

09

Связь констант скоростей возбуждения с пределами обнаружения в фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии

© А.А. Ильин, С.С. Голик

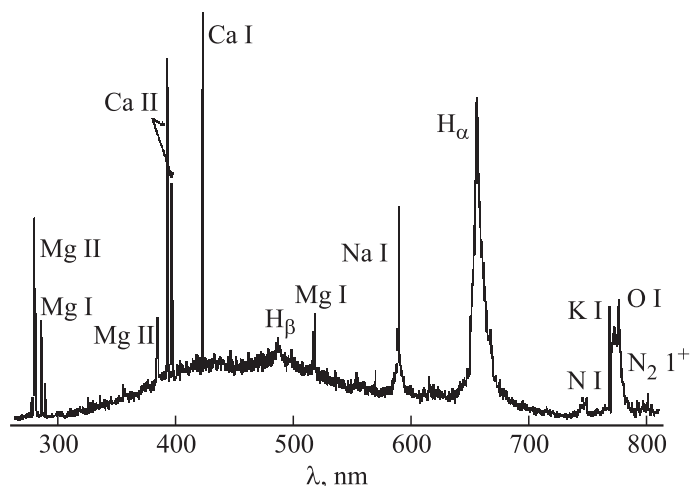
Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН, Владивосток
Дальневосточный федеральный университет, Владивосток
E-mail: kunashir@gmail.com

Поступило в Редакцию 18 июля 2013 г.

Рассчитаны константы скоростей возбуждения электронным ударом для атомов и ионов, находящихся в основном состоянии. Показано, что сравнение констант скоростей возбуждения позволяет сравнивать пределы обнаружения элементов.

Определение элементного состава жидкостей с использованием фемтосекундных лазерных импульсов активно изучается в настоящее время [1–3]. Фемтосекундная лазерная искровая спектроскопия позволяет оперативно устанавливать концентрации широкого спектра элементов вплоть до следовых концентраций [3]. Как правило, при проведении фемтосекундного лазерно-искрового спектрального анализа жидкостей, содержащих большое количество элементов (например, морская вода, сточные и промышленные воды), регистрируется большое число линий различных элементов. Пример спектра с большим числом эмиссионных линий представлен на рисунке. Данный спектр получен на экспериментальной установке, подробно описанной в работе [3]. Таким образом, возникает необходимость определения соотношения пределов обнаружения элементов, т. е. требуется определить, предел обнаружения какого элемента будет меньше, а какого больше. В данной работе представлен метод теоретического определения соотношения пределов обнаружения элементов.

Хорошо известно, что резонансные линии, соответствующие переходу из возбужденного состояния в основное, наиболее подходят для определения предела обнаружения. При этом интенсивность резонанс-



Спектр пробоя фемтосекундным лазерным импульсом на поверхности морской воды.

ных линий пропорциональна числу частиц на верхнем уровне N_2 . Как правило, в фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии эмиссионные линии регистрируются с некоторой задержкой (до 210 ps [3]) и с относительно большим временем регистрации. Следовательно, с увеличением времени задержки регистрации спектра существенную роль в накачке уровня N_2 будут играть процессы столкновения атомов (ионов) в основном состоянии с электронами, т.е. $N_2 \propto kN_e N_1$, где k — константа скорости возбуждения из основного состояния, N_1 — населенность основного состояния, N_e — концентрация электронов. Сравнивая скорости возбуждения, можно сделать вывод о том, интенсивность линий какого элемента будет больше, т.е. предел обнаружения какого элемента будет меньше. В работе [3] представлены пределы обнаружения для широкого круга элементов. При этом частота посылки лазерных импульсов и задержка регистрации спектра варьировались в зависимости от элемента. Ясно, что для строгого сравнения констант скоростей возбуждения и пределов обнаружения необходимо, чтобы все параметры эксперимента, включая частоту посылки лазерных импульсов и задержку, должны быть одинаковы. Поэтому для сравнения были

Сравнение констант скоростей возбуждения с пределами обнаружения

Ион (Атом)	Переход, длина волны, nm	Задержка регистрации, ns	k , cm^3/s	Предел обнаружения, 10^{-3} g/l
Na I	$3s^2S-3p^2P$, 588.9	210	$1.9 \cdot 10^{-9}$	0.0009
K I	$4s^2S-4p^2P$, 766.5	180	$1.1 \cdot 10^{-8}$	0.006
Ca II	$4s^2S-4p^2P$, 393.4	55	$2.6 \cdot 10^{-10}$	0.01
Al I	$3p^2P-4s^2S$, 396.1	150	$4.8 \cdot 10^{-12}$	0.19
Mg I	$3s^2^1S-3s3p^1P$, 285.2	120	$2 \cdot 10^{-12}$	1
Zn I	$4s^2^1S-4s4p^1P$, 213.8	57	10^{-14}	2.5

выбраны элементы, у которых параметры эксперимента отличались незначительно.

Расчет констант скоростей возбуждения из основного состояния проводился для температуры $T = 4000 \text{ K}$ (данная оценка получена в работе [4]). Согласно [5], для переходов без изменения спина скорость возбуждения определяется соотношением

$$k = 10^{-8} \left(\frac{E_H}{\Delta E} \right)^{3/2} \left(\frac{E_2}{E_1} \right)^{3/2} \frac{e^{-\beta}}{2l_1 + 1} G(\beta) Q_{\chi \min},$$

где $E_H = 13.6 \text{ eV}$, ΔE — разность энергий нижнего и верхнего уровня, E_2 и E_1 — энергии верхнего и нижнего уровня соответственно (отсчитываются от границы ионизации), l_1 — орбитальное квантовое число для электрона на нижнем уровне, $\beta = \Delta E/T$, $Q_{\chi \min}$ — угловой коэффициент (для рассматриваемых переходов $Q_{\chi \min} = 1$). Функция $G(\beta)$ аппроксимируется следующими выражениями: для ионов $G(\beta) = A(\beta + 1)\sqrt{\beta}/(\beta + \chi)$, для атомов — $G(\beta) = A\sqrt{\beta(\beta + 1)}/(\beta + \chi)$, численные значения коэффициентов A и χ для исследуемых переходов приведены в [5].

Результаты расчетов констант скоростей возбуждения, пределы обнаружения и экспериментальные параметры работы [3] представлены в таблице. Исходя из данных таблицы, соотношение констант скоростей возбуждения следующее: $k(\text{KI}) > k(\text{NaI}) > k(\text{CaII}) > k(\text{AlI}) > k(\text{MgI}) > k(\text{ZnI})$. В то же время соотношение пределов обнаружения (LOD — limit of detection) из работы [3] имеет следующий вид: $\text{LOD}(\text{Na}) < \text{LOD}(\text{K}) < \text{LOD}(\text{Ca}) < \text{LOD}(\text{Al}) < \text{LOD}(\text{Mg}) < \text{LOD}(\text{Zn})$. Как видно, даже при разных задержках правило — чем больше константа скорости возбуждения, тем меньше предел обнаружения элемента — практически выполняется. Исключениями являются К и Na. Но согласно рисунку линия К I 766.5 nm регистрируется на фоне первой положительной системы молекулярного азота ($\text{N}_2 1^+$), что приводит к увеличению предела обнаружения калия.

Таким образом, сравнение констант скоростей возбуждения электронным ударом в фемтосекундной лазерной искровой спектроскопии позволяет проводить сравнение пределов обнаружения элементов.

Работа выполнена при поддержке программы „Научный фонд“ ДВФУ (проект 12-02-13007-м-15/13), Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение № 14.А18.21.1286) и РФФИ (№ 12-02-31714-мол_а).

Список литературы

- [1] Assion A., Wollenhaupt M., Haag L., Mayorov F., Sarpe-Tudoran C., Winter M., Kutshera U., Baumert T. // *Appl. Phys. B*. 2003. V. 77. N 4. P. 391.
- [2] Голик С.С., Ильин А.А., Колесников А.В., Бабий М.Ю., Кульчин Ю.Н., Букин О.А. // *Письма в ЖТФ*. 2013. Т. 39. В. 15. С. 72.
- [3] Голик С.С., Букин О.А., Ильин А.А., Соколова Е.Б., Колесников А.В., Бабий М.Ю., Кульчин Ю.Н., Гальченко А.А. // *Журн. прикл. спектр.* 2012. Т. 79. № 3. С. 488.
- [4] Ильин А.А., Букин О.А., Соколова Е.Б., Голик С.С., Шмирко К.А. // *Оптика атмосф. и океана*. 2012. Т. 25. № 5. С. 441.
- [5] Вайнштейн Л.А., Собельман И.И., Юков Е.А. // *Возбуждение атомов и уширение спектральных линий*. М.: Наука, 1979. 320 с.