при пробое ультракоротким лазерным импульсом [5].

Одним из способов повышения чувствительности метода ЛИС и воспроизводимости измерений является использование в качестве репера линии водорода H_I 656 нм [6]. Однако в настоящее время спектрально-временные характеристики излучения водорода при оптическом пробое на поверхности жидкости, генерируемом лазерными импульсами фемтосекундной длительности, слабо освещены в научной литературе. Динамика интенсивности спектральных линий NaI, CaII, MgII и полос молекулярного азота при схожих условиях возбуждения рассмотрена в работах [3, 5]. В настоящей статье приводятся результаты исследования спектральной динамики эмиссионной линии H_I 656 нм и сравнения полученных данных с данными работы [5].

Экспериментальный комплекс

В качестве источника фемтосекундных лазерных импульсов (рис. 1) использовался Ti:Sa-лазерный

* Сергей Сергеевич Голик (golik_s@mail.ru); Алексей Анатольевич Ильин (kunashir@gmail.com); Дмитрий Владимирович Апексимов (apeximov@iao.ru); Михаил Юрьевич Бабий; Александр Витальевич Колесников; Владимир Владимирович Лисица; Олег Алексеевич Букин (o_bukin@mail.ru).

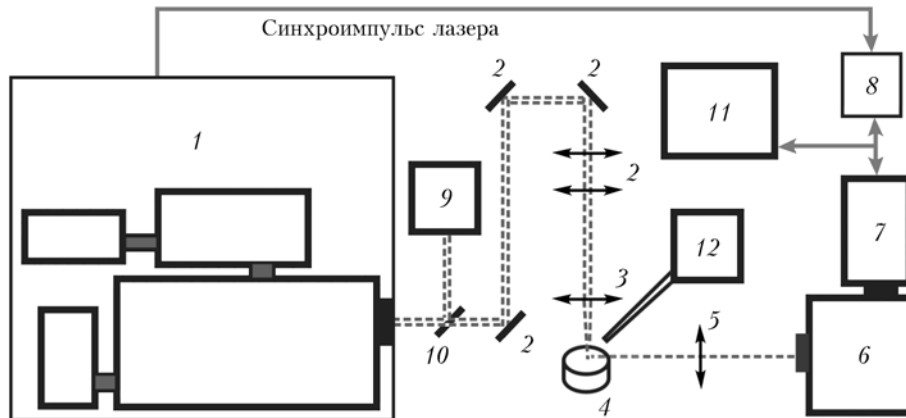


Рис. 1. Схема экспериментального комплекса

комплекс Spitfire Pro 40F (Spectra Physics) с центральной длиной волны 800 нм, длительностью импульса от 40 фс, энергией в импульсе 1 мДж, диаметром луча 14 мм. Частота следования лазерных импульсов 100 Гц. Лазерное излучение, проходя через систему зеркал и телескоп 2, фокусировалось плосковыпуклой линзой 3 с фокусным расстоянием 100 мм на поверхности исследуемого раствора. Изучаемые образцы набирались в стеклянную цилиндрическую кювету 4 объемом 3 мл. Кювета была установлена на трехкоординатном микропозиционере (МТЗ/М, Thorlabs). Положение поверхности анализируемого образца относительно фокуса линзы контролировалось по углу отражения луча гелий-неонового лазера от водной поверхности. Излучение плазмы проецировалось кварцевой линзой 5 (фокусное расстояние 100 мм) на входную щель спектрографа 6 (ширина входной щели 50 мкм, фокусное расстояние 500 мм, дифракционная решетка 600 штр./мм). В качестве регистратора использовалась ICCD-камера 7 с разрешением 1370×1040 пикселей и временем экспозиции сигнала $t_g = 1$ нс для одного импульса, накопление сигнала осуществлялось по 4000 импульсов лазера для каждого измерения. Для синхронизации ICCD-камеры 7 с ячейкой Покельса лазерного усилителя 1 и обеспечения временной задержки регистрации t_d использовался модуль задержки DEL-350 8. Длительность лазерного импульса контролировалась с помощью автокоррелятора 9. 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.

Результаты и обсуждение

Спектр излучения плазмы, генерируемой на поверхности жидкости фемтосекундным лазерным импульсом, представлен в работах [3, 4]. В спектре ре-

гистрируются линии водорода H I 656 и 486 нм. Как правило, в методе ЛИС в качестве репера используется наиболее интенсивная линия H I 656 нм, которая соответствует переходам $3d^2D - 2p^2P$, $3s^2S - 2p^2P$ и $3p^2P - 2s^2S$. Динамика интенсивности линии H I 656 нм представлена на рис. 2.

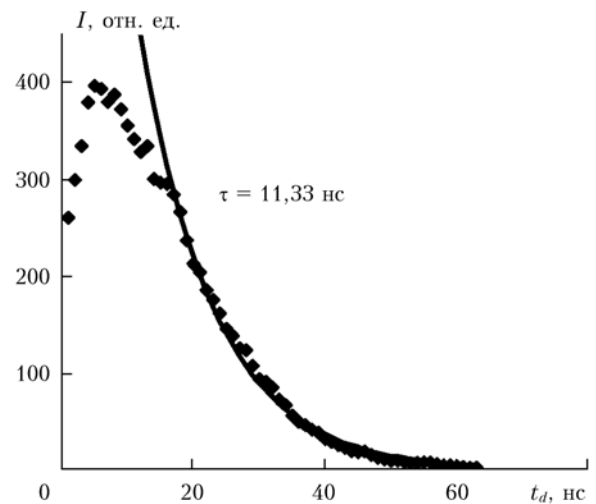


Рис. 2. Динамика интенсивности линии H I 656 нм

По аналогии с работой [5], на рис. 2 также показана аппроксимация спада интенсивности экспоненциальной функцией вида $a \exp(-t_d/\tau)$, где τ — характерное время спада интенсивности. Если в работе [5] резонансные линии Ca II и Na I наблюдаются при $t_d = 85$ нс, а резонансный дублет Mg II — до $t_d = 43$ нс, то в нашем эксперименте линия водорода регистрируется до $t_d = 63$ нс. Энергия верхних уровней переходов $E(\text{H I}) \approx 12,1$ эВ, что превышает энергию $E(\text{Mg II}) = 4,43$ эВ, но за счет большей концентрации водорода линия H I наблюдается на большем временном промежутке.

Оценку электронной плотности плазмы проведем так же, как в работе [5], там же возьмем значения температуры плазмы T (при $t_d = 20$ и 40 нс соответственно $T \approx 6000$ и 4000 К). Диаграмма Гротриана для водорода представлена на рис. 3.

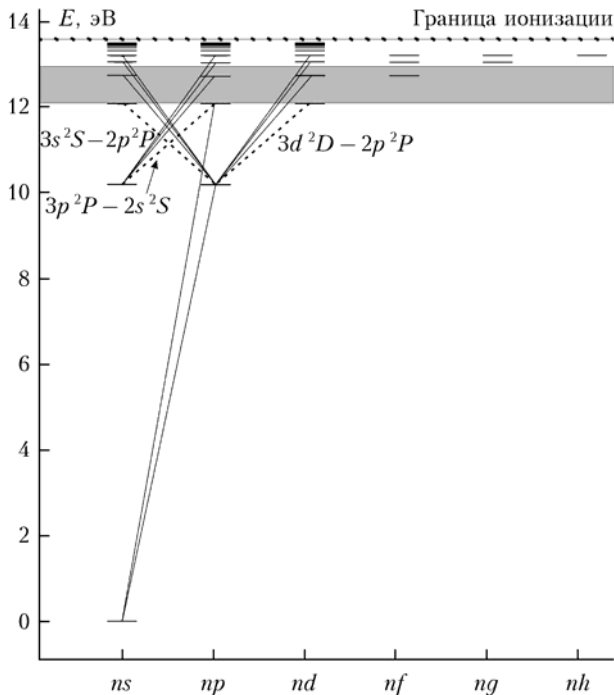


Рис. 3. Диаграмма Гроттриана водорода. Серый фон – узкое место. Пунктиром показаны переходы линии H I 656 нм. На диаграмме указаны излучательные переходы, для которых вероятность перехода $A > 10^3 \text{ с}^{-1}$

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 I 656 нм. Время рекомбинации определим из соотношения [7]:

$$\tau_{TBR} = \frac{T^{9/2}}{8,75 \cdot 10^{-27} z^3 N_e^2}, \quad (1)$$

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

Для определения электронной плотности, необходимой для выполнения критерия локального термодинамического равновесия, воспользуемся формулой Грима [8]:

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

где n – главное квантовое число; E_H – энергия ионизации водорода. Отметим, что данное соотношение отличается от формулы, использованной в [5], так как в настоящей статье исследуемые переходы находятся в области высоковозбужденных состояний, а в работе [5] исследовались резонансные переходы.

Результаты расчетов представлены в таблице. Они хорошо согласуются с данными работы [5], в которой получены близкие значения электронной плотности.

Оценка плотности электронов

t_d , нс	N_e , см^{-3} , расчет по формуле (1)	N_e , см^{-3} , данные работы [5]	N_e^{LTE} , см^{-3} , расчет по формуле (2)
20	$2,3 \cdot 10^{16}$	$3,0 \cdot 10^{16}$	$1,2 \cdot 10^{14}$
40	$9,3 \cdot 10^{15}$	$2,4 \cdot 10^{15}$	$9,8 \cdot 10^{13}$

Большее значение электронной плотности при $t_d = 40$ нс (при сравнении с данными работы [5]) объясняется меньшим значением времени рекомбинации. Величина электронной плотности на 2 порядка превышает значение N_e^{LTE} . Это говорит о том, что верхние уровни излучательного перехода находятся в состоянии локального термодинамического равновесия.

Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований получено, что линия водорода H I (656 нм) при данных условиях эксперимента регистрируется до $t_d = 63$ нс. В качестве репера в методе ЛИС линия водорода H I 656 нм может эффективно использоваться в случае $t_d(\text{H I}) \geq t_d(\text{E I})$, где E I – линия исследуемого элемента. Для условий работы [5] такой линией является линия Mg II. При нарушении вышеуказанного условия эффект улучшения чувствительности и воспроизводимости спектроопределений может снижаться. В случае анализа элементов в воде с низкими концентрациями, что справедливо для данных работы [1], время жизни линии H I 656 нм может значительно превышать время жизни линий элементов вследствие более высокой концентрации водорода в исследуемом водном растворе и, таким образом, линия водорода может эффективно использоваться в качестве репера метода ЛИС.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 12-05-33068 мол_а_вед и Научного фонда ДВФУ, грант № 12-02-13007-м-15/13.

1. Голик С.С., Букин О.А., Ильин А.А., Соколова Е.Б., Колесников А.В., Бабий М.Ю., Кульчин Ю.Н., Гальченко А.А. Определение пределов обнаружения элементов в воде методом фемтосекундной лазерно-искровой спектроскопии // Ж. прикл. спектроскопии. 2012. Т. 79, № 3. С. 485–489.
2. Кремерс Д., Радзиемски Л. Лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия. М.: Техносфера, 2009. 360 с.
3. Plyin A.A., Golik S.S. Femtosecond Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of Sea Water // Spectrochim. Acta. Part B. 2013. V. 87. P. 192–197.
4. Голик С.С., Ильин А.А., Колесников А.В., Бабий М.Ю., Кульчин Ю.Н., Букин О.А. Влияние условий фокусировки лазерного излучения на интенсивность спектральных линий в методе фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии жидкости // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39, вып. 15. С. 72–76.
5. 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 атмосф. и океана. 2012. Т. 25, № 5. С. 441–447.

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. *Чупман М.П., Шуаибов А.К.* Временные зависимости интенсивности излучения спектральных линий из плаз-

- мы, образующейся при действии мощного инфракрасного лазерного излучения на германиевую мишень // *Ж. техн. физ.* 2008. Т. 78, вып. 4. С. 104–107.
8. *Грим Г.* Спектроскопия плазмы. М.: Атомиздат, 1969. 452 с.

S.S. Golik, A.A. Ilyin, D.V. Apeksimov, M.Yu. Babii, A.V. Kolesnikov, V.V. Lisitsa, O.A. Bukin. **Spectral and temporal characteristics of hydrogen radiation at femtosecond optical breakdown on the water surface.**

Spectral and time characteristics of the hydrogen H α 656 nm emission line radiation are experimentally investigated at the optical breakdown generated by pulses of the main harmonic of a femtosecond Ti:Sa laser on the water surface. The electronic density of the generated plasma is estimated.