

doi:103969/j. issn. 1000-0364. 2010. 04. 015

# 利用 $H_{\beta}$ 线的 Stark 加宽计算激光诱导 Cu 等离子体的电子密度

李忠文, 袁萍, 乔红贞, 郭逸潇, 张硕

(西北师范大学物理与电子工程学院, 兰州 730070)

**摘要:** 在潮湿空气中, 用 Nd:YAG 脉冲激光器产生的  $1.06 \mu\text{m}$  激光烧蚀金属 Cu 靶产生等离子体, 并观测了其空间分辨的发射光谱。依据光谱线波长、相对强度等参数估算了沿靶面法线不同位置等离子体的电子温度。在此基础上, 由  $H_{\beta}$  线的 Stark 加宽, 分别用三种方法计算得到等离子体的电子密度。讨论了电子温度和电子密度沿靶面法线的空间分布特征。结果分析表明: 利用环境气体的谱线测量复杂元素等离子体电子密度的方法是可行的。在距离靶面  $1.0 \text{ mm}$  的空间位置附近电子温度骤然降低、电子密度具有最大值的现象可以从激光诱导等离子体产生机制的角度得到定性解释。

**关键词:** 电子密度; Stark 加宽;  $H_{\beta}$  线

中图分类号: O536 文献标识码: A 文章编号: 1000-0364(2010)04-0695-06

## Electron density of laser produced Cu plasma measured by stark broadening of $H_{\beta}$ -Line

LI Zhong-Wen, YUAN Ping, QIAO Hong-Zhen, GUO Yi-Xiao, ZHANG Shuo

(College of Physics and Electronic Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

**Abstract:** The plasma have been captured by a pulsed Nd: YAG laser at the fundamental wavelength of  $1.06 \mu\text{m}$  ablating a metal copper target in humid air, and the space resolved emission spectra were gotten. The electron temperature along the direction orthogonal to the target surface was measured according to the wavelength and relative intensity of spectra. On this basis, then the electron densities were obtained from three methods by the Stark broadening of  $H_{\beta}$ -line. The spatial distribution of electron temperature and electron density along the direction plumbing the target surface was imaged. The analysis of results showed that utilizing the spectra of environment atmosphere to compute the electron densities of plasma which involve complicated elements was feasible. The electron temperature dropped abruptly whereas electron density up to the maximum at the spatial place of  $1.0 \text{ mm}$  was qualitatively explained from the aspect of generation mechanism of laser induced plasmas.

**Key words:** electron density, stark broadening,  $H_{\beta}$ -line

## 1 引言

激光诱导击穿光谱(LIBS)由于它的可靠性、

无需样品制备<sup>[1]</sup>等优点在元素分析、珠宝产品的特性鉴定、土壤分析、脉冲激光薄膜沉积、药品质量控制等许多应用领域引起了人们的广泛关注, 近年

收稿日期: 2008-06-05

基金项目: 西北师范大学科技创新工程项目(NWNU-KJCXGC-03-21)

作者简介: 李忠文(1982—), 男, 江苏徐州, 在读硕士研究生, 主要从事激光产生等离子体光谱方面的研究。

通讯作者: 袁萍. E-mail: yuanp@nwnu.edu.cn

来,人们在探测技术的改进方面也做了大量工作,例如激光烧蚀过程中环境气体的影响<sup>[1-3]</sup>、LIBS 技术灵敏度的提高<sup>[1,4]</sup>等。

电子密度是反映等离子体基本特性的参数之一,在等离子体诊断和应用中都起着重要的作用。实验中,常用中性原子或离子发射光谱线的 Stark 加宽来确定电子密度<sup>[5,6]</sup>。由于从理论上得到复杂原子和离子谱线加宽参数的难度较大,这种方法多用于简单原子和离子的光谱。对于不能直接利用靶元素谱线 Stark 加宽得到电子密度的等离子体,环境气体的光谱信息可望提供一条可行途径。 $H_{\beta}$  线由于谱线轮廓有足够的强度而便于测量,温度对其 Stark 展宽的影响可以忽略和有较可靠的参数<sup>[7]</sup>等优点,是测定电子密度经常采用的谱线,尤其是以水或水溶液为烧蚀源产生的激光等离子体诊断, $H_{\beta}$  线更是首选<sup>[8-10]</sup>。目前为止,通过激光诱导在潮湿空气中的固体靶产生等离子体、由  $H_{\beta}$  线的 Stark 加宽测量电子密度的报道比较少,关于铜等离子体电子密度的数据也比较缺乏。此工作利用 Nd:YAG 脉冲激光在潮湿空气中烧蚀 Cu 靶获得等离子体发射光谱,用 Cu I 谱线波长、相对强度等信息计算了等离子体的电子温度,在此基础上,通过  $H_{\beta}$  线的 Stark 加宽、用不同方法计算得到电子密度,并对其进行了比较和分析。

## 2 实验与理论

### 2.1 实验

LIBS 的实验装置在文献[11]中给出了详细的介绍。Nd:YAG 激光器发出波长为 1064 nm、脉宽为 10 ns、重复频率为 10 Hz、功率密度为  $9.88 \times 10^9 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$  的脉冲激光,经焦距为 50 mm 的石英透镜会聚在 Cu 靶面(材料纯度大于 99.9%),等离子体经过透镜( $f=70 \text{ mm}$ )等大成像于单色仪(MONO27,600/mm)的入射狭缝上。快速脉冲发生器发出高压脉冲使光学多道分析仪(OMA)的光电探头选通 3.5 ns 的曝光时间,获得的高分辨率等离子体光谱在计算机上输出。

#### 2.2.1 基本假设

依据光谱信息研究激光诱导等离子体性质,建立在以下两个基本假设的前提下:一、等离子体满足局域热力学平衡(LTE);二、等离子体是光学薄的。

等离子体满足 LTE 的必要条件是<sup>[12]</sup>:

$$n_e \geqslant 1.6 \times 10^{12} T^{\frac{1}{2}} (\Delta E)^3, \quad (1)$$

其中  $n_e$  表示电子密度,  $T$  是温度,  $\Delta E$  是跃迁能级之间的能量差。

$H_{\beta}$  线的光学厚度  $\kappa l$  在其中心波长处为<sup>[13]</sup>:

$$\kappa(\lambda_0)l = \frac{\lambda_0^4}{8\pi c} A_{ji} g_j \frac{n_i}{g_i} \left(1 - \frac{n_j g_i}{g_j n_i}\right) \frac{l}{\Delta\lambda_0}, \quad (2)$$

其中,  $\kappa(\lambda_0)$ 、 $l$ 、 $A_{ji}$ 、 $c$ 、 $\lambda_0$ 、 $g_i$ 、 $n_i$  和  $n_j$ 、 $\Delta\lambda_0$  分别是吸收系数、等离子体羽内部光程长度、跃迁几率、光速、跃迁的中心波长、相应能级的统计权重、下能级和上能级 H 原子的布居数、谱线的半高全宽(FWHM)。当  $\kappa l \ll 1$  时,等离子体可看成是光学薄的。

此工作的计算结果分析中将验证本实验环境下的等离子体满足以上两个条件。

#### 2.2.2 电子温度

在 LTE 近似下,根据玻尔兹曼分布和谱线相对强度的关系<sup>[14]</sup>有:

$$\ln\left[\frac{I_i \lambda_i}{A_i g_i}\right] = -\frac{E_i}{kT} + C, \quad (3)$$

上式中  $C$  是常数,  $I_i$ 、 $E_i$  分别为谱线相对强度、原子或离子的上能级能量,以  $\ln[I_i \lambda_i / A_i g_i]$  的值为纵坐标,以  $E_i$  为横坐标,线性拟合得到 Boltzmann 图,求出其斜率( $-1/kT$ ),最后确定电子温度  $T$ ,相应的光谱线跃迁参数可从 NIST<sup>[15]</sup> 中查得。

#### 2.2.3 谱线的轮廓和半宽

一般情况下,光谱线加宽是多种因素的贡献,如:Doppler 加宽、Van der Waals 加宽、Stark 加宽、共振加宽、仪器加宽等。一定的等离子体环境中总有一种加宽机制起主导作用,这种主要的加宽机制决定着谱线的总体轮廓和宽度。

首先,由于辐射粒子的热运动造成 Doppler 加宽,其线宽的一般表达式为:

$$\Delta\lambda_D = 7.16 \times 10^{-7} \lambda_0 \sqrt{T/M}, \quad (4)$$

式中  $\Delta\lambda_D$  是 Doppler 半宽,  $M$  是原子量。

其次,激发态和中性原子的感应偶极子相互作用产生 Van der Waals 加宽:

$$\Delta\lambda_w = \frac{5.521}{T^{0.7}}, \quad (5)$$

式中  $\Delta\lambda_w$  是 Van der Waals 半宽。

Stark 加宽主要包括碰撞加宽和离子准静态场引起的加宽两种。对中性原子(如 H I)和一次电离的离子谱线,其谱线加宽主要由电子碰撞引起,离子准静态库仑场引起的加宽只是作为一种修正。因此,光谱线的实际轮廓是电子碰撞引起的

Lorentz 线形和离子准静态场及 Doppler 效应等引起的 Gauss 线形的混合。计算表明,本工作的等离子体光谱中 Stark 加宽的贡献占主要地位,Doppler 加宽和 Van der Waals 加宽比较小可以忽略,自然加宽( $10^{-4}$  nm 量级)、仪器加宽(不超过  $10^{-2}$  nm)也都可以不计。如果忽略 Doppler 加宽和离子准静态场的影响,则可以近似运用 Lorentz 函数拟合实验谱线。Lorentz 函数可以表示为:

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{w}{4(x - x_c) + w^2}, \quad (6)$$

其中  $w$  为谱线的半高全宽,  $x_c$  为中央波长,  $y_0$  为背景发射,  $A$  为谱线的积分面积。

#### 2.2.4 电子密度

对于 H I 和类 H 离子, 谱线的半宽和电子密度有如下关系<sup>[5]</sup>:

$$n_e(H_{\beta}) = C(n_e, T) \Delta \lambda_s^{\frac{3}{2}}, \quad (7)$$

其中  $\Delta \lambda_s$  是 Stark 半宽, 系数  $C(n_e, T)$  与电子密度和电子温度有关, 当  $T = 10000$  K,  $n_e = 10^{15}$  cm<sup>-3</sup> 时,  $C(n_e, T)$  为  $3.58 \times 10^{14}$ 。

考虑温度的影响时, 电子密度和谱线的半宽满足<sup>[7]</sup>:

$$\begin{aligned} \lg n_e(H_{\beta}) &= C_0 + C_1 \lg \Delta \lambda_s + \\ &C_2 (\lg \Delta \lambda_s)^2 + C_3 \lg (T), \end{aligned} \quad (8)$$

其中  $C_0 = 22.578$ ,  $C_1 = 1.478$ ,  $C_2 = -0.144$ ,  $C_3 = -0.1265$ 。<sup>(8)</sup>式适用于  $n_e$  在  $10^{14} \sim 10^{19}$  cm<sup>-3</sup> 范围内的等离子体。

考虑离子动力学效应而不考虑温度或其它干扰时, Gigosos 等人应用计算机模拟技术给出了计算电子密度的方法<sup>[16]</sup>:

$$\Delta \lambda_s(H_{\beta}) = 4.800 \times \left( \frac{n_e}{10^{16}} \right)^{0.68116} \quad (9)$$

上式适用于  $n_e$  在  $10^{14} \sim 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>、 $T$  在  $1500 \sim 175000$  K 范围内的等离子体。

### 3 结果与讨论

图 1 给出潮湿空气中得到的波长在  $440 \sim 540$  nm 范围的激光诱导 Cu 等离子体发射光谱, 观测的空间位置在靶面法线方向上距靶面  $1.25$  mm 处。光谱特征是在连续谱上叠加着一系列的分立谱线。连续谱主要来源于热电子的韧致辐射和电子—离子的复合辐射, 分立的特征谱线由激发态原子和离子的跃迁产生。特征谱线经辨认主要由九条 Cu 原子谱线组成, 此外还有比较弱的 Cu II 467.36 nm、N II 480.33 nm、N II 500.5 nm 和

H I 486.13 nm 线。

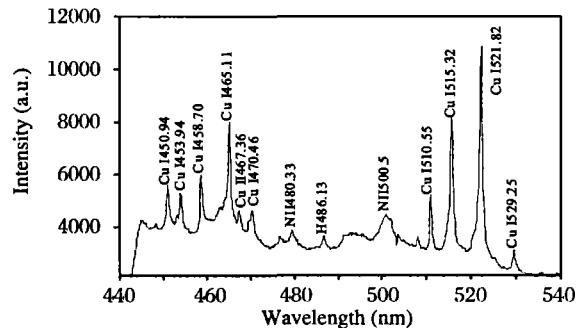


图 1 Cu 等离子体光谱(440~540 nm)

Fig. 1 Laser-induced Cu plasma spectra in the range of 440~540 nm

图 2 是  $H_{\beta}$  谱线的 Lorentz 线形拟合, 其半宽为  $0.788$  nm。辐射 H I 受到周围粒子的作用, 如: 电子的碰撞和离子产生的微扰电场的作用。电子的碰撞会造成谱线的展宽和中心频率的移动; 同时谱线两边显示出稍有一些不对称, 这可能是受到离子产生的微扰电场影响或者与等离子体中粒子密度不均匀有关。

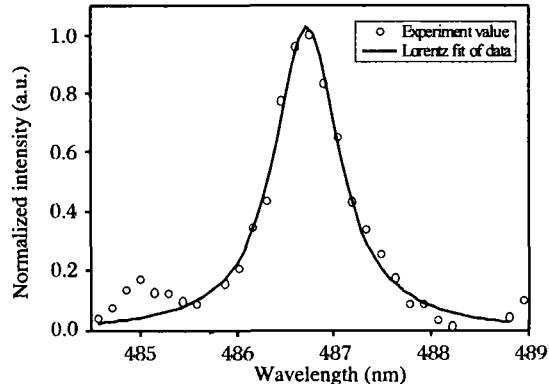


图 2  $H_{\beta}$  谱线展宽轮廓的 Lorentz 拟合曲线

Fig. 2 Lorentz fitting of the Stark profile for  $H_{\beta}$  line

图 3 给出了 Cu 等离子体光谱沿靶面法线方向的空间分布。可以看出谱线的空间分布呈现一定的对称性, 接近靶面的位置( $0.25$  mm 附近)谱线强度很小, $0.75 \sim 1.25$  mm 范围内谱线强度明显增大, 而  $1.50 \sim 2.25$  mm 范围内谱线强度又逐渐减小。另外, 空间位置  $0.75 \sim 1.25$  mm 范围内谱线出现很强的背景谱。连续背景一般主要受缓冲气体的压强和等离子体温度的影响<sup>[17]</sup>, 缓冲气体的压强越大、等离子体的温度越高, 连续背景越强; 由此可以推断此空间范围内环境气体有较大的压强、等

离子体具有较高的温度。

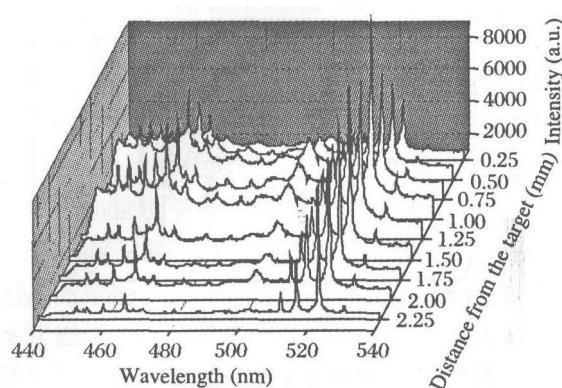


图3 Cu等离子体光谱的空间分布

Fig. 3 Spatial distributions of laser-induced Cu plasma spectra

图4给出了 $H_{\beta}$ 、N II和部分Cu I谱线强度的空间分布,可看出: $H_{\beta}$ 谱线强度和来自空气成份的N II 480.33 nm、N II 500.5 nm谱线强度变化趋势基本一致,而和Cu I 510.55 nm、Cu I 515.32 nm、Cu I 521.82 nm的谱线强度分布(尤其是强度最大值的分布)有明显的区别。

以距靶面2.25 mm处为例,图5给出了Cu I谱线的Boltzmann图,选取Cu I能够清晰分辨的465.11 nm、510.55 nm、515.32 nm、521.82 nm四条谱线,由拟合直线得到电子温度为11659 K。

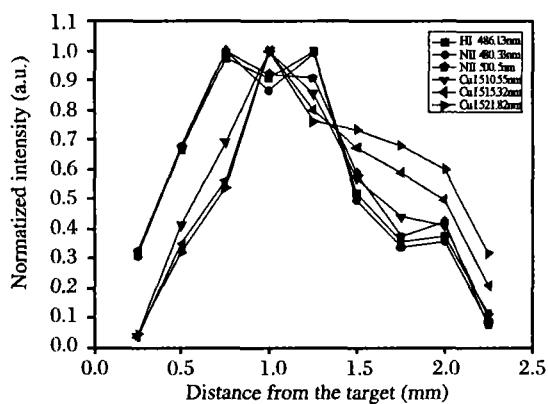


图4  $H_{\beta}$ 线、N II线和部分Cu I谱线强度的空间分布

Fig. 4 Spatial distributions of intensity for  $H_{\beta}$ , N II and some Cu I -lines

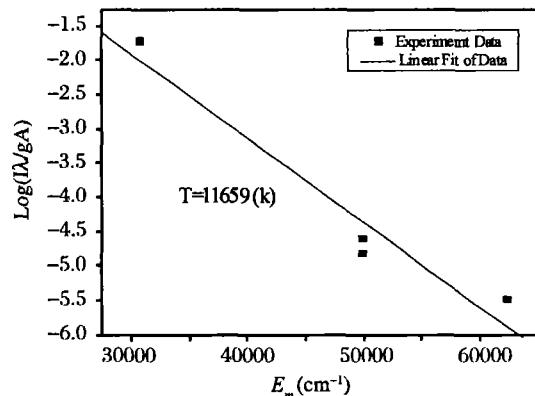


图5 Cu I谱线的Boltzmann图

Fig. 5 Boltzmann plot for lines of Cu I

表1 不同空间位置处等离子体的电子温度、谱线展宽和电子密度

Table 1 The electron temperature,  $H_{\beta}$  broadening and electron density at different distance from the target

| Z<br>(mm) | T<br>(10 <sup>4</sup> K) | $\Delta\lambda_D(H_{\beta})$<br>(nm) | $\Delta\lambda_w(H_{\beta})$<br>(nm) | $\Delta\lambda_s(H_{\beta})$<br>(nm) | $n_e(\times 10^{16} \text{ cm}^{-3})$ |          | $n_e(\times 10^{16} \text{ cm}^{-3})$ |       | $n_e(\times 10^{16} \text{ cm}^{-3})$ |       | Q<br>( $\times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) |
|-----------|--------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|----------|---------------------------------------|-------|---------------------------------------|-------|---|
|           |                          |                                      |                                      |                                      | (7)式计算结果                              | (8)式计算结果 | (9)式计算结果                              | a     | b                                     | a     | b   |
| 0.25      | 1.27                     | 0.039                                | 0.007                                | 0.770                                | 0.753                                 | 0.764    | 0.763                                 | 0.774 | 0.685                                 | 0.695 | 0.299                                     |
| 0.50      | 1.28                     | 0.039                                | 0.007                                | 0.753                                | 0.729                                 | 0.739    | 0.737                                 | 0.748 | 0.663                                 | 0.673 | 0.300                                     |
| 0.75      | 1.29                     | 0.040                                | 0.007                                | 0.905                                | 0.962                                 | 0.974    | 0.973                                 | 0.984 | 0.870                                 | 0.881 | 0.302                                     |
| 1.00      | 1.23                     | 0.039                                | 0.008                                | 0.979                                | 1.083                                 | 1.096    | 1.106                                 | 1.119 | 0.977                                 | 0.989 | 0.289                                     |
| 1.25      | 1.29                     | 0.039                                | 0.007                                | 0.788                                | 0.781                                 | 0.792    | 0.790                                 | 0.801 | 0.710                                 | 0.720 | 0.301                                     |
| 1.50      | 1.23                     | 0.039                                | 0.008                                | 0.686                                | 0.633                                 | 0.643    | 0.642                                 | 0.653 | 0.577                                 | 0.587 | 0.294                                     |
| 1.75      | 1.21                     | 0.038                                | 0.008                                | 0.675                                | 0.618                                 | 0.628    | 0.627                                 | 0.638 | 0.564                                 | 0.573 | 0.292                                     |
| 2.00      | 1.21                     | 0.038                                | 0.008                                | 0.711                                | 0.668                                 | 0.679    | 0.680                                 | 0.691 | 0.609                                 | 0.619 | 0.292                                     |
| 2.25      | 1.17                     | 0.038                                | 0.008                                | 0.640                                | 0.569                                 | 0.580    | 0.580                                 | 0.591 | 0.521                                 | 0.530 | 0.286                                     |
| 平均        | 1.24                     | 0.039                                | 0.0075                               | 0.767                                | 0.755                                 | 0.766    | 0.767                                 | 0.778 | 0.686                                 | 0.696 | 0.295                                     |

a—The electron density from which the  $\Delta\lambda_w(H_{\beta})$  was subtracted from the Lorentz part, b—The electron density from which the  $\Delta\lambda_w(H_{\beta})$  was not subtracted from the Lorentz part; Q—The quantity calculated from the right of inequality (1).

表 1 给出了不同空间位置处( $Z$ )等离子体的电子温度、谱线展宽、以及分别由(7)、(8)、(9)式计算得到的电子密度。利用(3)式得到不同空间位置处电子温度平均为 12400 K。由(4)、(5)、(6)式得到了  $\Delta\lambda_D$ 、 $\Delta\lambda_w$ 、 $\Delta\lambda_s$ 。其中,  $\Delta\lambda_D$  ( $0.038 \sim 0.040$  nm)、 $\Delta\lambda_w$  ( $0.007 \sim 0.008$  nm) 与实验中总的谱线宽度(1 nm 左右)相比可以忽略。

电子密度的计算分考虑(a)和不考虑(b)Van der Waals 加宽( $\Delta\lambda_w$ )两种情况。对于同一方法,a 和 b 两种情况下得到的电子密度相差  $0.011 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup>, 大约为平均电子密度的 1.47%, 因此, 在这个实验的等离子体环境中  $\Delta\lambda_w$  对电子密度的计算影响不大。(7)式和(8)式结果相差很小, 平均相差  $0.012 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup>, (8)式是对(7)式的修正, 证实利用  $H_{\beta}$  谱线的 Stark 展宽计算电子密度时, 温度的影响很小; 另外,(7)式和(9)式结果相差较大, 平均相差  $0.07 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup>, 大约为平均电子密度的 9%, (9)式考虑的离子动力学效应对局部热力学平衡等离子体影响不大。此工作的等离子体环境中, 由(7)式和(8)式得到的结果应该更合理一些。

最后一列给出(1)式右端的计算结果, 可以看出: 在所有的空间位置处, 这个值都小于电子密度, 即: 不等式(1)均成立, 证实等离子体满足 LTE 条件; 另外, 取等离子体温度、电子密度和光程长度分别为 12000 K、 $0.77 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup> 和 2 mm 时, 由(2)式得到  $\kappa(\lambda_0)l < 0.01$ , 满足发射光谱光薄的条件, 因此, 空气湿度导致  $H_{\beta}$  线的自吸收可以忽略。

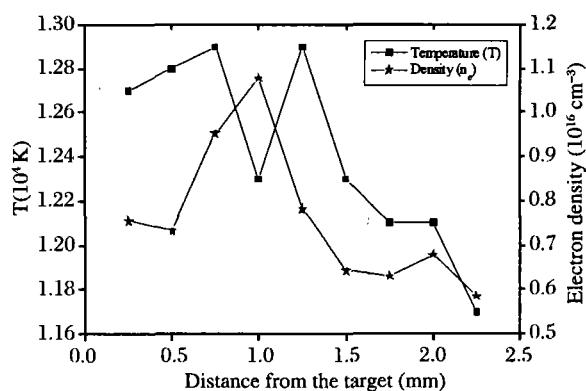


图 6 电子温度和电子密度的空间分布

Fig. 6 Spatial distributions of the electron temperature and electron density

图 6 给出了电子温度和电子密度的空间分布, 电子密度选用(8)式不考虑  $\Delta\lambda_w$  得到的结果。在靶面附近, 激光烧蚀产生的等离子体迅速向外膨胀,

产生冲击波使得粒子数密度很小; 空间位置 1.0 mm 附近, 电子温度骤然降低, 主要是由于环境气体阻碍了等离子体羽的膨胀, 激光诱导等离子体动能主要被消耗在冲击波的传播和压缩环境气体中, 图 4 中也显示: 相应位置处源于环境气体的  $H_{\beta}$ 、N II 480.33 nm、N II 500.5 nm 谱线强度略微减弱, 在表 1 中给出的此位置处  $H_{\beta}$  线的半宽达到最大, 说明此空间区域主要是电子和其它粒子的碰撞, 级联电离产生的雪崩波使得电子密度达到最大, 而引发级联电离要吸收能量, 也使得温度降低; 随着与靶面距离的增大, 烧蚀出来的靶材等离子体和空气粒子碰撞增加, 温度升高, 这一空间区域(1.25 ~ 1.75 mm)主要是电子-离子的复合过程, 从而导致电子密度减小; 靶前 2.00 mm 附近的区域可视为等离子体的前端, 电子密度略微增加, 正像冲击波前被期望的那样, 从 1.75 mm 到 2.00 mm 范围内, 温度基本没有变化。当烧蚀出来的靶材等离子体开始膨胀时, 它像一个活塞一样将周围的空气推开<sup>[18]</sup>。

#### 4 结语

观测了潮湿空气中激光诱导 Cu 等离子体的空间分辨发射光谱, 依据 Cu I 谱线波长、相对强度及跃迁参数估算了沿靶面法线不同位置处等离子体的电子温度。在此基础上, 讨论了光谱的谱线轮廓及其主要的加宽机制, 由  $H_{\beta}$  线的 Stark 加宽计算了等离子体的电子密度。结果表明: 此工作的等离子体环境中 Stark 加宽起主导作用, Van der Waals 加宽对电子密度的计算影响不大, 利用环境气体的谱线测量复杂元素等离子体电子密度的方法是可行的。探讨了电子温度和电子密度的空间分布特征, 从等离子体产生、发展机制的角度定性解释了空间位置 1.0 mm 附近电子温度骤然降低、电子密度达到最大的现象。

#### 参考文献:

- [1] Tognoni E, Palleschi V, Corsi M, et al. Quantitative microanalysis by laser-induced breakdown spectroscopy: a review of the experimental approaches [J]. Spectrochim. Acta: Part B, 2002, 57:1115.
- [2] Song Y Z, Li L, Zhang Y H. Effects of gas pressure on the emission characteristics of Aluminum plasma ablated with laser [J]. J. At. Mol. Phys., 2000, 17: 221(in Chinese) [宋一中, 李亮, 张延惠. 气压对激光诱导 Al 等离子体特征的影响[J]. 原子与分

- 子物理学报,2000,17: 221]
- [3] Zhang S D, Chen G Y, Dong C Z, et al. Influence of ambient pressure on velocity of emission particle of laser ablated Al target [J]. *J. At. Mol. Phys.*, 2002, 19: 206 (in Chinese) [张树东, 陈冠英, 董晨钟, 等. 气压对激光烧蚀 Al 等离子体中粒子速度的影响[J]. 原子与分子物理学报, 2002, 19: 206]
- [4] De Giacomo A, DellAglio M, Colao F, et al. Double pulse laser produced plasma on metallic target in sea-water basic aspects and analytical approach [J]. *Spectrochim. Acta: Part B*, 2004, 59: 1431
- [5] Griem H R. *Plasma spectroscopy* [M]. New York: McGraw-Hill, 1964.
- [6] Konjevic N, Lesage A, Fuhr J R, et al. Experimental Stark widths for spectral lines of neutral and ionized atoms(a critical review of selected data for the period 1989 through 2000) [J]. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2002, 31(3): 819
- [7] Qiu D R. *Atomic spectrometry* [M]. Shanghai: Fudan University Press, 2001. (in Chinese) [邱德仁. 原子光谱分析[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2001.]
- [8] Samek O, Beddows D C S, Kaiser J, et al. Application of laser-induced breakdown spectroscopy to in situ analysis of liquid samples [J]. *Opt. Eng.*, 2000, 39: 2248
- [9] Adamson M, Padmanabhan A, Godfrey G J, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy at a water/gas interface: a study of bath gas-dependent molecular species[J]. *Spectrochim. Acta: Part B*, 2007, 62: 1348
- [10] Lo K M, Cheung N H. ArF laser-induced plasma spectroscopy for part-perbillion analysis of metal ions in aqueous solutions [J]. *Appl. Spectrosc.*, 2002, 56: 682
- [11] Su M G, Chen G Y, Zhang S D, et al. The space characteristic research of laser induced Cu plasma spectra [J]. *J. At. Mol. Phys.*, 2005, 22(3): 472. (in Chinese) [苏茂根, 陈冠英, 张树东, 李澜, 等. 空气中激光烧蚀 Cu 产生等离子体发射光谱的研究[J]. 原子与分子物理学报, 2005, 22(3): 472]
- [12] Arag'on C, Aguilera J A. Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: a review of experiments and methods [J]. *Spectrochimica Acta: Part B*, 2008, 63: 893.
- [13] Bredice F, Borges F O, Sobral H M, et al. Evaluation of self-absorption of manganese emission lines in laser induced breakdown spectroscopy measurements [J]. *Spectrochim. Acta: Part B*, 2006, 61: 1294
- [14] Shen X Z, Yuan P, Zhang H M, et al. Transition probabilities for N II 2p4f-2p3d and 2s2p23d-2s2p23pl obtained by a semiclassical method[J]. *Chin. Phys.*, 2007, 16(10): 2934
- [15] NIST atomic spectra database (ADS)[OL], available online: <http://physics.nist.gov/2008>
- [16] Gigosos, Marco A, Gonzalez Manuel A, et al. Computer simulated Balmer-alpha,-beta and -gamma Stark line profiles for non-equilibrium plasmas diagnostics [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2003, 58: 1489
- [17] Lu T X, Lu Y Q. *The principle and application of laser spectroscopy* [M]. Hefei: University of science and Technology of China Press, 1999 (in Chinese) [陆同兴, 路铁群. 激光光谱技术原理及应用[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1999]
- [18] De Giacomo A, Dell'Aglio M, Gaudiioso R, et al. Spatial distribution of hydrogen and other emitters in aluminum laser-induced plasma in air and consequences on spatially integrated Laser-Induced Breakdown Spectroscopy measurements [J]. *Spectrochimica Acta: Part B*, 2008, 63: 980