

01

Наблюдение атомной флуоресценции кальция в лазерно индуцированной плазме с высоким пространственным разрешением

© Б.Г. Бегларян, А.С. Закусин, Т.А. Лабутин[✉]

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119234 Москва, Россия

[✉] e-mail: timurla@laser.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 05.04.2022 г.

В окончательной редакции 26.04.2022 г.

Принята к публикации 28.04.2022 г.

Определены экспериментальные параметры, оптимальные для изучения распределения атомов кальция в лазерно индуцированной плазме при пониженном давлении (16 Torr) методом атомной флуоресценции. Для возбуждения и наблюдения флуоресценции была впервые предложена и реализована схема нерезонансной флуоресценции с использованием переходов между состояниями $4s4p(^3P^o) - 4p^2(^3P)$ с длинами волн 428.30 и 430.25 nm соответственно. На основании анализа влияния прогорания мишени на интенсивность сигнала флуоресценции и сравнения кривых насыщения флуоресценции показано, что для наблюдения флуоресценции предпочтительно использовать мишень из чистого карбоната кальция. Существенное (в 62 раза) усиление сигнала при наблюдении флуоресценции в оптимальных условиях позволяет пренебречь вкладом спонтанной эмиссии в интенсивность линий. Также показано малое влияние температуры в пределах, наблюдаемых в диагностируемой лазерной плазме, на заселенность используемого для возбуждения флуоресценции уровня. После оптимизации параметров это позволило провести измерения с пространственным разрешением и установить характер распределения атомов кальция в плазме вдоль ее латеральной координаты.

Ключевые слова: лазерно индуцированная плазма, лазерная атомно-флуоресцентная спектрометрия, пространственно разрешенные исследования плазмы.

DOI: 10.21883/OS.2022.08.52897.3491-22

Введение

Плазменные источники широко используются в науке и технике для получения и обработки материалов [1], находят применение в медицине [2], используются для определения элементного состава самых разнообразных объектов [3,4], а также для имитации ударных процессов в верхних слоях атмосферы [5]. Все это требует создания подходящих источников плазмы, способов контроля их параметров и подробной информации о пространственном распределении частиц [6]. Одним из таких источников является лазерно индуцированная плазма, образующаяся при фокусировке импульсного лазерного излучения в объеме газа или жидкости, либо на поверхности твердой мишени. К преимуществам данного источника можно отнести исключительно широкий диапазон параметров, которые реализуются в лазерной плазме на различных этапах ее существования.

Оптические методы технически оптимальны для измерений с пространственным разрешением плазменных источников: в частности, проводят фотографирование лазерной плазмы с помощью узкополосных светофильтров [7] или регистрируют спектры излучения, перемещая факел относительно щели спектрометра [8]. Однако в данном случае ведется измерение интенсивности от всех точек объемного источника вдоль оси наблюдения и для того, чтобы восстановить истинное распределение параметров, необходимо осуществлять преобразование

Абеля или Радона [9]. Однако существенной проблемой при использовании обратного преобразования Абеля [10] является приближение шума к вариации сигнала между соседними точками при уменьшении шага для регистрации спектров (т.е. негладкость экспериментально измеряемых зависимостей).

Лазерная атомно-флуоресцентная спектрометрия позволяет получать данные о распределении частиц с высоким пространственным разрешением без влияния зон плазмы, находящихся вдоль оси наблюдения [6]. Помимо этого стоит отметить исключительно высокую чувствительность данного метода [11]. В целях исследования газа или плазмы рекомендуется работать в области насыщенной флуоресценции для уменьшения влияния флуктуаций интенсивности возбуждающего излучения на сигнал флуоресценции [12].

Поскольку при возбуждении флуоресценции оказывается заселенным только одно выбранное состояние, то в спектре флуоресценции наблюдаются линии, соответствующие переходам из этого состояния, которые разрешены в дипольном приближении. Возможна реализация различных схем возбуждения флуоресценции, при которых в спектре наблюдается одна или несколько линий. В этих схемах чаще всего возбуждаются атомы из основного состояния, и если возбуждение происходит не в первое возбужденное состояние, необходимо учитывать возможные пути излучательной и безызлучательной релаксации [13].

Одним из направлений использования лазерной плазмы является лабораторное моделирование процесса сгорания метеоров в верхних слоях атмосферы. Кальций входит в состав многих объектов космического происхождения, в частности, спектр кальция и молекулярные полосы CaO наблюдали в спектре метеора Бенешов [14]. Особенностью лазерно индуцированной плазмы на твердой мишени является наличие большого количества мелкодисперсных частиц, выносимых с поверхности пробы в результате взрывного кипения, поэтому наблюдается интенсивное ми-рассеяние, исключающее возбуждение и регистрацию флуоресценции на одной длине волны. В то же время в литературе известны только схемы резонансной флуоресценции для атомов и ионов кальция для переходов, соответствующих линиям Ca I 422.67, Ca I 585.75 и Ca II 393.37 nm [15]. Поэтому в рамках данной работы мы сфокусировались на выборе схемы возбуждения атомной флуоресценции кальция и ее экспериментальной реализации для изучения пространственного распределения атомов кальция в лазерно индуцированной плазме.

1. Экспериментальная часть

Для проведения измерений была модифицирована лабораторная установка для лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии (ЛИЭС), подробно описанная в работе [16]. Для получения лазерно индуцированной плазмы на поверхности образца, помещенного в вакуумную камеру, в которой поддерживали давление 16 Torr, излучение второй гармоники ($\lambda = 532$ nm) лазера (Lotis Tii LS-2134UTF) с энергией импульса ≈ 6 mJ фокусировалось ахроматическим дублетом с фокусным расстоянием $f = 150$ mm. Перестраиваемый импульсный титан-сапфировый лазер LX329 (Solar Laser Systems, Беларусь) использовался для возбуждения флуоресценции в плазме. Его излучение направлялось параллельно поверхности мишени, а система из призм и линейных однокоординатных столиков позволяла регулировать положение пучка по горизонтали и вертикали в пределах 6 mm с погрешностью 0.1 mm. Фокусировка излучения осуществлялась при помощи линзы с фокусным расстоянием 500 mm. Излучение лазерно индуцированной плазмы собиралось двухлинзовым конденсором на торец оптоволоконного жгута (7 кварцевых волокон 200 μ m, линия-линия), второй конец которого был установлен вплотную к щели спектрометра MS5204i (SOL Instruments, Беларусь, 1800 gr/mm). Для регистрации спектров использовалась стробируемая ПЗС-камера с усилителем яркости „Наногейт-2В“ (НПП „Наноскан“, Россия). Синхронизация лазеров и системы регистрации осуществлялась при помощи цифрового генератора импульсов Sapphire 9214-ВТ (Quantum Composers, США).

В качестве мишеней использовали мрамор и карбонат кальция (Sigma Aldrich, 99.995 mass.%). Образцы мрамора представляли собой квадратные полированные пластины, а порошок карбоната кальция прессовали

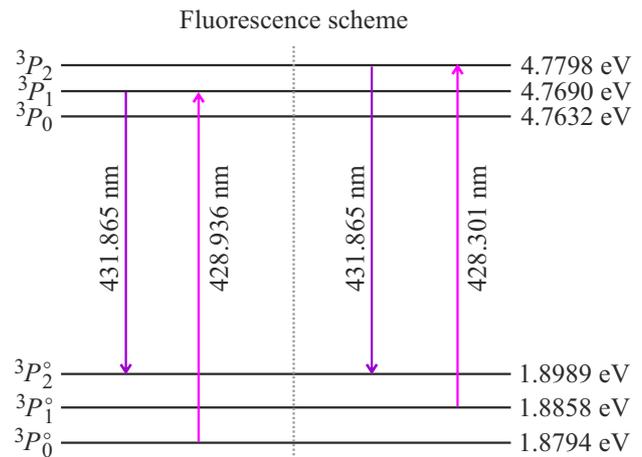


Рис. 1. Диаграмма энергетических уровней $4s4p(^3P^\circ) - 4p^2(^3P)$ атома кальция и переходы, задействованные в возбуждении и регистрации флуоресценции.

в таблетки диаметром 12 mm под давлением 470 МПа. Образцы закреплялись в вакуумной камере на вращающемся держателе, что обеспечивало перемещение точки абляции по поверхности мишени.

2. Обсуждение результатов

Для возбуждения и регистрации флуоресценции были рассмотрены переходы атома кальция между состояниями $4s4p(^3P^\circ) - 4p^2(^3P)$, лежащие в диапазоне от 428 до 432 nm (рис. 1), хорошо разрешаемые и не подверженные влиянию спектральных помех со стороны других эмиссионных линий. Учитывая, что для нерезонансного возбуждения могут использоваться переходы с полным моментом импульса верхнего уровня $J = 1, 2$, была выбрана схема флуоресценции, в которой для возбуждения использовали линию 428.301 nm, а для регистрации — Ca I 430.253 nm. Такой выбор обусловлен тем, что в этом случае возможны только два радиационных перехода из возбужденного состояния ($^3P_2 \rightarrow ^3P_2^\circ$; $^3P_2 \rightarrow ^3P_1^\circ$), а в случае верхнего уровня с $J = 1$ возможны три перехода ($^3P_1 \rightarrow ^3P_2^\circ$, $^3P_1 \rightarrow ^3P_1^\circ$, $^3P_1 \rightarrow ^3P_0^\circ$), что делает интенсивность каждой отдельной линии меньше. Также мы получили небольшой выигрыш в энергии возбуждения, так как энергия импульса лазера на длине волны 428.301 nm выше, чем на длине волны 428.936 nm.

Поскольку флуктуации температуры в плазме могут оказывать существенное влияние на заселенность возбужденных состояний, были рассчитаны соответствующие значения для триплетных возбужденных $4p_2(^3P)$, $4s4p(^3P^\circ)$ и основного синглетного $4s^2(^1S)$ состояний атома кальция в условиях локального термодинамического равновесия в соответствии с распределением Больцмана:

$$\frac{n_i^Z}{n^Z} = \frac{g_i}{Z^Z(T)} e^{-\frac{E_i}{k_B T}},$$

где n_i^Z — количество частиц в i -м состоянии, n^Z — общее количество частиц Z , g^i — статистический вес i -го уровня, $Z^Z(T)$ — сумма по состояниям при температуре T , E_i — энергия i -го уровня (eV), k_B — постоянная Больцмана.

Заселенности были рассчитаны при температурах, наблюдаемых при давлении 16 Torr и задержке 10 μ s. Температура была определена методом графика Саха-Больцмана по линиям кальция в диапазоне 360–435 nm с использованием итерационного алгоритма, описанного в работе [17]. Соответственно, исходя из погрешности определения температуры, считали значения 6400 и 5600 K граничными величинами для данных условий. При температуре 6400 K относительные заселенности состояний 1S_0 , $^3P_2^o$ и 3P_2 равны 0.637, 0.063 и $5.5 \cdot 10^{-4}$ соответственно, а при температуре 5600 K — 0.769, 0.046 и $1.9 \cdot 10^{-4}$. Как видно из полученных результатов, для состояния $^3P_2^o$ различие в значениях заселенности мало, что обеспечит стабильность интенсивности флуоресценции относительно случайных вариаций температуры в рассматриваемом диапазоне при возбуждении флуоресценции из этого состояния.

На рис. 2 представлены спектры эмиссии и флуоресценции, зарегистрированные в одинаковых условиях, при возбуждении излучением с длиной волны 428.301 nm. При этом увеличение интенсивности максимально для линии Ca I 430.253 nm, что и ожидалось исходя из выбранной схемы, и достигает 62 раз. Следовательно, при таком усилении сигнала вкладом спонтанной эмиссии в интенсивность линий для дальнейших расчетов можно пренебречь.

Для обеспечения максимальной интенсивности сигнала флуоресценции была построена зависимость интенсивности линии Ca I 430.253 nm от длины волны возбуждающего излучения (рис. 3). Длина волны возбуждающего излучения была установлена на значении 428.31 nm, что соответствует максимальной интенсивности линии Ca I 430.253 nm.

Поскольку эффективность атомизации при лазерно индуцированном пробое зависит от материала мишени, мы исследовали кривые насыщения флуоресценции в лазерной плазме при испарении образцов мрамора и карбоната кальция. Была рассмотрена зависимость интенсивности линии Ca I 430.253 nm от энергии импульса возбуждающего лазерного излучения. Из рис. 4 можно сделать вывод, что для мрамора насыщение флуоресценции не достигается даже при максимально доступной энергии возбуждающего импульса. Поэтому в дальнейшей работе использовался только карбонат кальция в качестве мишени. Энергия лазерных импульсов поддерживалась в диапазоне 15.5–16 mJ, что обеспечивало стабильность генерации лазерного излучения и позволяло работать в режиме насыщения флуоресценции.

При попадании множества лазерных импульсов в одну точку таблетки CaCO₃ (в нашем случае — многократном прохождении через одну точку круговой траектории на поверхности) интенсивность спектров заметно снижается. Чтобы оценить влияние прогорания образца при

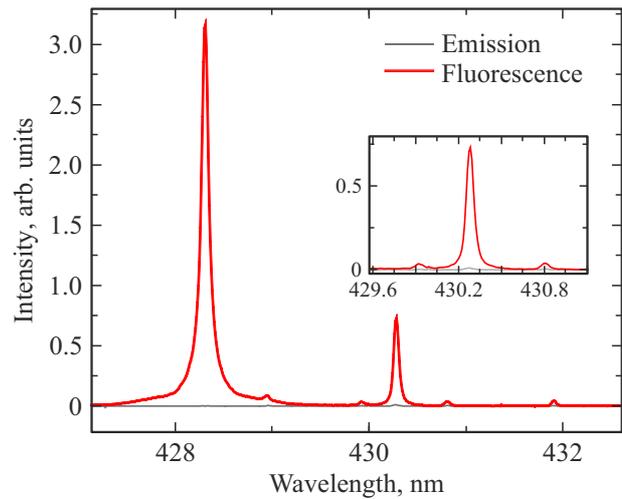


Рис. 2. Спектры флуоресценции и эмиссии кальция в лазерно индуцированной плазме. Интенсивный максимум с $\lambda = 428.30$ nm соответствует рассеянному излучению возбуждающего лазера.

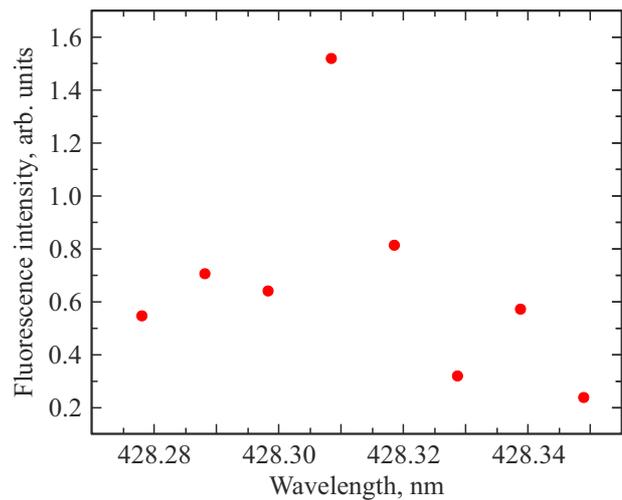


Рис. 3. Зависимость интенсивности флуоресценции на длине волны $\lambda = 430.25$ nm от длины волны возбуждающего лазерного излучения.

испарении CaCO₃ на сигнал флуоресценции, была изучена зависимость ее интенсивности от порядкового номера импульса (рис. 5). Видно (рис. 5, a), что тенденция к уменьшению интенсивности ярко выражена до ~ 100 -го импульса и затем возобновляется после 300–350-го импульса. Также наблюдается большая вариабельность сигнала от импульса к импульсу, поэтому для улучшения воспроизводимости спектры усреднялись. При усреднении 40 последовательных спектров (рис. 5, b) вариабельность сигнала значительно уменьшается, что позволяет использовать все точки, за исключением первой, для проведения измерений. Значимое снижение сигнала в течение первых импульсов, возможно, связано с углублением кратера при лазерно индуцированном

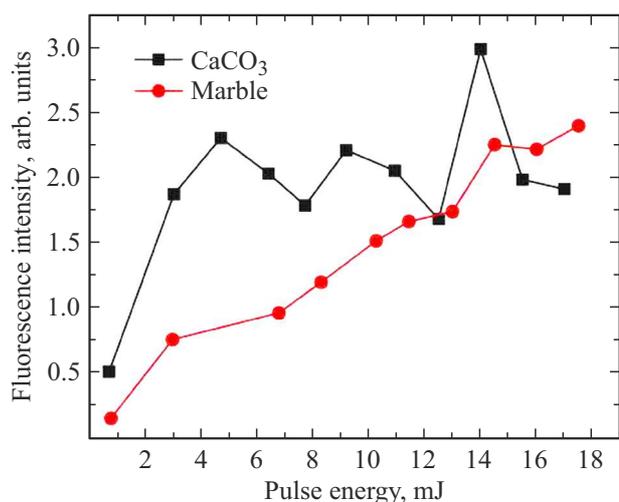


Рис. 4. Кривые насыщения флуоресценции при испарении CaCO₃ и мрамора.

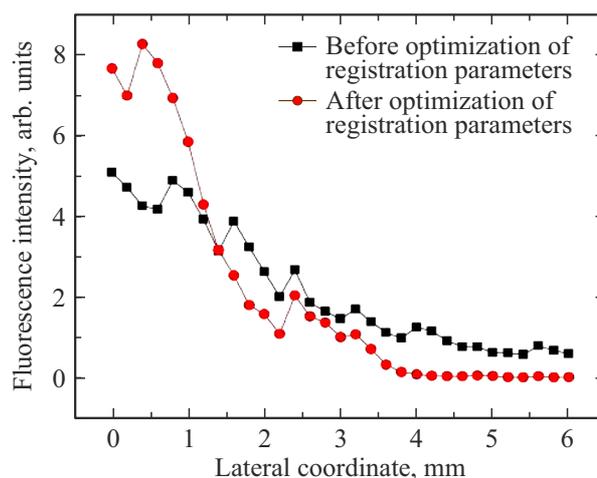


Рис. 6. Интенсивность сигнала флуоресценции ($\lambda = 430.25$ nm) при разных значениях латеральной координаты до (черная линия) и после (красная линия) оптимизации условий накопления сигнала и усреднения спектров. Положение $X = 0$ совпадает с осью плазмы.

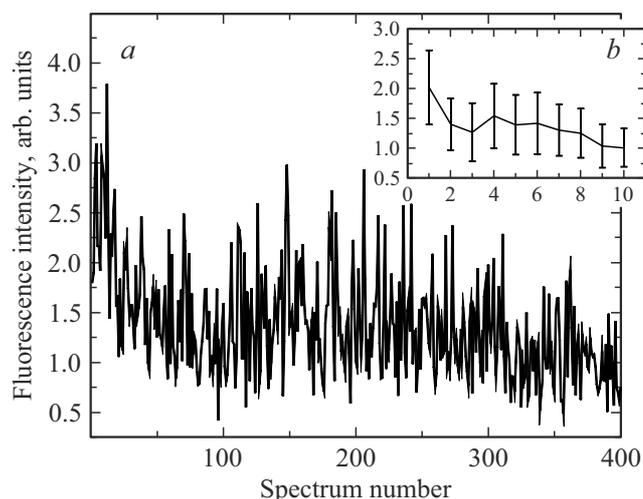


Рис. 5. *a* — зависимость интенсивности флуоресценции ($\lambda = 430.25$ nm) от номера импульса. *b* — результат усреднения интенсивности флуоресценции по 40 последовательным импульсам.

пробое, особенностью состава или плотностью таблетки CaCO₃ в приповерхностном слое.

После оптимизации всех экспериментальных параметров были проведены измерения флуоресценции с пространственным разрешением в различных зонах плазмы. На высоте 2 mm от поверхности образца луч возбуждающего лазерного излучения перемещали от оси плазмы (латеральная координата 0 mm) к ее периферии с шагом 200 μ m. Зависимость интенсивности флуоресценции от латеральной координаты (рис. 6) демонстрирует, что интенсивность падает при удалении от оси плазмы и перемещении к ее периферии. Снижение интенсивности флуоресценции свидетельствует об уменьшении объемной концентрации атомов Ca, находящихся в низшем триплетном состоянии, из которого происходило

возбуждение флуоресценции. Также хорошо заметно различие между кривыми „до“ и „после“ оптимизации параметров регистрации спектров. На первой кривой наблюдаются периодические изменения интенсивности сигнала, что было связано с прогоранием мишени при многократной абляции в одной точке. Переход к новой точке на поверхности приводил к увеличению интенсивности. Усреднение сигнала и удаление первого спектра позволило избежать негативного влияния прогорания мишени на результаты измерений с пространственным разрешением.

3. Выводы

Впервые предложена и реализована схема нерезонансной атомной флуоресценции кальция, которая может использоваться для измерений с пространственным разрешением в плазменных источниках. Прделанная работа по оптимизации параметров регистрации флуоресценции атомов кальция в лазерно индуцированной плазме продемонстрировала, что длины волн возбуждения и регистрации флуоресценции, точная установка длины волны возбуждающего лазерного излучения с учетом сдвига и уширения линий в лазерной плазме, прогорание мишени и условия достижения насыщенной флуоресценции оказывают огромное влияние на результаты измерений с пространственным разрешением. В частности, устранение влияния прогорания мишени на интенсивность сигнала наряду с надежным подтверждением работы в условиях насыщения флуоресценции минимизируют влияние случайных флуктуаций на интенсивность регистрируемого сигнала. Проведенная оценка влияния температуры на заселенность используемых переходов позволяет пренебрегать ее флуктуациями в условиях

лазерной плазмы при проведении измерений. Выбранная нами схема флуоресценции с использованием переходов на длинах волн 428.301 и 430.253 nm позволила добиться большого коэффициента усиления сигнала по сравнению с сигналом атомной эмиссии, что обеспечивает чувствительность при зондировании периферийных областей лазерной плазмы с невысокой объемной концентрацией атомов кальция.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 18-13-00269-П.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] L. Bárdos, H. Baránková. *Thin Solid Films*, **518** (23), 6705 (2010).
- [2] K.D. Weltmann, E. Kindel, T. von Woedtke, M. Hänel, M. Stieber, R. Brandenburg. *Pure and Appl. Chem.*, **82** (6), 1223 (2010).
- [3] N.B. Zorov, A.M. Popov, S.M. Zaytsev, T.A. Labutin. *Russ. Chem. Rev.*, **84** (10), 1021 (2015).
- [4] R. Thomas. *Practical Guide to ICP-MS2008* (CRC Press, Boca Raton, 2008).
- [5] A.M. Popov, A.A. Berezhnoy, J. Borovička, T.A. Labutin, S.M. Zaytsev, A.V. Stolyarov. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, **500** (4), 4296 (2021).
- [6] H.F. Döbele, T. Mosbach, K. Niemi, V.S. Gathen -v.d. *Plasma Sources Sci. Technol.*, **14** (2), 31 (2005).
- [7] B.C. Castle, K. Visser, B.W. Smith, J.D. Winefordner. *Appl. Spectrosc.*, **51** (7), 1017 (1997).
- [8] S.V. Shabanov, I.B. Gornushkin. *Spectrochim. Acta B*, **66** (6), 413 (2011).
- [9] I.B. Gornushkin, S.V. Shabanov, U. Panne. *J. Anal. At. Spectrom.*, **26** (7), 1457 (2011).
- [10] C.J. Dasch. *Appl. Opt.*, **31** (8), 1146 (1992).
- [11] M.A. Bolshov. *Anal. Bioanal. Chem.*, **355** (5–6), 549 (1996).
- [12] J. Sneddon, T.L. Thiem, Y.-I. Lee. *Lasers in analytical atomic spectroscopy*, 1st ed. (Wiley-VCH, Weinheim, 1997).
- [13] А.Н. Зайдель. *Атомно-флуоресцентный анализ: Физические основы метода* (Наука, Москва, 1980), 197 с.
- [14] A.A. Berezhnoy, J. Borovička, J. Santos, J.F. Rivas-Silva, L. Sandoval, A.V. Stolyarov, A. Palma. *Planet. Space Sci.*, **151**, 27 (2018).
- [15] B.W. Smith, M.R. Glick, K.N. Spears, J.D. Winefordner. *Appl. Spectrosc.*, **43** (3), 376 (1989).
- [16] S. Zaytsev, A. Popov, N. Zorov, T. Labutin. *J. Instrum.*, **9** (6), P06010 (2014).
- [17] C. Aragón, J.A. Aguilera. *Spectrochim. Acta B*, **63** (9), 893–916 (2008).