

09

Спектрально-временные характеристики излучения BaI в фемтосекундном лазерном пробое на поверхности водных растворов

© А.А. Ильин^{1,2}, С.С. Голик^{1,¶}, М.Ю. Бабий¹, Ю.С. Бирюкова¹,
В.В. Лисица¹, Д.В. Буров^{1,3}, Ю.Н. Кульчин^{1,2}

¹ Дальневосточный федеральный университет, Владивосток

² Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН, Владивосток

³ Морской государственный университет им. адм. Г.И. Невельского, Владивосток

¶ E-mail: golik_s@mail.ru

Поступило в Редакцию 23 июня 2016 г.

Экспериментально определены зависимости интенсивностей спектральных линий BaI (413.24 и 553.55 nm) от времени задержки регистрации относительно лазерного импульса t_d в плазме оптического пробоя, генерируемого на поверхности водного раствора BaCl₂ фемтосекундными импульсами (800 nm, 45 fs, 0.82 mJ). Максимальная интенсивность линии BaI (413.24 nm) наблюдается при $t_d = 20$ ns, в то время как интенсивность линии BaI (553.55 nm), максимальна при $t_d = 40$ ns. При $t_d = 10$ ns интенсивность линии BaI (413.24 nm) почти в 3 раза больше, чем для линии BaI (553.55 nm), при вероятности спонтанного перехода для линии BaI (413.24 nm) на два порядка ниже, что объясняется рекомбинационным каскадом. Для подсистемы уровней $5d6p^3D^0$ и $6s6p^1P^0$ не выполняется больцмановское распределение и отсутствует локальное термодинамическое равновесие.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.18.45038.16381

Фемтосекундная лазерная искровая спектроскопия (ЛИС) широко используется в последнее время для исследования элементного состава жидкостей [1–3]. По сравнению с традиционной ЛИС, использующей лазерные импульсы наносекундной длительности, для фемтосекундной ЛИС характерны более низкие пределы обнаружения, лучшая воспроизводимость спектроизмерений, меньшее количество выбрасываемых капель жидкости на фокусирующую оптику, отсутствие линий ионов

Характеристики спектральных линий Ba I

λ , nm	Энергия уровня, eV	Переход	Вероятность спонтанного перехода, s^{-1}
413.24	3.0–0	$5d6p^3D^o-6s^2^1S$	$1.5 \cdot 10^6$
553.55	2.24–0	$6s6p^1P^o-6s^2^1S$	$1.19 \cdot 10^8$

азота и кислорода в оптических спектрах [1,4,5]. В настоящей работе исследуются временные зависимости интенсивностей эмиссионных линий атомарного бария в плазме фемтосекундного лазерного пробоя, генерируемого на поверхности раствора $BaCl_2$. Актуальность мониторинга бария в воде определяется прежде всего тем, что растворы данного тяжелого элемента широко используются в нефтяной промышленности для контроля гидростатического давления и цементирования стенок буровых скважин. Так, при бурении скважины компенсация давления осуществляется введением добавки на основе сульфата бария с объемной долей до 80–90% от используемых химических веществ, при этом плотность бурового раствора увеличивается до 2516 kg/m^3 (по данным HОTEN chemical international group). Таким образом, при бурении нефтяных скважин большое количество соединений бария выбрасывается в морскую воду, что было подтверждено ранее при мониторинге морской воды в районах нефтедобычи на шельфе о. Сахалин [6]. Данная работа является частью комплексного проекта „Современные технологии и технические средства контроля за состоянием морских экосистем и морскими биологическими ресурсами“ [2–4,7–9]. Как показали предыдущие исследования [1,5,10], в фемтосекундной плазме достаточно долго наблюдаются атомарные резонансные линии с относительно небольшой энергией верхнего уровня. Именно этим объясняется выбор исследуемых эмиссионных линий, представленных в таблице.

Схема экспериментальной установки аналогична описанной в работе [4]. Лазерное излучение фемтосекундной длительности генерируется лазерным комплексом (Spitfire Pro 40F, Spectra-Physics) с центральной длиной волны 800 nm, длительностью импульса 45 fs, энергией в импульсе 0.82 mJ. Начальный диаметр пучка лазера, равный 10 mm, телескопом расширился до 15 mm с целью увеличения интенсивности эмиссионных линий, как показано в работе [11]. Образцы с водным раствором $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ помещались в цилиндрическую стеклянную

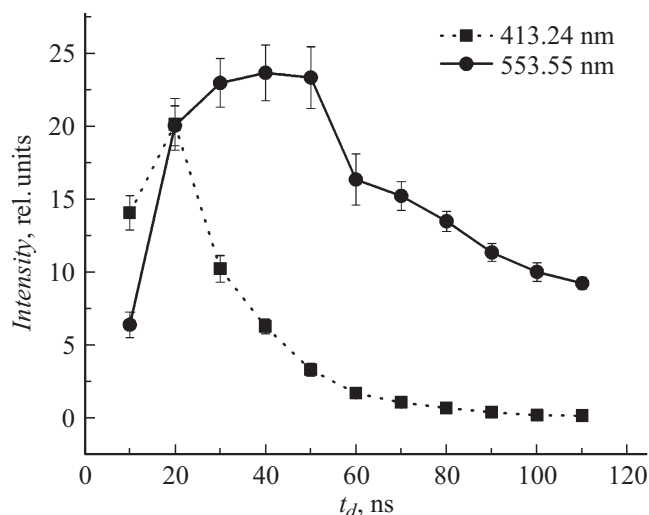


Рис. 1. Зависимости интенсивностей линий BaI (413.24 и 553.55 nm) от времени задержки t_d .

кювету объемом 3 ml. Изображение фемтосекундной лазерной плазмы проецировалось кварцевой линзой на входную щель спектрометра с фокусным расстоянием 300 mm (Spectra Pro 2300, Princeton Instruments, дифракционная решетка — 1200 grooves/mm, ширина входной щели спектрометра 50 μ m). В качестве детектора использовалась 16-битная ICCD-камера (Pi-MAX 3, Princeton Instruments) с временем экспозиции одиночного сигнала $t_g = 10$ ns и регулируемой задержкой регистрации относительно лазерного импульса t_d от 10 до 110 ns с шагом 10 ns (задержка t_d обеспечивалась синхронизацией ICCD-камеры с лазерным импульсом, встроенным генератором задержек SuperSynchro). Накопление сигнала в одиночном измерении осуществлялось по 15 000 лазерным импульсам, при этом время регистрации одного спектра излучения плазмы составляло 150 s для частоты повторения лазерных импульсов 100 Hz. Воздушный аспиратор использовался для предотвращения попадания брызг раствора на фокусирующую оптику. В качестве образца использовался государственный стандартный образец $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, доведенный путем разбавления бидистиллированной водой до концен-

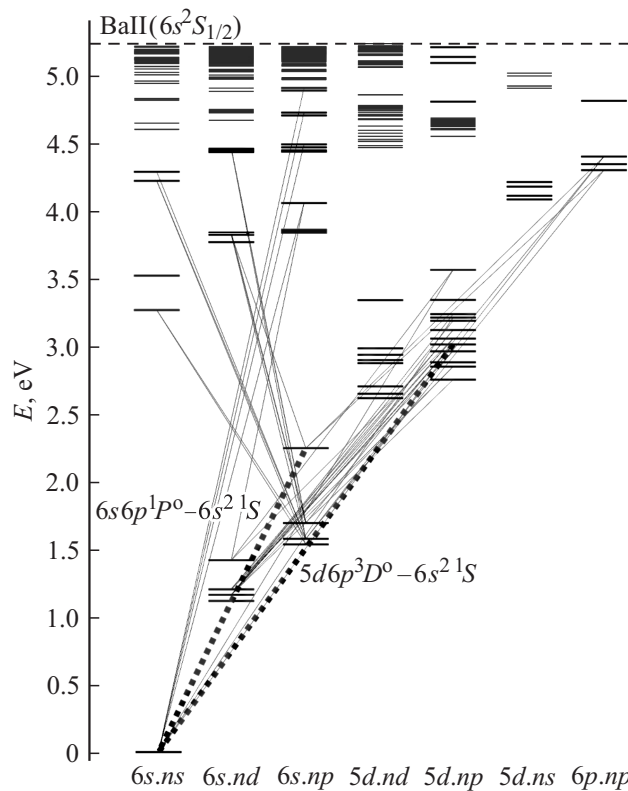


Рис. 2. Диаграмма Гротриана Ba I. Показаны радиационные переходы с $A > 10^6 \text{ s}^{-1}$.

трации бария 10^{-2} g/l (ГСО № 07.01.016, Уральский завод химических реактивов, Россия). Обработка экспериментальных данных осуществлялась в программном комплексе WinSpec.

Зависимости интенсивностей спектральных линий Ba I (413.24 и 553.55 nm) от времени задержки регистрации относительно лазерного импульса t_d представлены на рис. 1. Несмотря на то что вероятность спонтанного перехода для линии Ba I (413.24 nm) ниже на два порядка, чем для линии Ba I (553.55 nm), при $t_d = 10 \text{ ns}$ интенсивность линии Ba I (413.24 nm) почти в 3 раза больше. Максимальная интенсивность

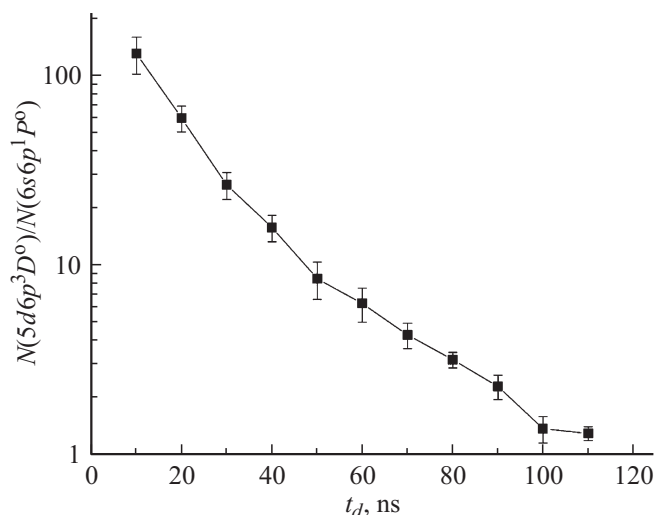


Рис. 3. Зависимость отношения населенностей уровней $5d6p^3D^0$ и $6s6p^1P^0$ Ba I от величины задержки t_d .

линии Ba I (413.24 nm) наблюдается при $t_d = 20$ ns, в то время как интенсивность линии Ba I (553.55 nm) максимальна при $t_d = 40$ ns. Такое поведение указанных линий может быть объяснено рекомбинационным каскадом. Изначально в растворе барий присутствует в виде ионов Ba^{2+} , поэтому населенность вышележащего уровня $5d6p^3D^0$ достигает максимального значения раньше, чем населенность нижележащего уровня $6s6p^1P^0$. Величины времен, соответствующих максимальным интенсивностям исследуемых линий, близки к ранее полученным временам рекомбинации 20–30 ns [1,10]. Диаграмма Гротриана с указанными уровнями переходов для атомарного бария показана на рис. 2. Как известно, интенсивность линии I определяется отношением $I \approx AN \frac{hc}{\lambda}$, где A — вероятность спонтанного перехода, N — населенность верхнего уровня перехода. Таким образом, отношение населенностей уровней определяется следующим соотношением:

$$\frac{N(5d6p^3D^0)}{N(6s6p^1P^0)} \approx \frac{I_{413.24} A_{553.55} \lambda_{413.24}}{I_{553.55} A_{413.24} \lambda_{553.55}}. \quad (1)$$

На рис. 3 показано отношение населенностей уровней в зависимости от времени. Как видно, населенность вышележащего уровня $5d6p^3D^0$ превышает населенность нижележащего уровня $6s6p^1P^0$ на всем интервале измерений. Помимо рекомбинационного каскада данный факт, возможно, объясняется большей вероятностью радиационного перехода для уровня $6s6p^1P^0$ (см. таблицу) и, следовательно, большим значением константы скорости тушения электронным ударом.

Данные рис. 3 свидетельствуют также о том, что для подсистемы уровней $5d6p^3D^0$ и $6s6p^1P^0$ не выполняется бoльцмановское распределение и отсутствует локальное термодинамическое равновесие (ЛТР). Следовательно, пара линий Ba I — 413.24 и 553.55 nm — не пригодна для оценки температуры плазмы на основе метода относительных интенсивностей. Возможный выход из данной ситуации — это регистрация штарковского сдвига и уширения упомянутых выше линий, при этом наличие ЛТР не является обязательным условием. В работах [12,13] электронная температура и плотность определялись без учета ЛТР для плазмы, генерируемой на поверхности алюминиевой мишени наносекундным лазерным импульсом.

Исследование интенсивностей спектральных линий бария от времени задержки регистрации относительно лазерного импульса осуществлялось в ДВФУ при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 14-50-00034) с использованием оборудования уникальных стендов и установок ЦКП „Лазерные методы исследования конденсированных сред, биологических объектов и мониторинга окружающей среды“ ИАПУ ДВО РАН. Анализ населенностей уровней проводился при поддержке грантом РФФИ (№ НК 15-32-20878/16), полученным С.С. Голиком в ходе реализации программы „Организация научных исследований“ Министерства образования и науки РФ.

Список литературы

- [1] *Ilyin A.A., Golik S.S.* // Spectrochim. Acta B. 2013. V. 87. P. 192.
- [2] *Labutin T.A., Lednev V.N., Ilyin A.A., Popov A.M.* // J. Anal. At. Spectrom. 2016. V. 31. P. 90.
- [3] *Golik S.S., Ilyin A.A., Babiy M.Yu., Biryukova Yu.S., Bukin O.A.* // Plasma Sci. Technol. 2015. V. 17. N 11. P. 975.
- [4] *Голик С.С., Ильин А.А., Бабий М.Ю., Бирюкова Ю.С., Агапова Т.М., Майор А.Ю., Букин О.А., Кульчин Ю.Н.* // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. В. 21. С. 45.

- [5] Голик С.С., Букин О.А., Ильин А.А., Соколова Е.Б., Колесников А.В., Бабий М.Ю., Кульчин Ю.Н., Гальченко А.А. // ЖПС. 2012. Т. 79. № 3. С. 488.
- [6] Букин О.А., Алексеев А.В., Ильин А.А., Голик С.С., Царев В.И., Бодин Н.С. // Оптика атмосферы и океана. 2003. Т. 16. № 1. С. 26.
- [7] Долгих Г.И., Будрин С.С., Долгих С.Г., Овчаренко В.В., Чупин В.А., Швец В.А., Яковенко С.В. // ДАН. 2015. Т. 462. № 5. С. 601.
- [8] Golik S.S., Ilyin A.A., Babiy M.Yu., Biryukova Yu.S., Lisitsa V.V., Shmirko K.A. // Proc. of SPIE. 2015. V. 9680. P. 96804A.
- [9] Ilyin A.A., Golik S.S., Shmirko K.A. // Proc. of SPIE. 2015. V. 9680. P. 96801Y.
- [10] Ильин А.А., Соколова Е.Б., Голик С.С., Букин О.А., Шмирко К.А. // ЖПС. 2011. Т. 78. № 6. С. 921.
- [11] 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.
- [12] Bukin O.A., Bazarov I.V., Vodin N.S., Ilyin A.A., Kiselev V.D., Sviridenkov E.A., Tsarev V.I., Maïor A.Yu. // Quantum Electron. 1998. V. 28. P. 685.
- [13] Букин О.А., Базаров И.В., Бодин Н.В., Ильин А.А., Царев В.И., Майор А.Ю., Большакова Е.Н. // ЖПС. 2000. Т. 67. № 2. С. 234.