

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ LIBS
ΜΟΡΙΑΚΗ ΕΚΠΟΜΠΗ & ΜΕΛΕΤΗ ΣΤΟ NIR

ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΜΑΓΚΑΝΑΣ

ΑΡΙΘΜΟΣ ΜΗΤΡΩΟΥ - 1551

Επιβλέπων καθηγητής: Δημήτριος Άγγλος

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	5
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 - ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ ΕΠΑΓΟΜΕΝΟΥ ΑΠΟ ΛΕΙΖΕΡ (LIBS)	7
1.1. Σύντομη ιστορική αναδρομή και εφαρμογές της τεχνικής	9
1.2. Τι είναι το πλάσμα	9
1.3. Δημιουργία του πλάσματος σε στερεά υλικά	10
1.4. Χρονική εξέλιξη του πλάσματος	12
1.5. Παράγοντες που επηρεάζουν τη δημιουργία του πλάσματος.....	15
1.5.1. Μήκος κύματος λέιζερ	16
1.5.2. Ενέργεια του λέιζερ	16
1.5.3. Διάρκεια παλμού	17
1.5.4. Περιβάλλον	18
1.5.5. Φυσικές ιδιότητες του υλικού	19
1.6. Μοριακή εκπομπή σε μετρήσεις LIBS (Molecular LIBS)	20
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ.....	22
2.1. Οργανολογία.....	22
2.1.1 Λέιζερ.....	22
2.1.2 Οπτικά.....	22
2.1.3 Φασματογράφος.....	23
2.1.4 Ανιχνευτές CCD	24
2.2 Πειραματικές Διατάξεις	26
2.2.1 Διάταξη LIBS με εργαστηριακό laser	26
2.2.2 Φορητή διάταξη LMNT – II	27
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - MOLECULAR LIBS.....	29
3.1. Μελέτη μοριακών ταινιών CN και C ₂	29
3.1.1. Ανάλυση ABS.....	32
3.1.2. Ανάλυση POM.....	39

3.2. Μελέτη μοριακής ταινίας AlO	41
3.3. Μελέτη μοριακής ταινίας MnO	45
3.4. Μελέτη μοριακής ταινίας CaO.....	48
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 - ΜΕΛΕΤΗ ΦΑΣΜΑΤΩΝ LIBS ΣΤΟ ΕΓΓΥΣ ΥΠΕΡΥΘΡΟ (NIR)	52
4.1. Φάσματα LIBS στο NIR από δείγματα μετάλλων και μεταλλικών κραμάτων	53
4.2. Φάσματα LIBS στο NIR από δείγματα χρωστικών	57
4.3 Φάσματα LIBS στο NIR χρωστικών οι οποίες περιέχουν S	68
4.4 Φάσματα LIBS στο NIR οργανικών δειγμάτων	78
4.5. Συγκεντρωτικοί πίνακες.....	79
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	82
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	83

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η φασματοσκοπία πλάσματος επαγόμενου από λέιζερ (laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS), είναι μια αναλυτική τεχνική που βασίζεται στη φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής από πλάσμα το οποίο δημιουργείται κατά την αλληλεπίδραση παλμικής ακτινοβολίας λέιζερ με ένα υλικό, στερεό, υγρό ή αέριο. Παρά τη συνεχή εξέλιξη των συστημάτων LIBS τα τελευταία χρόνια, η ανάλυση μη μεταλλικών στοιχείων, για παράδειγμα άνθρακα, θείου, σεληνίου, φωσφόρου, χλωρίου, παρουσιάζει δυσκολίες κυρίως λόγω της ασθενούς έντασης των σχετικών γραμμών εκπομπής και της θέσης αυτών στην περιοχή του φάσματος στο υπεριώδες κενού (VUV) ή στο εγγύς υπέρυθρο (NIR). Η καταγραφή εκπομπής από τα στοιχεία αυτά έχει μεγάλη σημασία όσον αφορά στην ανάλυση υλικών γενικότερα, αλλά και πιο συγκεκριμένα στη μελέτη αντικειμένων τέχνης ή ιστορικών ευρημάτων, καθώς ποικίλα υλικά, όπως χρωστικές, ορυκτά ή προϊόντα διάβρωσης, περιέχουν αμέταλλα στοιχεία.

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας αποτελεί η εξέταση του ενδεχομένου καταγραφής εκπομπής αμέταλλων και μεταλλικών στοιχείων, επεκτείνοντας τις δυνατότητες της τεχνικής LIBS σε συνθήκες πέραν των τυπικών. Ειδικότερα, πραγματοποιήθηκαν πειράματα στα οποία μελετήθηκαν ποικίλες χρωστικές ουσίες, ορυκτά και οργανικά υλικά, με σκοπό την διερεύνηση της ενδεχόμενης εφαρμογής της τεχνικής LIBS ως μεθόδου μοριακής φασματοσκοπίας, αλλά και τις δυνατότητες της τεχνικής στην περιοχή του εγγύς υπέρυθρου (NIR).

Σε φάσματα που λαμβάνονται στην περιοχή του ορατού, έχει παρατηρηθεί η εμφάνιση ταινιών, προερχομένων από εκπομπή διατομικών μορίων, που σχηματίζονται στο πλάσμα και αντιστοιχούν σε μεταβάσεις μεταξύ διαφορετικών ηλεκτρο-δονητικών καταστάσεων. Στο πλαίσιο της συγκεκριμένης εργασίας πραγματοποιήθηκε μελέτη των ταινιών φασματικής εκπομπής από τα μόρια CN, C₂, CaO, AlO και MnO, που σχηματίστηκαν κατά τη φωτοαποδόμηση με παλμικό λέιζερ οργανικών πολυμερών, CaCO₃, Al₂O₃ και MnO₂. Κατά την ανάλυση τους, πραγματοποιήθηκε αντιστοίχιση και σύγκριση των τιμών μήκους κύματος των κορυφών που εμφανίζονται στις ταινίες εκπομπής, με τις τιμές που προκύπτουν από υπολογισμούς βασιζόμενους σε στοιχεία βάσεων δεδομένων. Οι ταινίες εκπομπής των CN, C₂, αποτελούν σημαντικούς αναλυτικούς δείκτες για οργανικά υλικά ενώ οι ταινίες των CaO, AlO και MnO ενώ είναι χαρακτηριστικές της παρουσίας υλικών με βάση

το Ca, Al και Mn αντίστοιχα, δεν υπερτερούν σε ευαισθησία ανίχνευσης των ατομικών γραμμών εκπομπής.

Μετρήσεις LIBS διενεργήθηκαν σε μια σειρά ανόργανων υλικών, κυρίως χρωστικών και ορυκτών, με έμφαση στη μελέτη της εκπομπής του πλάσματος στην περιοχή του εγγύς υπερύθρου (NIR), συγκεκριμένα στα 750 – 950 nm. Καταρτίστηκε βάση δεδομένων με τις κορυφές εκπομπής που εμφανίζουν τα στοιχεία από τα δείγματα που μελετήθηκαν και προτείνεται ποιες εξ αυτών είναι κατάλληλες για την ταυτοποίηση των σχετικών στοιχείων. σημειώνεται η οποία προσφέρει και αναλύθηκε η πιθανή. Υψηλής σημασίας είναι η δυνατότητα καταγραφής τριών ατομικών γραμμών του θείου (921.290, 922.810, 923.750 nm), του σεληνίου (891.880, 900.189, 903.854 nm) του χλωρίου (837.594, 858.597, 907.317 nm) τα οποία καταγράφονται με σχετική δυσκολία στην περιοχή του υπεριώδους ή του ορατού.

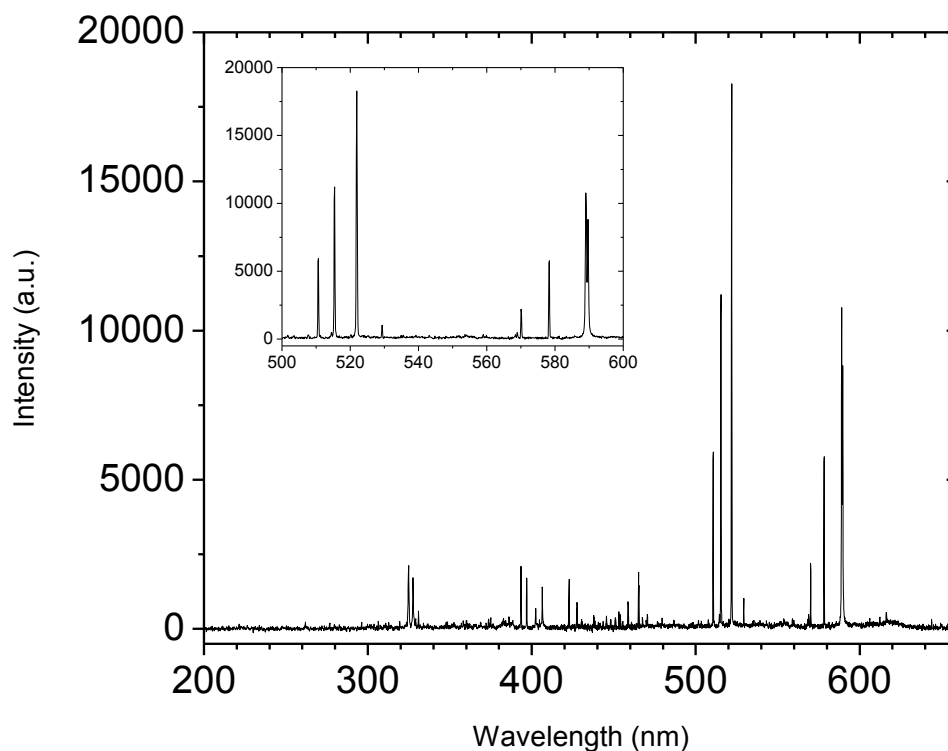
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ ΕΠΑΓΟΜΕΝΟΥ ΑΠΟ ΛΕΙΖΕΡ (LIBS)

Η φασματοσκοπία εκπομπής πλάσματος επαγόμενου από λέιζερ (Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS, ή Laser Induced Plasma Spectroscopy, LIPS) είναι μία μέθοδος φασματοσκοπίας ατομικής εκπομπής, η οποία έχει εξελιχθεί ραγδαία τις τελευταίες δεκαετίες. Γενικά, σκοπός των μεθόδων ατομικής φασματοσκοπίας εκπομπής είναι ο προσδιορισμός της στοιχειακής σύστασης ενός δείγματος σε στερεή, υγρή ή αέρια κατάσταση. Η ανάλυση, ανάλογα με τις ανάγκες του πειράματος, είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί είτε ποιοτικά, στην οποία περίπτωση ταυτοποιούνται τα στοιχεία του δείγματος μέσω των χαρακτηριστικών αναλυτικών γραμμών εκπομπής, είτε ποσοτικά, οπότε εξάγεται η συγκέντρωση των συστατικών από την ένταση των αντιστοίχων φασματικών γραμμών. Τα βήματα που ακολουθούνται σε μια μέτρηση φασματοσκοπίας ατομικής εκπομπής είναι η ατομοποίηση του δείγματος προς ελεύθερα άτομα (σε ουδέτερη ή σε ιοντική μορφή), η διέγερση των ατόμων και στη συνέχεια η μελέτη του εκπεμπόμενου φωτός. Η ακτινοβολία που εκπέμπεται επιτρέπει την ανάλυση, καθώς κάθε στοιχείο έχει ένα συγκεκριμένο φάσμα, το οποίο αποτελεί ουσιαστικά το «δαχτυλικό αποτύπωμα» του. Επομένως, ανάλογα με την θέση των κορυφών εκπομπής στο φάσμα, πραγματοποιείται η ταυτοποίηση των στοιχείων που βρίσκονται στο δείγμα. Μέσω σωστής βαθμονόμησης, η ένταση των κορυφών δύναται να δώσει στοιχεία και για την συγκέντρωση που έχει κάθε στοιχείο στο δείγμα.

Η ατομοποίηση στην τεχνική LIBS πραγματοποιείται μέσω μιας δέσμης παλμικού λέιζερ, η οποία εστιάζεται με τη βοήθεια συγκεντρωτικού φακού στην επιφάνεια ενός δείγματος. Το σημείο στο οποίο γίνεται η εστίαση υφίσταται αποδόμηση (laser ablation) και έτσι δημιουργείται το πλάσμα που απαιτείται για τις μετρήσεις. Το πλάσμα είναι ένα ιοντισμένο (μερικώς ή πλήρως) αέριο, που αποτελείται από ουδέτερα άτομα διεγερμένα ή μη, ιόντα και ελεύθερα ηλεκτρόνια και χαρακτηρίζεται από υψηλή θερμοκρασία και ηλεκτρονική πυκνότητα. Κατά την αποδιέγερση του, εκπέμπει ακτινοβολία, ένα τμήμα της οποίας συλλέγεται και μεταφέρεται μέσω οπτικής ίνας σε ένα φασματογράφο, ο οποίος διαχωρίζει το φως που εκπέμπουν τα διεγερμένα άτομα και ιόντα στο πλάσμα. Στη συνέχεια, ένας

κατάλληλος ανιχνευτής καταγράφει τα σήματα εκπομπής, ενώ απαιτείται και ένας υπολογιστής για την παρουσίαση των αποτελεσμάτων.



Σχήμα 1.1. Τυπικό φάσμα LIBS.

Η τεχνική LIBS αποτελεί μια ελκυστική μέθοδο ανάλυσης υλικών, καθώς η οργανολογία που απαιτείται για την πραγματοποίηση των μετρήσεων είναι απλή, ενώ παράλληλα παρέχεται η δυνατότητα για μελέτη μεγάλου εύρους αγώγιμων και μη αγώγιμων υλικών ή δειγμάτων σε οποιαδήποτε κατάσταση της ύλης. Πλεονεκτήματα της μεθόδου αποτελούν επίσης, ο μικρός απαιτούμενος χρόνος ανάλυσης (μικρότερος από μερικά ms ανά φάσμα) καθώς και το γεγονός πως δεν απαιτείται προετοιμασία του δείγματος πριν τη μέτρηση, ενώ η ποσότητα υλικού που αναλώνεται κατά την ανάλυση είναι ελάχιστη (της τάξης των ng). Ως εκ τούτου η τεχνική χαρακτηρίζεται ως μικρο-καταστρεπτική. Επιπλέον, η τεχνική LIBS επιτρέπει την πραγματοποίηση αναλύσεων στο ίδιο το εξεταζόμενο αντικείμενο (in situ) χωρίς να απαιτεί τη λήψη δείγματος, χαρακτηριστικό το οποίο είναι σημαντικό κατά την ανάλυση αρχαιολογικών αντικειμένων ή έργων τέχνης. Αυτά τα χαρακτηριστικά λειτουργίας είναι εφικτά και με τη χρήση φορητών συστημάτων μέτρησης, ώστε να μην απαιτείται μεταφορά του αντικειμένου/δείγματος σε εργαστήριο. Τέλος, η τεχνική LIBS προσφέρει και τη δυνατότητα διεξαγωγής διαστρωματικής ανάλυσης (depth profiling) σε στερεά. Μέσω εστίασης διαδοχικών παλμών σε ένα συγκεκριμένο σημείο του δείγματος,

επιτυγχάνεται προοδευτική αποδόμηση της επιφάνειας με αποτέλεσμα την καταγραφή φασμάτων LIBS, τα οποία παρέχουν αναλυτική πληροφορία προερχόμενη από διαφορετικό βάθος ως προς την αρχική επιφάνεια.

1.1. Σύντομη ιστορική αναδρομή και εφαρμογές της τεχνικής

Η επίτευξη της διηλεκτρικής κατάρρευσης με χρήση οπτικής ακτινοβολίας, δηλαδή η διαδικασία σχηματισμού του πλάσματος, δεν ήταν εφικτή μέχρι την ανάπτυξη των λέιζερ το 1960. Μετά το 1960, οπότε και καταγράφηκε για πρώτη φορά λειτουργία λέιζερ σε κρύσταλλο ρουμπινίου ($\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$), δεν άργησε πολύ να πραγματοποιηθεί και η καταγραφή του πρώτου φάσματος εκπομπής πλάσματος. Συγκεκριμένα το 1962, οι Brech και Cross επέτυχαν να κατασκευάσουν την πρώτη διάταξη LIBS, σχηματίζοντας για πρώτη φορά πλάσμα επαγόμενο από λέιζερ πάνω σε επιφάνεια σιδήρου.¹ Τον επόμενο χρόνο, το 1963, πραγματοποιήθηκε η πρώτη δημοσίευση για εφαρμογή της τεχνικής LIBS από τους Debras – Guedon – Liodec, οι οποίοι ασχολήθηκαν με την φασματοσκοπική ανάλυση στερεών στόχων.² Το ίδιο έτος καταγράφηκε επίσης και η πρώτη εφαρμογή της τεχνικής σε αέρια από την ομάδα του Maker.³ Μέσα στα επόμενα χρόνια, μέχρι και σήμερα, έχει σημειωθεί ραγδαία εξέλιξη της τεχνικής LIBS, η οποία ενισχύθηκε σημαντικά και από την ταυτόχρονη ανάπτυξη της οργανολογίας (λέιζερ με στενότερους και ενεργειακά σταθερότερους παλμούς, φασματογράφοι με υψηλότερη διακριτική ικανότητα και ευαίσθητοι ανιχνευτές (π.χ. ICCD)). Στα χρόνια αυτά, επετεύχθη εφαρμογή της τεχνικής σε αέρια,⁴ υγρά⁵⁻⁷ και αεροζόλ τοξικών αέριων,⁸⁻¹⁰ βελτιώθηκαν οι δυνατότητες ποσοτικής ανάλυσης,^{11,12} κατασκευάστηκαν φορητές διατάξεις LIBS, έγινε δυνατή η υποβρύχια ανάλυση στερεών στόχων,¹³ ενώ πραγματοποιήθηκε και αποστολή ρομποτικού οχήματος με σύστημα LIBS στον Άρη (Mars rover) προκειμένου να μελετηθεί η στοιχειακή σύσταση οποιασδήποτε επιφάνειας πάνω στον πλανήτη.¹⁴

1.2. Τι είναι το πλάσμα

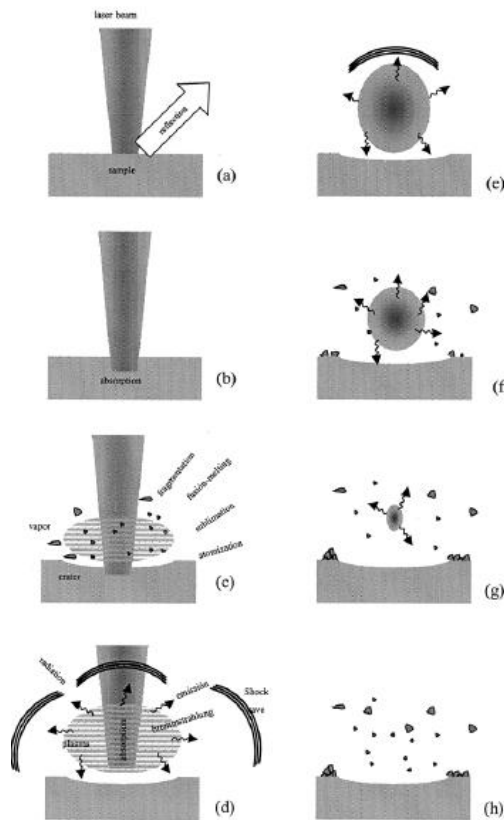
Το πλάσμα είναι αέριο, μερικώς (όταν τα άτομα δεν έχουν χάσει όλα τους τα ηλεκτρόνια) ή πλήρως ionτισμένο, το οποίο αποτελείται από ουδέτερα άτομα (διεγερμένα ή μη), ιόντα και ελεύθερα ηλεκτρόνια. Η ύπαρξη φορτισμένων σωματιδίων στο πλάσμα το καθιστά ηλεκτρικώς αγώγιμο, παραμένει όμως ηλεκτρικώς ουδέτερο. Το πλάσμα χαρακτηρίζεται από πολύ υψηλές τιμές θερμοκρασίες και θεωρείται ως η τέταρτη κατάσταση της ύλης. Γενικά, το πλάσμα παράγεται μέσω τριών χαρακτηριστικών μηχανισμών: τη θερμική, την ηλεκτροστατική και τη διηλεκτρική κατάρρευση. Ο μηχανισμός, που είναι υπεύθυνος για το σχηματισμό πλάσματος στα πειράματα LIBS είναι

η διηλεκτρική κατάρρευση η οποία επιτυγχάνεται λόγω της απορρόφησης της ακτινοβολίας του λέιζερ και διέγερσης των ηλεκτρονίων.

Μία κύρια παράμετρος χαρακτηρισμού του πλάσματος είναι ο βαθμός ιοντισμού του. Σε ένα ασθενώς ιοντισμένο πλάσμα ο λόγος συγκέντρωσης των ελεύθερων ηλεκτρονίων ως προς αυτή των υπολοίπων στοιχείων του πλάσματος είναι μικρότερος από 10%. Αντιθέτως, σε ισχυρά ιοντισμένο πλάσμα είναι δυνατόν να υπάρχουν άτομα από τα οποία έχουν απομακρυνθεί πολλά ηλεκτρόνια, οδηγώντας έτσι σε υψηλές τιμές του λόγου ατόμων/ιόντα. Το πλάσμα που σχηματίζεται στα πειράματα LIBS ανήκει τυπικά στην κατηγορία του ασθενώς ιοντισμένου πλάσματος.¹⁵

1.3. Δημιουργία του πλάσματος σε στερεά υλικά

Η διαδικασία σχηματισμού πλάσματος σε ένα στερεό δείγμα ξεκινά με την απορρόφηση ενός τμήματος της ενέργειας του λέιζερ από το υλικό. Προκειμένου να επιτευχθεί δημιουργία πλάσματος απαιτείται πυκνότητα ισχύος μεγαλύτερη από 10^9 W/cm². Επακόλουθο της απορρόφησης ενέργειας είναι ο ιοντισμός του υλικού και η παραγωγή ελεύθερων ηλεκτρονίων, τα οποία απορροφούν περαιτέρω την ακτινοβολία από το λέιζερ και αποκτούν υψηλή κινητική ενέργεια επαυξάνοντας τον ιοντισμό του υλικού μέσω κρούσεων. Τα ηλεκτρόνια, έχοντας αυξημένη κινητική ενέργεια, είτε απομακρύνονται από το στερεό, σε χρόνους της τάξης των fs ή αρχίζουν και το θερμαίνουν μέσω αλληλεπίδρασης με φωνόνια (το πλέγμα του υλικού) σε χρόνους της τάξης των ps. Η μακροσκοπική αύξηση της θερμοκρασίας του υλικού έχει ως αποτέλεσμα την τήξη και εξάτμιση του. Ωστόσο, με δεδομένο ότι η ταχύτητα εξάτμισης είναι σχετικά αργή, η συσσώρευση της ενέργειας, που λαμβάνει χώρα κατά την απορρόφηση του οπτικού παλμού από το δείγμα, οδηγεί σε δραματική αύξηση της θερμοκρασίας και πίεσης των εσωτερικών στοιβάδων του υλικού, με τελικό αποτέλεσμα το υλικό την αποδόμηση, η οποία ισοδυναμεί με μιάς μορφής «έκρηξη» ή εκτόνωση υλικού, που συμβαίνει πριν την εξάτμιση της επιφανειακής στοιβάδας. Εξαιτίας της ραγδαίας εκτόνωσης του υλικού, το αέριο που περιβάλλει το δείγμα (αέρας στις περισσότερες των περιπτώσεων) συμπυκνώνεται και απορροφά ταυτόχρονα επιπλέον ποσότητα ενέργειας από τη δέσμη λέιζερ. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη θέρμανση και τον ιοντισμό του υλικού που εξάγεται από την επιφάνεια του δείγματος και άρα την δημιουργία πλάσματος.



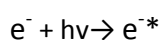
Σχήμα 1.2. Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας σχηματισμού πλάσματος.¹⁶

Οι διαδικασίες που οδηγούν στον σχηματισμό πλάσματος παρουσιάζονται και στο Σχήμα 1.2. Η διαδικασία ξεκινά με την ανάκλαση (a) ή την απορρόφηση (b) της ενέργειας από το στερεό. Η ενέργεια που απορροφάται από παλμούς μετρίας ισχύος (10^6 W/cm^2) μετατρέπεται γρήγορα σε θερμότητα, οδηγώντας έτσι στην εξάτμιση του δείγματος, όταν η τοπική θερμοκρασία είναι κοντά στο σημείο τήξης και βρασμού του υλικού. Η αφαίρεση μάζας οδηγεί στον σχηματισμό ατμού σε επαφή με την επιφάνεια του δείγματος. Αυξάνοντας την ισχύ της ακτινοβολίας, οι ατμοί που έχουν σχηματιστεί συμπυκνώνονται ως σταγονίδια, απορροφούν και σκεδάζουν την δέσμη λέιζερ, προκαλώντας έντονη θέρμανση, ιοντισμό και σχηματισμό πλάσματος (d). Στη συνέχεια, το πλάσμα διαστέλλεται γρήγορα (e), ενώ η ταυτόχρονη ψύξη του υλικού, εξαιτίας της εκτόνωσης, οδηγεί σε σχηματισμό πολυατομικών συστάδων (μόρια ή clusters) (f). Μετά από ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, η ποσότητα υλικού που έχει υποστεί αποδόμηση εναποτίθεται μαζί με το λιωμένο υλικό γύρω από τον κρατήρα, του οποίου το σχήμα και οι διαστάσεις εξαρτώνται από τις ιδιότητες του υλικού και τις παραμέτρους του λέιζερ (g, h).¹⁶

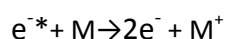
Εφόσον πραγματοποιηθεί το στάδιο παραγωγής ελεύθερων ηλεκτρονίων, απαραίτητη είναι η αύξηση του αριθμού αυτών. Αυτή επιτυγχάνεται με απορρόφηση των φωτονίων του

λείζερ μέσω δύο μηχανισμών, τον ιοντισμό χιονοστιβάδας και τον φωτοϊοντισμό. Οι δύο μηχανισμοί δρουν συμπληρωματικά, είναι ισοδύναμοι, είναι δυνατόν να συμβούν ταυτόχρονα, ενώ το ποιος επικρατεί εξαρτάται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του δείγματος και τις συνθήκες του πειράματος.

Ιοντισμός χιονοστιβάδας: Ο μηχανισμός αυτός περιλαμβάνει ουσιαστικά δύο φαινόμενα: την αντίστροφη ακτινοβολία πέδησης (inverse Bremsstrahlung, IB) και τον ιοντισμό μέσω κρούσεων (impact ionization, II). Κατά την αντίστροφη ακτινοβολία πέδησης ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο συγκρούεται με φορτισμένα σωματίδια, ιόντα ή πυρήνες, απορροφώντας φωτόνια και αυξάνοντας έτσι την κινητική του ενέργεια.

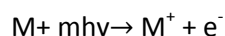


Στη συνέχεια, αφού ολοκληρωθούν και άλλα φαινόμενα ακτινοβολίας πέδησης, το ηλεκτρόνιο με ιοντισμό μέσω κρούσεων με άλλα άτομα, παράγει και άλλο ελεύθερο ηλεκτρόνιο.



Τα δύο νέα ηλεκτρόνια, με μειωμένη κινητική ενέργεια, μέσω αντίστροφης ακτινοβολίας πέδησης αυξάνουν και πάλι την κινητική τους ενέργεια, με τελικό αποτέλεσμα, μέσω της συνέχισης αυτών των διαδικασιών, την αύξηση του αριθμού των ελεύθερων ηλεκτρονίων.

Φωτοϊοντισμός και πολυφωτονικός ιοντισμός: Κατά τη διαδικασία αυτή, ένα φωτόνιο κατάλληλης ενέργειας απομακρύνει ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια από ένα άτομο, ιόν ή μόριο. Είναι απαραίτητο η ενέργεια του φωτονίου να είναι αρκετά μεγάλη, διότι αλλιώς θα απορροφηθεί ή θα σκεδαστεί χωρίς όμως να επιτευχθεί φωτοϊοντισμός του ατόμου.



Στην περίπτωση που απορροφηθούν ταυτόχρονα περισσότερα από ένα φωτόνια από το άτομο, το φαινόμενο αποκαλείται πολυφωτονικός ιοντισμός.

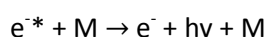
1.4. Χρονική εξέλιξη του πλάσματος

Σε γενικές γραμμές, το πλάσμα δημιουργείται και αυξάνεται κατά τη διάρκεια του παλμού του λείζερ. Μετά τη δημιουργία του, ξεκινάει η ψύξη του, συνοδευόμενη από ταυτόχρονη εκπομπή ακτινοβολίας, η οποία εξασθενεί με την πάροδο του χρόνου. Κατά την διαδικασία αυτή, παρατηρούνται αλλαγές στο προφίλ των γραμμών εκπομπής, καθώς

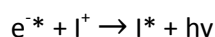
μεταβάλλεται η θερμοκρασία και η ηλεκτρονιακή πυκνότητα του πλάσματος. Επομένως, τα χαρακτηριστικά της ακτινοβολίας διαφέρουν ανάλογα με τη χρονική διαφορά που υπάρχει σε σχέση με τη γένεση του πλάσματος.

Κατά τα πρώτα 100 ns περίπου, όσο δηλαδή το πλάσμα χαρακτηρίζεται ακόμα από υψηλές τιμές ηλεκτρονιακής πυκνότητας ($10^{18} - 10^{20}/\text{cm}^3$) και θερμοκρασίας (έως και 10^5 K), παρατηρείται έντονο συνεχές υπόβαθρο (continuum). Το συνεχές αυτό υπόβαθρο που οφείλεται κυρίως στην ακτινοβολία πέδησης (Bremsstrahlung) και στην ακτινοβολία επανασύνδεσης, μειώνεται σχετικά γρήγορα με τη πάροδο του χρόνου, με ταχύτητα μεγαλύτερη από αυτήν των φασματικών κορυφών.

Το φαινόμενο Bremsstrahlung ή ακτινοβολία πέδησης παρατηρείται όταν ένα ηλεκτρόνιο υφίσταται αλλαγή στην κινητική του κατάσταση εξαιτίας του ισχυρού ηλεκτρικού πεδίου των ιόντων που υπάρχουν στο πλάσμα στην αρχή της δημιουργίας του. Χρησιμοποιείται για να περιγράψει μεταβάσεις μεταξύ δύο ελεύθερων επιπέδων. Κατά τις διαδικασίες Bremsstrahlung, εκπέμπονται φωτόνια από ηλεκτρόνια τα οποία επιταχύνονται ή επιβραδύνονται μέσω κρούσεων μεταξύ ιόντων και ηλεκτρονίων. Η ακτινοβολία που εκπέμπεται είναι συνεχής, καθώς δεν υπάρχουν καθορισμένα ενεργειακά επίπεδα για τις μεταβάσεις αυτές.



Η ακτινοβολία επανασύνδεσης παρατηρείται σε περιπτώσεις κατά τις οποίες ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο δεσμεύεται σε ένα ιοντικό ή ατομικό ενεργειακό επίπεδο, κατά την μετάπτωση του σε ένα από τα διακριτά ενεργειακά επίπεδα του ατόμου. Χρησιμοποιείται για να περιγράψει μεταβάσεις μεταξύ δέσμιων και ελεύθερων επιπέδων, δηλαδή μεταξύ διαφορετικών επιπέδων ιοντισμού. Κατά τις διαδικασίες αυτές, ένα ιόν και ένα ηλεκτρόνιο επανασυνδέονται, με ταυτόχρονη εκπομπή φωτονίου και σχηματισμό κάποιου ουδέτερου ατόμου ή ενός ιόντος χαμηλότερης οξειδωτικής κατάστασης.



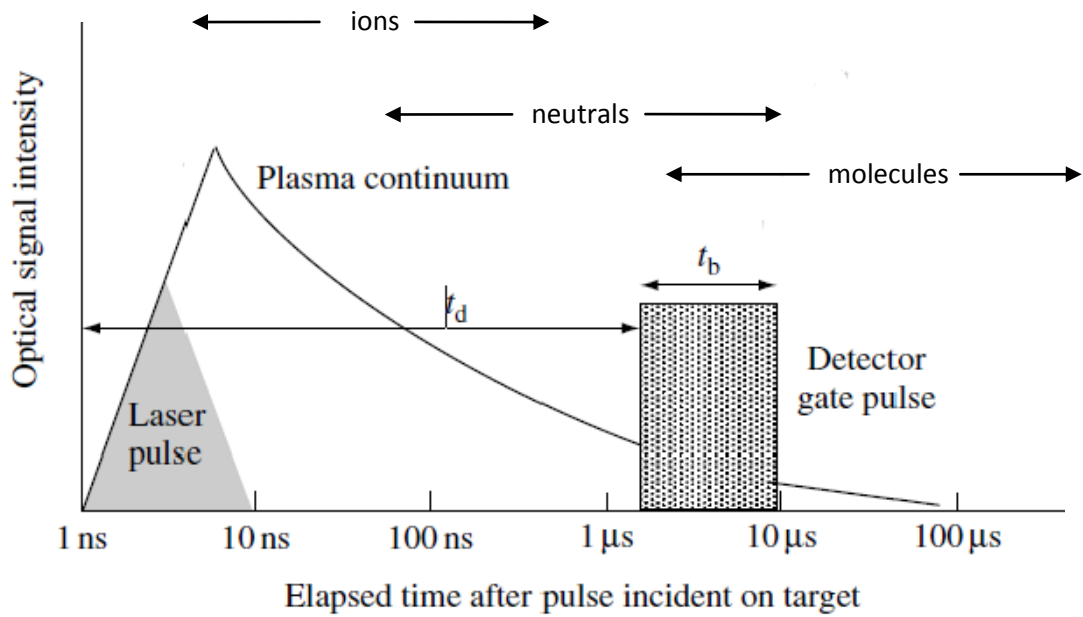
Στα αρχικά στάδια της ζωής του πλάσματος παρατηρείται επίσης εκπομπή από ιόντα. Η εκπομπή αυτή παρατηρείται νωρίς διότι τα ιόντα προϋπάρχουν στο πλάσμα, ενώ απαιτούνται υψηλότερες τιμές ενέργειας για την διέγερση τους. Οι ιοντικές φασματικές γραμμές που παρατηρούνται σε ένα τυπικό πείραμα LIBS δεν προέρχονται από ιόντα

υψηλής οξειδωτικής κατάστασης, καθώς για αυτά απαιτείται μεγάλη ενέργεια διέγερσης, ενώ τείνουν να επανασυνδέονται και ταχέως με τα ηλεκτρόνια.

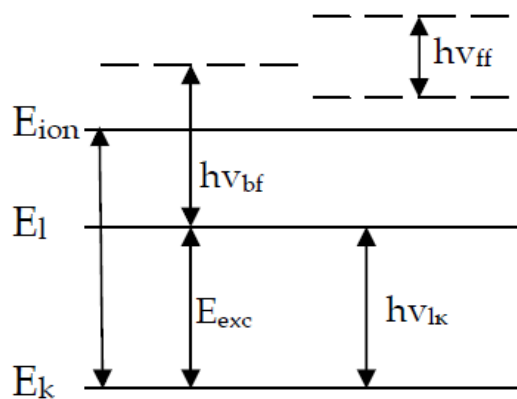
Οι ατομικές φασματικές γραμμές, αρχίζουν να εμφανίζονται καθαρά σε χρόνους περίπου 100 ns μετά το σχηματισμό του πλάσματος, όπου το πλάσμα έχει ψυχθεί αρκετά ώστε να έχει μειωθεί επαρκώς και το συνεχές υπόβαθρο. Οι γραμμές αυτές, όπως και οι ιοντικές φασματικές γραμμές, στην αρχή της ζωής τους εμφανίζουν αξιοσημείωτη διαπλάτυνση εξαιτίας του φαινομένου Stark, που είναι ιδιαίτερα έντονο λόγω της μεγάλης τιμής της ηλεκτρονιακής πυκνότητας του πλάσματος.

Σε ακόμα μεγαλύτερες χρονικές τιμές, της τάξεως των μερικών μs, εμφανίζονται μοριακές εκπομπές σε μορφή ταινιών. Ο σχηματισμός των μορίων σε τέτοιους χρόνους είναι εφικτός μέσω επανασυνδέσεων ατόμων και ιόντων, καθώς η θερμοκρασία του πλάσματος έχει μειωθεί αρκετά (<1000 K) ώστε να μην πραγματοποιείται διάσπαση αυτών.

Προκειμένου να πραγματοποιηθούν αποτελεσματικές πειραματικές μετρήσεις, των οποίων τα φάσματα δεν θα αναπαριστούν το συνεχές υπόβαθρο, αλλά ατομικές γραμμές ή μοριακές ταινίες, είναι απαραίτητος κατάλληλος χρονισμός του ανιχνευτή που χρησιμοποιείται. Ο ανιχνευτής σκανδαλίζεται (triggering) μέσω μιας φωτοδιόδου, η οποία είναι τοποθετημένη κοντά στο σημείο εστίασης του λέιζερ στο δείγμα και ανταποκρίνεται μετά την έλευση του παλμού σε αυτό. Το χρονικό διάστημα από την στιγμή που προσπίπτει ο παλμός του λέιζερ στο δείγμα, δηλαδή όταν γίνεται ο σκανδαλισμός του ανιχνευτή, μέχρι τη στιγμή που θα ξεκινήσει η μέτρηση ονομάζεται χρονική καθυστέρηση ή time delay (t_d). Το χρονικό διάστημα κατά το οποίο ο ανιχνευτής συλλέγει την ακτινοβολία που εκπέμπεται από το πλάσμα ονομάζεται χρόνος (παράθυρο) ολοκλήρωσης ή gate width (t_w). Οι δύο αυτές χρονικές παράμετροι καθορίζονται ανάλογα με τις απαιτήσεις του πειράματος, ώστε να ληφθούν τα επιθυμητά αποτελέσματα.



Σχήμα 1.3. Σχηματικό διάγραμμα χρονικής εξέλιξης της εκπομπής ακτινοβολίας από το πλάσμα.¹⁵



Σχήμα 1.4. Αναπαράσταση των μεταβάσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την διάρκεια της ζωής του πλάσματος.

Στο διάγραμμα αναπαρίστανται τα είδη μεταβάσεων που αναφέρθηκαν. Παρουσιάζεται η ακτινοβολία μεταξύ ελεύθερων ενεργειακών επιπέδων που αντιστοιχεί στην ακτινοβολία Bremsstrahlung ($h\nu_{ff}$), η ακτινοβολία μεταξύ δέσμιων και ελεύθερων καταστάσεων που αντιστοιχεί στην ακτινοβολία επανασύνδεσης ($h\nu_{bf}$) καθώς και οι μεταπτώσεις μεταξύ των δέσμιων καταστάσεων που αντιστοιχούν στην εκπομπή των φασματικών γραμμών ($h\nu_{1k}$).

1.5. Παράγοντες που επηρεάζουν τη δημιουργία του πλάσματος

Ποικίλοι παράγοντες επηρεάζουν τις αναλυτικές δυνατότητες των λέιζερ και τον τρόπο δημιουργίας του πλάσματος. Σε αυτούς ανήκουν το μήκος κύματος ακτινοβολίας και η

ενέργεια του παλμού, ο ρυθμός επανάληψης της εκπομπής, η χρήση απλού ή πολλαπλών παλμών, καθώς και το περιβάλλον του δείγματος.

1.5.1. Μήκος κύματος λέιζερ

Το μήκος κύματος που επιλέγεται για την διεξαγωγή των πειραμάτων LIBS έχει τη δυνατότητα να επηρεάσει έντονα την διαδικασία αποδόμησης του δείγματος, αλλά και τη συμπεριφορά του πλάσματος, καθώς σε διαφορετικές πηγές λέιζερ κυριαρχούν διαφορετικοί μηχανισμοί αλληλεπίδρασης ακτινοβολίας – υλικού, αλλά και ακτινοβολίας – πλάσματος. Όταν χρησιμοποιούνται λέιζερ που εκπέμπουν ακτινοβολία σε σχετικά μεγάλες τιμές μήκους κύματος (εγγύς υπέρυθρο, υπέρυθρο) ο κυρίαρχος τρόπος αύξησης της ηλεκτρονιακής πυκνότητας είναι οι κρούσεις ηλεκτρονίων – ατόμων. Ένα πλεονέκτημα της χρήσης λέιζερ υπέρυθρου είναι πως τα πρωταρχικά ηλεκτρόνια που προέρχονται από εξάτμιση είναι ικανά να απορροφήσουν φωτόνια με διαδικασίες *inverse Bremsstrahlung* (IB) ακόμα και σε πολύ χαμηλή ηλεκτρονιακή πυκνότητα.¹⁷ Σε μικρότερα μήκη κύματος, ο κυρίαρχος τρόπος αύξησης της ηλεκτρονιακής πυκνότητας είναι μέσω πολύ-φωτονικού ιοντισμού, ενώ συγκεκριμένα παρατηρούνται μειωμένες τιμές στα ποσοστά ιοντισμού λόγω κρούσεων. Επιπλέον, το μήκος κύματος εκπομπής του λέιζερ επηρεάζει την ενέργεια σύζευξης μεταξύ του παλμού λέιζερ και του δείγματος. Συγκεκριμένα, είναι δυνατή η βελτίωση αυτής με τη χρήση ενός λέιζερ που εκπέμπει στο υπεριώδες, καθώς τα υψηλής ενέργειας φωτόνια που παράγονται απορροφώνται ευκολότερα από το δείγμα, γεγονός σημαντικό στην περίπτωση δειγμάτων με υψηλές ανακλαστικές ιδιότητες.^{18,19}

1.5.2. Ενέργεια του λέιζερ

Απαραίτητες προϋποθέσεις για τον σχηματισμό πλάσματος αποτελούν η εξάτμιση της επιφάνειας του υλικού που μελετάται, ενώ όσον αφορά στην δέσμη λέιζερ που χρησιμοποιείται, η τιμή ενεργειακής πυκνότητας της είναι απαραίτητο να είναι μεγαλύτερη της τιμής του «κατώφλιου κατάρρευσης» (*breakdown threshold*).

Για τιμές πυκνότητας ενέργειας χαμηλότερες από 10^6 W/cm², η διαδικασία που κυριαρχεί είναι η εξάτμιση, κατά την οποία απομακρύνεται μικρή ποσότητα υλικού – της τάξεως των mg – από το δείγμα. Οι ατμοί που σχηματίζονται δεν είναι αντιπροσωπευτικοί του δείγματος καθώς είναι πλούσιοι σε στοιχεία που χαρακτηρίζονται από υψηλότερη τάση ατμών. Για τιμές πυκνότητας ενέργειας μεγαλύτερες από 10^9 W/cm², το δείγμα υφίσταται αποδόμηση, μια διαδικασία κατά την οποία το υλικό υπερβαίνει ταχύτατα τη θερμοκρασία τήξης, πριν να ολοκληρωθεί η ακτινοβολή της επιφάνειας με τον παλμό λέιζερ. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, το στρώμα κάτω από την επιφάνεια να φτάσει σε θερμοκρασία εξάτμισης

πριν από την εξωτερική στιβάδα, οδηγώντας τελικά σε αύξηση της πίεσης, έκρηξη της επιφάνειας, εκτίναξη του υλικού και δημιουργία πλάσματος. Στην περίπτωση αυτή, το πλάσμα που σχηματίζεται έχει σύσταση αντιπροσωπευτική αυτής του δείγματος. Σε ενδιάμεσες πυκνότητες, δηλαδή μεταξύ $10^6 - 10^9 \text{ W/cm}^2$, οι κυρίαρχες διαδικασίες καθορίζονται από τις πειραματικές συνθήκες, καθώς και τα υλικά που εξετάζονται.

1.5.3. Διάρκεια παλμού

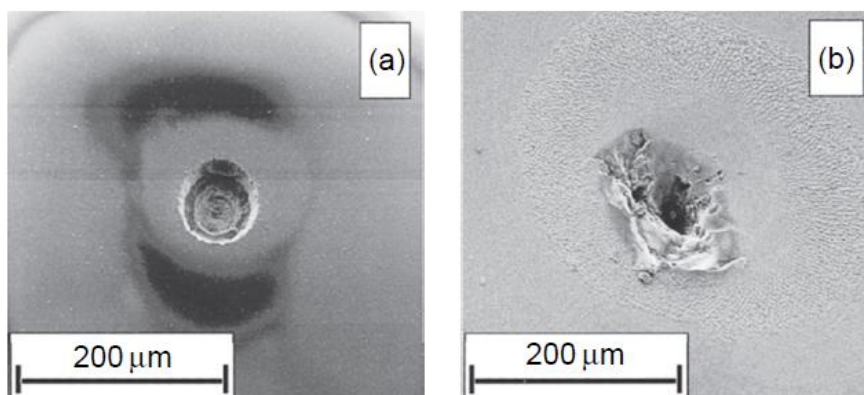
Χρονικά οι διαδικασίες που πραγματοποιούνται μετά την πρόσπτωση της δέσμης λέιζερ στο δείγμα είναι:

- θέρμανση του αερίου των ελεύθερων ηλεκτρονίων μέσω του φαινομένου inverse Bremsstrahlung σε περίπου 100 fs
- μεταφορά της ενέργειας των θερμών ηλεκτρονίων στο πλέγμα και αύξηση της θερμοκρασίας του υλικού σε χρόνο μερικών ps
- θερμική διάχυση στη μάζα του στερεού σε περίπου 10 ps
- έναρξη τήξης και αποδόμησης μετά από 100 ps

Ανάλογα με τη διάρκεια του παλμού διαφοροποιείται η αλληλεπίδραση της δέσμης με το δείγμα, γεγονός που έχει αντίκτυπο στον σχηματισμό του πλάσματος. Για παλμούς της τάξης των fs, ο χρόνος αλληλεπίδρασης είναι μικρότερος από τον χρόνο που απαιτείται για να ψυχθούν τα ηλεκτρόνια, με αποτέλεσμα, μετά το πέρας του παλμού, να πραγματοποιείται αυτόματη θέρμανση του πλέγματος και σχηματισμός πλάσματος. Στους παλμούς χρονοδιάρκειας ps, επιτυγχάνεται μερική ψύξη ηλεκτρονίων μέσω ανταλλαγής ενέργειας με το πλέγμα, με αποτέλεσμα το σχηματισμό μιας τηγμένης περιοχής στο σημείο εστίασης. Τέλος, όσον αφορά στους παλμούς χρονοδιάρκειας ns, οι τιμές της θερμοκρασίας του πλέγματος και των ηλεκτρονίων είναι όμοιες λόγω της μεγάλης διάρκειας του παλμού. Η ενέργεια του λέιζερ που απορροφάται από το δείγμα θερμαίνει την επιφάνεια του δείγματος οδηγώντας σε τήξη αυτού και ύστερα στην εξάτμιση του υγρού που έχει δημιουργηθεί. Ο παλμός αλληλεπιδρά με το αέριο, θερμαίνοντας το έντονα και ιοντίζοντας το, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό του πλάσματος.¹⁶

Η επίδραση της διάρκειας του παλμού είναι εμφανής στο Σχήμα 1.5., όπου παρουσιάζονται εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο με τους κρατήρες που σχηματίζονται σε δείγμα γυαλιού με την εφαρμογή 50 παλμών λέιζερ χρονοδιάρκειας 1.3 ps και 7 ns από δέσμη προερχόμενη από λέιζερ Nd:YAG, με διέγερση στα 570 και 1064 nm αντίστοιχα. Με τη χρήση παλμών ps, ο κρατήρας που σχηματίζεται είναι πολύ ακριβής, ενώ δεν

παρατηρείται τηγμένο υλικό γύρω από αυτόν. Στην περίπτωση των παλμών ns, παρατηρείται φθορά λόγω θερμότητας και πίεσης, τυπικής για γυάλινα και κεραμικά δείγματα σε πειράματα LIBS.²⁰



Σχήμα 1.5. Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου των κρατήρων που σχηματίστηκαν από 50 διαδοχικούς παλμούς λέιζερ σε δείγμα γυαλιού, χρησιμοποιώντας picoseconds (a) και nanosecond (b) παλμούς.²⁰

1.5.4. Περιβάλλον

Το μέγεθος του πλάσματος, η ταχύτητα εκτόνωσης του, η σταθερότητα του, η ενέργεια και οι ιδιότητες εκπομπής του εξαρτώνται σημαντικά από το περιβάλλον στο οποίο σχηματίζεται το πλάσμα, καθώς και τις ιδιότητες αυτού, όπως είναι η πίεση, η πυκνότητα και η σύσταση του. Η επίδραση της πίεσης του περιβάλλοντος αερίου στο πλάσμα σχετίζεται με την δυνατότητα εκτόνωσης του στο χώρο. Σε χαμηλές τιμές πίεσης, το πλάσμα εκτονώνεται γρήγορα, με αποτέλεσμα την ελάττωση της πυκνότητας του και κατ' επέκταση της έντασης της εκπομπής. Σε σχετικά υψηλές τιμές πίεσης, το πλάσμα περιορίζεται χωρικά και εκτονώνεται σε μικρότερο βαθμό, με αποτέλεσμα να μειώνεται η απώλεια ενέργειας και το πλάσμα να χαρακτηρίζεται από υψηλή θερμοκρασία, πυκνότητα και μεγαλύτερη ομοιομορφία. Το γεγονός αυτό οδηγεί σε αύξηση στην διάρκεια και την ένταση της εκπομπής, που μεταφράζεται στο φάσμα σε μεγαλύτερες εντάσεις των φασματικών γραμμών. Οι ιδανικές συνθήκες για την πραγματοποίηση μετρήσεων σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα, είναι 50 – 500 torr ($6.7 \times 10^3 - 6.7 \times 10^4$ Pa).

Μελέτη έχει πραγματοποιηθεί και για τις επιδράσεις διαφορετικών αερίων, όπως του Ar, ατμοσφαιρικού αέρα, O₂, N₂ και He στο πλάσμα^{21,22}. Τα αδρανή αέρια λειτουργούν ως ρυθμιστές για την πρόληψη της ταχείας οξείδωσης των ελεύθερων ατόμων που βρίσκονται εντός του πλάσματος. Το περιβάλλον του πλάσματος είναι δυνατόν να συμβάλει στην εξασθένιση του νέφους μέσω κρούσεων που ψύχουν το πλάσμα. Για παράδειγμα, βρέθηκε πως είναι δυνατόν να σχηματιστεί πλάσμα με μικρότερη διάρκεια ζωής σε χαμηλότερες

θερμοκρασίες στον ατμοσφαιρικό αέρα, σε σύγκριση με ένα περιβάλλον αργού. Η κατάρρευση του αργού συμβαίνει στο πλάσμα σε σχετικά υψηλή πίεση. Το πλάσμα που σχηματίζεται σε περιβάλλον Ar έχει μεγαλύτερη θερμοκρασία πλάσματος και μεγαλύτερη διάρκεια εκπομπής εξαιτίας της χαμηλής θερμικής αγωγιμότητας του Ar. Η ατμόσφαιρα αργού δύναται να ενισχύσει το αναλυτικό σήμα μέσω της εκ νέου διέγερσης των ατόμων, η οποία προκύπτει από συγκρούσεις με αργό που έχει διεγερθεί από φωτόνια. Η υψηλότερη θερμοκρασία του πλάσματος στην ατμόσφαιρα αργού έχει τη δυνατότητα επίσης να προκαλέσει ισχυρότερο σήμα υποβάθρου. Τα χαρακτηριστικά της εκπομπής του πλάσματος που δημιουργείται στον αέρα είναι παρόμοια με αυτά του πλάσματος που παράγεται σε συνθήκες αργού, με διαφορά ότι το σήμα υποβάθρου είναι περίπου το μισό αυτού που παρατηρείται για το αργό. Το ήλιο έχει υψηλότερη θερμική αγωγιμότητα και δυναμικό ιονισμού από το άζωτο ή το αργό, γεγονός που ουσιαστικά σημαίνει πως ο θόρυβος του υποβάθρου (continuum) είναι χαμηλότερος και λιγότερο ευαίσθητος σε αλλαγές της ενέργειας του λέιζερ.

Αξιοσημείωτη, τέλος, είναι η επίδραση της ατομικής μάζας του περιβάλλοντος αερίου στη ζωή του πλάσματος. Συγκεκριμένα, η ατομική μάζα επηρεάζει την μεταφορική ενέργεια μέσω κρούσεων (collisional translation energy), η οποία είναι λιγότερο δραστική όταν αυξάνεται η ατομική μάζα, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ενός πλάσματος με μεγαλύτερη διάρκεια ζωής.²³

1.5.5. Φυσικές ιδιότητες του υλικού

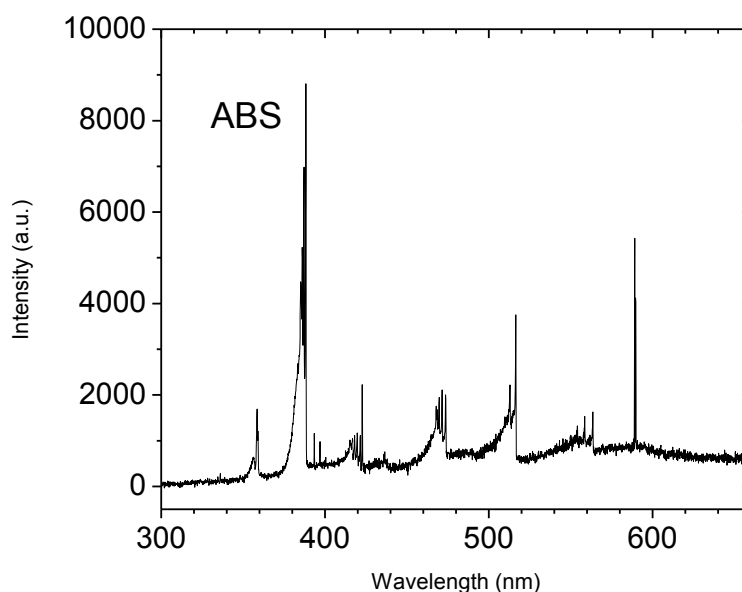
Παρά το γεγονός πως είναι δυνατή η ανάλυση όλων των ειδών των υλικών χρησιμοποιώντας τη τεχνική LIBS, οι φυσικές ιδιότητες του δείγματος, όπως η ανακλαστικότητα της επιφάνειάς του, η πυκνότητα, η ειδική θερμότητα και το σημείο τήξης του στόχου, επηρεάζουν σημαντικά το φάσμα που λαμβάνεται. Η ανακλαστικότητα της επιφάνειας καθορίζει το ποσοστό της ενέργειας που απορροφάται από το δείγμα και κατ'επέκταση τη μάζα του υλικού που υφίσταται αποδόμηση. Αν η ενέργεια του παλμού λέιζερ είναι επαρκώς υψηλή, η δέσμη λέιζερ έχει τη δυνατότητα να αλληλεπιδράσει με το δείγμα, ακόμα και αν αυτό παρουσιάζει πολύ έντονη ανακλαστικότητα. Αυτό συμβαίνει επειδή κατά τη διάρκεια του παλμού, η ενέργεια που απορροφάται προκαλεί ταχεία θέρμανση του δείγματος οδηγώντας σε αλλαγή φάσης, γεγονός που είναι δυνατόν να ελαττώσει σημαντικά την ανακλαστικότητα του.

Η ποσότητα του υλικού που εξατμίζεται κατά το σχηματισμό του πλάσματος εξαρτάται από τις θερμικές ιδιότητες του υλικού, δηλαδή την αγωγιμότητα, την ειδική θερμότητα και

το σημείο βρασμού. Σε χαμηλές τιμές πυκνότητας ισχύος του λέιζερ, η θερμική αγωγιμότητα είναι ο πιο σημαντικός παράγοντας όσον αφορά στην εξάτμιση του υλικού. Αν το υλικό έχει υψηλή θερμική αγωγιμότητα, η θερμότητα που απορροφάται χάνεται γρηγορότερα και εξατμίζεται μικρότερη ποσότητα δείγματος.¹⁸

1.6. Μοριακή εκπομπή σε μετρήσεις LIBS (Molecular LIBS)

Η τεχνική LIBS τυπικά χρησιμοποιείται ως τεχνική ατομικής φασματοσκοπίας. Ωστόσο, πραγματοποιώντας πειράματα με τις κατάλληλες παραμέτρους (ενέργεια λέιζερ, χρόνος delay (καθυστέρηση), περιβάλλον) είναι δυνατή η μελέτη εκπομπών που προέρχονται από μικρά μόρια και διατομικές ρίζες. Όπως έχει ήδη αναφερθεί στο τμήμα 1.4, μετά από ικανοποιητικό χρονικό διάστημα, όποτε η θερμοκρασία του πλάσματος έχει ελαττωθεί επαρκώς, είναι δυνατή η επανασύνδεση ατόμων και ιόντων προς σχηματισμό μικρών μορίων. Μερικά χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων μορίων είναι τα OH, CN, CH, NH, C₂ και CaO. Τα φάσματα αυτά έχουν διαγνωστική αξία και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εκτίμηση της θερμοκρασίας και της τοπικής θερμοδυναμικής ισορροπίας (LTE – Local Thermodynamic Equilibrium).²⁴



Σχήμα 1.6. Μοριακές ταινίες εκπομπής CN και C₂ σε φάσμα LIBS του οργανικού πολυμερούς ABS.

Η αξιοποίηση της τεχνικής LIBS ως τεχνική μοριακής φασματοσκοπίας είναι σημαντική καθώς είναι δυνατόν να επιτρέψει την ανάλυση μη-μεταλλικών στοιχείων, η οποία παραμένει δύσκολη, παρά τις συνεχείς εξελίξεις στην ανάπτυξη των συστημάτων LIBS (φορητά συστήματα, αναλύσεις σε πραγματικό χρόνο). Αυτό συμβαίνει διότι μόνο μερικές φασματικές γραμμές των στοιχείων αυτών, των οποίων μάλιστα οι ισχυρές κορυφές

βρίσκονται στην περιοχή υπεριώδους κενού (vacuum ultra-violet, VUV) και εγγύς υπερόθρου (near infra-red, NIR), επιτρέπουν την ανίχνευση και την ποσοτικοποίηση τους²⁵. Τις τελευταίες δύο δεκαετίες όμως, έχει γίνει δυνατή η ανάλυση οργανικών ενώσεων με χρήση LIBS, μέσω της μελέτης μοριακών ταινιών, οι οποίες παρατηρούνται κατά τη λήψη φασμάτων υπό τις κατάλληλες συνθήκες. Οι μοριακές ταινίες από τις ενώσεις αυτές, που παρατηρούνται σε φάσματα LIBS σε συνθήκες ατμοσφαιρικού αέρα (open air) είναι των διατομικών μορίων CN και C₂. Οι πληροφορίες που παρέχονται από τα φάσματα αυτά είναι συνήθως όμοιες σε όλες τις οργανικές ενώσεις και η διαφοροποίηση τους με βάση τις συγκεκριμένες εκπομπές δεν είναι πάντα εφικτή. Ωστόσο, μέσω εντατικής μελέτης σε φάσματα ικανοποιητικής ανάλυσης, είναι δυνατή η συλλογή σημαντικών πληροφοριών, όπως η θερμοκρασία του πλάσματος και υπό ευνοϊκές συνθήκες η διαφοροποίηση του τύπου του υποστρώματος (π.χ. οργανικά υλικά πλούσια σε αρωματικές ομάδες εμφανίζουν αυξημένη εκπομπή από το C₂). Στις περισσότερες περιπτώσεις, η ατομική εκπομπή συνδέεται με μια μοναδική μετάβαση, η οποία δίνει μια γραμμή σε ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος. Αντίθετα, η εκπομπή που προέρχεται από μόρια αποτελείται από μια ομάδα γραμμών εκπομπής που αντιστοιχούν σε δονητικές καταστάσεις, οι οποίες προκύπτουν από ηλεκτρονικές μεταβάσεις των μορίων, είναι γνωστές ως δονητικές εκπομπές. Οι μοριακές ταινίες που εμφανίζονται στα φάσματα οφείλονται σε ταυτόχρονες αλλαγές στις περιστροφικές, δονητικές και ηλεκτρονικές ενεργειακές καταστάσεις ενός μορίου. Η ένταση των επιτρεπτών ηλεκτροδονητικών μεταβάσεων καθορίζεται από την αρχή Franck – Condon.

Οι ηλεκτρονικές μεταβάσεις τυπικά παρατηρούνται στην περιοχή του ορατού και του υπεριώδους, δηλαδή σε μήκη κύματος με τιμές από 200 – 700 nm (50000 – 14000 cm⁻¹), ενώ οι θεμελιώδεις δονήσεις παρατηρούνται σε συχνότητες μικρότερες από 4000 cm⁻¹. Όταν οι αλλαγές στην ηλεκτρονική και στη δονητική ενέργεια είναι τόσο διαφορετικές, όπως στην συγκεκριμένη περίπτωση, είναι δυνατή η θεώρηση της προσέγγισης Born – Oppenheimer, κατά την οποία αγνοείται η ηλεκτροδονητική σύζευξη (μίξη ηλεκτρονικών και δονητικών κυματοσυναρτήσεων) και η ενέργεια ενός δονητικού επιπέδου θεωρείται ως το άθροισμα των ηλεκτρονικών και δονητικών ενεργειών. Η συνολική μοριακή ενέργεια εξαρτάται όχι μόνο από την ηλεκτρονική κατάσταση, αλλά και από τους δονητικούς και περιστροφικούς κβαντικούς αριθμούς. Στα φάσματα εκπομπής, το μόριο μπορεί να ξεκινήσει από διάφορες κατειλημμένες δονητικές καταστάσεις και καταλήγει σε ένα από τα πολλά κατειλημμένα δονητικά επίπεδα της θεμελιώδους δονητικής κατάστασης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

Σκοπός των πειραμάτων LIBS είναι η δημιουργία πλάσματος, η μελέτη του οποίου θα επιτρέψει την στοιχειακή ανάλυση. Για τα πειράματα που έλαβαν χώρα στο πλαίσιο της συγκεκριμένης διατριβής χρησιμοποιήθηκαν δύο παραλλαγές μιας βασικής εργαστηριακής διάταξης, οι οποίες αναλύονται στη συνέχεια. Συγκεκριμένα, για τα πειράματα που αφορούν στην ανάλυση της περιοχής του εγγύς υπερύθρου (NIR) χρησιμοποιήθηκε εργαστηριακή διάταξη LIBS εφοδιασμένη με ανιχνευτή ευαίσθητο στο NIR, ενώ για τα πειράματα που αφορούν στη μελέτη των μοριακών ταινιών, χρησιμοποιήθηκε φορητή διάταξη LIBS.

Η βασική διαδικασία που ακολουθείται για τα πειράματα έχει ως εξής:

- καθοδήγηση και εστίαση παλμού λέιζερ
- δημιουργία του πλάσματος στην επιφάνεια του δείγματος
- συλλογή του φωτός και μεταφορά του μέσω οπτικής ίνας σε φασματογράφο φράγματος περίθλασης
- ανάλυση του φωτός από το φασματογράφο
- καταγραφή του φάσματος από ανιχνευτή (CCD / ICCD)
- καταγραφή του σήματος και ανάλυση του σε H/Y

2.1. Οργανολογία

2.1.1 Λέιζερ

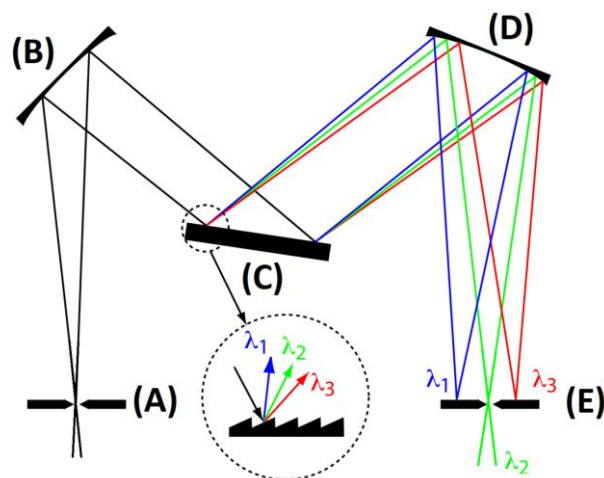
Για την δημιουργία του πλάσματος χρησιμοποιείται παλμικό λέιζερ, Q-switched Nd:YAG. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιείται η θεμελιώδης, δηλαδή παλμοί στα 1064 nm, με χρονικό εύρος 10 ns. Η ενέργεια του παλμού μετράται με χρήση ενεργομέτρου (Joule metre) και παλμογράφου, ρυθμίζεται με χρήση εξασθενητή δέσμης (attenuator) και η τιμή που επιλέγεται για τα πειράματα είναι 10 mJ/παλμό. Ο ρυθμός επανάληψης με τον οποίο εκπέμπονται οι παλμοί ρυθμίζεται ανάλογα με τις συνθήκες του πειράματος.

2.1.2 Οπτικά

Για τον προσανατολισμό, την ευθυγράμμιση και την εστίαση της δέσμης λέιζερ, χρησιμοποιούνται καθρέπτες από χαλαζία (quartz), ίριδες και ένας επιπεδόκοιλος φακός.

2.1.3 Φασματογράφος

Οι φασματογράφοι των οργάνων που χρησιμοποιούνται για τις μετρήσεις είναι τύπου Czerny – Turner. Σε μια τυπική διάταξη Czerny – Turner, η προς ανάλυση ακτινοβολία εισέρχεται με οπτική δέσμη στον φασματογράφο, μέσω μιας σχισμής εισόδου (A). Το μέγεθος της σχισμής εισόδου (πλάτος x ύψος) είναι αυτό που καθορίζει και την ποσότητα του φωτός που αναλύεται. Αφού εισέλθει στο φασματογράφο, το φως κατευθύνεται σε ένα κοίλο καθρέπτη (B), που βρίσκεται σε κατάλληλη απόσταση από την σχισμή εισόδου. Ο καθρέπτης αυτός παραλληλίζει το φως και το κατευθύνει προς το φράγμα περίθλασης (C). Έπειτα, το φως ανακλάται προς ένα δεύτερο κοίλο καθρέπτη (D), ο οποίος εστιάζει το περιθλώμενο φως και το κατευθύνει προς την σχισμή εξόδου (E). Οι διάφορες συνιστώσες (χρώματα) του φωτός ανακλώνται υπό διαφορετική γωνία, με αποτέλεσμα κάθε μήκος κύματος να εστιάζεται σε διαφορετικό σημείο πάνω στον ανιχνευτή. Στην σχισμή εξόδου εστιάζεται μόνο ένα στενό εύρος της περιθλώμενης ακτινοβολίας, που αντιστοιχεί σε συγκεκριμένο μήκος κύματος. Περιστρέφοντας το φράγμα περίθλασης, επιτυγχάνεται αλλαγή στις γωνίες πρόσπτωσης και ανάκλασης, με αποτέλεσμα να εστιάζεται διαφορετικό τμήμα του φάσματος στην σχισμή εξόδου. Το εύρος των χρωμάτων που εξέρχεται μέσω της σχισμής εξόδου εξαρτάται από το μέγεθος των σχισμών του φράγματος περίθλασης. Επομένως, με περιστροφή του φράγματος περίθλασης και χρήση σχισμών εισόδου, εξόδου και φράγματος περίθλασης με κατάλληλο μέγεθος, είναι δυνατή η σάρωση του φάσματος. Στην περίπτωση φασματογράφου δεν υπάρχει σχισμή εξόδου και ένα ευρύ τμήμα του φάσματος (το εύρος προσδιορίζεται από τα χαρακτηριστικά του φράγματος περίθλασης) προβάλλεται στην έξοδο και μπορεί να αποτυπωθεί σε κατάλληλο ανιχνευτή, που διαθέτει χωρική ανάλυση, για παράδειγμα CCD (ή φωτογραφικό χαρτί τις παλιότερες εποχές).

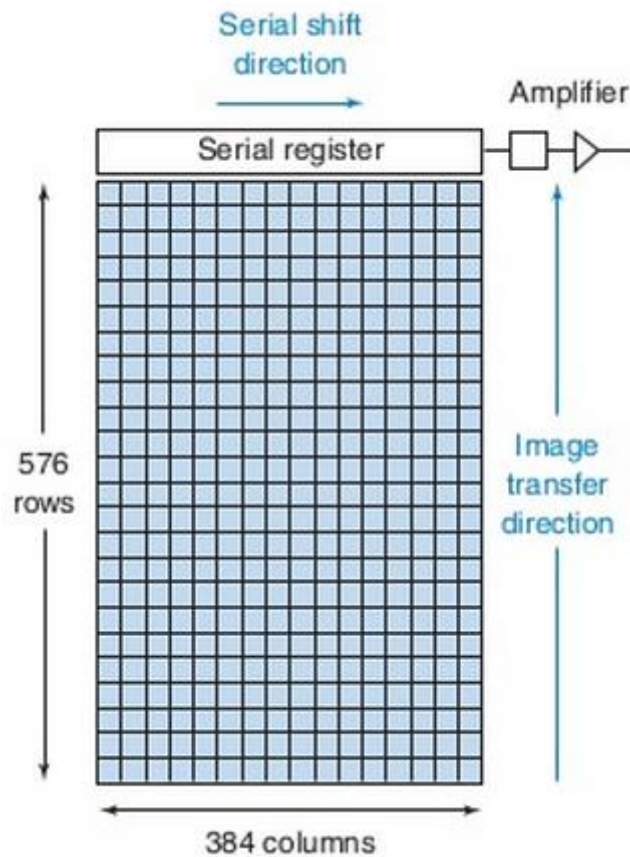


Σχήμα 2.1. Απεικόνιση της πορείας μιας δέσμης φωτός μέσα σε ένα μονοχρωμάτορα Czerny – Turner.

2.1.4 Ανιχνευτές CCD

Οι συσκευές σύζευξης φορτίου (charged coupled device, CCD) είναι ευαίσθητοι ανιχνευτές, οι οποίοι αποθηκεύουν το φορτίο που παράγεται από την ακτινοβολία σε μια δισδιάστατη συστοιχία. Έχουν την μορφή μιας πολύ μικρής πλάκας, πάνω στην οποία βρίσκονται διατεταγμένα έως και εκατομμύρια στοιχεία ενός ημιαγώγιμου υλικού, με ευαισθησία στο φως, όπως το πυρίτιο. Τα στοιχεία αυτά, που ονομάζονται φωτο-αισθητήρες ή εικονοστοιχεία (pixels), διατάσσονται σε στήλες και σειρές και αποτελούν την περιοχή απεικόνισης. Ο μηχανισμός λειτουργίας των ανιχνευτών CCD στηρίζεται στην παραγωγή φωτοηλεκτρονίων, κατά την πρόσπτωση ακτινοβολίας σε αυτούς και τη συσσώρευση αυτών στα εικονοστοιχεία.

Οι ανιχνευτές τύπου CCD εκτελούν τέσσερεις διαδικασίες για τη δημιουργία εικόνας, οι οποίες είναι η παραγωγή φορτίου, η συλλογή του, η μεταφορά του και τέλος η ανίχνευση του. Το πρώτο βήμα επιτυγχάνεται όταν ελευθερώνονται ηλεκτρόνια εξαιτίας προσπιπτόντων φωτονίων στην επιφάνεια του ανιχνευτή. Κατά το δεύτερο βήμα, τα φωτοηλεκτρόνια συλλέγονται από τα εικονοστοιχεία (pixels). Τα pixels περιστοιχίζονται από ηλεκτρόδια που ονομάζονται πύλες (gates), οι οποίες σχηματίζονται στην επιφάνεια των CCD. Η τρίτη λειτουργία των συσκευών επιτυγχάνεται τροποποιώντας την τάση στις πύλες, με τρόπο που να επιτρέπει την μετακίνηση των ηλεκτρονίων σήματος. Αφού παρέλθει ο επιθυμητός χρόνος παρατήρησης, τα ηλεκτρόνια που έχουν αποθηκευτεί σε κάθε pixel της πάνω σειράς, μετακινούνται προς έναν σειριακό καταχωρητή, ο οποίος βρίσκεται στην κορυφή των στηλών. Στη συνέχεια μεταβαίνουν στο άνω δεξιό μέρος της συστοιχίας, μετακινούμενα κατά μια ψηφίδα κάθε φορά, ώστε να πραγματοποιηθεί η καταγραφή των φορτίων και τα ηλεκτρόνια να μεταφερθούν σε σειριακή μορφή πλέον, σε πακέτα φορτίου, σε ένα ενισχυτή εξόδου. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται η ίδια διαδικασία και με τις επόμενες σειρές, οι οποίες διαδοχικά μετακινούνται και καταγράφονται, έως ότου καταγραφεί ολόκληρη η συστοιχία. Η μεταφορά φορτίου από τη μια ψηφίδα στην επόμενη χαρακτηρίζεται από υψηλές τιμές απόδοσης, καθώς υπάρχει απώλεια ενός μόνο ηλεκτρονίου ανά εκατομμύριο. Το τέταρτο και τελευταίο βήμα πραγματοποιείται όταν το πακέτο φορτίου από τον οριζόντιο καταχωρητή μετατραπεί σε τάση εξόδου, μέσω του ενισχυτή. Η τάση αυτή ενισχύεται, επεξεργάζεται, κωδικοποιείται ψηφιακά και αποθηκεύεται σε έναν υπολογιστή, όπου γίνεται η απεικόνιση του φάσματος.



Σχήμα 2.2. Απεικόνιση ενός τυπικού ανιχνευτή CCD.²⁶

Οι CCD είναι οι πιο ευαίσθητοι πολύ-καναλικοί ανιχνευτές, οι οποίοι παρέχουν επίσης τη δυνατότητα καταγραφής πολλαπλών φασμάτων ταυτόχρονα, χάρη στην διασπαστική διάταξη τους. Η ευαισθησία των ανιχνευτών οφείλεται στην πολύ μεγάλη κβαντική απόδοση, τον χαμηλό ηλεκτρικό θόρυβο υποβάθρου και τον χαμηλό θόρυβο κατά την καταγραφή του φορτίου. Επιπλέον, οι CCD προσφέρουν την δυνατότητα ενίσχυσης (gain), η οποία εξυπηρετεί την μέτρηση ασθενών σημάτων.

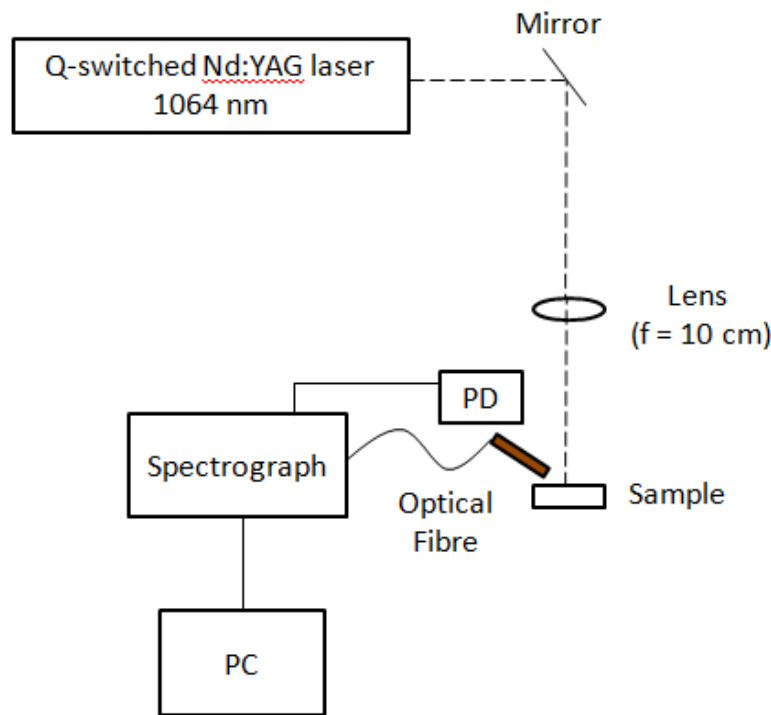
Ένας ιδανικός συνδυασμός φασματογράφου – ανιχνευτή, ο οποίος θα έχει τη δυνατότητα να ανιχνεύσει όλα τα δυνατά στοιχεία σε ένα δείγμα, πρέπει να παρουσιάζει τα παρακάτω χαρακτηριστικά²⁷:

1. Κάλυψη μεγάλου εύρους μηκών κύματος (130 – 950 nm), ώστε να καταγράφονται ταυτόχρονα γραμμές εκπομπής από πολλά στοιχεία
2. Υψηλή ανάλυση (0.003 – 0.01 nm) ώστε να διαχωρίζονται κοντινές φασματικές γραμμές και να αποφεύγονται οι αλληλεπικαλύψεις

3. Μεγάλο δυναμικό εύρος (dynamic range) (6 – 7 τάξεις μεγέθους) ώστε ο ανιχνευτής να παρέχει το βέλτιστο λόγο σήματος προς θόρυβο (SNR) για μεγάλο εύρος στοιχειακών συγκεντρώσεων
4. Υψηλή κβαντική απόδοση του ανιχνευτή, ιδίως στην περιοχή του εγγύς υπεριώθρου και του υπεριώδους
5. Σύντομοι χρόνοι ανάγνωσης (readout) και λήψης δεδομένων (μικρότεροι του χρονικού διαστήματος ανάμεσα σε διαδοχικούς παλμούς λέιζερ) για ταχείες αναλύσεις

2.2 Πειραματικές Διατάξεις

2.2.1 Διάταξη LIBS με εργαστηριακό laser



Σχήμα 2.3. Πειραματική διάταξη πειραμάτων με εργαστηριακό λέιζερ.

Η εργαστηριακή πειραματική διάταξη LIBS παρουσιάζεται στο σχήμα 2.4. Χρησιμοποιεί παλμικό λέιζερ, Q-switched Nd:YAG, Series 5000 της BMI Industry. Αρχικά, γίνεται ρύθμιση της ενέργειας της δέσμης λέιζερ με χρήση εξασθενητή δέσμης (attenuator) και μέτρηση της ενέργειας παλμού χρησιμοποιώντας ενεργόμετρο (Joule – meter) και παλμογράφο. Ο εξασθενητής δέσμης είναι ένα πλακίδιο γυαλιού, το οποίο ανάλογα με την γωνία, με την οποία θα τοποθετηθεί ως προς τη δέσμη, επιτρέπει την διέλευση διαφορετικού ποσοστού αυτής, ορίζοντας με αυτόν τον τρόπο την ενέργεια της. Η δέσμη, εν συνεχεία, κατευθύνεται

προς ένα καθρέπτη, από τον οποίο ανακλάται, αλλάζοντας πορεία και καταλήγει σε ένα φακό εστίασης με εστιακή απόσταση $f = 10 \text{ cm}$. Ο φακός με τη σειρά του εστιάζει την δέσμη στην επιφάνεια του δείγματος, όπου και δημιουργείται το πλάσμα. Η ακτινοβολία που εκπέμπεται από το πλάσμα, μεταφέρεται μέσω οπτικής ίνας σε ένα φασματόμετρο. Το φασματόμετρο που χρησιμοποιείται για τις μετρήσεις είναι το AvaSpec-ULS2048XL SenseLine της Avantes, το οποίο περιέχει ενσωματωμένο ανιχνευτή CCD. Έχει ευαισθησία στην περιοχή του εγγύς υπερύθρου (NIR) και συγκεκριμένα στα 750 – 950 nm. Ο ανιχνευτής CCD ανήκει στη σειρά S11155-2048-01 της Hamamatsu και διαθέτει ενσωματωμένο ηλεκτρονικό κλείστρο. Οι ρυθμίσεις για τους χρόνους καθυστέρησης (delay), καθώς και για το χρόνο ολοκλήρωσης καθορίζεται μέσω κατάλληλου λογισμικού στον Η/Υ. Κοντά στο σημείο δημιουργίας του πλάσματος, υπάρχει μια φωτοδίοδος, η οποία είναι συνδεδεμένη με τον ανιχνευτή τον οποίο τροφοδοτεί με σήμα σκανδαλισμού (trigger), ώστε να ξεκινήσει την καταγραφή. Το σήμα που καταγράφεται απεικονίζεται σε κατάλληλο λογισμικό στον Η/Υ, ο οποίος είναι συνδεδεμένος με τον ανιχνευτή.

Πίνακας 2.1. Χαρακτηριστικά φασματόμετρου AvaSpec-ULS2048XL SenseLine.

Οπτικά χαρακτηριστικά	
Blazing	750 nm
Πυκνότητα χαραγών	1200 / mm
Μέγεθος χαραγής	25 μm
Διακριτική ικανότητα	0.37 – 0.43 nm
Ηλεκτρονικά Χαρακτηριστικά	
Ελάχιστος χρόνος ολοκλήρωσης (integration time)	2 μs
Μέγιστη ταχύτητα readout	10 MHz
Μέγεθος pixel (H x V)	14 x 500 μm
Αριθμός συνολικών pixel (H x V)	2068 x 1
Αριθμός λειτουργικών pixel (H x V)	2048 x 1
Μέγεθος εικόνας (H x V)	28.672 x 0.500 mm

2.2.2 Φορητή διάταξη LMNT – II

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων μοριακής εκπομπής χρησιμοποιήθηκε ένα φορητό φασματόμετρο LIBS (LMNT-II). Το όργανο αυτό, που σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε στο ΙΗΔΛ-ITE, χρησιμοποιεί ένα μικρού μεγέθους λέιζερ Q-switched Nd:YAG (MK-367, Kigre Inc). Το λέιζερ δημιουργεί παλμούς 10 ns στα 1064 nm με μέγιστη ενέργεια περίπου 10 mJ/παλμό. Για την καταγραφή του φάσματος εκπομπής χρησιμοποιείται ένα ενιαίο διπλό φασματόμετρο (Avaspec-2048-2-USB2, Avantes), του οποίου το φασματικό εύρος είναι 200 – 660 nm, με φασματική ανάλυση περίπου 0.1 nm. Το σύστημα περιέχει επίσης μια μικρή

κάμερα CCD που επιτρέπει την απεικόνιση του αντικειμένου κατά την ανάλυση και την εστίαση της δέσμης λέιζερ. Η χρονοκαθυστέρηση (delay time), καθώς και το χρονικό εύρος μέτρησης (gate width) ρυθμίζονται από κατάλληλο λογισμικό στον υπολογιστή, με τιμές που καθορίζονται από τις ανάγκες του εκάστοτε πειράματος. Για την πραγματοποίηση της ανάλυσης, το αντικείμενο τοποθετείται στο σημείο εστίασης ενός φακού εστίασης (κατά προσέγγιση 70 mm από την οπτική κεφαλή), και χρησιμοποιώντας ένα μικρομετρικό άξονα XYZ, η δέσμη λέιζερ κατευθύνεται στο προς μελέτη σημείο. Το σημείο αυτό φαίνεται στον υπολογιστή μέσω της CCD κάμερας. Η περιοχή που μελετάται με τη δέσμη λέιζερ είναι κυκλική με διάμετρο περίπου 0.2 mm. Ένας μοναδικός παλμός είναι επαρκής για την λήψη φάσματος με υψηλό λόγο σήματος προς θόρυβο (S/N). Ωστόσο, πολλές φορές παρατηρείται ότι ο πρώτος παλμός δίνει πληροφορίες οι οποίες προέρχονται από ακαθαρσίες ή σκόνη που βρίσκονται στην επιφάνεια του δείγματος.

Σε όλα τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, έγινε λήψη φασμάτων με 20 παλμούς λέιζερ, εκ των οποίων οι πρώτοι 10 είχαν σκοπό τον πλήρη καθαρισμό της επιφάνειας του δείγματος. Το τελικό φάσμα, η μελέτη του οποίου έδωσε τα δεδομένα που παρουσιάζονται στην παρούσα εργασία, προέρχεται από τον μέσο όρο από τα φάσματα που λαμβάνονται από τους υπόλοιπους 10 παλμούς.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

MOLECULAR LIBS

Στα φάσματα LIBS ορισμένων δειγμάτων, εμφανίζονται ταινίες, οι οποίες αποδίδονται σε μοριακές εκπομπές. Με κατάλληλο χρονισμό, είναι δυνατή η ενίσχυση της έντασης των μοριακών εκπομπών, η οποία σε συνδυασμό με την ελάττωση της έντασης των ατομικών κορυφών, βοηθάει την παρατήρηση και μελέτη των ταινιών. Συγκεκριμένα, τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με χρονοκαθυστέρηση της τάξεως των μερικών μs. Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, μελετήθηκαν αντιπροσωπευτικά δείγματα, ικανά να δώσουν φάσματα όπου εμφανίζονται κάποιες βασικές μοριακές ταινίες. Για την μελέτη των ταινιών CN και C₂ χρησιμοποιήθηκαν οι πολυμερείς οργανικές ενώσεις ABS (Acrylonitrile butadiene styrene) και POM (Polyoxymethylene). Για την μοριακή ταινία CaO χρησιμοποιήθηκε δείγμα CaCO₃, για την ταινία AlO δείγμα Al₂O₃, ενώ τέλος, για την ταινία MnO, χρησιμοποιήθηκε δείγμα της χρωστικής Manganese Black, όλα σε μορφή σκόνης συμπιεσμένης σε δισκίο.

Για κάθε ένα από τα δείγματα για τα οποία ελήφθησαν φάσματα, πραγματοποιήθηκε ανάλυση, κατά την οποία εντοπίστηκαν τα μήκη κύματος εμφάνισης της κάθε μοριακής ζώνης, καθώς και των κορυφών που διακρίνονται σε αυτές, οι οποίες οφείλονται σε συγκεκριμένες μεταπτώσεις. Τα μήκη κύματος όπου αναμένεται να εμφανιστεί κάθε κορυφή της μοριακής ταινίας είναι δυνατόν να υπολογιστούν χρησιμοποιώντας τα σχετικά ενεργειακά δεδομένα των ηλεκτρονικών επιπέδων που συμμετέχουν στην παρατηρούμενη μετάβαση (T_e , ω_e και $\omega_e x_e$) από τις βάσεις δεδομένων NIST και το βιβλίο «Molecular Spectra and Molecular Structure» του Herzberg.

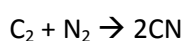
Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως δεν είναι δυνατή η παρατήρηση μοριακών εκπομπών σε όλα τα δείγματα, καθώς σε μερικές περιπτώσεις πιθανώς δεν ευνοείται ο σχηματισμός σταθερών μορίων στο πλάσμα, ενώ υπάρχει και η περίπτωση να σχηματίζεται κάποιο μόριο, του οποίου όμως η εκπομπή παρατηρείται σε κάποια άλλη φασματική περιοχή από αυτήν που διεξάγονται οι μετρήσεις ή είναι ιδιαιτέρως ασθενής.

3.1. Μελέτη μοριακών ταινιών CN και C₂

Η μελέτη της ταινίας της ρίζας κυανίου (CN) στο ιώδες σύστημα, οφείλεται στη μετάβαση $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ και έχει σημαντικές αναλυτικές προοπτικές καθώς εμφανίζεται σε κάθε υλικό που περιέχει άνθρακα, όταν αυτό αποδομείται με λέιζερ παρουσία αζώτου.

Υπάρχουν δύο μονοπάτια για τον σχηματισμό του CN, μέσω της άμεσης θραυσματοποίησης υλικών που περιέχουν δεσμούς άνθρακα – αζώτου στην δομή τους, ή μέσω δευτερευουσών αντιδράσεων, όπως αντιδράσεων επανασύνδεσης ατόμων. Στις αντιδράσεις της δεύτερης περίπτωσης, τα άτομα, μόρια ή ιόντα άνθρακα έχουν την δυνατότητα να αντιδράσουν με μόρια αζώτου του περιβάλλοντος, δίνοντας ρίζες κυανίου (CN), οι οποίες είναι διεγερμένες ηλεκτρονικά, δονητικά και περιστροφικά. Η προέλευση του μορίου κυανίου είναι ο κύριος διαφοροποιητής όσον αφορά στις εκπομπές CN. Το κυάνιο που προκύπτει από το πρώτο μονοπάτι εμφανίζεται σχετικά νωρίς μετά το σχηματισμό του πλάσματος, ενώ το CN που προκύπτει από ανασυνδυασμό ατόμων, σχηματίζεται μέσω αντιδράσεων που συμβαίνουν στην αέρια φάση και παρουσιάζει καθυστέρηση στην εκπομπή του.

Οι αντιδράσεις που δίνουν τις ρίζες κυανίου είναι²⁵:



Η πιο πιθανή προέλευση του άνθρακα στο μόριο του CN είναι ο ατομικός άνθρακας, καθώς έχει παρατηρηθεί ελάττωση της έντασης της εκπομπής της κορυφής C I, που εμφανίζεται στα 247.8 nm, καθώς αυξάνεται η ένταση της μοριακής ταινίας CN. Η αντίδραση $\text{C}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{CN}$ είναι υψηλά ενδόθερμη, με ενέργεια ενεργοποίησης 1.8 eV, που σημαίνει πως απαιτείται υπερβολική θέρμανση, η οποία μπορεί να επιτευχθεί πολύ κοντά στο σημείο ακτινοβολήσης του δείγματος από το λέιζερ.^{28,29}

Αντίστοιχης σημασίας είναι και η μελέτη των ταινιών του C_2 . Σχηματίζονται δύο ξεχωριστές ταινίες, οι οποίες αντιστοιχούν στο σύστημα Deslandres – D’Azambuja και στο σύστημα Swan. Η ταινία Deslandres – D’Azambuja αντιστοιχεί στην ηλεκτρονική μετάβαση $\text{C}^1\Pi_g - \text{A}^1\Pi_u$, δηλαδή μετάβαση μεταξύ ηλεκτρονικών καταστάσεων singlet πολλαπλότητας και εμφανίζεται στην ίδια φασματική περιοχή, όπου εμφανίζεται τυπικά και η ταινία CN. Η ταινία αυτή είναι χαρακτηριστική των αρχικών σταδίων της ζωής του πλάσματος, όταν αυτό μελετάται σε πολύ μικρή απόσταση από το δείγμα. Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν για την συγκεκριμένη εργασία, δεν παρατηρήθηκε. Το δεύτερο σύστημα ταινιών είναι το Swan, δηλαδή αυτό που οφείλεται στη μετάβαση $\text{d}^3\Pi_g \rightarrow \text{a}^3\Pi_u$ και το οποίο εμφανίζεται στα ληφθέντα φάσματα.

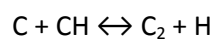
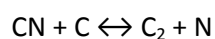
Όσον αφορά στις αντιδράσεις σχηματισμού του μορίου C_2 , υπάρχουν ερευνητικές ομάδες που υποστηρίζουν πως η σημαντικότερη πορεία σχηματισμού C_2 είναι η επανασύνδεση ατόμων άνθρακα³⁰:



ενώ άλλες ομάδες θεωρούν πως σε μεγαλύτερες τιμές χρόνου καθυστέρησης, η κύρια πορεία σχηματισμού C_2 είναι η αντίδραση του ατόμου C με CO ή CN και CH²⁹. Συγκεκριμένα για μικρούς χρόνους delay, η κύρια διαδικασία σχηματισμού είναι:



ενώ για μεγαλύτερες τιμές χρόνου καθυστέρησης:

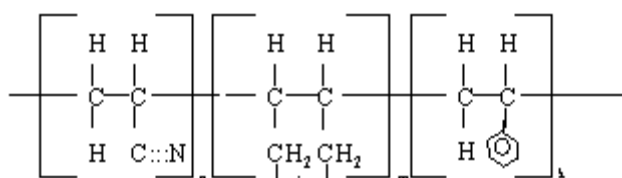


Επιπλέον, θεωρείται ότι το μόριο C_2 είναι πιθανό να προέρχεται εν μέρει από απ' ευθείας εκτόξευση από το οργανικό δείγμα (π.χ. γραφίτη) σε μια διεγερμένη κατάσταση και εν μέρει να σχηματίζεται μέσα στο πλάσμα, είτε σε διεγερμένη κατάσταση είτε σε θεμελιώδη, η οποία έπειτα διεγείρεται από συγκρούσεις με ηλεκτρόνια³¹.

Για την μελέτη των δύο μοριακών ταινιών που αναφέρθηκαν, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε δύο οργανικά δείγματα, τα ABS (Acrylonitrile butadiene styrene) και POM (Polyoxymethylene). Τα δύο αυτά πολυμερή δεν είναι χρωστικές ουσίες, αλλά προσφέρουν σημαντικές πληροφορίες λόγω της μεγάλης τους περιεκτικότητας σε C. Η μοριακή ταινία CN εμφανίζεται στα φάσματα και των δύο οργανικών δειγμάτων, παρουσιάζοντας όμως διαφοροποιήσεις. Η μοριακή ταινία C_2 εμφανίζεται μόνο στο φάσμα του δείγματος ABS. Για τους λόγους αυτούς, η ανάλυση των δειγμάτων ABS και POM πραγματοποιείται ξεχωριστά.

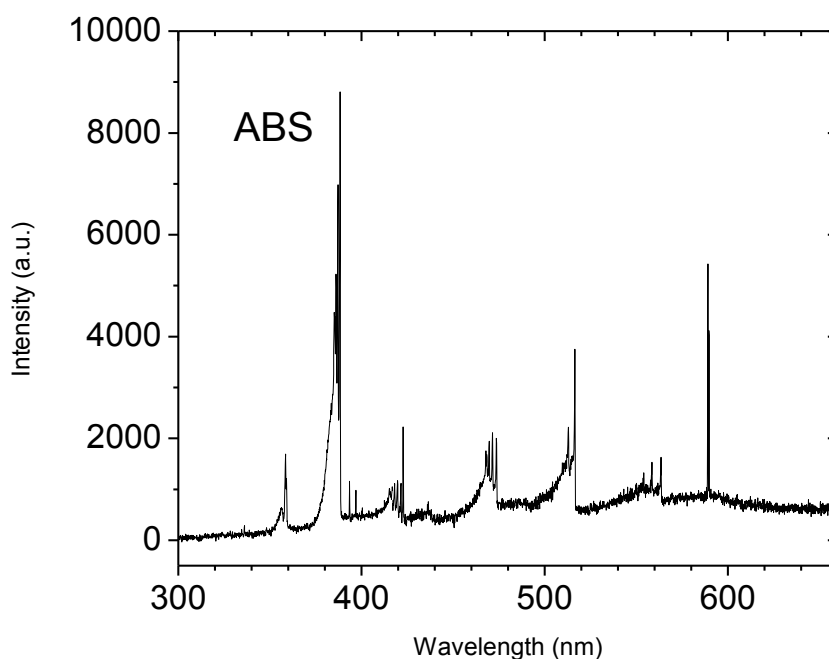
3.1.1. Ανάλυση ABS

Το συμπολυμερές ακρυλονιτριλίου-βουταδιενίου-στυρενίου (ABS) είναι ένα άμορφο και ανθεκτικό πολυμερές που βρίσκει εφαρμογές σε καθημερινά αντικείμενα, όπως παιχνίδια και τηλέφωνα, ενώ χρησιμοποιείται και για κατασκευή τμημάτων αυτοκινήτων και οικιακών συσκευών. Ο μοριακός τύπος της ένωσης είναι $(C_8H_8)_x \cdot (C_4H_6)_y \cdot (C_3H_3N)_z$ και ο συντακτικός είναι:



Σχήμα 3.1. Συντακτικός τύπος του πολυμερούς ABS.

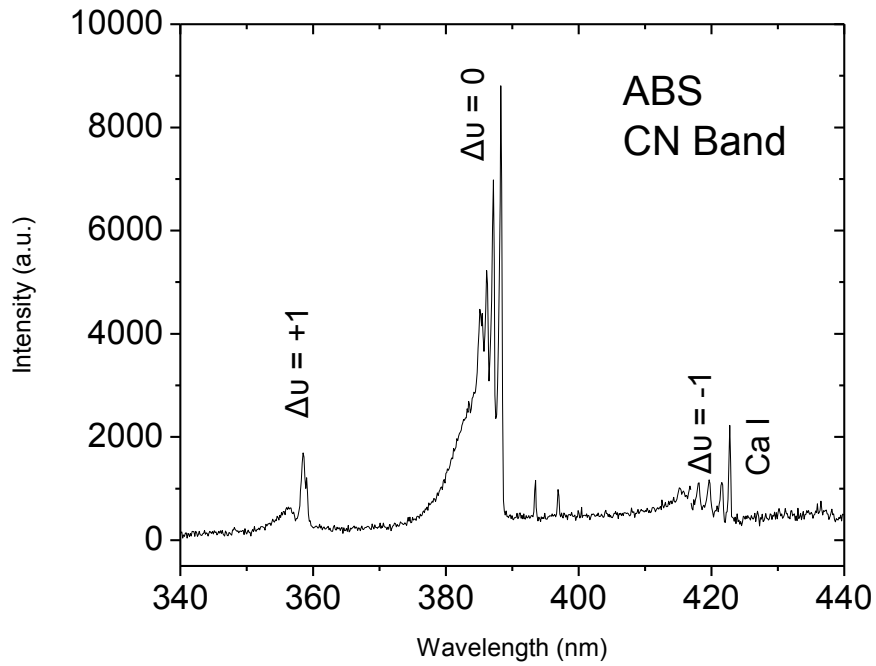
Για το ABS ελήφθησαν φάσματα με διαφορετικές τιμές χρονοκαθυστέρησης (delay time), σε εύρος 1.28 – 22.5 μ s. Το φάσμα με την μεγαλύτερη ευκρίνεια εξ' αυτών εμφανίζεται με χρόνο delay 2.5 μ s:



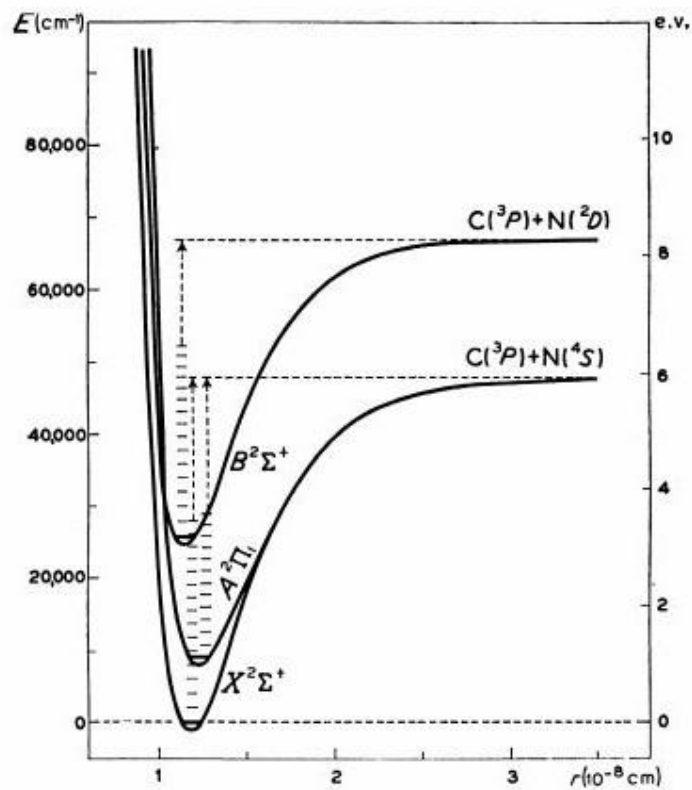
Σχήμα 3.2. Συνολικό φάσμα LIBS δείγματος ABS σε $t_d = 2.5 \mu$ s.

Στο φάσμα εμφανίζονται 6 μοριακές ταινίες, εκ των οποίων οι 3 πρώτες (περιοχή 350 – 425 nm) αποδίδονται στο CN, ενώ οι 3 τελευταίες (περιοχή 450 – 565 nm) στο C₂.

Η μετάβαση CN που παρατηρείται είναι η $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$.



Σχήμα 3.3. Χαρακτηριστικές ταινίες CN στο φάσμα LIBS δείγματος ABS σε $t_d = 2.5 \mu s$.



Σχήμα 3.4. Καμπύλες δυναμικής ενέργειας των παρατηρημένων ηλεκτρονικών καταστάσεων του μορίου CN.³²

Πίνακας 3.1. Χαρακτηριστικά ενεργειακών καταστάσεων $X^2\Sigma^+$ και $B^2\Sigma^+$ του μορίου CN (NIST και Herzberg³²).

	T_e		ω_e		$\omega_e x_e$	
$X^2\Sigma^+$	0	0	2068.59	2068.705	13.08720	13.144
$B^2\Sigma^+$	25752.0	25751.8	2163.99	2164.13	20.210	20.250

Η ενέργεια μιας συγκεκριμένης δονητικής κατάστασης δίνεται από το άθροισμα της ηλεκτρονικής ενέργειας της ηλεκτρονικής κατάστασης (T_e) και της δονητικής ενέργειας της κατάστασης u , η οποία εξαρτάται από τη χαρακτηριστική συχνότητα (ω_e) και τον όρο αναρμονικότητας ($\omega_e x_e$):

$$G_e(u) = T_e + \left(\frac{1}{2} + u\right) \omega_e - \left(\frac{1}{2} + u\right)^2 \omega_e x_e$$

Επομένως, η μετάβαση από ένα επίπεδο u σε ένα u' θα χαρακτηρίζεται από ενέργεια ίση με:

$$\begin{aligned} \Delta E &= G_e(u) - G_{e'}(u') = \\ &= T_e + \left(\frac{1}{2} + u\right) \omega_e - \left(\frac{1}{2} + u\right)^2 \omega_e x_e - T_{e'} - \left(\frac{1}{2} + u'\right) \omega_{e'} + \left(\frac{1}{2} + u'\right)^2 \omega_{e'} x_{e'} \end{aligned}$$

Για παράδειγμα, για τη μετάβαση 0-0, σύμφωνα με τις τιμές από τη βάση δεδομένων του NIST, θα ισχύει:

$$\Delta E = 25752 + \left(\frac{1}{2} + 0\right) * 2163.99 + \left(\frac{1}{2} + 0\right)^2 * 20.210 - \left(\frac{1}{2} + 0\right) 2068.59 - \left(\frac{1}{2} + 0\right)^2 13.0872$$

$$\Delta E = 25797.9193 \text{ cm}^{-1}$$

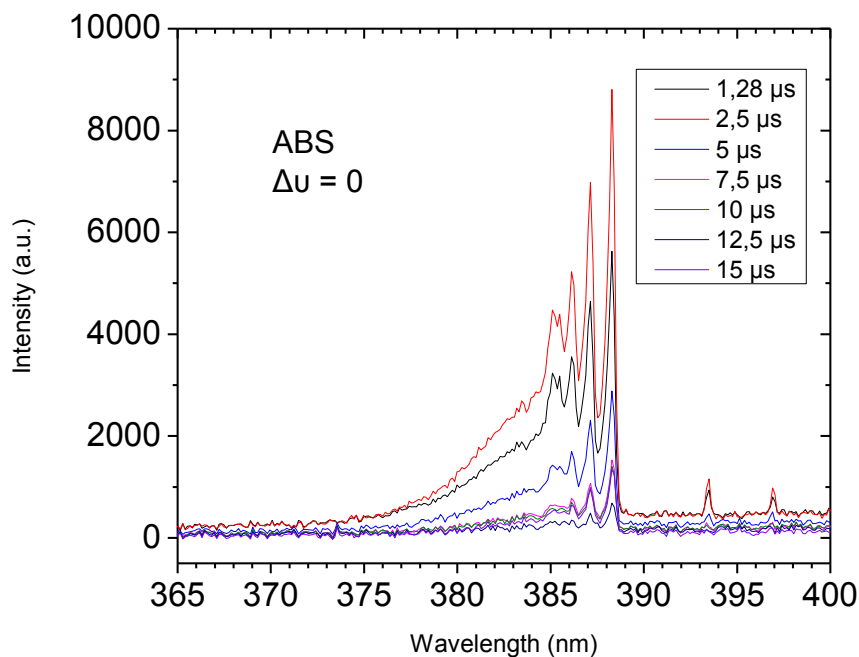
Η ενεργειακή διαφορά των δύο αυτών δονητικών επιπέδων, μετατρέποντας την τιμή ενέργειας σε μήκος κύματος, αντιστοιχεί στα 387.628 nm. Πειραματικά, η μετάβαση αυτή εμφανίζεται στα 388.288 nm.

Ακολουθώντας την ίδια πορεία και για τις υπόλοιπες μεταβάσεις, καταρτίζεται ο ακόλουθος πίνακας:

Πίνακας 3.2. Σύγκριση πειραματικών τιμών μήκους κύματος των κορυφών με βιβλιογραφικές τιμές.

	Δονητική μετάβαση	λ_{ex} (nm)	λ_{calc} (nm) NIST	λ_{calc} (nm) Herzberg	λ_{ex} (nm) ²⁵
$\Delta u = +1$	(1-0)	359.025	358.1471	358.149	359.04
	(2-1)	358.502	357.6253	357.627	358.59
	(3-2)	-	357.2869	357.289	358.39
$\Delta u = 0$	(0-0)	388.288	387.6282	387.631	388.34
	(1-1)	387.142	386.4126	386.414	387.14
	(2-2)	386.123	385.4161	385.417	386.19
	(3-3)	385.485	384.6354	384.634	385.47
	(4-4)	385.102	384.0679	384.064	385.09
$\Delta u = -1$	(0-1)	421.543	420.9551	420.958	-
	(1-2)	419.644	419.0617	419.062	-
	(2-3)	418.014	417.4334	417.43	-
	(3-4)	416.716	416.0642	416.057	-

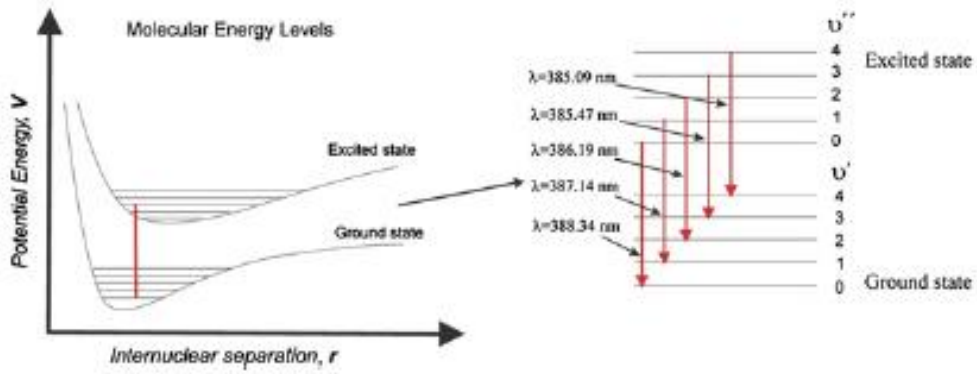
Συγκρίνοντας τις τιμές μήκους κύματος των πειραματικών μετρήσεων με τις υπολογιζόμενες από τις βάσεις δεδομένων NIST και Herzberg, παρατηρείται μια απόκλιση μισού περίπου nm. Η απόκλιση αυτή είναι πιθανό να ελαττωθεί περαιτέρω πραγματοποιώντας υπολογισμούς λαμβάνοντας υπ' όψη έναν ακόμα όρο αναρμονικότητας, βελτιώνοντας με αυτό τον τρόπο την αναπαράσταση της καμπύλης δυναμικής ενέργειας του διατομικού μορίου. Σημειώνεται ότι τα πειραματικά δεδομένα που παρουσιάζονται είναι σε εξαιρετική συμφωνία με δημοσιευμένα πειραματικά αποτελέσματα.²⁵



Σχήμα 3.5. Χρονική σύγκριση των εντάσεων των κορυφών τις ταινίας $\Delta u = 0$ τις ταινίας CN για το δείγμα ABS.

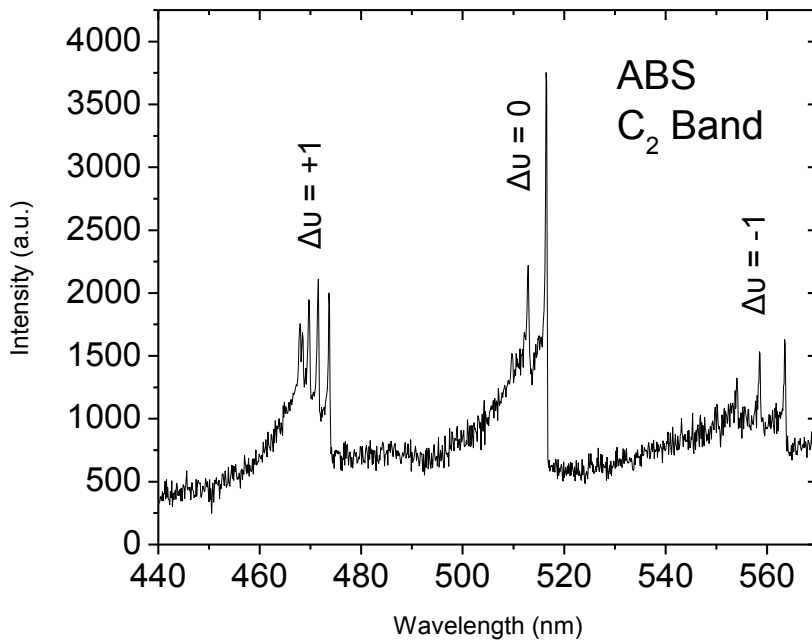
Με μια απλή σύγκριση της έντασης των κορυφών είναι εύκολο να παρατηρηθεί πως αυτή είναι μεγαλύτερη όταν η μέτρηση πραγματοποιείται με χρονοκαυστέρηση ίση με 2.5 μs . Σε μικρότερες (1.28 μs) ή μεγαλύτερες (5 μs και άνω) τιμές χρόνου παρατηρούνται χαμηλότερες τιμές έντασης. Η εξήγηση για το φαινόμενο αυτό είναι πως σε μικρότερες τιμές χρόνου, το πλάσμα δεν χαρακτηρίζεται ακόμα από το μέγιστο δυνατό πληθυσμό σε μόρια CN και επομένως η εκπομπή είναι περιορισμένη. Σε τιμές χρόνου μεγαλύτερες των 2.5 μs , το πλάσμα πλέον έχει αρχίσει να ψύχεται και να εκτονώνεται τόσο, ώστε η εκπομπή από μόρια CN να έχει ελαττωθεί, καθώς έχει ελαττωθεί ο πληθυσμός τους στο πλάσμα αλλά και ο βαθμός διέγερσης.

Συγκρίνοντας τις κορυφές που οφείλονται στη μετάβαση (0-0), που εμφανίζεται στα 388.288 nm και στη μετάβαση (4-4), που εμφανίζεται στα 385.102 nm, παρατηρείται πως η δεύτερη έχει σημαντικά μικρότερη ένταση, ενώ ο ρυθμός ελάττωσης της είναι υψηλότερος. Το γεγονός αυτό ερμηνεύεται με βάση την κατανομή Boltzmann, σύμφωνα με την οποία οι ενεργειακά υψηλότερες καταστάσεις (π.χ. $u=4$), αποπληθύνονται δραστικότερα σε σχέση με τις χαμηλότερες (π.χ. $u=0$).^{33,34}

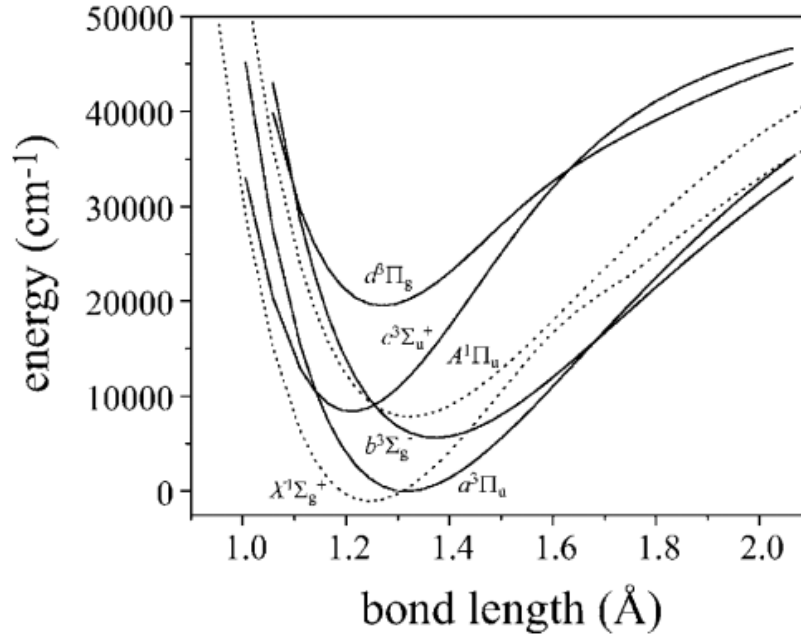


Σχήμα 3.6. Αναπαράσταση των μεταπτώσεων $\Delta u = 0$ για την μετάβαση $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ του CN.³³

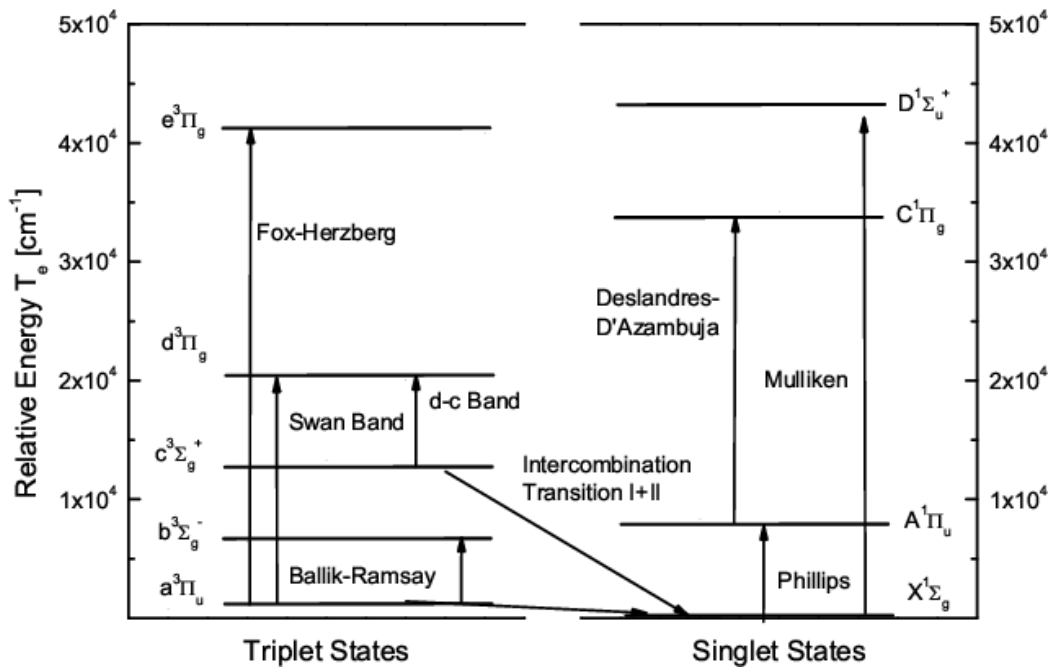
Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία, πραγματοποιείται ανάλυση και των κορυφών τις μοριακής ταινίας C_2 . Η μετάβαση που παρατηρείται είναι η $d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$.



Σχήμα 3.7. Χαρακτηριστική εκπομπή των ταινιών C_2 στο φάσμα LIBS δείγματος ABS σε $t_d = 2.5 \mu s$.



Σχήμα 3.8. Καμπύλες δυναμικής ενέργειας των ενεργειακά χαμηλότερων ηλεκτρονικών καταστάσεων του μορίου C₂.³⁵



Σχήμα 3.9. Απεικόνιση των καταστάσεων singlet και triplet και των μεταβάσεων μεταξύ αυτών που έχουν παρατηρηθεί για το διατομικό μόριο C₂.³⁶

Πίνακας 3.3. Χαρακτηριστικά ενεργειακών καταστάσεων d³Π_g και a³Π_u του μορίου C₂ (NIST).

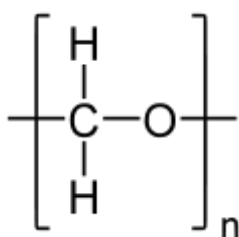
	T _e	ω _e	ω _e X _e
a ³ Π _u	716.24	1641.35	11.67
d ³ Π _g	20022.5	1788.22	16.44

Πίνακας 3.4. Σύγκριση πειραματικών τιμών μήκους κύματος των κορυφών με βιβλιογραφικές τιμές.

	Δονητική μεταβάση	λ_{ex} (nm)	λ_{calc} (nm) NIST	λ_{ex} (nm) ²⁵
$\Delta u = +1$	(1-0)	473.613	473.175	473.71
	(2-1)	471.531	470.848	471.51
	(3-2)	469.706	468.753	469.76
	(4-3)	468.400	466.885	468.48
	(5-4)	467.878	465.237	-
$\Delta u = 0$	(0-0)	516.433	516.036	516.32
	(1-1)	512.932	512.404	512.93
	(2-2)	509.671	509.071	509.77
$\Delta u = -1$	(0-1)	563.473	563.047	-
	(1-2)	558.492	558.000	-
	(2-3)	554.079	553.333	-

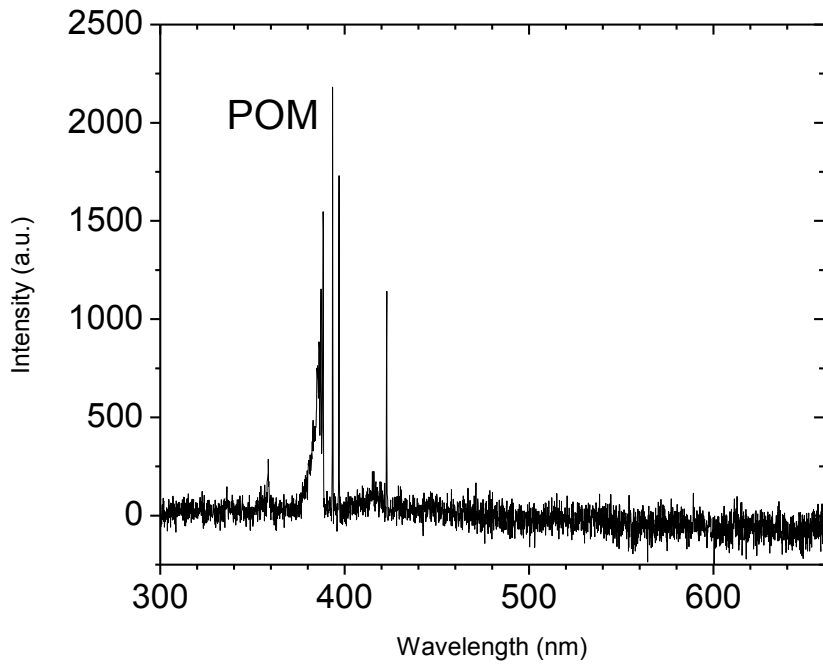
3.1.2. Ανάλυση POM

Το πολυοξυμεθυλένιο, γνωστό και ως ακετάλη, πολυακετάλη ή πολυφορμαλδεΐδη είναι ένα θερμοπλαστικό που χρησιμοποιείται στην μηχανολογία σε τμήματα, τα οποία απαιτούν υψηλή ακαμψία, χαμηλή τριβή και εξαιρετική σταθερότητα. Βρίσκει εφαρμογές σε διάφορα εξαρτήματα κυρίως στο χώρο τις αυτοκινητοβιομηχανίας και των ηλεκτρονικών ειδών. Ο μοριακός τύπος της ένωσης είναι $(CH_2O)_n$ και ο συντακτικός:



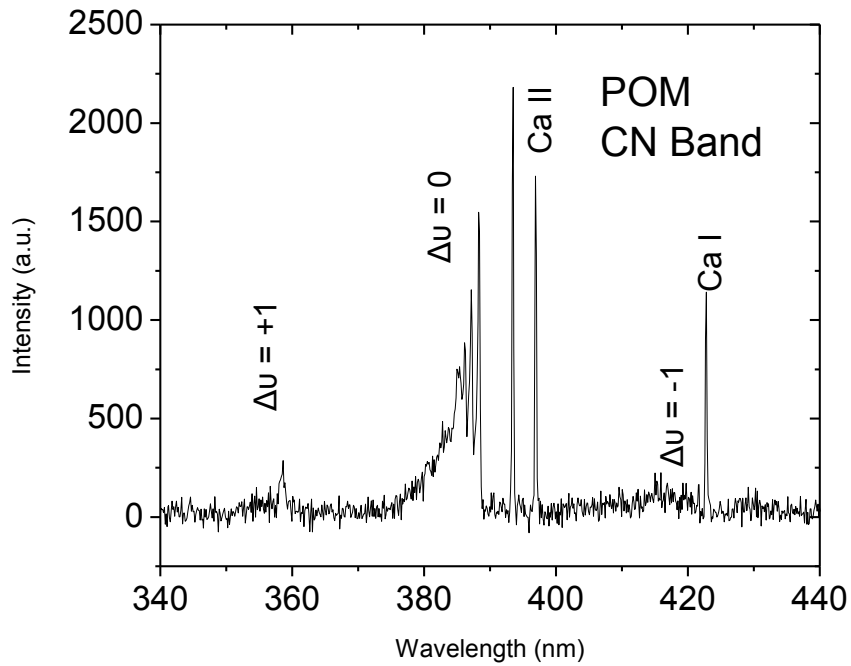
Σχήμα 3.10. Συντακτικός τύπος του πολυμερούς POM.

Για το POM ελήφθησαν φάσματα με τιμές χρονοκαυστήρησης (delay time), από 1.28 έως και 8 μs . Ένα αντιπροσωπευτικό φάσμα εμφανίζεται με χρόνο delay 1.28 μs :



Σχήμα 3.11. Συνολικό φάσμα LIBS δείγματος POM σε $t_d = 1.28$ μ s.

Στο φάσμα εμφανίζονται 3 μοριακές ταινίες, οι οποίες αντιστοιχούν σε εκπομπές του μορίου CN.



Σχήμα 3.12. Εκπομπή των ταινιών CN στο φάσμα LIBS δείγματος ABS σε $t_d = 1.28$ μ s.

Σε κάθε ταινία υπάρχουν ευκρινείς κορυφές οι οποίες οφείλονται σε συγκεκριμένες μεταπτώσεις.

Πίνακας 3.5. Σύγκριση πειραματικών τιμών μήκους κύματος των κορυφών με βιβλιογραφικές τιμές.

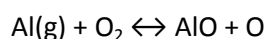
	Δονητική μετάβαση	λ_{ex} (nm)	λ_{calc} (nm) NIST	λ_{calc} (nm) Herzberg	λ_{ex} (nm) 25
$\Delta u = +1$	(1-0)	358.894	358.1471	358.1471	359.04
	(2-1)	358.633	357.6253	357.6253	358.59
	(3-2)	-	357.2869	357.2869	358.39
$\Delta u = 0$	(0-0)	388.288	387.6282	387.6282	388.34
	(1-1)	387.142	386.4126	386.4126	387.14
	(2-2)	386.123	385.4161	385.4161	386.19
	(3-3)	385.358	384.6354	384.6354	385.47
	(4-4)	384.975	384.0679	384.0679	385.09
$\Delta u = -1$	(0-1)	421.578	420.9551	420.9551	-
	(1-2)	419.730	419.0617	419.0617	-
	(2-3)	-	417.4334	417.4334	-
	(3-4)	-	416.0642	416.0642	-

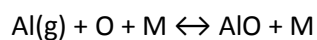
Η απουσία της ταινίας C_2 στο πολυμερές POM, σε αντίθεση με τα φάσματα που ελήφθησαν κατά την μελέτη του πολυμερούς ABS, είναι πιθανό να οφείλεται στην έλλειψη δεσμών C-C στο δομή του μορίου. Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες, ο σχηματισμός μορίων C_2 ευνοείται περαιτέρω και από την ύπαρξη βενζολικού δακτυλίου στη δομή του μορίου, όπως συμβαίνει στην περίπτωση του ABS.³⁷

3.2. Μελέτη μοριακής ταινίας AlO

Η σημασία της μελέτης του μονοξειδίου του αργιλίου είναι ιδιαίτερως αυξημένη μετά την ανακάλυψη της παρουσίας του στην ατμόσφαιρα μιας νέας κατηγορίας καινοφανών αστέρων (nova-like stars).³⁸ Συγκεκριμένα οι γραμμές που οφείλονται στην μετάβαση B – X, η οποία είναι αυτή που ανιχνεύθηκε και στα πειράματα για αυτή την εργασία, έχουν παρατηρηθεί σε ηλιακές κηλίδες.³⁹ Εκπομπές AlO έχουν παρατηρηθεί επίσης στην ατμόσφαιρα της γης, φυσικά, αλλά και ως αποτέλεσμα εργαστηριακών πειραμάτων.

Τα μονοπάτια που οδηγούν στον σχηματισμό του μονοξειδίου του αλουμινίου, τα λαμβάνουν δράση σε ένα πλάσμα επαγόμενο από λέιζερ το οποίο περιέχει αλουμίνιο, καθώς και ατομικό και μοριακό οξυγόνο είναι⁴⁰:

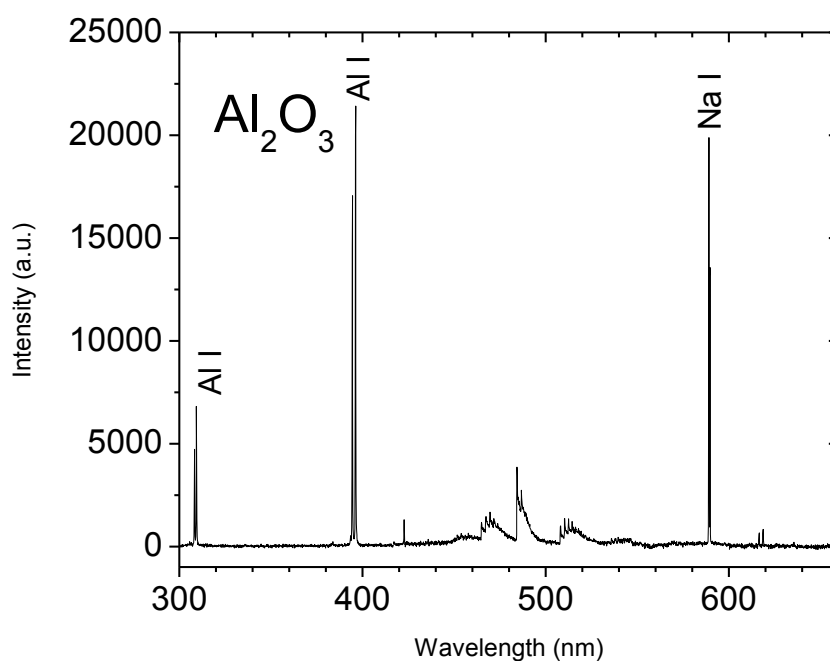




τα οποία δρουν συναγωνιστικά ή ανταγωνιστικά με την επανασύνδεση του ατομικού οξυγόνου:

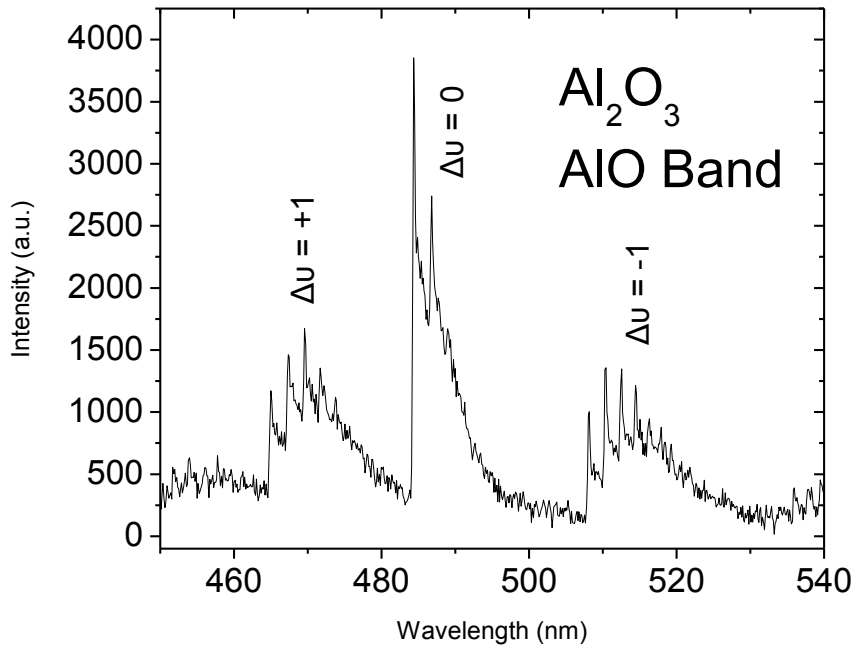


Η μελέτη της ταινίας AlO επετεύχθη χρησιμοποιώντας δείγμα Al_2O_3 . Ελήφθησαν φάσματα σε εύρος τιμών χρονοκαθυστέρησης 1.28 – 30 μs , εκ των οποίων παρατίθεται αυτό με time delay 5 μs , όπου οι ταινίες εμφανίζονται ευκρινώς.



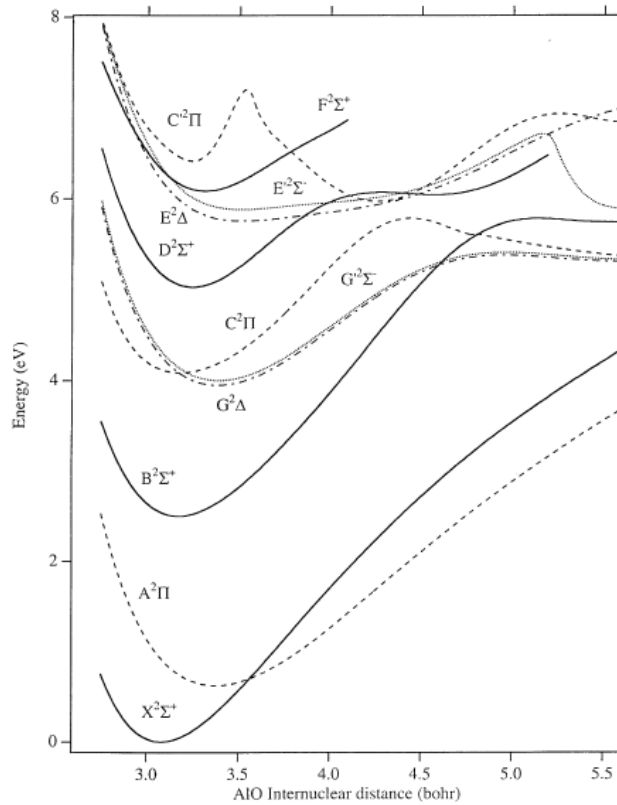
Σχήμα 3.13. Φάσμα LIBS δείγματος Al_2O_3 σε $t_d = 5 \mu\text{s}$.

Στο φάσμα εμφανίζονται 3 μοριακές ταινίες AlO.



Σχήμα 3.14. Ταινίες εκπομπής AIO στο φάσμα LIBS δείγματος Al_2O_3 σε $t_d = 5 \mu\text{s}$.

Η μετάβαση που παρατηρείται είναι η $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$.



Σχήμα 3.15. Καμπύλες δυναμικής ενέργειας ηλεκτρονικών καταστάσεων του μορίου AIO.⁴¹

Πίνακας 3.6. Χαρακτηριστικά ενεργειακών καταστάσεων $X^2\Sigma^+$ και $B^2\Sigma^+$ του μορίου AlO (NIST και Herzberg).

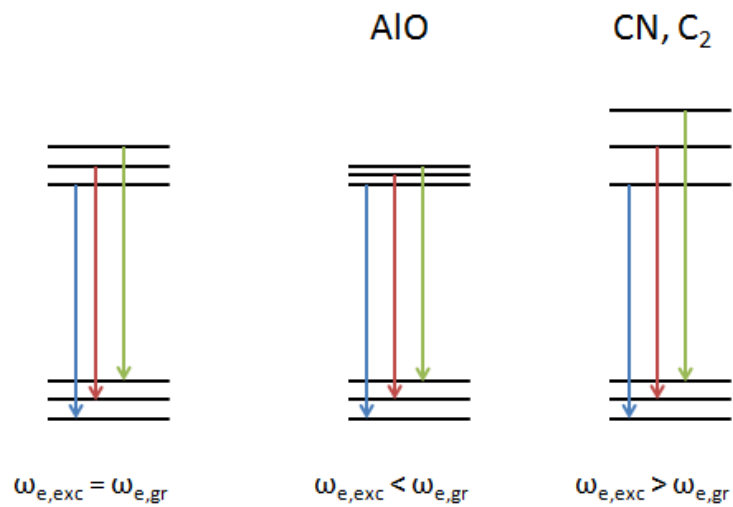
	T_e		ω_e		$\omega_e x_e$	
$X^2\Sigma^+$	0	0	979.23	978.2	6.97	7.12
$B^2\Sigma^+$	20688.95	20699.2	870.05	870.0	3.52	3.80

Πίνακας 3.7. Σύγκριση πειραματικών τιμών μήκους κύματος των κορυφών με βιβλιογραφικές τιμές.

	Δονητική μετάβαση	λ_{ex} (nm)	λ_{calc} (nm) NIST	λ_{calc} (nm) Herzberg
$\Delta u = +1$	(1-0)	464.999	465.230	464.936
	(2-1)	467.355	467.532	467.308
	(3-2)	469.575	469.781	469.557
	(4-3)	471.661	471.899	471.681
	(5-4)	473.743	473.881	473.675
$\Delta u = 0$	(0-0)	484.352	484.690	484.357
	(1-1)	486.796	487.022	486.751
	(2-2)	488.978	489.295	489.011
$\Delta u = -1$	(0-1)	508.161	508.390	508.079
	(1-2)	510.424	510.684	510.343
	(2-3)	512.556	512.817	512.453
	(3-4)	514.434	514.784	514.405

Όπως είναι εμφανές στο Σχήμα 3.14 οι ταινίες που οφείλονται στην μετάβαση $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ του AlO αναπτύσσονται με φορά αντίθετη αυτής των ταινιών CN και C_2 (Σχ. 3.3 και 3.7). Η διαφορά αυτή οφείλεται στα χαρακτηριστικά των διεγερμένων ηλεκτρονικών καταστάσεων που συμμετέχουν στην μετάβαση που είναι υπεύθυνη για το σχηματισμό κάθε ταινίας. Στην περίπτωση του AlO, η χαρακτηριστική συχνότητα ω_e του διεγερμένου επιπέδου $B^2\Sigma^+$ έχει χαμηλότερη τιμή σε σχέση με αυτήν του θεμελιώδους επιπέδου $X^2\Sigma^+$ (Πίνακας 4.5). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, τα δονητικά επίπεδα που ανήκουν σε αυτή την ηλεκτρονική κατάσταση, να ευρίσκονται ενεργειακά πλησιέστερα μεταξύ τους. (Σχ. 3.16) Έτσι όταν πραγματοποιείται μια μετάβαση από το διεγερμένο επίπεδο στο θεμελιώδες, αυτή χαρακτηρίζεται από χαμηλότερη ενεργειακή διαφορά, γεγονός που μεταφράζεται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος και μια ανάπτυξη των ταινιών προς τα δεξιά. Αντιθέτως, στην περίπτωση των ταινιών CN και C_2 , όπως φαίνεται στους Πίνακες 3.1 και 3.3, η χαρακτηριστική συχνότητα της διεγερμένης ηλεκτρονικής κατάστασης ($B^2\Sigma^+$ και $d^3\Pi_g$ αντίστοιχα) είναι υψηλότερη σε σχέση με αυτή της θεμελιώδους ($X^2\Sigma^+$ και $a^3\Pi_u$ αντίστοιχα), με αποτέλεσμα να υπάρχουν μεγαλύτερες αποστάσεις μεταξύ των δονητικών επιπέδων της διεγερμένης κατάστασης και άρα υψηλότερες τιμές ενεργειακών διαφορών κατά τις

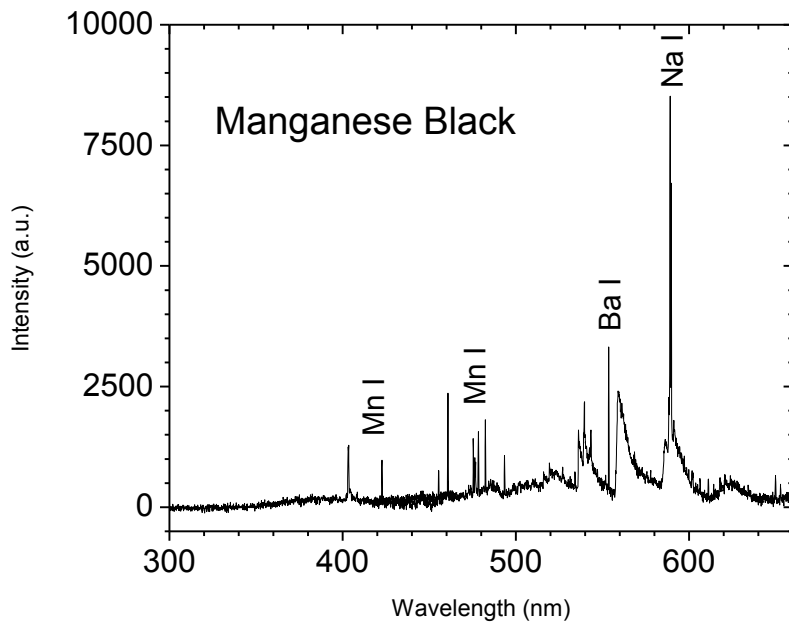
μεταβάσεις. Αυτό σημαίνει, πως οι μεταβάσεις εμφανίζονται στο φάσμα σε μικρότερα μήκη κύματος και ως σύνολο η ταινία αναπτύσσεται προς τα αριστερά.



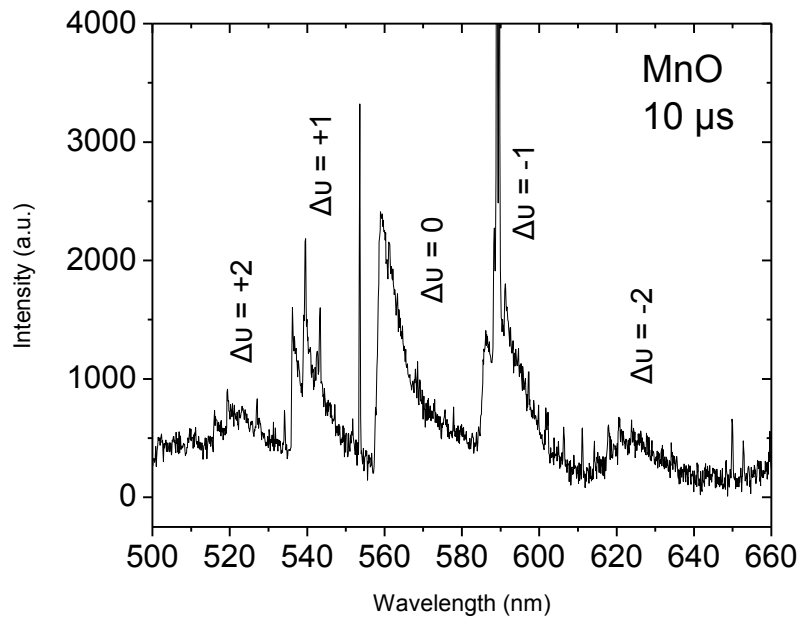
Σχήμα 3.16. Επίδραση χαρακτηριστικής συχνότητας ω_e στην κατανομή των δονητικών επιπέδων.

3.3. Μελέτη μοριακής ταινίας MnO

Για την μελέτη της ταινίας MnO χρησιμοποιήθηκε δείγμα της χρωστικής Manganese Black (MnO_2). Ελήφθησαν φάσματα σε διαφορετικές τιμές χρονοκαθυστέρησης (1.28 – 45 μs), εκ των οποίων εκείνο με τα πλέον ευκρινή χαρακτηριστικά αντιστοιχεί σε time delay = 10 μs .

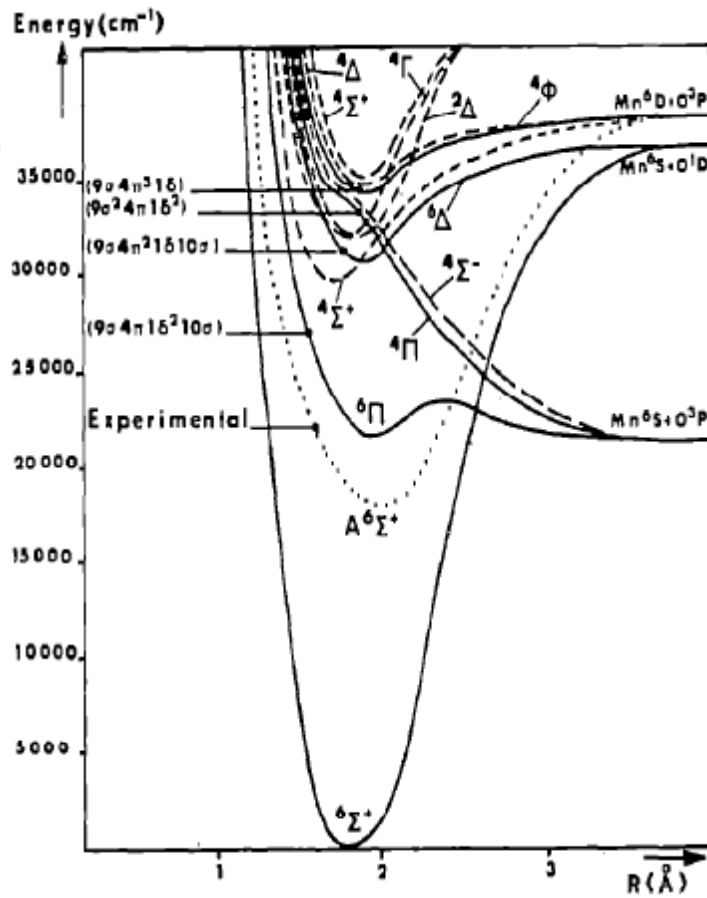


Σχήμα 3.17. Φάσμα LIBS δείγματος Manganese Black σε $t_d = 10 \mu s$.



Σχήμα 3.18. Εκπομπή των ταινιών MnO στο φάσμα LIBS δείγματος MnO₂ σε $t_d = 10 \mu$ s.

Η μετάβαση που παρατηρείται είναι η $A^6\Sigma \rightarrow X^6\Sigma$.



Σχήμα 3.19. Καμπύλες δυναμικής ενέργειας ηλεκτρονικών καταστάσεων του μορίου MnO.⁴²

Πίνακας 3.8. Χαρακτηριστικά ενεργειακών καταστάσεων $X^6\Sigma$ και $A^6\Sigma$ του μορίου MnO (NIST και Herzberg).

	T_e		ω_e		$\omega_e x_e$	
$X^6\Sigma$	0	0	839.6	840.7	4.7	4.89
$A^6\Sigma^+$	17949	17922.5	762.8	792	9.62	18.3

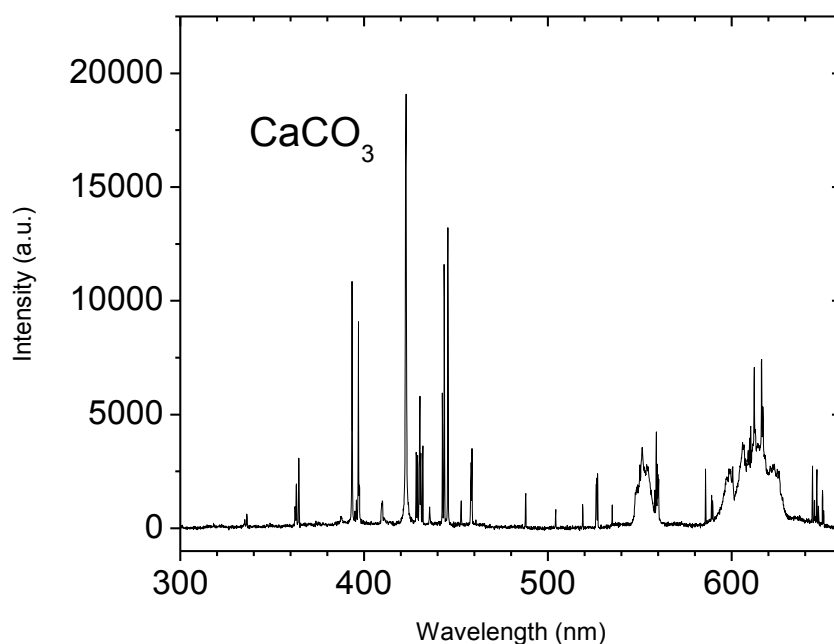
Πίνακας 3.9. Σύγκριση πειραματικών τιμών μήκους κύματος των κορυφών με βιβλιογραφικές τιμές.

	Δονητική μετάβαση	λ_{ex} (nm)	λ_{calc} (nm) NIST	λ_{calc} (nm) Herzberg
$\Delta u = +2$	(2-0)	516.058	516.069	516.289
	(3-1)	519.423	519.423	520.284
	(4-2)	523.148	523.090	526.770
	(5-3)	527.104	527.082	530.719
$\Delta u = +1$	(1-0)	536.189	536.108	536.187
	(2-1)	539.602	539.169	539.430
	(3-2)	543.366	542.554	545.315
$\Delta u = 0$	(0-0)	558.968	558.367	558.822
	(1-1)	561.105	561.081	561.190
	(2-2)	563.355	564.135	566.386
$\Delta u = -1$	(0-1)	586.182	585.508	586.033
	(1-2)	588.357	588.168	590.423
	(2-3)	591.209	591.196	591.521
$\Delta u = -2$	(0-2)	614.260	615.068	617.985
	(1-3)	617.876	617.645	617.788
	(2-4)	620.602	628.042	620.964

Όπως και στην περίπτωση των ταινιών AlO, παρατηρείται μια ανάπτυξη των ταινιών MnO προς τα δεξιά, αντίθετη δηλαδή της φοράς των ταινιών CN και C_2 . Η κατεύθυνση αυτή δικαιολογείται από την τιμή της χαρακτηριστικής συχνότητας της διεγερμένης ηλεκτρονικής κατάστασης που συμμετέχει στη μετάβαση, η οποία είναι χαμηλότερη από την αντίστοιχη τιμή της θεμελιώδους κατάστασης.

3.4. Μελέτη μοριακής ταινίας CaO

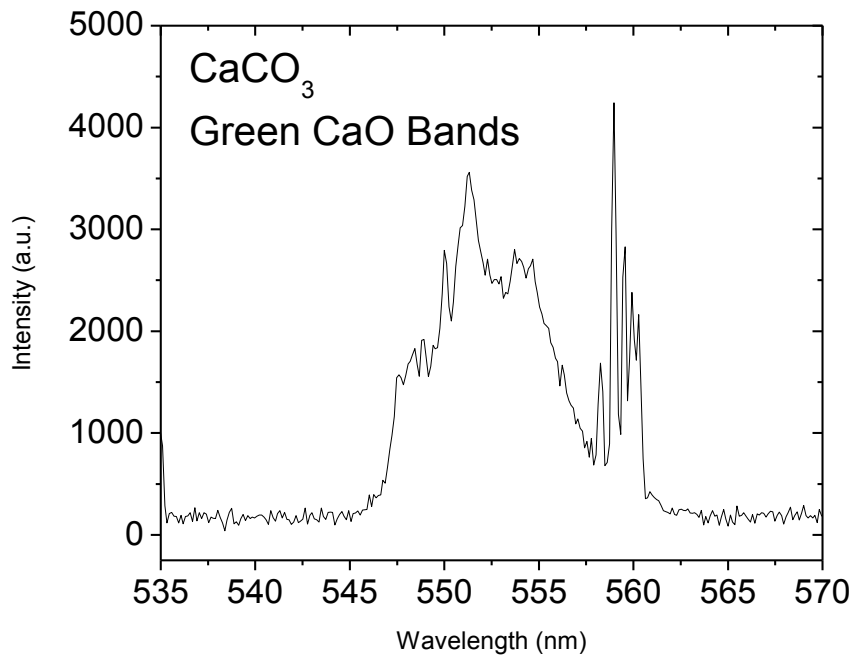
Η μελέτη πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας CaCO_3 σε μορφή σκόνης συμπιεσμένο σε δισκίο. Ελήφθησαν φάσματα με τιμές χρονοκαθυστέρησης (delay time), από 1.28 έως και 65 μs . Στη συνέχεια γίνεται μελέτη σε αυτό με χρόνο delay 10 μs :



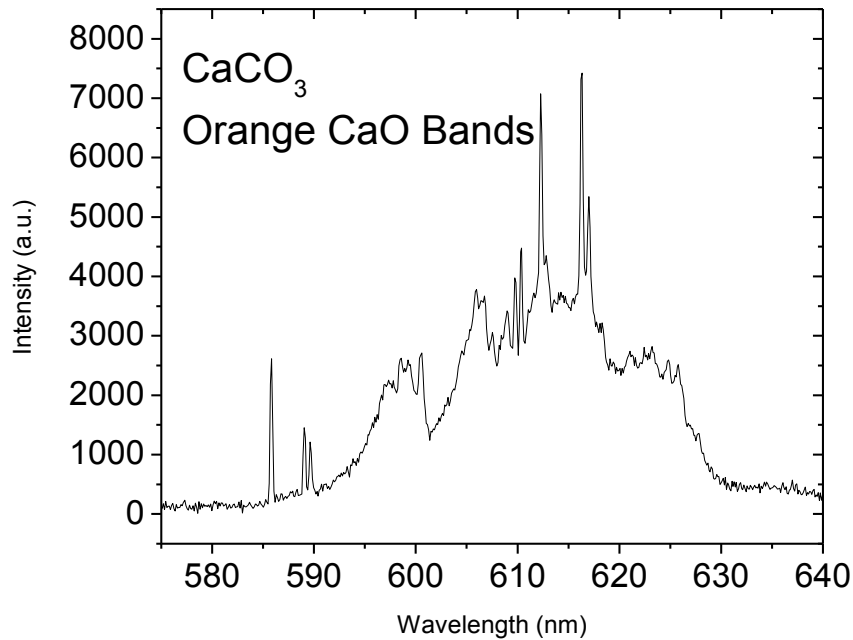
Σχήμα 3.20. Συνολικό φάσμα LIBS δείγματος CaCO_3 σε $t_d = 10 \mu\text{s}$.

Το φάσμα για το μόριο CaO είναι εξαιρετικά πολύπλοκο και αποτελείται από πολλά διαφορετικά συστήματα ταινιών (Red, Blue, Ultraviolet, Green, Orange Bands) τα οποία προέρχονται από μεταβάσεις που πραγματοποιούνται ανάμεσα σε συνδυασμούς από τις πολλές ενεργειακές καταστάσεις που εντοπίζονται στο διατομικό μόριο.

Στη φασματική περιοχή των 300 – 650 nm, όπου πραγματοποιήθηκε μέτρηση, εμφανίζονται δύο μοριακές ταινίες, οι «πράσινες» (Green Bands) που εμφανίζονται στην περιοχή 546 – 559 nm και οι «πορτοκαλί» (Orange Bands) οι οποίες πειραματικά εμφανίζονται στην περιοχή 584 – 629 nm (βιβλιογραφικά 599 – 637 nm).



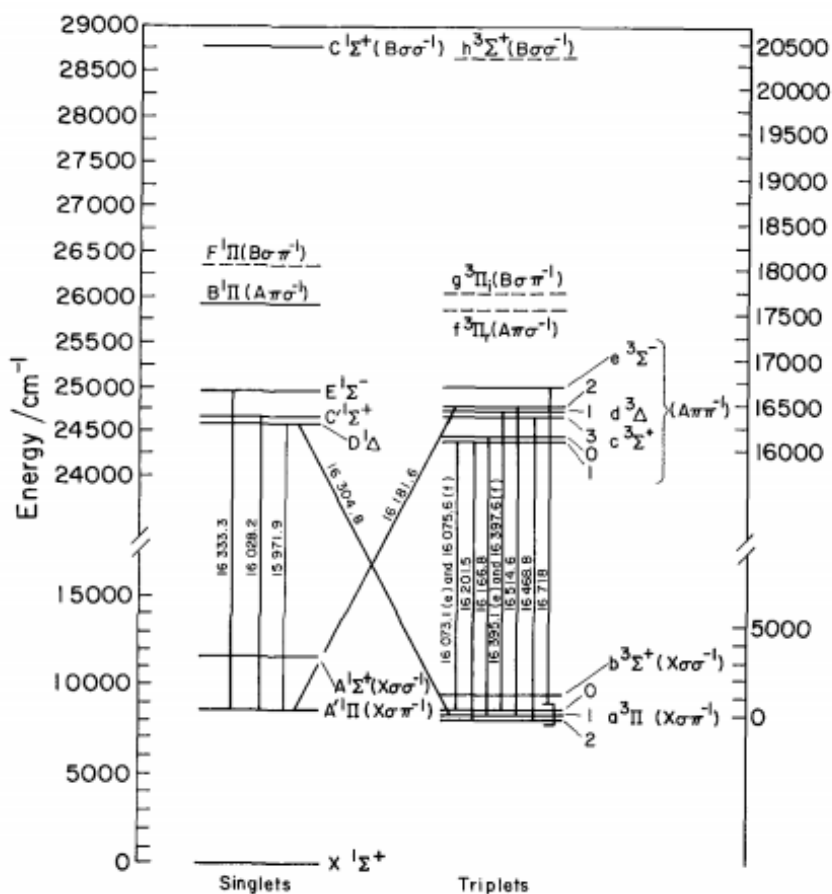
Σχήμα 3.21. Πράσινες ταινίες στο φάσμα LIBS δείγματος CaCO_3 σε $t_d = 10 \mu\text{s}$.



Σχήμα 3.22. Πορτοκαλί ταινίες στο φάσμα LIBS δείγματος CaCO_3 σε $t_d = 10 \mu\text{s}$.

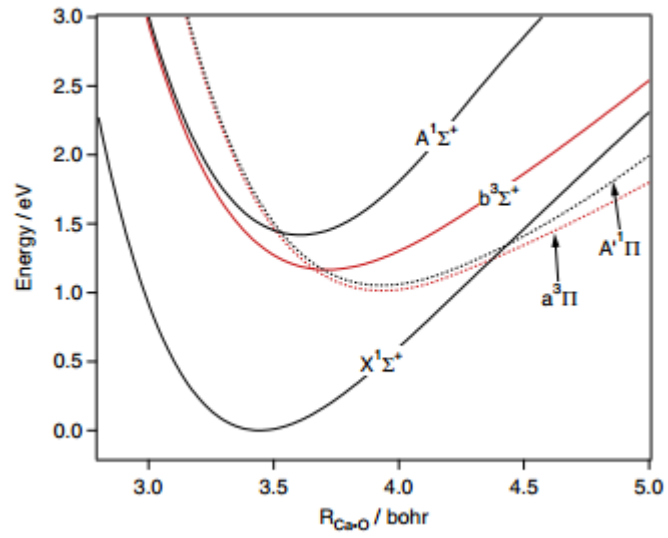
Το σχήμα και των δύο ταινιών δεν ακολουθεί την συμμετρία των προηγούμενων μοριακών εκπομπών που έχουν μελετηθεί στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας και αυτό

οφείλεται στην πολυπλοκότητα και τον μεγάλο αριθμό ηλεκτρονικών καταστάσεων στο διατομικό μόριο του CaO.



Σχήμα 3.23. Απεικόνιση των ενεργειακών καταστάσεων με ενέργεια χαμηλότερη από 29000 cm⁻¹ και η απεικόνιση μερικών από τις παρατηρούμενες μεταβάσεις.⁴³

Η φασματική μορφή των ταινιών αποτελεί μίξη μεταβάσεων μεταξύ ποικίλων ηλεκτρονικών επιπέδων του μορίου, οι οποίες πιθανώς να έχουν ισότιμες ενεργειακές διαφορές, με αποτέλεσμα να εμφανίζονται στην ίδια φασματική περιοχή. Ενδεικτικά, αναφέρεται πως έχει βρεθεί πως δύο από τις μεταβάσεις που συνεισφέρουν στον σχηματισμό των πράσινων ταινιών είναι οι $F^1\Pi \rightarrow A^1\Pi (0,0)$ και $B^1\Pi \rightarrow A^1\Pi (1,0)$ ⁴⁴. Όσον αφορά στις πορτοκαλί ταινίες, μερικές από αυτές έχουν αποδοθεί σε μεταβάσεις $D, d^{1,3}\Delta \rightarrow a^3\Pi$ ⁴⁵, $c^3\Sigma^+ \rightarrow a^3\Pi (0,0)$ ⁴³ και $C^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi (0,0)$ και $(1,0)$ ⁴⁶.



Σχήμα 3.24. Καμπύλες δυναμικής ενέργειας των 5 ενεργειακά χαμηλότερων ηλεκτρονικών καταστάσεων του μορίου CaO.⁴⁷

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΜΕΛΕΤΗ ΦΑΣΜΑΤΩΝ LIBS ΣΤΟ ΕΓΓΥΣ ΥΠΕΡΥΘΡΟ (NIR)

Η πλειονότητα των εφαρμογών LIBS αφορούν κυρίως στη μελέτη μεταλλικών στοιχείων, όπως έχει ήδη αναφερθεί. Ο κυριότερος λόγος για τον οποίο τα μη μεταλλικά στοιχεία δεν έχουν ακόμα μελετηθεί εκτενώς μέσω της τεχνικής LIBS, είναι ότι εξαιτίας της διάταξης των ενεργειακών επιπέδων τους, οι ισχυρότερες γραμμές ατομικών εκπομπών τους βρίσκονται στην περιοχή του υπεριώδους κενού (Vacuum UltraViolet, VUV, 125 – 190 nm). Η εφαρμογή της τεχνικής LIBS στην περιοχή αυτή είναι δύσκολη εξαιτίας της ισχυρής απορρόφησης ατμοσφαιρικού οξυγόνου, κάτι που σημαίνει πως απαιτείται κενό, της έλλειψης σταθερών ανιχνευτών ICCD με δυνατότητες χρονισμού και επαρκή ευαισθησία και της αναγκαιότητας για χρήση ακριβών οπτικών, τα οποία δεν απορροφούν στο UV (π.χ. με βάση MgF_2 ή CaF_2).

Τα περισσότερα μη μεταλλικά στοιχεία εμφανίζουν ατομικές γραμμές και στην περιοχή του ορατού και του εγγύς υπερέρυθρου (Near InfraRed, NIR, 700 – 900 nm), με ένταση όμως χαμηλότερη αυτών που εμφανίζονται στο VUV. Όσον αφορά στις κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή του ορατού, αυτές προέρχονται από μεταβάσεις μεταξύ διεγερμένων ιοντικών καταστάσεων που έχουν σχετικά σύντομη διάρκεια ζωής στο πλάσμα.⁴⁸ Κατά συνέπεια, είναι δύσκολο να καταγραφούν καθώς απαιτείται διεξαγωγή μετρήσεων σε μικρές τιμές χρόνου καθυστέρησης (delay time) και καταγραφή μεγάλου αριθμού φασμάτων (accumulations). Οι γραμμές που εμφανίζονται στην περιοχή του NIR αντιστοιχούν σε μεταβάσεις μεταξύ ατομικών διεγερμένων καταστάσεων και επομένως είναι δυνατόν να ανιχνευθούν ευκολότερα μέσω της τεχνικής LIBS. Τα κύρια πλεονεκτήματα της μελέτης στην περιοχή του NIR έναντι του VUV είναι η δυνατότητα χρήσης οπτικών και ινών από SiO_2 και η δυνατότητα πραγματοποίησης μετρήσεων σε συνθήκες ατμόσφαιρας.⁴⁹

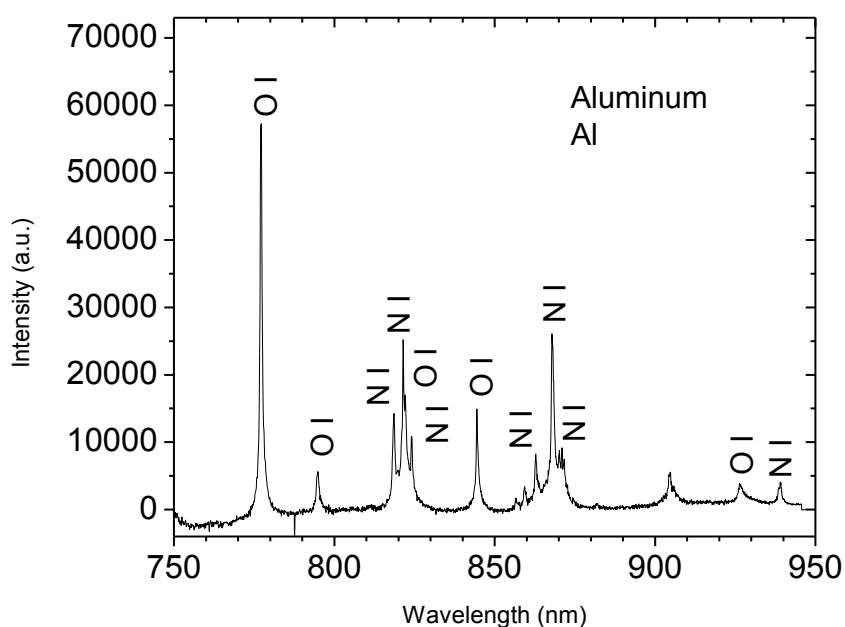
Έχει παρατηρηθεί εκπομπή NIR από μη μεταλλικά στοιχεία, όπως Cl, F, Br, S, στον αέρα⁵⁰, σε περιβάλλον αδρανούς αερίου^{51,52}, καθώς και σε πειράματα ροής αερίου^{53,54}. Στην πλειοψηφία των περιπτώσεων, έχει παρατηρηθεί πως το περιβάλλον αδρανούς αερίου βελτιώνει σημαντικά την ανίχνευση σήματος, ενώ η πίεση του περιβάλλοντος διατηρείται σε τιμές αντίστοιχες της ατμοσφαιρικής.

Στη συνέχεια παρατίθενται και αναλύονται φάσματα LIBS που έχουν ληφθεί στο εγγύς υπέρυθρο από δείγματα ανόργανων χρωστικών, σε χρόνο delay 1.28 μs και gate width 1

ms. Κύριος στόχος ήταν η ανίχνευση S με βάση την χαρακτηριστική εκπομπή του στοιχείου στο εγγύς υπέρυθρο, πραγματοποιήθηκε όμως εκτενέστερη μελέτη και για άλλα στοιχεία.

4.1. Φάσματα LIBS στο NIR από δείγματα μετάλλων και μεταλλικών κραμάτων

Παρατίθενται φάσματα από δύο δείγματα καθαρών μετάλλων (Al, Fe) και ένα κράμα (Cu – Zn), με σκοπό την καταγραφή αναλυτικών γραμμών εκπομπής στο εγγύς υπέρυθρο. Στην περίπτωση του αργιλίου (Σχ. 4.1) η εκπομπή στο NIR χαρακτηρίζεται από έντονες γραμμές προερχόμενες από το οξυγόνο (O I : 777.194 – 794.755 – 822.182 – 844.625/844.636/844.676 - 926.258/926.267/926.277) και το άζωτο (N I : 818.802 – 821.634 – 824.239 – 856.775 – 859.400 - 862.924 – 868.028/868.340 – 870.325 – 871.170 - 871.883 – 939.279).



Σχήμα 4.1. Φάσμα LIBS δείγματος Αλουμινίου (Al). Παρατηρήθηκε εκπομπή από O I και N I. Τα μήκη κύματος των κορυφών είναι για το O I : 777.194 – 794.755 – 822.182 – 844.625/844.636/844.676 - 926.258/926.267/926.277 και για το N I : 818.802 – 821.634 – 824.239 – 856.775 – 859.400 - 862.924 – 868.028/868.340 – 870.325 – 871.170 - 871.883 – 939.279.

Πίνακας 4.1. Ατομικές γραμμές Ο, ενεργειακά επίπεδα και φασματοσκοπικοί όροι.

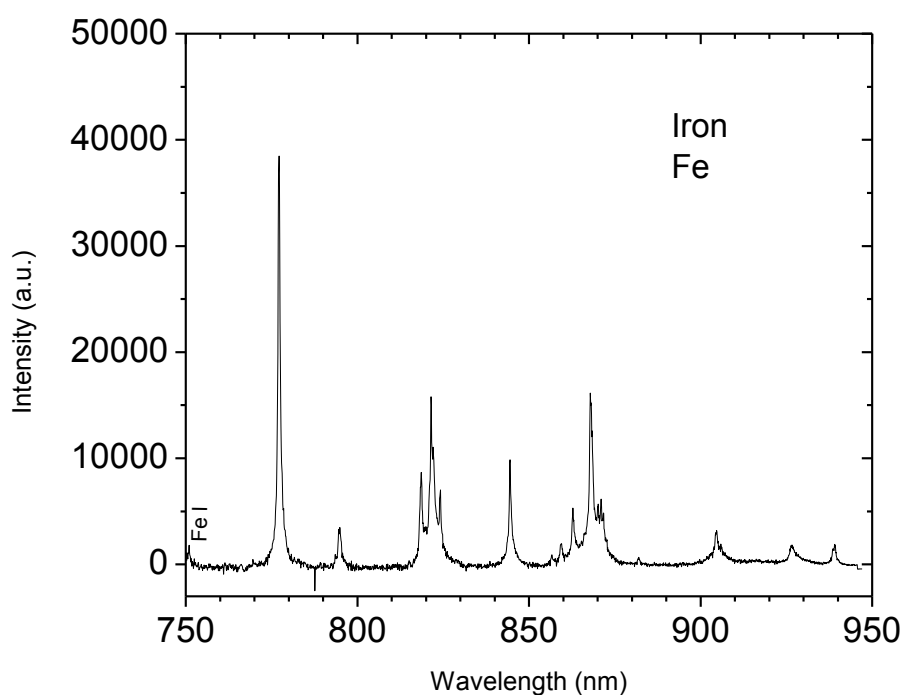
λ (nm)	E_k (cm ⁻¹) / Φασμ. όρος	E_i (cm ⁻¹) / Φασμ. όρος
777.194	86631.454	73768.200
	$2s^2 2p^3 3p$ (⁵ P)	$2s^2 2p^3 3s$ (⁵ S ^o)
794.755	113714.444	101135.407
	$2s^2 2p^3 3p$ (³ F)	$2s^2 2p^3 3s$ (³ D ^o)
822.182	113294.816	101135.407
	$2s^2 2p^3 3p$ (³ D)	$2s^2 2p^3 3s$ (³ D ^o)
844.625	88631.303	76794.978
	$2s^2 2p^3 3p$ (³ P)	$2s^2 2p^3 3s$ (⁵ S ^o)
844.636	88631.146	76794.978
	$2s^2 2p^3 3p$ (³ P)	$2s^2 2p^3 3s$ (⁵ S ^o)
844.676	88630.587	76794.978
	$2s^2 2p^3 3p$ (³ P)	$2s^2 2p^3 3s$ (⁵ S ^o)
882.043	113996.239	102662.026
	$2s^2 2p^3 3p$ (¹ F)	$2s^2 2p^3 3s$ (¹ D ^o)
926.258	97420.942	86627.778
	$2s^2 2p^3 3d$ (⁵ D ^o)	$2s^2 2p^3 3p$ (⁵ P)
926.267	97420.839	86627.778
	$2s^2 2p^3 3d$ (⁵ D ^o)	$2s^2 2p^3 3p$ (⁵ P)
926.277	97420.716	86627.778
	$2s^2 2p^3 3d$ (⁵ D ^o)	$2s^2 2p^3 3p$ (⁵ P)

Πίνακας 4.2. Ατομικές γραμμές Ν, ενεργειακά επίπεδα και φασματοσκοπικοί όροι.

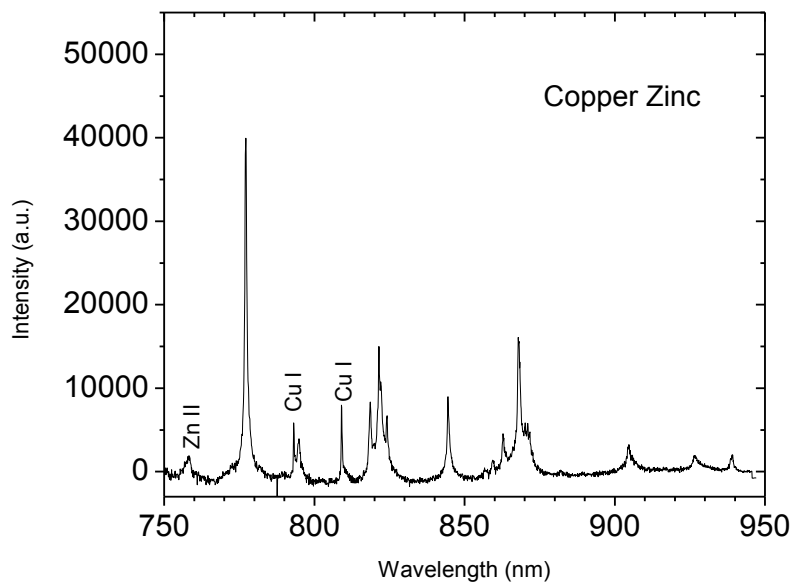
λ (nm)	E_k (cm ⁻¹) / Φασμ. όρος	E_i (cm ⁻¹) / Φασμ. όρος
818.802	95493.690	83284.070
	$2s^2 2p^2$ (³ P)3p (⁴ P ^o)	$2s^2 2p^2$ (³ P)3s (⁴ P)
821.634	95532.150	83364.620
	$2s^2 2p^2$ (³ P)3p (⁴ P ^o)	$2s^2 2p^2$ (³ P)3s (⁴ P)
824.239	95493.690	83364.620
	$2s^2 2p^2$ (³ P)3p (⁴ P ^o)	$2s^2 2p^2$ (³ P)3s (⁴ P)
856.775	97805.840	86137.350
	$2s^2 2p^2$ (³ P)3p (² P ^o)	$2s^2 2p^2$ (³ P)3s (² P)
859.400	97770.180	86137.350
	$2s^2 2p^2$ (³ P)3p (² P ^o)	$2s^2 2p^2$ (³ P)3s (² P)
862.924	97805.840	86220.510
	$2s^2 2p^2$ (³ P)3p (² P ^o)	$2s^2 2p^2$ (³ P)3s (² P)
865.589	97770.180	86220.510
	$2s^2 2p^2$ (³ P)3p (² P ^o)	$2s^2 2p^2$ (³ P)3s (² P)
868.028	94881.820	83364.620
	$2s^2 2p^2$ (³ P)3p (⁴ D ^o)	$2s^2 2p^2$ (³ P)3s (⁴ P)
868.340	94830.890	83317.830
	$2s^2 2p^2$ (³ P)3p (⁴ D ^o)	$2s^2 2p^2$ (³ P)3s (⁴ P)
870.325	94770.880	83284.070
	$2s^2 2p^2$ (³ P)3p (⁴ D ^o)	$2s^2 2p^2$ (³ P)3s (⁴ P)

871.883	94830.890	83364.620
	$2s^2 2p^2(^3P)3p(^4D^o)$	$2s^2 2p^2(^3P)3s(^4P)$
939.279	96864.050	86220.510
	$2s^2 2p^2(^3P)3p(^2D^o)$	$2s^2 2p^2(^3P)3s(^2P)$

Στην περίπτωση του δείγματος Fe παρατηρείται μια ασθενής γραμμή εκπομπής (Σχ. 4.2), ενώ το φάσμα LIBS του κράματος Cu – Zn εμφανίζει χαρακτηριστικές γραμμές εκπομπής προερχόμενες από Zn και Cu (Σχ. 4.3). Οι γραμμές εκπομπής O I και N I παρατηρούνται σε όλα τα φάσματα, αλλά για λόγους απλούστευσης της παρουσίας αυτών, δεν σημειώνονται στα φάσματα που ακολουθούν.



Σχήμα 4.2. Φάσμα LIBS δείγματος Iron (Fe). Παρατηρήθηκε εκπομπή από Fe I, O I και N I. Τα μήκη κύματος των κορυφών είναι για το Fe I : 751.104.



Σχήμα 4.3. Φάσμα LIBS δείγματος Copper Zinc (Cu - Zn). Παρατηρήθηκε εκπομπή από Cu I, Zn II, O I και N I, Τα μήκη κύματος των κορυφών είναι για το Cu I : 793.313 – 809.263 (Πίνακας 4.3) και για το Zn II : 758.850 (Πίνακας 4.4).

Πίνακας 4.3. Ατομικές γραμμές Cu, ενεργειακά επίπεδα και φασματοσκοπικοί όροι.

λ (nm)	E_k (cm ⁻¹) / Φασμ. όρος	E_i (cm ⁻¹) / Φασμ. όρος
793.313	43137.229	30535.324
	$3d^{10}5s$ (² S)	$3d^{10}4p$ (² P ^o)
809.263	43137.229	30783.697
	$3d^{10}5s$ (² S)	$3d^{10}4p$ (² P ^o)

Πίνακας 4.4. Ατομικές γραμμές Zn II, ενεργειακά επίπεδα και φασματοσκοπικοί όροι.

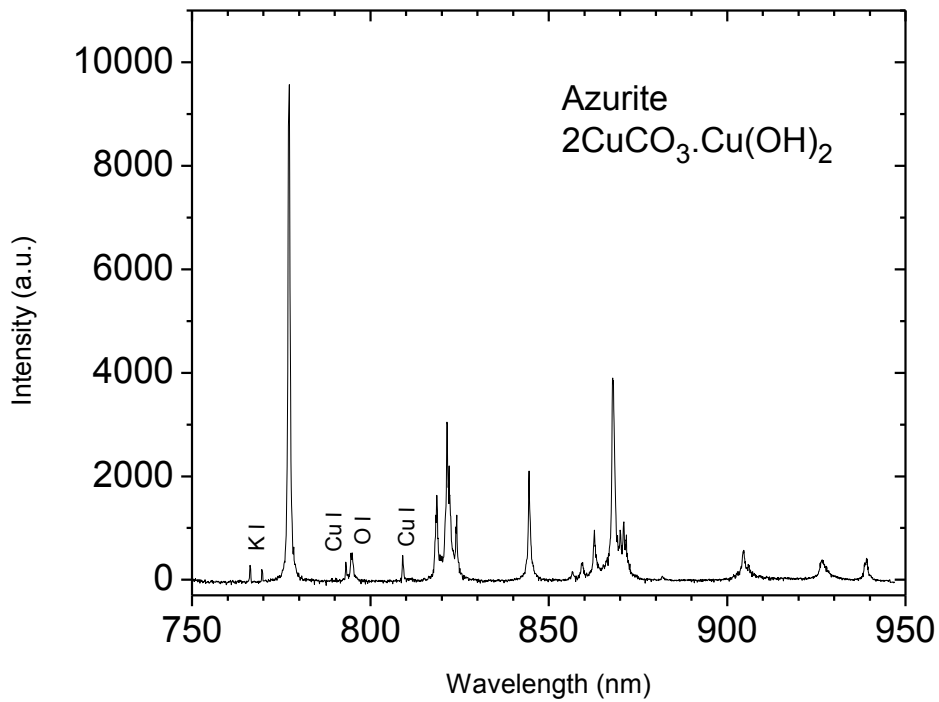
λ (nm)	E_k (cm ⁻¹) / Φασμ. όρος	E_i (cm ⁻¹) / Φασμ. όρος
758.850	91338.000	78164.720
	$10f$ (² F)	$5g$ (² G)

4.2. Φάσματα LIBS στο NIR από δείγματα χρωστικών

Στη συνέχεια, παρατίθενται φάσματα από ανόργανες χρωστικές, οι οποίες δεν περιέχουν S, με σκοπό την καταγραφή αναλυτικών γραμμών εκπομπής στο εγγύς υπέρυθρο. Στον Πίνακα 4.5 παρουσιάζονται οι ανόργανες χρωστικές (και κάποια πρόσθετα υλικά, για παράδειγμα NaCl) που εξετάστηκαν και υποδεικνύονται τα στοιχεία που εμφανίζουν εκπομπή στο NIR στα φάσματα LIBS, που παρατίθενται στη συνέχεια. Σημειώνεται ότι για τις χρωστικές Lead White ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) και Naples Yellow ($\text{Pb}(\text{SbO}_3)_2 / \text{Pb}_3(\text{SbO}_4)_2$), τα φάσματα LIBS εμφανίζουν μόνο γραμμές O I και N I.

Πίνακας 4.5. Παρατηρούμενες ατομικές εκπομπές των μελετημένων ανόργανων χρωστικών.

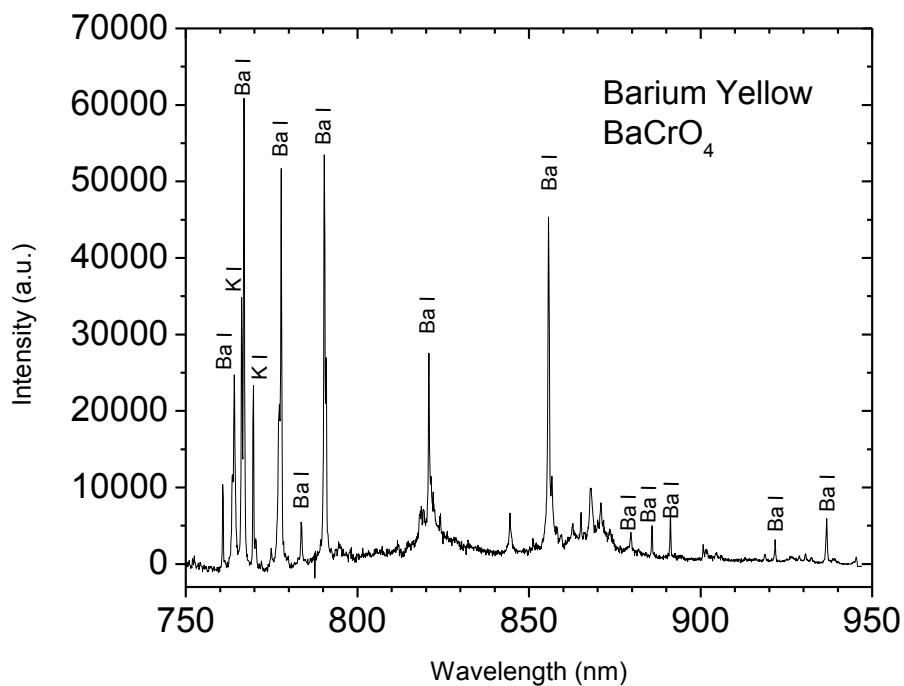
	O I	N I	K I	Ba I	Cu I	Na I	Zn I	Cl I	Fe I	Ca II	Mn I
Azurite	✓	✓	✓		✓						
Barium Yellow	✓	✓	✓	✓							
Calcite	✓	✓								✓	
Calcium Phosphate	✓	✓								✓	
Chrome Yellow	✓	✓	✓								
Chrome Green	✓	✓	✓	✓							
Cobalt Blue	✓	✓	✓								
Malachite	✓	✓			✓						
Mars Yellow	✓	✓	✓						✓		
Manganese Black	✓	✓	✓	✓							✓
Verdigris	✓	✓			✓						
Zinc White	✓	✓					✓				
Sodium Chloride	✓	✓	✓			✓		✓			



Σχήμα 4.4. Φάσμα LIBS της κυανής χρωστικής Azurite (2CuCO₃·Cu(OH)₂). Παρατηρήθηκε εκπομπή από Cu I, K I, O I, N I. Τα μήκη κύματος των κορυφών είναι για το K I : 766.490 – 769.896 (Πίνακας 4.6) και για το Cu I : 793.313 – 809.263 (Πίνακας 4.3).

Πίνακας 4.6. Ατομικές γραμμές K I, ενεργειακά επίπεδα και φασματοσκοπικοί όροι.

λ (nm)	E _k (cm ⁻¹) / Φασμ. όρος	E _i (cm ⁻¹) / Φασμ. όρος
766.490	13042.896	0
	3p ⁶ 4p (² P ^o)	3p ⁶ 4s (² S)
769.896	12985.186	0
	3p ⁶ 4p (² P ^o)	3p ⁶ 4s (² S)

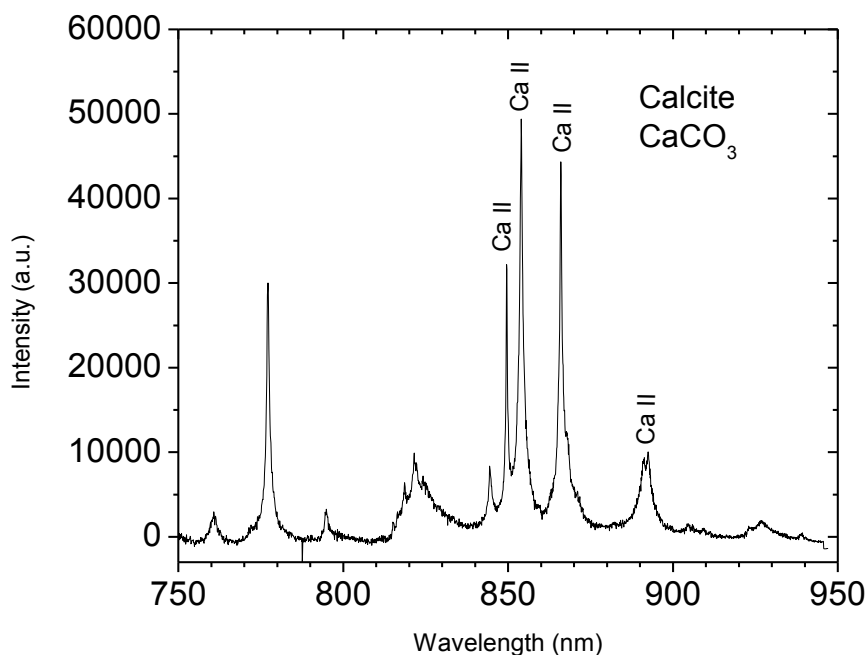


Σχήμα 4.5. Φάσμα LIBS της κίτρινης χρωστικής Barium Yellow (BaCrO_4). Παρατηρήθηκε εκπομπή από Ba I, K I, O I και N I. Τα μήκη κύματος των κορυφών είναι για το Ba I : 764.291 – 767.209 - 778.048 – 783.957 - 790.575 – 791.134 - 821.024 – 855.997 – 879.976 - 886.098 – 891.499 – 921.969 – 937.006 (Πίνακας 4.7) και για το K I : 766.490 – 769.896 (Πίνακας 4.6).

Πίνακας 4.7. Ατομικές γραμμές Ba I, ενεργειακά επίπεδα και φασματοσκοπικοί όροι.

λ (nm)	E_k (cm^{-1}) / Φασμ. όρος	E_l (cm^{-1}) / Φασμ. όρος
764.291	36837.670	23757.049
	5d6d (3G)	5d6p ($^3F^o$)
767.209	22064.645	9033.966
	5d6p ($^3F^o$)	6s5d (3D)
778.048	22064.645	9215.501
	5d6p ($^3F^o$)	6s5d (3D)
783.957	37732.127	24979.834
	5d6d (3F)	5d6p ($^3D^o$)
790.575	26160.293	13514.745
	6s7s (3S)	6s6p ($^3P^o$)
791.133	12636.623	0.000
	6s6p ($^3P^o$)	6s 2 (1S)
821.024	30236.826	18060.261
	6s6d (1D)	6s6p ($^1P^o$)
855.997	23074.387	11395.350
	5d6p ($^1D^o$)	6s5d (1D)
879.976	38176.994	26816.266
	5d6d (1G)	5d6p ($^1F^o$)
886.098	23918.915	12636.623
	5d 2 (3P)	6s6p ($^3P^o$)

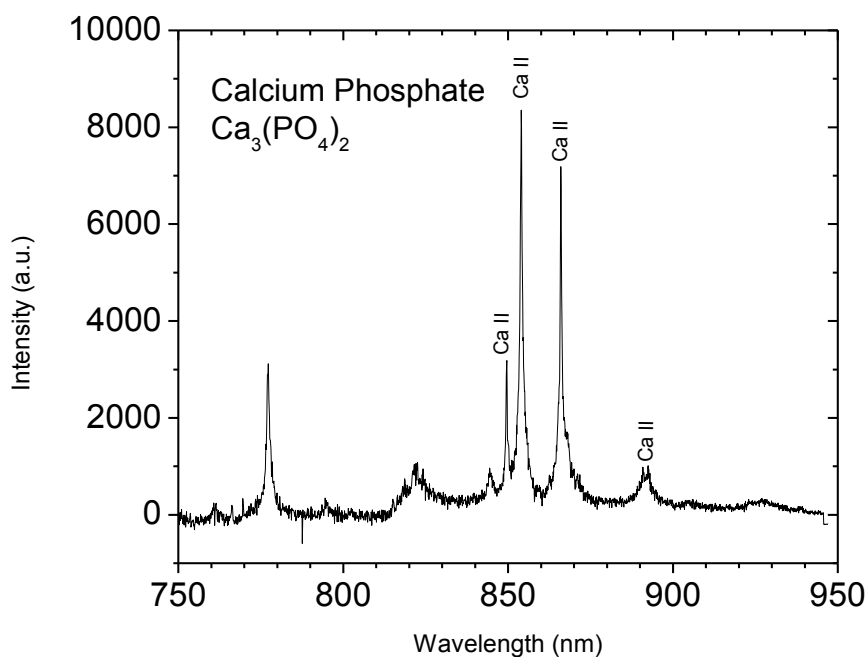
891.499	23479.976	12266.024
	5d ² (³ P)	6s6p (³ P ^o)
921.969	23479.976	12636.623
	5d ² (³ P)	6s6p (³ P ^o)
937.006	22064.645	11395.350
	5d6p (³ F ^o)	6s5d (¹ D)



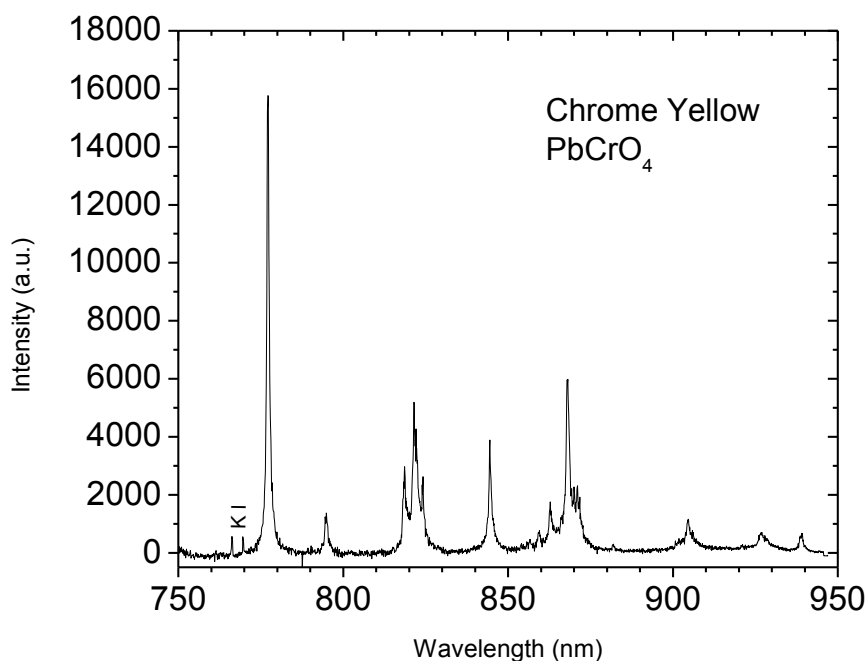
Σχήμα 4.6. Φάσμα LIBS δείγματος Calcite (CaCO_3). Παρατηρήθηκε εκπομπή από Ca II, O I και N I. Τα μήκη κύματος των κορυφών είναι για το Ca II : 849.802 – 854.209 – 866.214 – 891.207 - 892.736 (Πίνακας 4.8).

Πίνακας 4.8. Ατομικές γραμμές Ca II, ενεργειακά επίπεδα και φασματοσκοπικοί όροι.

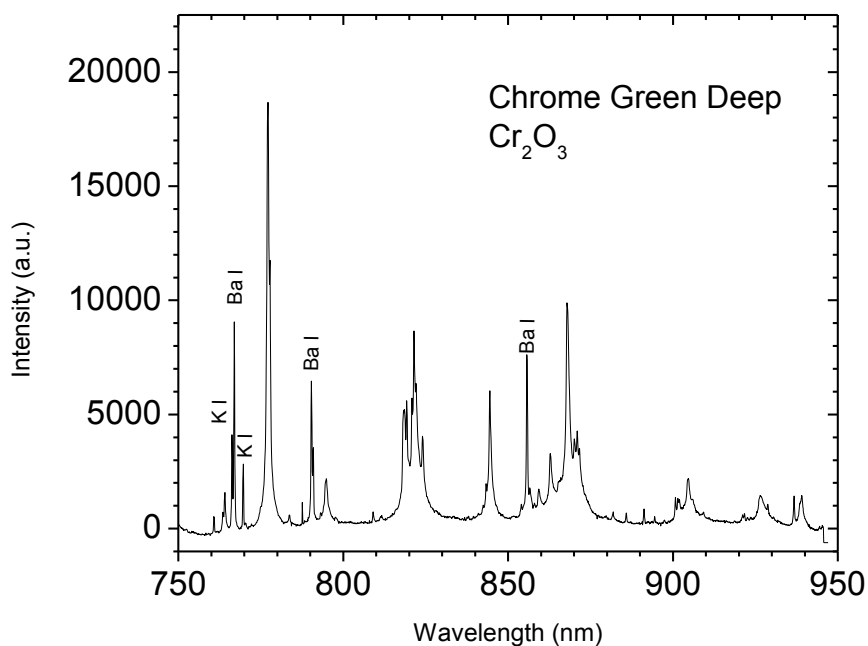
λ (nm)	E_k (cm^{-1}) / Φασμ. όρος	E_i (cm^{-1}) / Φασμ. όρος
849.802	25414.40	13650.19
	3p ⁶ 4p (² P ^o)	3p ⁶ 3d (² D)
854.209	25414.40	13710.88
	3p ⁶ 4p (² P ^o)	3p ⁶ 3d (² D)
866.214	25191.51	13650.19
	3p ⁶ 4p (² P ^o)	3p ⁶ 3d (² D)
891.207	68056.91	56839.25
	4f (² F)	4d (² D)
892.736	68056.910	56858.460
	4f (² F)	4d (² D)



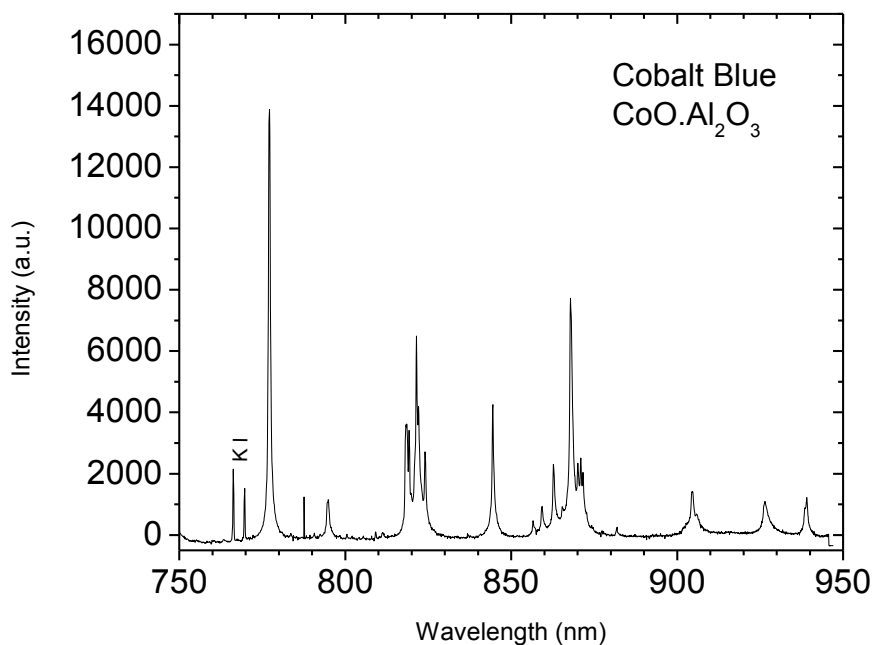
Σχήμα 4.7. Φάσμα LIBS δείγματος Calcium Phosphate ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). Παρατηρήθηκε εκπομπή από Ca II, K I O I και N I. Τα μήκη κύματος των κορυφών είναι για το Ca II : 849.802 – 854.209 – 866.214 – 891.207 - 892.736 (Πίνακας 4.8) και για το K I : 766.490 – 769.896 (Πίνακας 4.6).



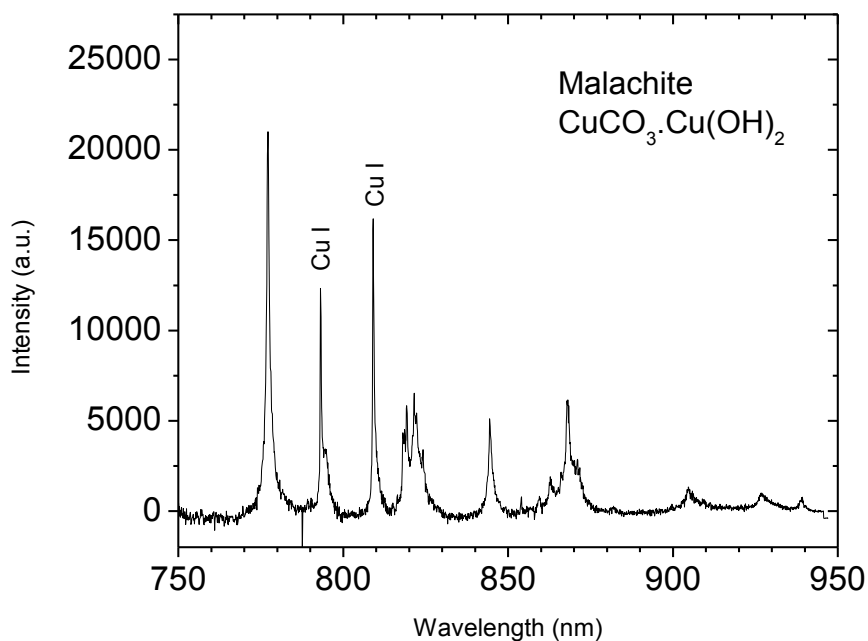
Σχήμα 4.8. Φάσμα LIBS της κίτρινης χρωστικής Chrome Yellow (PbCrO_4). Παρατηρήθηκε εκπομπή από K I, O I και N I. Τα μήκη κύματος των κορυφών είναι για το K I : 766.490 – 769.896 (Πίνακας 4.6).



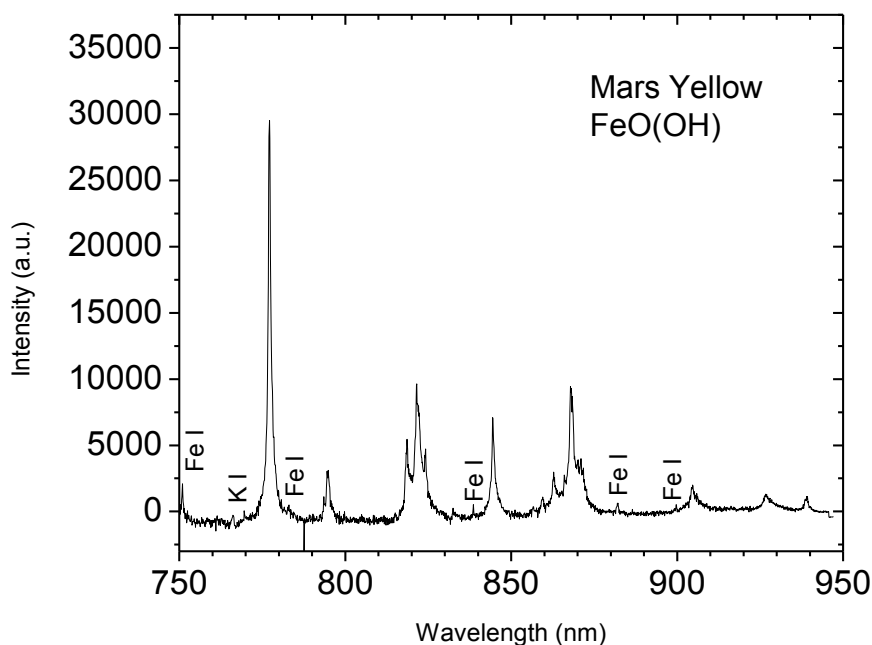
Σχήμα 4.9. Φάσμα LIBS της πράσινης χρωστικής Chrome Green Deep (Cr_2O_3). Παρατηρήθηκε εκπομπή από Ba I, K I, O I και N I. Τα μήκη κύματος των κορυφών είναι για το Ba I : 767.209 - 790.575 – 855.997 (Πίνακας 4.7) και για το K I : 766.490 – 769.896 (Πίνακας 4.6).



Σχήμα 4.10. Φάσμα LIBS της μπλε χρωστικής Cobalt Blue ($\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). Παρατηρήθηκε εκπομπή από O I, N I, και K I. Τα μήκη κύματος των κορυφών είναι για το K I : 766.490 – 769.896 (Πίνακας 4.6).



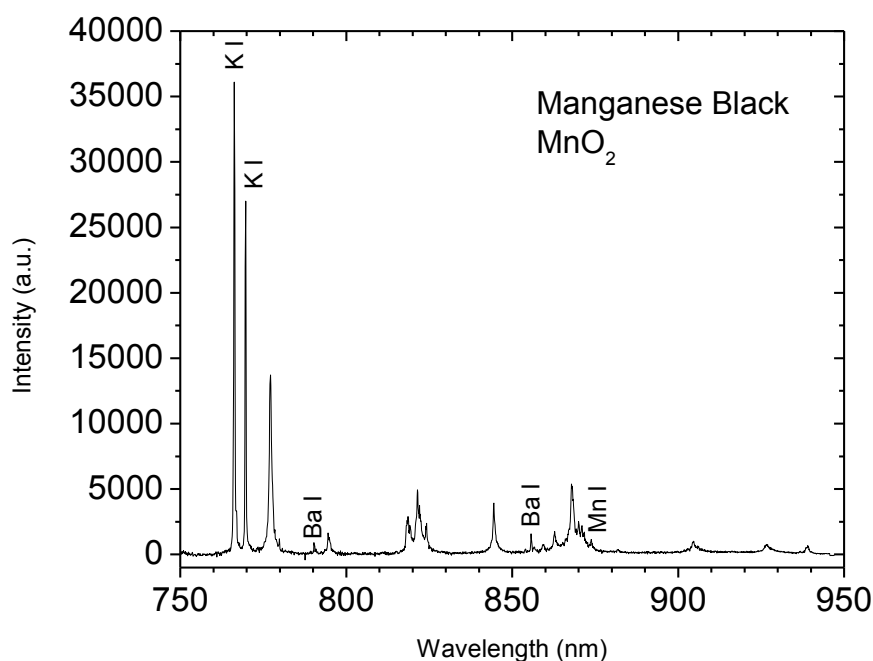
Σχήμα 4.11. Φάσμα LIBS της πράσινης χρωστικής Malachite ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$). Παρατηρήθηκε εκπομπή από K I, O I, και N I. Τα μήκη κύματος των κορυφών είναι για το Cu I : 793.313 – 809.263 (Πίνακας 4.3).



Σχήμα 4.12. Φάσμα LIBS της κίτρινης χρωστικής Mars Yellow (FeO(OH)). Παρατηρήθηκε εκπομπή από Fe I, K I, O I και N I. Τα μήκη κύματος των κορυφών είναι για το Fe I : 751.104 – 783.222 – 838.777 – 882.423 – 886.696 – 899.956 (Πίνακας 4.9) και για το K I : 766.490 – 769.896 (Πίνακας 4.6).

Πίνακας 4.9. Ατομικές γραμμές Fe I, ενεργειακά επίπεδα και φασματοσκοπικοί όροι.

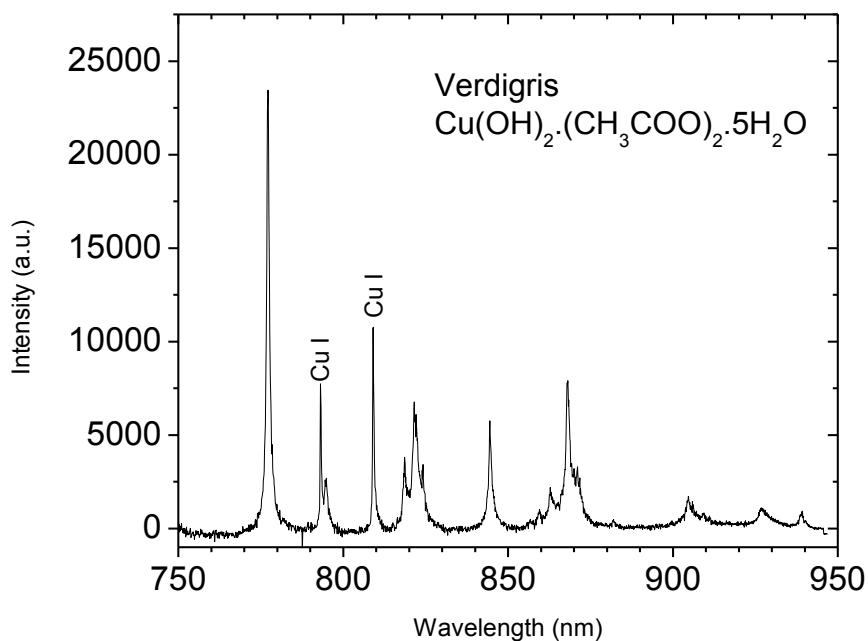
λ (nm)	E_k (cm ⁻¹) / Φασμ. όρος	E_i (cm ⁻¹) / Φασμ. όρος
751.104	47005.506	33695.397
	$3d^7(^4F)5s(e^5F)$	$3d^7(^4F)4p(\gamma^5F^o)$
783.222	48531.865	35767.564
	$3d^7(^4F)5s(e^3F)$	$3d^7(^4F)4p(z^3G^o)$
838.777	29469.024	17550.181
	$3d^6(^5D)4s4p(^3P^o)(z^5P^o)$	$3d^7(^4P)4s(a^5P)$
882.423	29056.324	17726.988
	$3d^6(^5D)4s4p(^3P^o)(z^5P^o)$	$3d^7(^4P)4s(a^5P)$
886.696	47960.940	36686.176
	$3d^7(^4F)5s(e^3F)$	$3d^7(^4F)4p(\gamma^3F^o)$
899.956	33946.933	22838.323
	$3d^6(^5D)4s4p(^3P^o)(z^3P^o)$	$3d^7(^4P)4s(b^3P)$



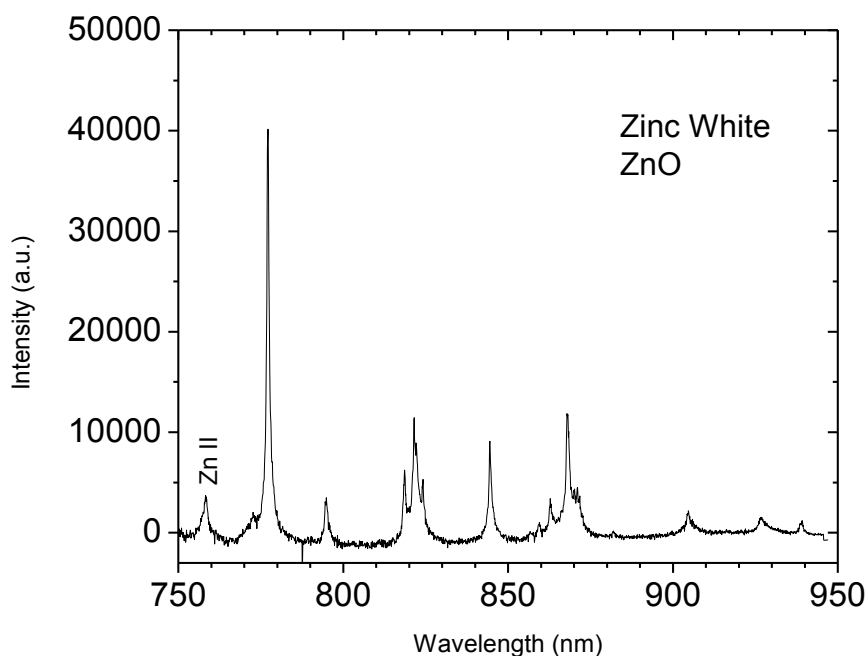
Σχήμα 4.13. Φάσμα LIBS της μαύρης χρωστικής Manganese Black (MnO_2). Παρατηρήθηκε εκπομπή από Ba I, Mn I, K I, O I και N I. Τα μήκη κύματος των κορυφών είναι για το Ba I : 790.575 - 855.997 (Πίνακας 4.7), για το K I : 766.490 – 769.896 (Πίνακας 4.6) και για το Mn I : 874.093 (Πίνακας 4.10).

Πίνακας 4.10. Ατομικές γραμμές Mn I, ενεργειακά επίπεδα και φασματοσκοπικοί όροι.

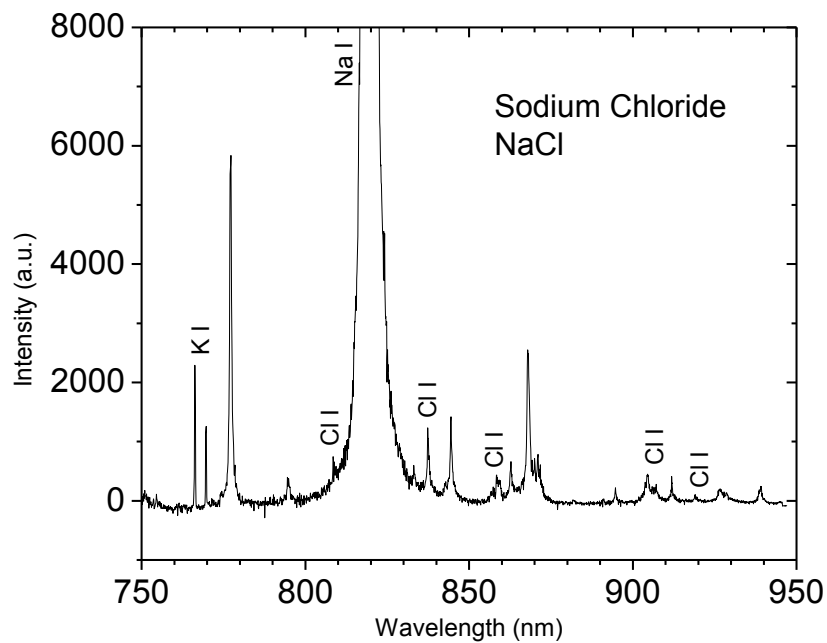
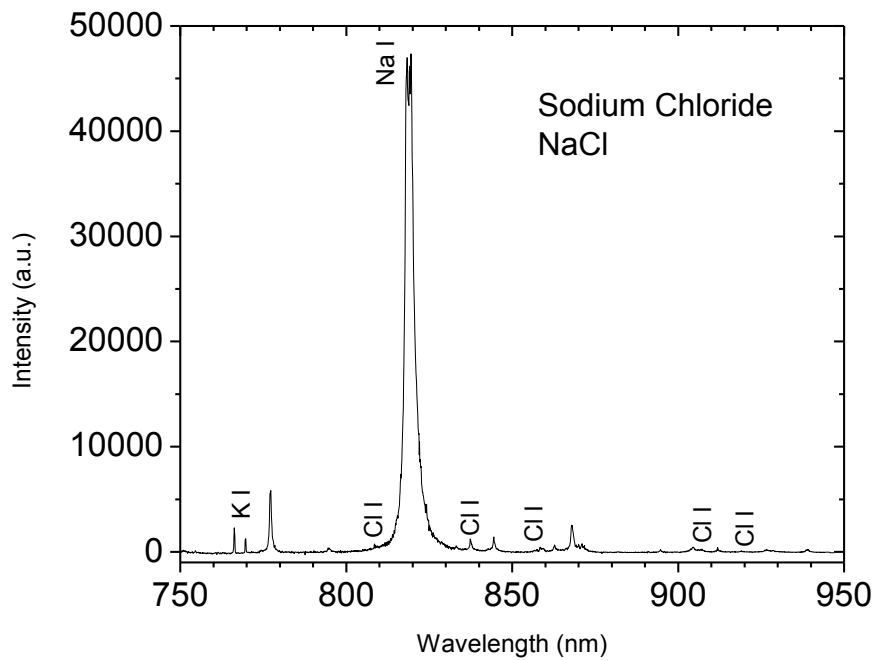
λ (nm)	E_k (cm ⁻¹) / Φασμ. όρος	E_i (cm ⁻¹) / Φασμ. όρος
874.093	47207.280	35769.970
	$3d^54s(^7S)4d(e^6D)$	$3d^5(^6S)4s4p(^1P^o)(\gamma^6P^o)$



Σχήμα 4.14. Φάσμα LIBS της πράσινης χρωστικής Verdigris ($\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot (\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Παρατηρήθηκε εκπομπή από Cu I, O I και N I. Τα μήκη κύματος των κορυφών είναι για το Cu I : 793.313 – 809.263 (Πίνακας 4.3).



Σχήμα 4.15. Φάσμα LIBS της λευκής χρωστικής Zinc White (ZnO). Παρατηρήθηκε εκπομπή από Zn II, O I και N I. Τα μήκη κύματος των κορυφών είναι για το Zn II : 758.85 (Πίνακας 4.4).



Σχήμα 4.16. Φάσμα LIBS δείγματος Sodium Chloride (NaCl). Παρατηρήθηκε εκπομπή από Na I, K I, Cl I, O I και N I. Τα μήκη κύματος των κορυφών είναι για το Cl I : 808.451/808.556/808.557/808.773 – 837.594 – 858.597 – 894.806 – 907.317 – 919.173 (Πίνακας 4.11), για το Na I : 819.479/819.4824 (Πίνακας 4.12) και για το K I : 766.490 – 769.896 (Πίνακας 4.6).

Πίνακας 4.11. Ατομικές γραμμές Cl I, ενεργειακά επίπεδα και φασματοσκοπικοί όροι.

λ (nm)	E_k (cm ⁻¹) / Φασμ. όρος	E_i (cm ⁻¹) / Φασμ. όρος
808.451	96486.198	84120.263
	2s ² 3p ⁴ (¹ D)4p (² D ^o)	2s ² 3p ⁴ (¹ D)4s (² D)
808.556	96486.198	84121.872
	2s ² 3p ⁴ (¹ D)4p (² D ^o)	2s ² 3p ⁴ (¹ D)4s (² D)
808.773	96482.889	84121.872
	2s ² 3p ⁴ (¹ D)4p (² D ^o)	2s ² 3p ⁴ (¹ D)4s (² D)
837.594	83894.037	71958.363
	3s ² 3p ⁴ (³ P)4p (⁴ D ^o)	3s ² 3p ⁴ (³ P)4s (⁴ P)
858.597	84132.262	72488.568
	3s ² 3p ⁴ (³ P)4p (⁴ D ^o)	3s ² 3p ⁴ (³ P)4s (⁴ P)
894.806	83130.900	71958.363
	3s ² 3p ⁴ (³ P)4p (⁴ P ^o)	3s ² 3p ⁴ (³ P)4s (⁴ P)
907.317	85244.330	74225.846
	3s ² 3p ⁴ (³ P)4p (² P ^o)	3s ² 3p ⁴ (³ P)4s (² P)
919.173	83364.927	72488.568
	3s ² 3p ⁴ (³ P)4p (⁴ P ^o)	3s ² 3p ⁴ (³ P)4s (⁴ P)

Πίνακας 4.12. Ατομικές γραμμές Na I, ενεργειακά επίπεδα και φασματοσκοπικοί όροι.

λ (nm)	E_k (cm ⁻¹) / Φασμ. όρος	E_i (cm ⁻¹) / Φασμ. όρος
819.479	29172.887	16973.366
	2p ⁶ 3d (² D)	2p ⁶ 3p (² P ^o)
819.482	29172.837	16973.366
	2p ⁶ 3d (² D)	2p ⁶ 3p (² P ^o)

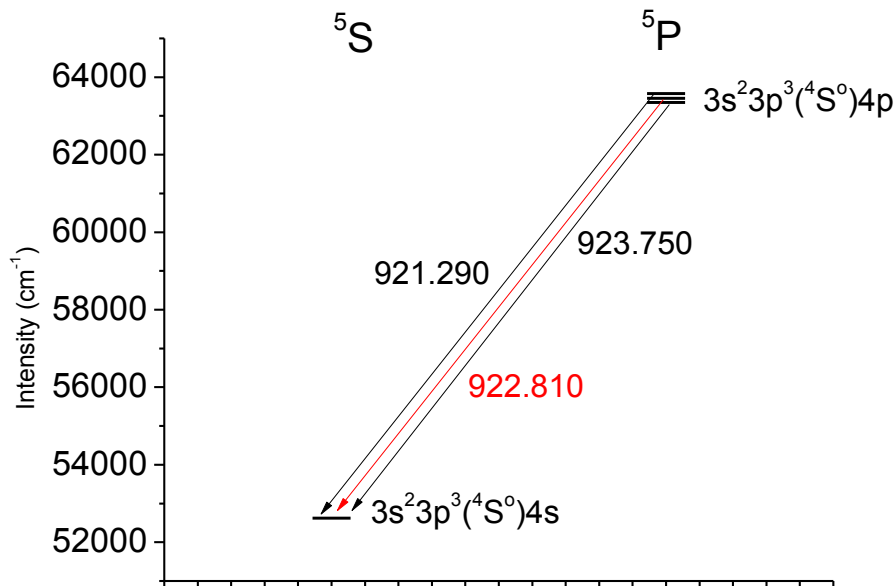
Η καταγραφή κορυφών αλογόνων χρησιμοποιώντας την τεχνική LIBS είναι επίσης δύσκολη στην περιοχή του ορατού. Το γεγονός αυτό οφείλεται, εν μέρει, στην κατανομή των ενεργειακών επιπέδων τους. Έχει βρεθεί πως οι ισχυρότερες εκπομπές για το φθόριο και το χλώριο βρίσκονται στην περιοχή του VUV (95.48 και 134.72 nm για το F και το Cl αντίστοιχα), όπου όπως έχει ήδη αναφερθεί η μελέτη είναι δύσκολη για πρακτικούς λόγους. Ωστόσο, κορυφές και των δύο στοιχείων στην περιοχή του NIR έχουν παρατηρηθεί σε προηγούμενες μελέτες, με σημαντικότερες κορυφές αυτήν στα 690 nm για το F και στα 837 για το Cl.⁵⁵ Για την εξέταση του ενδεχομένου καταγραφής εκπομπής του Cl στο NIR, χρησιμοποιήθηκε δείγμα NaCl, καθώς δεν υπήρχε διαθέσιμη χρωστική που να περιλαμβάνει χλώριο.

4.3 Φάσματα LIBS στο NIR χρωστικών οι οποίες περιέχουν S

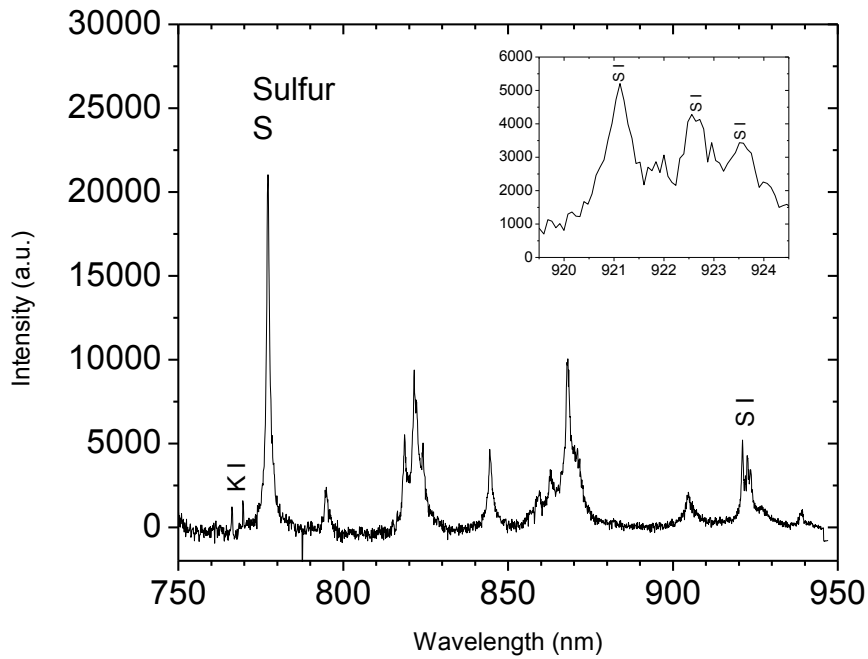
Όπως προαναφέρθηκε, είναι σημαντική η δυνατότητα ανίχνευσης των τριών κορυφών εκπομπής S I στα μήκη κύματος 921.290, 922.810 και 923.750 nm, ενός στοιχείου του οποίου η εκπομπή δεν καταγράφεται στην φασματική περιοχή του ορατού. Η μελέτη αυτών των κορυφών έχει ήδη αναφερθεί στη βιβλιογραφία ^{48,50,54}, αλλά είναι εν γένει δύσκολη καθώς η ευαισθησία της πλειοψηφίας των ανιχνευτών, τύπου ICCD, που χρησιμοποιούνται στη φασματοσκοπία LIBS, μειώνεται ραγδαία στην περιοχή του NIR. Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες ⁴⁹, έχει γίνει δυνατή η καταγραφή κορυφής στα 868 nm, η οποία αντιστοιχεί στη μετάβαση $3s^2 3p^3 4d^5 D \rightarrow 3s^2 3p^6 4p^5 P$, χρησιμοποιώντας ατμόσφαιρα He για την διεξαγωγή των μετρήσεων. Σημειώνεται ότι η καταγραφή της συγκεκριμένης κορυφής δεν κατέστη δυνατή στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, καθώς όλες οι μετρήσεις διεξήχθησαν σε ατμοσφαιρικό αέρα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση κορυφών N I στην περιοχή που αναμένεται η εμφάνιση της κορυφής του S στα 868. Στο Σχήμα 4.18 παρατίθεται φάσμα LIBS στο NIR που ελήφθη από δείγμα καθαρού S και στο οποίο είναι εμφανείς οι γραμμές εκπομπής του στοιχείου.

Πίνακας 4.13. Ατομικές γραμμές S, ενεργειακά επίπεδα και φασματοσκοπικοί όροι.

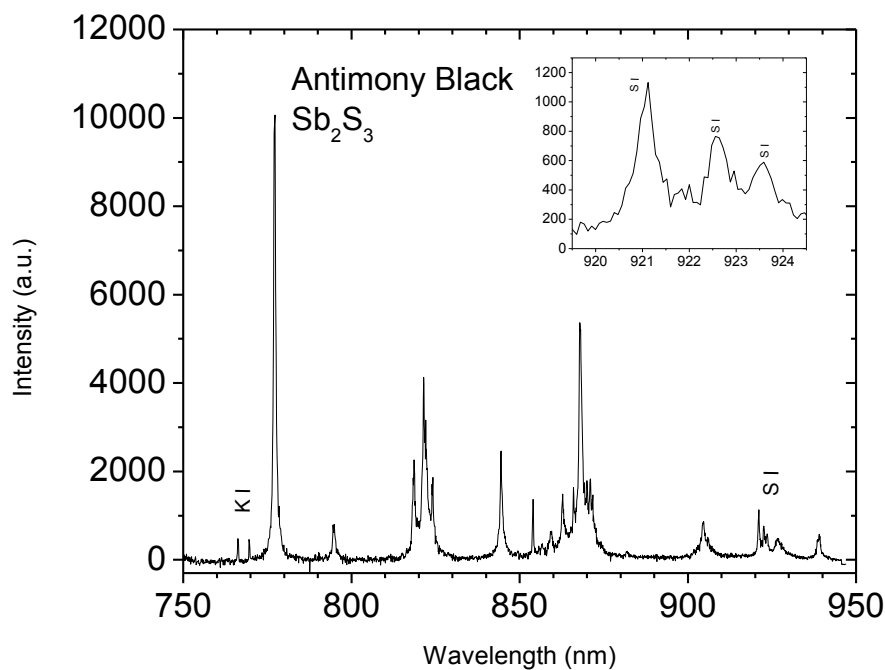
λ (nm)	E_k (cm ⁻¹) / Φασμ. όρος	E_i (cm ⁻¹) / Φασμ. Όρος
921.290	63475.051	52623.640
	$3s^2 3p^3 (^4S^o) 4p (^5P)$	$3s^2 3p^3 (^4S^o) 4s (^5S^o)$
922.810	63457.142	52623.640
	$3s^2 3p^3 (^4S^o) 4p (^5P)$	$3s^2 3p^3 (^4S^o) 4s (^5S^o)$
923.750	63446.065	52623.640
	$3s^2 3p^3 (^4S^o) 4p (^5P)$	$3s^2 3p^3 (^4S^o) 4s (^5S^o)$



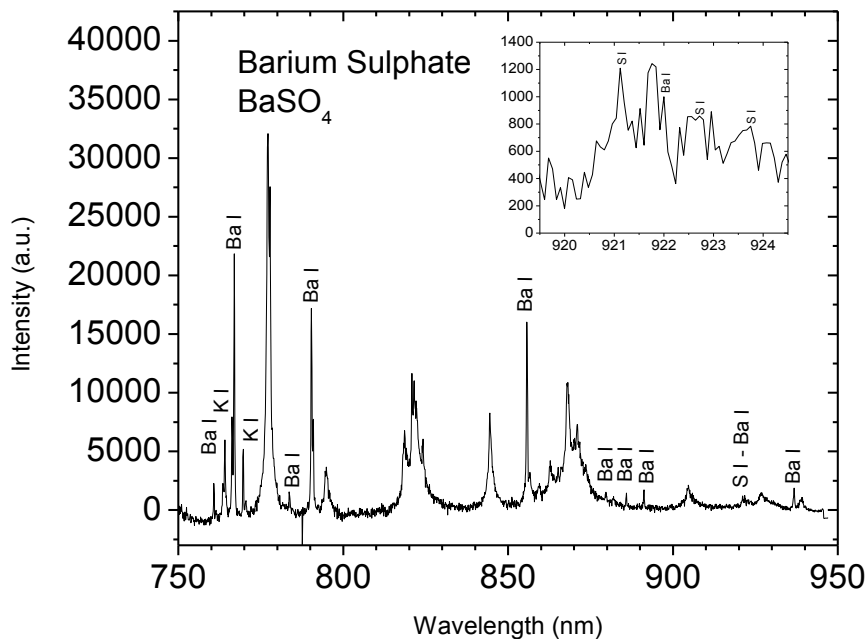
Σχήμα 4.17. Διάγραμμα Grotian για τις τρεις παρατηρούμενες κορυφές S I.



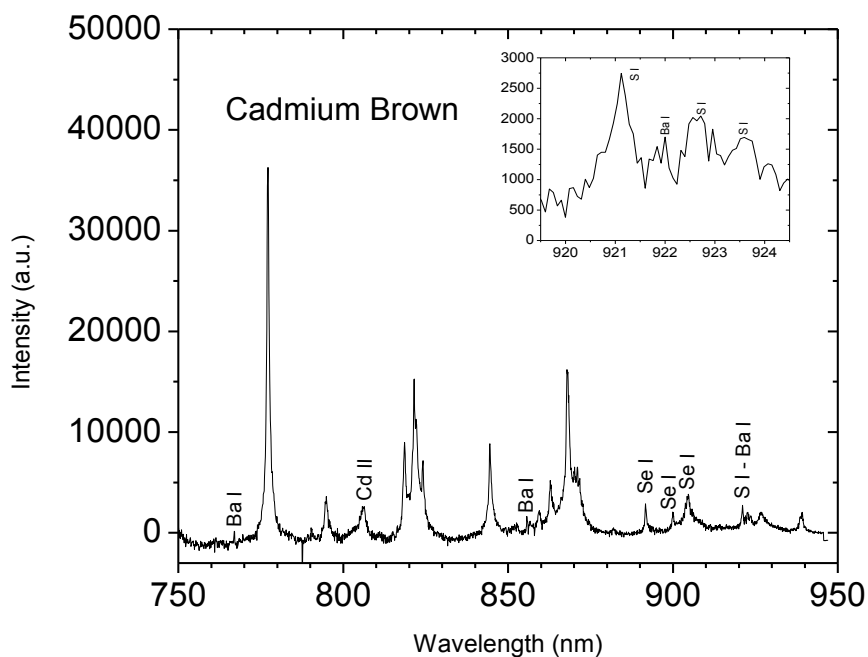
Σχήμα 4.18. Φάσμα LIBS δείγματος Sulfur (S). Παρατηρήθηκε εκπομπή από S I, K I, O I και N I. Τα μήκη κύματος των κορυφών είναι για το S I : 921.290 – 922.810 – 923.750 (Πίνακας 4.13) και για το K I : 766.490 – 769.896 (Πίνακας 4.6).



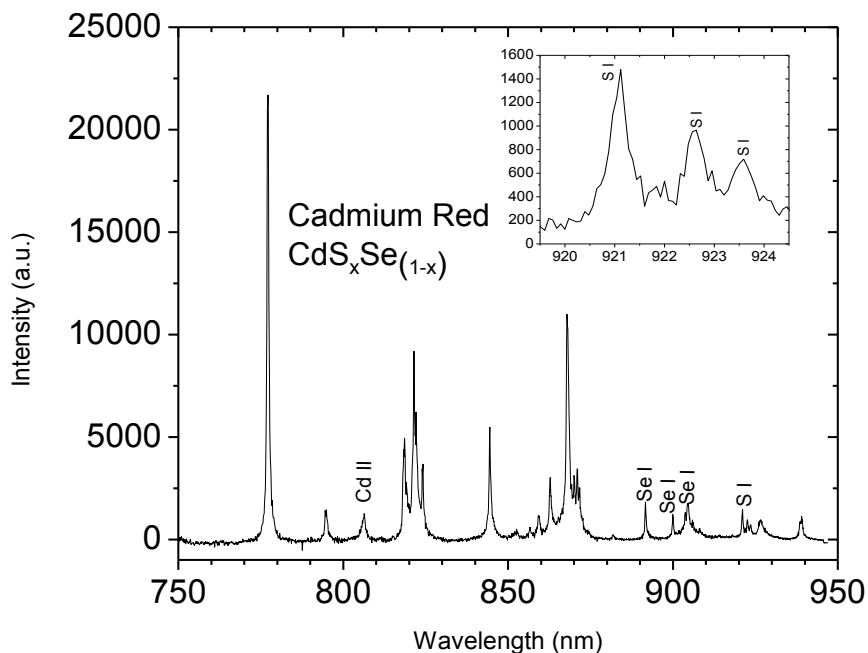
Σχήμα 4.19. Φάσμα LIBS της μαύρης χρωστικής Antimony Black (Sb_2S_3). Παρατηρήθηκε εκπομπή από S I, K I, O I και N I. Τα μήκη κύματος των κορυφών είναι για το K I : 766.490 – 769.896 (Πίνακας 4.6) και για το S I : 921.290 – 922.810 – 923.750 (Πίνακας 4.13).



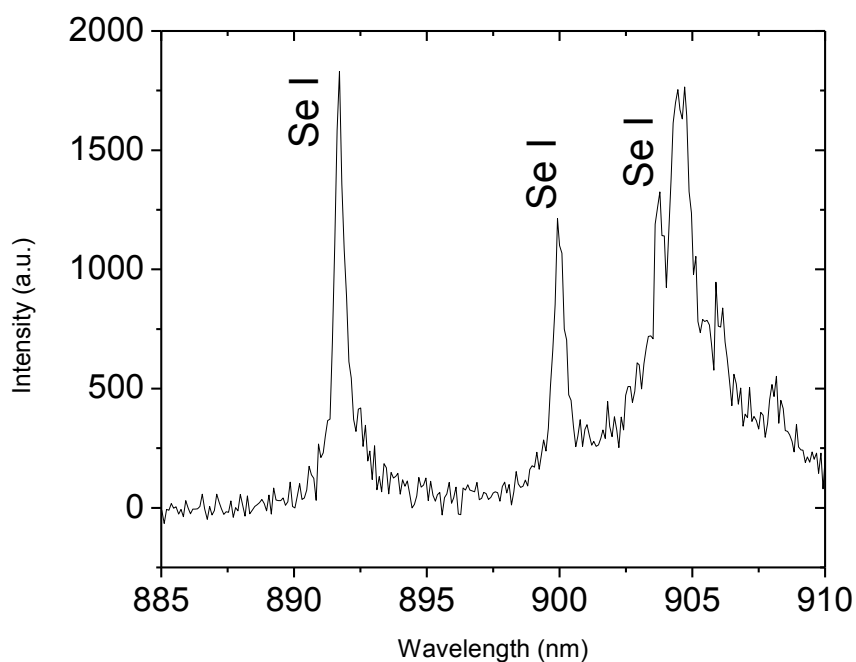
Σχήμα 4.20. Φάσμα LIBS δείγματος Barium Sulphate ($BaSO_4$). Παρατηρήθηκε εκπομπή από Ba I, K I, S I, O I και N I. Τα μήκη κύματος των κορυφών είναι για το Ba I : 764.291 – 767.209 – 783.957 - 790.575 – 821.024 – 855.997 – 879.976 - 886.098 – 891.499 – 921.969 - 937.006 (Πίνακας 4.7), για το K I : 766.490 – 769.896 (Πίνακας 4.6) και για το S I : 921.290 – 922.810 – 923.750 (Πίνακας 4.13).



Σχήμα 4.21. Φάσμα LIBS της καφέ χρωστικής Cadmium Brown (CdO). Παρατηρήθηκε εκπομπή από Cd II, Ba I, Se I, S I, O I και N I. Τα μήκη κύματος των κορυφών είναι για το Cd II : 806.699, για το Ba I : 767.209 - 855.997 - 921.969 (Πίνακας 4.7), για το Se I : 891.880 – 900.189 – 903.854 (Πίνακας 4.14) και για το S I : 921.290 – 922.810 – 923.750 (Πίνακας 4.13).



Σχήμα 4.22. Φάσμα LIBS της κόκκινης χρωστικής Cadmium Red ($CdS_xSe_{(1-x)}$). Παρατηρήθηκε εκπομπή από Cd II, Se I, S I, O I και N I. Τα μήκη κύματος των κορυφών είναι για το Cd II : 806.699, για το Se I : 891.880 – 900.189 – 903.854 (Πίνακας 4.14) και για το S I : 921.290 – 922.810 – 923.750 (Πίνακας 4.13).

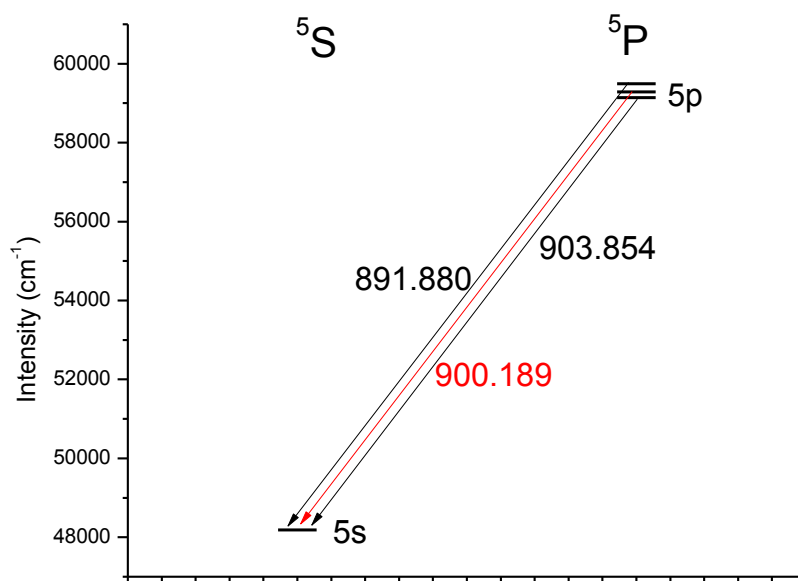


Σχήμα 4.23. Κορυφές Se I που εμφανίζονται στο φάσμα LIBS της χρωστικής Cadmium Red.

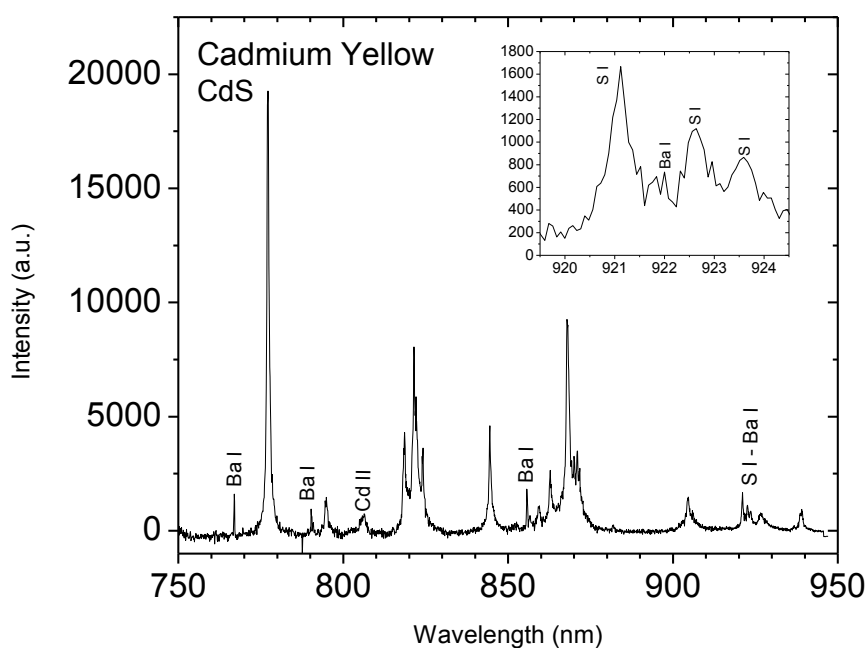
Η καταγραφή των τριών κορυφών Se I στα φάσματα των χρωστικών Cadmium Brown και Cadmium Red είναι επίσης μεγάλης σημασίας, καθώς το Se είναι ακόμα ένα αμέταλλο το οποίο δεν καταγράφεται εύκολα στην περιοχή του ορατού. Οι τρεις κορυφές που καταγράφηκαν παρουσιάζονται σε μεγέθυνση στο Σχήμα 4.23., ενώ παρατίθενται ακόμα τα χαρακτηριστικά τους και ένα διάγραμμα Grottrian στο οποίο αναπαριστώνται.

Πίνακας 4.14. Ατομικές γραμμές Se, ενεργειακά επίπεδα και φασματοσκοπικοί όροι.

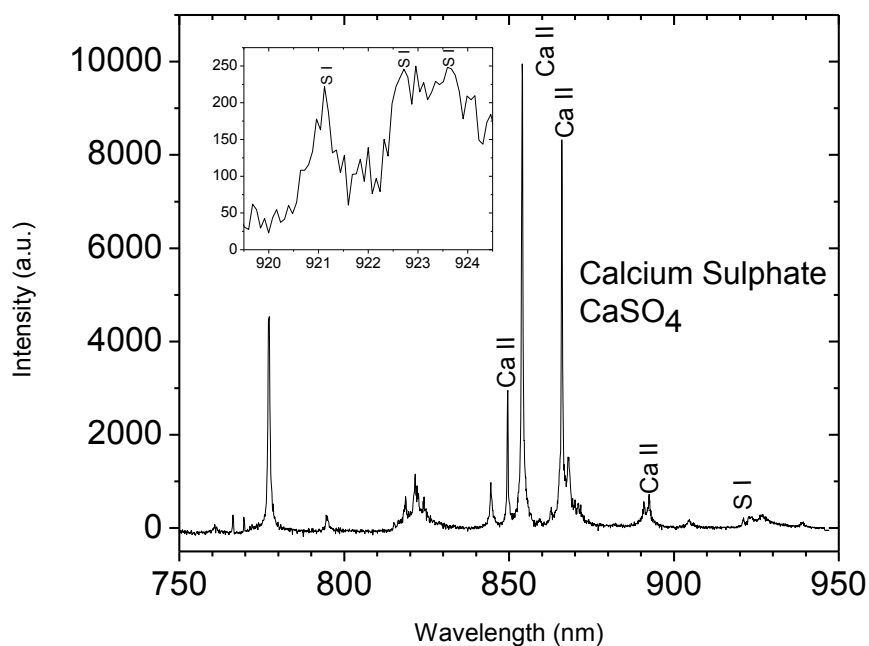
λ (nm)	E_k (cm ⁻¹) / Φασμ. όρος	E_i (cm ⁻¹) / Φασμ. όρος
891.880	59391.380	48182.190
	5p (⁵ P)	5s (⁵ P)
900.189	59287.910	48182.190
	5p (⁵ P)	5s (⁵ P)
903.854	59242.880	48182.190
	5p (⁵ P)	5s (⁵ P)



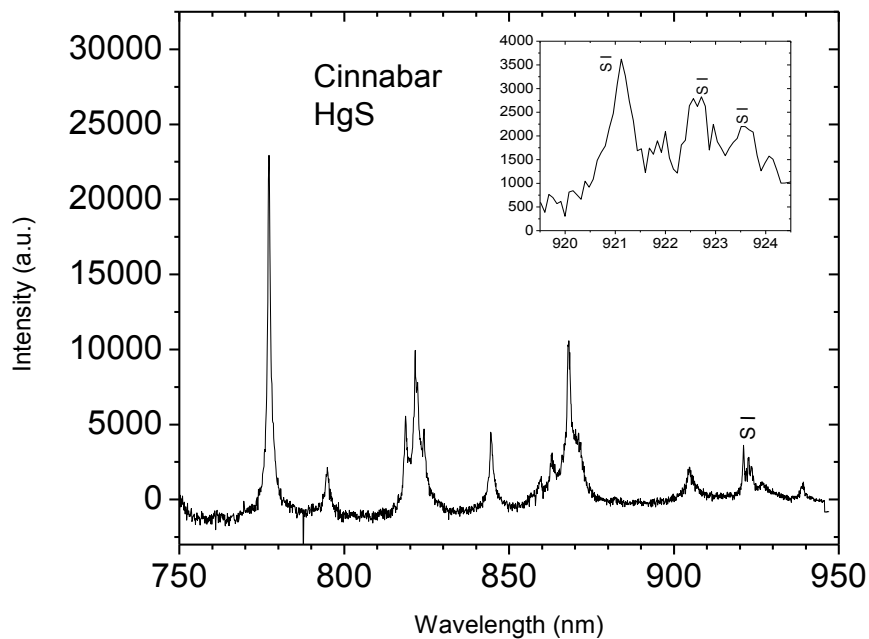
Σχήμα 4.24. Διάγραμμα Grottrian για τις τρεις παρατηρούμενες κορυφές Se I.



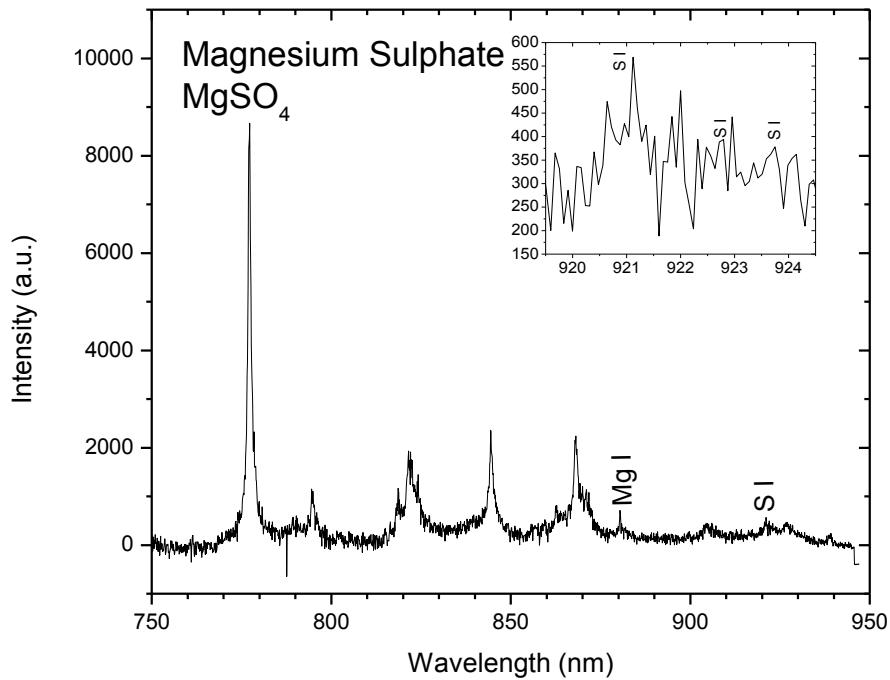
Σχήμα 4.25. Φάσμα LIBS της κίτρινης χρωστικής Cadmium Yellow (CdS). Παρατηρήθηκε εκπομπή από Cd II, Ba I, S I, O I και N I. Τα μήκη κύματος των κορυφών είναι για το Cd II : 806.699, για το Ba I : 767.209 – 790.575 - 855.997 - 921.969 (Πίνακας 4.7) και για το S I : 921.290 – 922.810 – 923.750 (Πίνακας 4.13).



Σχήμα 4.26. Φάσμα LIBS δείγματος Calcium Sulphate (CaSO_4). Παρατηρήθηκε εκπομπή από Ca II, S I, K I, O I και N I. Τα μήκη κύματος των κορυφών είναι για το K I : 766.490 – 769.896 (Πίνακας 4.6), για το Ca II : 849.802 – 854.209 – 866.214 – 891.207 - 892.736 (Πίνακας 4.8) και για το S I : 921.290 – 922.810 – 923.750 (Πίνακας 4.13).



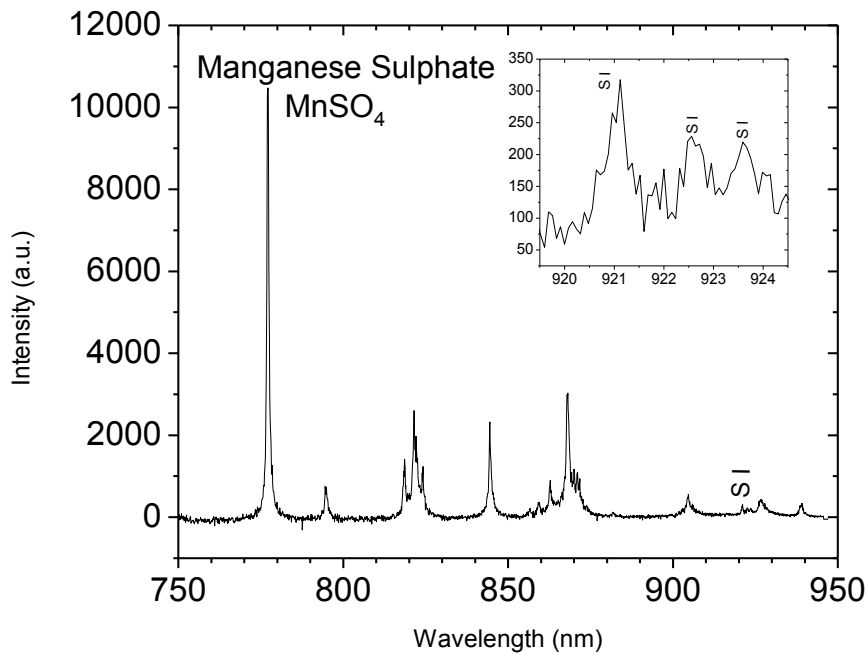
Σχήμα 4.27. Φάσμα LIBS της κόκκινης χρωστικής Cinnabar (HgS). Παρατηρήθηκε εκπομπή από S I, O I, και N I. Τα μήκη κύματος των κορυφών είναι για το S I : 921.290 – 922.810 – 923.750 (Πίνακας 4.13).



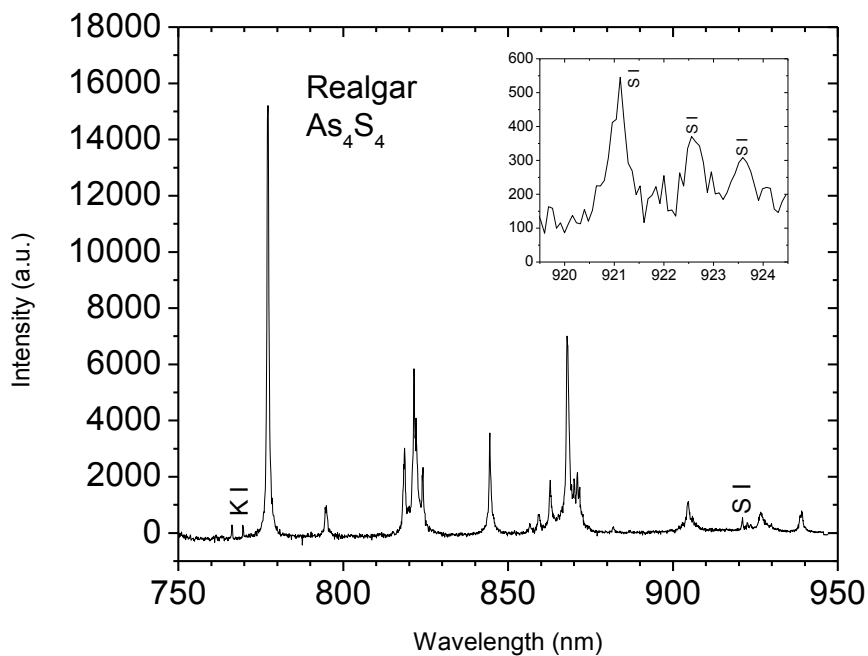
Σχήμα 4.28. Φάσμα LIBS δείγματος Magnesium Sulphate (MgSO₄). Παρατηρήθηκε εκπομπή από Mg I, S I, O I και N I. Τα μήκη κύματος των κορυφών είναι για το Mg I : 880.676 (Πίνακας 4.15) και για το S I : 921.290 – 922.810 (Πίνακας 4.13).

Πίνακας 4.15. Ατομικές γραμμές Mg, ενεργειακά επίπεδα και φασματοσκοπικοί όροι.

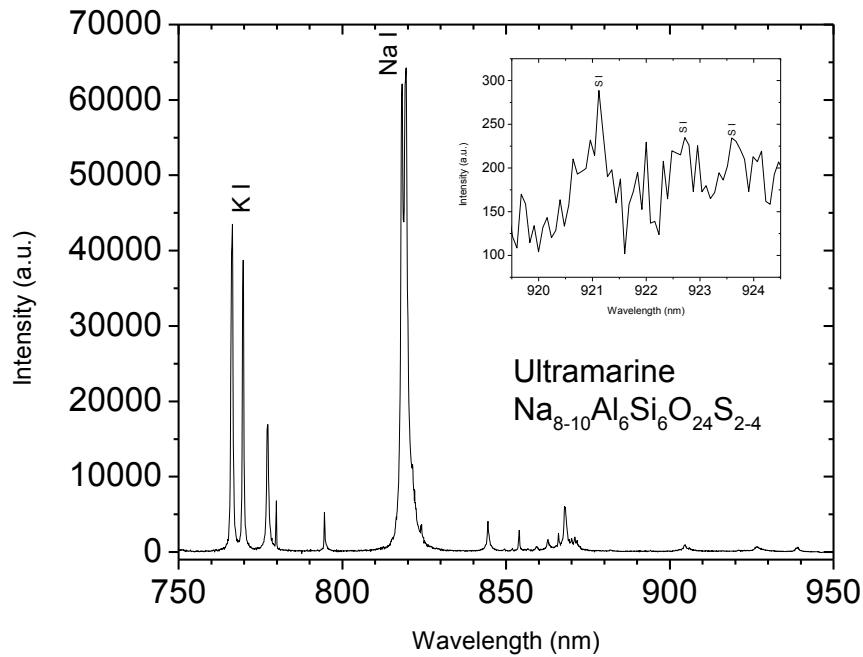
λ (nm)	E _k (cm ⁻¹) / Φασμ. όρος	E _i (cm ⁻¹) / Φασμ. όρος
880.676	46403.065	35051.264
	3s3d (¹ D)	3s3p (¹ P ^o)



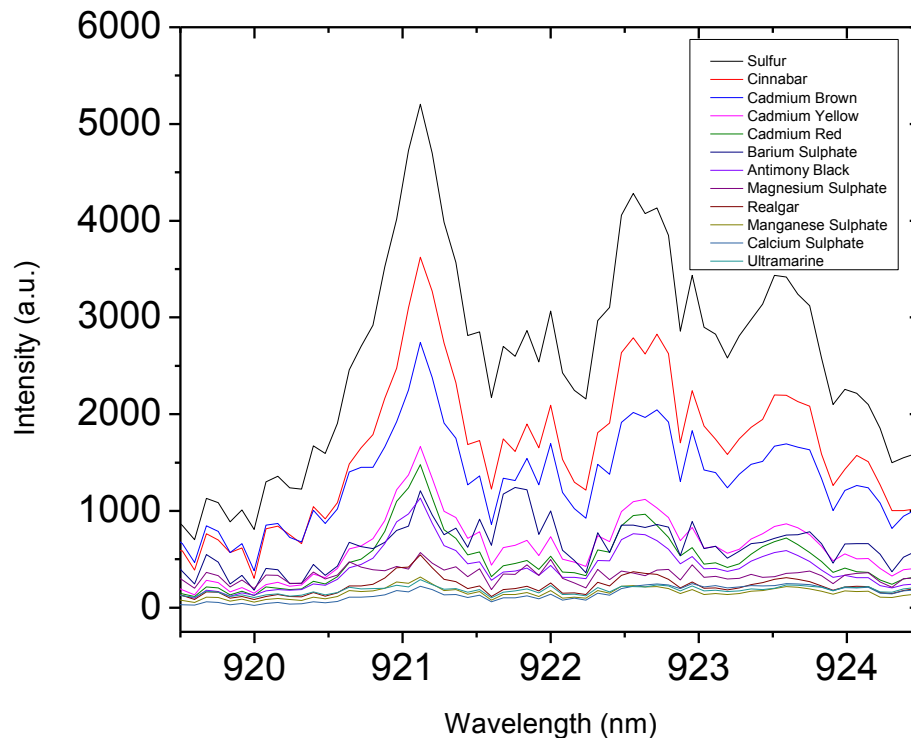
Σχήμα 4.29. Φάσμα LIBS δείγματος Manganese Sulphate (MnSO₄). Παρατηρήθηκε εκπομπή από S I, O I και N I. Τα μήκη κύματος των κορυφών είναι για το S I : 921.290 – 922.810 – 923.750 (Πίνακας 4.13).



Σχήμα 4.30. Φάσμα LIBS της κόκκινης χρωστικής Realgar (As₄S₄). Παρατηρήθηκε εκπομπή από S I, K I, O I και N I. Τα μήκη κύματος των κορυφών είναι για το K I : 766.490 – 769.896 (Πίνακας 4.6) και για το S I : 921.290 – 922.810 – 923.750 (Πίνακας 4.13).



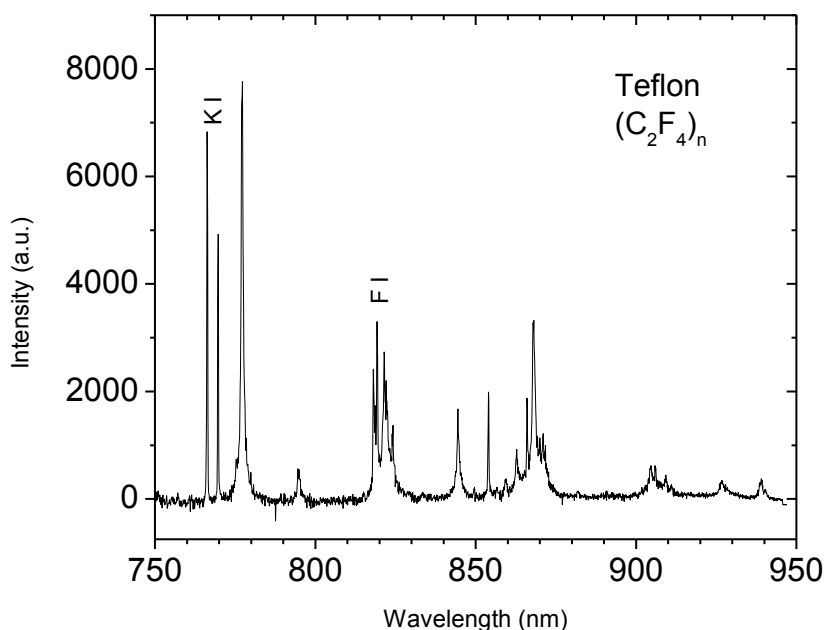
Σχήμα 4.31. Φάσμα LIBS της μπλε χρωστικής Ultramarine ($\text{Na}_{8-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$). Παρατηρήθηκε εκπομπή από Na I, S I, K I, O I και N I. Τα μήκη κύματος των κορυφών είναι για το Na I : 819.479/819.482 (Πίνακας 4.12), για το S I : 921.290 – 922.810 – 923.750 (Πίνακας 4.13) και για το K I : 766.490 – 769.896 (Πίνακας 4.6).



Σχήμα 4.32. Συγκεντρωτικό διάγραμμα των φασμάτων των μελετημένων ενώσεων που περιέχουν θείο (S).

Μελετώντας, το συγκεντρωτικό διάγραμμα είναι εύκολο να παρατηρηθεί πως η εντονότερη εκπομπή σε όλα τα δείγματα ανήκει στην κορυφή που εμφανίζεται στα 921.290 nm. Σε γενικές γραμμές, τα σήματα είναι σχετικά ασθενή, με χαμηλό λόγο S/N. Αυτό καθιστά την παρατήρηση τους σε πρακτικό επίπεδο δύσκολη, καθώς σε πραγματικά δείγματα χρησιμοποιούνται συχνά οι χρωστικές σε μείγματα, με αποτέλεσμα οι τιμές περιεκτικότητας σε θείο να είναι ακόμα χαμηλότερες. Οι υψηλότερες τιμές έντασης παρατηρούνται στο δείγμα θείου, γεγονός αναμενόμενο. Πολύ ικανοποιητικές είναι και οι τιμές έντασης που καταγράφονται για τις χρωστικές Cinnabar και Cadmium Brown, ενώ αρκετά ικανοποιητικές είναι και αυτές των χρωστικών Cadmium Yellow, Cadmium Red, Barium Sulphate και Antimony Black.

4.4 Φάσματα LIBS στο NIR οργανικών δειγμάτων



Σχήμα 4.33. Φάσμα LIBS δείγματος Teflon ((C₂F₄)_n). Παρατηρήθηκε εκπομπή από F I, K I, O I και N I. Τα μήκη κύματος των κορυφών είναι για το K I 766.490 – 769.896 και για το F I : 819.124.

Προκειμένου να εξεταστούν πιθανές εκπομπές οργανικών ενώσεων στο NIR, ελήφθη φάσμα από το οργανικό πολυμερές Teflon, με μοριακό τύπο (C₂F₄)_n. Σε αυτό καταγράφηκε ατομική γραμμή που αντιστοιχεί σε εκπομπή από F, αλλά όχι κάποια που να αντιστοιχεί σε εκπομπή C. Η καταγραφή της εκπομπής F, ωστόσο, έχει μεγάλη σημασία όπως αναφέρθηκε και κατά την ανάλυση του δείγματος NaCl, καθώς η καταγραφή αλογόνων σε πειράματα LIBS είναι περιορισμένη.

4.5. Συγκεντρωτικοί πίνακες

Πίνακας 4.16. Παρουσίαση των παρατηρούμενων γραμμών εκπομπής στην φασματική περιοχή 750 – 950 nm.

O I	777.194	794.315	822.182	844.625		926.258		
				844.636	882.043	926.267		
				844.676		926.277		
N I	818.802	822.314	824.239	856.775	859.400	862.924	865.589	868.028
	868.340	870.325	871.170	871.883	939.279			
Ba I	764.291	767.209	783.957	790.575	821.024	855.997	879.976	886.098
	891.499	921.969	930.808	937.006				
K I	766.490	769.896						
Cd II	806.699							
Cu I	793.313	809.263						
Na I	819.479	819.482						
Ca II	849.802	854.209	866.214	891.207	892.736			
S I	921.290	922.810	923.750					
Zn II	758.850							
Cl I	808.451	837.594	858.597	894.806	907.317	919.173		
	808.556							
	808.557							
	808.773							
Se I	891.880	900.189	903.854					
Fe I	751.104	783.222	838.777	882.423	886.696	899.956		
Mg I	880.676							
Mn I	874.093							

Πίνακας 4.17. Παρατηρούμενες γραμμές εκπομπής ανά δείγμα.

	O I	N I	K I	Ba I	Cu I	Na I	S I	Zn II	Cl I	Se I	Fe I	Ca II	Cd II	Mg I	Mn I	F I
Aluminum	✓	✓														
Aluminum Oxide	✓	✓														
Antimony Black	✓	✓	✓				✓									
Azurite	✓	✓	✓		✓											
Barium sulphate	✓	✓	✓	✓			✓									
Barium Yellow	✓	✓	✓	✓												

	O I	N I	K I	Ba I	Cu I	Na I	S I	Zn II	Cl I	Se I	Fe I	Ca II	Cd II	Mg I	Mn I	Fl
Cadmium Brown	✓	✓		✓			✓			✓			✓			
Cadmium Red	✓	✓					✓			✓			✓			
Cadmium Yellow	✓	✓		✓			✓						✓			
Calcite	✓	✓										✓				
Calcium Hydroxide	✓	✓										✓				
Calcium Phosphate	✓	✓										✓				
Calcium Sulphate	✓	✓	✓				✓									
Chrome Yellow	✓	✓	✓													
Chrome Green	✓	✓	✓	✓												
Cinnabar	✓	✓					✓									
Cobalt Blue	✓	✓	✓													
Copper	✓	✓														
Copper Zinc	✓	✓			✓			✓								
Iron	✓	✓									✓					
Lead White	✓	✓														
Magnesium Sulphate	✓	✓					✓							✓		
Malachite	✓	✓			✓											
Mars Yellow	✓	✓	✓								✓					
Manganese Black	✓	✓	✓	✓											✓	
Manganese Sulphate	✓	✓					✓									
Naples Yellow	✓	✓														
Realgar	✓	✓	✓				✓									
Sodium Chloride	✓	✓	✓			✓			✓							

	O I	N I	K I	Ba I	Cu I	Na I	S I	Zn II	Cl I	Se I	Fe I	Ca II	Cd II	Mg I	Mn I	Fl
Sulfur	✓	✓	✓				✓									
Teflon	✓	✓	✓													✓
Ultramarine	✓	✓	✓			✓	✓									
Verdigris	✓	✓			✓											
Zinc White	✓	✓						✓								

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Πίνακας Π.1. Συγκεντρωτικός πίνακας των κορυφών που ανιχνεύθηκαν στην περιοχή του NIR και των στοιχείων στα οποία αντιστοιχούν.

Wavelength (nm)	Element
751.104	Fe I
757.850	Zn I
763.677	Ba I
764.291	Ba I
766.490	K I
767.209	Ba I
769.896	K I
777.194	O I
783.222	Fe I
783.957	Ba I
790.575	Ba I
793.313	Cu I
794.755	O I
806.699	Cd II
808.451	Cl I
808.556	Cl I
808.557	Cl I
808.773	Cl I
809.263	Cu I
818.325	Na I
818.802	N I
819.124	F I
819.479	Na I
819.482	Na I
819.640	Se I
821.024	Ba I
821.634	N I
822.182	O I
822.314	N I
824.239	N I
837.594	Cl I
838.777	Fe I
844.625	O I
844.636	O I
844.676	O I
849.802	Ca II
854.209	Ca II
855.997	Ba I
856.775	N I

Wavelength (nm)	Element
858.597	Cl I
859.400	N I
862.924	N I
865.589	N I
866.214	Ca II
868.028	N I
868.340	N I
870.325	N I
871.170	N I
871.883	N I
874.093	Mn I
879.976	Ba I
880.676	Mg I
882.043	O I
882.423	Fe I
886.098	Ba I
886.696	Fe I
891.207	Ca II
891.499	Ba I
891.880	Se I
892.736	Ca II
894.296	Na I
894.806	Cl I
899.956	Fe I
900.189	Se I
903.854	Se I
907.317	Cl I
919.173	Cl I
921.290	S I
921.969	Ba I
922.810	S I
923.750	S I
926.258	O I
926.267	O I
926.277	O I
930.808	Ba I
937.006	Ba I
939.279	N I

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Brech, F. & Cross, L. Optical microemission stimulated by a ruby laser. *Appl. Spectrosc* **16**, 59 (1962).
2. Debras-Guedon, J. & Liodec, N. Sur une extension des possibilités de l'analyse spectrale dans le domaine de l'analyse ponctuelle par utilisation d'un laser. *Bull. Soc. Fr. Ceram* 61–68 (1963).
3. Maker, P. D., Terhune, R. W. & Savage, C. M. Optical Third Harmonic Generation. *Quantum Electronics* 1559 (1964).
4. Raizer, Y. P. *et al.* BREAKDOWN AND HEATING OF GASES UNDER THE INFLUENCE OF A LASER BEAM. *Sov. Phys. Uspekhi* **8**, 650–673 (1966).
5. Buzukov, A. A., Popov, Y. A. & Teslenko, V. S. Experimental study of explosion caused by focusing monopulse laser radiation in water. *J. Appl. Mech. Tech. Phys.* **10**, 701–708 (1972).
6. Lauterborn, W. High-speed photography of laser-induced breakdown in liquids. *Appl. Phys. Lett.* **21**, 27 (1972).
7. Teslenko, V. S. *et al.* Investigation of photoacoustic and photohydrodynamic parameters of laser breakdown in liquids. *Sov. J. Quantum Electron.* **7**, 981–984 (1977).
8. Lencioni, D. E. The effect of dust on 10.6- μm laser-induced air breakdown. *Appl. Phys. Lett.* **23**, 12 (1973).
9. Belyaev, E. B. *et al.* Laser spectrochemical analysis of aerosols. *Sov. J. Quantum Electron.* **8**, 1459–1463 (1978).
10. Edwards, A. L. & Fleck, J. A. Two-dimensional modeling of aerosol-induced breakdown in air. *J. Appl. Phys.* **50**, 4307 (1979).
11. Davies, C. M., Telle, H. H. & Williams, A. W. Remote in situ analytical spectroscopy and its applications in the nuclear industry. *Anal. Bioanal. Chem.* **355**, 895–899 (1996).
12. Castle, B. C., Talabardon, K., Smith, B. W. & Winefordner, J. D. Variables Influencing the Precision of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Measurements. *Appl. Spectrosc.* **52**, 649–657 (1998).
13. Pichahchy, A. E., Cremers, D. A. & Ferris, M. J. Elemental analysis of metals under water using laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **52**, 25–39 (1997).

14. Wiens, R. C. *et al.* Combined remote mineralogical and elemental identification from rovers: Field and laboratory tests using reflectance and laser-induced breakdown spectroscopy. *J. Geophys. Res. Planets* **107**, FIDO 3–1–FIDO 3–14 (2002).
15. Radziemski, L. J. & Cremers, D. A. *Handbook of Laser Induced Breakdown Spectroscopy*. (2006).
16. Vadillo, J. M. & Laserna, J. J. Laser-induced plasma spectrometry: truly a surface analytical tool. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **59**, 147–161 (2004).
17. Amoruso, S. *et al.* Characterization of laser-ablation plasmas. *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **32**, R131–R172 (1999).
18. Cremers, D. A. *et al.* in *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (John Wiley & Sons, Ltd, 2012). doi:10.1002/9780470027318.a0708.pub2
19. Woodroffe, J. A., Hsia, J. & Ballantyne, A. Thermal and impulse coupling to an aluminum surface by a pulsed KrF laser. *Appl. Phys. Lett.* **36**, 14 (1980).
20. Eland, K. L. *et al.* Some Comparisons of LIBS Measurements using Nanosecond and Picosecond Laser Pulses. *Appl. Spectrosc.* **55**, 279–285 (2001).
21. Kuzuya, M., Matsumoto, H., Takechi, H. & Mikami, O. Effect of Laser Energy and Atmosphere on the Emission Characteristics of Laser-Induced Plasmas. *Appl. Spectrosc.* **47**, 1659–1664 (1993).
22. Lee, Y.-I., Thiem, T. L., Kim, G.-H., Teng, Y.-Y. & Sneddon, J. Interaction of an Excimer-Laser Beam with Metals. Part III: The Effect of a Controlled Atmosphere in Laser-Ablated Plasma Emission. *Appl. Spectrosc.* **46**, 1597–1604 (1992).
23. Wisbrun, R., Schechter, I., Niessner, R., Schroeder, H. & Kompa, K. L. Detector for Trace Elemental Analysis of Solid Environmental Samples by Laser Plasma Spectroscopy. *Anal. Chem.* **66**, 2964–2975 (1994).
24. Hahn, D. W. & Omenetto, N. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part II: Review of Instrumental and Methodological Approaches to Material Analysis and Applications to Different Fields. *Appl. Spectrosc.* **66**, 347–419 (2012).
25. Dong, M. *et al.* Experimental study on the characteristics of molecular emission spectroscopy for the analysis of solid materials containing C and N. *Opt. Express* **19**, 17021–9 (2011).
26. Harris, D. C. *Quantitative analytical chemistry*. (2006).
27. Singh, J. P. & Thakur, S. N. *Laser-induced breakdown spectroscopy*. (Elsevier, 2007).
28. Acquaviva, S. & Giorgi, M. L. De. High-resolution investigations of C₂ and CN optical emissions in laser-induced plasmas during graphite ablation. *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **35**, 795–806 (2002).

29. Ma, Q. & Dagdigian, P. J. Kinetic model of atomic and molecular emissions in laser-induced breakdown spectroscopy of organic compounds. *Anal. Bioanal. Chem.* **400**, 3193–3205 (2011).
30. Zelinger, Z. *et al.* Laser plasma plume kinetic spectroscopy of the nitrogen and carbon species. *Contrib. to Plasma Phys.* **43**, 426–432 (2003).
31. Iida, Y. & Yeung, E. S. Optical Monitoring of Laser-Induced Plasma Derived from Graphite and Characterization of the Deposited Carbon Film. *Appl. Spectrosc.* **48**, 945–950 (1994).
32. Herzberg, G. *Molecular spectra and molecular structure.* (1957).
33. Fernández-Bravo, Á., Delgado, T., Lucena, P. & Laserna, J. J. Vibrational emission analysis of the CN molecules in laser-induced breakdown spectroscopy of organic compounds. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **89**, 77–83 (2013).
34. Demtröder, W. in *Molecular Physics* 1–13 (Wiley-VCH Verlag GmbH). doi:10.1002/9783527618095.ch1
35. Kokkin, D. L., Bacskay, G. B. & Schmidt, T. W. Oscillator strengths and radiative lifetimes for C[₂]: Swan, Ballik-Ramsay, Phillips, and d [sup 3]Π[_g←c [sup 3]Σ[_u][sup +] systems. *J. Chem. Phys.* **126**, 084302 (2007).
36. Cooper, D. M. Absolute measurements of the electronic transition moments of seven band systems of the C₂ molecule. Ph.D. Thesis - York Univ., Toronto. (1979).
37. Grégoire, S. *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopy for polymer identification. *Anal. Bioanal. Chem.* **400**, 3331–40 (2011).
38. Tenenbaum, E. D. *et al.* MILLIMETER DETECTION OF AlO ($X^2\Sigma^+$): METAL OXIDE CHEMISTRY IN THE ENVELOPE OF VY CANIS MAJORIS. *Astrophys. J.* **694**, L59–L63 (2009).
39. Sriramachandran, P., Viswanathan, B. & Shanmugavel, R. Occurrence of AlO Molecular Lines in Sunspot Umbral Spectra. *Sol. Phys.* **286**, 315–326 (2013).
40. Bai, X., Motto-Ros, V., Lei, W., Zheng, L. & Yu, J. Experimental determination of the temperature range of AlO molecular emission in laser-induced aluminum plasma in air. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **99**, 193–200 (2014).
41. Zenouda, C., Blottiau, P., Chambaud, G. & Rosmus, P. Theoretical study of the electronic states of AlO and AlO⁻. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **458**, 61–72 (1998).
42. Pinchemel, B. & Schamps, J. Electronic structure and MnO. *Chem. Phys.* **18**, 481–489 (1976).
43. Norman, J. B., Cross, K. J., Schweda, H. S., Polak, M. & Field, R. W. The CaO c 3Σ⁺-a 3Π_i (0,0) band. <http://dx.doi.org/10.1080/00268978900100121> (2007).

44. Baldwin, D. P. & Field, R. W. The F1Π-A'1Π(0, 0) and B1Π-A'1Π(1, 0) Green-Band transitions of CaO. *J. Mol. Spectrosc.* **139**, 68–76 (1990).
45. Marks, R. F., Schweda, H. S., Gottscho, R. A. & Field, R. W. The orange arc bands of CaO. Analysis of a D,d 1,3Δ-a 3Π system. *J. Chem. Phys.* **76**, 4689–4691 (1982).
46. Baldwin, D. P. & Field, R. W. The C'1Σ+-A'1Π (0, 0) and (1, 1) bands of CaO. *J. Mol. Spectrosc.* **133**, 90–95 (1989).
47. Khalil, H., Brites, V., Quéré, F. Le & Léonard, C. Ab initio study of the low-lying electronic states of the CaO molecule. *Chem. Phys.* **386**, 50–55 (2011).
48. Sallé, B. *et al.* Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Mars surface analysis: capabilities at stand-off distances and detection of chlorine and sulfur elements. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **59**, 1413–1422 (2004).
49. Asimellis, G., Giannoudakos, A. & Kompitsas, M. New near-infrared LIBS detection technique for sulfur. *Anal. Bioanal. Chem.* **385**, 333–337 (2006).
50. Dudragne, L., Adam, P. & Amouroux, J. Time-resolved laser-induced breakdown spectroscopy: Application for qualitative and quantitative detection of fluorine, chlorine, sulfur, and carbon in air. *Appl. Spectrosc.* **52**, 1321–1327 (1998).
51. Tran, M., Sun, Q., Smith, B. W. & Winefordner, J. D. Determination of F, Cl, and Br in Solid Organic Compounds by Laser-Induced Plasma Spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* **55**, 739–744 (2001).
52. Lancaster, E. D., McNesby, K. L., Daniel, R. G. & Miziolek, A. W. Spectroscopic analysis of fire suppressants and refrigerants by laser-induced breakdown spectroscopy. *Appl. Opt.* **38**, 1476 (1999).
53. St-Onge, L., Kwong, E., Sabsabi, M. & Vadas, E. . Quantitative analysis of pharmaceutical products by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **57**, 1131–1140 (2002).
54. Weritz, F., Ryahi, S., Schaurich, D., Taffe, A. & Wilsch, G. Quantitative determination of sulfur content in concrete with laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **60**, 1121–1131 (2005).
55. Asimellis, G., Hamilton, S., Giannoudakos, A. & Kompitsas, M. Controlled inert gas environment for enhanced chlorine and fluorine detection in the visible and near-infrared by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **60**, 1132–1139 (2005).