

第 3 章

激光诱导击穿光谱自吸收机理

在第 2 章中,我们对激光诱导等离子体中的自吸收效应进行了介绍,并对传统自吸收校正和消除方法的原理和局限进行了详细的描述和对比。这些方法都能够减少自吸收对谱线及定量分析的影响,但是它们需要依赖于等离子体特征参数(包括尺寸、温度、粒子数密度等)建模来评估自吸收对发射谱线的影响,或是需要使用复杂的仪器来消除特定谱线的自吸收。在实际分析工作中,激光-靶相互作用机制的复杂性和等离子体演化的快速性均降低了这些方法在 LIBS 定量分析应用中的适用性和实用性。相较于对自吸收效应的观察和校正,目前对自吸收机理的理论和实验研究仍然较少。因此,通过对自吸收效应的特性研究,得到自吸收的物理机理模型,探究等离子体内部辐射的吸收和发射过程,提出消除自吸收的宽动态元素测量范围的定量分析方法,这对于提高 LIBS 的精度,改善其分析性能,进一步促进其在工业分析及环境检测等领域中的作用意义重大。

本章主要对 LIBS 中自吸收效应的机理研究进行介绍。首先介绍激光诱导等离子体中的自吸收效应在物理意义层面上的量化表征,自吸收与辐射谱线参数、辐射跃迁类型、等离子体特征参数之间的定量关系,以及评估自吸收程度的技术方法,使得对于任意分析条件下的谱线自吸收有明确的量化表征;其次,介绍在 LIBS 实验中基于不同表征方法的等离子体中自吸收效应随时间空间演化的规律,以及通过分析谱线所含有的自吸收信息提出一种通过量化谱线自吸收程度来表征等离子体特征参数的方法。本章中如有前述章节出现过的参数,其定义如前,此章仅对新出现参数作出说明。

3.1 自吸收机理

3.1.1 谱线属性与自吸收关系

在使用 LIBS 进行元素定量分析时,因为不同的谱线对应不同的自吸收程度,所以选择不同的分析谱线将会得到不同的结果。如在第2章中所述,对于均匀并处于 LTE 态的等离子体,其发射谱线的自吸收系数 SA 可以表示为^[1,2]

$$SA = \frac{I(\lambda_0)}{I_0(\lambda_0)} = \frac{1 - e^{-\tau}}{\tau} = \frac{1 - e^{-K/\Delta\lambda_0}}{K/\Delta\lambda_0} \quad (3.1)$$

式中, τ 是光学深度(无量纲)。由上式可知, SA 随着光学深度 τ 的增加而减小,这意味着随着参数 K 越大、 $\Delta\lambda_0$ 越小,发射谱线的自吸收越严重。

那么参数 K 受哪些因素决定呢?

当谱线展宽时,高斯展宽相比于洛伦兹展宽可以忽略不计,有

$$\tau \approx K/\Delta\lambda_0 = 2 \frac{e^2}{mc^2} \cdot \Delta\lambda_0 n_i f \lambda_0^2 l \quad (3.2)$$

通过结合玻尔兹曼分布定律:

$$\frac{n_i}{N} = \frac{g_i}{Z(T)} \exp(-E_i/k_B T) \quad (3.3)$$

及反应振子强度与跃迁概率关系的 Ladenburg 公式:

$$f = \frac{mc}{8\pi^2 e^2} \frac{g_k}{g_i} \lambda_0^2 A_{ki} \quad (3.4)$$

K 参数可以表示为

$$K = \frac{1}{4\pi^2 c} \frac{A_{ki} g_k}{Z(T)} e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \lambda_0^4 \times N l \quad (3.5)$$

由上式可以看出, K 参数与 A_{ki} 、 g_k 、 E_i 、 T 、 λ_0 、 N 、 l 等相关。

结合自吸收与 K 的关系可知,自吸收与谱线的跃迁概率(A_{ki})、上能级简并度(g_k)、中心波长(λ_0)、等离子体的粒子数密度(N)及吸收路径长度(l)成正相关,而与谱线的跃迁下能级(E_i)成负相关。另外值得注意的是,自吸收和电子温度(T)之间的关系随谱线跃迁下能级能量(E_i)水平的变化而变化,其具体相互影响关系将在 3.1.2 节进行详细介绍。

由上述分析可知,激光诱导等离子体谱线属性与自吸收程度密切相关,谱线跃迁概率越大、上能级简并度越大、中心波长越长、跃迁下能级越小,则对应的自吸收程度越大。

3.1.2 等离子体特征属性与自吸收关系

由 3.1.1 节式(3.5)分析可知,等离子体特征属性与自吸收程度也密切相关,等离子体中原子或离子数密度越大、吸收路径长度越长,所对应的自吸收也越严重。另外,等离子体的温度对自吸收程度的影响也十分重要,将式(3.5)中的配分函数展开,可以得到

$$K = \frac{Nl}{4\pi^2 c} A_{ki} g_k \lambda_0^4 \frac{e^{\frac{E_i}{k_B T}}}{g_1 e^{\frac{E_1}{k_B T}} + g_2 e^{\frac{E_2}{k_B T}} + \cdots + g_j e^{\frac{E_j}{k_B T}} + \cdots} \quad (3.6)$$

$$= \frac{Nl}{4\pi^2 c} A_{ki} g_k \lambda_0^4 \frac{1}{g_1 e^{\frac{E_i - E_1}{k_B T}} + g_2 e^{\frac{E_i - E_2}{k_B T}} + \cdots + g_j e^{\frac{E_i - E_j}{k_B T}} + \cdots}$$

由式(3.6)可知,当 $E_i - E_j$ 大于 0 时,即 E_i 很大时, T 越大,自吸收越严重;当 $E_i - E_j$ 小于 0 时,即 E_i 越小时, T 越大,自吸收越微弱。也就是说,自吸收和电子温度之间的关系随谱线的跃迁下能级能量的变化而变化。当谱线的跃迁下能级很低或者是基态时,自吸收与电子温度成负相关;反之,当谱线的跃迁下能级是一个相对很高的能级时,自吸收与电子温度成正相关。

3.1.3 自吸收量化评估

通过 3.1.1 节及 3.1.2 节的分析可知,除了使用自吸收系数法等典型表征自吸收的方法外,还可以由等离子体及所选谱线的特征参数,通过评估 K 参数来表征量化自吸收程度,式(3.5)即可作为自吸收量化表征的解析式。其中,谱线参数可以由美国国家标准与技术研究院(NIST)数据库^[3]查到准确值,电子温度可以由玻尔兹曼或萨哈-玻尔兹曼平面图获得,而对于辐射物质粒子数密度 N 及吸收路径长度 l ,可以利用双波长差分成像技术^[4, 5]获得。

双波长差分成像技术使用一对光轴垂直于激光入射方向的透镜收集来自等离子体的发射光,并将其导入像增强型电荷耦合器件(ICCD)中,在两个透镜之间插入以某条发射谱线为中心的窄带滤波片,用以采集对应这条发射谱线的等离子体图像。然后,使用中心波长偏移、位于发射谱线附近背景处的第二个滤光片对连续辐射背景的等离子体成像。这两个图像之间的差分对应于所研究的辐射物质相应发射谱线的等离子体发射图像。之后对原始发射图像进行阿贝尔(Abel)反演处理^[6],反演后的图像对应于所研究的辐射物质相应发射谱线的发射率图像,假设等离子体处于 LTE 态时,则发射率可以代表辐射粒子在等离子体内的数密度。

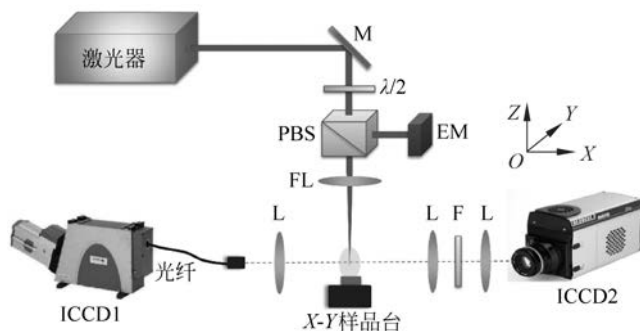
在得到不同元素辐射粒子的数密度 N 和吸收路径长度 l 后,就可以求得 K ,进而得以表征等离子体自吸收程度。

3.2 自吸收表征及演化

3.2.1 自吸收系数法

基于上述自吸收与谱线属性及等离子体特征属性等参数之间的关系,以及量化评估自吸收程度的方法,我们可以通过对含铝压片样品和含铜压片样品等离子体中的自吸收效应演化进行研究,进而分析获得对于一般等离子体发射谱线自吸收效应随时间演化的规律。

首先,使用自吸收系数法表征自吸收程度,对铝等离子体中自吸收效应的演化进行研究。用于 LIBS 分析物质元素、采集等离子体图像的典型实验装置如图 3.1 所示。其中,采用波长 532 nm、重复频率 20 Hz、脉冲宽度 7 ns、脉冲能量 50 mJ 的 Nd: YAG 激光器(Spectra Physics,INDI-HG-20S)作为等离子体烧蚀光源。激光束先由反射镜反射,通过半波片后被偏振分光棱镜 PBS 分成两束,其反射激光束的能量通过绝对校准的能量计(Newport,2936-R)进行能量检测,用以监控激光器输出能量漂移;透射激光束通过 200 mm 焦距的石英透镜聚焦于样品表面以下 1 mm 处,且样品表面聚焦光斑直径约 700 μm 。在垂直于激光入射的方向,用一个焦距为 75 mm 的透镜对准激光诱导产生的等离子体以产生一个 4 倍放大的等离子体羽图像,然后通过 200 μm 芯径的光纤采集等离子体荧光后送入光栅光谱仪(Princeton Instruments,SP-2750)中分光,再由 ICCD1(Princeton Instruments,PI-MAX4-1024i)探测。其中,样品固定于可升降的旋转台,以确保每发脉冲作用于新的样品表面。另一台 ICCD2(Andor,iStar DH334T)被用作相机,通过双波长差分成像技术记录等离子体的发射率图像。



M—反射镜; PBS—偏振分光棱镜; FL—聚焦透镜; L—透镜; EM—能量计; F—滤光片。

图 3.1 LIBS 实验分析装置图

(请扫 X 页二维码看彩图)

在该实验中,使用由纯溴化钾和氧化铝粉末压制成的铝含量约 13% 的压片作为样品,光谱采集的积分时间为 400 ns,延迟时间 200~2000 ns,等间隔为 200 ns,光谱仪光栅刻度为 150 g/mm,入射狭缝为 50 μm ,波长分辨力约 0.1 nm。为了使等离子体辐射光谱有足够的可重复性,并补偿样品点的不均匀性,在相同的实验条件下,平均了 60 个扣除连续背景的等离子体光谱作为分析光谱。其含铝压片样品典型的 LIBS 光谱如图 3.2 所示。

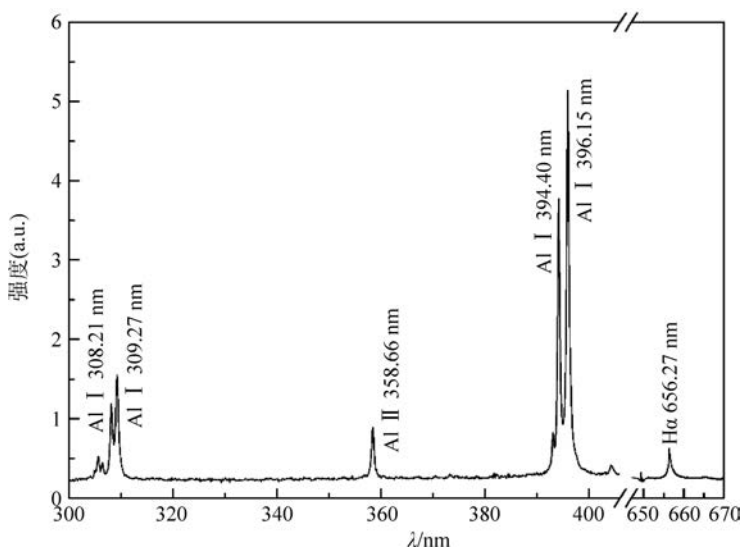


图 3.2 含铝压片样品典型 LIBS 发射光谱图

假设均匀等离子体在光谱采集期间处于 LTE 态,则发射谱线的自吸收系数 SA 可以表示为^[1, 2]

$$SA = \frac{I(\lambda_0)}{I_0(\lambda_0)} = \frac{1 - e^{-k(\lambda_0)l}}{k(\lambda_0)l} \quad (3.7)$$

对于斯塔克展宽系数已知的谱线,自吸收系数 SA 可以表示为^[7]

$$SA = \left(\frac{\Delta\lambda}{\Delta\lambda_0} \right)^{1/\alpha} = \left(\frac{\Delta\lambda}{2w_s} \frac{1}{n_e} \right)^{1/\alpha} \quad (3.8)$$

式中, $\alpha = -0.54$; $\Delta\lambda$ 是测量谱线的半宽; w_s 是斯塔克展宽参数^[8]; n_e 是光学薄等离子体的电子密度,可由下式求得:

$$n_e = N_e(\text{H}\alpha) = 8.02 \times 10^{12} \left(\frac{\Delta\lambda_{\text{H}}}{\alpha_{1/2}} \right)^{3/2} \quad (3.9)$$

式中: $\Delta\lambda_{\text{H}}$ 是 H α 线固有的半峰全宽; $\alpha_{1/2}$ 是以 $\text{\AA}$ 为单位的 H α 线斯塔克线型的半峰半宽,巴尔末线系的精确 $\alpha_{1/2}$ 值可在文献[9]中找到。

由式(3.8)计算的铝原子谱线 Al I 396.15 nm 的 SA 系数随时间的演化展示于图 3.3。其中, Al I 396.15 nm 线的相关参数如下: 跃迁概率 A_{ki} 为 $9.85 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, 上能级简并度 g_k 为 2, 斯塔克展宽参数为 $1.20 \times 10^{-2} \text{ \AA}$ 。H α 线的相关参数如下: 其跃迁概率 A_{ki} 为 $5.39 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, 上能级简并度 g_k 为 4, 斯塔克展宽参数为 $3.15 \times 10^{-2} \text{ \AA}$ 。由图 3.3 可以看出, SA 系数在等离子体初期上升, 在 400 ns 时达到最大值, 此后开始逐渐下降。这表明自吸收效应先随着时间变弱, 达到最弱之后, 又越来越严重。这主要是因为, 等离子体产生后, 经过电离和碰撞导致温度升高, 随着时间开始向外膨胀导致粒子密度降低, 使得其中的自吸收效应变小; 在自吸收效应达到最小之后, 等离子体的进一步膨胀导致温度下降, 变得更“冷”, 导致基态原子的数量变得更多, 使得等离子体中的自吸收效应变得严重。

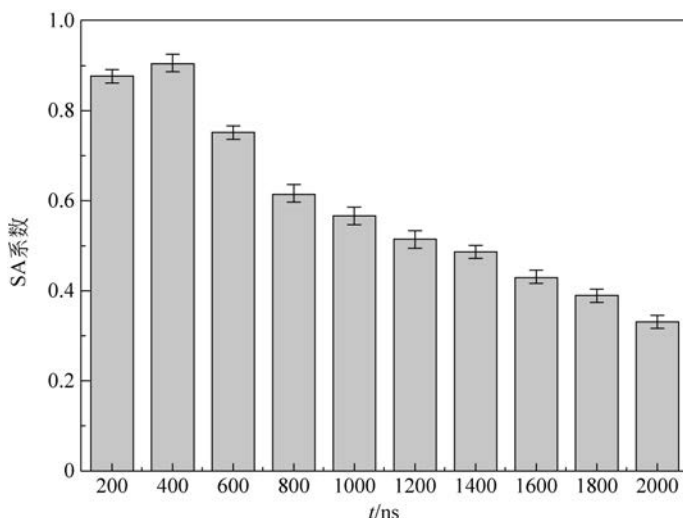


图 3.3 Al I 396.15 nm 线的 SA 系数的时间演变

3.2.2 光学深度系数法

使用光学深度系数法表征自吸收程度, 对铜等离子体中自吸收效应的演化进行研究, 可以进一步了解不同元素自吸收效应随时间的演化规律。其实验装置与图 3.1 相似, 这里为避免激光危险, 提升测量重复性和精度, 改进调节了实验装置。激光器波长采用 1064 nm, 透镜替换为 75 mm 焦距的聚焦透镜, 样品表面光斑直径约为 600 μm 。使用由纯溴化钾和氧化铜粉末压制成的 Cu 含量为 0.01%、0.05%、0.60% 的压片为样品, 光谱采集的积分时间为 100 ns, 延迟时间为 200~800 ns, 等间隔为 100 ns。其含铜压片样品典型的 LIBS 光谱如图 3.4 所示。

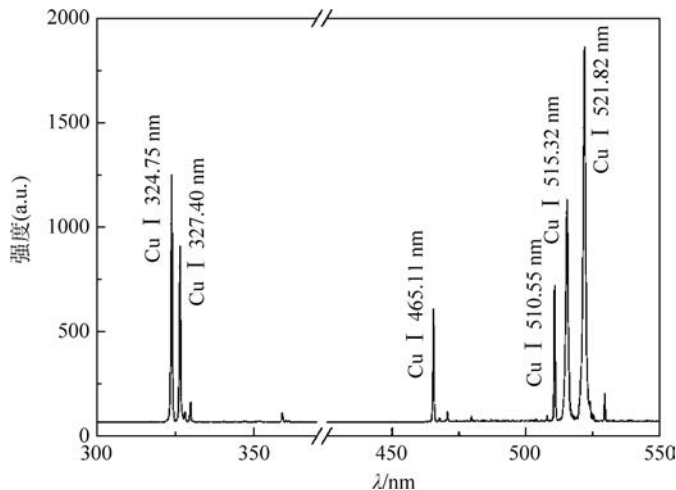


图 3.4 含铜压片样品典型 LIBS 发射光谱图

由 3.2.1 节的分析可知,当认为光学薄等离子体中谱线的预期半宽 $\Delta\lambda_0$ 在光谱采集期间内变化不大时, K 参数越大,自吸收越严重。所以,可以由式(3.5)计算谱线 Cu I 521.82 nm 的 K 参数代表光学深度以表征其自吸收程度。其中 Cu I 521.82 nm 线的相关参数如下:跃迁概率 A_{ki} 为 $7.50 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$,上能级简并度 g_k 为 6,下能级 E_i 为 3.82 eV。为了获得激光诱导等离子体中 Cu 的 Nl 参数,采用了上述提到的双波长差分成像技术测量 Cu 元素总的原子数密度 N 和吸收路径长度 l 。将减去连续背景的 60 次时间分辨等离子体图像的平均值作为等离子体原始发射图,以获得良好的信噪比。然后,使用阿贝尔反演对所得的发射图像进行进一步处理,得到 Cu 原子的发射率图像,假设等离子体满足 LTE 态,则该发射率可以表示 Cu 原子数密度。经过处理后的时间分辨发射率图像如图 3.5 所示,其中(a)~(c)分别代表 Cu 含量为 0.01%、0.05%和 0.60%的压片样品。每个图中的上标 a~f 分别表示 200 ns、300 ns、400 ns、600 ns、700 ns 和 800 ns 的延迟时间,水平的白色箭头线表示采集光谱的视线。表 3.1 中列出了可以代表 Nl 值的发射率沿路径的积分值。此外,通过使用由 5 条 Cu I 线(324.75 nm, 327.40 nm, 510.55 nm, 515.32 nm, 521.82 nm)创建的玻尔兹曼平面图计算了等离子体的温度,并列在表 3.1 中。

表 3.1 不同 Cu 含量的压片样品中 Cu I 521.82 nm 线不同时间的 Nl 参数

含量/%	参数	时间/ns					
		200	300	400	600	700	800
0.01	T/K	10890	10020	9188	8770	8610	8450
	$Nl/\text{a. u.}$	3932	4500	5408	5700	4810	3200

续表

含量/%	参数	时间/ns					
		200	300	400	600	700	800
0.05	T/K	11032	10310	9316	8824	8705	8513
	$NI/a.u.$	3091	5178	6772	6212	5123	3869
0.60	T/K	11103	10143	9843	9653	9363	9010
	$NI/a.u.$	6890	7160	6548	5615	4438	3026

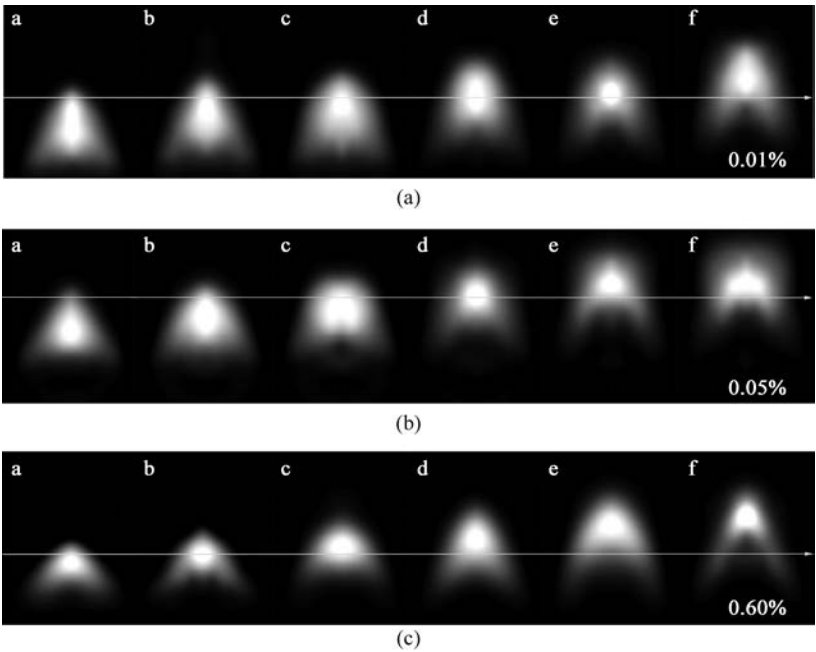


图 3.5 Cu 含量为 0.01% (a), 0.05% (b) 和 0.60% (c) 的压片样品中 Cu I 521.82 nm 线的时间分辨发射率图像

根据式(3.5)以及谱线和表 3.1 中列出的光谱参数,可以计算出三个样品中 Cu I 521.82 nm 线的 K 参数值随时间的变化,如图 3.6 所示。由图可以看出,Cu 含量为 0.01% 压片样品谱线的 K 值随时间最初增加然后又减小,这表明,由于在等离子体演化的初期体积很小,以及演化末期的快速膨胀,使其自吸收作用相对较弱; Cu 含量为 0.05% 压片样品谱线的 K 值随时间最初迅速增加,然后缓慢降低,这表明在离子体演化的初期,其自吸收较弱;而 Cu 含量为 0.60% 压片样品的 K 值随时间略有升高,然后迅速下降,表明在离子体演化的末期,其自吸收较弱。上述结果表明,对于固定的光谱观察位置,在等离子体演化的某些时刻,其内部自吸

收效应很小,可以合理地忽略,此时的等离子体可以看作光学薄等离子体。

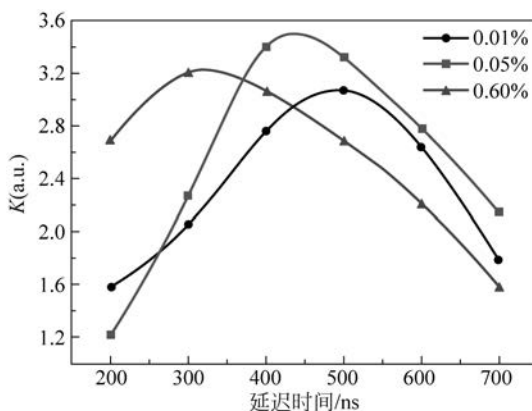


图 3.6 Cu 含量为 0.01%、0.05% 和 0.60% 的压片样品中 Cu I 521.82 nm 线 K 参数的时间演化
(请扫二维码看彩图)

3.3 自吸收量化表征等离子体参数

在传统的 LIBS 分析理念中,自吸收效应对定量分析会产生不良影响。但是等离子体发生自吸收后,强度和线型受到影响的谱线携带有等离子体的特征信息(如电子温度、粒子数密度、元素含量比、斯塔克展宽等),所以自吸收也可以作为辅助 LIBS 定量分析的有效工具。因此我们提出一种自吸收量化表征激光诱导等离子体参数的方法,由分析发射谱线的自吸收程度推导出等离子体的温度、辐射粒子绝对数密度、元素含量比等特征参数^[10]。下面介绍其基本原理及实验验证过程。

3.3.1 理论分析

如式(3.8)所述,我们可以通过谱线的半宽及其斯塔克展宽参数获得其自吸收系数 SA,之后光学深度 $k(\lambda_0)l$ 可以通过式(3.7)数值求解得到。光学深度可以表示为

$$k(\lambda_0)l = 2 \frac{e^2}{mc^2 \cdot \Delta\lambda_0} n_i f \lambda_0^2 l \quad (3.10)$$

式中,参数 $n_i l$ 称为面密度,即沿采集视线的辐射粒子数密度和吸收路径长度的乘积。因此,通过简单地将式(3.10)重写,面密度可以表示为

$$n_i l = \frac{mc^2}{2e^2} \frac{\Delta\lambda_0}{f\lambda_0^2} k(\lambda_0)l = 1.775 \times 10^4 \frac{\Delta\lambda_0}{f\lambda_0^2} k(\lambda_0)l \quad (3.11)$$

式中, $\Delta\lambda$ 和 $\Delta\lambda_0$ 的单位为 $\text{\AA}$, $k(\lambda_0)$ 单位为 cm^{-1} , l 的单位为 cm , n_i 的单位为 cm^{-3} , e 的单位为静库仑(statC), m 的单位为 g 。

通过上述面密度, 可以进一步对电子温度进行测定。Saha-Eggert 方程描述了热平衡态下等离子体的电离程度^[11], 通过结合玻尔兹曼分布函数可以表示为

$$\frac{n_i^{\text{I}}}{g_i^{\text{I}}} = \frac{N^{\text{I}}}{Z^{\text{I}}(T)} \exp\left(-\frac{E_i^{\text{I}}}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (3.12a)$$

$$\frac{n_i^{\text{II}}}{g_i^{\text{II}}} = \frac{2(2\pi mk_{\text{B}}T)^{\frac{3}{2}}}{n_e h^3} \frac{N^{\text{I}}}{Z^{\text{I}}(T)} \exp\left[-\frac{(E_i^{\text{II}} + E_{\text{ion}} - \Delta E_{\text{ion}})}{k_{\text{B}}T}\right] \quad (3.12b)$$

式中: 上标 I 和 II 分别表示中性原子和一价离子; N 是原子或离子状态下辐射粒子的总密度; E_{ion} 是第一电离能, ΔE_{ion} 是由实验条件引起的减少的电离能, 它们的单位是 eV; 此式中 k_{B} 的单位为 erg/K。由于在通常的 LIBS 实验中, ΔE_{ion} 比 $E_i^{\text{II}} + E_{\text{ion}}$ 之和低 1~2 个数量级, 所以在下面的方程中可以忽略它。

上式两侧乘以 l , 再取对数运算, 可以得到一种改进的萨哈-玻尔兹曼平面法:

$$\ln \frac{n_i^{\text{I}} l}{g_i^{\text{I}}} = -\frac{E_i^{\text{I}}}{k_{\text{B}}T} + \ln\left(\frac{N^{\text{I}} l}{Z^{\text{I}}(T)}\right) \quad (3.13a)$$

$$\left[\ln\left(\frac{n_i^{\text{II}} l}{g_i^{\text{II}}}\right) - \frac{1}{k_{\text{B}}T} \ln\left(\frac{2(2\pi mk_{\text{B}}T)^{\frac{3}{2}}}{n_e h^3}\right) \right] = -\frac{(E_i^{\text{II}} + E_{\text{ion}})}{k_{\text{B}}T} + \ln\left(\frac{N^{\text{I}} l}{Z^{\text{I}}(T)}\right) \quad (3.13b)$$

式中, 式(3.13a)用于原子谱线, 式(3.13b)用于离子谱线。与传统的玻尔兹曼平面图或萨哈-玻尔兹曼平面图相似, 由上式的关系可以推导出一个面密度的对数值与 E_i 的线性曲线, 从其斜率中可以推导出电子温度。由于该式中不涉及谱线强度信息, 所以改进的萨哈-玻尔兹曼平面法使用不同元素均可得到不受自吸收的影响的准确电子温度。

在此基础上, 如果电子温度已精确求得, 则可以根据玻尔兹曼分布得到辐射粒子的总面密度:

$$\frac{n_i l}{Nl} = \frac{g_i \cdot \exp(-E_i/k_{\text{B}}T)}{Z(T)} \quad (3.14)$$

考虑到对同种元素不同电离态的粒子求和, 就可以获得分析元素的总面密度 $N_{\text{total}}l$, 更进一步, 考虑到不同元素的相对原子质量, 则能够分析得出不同元素之间的相对含量比。例如, 考虑到 a 、 b 两种元素的相对原子质量分别为 M_a 、 M_b , 则这两种元素的含量比为

$$\omega_a/\omega_b = N_{\text{total},a}l \times M_a / (N_{\text{total},b}l \times M_b) \quad (3.15)$$

若能获得吸收路径长度 l , 则可以根据面密度得到等离子体中原子和离子的绝