

УДК 535.338.3

Спектральные характеристики фемтосекундной лазерной плазмы, генерируемой на поверхности морской воды

А.А. Ильин^{1,2}, О.А. Букин², Е.Б. Соколова^{2,3}, С.С. Голик^{2,3}, К.А. Шмирко^{2*}

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения РАН

690041, г. Владивосток, ул. Балтийская, 43

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт автоматики и процессов управления Дальневосточного отделения РАН

690041, г. Владивосток, ул. Радио, 5

³ Дальневосточный федеральный университет

690950, г. Владивосток, ул. Суханова, 8

Поступила в редакцию 30.11.2011 г.

Приведены характерные времена спада интенсивности сплошного спектра и эмиссионных дублетов Mg II 279,6 и 280,3, Ca II 393,4 и 396,8, Na I 589 и 589,6 нм на временном интервале от 0 до 85 нс при пробое лазерным импульсом длительностью 42 фс. Показано, что интенсивность дублета Na I описывается моноэкспоненциальной зависимостью на всем временном интервале наблюдений. С использованием коэффициента тройной рекомбинации проведена оценка электронной плотности, которая меняется от $3,0 \cdot 10^{16}$ до $2,4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Исследованы выполнимость критерия локального термодинамического равновесия и зависимость отношения интенсивности линий к фону от времени задержки относительно лазерного импульса.

Ключевые слова: лазерная искровая спектроскопия, фемтосекундный лазерный импульс, пробой, морская вода, рекомбинация; laser-induced breakdown spectroscopy, femtosecond laser pulse, breakdown, sea water, recombination.

Введение

Современные спектральные методы элементного анализа вещества многообразны и применяются во всех областях науки. Особенно актуальными в настоящее время являются методы, основанные на применении ультракоротких лазерных импульсов, среди которых особенно выделяется метод фемтосекундной лазерно-искровой спектроскопии (ЛИС) [1, 2]. Одной из главных характеристик метода ЛИС является предел обнаружения, который зависит от отношения интенсивности линий к фону — *SBR* (*signal-to-background ratio*), т.е. если в спектре наблюдаются высокая интенсивность эмиссионных линий и низкий фон, то это приведет к повышению чувствительности данного метода. Однако помимо физических свойств взаимодействия излучения с веществом важную роль в повышении чувствительности метода играют характеристики регистрирующей аппаратуры, а именно время задержки регистрации спектра t_d относительно лазерного импульса, время регистрации спектра t_g и накопление сигнала. При регистра-

ции спектра рекомбинирующей лазерной плазмы при $t_d = 0$ (отсутствие задержки относительно лазерного импульса) возникает наложение интенсивного сплошного спектра на эмиссионные линии и на его фоне удается выделить небольшое число интенсивных линий [3]. Этого можно избежать с помощью варьирования времени задержки t_d и получить спектр с высоким значением *SBR* исследуемых линий. В зависимости от выбора исследуемых элементов и рабочих характеристик лазерной системы: длины волны лазерного излучения, энергии в импульсе и его длительности, изменяются значения t_d и t_g . Причем они могут иметь существенный временной разброс и варьироваться в пределах $\sim 10^{-11} - 10^{-6}$ с, при этом в спектре будут присутствовать молекулярные полосы, сплошной спектр и эмиссионные линии ионов и атомов [1–5].

На сегодняшний день динамика линейчатого и сплошного спектров при пробое на поверхности жидкостей фемтосекундными лазерными импульсами остается недостаточно изученной. В настоящей статье приведены результаты исследования спектрально-временных характеристик фемтосекундной плазмы при формировании пробоя на поверхности морской воды. Сплошной и линейчатый спектры регистрировались в диапазонах, в которых наблюдались наиболее интенсивные эмиссионные линии дублетов Ca, Mg и Na, характеристики линий представлены в табл. 1.

* Алексей Анатольевич Ильин (kunashir@gmail.com); Олег Алексеевич Букин (o_bukin@mail.ru); Екатерина Борисовна Соколова (mastapes@mail.ru); Сергей Сергеевич Голик (golik_s@mail.ru); Константин Александрович Шмирко (shmirko.konstantin@gmail.com).

Характеристики исследуемых линий

Элемент	λ , нм	Энергии уровней, эВ	Переход	Сила осциллятора	E_{ion} , эВ
Mg II	279,6	4,43–0	$3p^2P_{3/2}^o - 3s^2S_{1/2}$	0,61	15,04
Mg II	280,3	4,42–0	$3p^2P_{1/2}^o - 3s^2S_{1/2}$	0,3	
Ca II	393,4	3,15–0	$4p^2P_{3/2}^o - 4s^2S_{1/2}$	0,68	11,87
Ca II	396,8	3,12–0	$4p^2P_{1/2}^o - 4s^2S_{1/2}$	0,33	
Na I	589,0	2,104–0	$3p^2P_{3/2}^o - 3s^2S_{1/2}$	0,64	5,14
Na I	589,6	2,102–0	$3p^2P_{1/2}^o - 3s^2S_{1/2}$	0,32	

Временной интервал задержки регистрации спектра относительно лазерного импульса был выбран от 0 нс до 85 нс. Информация о длинах волн, электронных переходах, силах осцилляторов и энергии ионизации выбранных элементов была взята из интерактивной базы NIST Atomic Spectra Database (<http://www.nist.gov/physlab/data/asd.cfm>). Выбор исследуемых элементов обусловлен тем, что Ca, Mg и Na входят в состав морской воды (средняя концентрация $[Na] = 10,7$, $[Mg] = 1,3$, $[Ca] = 0,4$ г/кг) [5, 6].

Экспериментальная установка состояла из фемтосекундного Ti:sapphire лазерного комплекса (Spitfire Pro 40F, Spectra-Physics, США), генерирующего импульсы на длине волны 800 нм с энергией 1,1 мДж. В ходе исследования использовались импульсы длительностью 42 фс. Генерация фемтосекундной плазмы производилась на поверхности морской воды в оптически-прозрачной стеклянной кювете общим объемом 6 мл, излучение фокусировалось линзой с фокусным расстоянием 150 мм. Регистрация эмиссионных спектров осуществлялась с помощью ICCD-камеры (PicoStar HR, LaVision, Германия), сопряженной со спектрографом (SpectraPro 2500i, Princeton Instruments, США), решетка – 1200 штр./мм, время экспозиции $t_g = 500$ пс, накопление сигнала осуществлялось по 100 лазерным импульсам, усреднение по 5 спектрам. Схема экспериментальной

установки и подробное описание представлены в работе [2].

Результаты эксперимента

На рис. 1 представлены эмиссионные спектры лазерной плазмы, генерируемой на поверхности морской воды с различной задержкой t_d относительно лазерного импульса.

Значения t_d выбирались для того, чтобы наглядно передать динамику интенсивностей представленных спектральных линий. Изображенная спектральная динамика полностью раскрывает процесс развития лазерной плазмы во времени. На ранней стадии при $t_d = 0$ нс наблюдается интенсивный сплошной спектр, на его фоне выделяются линии Na I и Ca II (рис. 1, б, в). По мере остывания лазерной плазмы интенсивность непрерывного фона спадает быстрее, чем интенсивность спектральных линий, поэтому при $t_d = 6$ нс появляется дублет Mg II (рис. 1, а), а с увеличением временной задержки интенсивность линий начинает уменьшаться вплоть до полного затухания. Отметим, что в спектрах отсутствуют линии мультиплетов N II 400 и N II 594 нм, зарегистрированных нами ранее при пробое наносекундным лазерным импульсом [3], но присутствуют полосы молекулярного азота. Динамика интенсивности излучения полос N_2 показана на рис. 2.

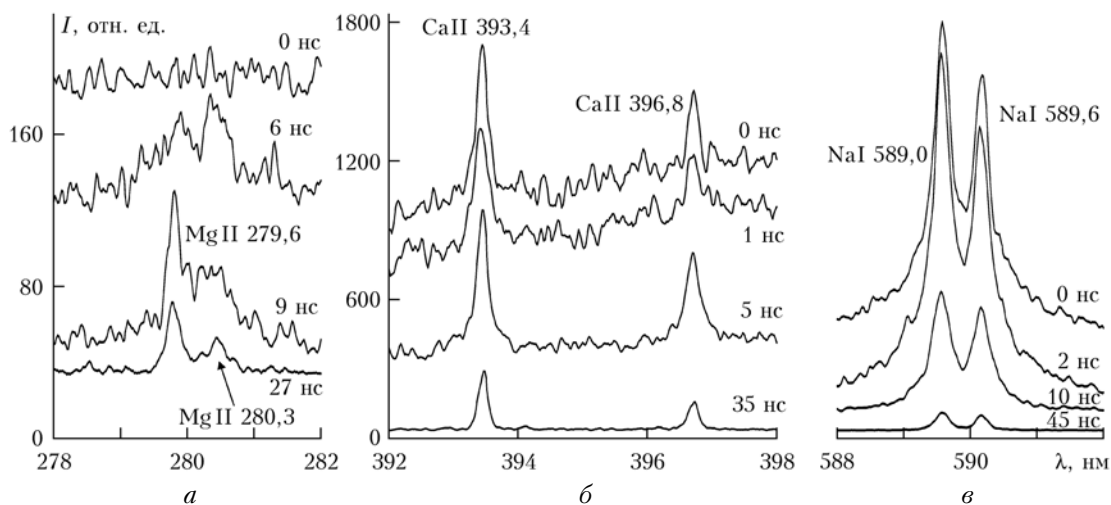


Рис. 1. Мгновенные спектры излучения лазерной плазмы. Величины задержек t_d указаны справа, шкала интенсивности одинакова для б и в

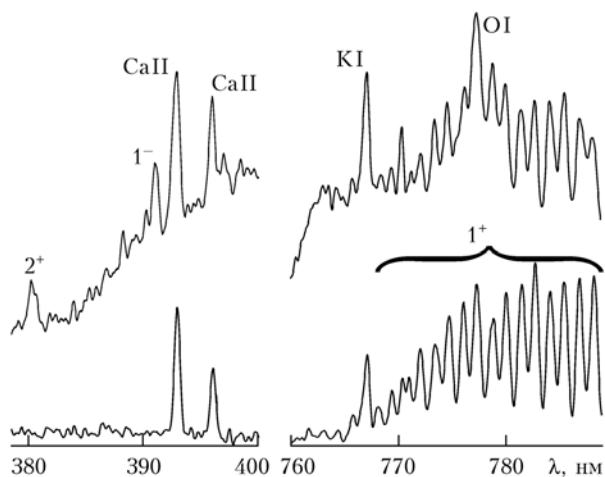


Рис. 2. Динамика интенсивности излучения N_2 . Верхняя кривая – $t_d = 20$ нс, нижняя – $t_d = 40$ нс

В спектре регистрируются первая положительная система 1^+ ($B^3P_g - A^3\Sigma_u^+$), вторая положительная система $N_2 2^+$ ($C^3\Pi_u - B^3P_g$) и первая отрицательная система $1^- N_2^+(B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+)$. При $t_d = 20$ нс наблюдаются все указанные полосы, но с течением времени интенсивность 1^- и 2^+ падает и при $t_d = 40$ нс наблюдается только система 1^+ . Следует отметить, что дублет KI 766,5 и 769,9 нм и мультиплет кислорода OI 777 нм наблюдаются на фоне системы 1^+ , которая в данном случае является фактором, мешающим детектированию элементов.

О характере спада интенсивностей сплошного спектра для $\lambda = 280, 393$ и 589 нм во временном интервале $0 \leq t_d \leq 85$ нс можно судить по рис. 3.

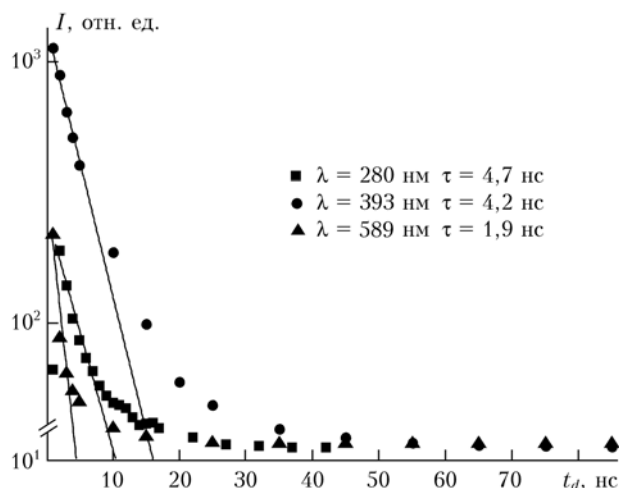


Рис. 3. Динамика интенсивности сплошного спектра в полулогарифмическом масштабе

Интенсивность сплошного спектра на этих длинах волн – результат интерполяции с использованием значений спектральных интенсивностей за пределами крыльев линий Mg, Ca и Na. Спад интенсивности линий от максимального значения аппроксимировался зависимостью вида (см. рис. 3):

$$a \exp(-t_d/\tau), \quad (1)$$

где τ – характерное время спада интенсивности. Как видно, спад интенсивности сплошного спектра на временном промежутке $0 \leq t_d \leq 85$ нс не может быть описан зависимостью вида (1), что совпадает с выводами нашей предыдущей работы [3]. Быстрее всего сплошной фон спадает в видимой области для $\lambda = 590$ нм. В УФ-области наблюдаются большие значения τ .

Зависимость интенсивности исследуемых дублетов от времени и результаты аппроксимации монокспоненциальной зависимостью представлены на рис. 4.

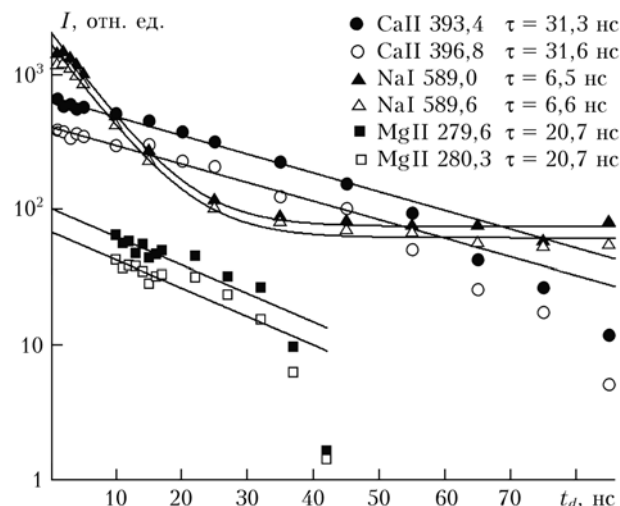


Рис. 4. Динамика интенсивности дублетов NaI, CaII и MgII в полулогарифмическом масштабе. Обозначения аналогичны рис. 3

Разделение дублета MgII на две линии наблюдается при $t_d \geq 10$ нс, поэтому интенсивности компонент дублета показаны начиная с этой задержки. Наблюдается существенная разница в поведении интенсивности линий. Если для линий ионов медленная фаза спада интенсивности сменяется быстрой и наблюдается отклонение от зависимости (1) (для Mg при $t_d \geq 35$ нс, для Ca при $t_d \geq 55$ нс), то для линии Na характерен наиболее быстрый спад от максимального значения, а затем при $t_d \geq 35$ нс интенсивность линии остается неизменной. Характерные времена спада компонент дублетов имеют одинаковые значения (рис. 4) и в несколько раз превышают времена спада сплошного спектра. Наименьшие характерные времена наблюдаются для Na, и, хотя силы осцилляторов линий примерно равны (см. табл. 1), при $t_d = 50$ нс регистрируются линии NaI и CaII, линии MgII не регистрируются. Спад интенсивности линий NaI аппроксимировался зависимостью $a \exp(-t_d/\tau) + b$, согласно работе [7], b – добавочное значение интенсивности для резонансных линий, испытывающих самопоглощение. Концентрация Na превышает концентрации Ca и Mg и согласно [7] часть фотонов резонансной линии поглощается в плазме атомами Na в основном состоянии.

В работах [7, 8] исследовалась динамика эмиссионных линий при пробое на поверхности жидкости, в которой растворены двузарядные ионы Mg^{2+}

и Ca^{2+} . Авторами показано, что в рекомбинирующей лазерной плазме спад интенсивности линии от максимального значения для однозарядного иона описывается зависимостью вида (1), для линии нейтрального атома – биэкспоненциальной функцией. В нашем случае в водном растворе присутствуют ионы Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} . Таким образом, спад интенсивности линий MgII , CaII и NaI должен описываться моноэкспоненциальной функцией, однако, как видно на рис. 4, данная зависимость наблюдается при $0 \leq t_d \leq 85$ нс только для Na (с учетом коэффициента, учитывающего самопоглощение). Авторами [7, 8] сделан ряд допущений, наиболее важным из которых является наличие локального термодинамического равновесия (ЛТР) в плазме. В состоянии ЛТР электронная плотность должна удовлетворять условию [9]:

$$N_e \geq 9 \cdot 10^{17} (E_2/E_H)^3 (T/E_H)^{1/2}, \quad (2)$$

где T – электронная температура плазмы; E_2 – энергия возбужденного уровня; E_H – энергия ионизации водорода. Оценить температуру плазмы можно, используя данные рис. 2. Согласно [10] системы азота 1^+ , 1^- и 2^+ наблюдаются при температуре 6000 К, а при 4000 К основной вклад в излучение плазмы вносит система 1^+ . Таким образом, при $t_d = 20$ нс температура плазмы 6000 К, а при $t_d = 40$ нс – 4000 К. Отметим, что приведенные оценки практически совпадают с данными работ [11, 12]. Учитывая, что эти полосы вносят наибольший вклад в излучение воздушной плазмы при упомянутых температурах [10], проведем расчет нижней границы электронной плотности для интенсивных компонент дублетов, результаты представлены в третьем и четвертом столбцах табл. 2.

Для оценки электронной плотности можно воспользоваться соотношением для времени тройной рекомбинации [13], которая является преобладающей для данных экспериментальных условий:

$$\tau_{TBR} = \frac{T^{9/2}}{8,75 \cdot 10^{-27} z^3 N_e^2}, \quad (3)$$

где T – электронная температура; z – заряд оставшегося иона; N_e – электронная плотность.

Остается решить, каким образом можно определить время рекомбинации. В работе [14] показано, что в энергетическом спектре иона (атома) существует интервал энергий (так называемое «узкое место»), выше которого электрон диффундирует по уровням, а ниже – совершает переходы преимущественно к основному состоянию. Время прохождения

этого интервала как раз и определяет τ_{TBR} . Верхняя граница уровней, образующих «узкое место», определяется как $E_{ion} - \frac{3}{2}T$, нижняя граница $E_{ion} - \frac{7}{2}T$ (см. табл. 1), E_{ion} – энергия ионизации. На рис. 5 и 6 показаны диаграммы Гроттриана для MgII , CaII и NaI , также указаны исследуемые переходы, при расчетах бралось среднее значение $T = 5000$ К.

Таким образом, «узкое место» находится в области высоковозбужденных состояний и лежит намного выше исследуемых переходов. Энергетический интервал иона (атома) $0 \leq E \leq E_{ion}$ можно разбить на две области: $E_{ion} - E_R \leq E \leq E_{ion}$, где доминируют ударные процессы, и $0 \leq E \leq E_{ion} - E_R$, где возбуждение осуществляется ударными процессами, а тушение – излучательными [14]. Величина E_R оценивается из соотношения

$$E_R = \left(\frac{N_e}{4,5 \cdot 10^{13}} \right)^{1/4} T^{-1/8}.$$

Для $T = 5000$ К и $N_e \sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ получаем $E_R \sim 4,3$ эВ, для CaII и MgII граница $E_{ion} - E_R$ находится в области возбужденных состояний (см. рис. 5), для NaI – граница попадает в интервал между основным и первым возбужденным уровнем (см. рис. 6). Таким образом, можно прийти к заключению, что $\tau_{TBR} \leq \tau$, где τ – характерное время спада интенсивности линий (см. рис. 4). Аналогичный вывод сделан в работе [13]. Для оценки N_e при $t_d = 20$ нс возьмем $T = 6000$ К и $\tau(\text{Na}) = 6,5$ нс, так как для NaI минимальна разность энергий между нижней границей узкого места и верхним уровнем излучательного перехода (см. рис. 6). При $t_d = 40$ нс возьмем $T_e = 4000$ К и значения характерного времени спада MgII , так как, начиная с этой задержки, интенсивность дублета NaI не меняется (см. рис. 4).

Наибольшее значение τ наблюдается для CaII , что может быть связано с накачкой верхнего уровня $4p^2P^o$ с метастабильного $3d^2D$ (см. рис. 5). Поэтому для оценки электронной плотности при $t_d = 40$ нс следует взять значение, вычисленное по $\tau(\text{Mg})$. Для оценок положим $\tau_{TBR} \sim \tau$, результаты оценок электронной плотности на основе формулы (3) представлены в пятом столбце табл. 2. Как видно из табл. 2, ЛТР будет нарушаться в первую очередь для MgII , во вторую – для CaII и затем для NaI . При $t_d = 20$ нс $N_e = 3,0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и электронная плотность значительно превосходит N_e в состоянии ЛТР для трех элементов, в то время как при $t_d = 40$ нс $N_e = 2,4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, что меньше, чем N_e в состоянии

Таблица 2

Плотность электронов				
Элемент	λ , нм	N_e , см^{-3} , расчет по формуле (2), $T = 6000$ К	N_e , см^{-3} , расчет по формуле (2), $T = 4000$ К	N_e , см^{-3} , расчет по формуле (3)
1	2	3	4	5
Mg	279,6	$6,1 \cdot 10^{15}$	$5 \cdot 10^{15}$	$2,4 \cdot 10^{15}$
Ca	393,4	$2,2 \cdot 10^{15}$	$1,8 \cdot 10^{15}$	–
Na	589,0	$6,5 \cdot 10^{14}$	$5,3 \cdot 10^{14}$	$3,0 \cdot 10^{16}$

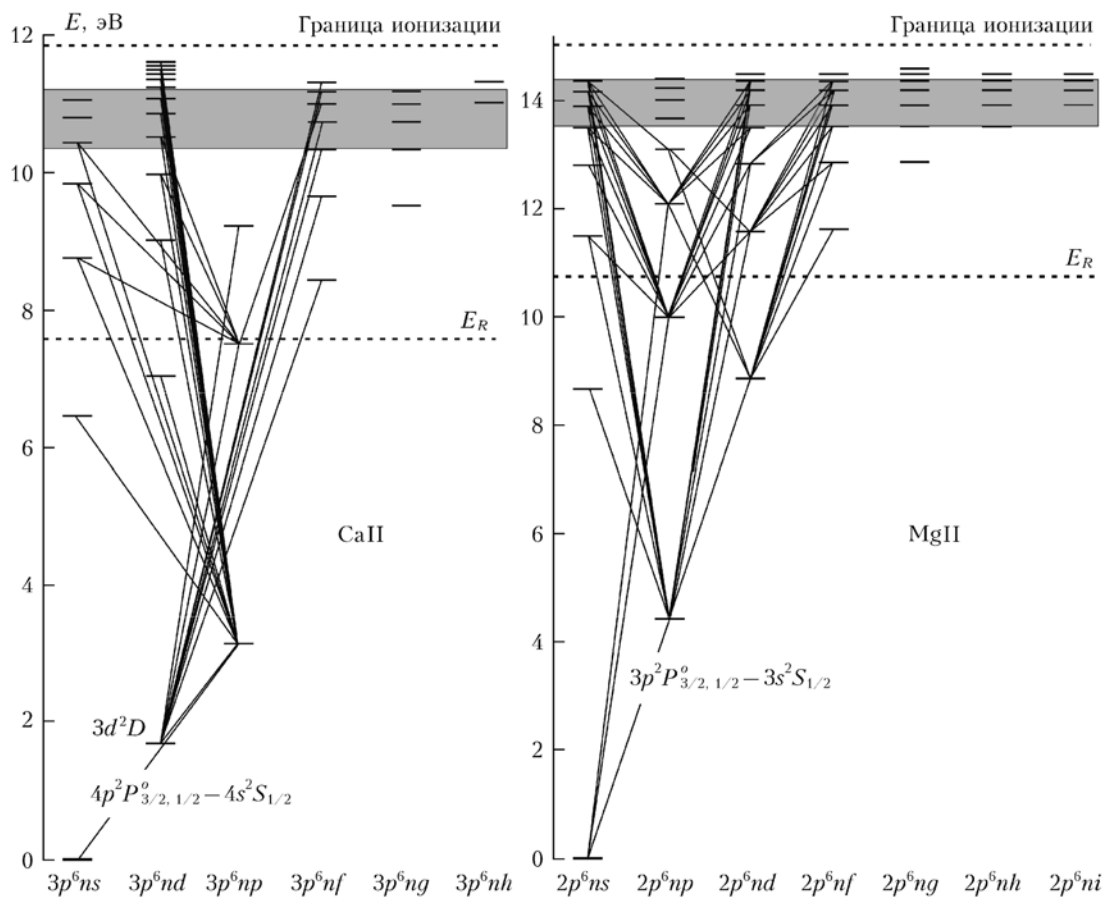


Рис. 5. Диаграммы Гроттриана для ионов CaII и MgII. Серым цветом закрашено узкое место, пунктирная линия — значение энергии E_R

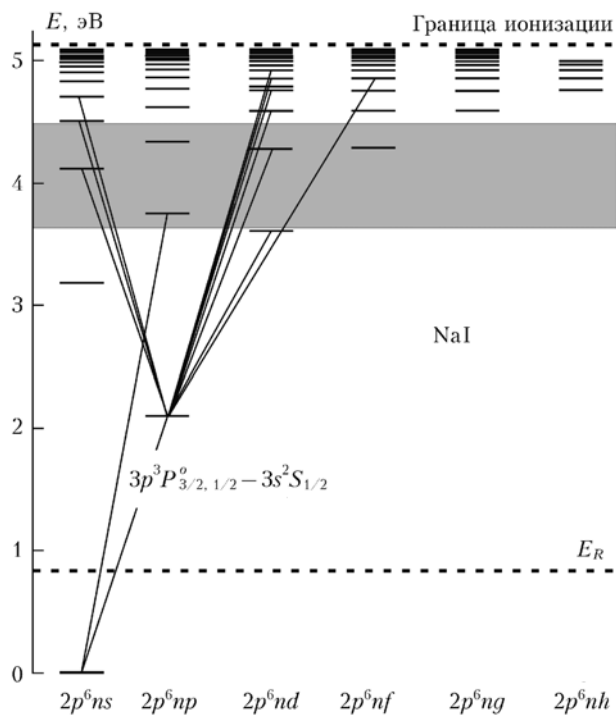


Рис. 6. Диаграммы Гроттриана для NaI. Обозначения аналогичны рис. 5

ЛТР для MgII, т.е. критерий ЛТР (2) выполняется только для CaII и NaI. Время нарушения ЛТР можно определить из рис. 4 как отклонение от экспоненциальной зависимости. В силу большей энергии верхнего уровня ЛТР для Mg нарушается раньше при $t_d \geq 35$ нс, для Ca — при $t_d \geq 55$ нс. В результате динамику интенсивности линий ионов не удастся описать моноэкспоненциальной функцией в отличие от интенсивности линий натрия. ЛТР для NaI соблюдается на всем временном интервале, что позволяет сделать оценку электронной плотности при $t_d = 85$ нс $N_e \sim 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$.

На рис. 7 представлена динамика отношения интенсивности линий к фону.

Максимальные значения интенсивности линий и фона наблюдаются в начальные моменты развития лазерной искры при $t_d = 1 \div 2$ нс, исключение составляет Mg, максимальная интенсивность линии наблюдается при $t_d = 9$ нс. В рекомбинирующей плазме интенсивность сплошного фона уменьшается быстрее интенсивности линий, в результате максимальные значения SBR_{max} наблюдаются на более поздних временах. Наиболее быстро сплошной фон спадает для $\lambda = 589$ нм, наиболее медленно — для $\lambda = 393$ нм (см. рис. 1). Таким образом, SBR_{max} достигается быстрее всего для Na при $t_d = 5$ нс и медленнее всего для Ca при $t_d = 20$ нс.

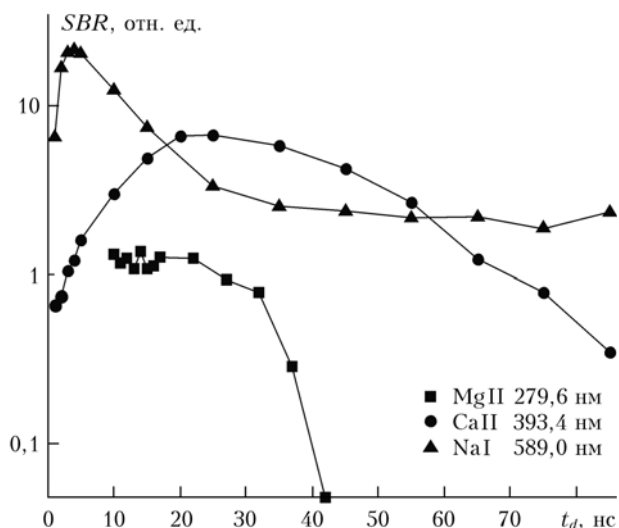


Рис. 7. Отношение интенсивности линии к фону (SBR)

Постоянное значение фона и интенсивности линии приводит к тому, что SBR для Na при $t_d > 45$ нс практически не меняется. Соотношение концентраций элементов $[Na]:[Mg]:[Ca] = 27:3:1$. $SBR(Na)$ является максимальным для трех элементов при $18 < t_d < 57$ нс благодаря высокой концентрации атомов натрия, низкому потенциалу возбуждения линии и быстрому спаду интенсивности фона. $SBR(Ca)$ максимален при $18 < t_d < 57$ нс, потому что для Ca наблюдаются наибольшие характерные времена спада интенсивности линии, что может быть обусловлено дополнительным возбуждением с метастабильного уровня $3d^2D$ с энергией 1,69 эВ. Хотя концентрация Mg превышает концентрацию Ca, $SBR(Mg)$ является минимальным на всем интервале наблюдений, что, скорее всего, связано с наибольшим потенциалом возбуждения линии.

Заключение

В настоящей статье исследовалась временная зависимость интенсивности линий, сплошного спектра и отношения сигнала к фону. Быстрее всего сплошной спектр спадает для $\lambda = 589$ нм, дольше всего для $\lambda = 393$ нм. Динамика интенсивности сплошного спектра не может быть описана моноэкспоненциальной зависимостью при $0 < t_d < 85$ нс. Дублет NaI $3p^2P_{3/2,1/2}^o - 3s^2S_{1/2}$ является интенсивным на всем интервале наблюдений. Накачка возбужденных уровней осуществляется за счет рекомбинационных и ударных процессов из основного состояния.

Для дублета CaII $4p^2P_{3/2,1/2}^o - 4s^2S_{1/2}$, помимо рекомбинационных процессов, возможна накачка возбужденных уровней с основного и нижележащего метастабильного уровня $3d^2D$. Интенсивность линий дублета MgII $3p^2P_{3/2,1/2}^o - 3s^2S_{1/2}$ в основном обусловлена рекомбинационными процессами. Наибольшие значения отношения интенсивности линии к фону наблюдаются для дублетов NaI и CaII, при этом для атомарной линии данная величина при $t_d > 45$ нс

становится постоянной, для линий ионов при такой задержке наблюдается спад отношения интенсивности к фону.

Учитывая данные результаты, можно прийти к выводу, что при равенстве вероятностей излучательного перехода линий атома и иона наиболее чувствительной для задач лазерной искровой спектроскопии будет атомарная линия с низким потенциалом возбуждения. Разработана процедура оценки электронной плотности с использованием значения температуры плазмы и времени спада интенсивности линий. Полученные значения электронной плотности показывают, что критерий ЛТР справедлив только для NaI на всем интервале наблюдений и нарушается для CaII и MgII по истечении некоторого промежутка времени.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки и гранта Президента РФ (№ НШ-4228.2010.2) с использованием оборудования уникальных стендов и установок ЦКП ЛаМИ (ГК 16.552.11.7019).

1. Miziolek A.W., Palleschi V., Schechter I. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamentals and Applications. Cambridge University Press, 2006. 620 p.
2. Букин О.А., Голик С.С., Ильин А.А., Кульчин Ю.Н., Соколова Е.Б., Бауло Е.Н. Лазерная искровая спектроскопия жидких сред с возбуждением импульсами фемтосекундной длительности // Оптика атмосфер. и океана. 2009. Т. 22, № 3. С. 296–300.
3. Ильин А.А., Букин О.А., Буланов А.В., Нагорный И.Г., Голик С.С., Бауло Е.Н. Спектрально-временные характеристики плазмы, генерируемой на поверхности морской воды наносекундным лазерным импульсом // Оптика атмосфер. и океана. 2009. Т. 22, № 7. С. 705–709.
4. Алексимов Д.В., Букин О.А., Быкова Е.Е., Гейнц Ю.Э., Голик С.С., Землянов А.А., Землянов Ал.А., Ильин А.А., Кабанов А.М., Матвиенко Г.Г., Ошлаков В.К., Соколова Е.Б. Взаимодействие гигаваттных лазерных импульсов с жидкими средами. Часть 1. Взрывное вскипание крупных изолированных водных капель // Оптика атмосфер. и океана. 2010. Т. 23, № 7. С. 536–542.
5. Букин О.А., Салюк П.А., Майор А.Ю., Голик С.С., Ильин А.А., Буланов А.В., Бауло Е.Н., Акмайкин Д.А. Использование методов лазерной спектроскопии при исследовании элементов углеродного цикла в океане // Оптика атмосфер. и океана. 2010. Т. 23, № 3. С. 229–234.
6. Millero F.J. Chemical Oceanography. London: Taylor and Francis Group, 2003. 500 p.
7. Ben Ahmed J., Terzi N., Ben Lakhdar Z., Taieb G. Temporal Characterization of a Plasma Produced by Interaction of Laser Pulses with Water Solutions // Laser Chemistry. 2002. V. 20. P. 111–122.
8. Ben Ahmed J., Ben Lakhdar Z., Taieb G. Kinetics of Laser Induced Plasma on an Aqueous Surface // Laser Chemistry. 2002. V. 20, N 2–4. P. 123–134.
9. Грум Г. Спектроскопия плазмы. М.: Атомиздат, 1969. 452 с.
10. Chauveau S., Perrin M.-Y., Riviere Ph., Soufiani A. Contributions of diatomic molecular electronic systems to heated air radiation // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2002. V. 72, N 4. P. 503–530.
11. Favre C., Boutou V., Hill S.C., Zimmer W., Krenz M., Lambrecht H., Yu J., Chang R.K., Woeste L., Wolf J.-P. White-Light Nanosource with Directional Emission // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 89, N 3. P. 035002.

12. *Courvoisier F., Boutou V., Favre C., Hill S.C., Wolf J.-P.* Plasma formation dynamics within a water microdroplet on femtosecond time scales // *Opt. Lett.* 2003. V. 28, N 3. P. 206–208.
13. *Чупман М.П., Шуаибов А.К.* Временные зависимости интенсивности излучения спектральных линий из плазмы, образующейся при действии мощного инфракрасного лазерного излучения на германиевую мишень // *Ж. техн. физ.* 2008. Т. 78, вып. 4. С. 104–107.
14. *Биберман Л.М., Воробьев В.С., Якубов И.Т.* Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы. М.: Наука, 1982. 374 с.

A.A. Ilyin, O.A. Bukin, E.B. Sokolova, S.S. Golik, K.A. Shmirko. **Spectral characteristics of the femtosecond laser plasma induced on the seawater surface.**

Characteristic decay times of continuum and emission doublet intensities (MgII 279.6 and 280.3, CaII 393.4 and 396.8, NaI 589 and 590.6 nm) are presented. Measurements were made for plasma induced by 42 fs laser pulse within time interval $0 \div 85$ ns. It is shown that NaI doublet intensity is described by monoexponential dependence over the whole observation time interval. Evaluation of electron density, which changes from $3.0 \cdot 10^{16}$ to $2.4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, was made using triple recombination coefficient. Validity of local thermodynamic equilibrium criterion and dependence of line-to-background ratio on gate delay is investigated.