

09.1;10;03

Исследование спектральных характеристик двухимпульсного лазерного пробоя водных растворов $MnCl_2$ в поле ультразвука

© А.В. Буланов^{1,2}, И.Г. Нагорный^{2,3}, Е.В. Соседко¹¹ Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН, Владивосток, Россия² Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия³ Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН, Владивосток, Россия

E-mail: a_bulanov@me.com

Поступило в Редакцию 26 октября 2020 г.

В окончательной редакции 13 ноября 2020 г.

Принято к публикации 17 ноября 2020 г.

Представлены результаты исследования спектров плазмы оптического пробоя при двухимпульсном и одноимпульсном возбуждении в поле ультразвука. Показана эффективность использования ультразвука для регистрации следовых концентраций химических элементов в жидкости при одноимпульсном возбуждении жидкости, сравнимая с эффективностью при двухимпульсном оптическом пробое.

Ключевые слова: оптический пробой, лазерно-искровая спектроскопия, спектральные линии, оптоакустические эффекты, ультразвук.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.05.50669.18598

Хорошо известно применение метода лазерно-искровой спектроскопии (ЛИС) для элементного анализа жидкостей. В ряде работ [1–4] было показано, что двухимпульсная лазерно-искровая спектроскопия пробоя является более мощным методом элементного анализа *in situ* под водой по сравнению с одноимпульсным возбуждением. Считается, что механизм подводного двухимпульсного лазерного пробоя заключается в том, что первый лазерный импульс создает пузырь пара, а затем после соответствующей межимпульсной задержки второй импульс индуцирует плазму внутри первого, сформированного лазером пузыря. Таким образом, вторичная плазма может расширяться более свободно в газообразном пузыре, чем в воде, что приводит к значительному увеличению эмиссии по сравнению со случаем одноимпульсного возбуждения [5,6]. Вместе с тем очевидным является то, что газовый пузырек в жидкости может создаваться не только лазером, но и ультразвуком. В наших прошлых работах [7,8] показано, что использование ультразвука для создания зоны сжатия и растяжения жидкости при одноимпульсном лазерном пробое приводит к усилению интенсивности линий. Это некоторая модификация метода ЛИС, обозначенная здесь как метод ультразвуковой ЛИС (или УЛИС). Представляет интерес сравнить эффективность двухимпульсного лазерного пробоя с одноимпульсным в поле мощного ультразвука. В настоящей работе представлены некоторые экспериментальные результаты такого сравнения.

В основу положено представление о том, что с фундаментальной точки зрения эффективность подводного импульсного лазерного пробоя зависит главным образом от эффективности пробоя на границе пузырька (не важно, индуцирован он первичным пробоем или ультразвуком).

На этом пути имеются следующие трудности. Прежде всего необходимо решение проблемы синхронизации фокусировки и вероятности оптического пробоя на границе пузырька. Далее важна определенная устойчивость кавитируемой области при регистрации спектра. Решение указанных экспериментальных проблем позволило сравнить двухимпульсный лазерный пробой и пробой в случае УЛИС.

Для возбуждения двойного оптического пробоя в толще жидкости использовались два Nd:YAG-лазера фирмы Quantel „Ultra“ и „Brio“ со следующими параметрами излучения: длина волны 532 nm, длительность импульса 10 ns, энергия в импульсе 30 и 20 mJ соответственно. Регистрация оптического пробоя осуществлялась с применением оптического многоканального анализатора спектров Flame Vision PRO System с временным разрешением 3 ns. Схема эксперимента показана на рис. 1. Для создания двойного пробоя и исследования спектральных характеристик применялась следующая методика синхронизации. Для управления временными задержками использовался четырехканальный генератор задержек Dg535 фирмы Stanford Research Systems. В качестве задающего импульса использовался сигнал запуска лампы вспышки от лазера Quantel „Brio“. С генератора задержек управляющие импульсы поступали на вход внешнего запуска генератора акустических импульсов ГСПФ-053, на входы цифрового осциллографа PV6501 и аналого-цифрового преобразователя АЦП E20-10 для регистрации акустического сигнала гидрофоном, на входы внешнего запуска лазеров и вход внешнего запуска оптического многоканального регистратора спектров (рис. 1). Приведенная на рис. 1 схема позволяла с точностью до 1 ns синхронизировать время начала ультразвуковой накачки среды относительно пробоя, время

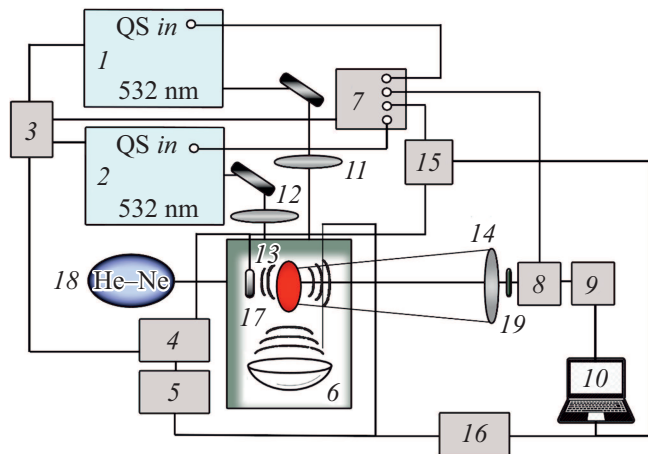


Рис. 1. Схема эксперимента. 1, 2 — лазеры, 3 — кнопка включения управляющего импульса, 4 — генератор импульсов произвольной формы ГСПФ-053, 5 — усилитель мощности У7-5, 6 — широкополосный усилитель мощности типа У7-5, 7 — генератор задержек, 8 — монохроматор, 9 — CCD-камера, 10 — компьютер, 11, 12 — поворотное зеркало и линза, 13 — область пробоя, 14 — собирающая линза, 15 — осциллограф PV6501, 16 — АЦП-плата E20-10, 17 — высокочастотный гидрофон типа 8103 фирмы Brüel&Kjær, 18 — гелий-неоновый лазер, 19 — диафрагма.

оптического пробоя двух лазерных импульсов, задать время начала оптической и акустической регистрации. Обработка данных эксперимента проводилась по методике, представленной в [7], с применением программы, описанной в [9].

Для улучшения оптической регистрации пробоя была использована методика, подробно описанная в [9], для которой характерна уменьшенная зависимость возрастающего нежелательного эффекта взрывного вскипания и нестабильности поверхности водных растворов от увеличения энергии. В работах [5,6] для создания второго лазерного пробоя была использована постфокусная фокусировка для создания пробоя на границе пузырька. Мы использовали похожую методику, но для создания одноимпульсного пробоя в поле ультразвука в накачанной среде с микропузырьками.

Для сравнения эффективности двухимпульсного и одноимпульсного лазерного пробоя в поле ультразвука (УЛИС) был использован водный раствор $MnCl_2$ (концентрация 1 г/л) с минеральной водой „Серебряный ключ“ с концентрацией кальция не выше 15–45 мг/л, в котором проводился анализ линий марганца. Оптические спектры регистрировались с задержкой $1 \mu s$ от начала пробоя и экспозицией $5 \mu s$. Были получены зависимости спектральных линий атомарного марганца на длинах волн 403 нм от параметров ультразвука и от мощности лазерного возбуждения. Была использована резонансная частота 64.9 кГц ультразвукового генератора при напряжении 30 В при различной фазовой задержке относительно момента оптического пробоя жидкости. Фазо-

вая задержка вычислялась следующим образом: период на частоте 64.9 кГц составляет $15.4 \mu s$, соответственно интервал времени между включением и пробоем, разделенный на период, и составляет фазу. Далее мы отбрасывали целое количество периодов и оставалась та часть периода, которая отвечала фазе ультразвуковых колебаний в данной точке.

На рис. 2, *a* представлены оптические спектры пробоя в случае двухимпульсного возбуждения, одноимпульсного и обоих вариантов в поле ультразвука. Хорошо видно, что влияние ультразвука сказывается и на процессе одноимпульсного пробоя, и на двухимпульсном возбуждении. В наших экспериментах особую роль играло время задержки для накачивания среды ультразвуком. На рис. 2, *b* показана интенсивность линии марганца в зависимости от фазы ультразвукового поля, начинающего накачивать жидкость ультразвуком за шесть периодов до оптического пробоя (примерно $100 \mu s$). Соответствующие задержки отвечают следующим фазам ультразвукового поля: $107 \mu s$ — 0.9π , $110 \mu s$ — 1.3π , $114 \mu s$ — 1.8π , $115 \mu s$ — 2π . Наибольший эффект

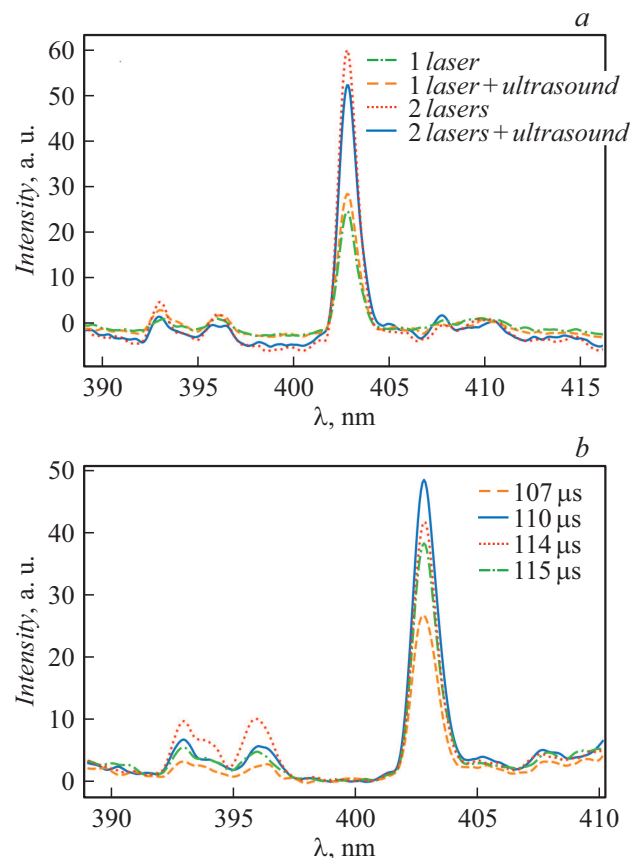


Рис. 2. *a* — интенсивность линии Mn I с использованием и без использования ультразвука при одноимпульсном и двухимпульсном возбуждении; *b* — зависимость интенсивности линии Mn I от включения задержки фазы акустического поля при одноимпульсном возбуждении в поле ультразвука. При одноимпульсном возбуждении был использован лазер Quantel „Brio“ с мощностью 20 мДж, на рисунке указан как 1 laser.

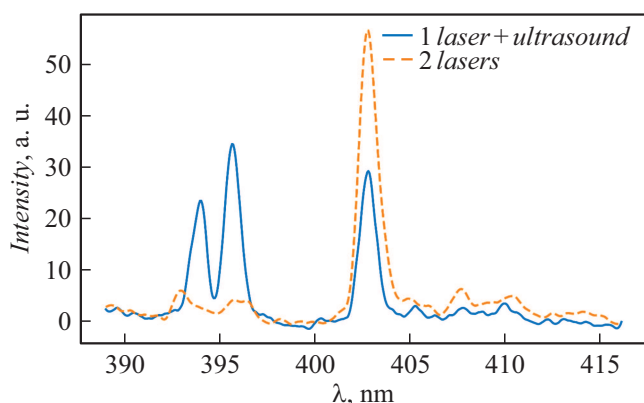


Рис. 3. Интенсивности линий ионов Ca на длине волны 393.4 и 396.8 nm и Mn на длине волны 403 nm при двухимпульсном возбуждении и совместном воздействии одноимпульсного лазерного излучения и ультразвука. При одноимпульсном возбуждении был использован лазер Quantel „Brio“ с мощностью 20 mJ, на рисунке указан как 1 laser.

наблюдается в фазе максимального растяжения поля, т.е. когда фаза больше π . В фазе сжатия наблюдается ослабление эффекта. Наибольший эффект имеет место при максимальном отрицательном воздействии, т.е. при фазе $3\pi/2$. Хорошо заметна разница в интенсивностях спектральных линий марганца.

В ряде экспериментов по уменьшению и увеличению периода накачки жидкости ультразвуком были получены следующие результаты. Несмотря на то что концентрация кальция на порядки меньше концентрации марганца, нами был зарегистрирован эффект появления в поле ультразвука более интенсивной линии дублета иона кальция на длине волны 393.4 и 396.8 nm по сравнению с линией марганца. На рис. 3 представлены интенсивности соответствующих линий иона кальция и марганца при одноимпульсном пробое в поле ультразвука и при двухимпульсном пробое без ультразвука. При двухимпульсном пробое видны слабые малоcontrastные линии иона кальция, которые весьма трудно разрешить, в то время как в поле ультразвука даже при одноимпульсном пробое линии иона кальция резко усиливаются, отчетливо разрешаются и даже превышают по интенсивности линии марганца.

Данный эффект можно объяснить следующим образом. Используя диаграммы Гротриана [10], можно прийти к выводу, что создание кавитируемой области и соответственно зоны пониженного давления позволяет дальнейшему лазерному пробое и электронному удару создать разрешенный радиационный переход Ca II, который спектроскопически регистрируется на длине волны 393.4 и 396.8 nm. Энергия для накачки данных уровней составляет всего лишь 1.7 eV. В случае марганца данный эффект не проявляется, так как нижние радиационные энергетические уровни не являются разрешенными. Все это в свою очередь демонстрирует важность устойчивого

создания кавитируемой области и времени накачки для первичного пузырька. При двойном лазерном пробое такого эффекта не было выявлено ни разу. Полученный результат позволяет говорить о возможности применения УЛИС для решения задачи уменьшения минимально обнаружимой концентрации элементов в жидкости в методе ЛИС. Подчеркнем, что наиболее сильно этот эффект проявляется для тех элементов, у которых нижние энергетические уровни сравнительно легко накачиваются.

Таким образом, представлены экспериментальные результаты изучения оптического пробоя при двухимпульсном возбуждении и при одноимпульсном возбуждении в поле ультразвука. Наблюдается увеличение интенсивности спектральных линий марганца при одноимпульсном оптическом пробое в поле ультразвука. Однако интенсивность линий при накачке ультразвуком оказывается меньше, чем при двойном пробое. Тем не менее использование ультразвука все равно имеет практический смысл, прежде всего из-за простоты его использования, а также из-за отсутствия необходимости строить сложную оптическую схему: увеличение линии марганца в присутствии ультразвука имело место всегда. Показана важность разности фаз между акустическим излучением и началом оптического пробоя для усиления интенсивности линий в поле ультразвука, что согласуется с ранними работами [7–9]. Наиболее неожиданным результатом работы явилась высокая эффективность использования ультразвука для регистрации следовых концентраций иона кальция в жидкости при одноимпульсном оптическом пробое жидкости, сравнимая с эффективностью при двухимпульсном оптическом пробое.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-32-20146 мол_a_вед.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] D.A. Cremers, L.J. Radziemski, *Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy*, 2nd ed. (John Wiley & sons, Chicester, 2013).
- [2] S. Musazzi, U. Perini, *Laser-induced breakdown spectroscopy*. Springer Ser. in Optical Science (Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg, 2014), vol. 182. DOI: 10.1007/978-3-642-45085-3.
- [3] R. Noll, *Laser-induced breakdown spectroscopy: fundamentals and applications* (Springer, Berlin, 2012).
- [4] A. De Giacomo, M. Dell’Aglia, R. Gaudiuso, S. Amoroso, O. De Pascale, *Spectrochim. Acta B*, **78** (6), 1 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.sab.2012.10.003>

- [5] B. Xue, Y. Tian, Y. Lu, Y. Li, R. Zheng, *Spectrochim. Acta B*, **151** (1), 20 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.11.005>
- [6] B. Xue, N. Li, Y. Lu, Y. Li, R. Zheng, *Appl. Phys. Lett.*, **110** (10), 101102 (2017). <https://doi.org/10.1063/1.4977893>
- [7] А.В. Буланов, И.Г. Нагорный, Е.В. Соседко, *Письма в ЖТФ*, **43** (16), 55 (2017).
DOI: 10.21883/PJTF.2017.16.44933.16650
- [8] А.В. Буланов, И.Г. Нагорный, Е.В. Соседко, *Письма в ЖТФ*, **45** (23), 34 (2019).
DOI: 10.21883/PJTF.2019.23.48717.17586.
- [9] А.В. Буланов, Е.В. Соседко, *Докл. РАН. Науки о Земле*, **491** (1), 92 (2020). DOI: 10.31857/s2686739720030020
- [10] *Atomic Spectra Database* [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://dx.doi.org/10.18434/T4W30F>