

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΟΠΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΩΝ
ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΛΕΙΖΕΡ ΓΙΑ ΤΟ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟ ΚΑΙ
ΤΗΝ ΑΝΑΛΥΣΗ ΥΛΙΚΩΝ ΣΕ ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΑ
ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΑ ΚΑΙ ΕΡΓΑ ΤΕΧΝΗΣ

ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ ΓΙΑΚΟΥΜΑΚΗ

Δεκέμβριος 2008

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

- A. Giakoumaki, K. Hatzigiannakis, A. Petrakis, D. Anglos, LMNTII: A new portable LIBS instrument for cultural heritage applications, In preparation
- A. Giakoumaki, A. Doridot, L. Robbiola, D. Anglos, A survey over the capabilities of LIBS in the quantification of archaeological copper alloys, In preparation
- J. Goujon, A. Giakoumaki, V. Piñon, O. Musset, D. Anglos, E. Georgiou, J.P. Boquillon, A compact and portable Laser Induced Breakdown Spectroscopy instrument for single and double pulse applications, *Spectrochim. Acta B*, DOI: 10.1016/j.sab.2008.08.019
- A. Erdem, A. Cilingiroglu, A. Giakoumaki, M. Castanys, E. Cartsonaki, D. Anglos, C. Fotakis, Characterization of Iron Age pottery from Eastern Turkey by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS), *Journal of Archaeological Science* 35, pp. 2486-94, 2008
- A. Elhassan, A. Giakoumaki, D. Anglos, G.M. Ingo, L. Robbiola, M. A. Harith, Nanosecond and Femtosecond LIBS Analysis of Bronze Alloys, *Spectrochim. Acta B* 63, pp.504-511, 2008
- A. Giakoumaki, K. Melessanaki, D. Anglos, Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in archaeological science-applications and prospects, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 387, pp. 749-760, 2007
- A. Giakoumaki, I. Osticioli, D. Anglos, "Spectroscopic analysis using a hybrid LIBS – Raman system", *Applied Physics A* 83, pp. 537-541, 2006
- P. Pouli, K. Melessanaki, A. Giakoumaki, V. Argyropoulos, D. Anglos "Measuring the thickness of protective coatings applied on historic metal objects using nanosecond and femtosecond LIBS depth profiling", *Spectrochim. Acta Part B* 60 pp. 1163-1171, 2005

Τράβηξα δειλά-δειλά της κερκόπορτας το σύρτη
και πήραν φωτιά τα μάτια μου, μάγκα μου, απ' όσα είδα

Θ. Παπακωνσταντίνου

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Καθώς η διαδρομή έφτασε στο τέλος της, δε θα μπορούσα να παραλείψω να ευχαριστήσω όλους εκείνους τους ανθρώπους που συνάντησα στην πορεία μου και συνέβαλαν με τον ένα ή τον άλλο τρόπο στην ολοκλήρωση του στόχου μου.

Κατ' αρχήν θα ήθελα να ευχαριστήσω ειλικρινά τον επιβλέποντά μου, Δρα Δημήτρη Άγγλο, ο οποίος με ενέπνευσε να αρχίσω τη διατριβή, στη συνέχεια με υπομονή, κατανόηση και ουσιαστική καθοδήγηση με βοήθησε να κατανοήσω το αντικείμενο με το οποίο ασχολήθηκα και πάντα με συμβούλευε όσο καλύτερα γινόταν για οποιοδήποτε θέμα ανέκυπτε. Νομίζω επίσης, ότι συνέβαλε ουσιαστικά στην ωρίμανσή μου, όχι μόνο επιστημονικά αλλά και ως προσωπικότητας. Το ευχαριστώ είναι πολύ λίγο.

Επίσης, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον έτερο επιβλέποντά μου, τον Αν. Καθ. Νίκο Πελεκάνο, αλλά και στο τρίτο μέλος της Συμβουλευτικής Επιτροπής, τον Καθ. Σταύρο Φαράντο, που ήταν εκεί όποτε τους χρειαζόμουν. Εξαιρετικά στάθηκε δίπλα μου και ο Διευθυντής του Ι.Η.Δ.Λ, Καθ. Κώστας Φωτάκης, ο οποίος με εμπιστεύθηκε από την αρχή και μου έδωσε τη δυνατότητα να εκπληρώσω το σκοπό μου.

Σημαντική ήταν η βοήθεια του Δρα Luc Robbiola, ο οποίος παρείχε το μεγαλύτερο μέρος των πρότυπων και ιστορικών κραμάτων χαλκού και μου μετέδωσε τις πολύτιμες γνώσεις του όσον αφορά στα μέταλλα. Η συνεργασία με τους I. Osticioli, K. Χατζηγιαννάκη και Α. Πετράκη ήταν πολύτιμη όσον αφορά στην ανάπτυξη των φασματοσκοπικών διατάξεων. Ευχαριστώ επίσης τον Καθ. Θ. Κιτσόπουλο και τον Δρ. J. Ripoll για την παροχή εργαστηριακού εξοπλισμού.

Και βέβαια τα πράγματα θα ήταν πιο δύσκολα, αν δε με στήριζαν άτομα από το προσωπικό του Ι.Η.Δ.Λ., κυρίως η Αλίνα και η Βιβή, με τα οποία δεθήκαμε και προσωπικά και τις ευχαριστώ που με βοήθησαν στη δουλειά με την εμπειρία αλλά και σε προσωπικό επίπεδο με την καλοσύνη τους.

Και τελευταίο αλλά και μεγαλύτερο είναι το ευχαριστώ στους δικούς μου ανθρώπους. Στους φίλους που ήρθαν και έφυγαν και σε αυτούς που υπήρχαν και θα υπάρχουν αλλά τώρα δεν είναι εδώ. Στον Victor που είναι δίπλα μου και με ενθαρρύνει σε όλες τις δύσκολες στιγμές μου, ενώ κάνει τις ευχάριστες στιγμές ακόμα ομορφότερες. Στην οικογένειά μου, χωρίς την υποστήριξη και κατανόηση της οποίας δε θα ήμουν αυτό που είμαι. Είναι λίγα αυτά που γράφω για τα αγαπημένα μου πρόσωπα, αλλά ούτως ή άλλως δε χωρούν στα πλαίσια των ευχαριστιών μιας διατριβής.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ-ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Τα έργα πολιτιστικής κληρονομιάς αποτελούν αναπόσπαστο τμήμα της ανθρώπινης ιστορίας και εκφράζουν τις ανάγκες, τον τρόπο σκέψης και το επίπεδο καλλιέργειας κάθε κοινωνίας αλλά και κάθε μέλους της χωριστά. Παράλληλα, η δημιουργία και κατασκευή διαφόρων χρηστικών αντικειμένων είναι άμεσα συνυφασμένη με την τεχνολογική ανάπτυξη ενός κοινωνικού συνόλου. Η γνώση, συνεπώς, του ακριβούς τρόπου και τεχνοτροπίας με τα οποία κατασκευάζονται ή/και δημιουργούνται καλλιτεχνικά και χρηστικά αντικείμενα είναι πολύ σημαντική όχι μόνο για την κατανόηση του παρελθόντος αλλά και για τη διδασχία από την εμπειρία προηγούμενων πρακτικών. Ο κύριος τρόπος απόκτησης της γνώσης αυτής είναι η ταυτοποίηση των υλικών από τα οποία αποτελούνται τα αντικείμενα. Με την ποιοτική και ποσοτική πληροφορία, που συλλέγεται, είναι εφικτό να απαντηθεί πλήθος ερωτημάτων σχετικά με τη χρονολογική περίοδο και τεχνολογία κατασκευής, προέλευση, αυθεντικότητα και περιβαλλοντικές επιδράσεις.

Παράλληλα, η ανάπτυξη επιστημονικών μεθόδων για την ανάλυση υλικών βρίσκεται σε ώριμο στάδιο και υπάρχει μια πληθώρα επιλογών, μεταξύ των οποίων εφαρμόζεται η κατάλληλη τεχνική ανάλογα με τις ανάγκες και τα ερωτήματα που τίθενται κάθε φορά. Πολλές, αν όχι οι περισσότερες, από τις αναλυτικές τεχνικές αναπτύχθηκαν με στόχο την εφαρμογή τους σε διαφορετικά πεδία από αυτό της πολιτιστικής κληρονομιάς και αργότερα επεκτάθηκαν και στην ανάλυση αρχαιολογικών αντικειμένων και έργων τέχνης. Για το λόγο αυτό χρειάζεται η προσαρμογή τους στις ανάγκες αυτού του πεδίου, ανάμεσα στις οποίες συγκαταλέγονται η ελάχιστη παρεμβατικότητα και μη-καταστρεπτικότητα (περιορισμός ή/και απουσία δειγματοληψίας), η ταχύτητα ανάλυσης και η ανάπτυξη φορητών διατάξεων. Ταυτόχρονα, δεν πρέπει να αγνοούνται τα βασικά χαρακτηριστικά που πρέπει να διακρίνουν μια αναλυτική τεχνική, όπως η ευαισθησία, αξιοπιστία, υψηλή χωρική ανάλυση. Μια από τις αναλυτικές τεχνικές που διαθέτουν τα προαναφερθέντα χαρακτηριστικά είναι η φασματοσκοπία πλάσματος επαγόμενου από λέιζερ (LIBS), η οποία είναι η κύρια τεχνική που μελετάται και χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία.

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η ανάπτυξη οπτικών και φασματοσκοπικών διατάξεων για την ανάλυση υλικών σε έργα τέχνης και αρχαιολογικά αντικείμενα, οι οποίες διαθέτουν τα επιθυμητά χαρακτηριστικά, ώστε να είναι δυνατόν να εφαρμοστούν στο πεδίο της αρχαιομετρίας και της τέχνης. Καθώς, σε αντικείμενα υψηλής αξίας, η μεταφορά τους σε αναλυτικά εργαστήρια δεν είναι δυνατή λόγω κανονισμών και προστασίας τους, η ανάπτυξη φορητών διατάξεων που θα μεταφέρονται στον τόπο φύλαξης των αντικειμένων κρίνεται απαραίτητη. Τμήμα της παρούσας εργασίας αφιερώνεται στην ανάπτυξη φορητής διάταξης LIBS, με κριτήρια την αξιοπιστία, το

μειωμένο μέγεθος και κόστος, τη φιλικότητα προς το χρήστη και την ευελιξία. Η διάταξη αξιολογήθηκε στο εργαστήριο και μεταφέρθηκε σε μουσεία, όπου χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση αρχαιολογικών αντικειμένων και έργων τέχνης, παρέχοντας ποιοτική και ημι-ποσοτική ανάλυση. Καθώς όμως για τη διεξαγωγή ποσοτικής ανάλυσης, η τεχνική LIBS υπόκειται σε ορισμένους περιορισμούς, δεν είναι σε όλες τις περιπτώσεις δυνατή η λήψη ποσοτικής πληροφορίας. Για το λόγο αυτό, ένα σημαντικό μέρος της μελέτης εστιάζεται στην ανάπτυξη μεθοδολογίας για αξιόπιστη ποσοτική ανάλυση και επικεντρώνεται στη μελέτη κραμάτων χαλκού, τα οποία καλύπτουν μια τεράστια χρονολογική περίοδο, από την Εποχή του Χαλκού μέχρι και το Μεσαίωνα. Καθώς η τεχνική παρουσιάζει περιορισμούς ως προς την ποσοτικοποίηση των αναλυτικών αποτελεσμάτων, γίνονται βασικές μελέτες της συμπεριφοράς των μεταλλικών αυτών υλικών κατά την αλληλεπίδρασή τους με το λέιζερ και ερευνώνται οι βέλτιστες πειραματικές συνθήκες και η κατάλληλη μεθοδολογία για την κατάρτιση αξιόπιστων καμπύλων βαθμονόμησης, οι οποίες χρησιμοποιούνται για την ανάλυση ιστορικών αντικειμένων. Επιπρόσθετα, μια αναλυτική προσέγγιση, η οποία είναι δυνατόν να έχει ευρεία εφαρμογή στην ανάλυση αντικειμένων πολιτιστικής κληρονομιάς είναι ο συνδυασμός αναλυτικών τεχνικών σε μια διάταξη. Ένα σημαντικό μέρος της μελέτης αφορά στην ανάπτυξη υβριδικής πειραματικής διάταξης που συνδυάζει δύο φασματοσκοπικές μεθόδους ανάλυσης: τη φασματοσκοπία πλάσματος επαγόμενου από λέιζερ (LIBS) και τη φασματοσκοπία Raman. Με την υβριδική αυτή διάταξη σκοπός είναι η ταυτόχρονη ατομική και μοριακή ανάλυση υλικών για τον πλήρη χαρακτηρισμό ενός αντικειμένου. Παράλληλα, η ανάλυση ενός υλικού στο ίδιο σημείο του αντικειμένου και με τις δύο τεχνικές ελαχιστοποιεί την επέμβαση στο αντικείμενο. Η χρήση κοινού λέιζερ, οπτικών στοιχείων και ανιχνευτικού συστήματος οδηγεί στη μείωση του όγκου, του κόστους και του χρόνου, αλλά και στη μεγαλύτερη ευκολία εφαρμογής σε σχέση με τη χρήση δύο ξεχωριστών πειραματικών διατάξεων.

Η διάρθρωση της εργασίας έχει ως εξής: στο Κεφάλαιο 1 παρατίθενται στοιχεία για τη φύση των υλικών από τα οποία αποτελούνται τα αντικείμενα που αναλύονται στη συνέχεια, καθώς και τα χαρακτηριστικά των σημαντικότερων αναλυτικών τεχνικών που χρησιμοποιούνται στο πεδίο της αρχαιομετρίας. Στο Κεφάλαιο 2 αναλύονται εκτεταμένα οι φυσικές αρχές της τεχνικής LIBS και τα βασικά χαρακτηριστικά της, καθώς και τα πλεονεκτήματα και οι περιορισμοί σε σχέση με άλλες αναλυτικές τεχνικές. Στο Κεφάλαιο 3 περιγράφονται οι πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν και ο τρόπος διεξαγωγής των πειραμάτων. Στο Κεφάλαιο 4 παρατίθενται τα πειραματικά αποτελέσματα από την εφαρμογή της τεχνικής LIBS στην ανάλυση αρχαιολογικών μετάλλων. Γίνονται βασικές μελέτες και προτείνεται μεθοδολογία για την ποσοτική ανάλυση κραμάτων χαλκού, ενώ παρουσιάζονται παραδείγματα ποσοτικής ανάλυσης αρχαιολογικών

αντικειμένων. Στο Κεφάλαιο 5 παρουσιάζεται η φορητή οργανολογία LIBS που αναπτύχθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας και ειδικεύεται στην ανάλυση αρχαιολογικών υλικών και έργων τέχνης, τα πειράματα αξιολόγησης της στο εργαστήριο και η εφαρμογή της σε αναλύσεις σε μουσεία κι εργαστήρια συντήρησης. Στο Κεφάλαιο 6, παρουσιάζεται η υβριδική πειραματική διάταξη LIBS– Raman, η οποία αναπτύχθηκε στα πλαίσια της εργασίας, καθώς και παραδείγματα εφαρμογής της σε υλικά σε έργα τέχνης.

Με την παρούσα εργασία, επιχειρείται μια ολοκληρωμένη προσέγγιση για τη μεθοδική και αξιόπιστη ανάλυση αρχαιολογικών αντικειμένων τόσο όσον αφορά στην ανάπτυξη οργανολογίας και μεθοδολογίας με την τεχνική LIBS. Ο συνδυασμός φασματοσκοπικών τεχνικών, η δυνατότητα μιας μεθόδου να ενσωματώνεται σε φορητές διατάξεις και η μεθοδολογία ανάλυσης είναι οι βασικοί άξονες στους οποίους κινείται η μελέτη και αποσκοπεί στη βελτιωμένη εφαρμογή της τεχνικής LIBS στον τομέα ανάλυσης αρχαιολογικών αντικειμένων και έργων τέχνης.

ABSTRACT

The cultural heritage works represent part of the human history and express the needs, the way of thinking and the cultural level of the society and its members. Furthermore, the creation and construction of different objects, is directly related to the extent of technological development of a social group. The knowledge of the exact way and with which materials the artistic and utility objects are constructed or/and created is very important not only for the understanding of the past but also for learning from previous practices and for preserving such objects. The main way to acquire this knowledge is the identification of the materials which these objects consist of. Through the qualitative and quantitative information collected, it is possible to answer a variety of questions according to the chronological period and the construction technology, origin, authenticity, and environmental effects.

On the other hand, the development of scientific methods for materials analysis is currently at a mature level and there exist a variety of choices, among which the suitable technique is applied concerning the specific questions opposed. Many, if not most of the analytical techniques have been developed for their applications in fields other than that of cultural heritage and later were expanded also to the analysis of archaeological objects and works of art. For this reason they have to be adapted to the needs of this field, among which often include minimum intervention and non-destructiveness (minimization or/and lack of sampling or sample preparation), speed of analysis and use of portable systems. At the same time, one should not ignore the basic figures of merit an analytical technique should have, namely sensitivity, reliability, and high spatial resolution. One of the techniques that has the above characteristics is Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), which is the main technique studied and used in the present study.

Aim of the present study is the development of optical, spectroscopic techniques for the analysis of materials in works of art and archaeological objects, which obtain the desired characteristics in order to be applied in the field of archaeometry and conservation science. As the transportation of valuable objects in analytical laboratories is not usually possible because of matters of legislation and protection, the development of portable units that can be transported at the place where the objects are located is considered necessary. Part of the study is dedicated to the development of a portable LIBS system, having as criteria reliability, small size, low cost and user-friendliness. The unit was evaluated in the laboratory as well as in the museum environment, where it was used for the analysis of archaeological objects and works of art, providing with qualitative and semi-quantitative analysis information. Furthermore, an important part of the study is focused in the development of methodology for reliable quantitative analysis. Mainly copper alloys are

analyzed, which cover a wide chronological period, from the Bronze Age till the medieval times. Basic studies of the behaviour of different metal materials during their interaction with the laser are carried out and the optimum experimental conditions are investigated. Calibration curves are constructed and used for the analysis of historical objects based in a series of appropriate standards.

Moreover, an analytical approach that is of great interest in the analysis of cultural heritage objects is the combination of analytical techniques in one unit. An important part of this study concerns the development of a hybrid experimental unit that combines two spectroscopic techniques, Laser Induced Breakdown Spectroscopy and Raman spectroscopy. With this hybrid unit the goal is to achieve simultaneously atomic and molecular analysis for the integrated characterisation of an object. Furthermore, the analysis on the same spot of the object with both techniques minimizes intervention to the object. The use of a common laser source, optical elements and detection system leads to the decrease of volume, cost and time and enhances the applicability in comparison to the use of two different units.

The layout of the work is as follows: in chapter 1 the main characteristics of the materials that compose the objects we are dealing with are reported, as well as the most important analytical techniques that are used in the field of archaeometry. In chapter 2 the basic principles of the LIBS technique are outlined, along with the prerequisites for the reliable application of the technique. Chapter 3 describes the experimental devices and set-ups, which were used and the experimental procedure. Chapter 4 deals with the experimental results of the LIBS method in the quantitative analysis of copper alloys. Basic studies are presented and a methodology for a reliable quantitative analysis of copper alloys is proposed. At the end of this chapter applications of quantitative analysis of historical objects are presented. Chapter 5 deals with the portable LIBS system that was developed in the frame of the present study. This system, specialized in the analysis of archaeological materials and works of art, is evaluated in the laboratory and museum environment. Finally, Chapter 6 presents the development of an experimental hybrid setup of LIBS – Raman along with applications in the analysis of artworks.

With the present study an integrated approach is attempted for the methodical and reliable analysis of archaeological objects concerning the development of instrumentation as well as methodology mainly for the LIBS technique. The combination of spectroscopic techniques, the possibility of a method to integrate in portable units and the methodology of proper analysis are the basic axes along which this study is focused and aims in the optimized application of the LIBS technique in the field of analysis of archaeological objects and artworks.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Ευχαριστίες	
Εισαγωγή-Σκοπός της εργασίας	
Abstract	

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΣΤΟ ΠΕΔΙΟ ΤΗΣ ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΤΕΧΝΗΣ

1.1. Υλικά σε αρχαιολογικά αντικείμενα και έργα τέχνης	2
1.1.1. Χρωστικές	3
1.1.2. Κράματα χαλκού	7
1.1.2.1. Ιστορικά στοιχεία	7
1.1.2.2. Φύση και μικροδομή μετάλλων και κραμάτων	10
1.1.2.3. Το σύστημα Cu-Sn	12
1.1.2.4. Το σύστημα Cu-Sn-Pb	14
1.1.2.5. Το σύστημα Cu-Sn-Zn	15
1.1.2.6. Διάβρωση	16
1.2. Τεχνικές ανάλυσης υλικών στην αρχαιολογία και την τέχνη	17
1.2.1. Ατομική φασματοσκοπία και φασματομετρία	19
1.2.2. Μοριακή φασματοσκοπία	21
1.2.3. Τεχνικές ακτίνων Χ	23
1.2.4. Τεχνικές φορτισμένων σωματιδίων (ιόντα, ηλεκτρόνια, πρωτόνια)	25
1.2.5. Άλλες τεχνικές	28

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ ΕΠΑΓΟΜΕΝΟΥ ΑΠΟ ΛΕΪΖΕΡ (LIBS)

2.1. Φυσικές αρχές και χαρακτηριστικά της τεχνικής LIBS	35
2.2. Διαδικασία αποδόμησης και δημιουργίας πλάσματος	37
2.3. Μηχανισμοί απορρόφησης ενέργειας λέιζερ	38
2.3.1. Ιονισμός χιονοστιβάδας	38
2.3.2. Φωτοϊονισμός και πολυφωτονικός ιονισμός	39
2.4. Ακτινοβολία εκπομπής	41
2.5. Φαινόμενα μετά την αποδόμηση και χρονική εξέλιξη πλάσματος	42
2.5.1. Θωράκιση στόχου από το πλάσμα (plasma shielding)	43
2.5.2. Μηχανισμοί διεύρυνσης ατομικών γραμμών	43
2.6. Παράγοντες που επηρεάζουν τη δημιουργία και εξέλιξη του πλάσματος	44
2.6.1. Μήκος κύματος ακτινοβολίας	44
2.6.2. Ενέργεια/ισχύς ακτινοβολίας – ενεργειακό κατώφλι δημιουργίας πλάσματος	45
2.6.3. Διάρκεια παλμού	46
2.6.4. Φυσικές ιδιότητες του υλικού-στόχου	48
2.7. Η φασματοσκοπία LIBS ως αναλυτική τεχνική	49
2.7.1. Ποιοτική ανάλυση	49

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

2.7.2. Ποσοτική ανάλυση.....	50
2.7.2.1. Υποθέσεις για αξιόπιστη ποσοτική ανάλυση	51
2.7.2.1α. Στοιχειομετρική αποδόμηση.....	51
2.7.2.1β. Τοπική θερμοδυναμική ισορροπία	52
2.7.2.1γ. Οπτικά λεπτό πλάσμα	54
2.7.2.2. Μέθοδος καμπύλων βαθμονόμησης.....	56
2.7.2.3. Μέθοδος calibration-free CF	57
2.8. Παράμετροι πλάσματος.....	58
2.8.1. Μέτρηση θερμοκρασίας πλάσματος.....	58
2.8.2. Μέτρηση ηλεκτρονιακής πυκνότητας πλάσματος.....	60

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

3.1. Πειραματική διάταξη LIBS	65
3.1.1. Βασικά στοιχεία της πειραματικής διάταξης	65
3.1.2. Λείζερ	66
3.1.3. Φασματογράφος.....	67
3.1.4. Ανιχνευτής ICCD.....	70
3.1.5. Πειραματική διαδικασία LIBS.....	72
3.2. Πειραματική διάταξη φασματοσκοπίας Raman	74
3.2.1. Βασικά στοιχεία της πειραματικής διάταξης.....	74
3.2.2. Λείζερ	75
3.2.3. Φασματογράφος.....	75
3.2.4. Ανιχνευτής	75
3.2.5. Πειραματική διαδικασία	76
3.3. Συμπληρωματικές τεχνικές ανάλυσης.....	77

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. Η ΤΕΧΝΙΚΗ LIBS ΣΤΗΝ ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΧΑΛΚΟΥ

4.1. Ποιοτική και ποσοτική ανάλυση κραμάτων χαλκού	81
4.2. Βασικές μελέτες σε κράματα χαλκού	82
4.2.1. Πρότυπα δείγματα κραμάτων χαλκού.	82
4.2.2. Μελέτη βέλτιστων πειραματικών συνθηκών	84
4.2.2.1. Απόσταση εργασίας και επαναληψιμότητα αποτελεσμάτων	84
4.2.2.2. Διάμετρος και μορφολογία κρατήρων	87
4.2.2.3. Χρονική εξέλιξη πλάσματος.....	89
4.2.2.4. Ενεργειακό κατώφλι δημιουργίας πλάσματος σε κράματα χαλκού κατά τη φωτοαποδόμηση με λείζερ	91
4.2.2.5. Εξάρτηση έντασης ατομικών γραμμών εκπομπής από την ενέργεια	99
4.2.2.6. Ρυθμός αποδόμησης κραμάτων χαλκού	102
4.3. Καμπύλες βαθμονόμησης.....	107
4.3.1. Καμπύλες βαθμονόμησης διμερών κραμάτων Cu-Sn	109

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

4.3.1.1. Φάσματα LIBS διμερών κραμάτων Cu-Sn κι επιλογή φασματικών γραμμών	109
4.3.1.2. Με προφίλ δέσμης κατά Gauss	112
4.3.1.3. Με πολυρυθμικό προφίλ δέσμης	115
4.3.1.4. Χρησιμοποιώντας μικρό αριθμό παλμών	117
4.3.2. Καμπύλες βαθμονόμησης τριμερών και τετραμερών κραμάτων χαλκού	119
4.3.2.1. Καμπύλες βαθμονόμησης Sn	120
4.3.2.2. Καμπύλες βαθμονόμησης Zn	122
4.3.2.3. Καμπύλες βαθμονόμησης Pb	123
4.4. Εφαρμογές ποσοτικής ανάλυσης	124
4.4.1. Αναλύσεις σε πρότυπα δείγματα	124
4.4.1.1. Ποσοτικός προσδιορισμός Sn	124
4.4.1.2. Ποσοτικός προσδιορισμός Zn	126
4.4.1.3. Ποσοτικός προσδιορισμός Pb	127
4.4.2. Ανάλυση ιστορικών αντικειμένων από μοναστήρια της Βόρειας Γαλλίας	128
4.4.2.1. Ποσοτικός προσδιορισμός Sn	130
4.4.2.2. Ποσοτικός προσδιορισμός Zn	132
4.4.2.3. Ποσοτικός προσδιορισμός Pb	134
4.5. Ποσοτική ανάλυση σε πρότυπα δείγματα κραμάτων χαλκού, που προσομοιάζουν αρχαιολογικά κράματα με διαφορετικές διάρκειες παλμών λέιζερ (fs-ns)	137
4.5.1. Πειραματικές συνθήκες	138
4.5.2. Χρονική εξέλιξη του πλάσματος	138
4.5.3. Παράμετροι πλάσματος	142
4.5.4. Καμπύλες βαθμονόμησης και ανάλυση πραγματικών αντικειμένων	145
4.6. Σύνοψη-Προτεινόμενη μεθοδολογία	148

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΦΟΡΗΤΗΣ ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑΣ LIBS

5.1. Φορητά συστήματα LIBS	155
5.2. Φορητό σύστημα LIBS, LMNTII, v.1	156
5.2.1. Περιγραφή συσκευής	156
5.2.2. Αξιολόγηση του συστήματος, LMNTII, στο εργαστήριο	159
5.2.3. Εφαρμογές σε αρχαιολογικά αντικείμενα - Το φορητό σύστημα LMNTII στο Αρχαιολογικό Μουσείο της Μεσσήνης	162
5.3. Φορητό σύστημα LIBS, LMNTII, v.2	171
5.3.1. Περιγραφή συσκευής	171
5.3.2. Αξιολόγηση του φορητού συστήματος LMNTII στο εργαστήριο	173
5.3.3. Εφαρμογές σε αρχαιολογικά αντικείμενα και έργα τέχνης	176
5.3.3.1. Ανάλυση αντικειμένων στο Εθνικό Αρχαιολογικό Μουσείο της Δαμασκού-Συρία	176
5.3.3.2. Ανάλυση ζωγραφικών έργων τέχνης	180
5.4. Συνδυασμός του φορητού συστήματος LMNTII, με μ-XRF	186

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

5.5. Συμπεράσματα.....	194
------------------------	-----

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ LIBS-RAMAN ΣΕ ΥΒΡΙΔΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

6.1. Συνδυασμός LIBS και Raman	199
6.2. Υβριδική διάταξη LIBS – Raman	200
6.3. Διέγερση σε μήκος κύματος 532 nm.....	203
6.3.1. Φάσματα Raman πρότυπων δειγμάτων με την παλμική πηγή διέγερσης στα 532 nm	203
6.3.2. Συνδυασμός LIBS και Raman με την υβριδική διάταξη	206
6.4. Διέγερση με λέιζερ υψηλού ρυθμού επανάληψης (1 kHz).....	209
6.5. Διέγερση σε μήκος κύματος 630nm.....	210
6.5.1. Φάσματα Raman πρότυπων δειγμάτων	210
6.5.2. Φάσματα Raman πραγματικών αντικειμένων	211
6.6. Σύνοψη	216

ΣΥΝΟΨΗ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΣΤΟ
ΠΕΔΙΟ ΤΗΣ ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΗΣ
ΤΕΧΝΗΣ

1.1. Υλικά σε αρχαιολογικά αντικείμενα και έργα τέχνης

Τα αρχαιολογικά αντικείμενα και τα έργα τέχνης συνίστανται από ένα ευρύ φάσμα οργανικών και ανόργανων υλικών. Η πλειοψηφία των αρχαιολογικών αντικειμένων και έργων τέχνης, όπως τα μεταλλικά και λίθινα αντικείμενα, τα κεραμικά, οι ύαλοι και οι περισσότερες χρωστικές, αποτελείται από ανόργανα υλικά. Στην κατηγορία των οργανικών υλικών ανήκουν το ξύλο, το δέρμα και τα διάφορα είδη υφάσματος, τα συνδετικά μέσα, τα βερνίκια και οι βαφές ζωγραφικών έργων. Τα περισσότερα από τα υλικά υπόκεινται σε επεξεργασία, ώστε να χρησιμοποιηθούν για χρηστικούς ή διακοσμητικούς λόγους. Σε ορισμένες περιπτώσεις, η επεξεργασία είναι δυνατόν να περιορίζεται στη μορφοποίηση του σχήματος του αντικειμένου, π.χ. όταν πρόκειται για ένα λίθινο εργαλείο, ενώ σε άλλες περιπτώσεις απαιτείται εκτεταμένη χρήση της τεχνολογίας, π.χ. για την παραγωγή ενός κεραμικού ή κράματος.

Εκτός από τα συστατικά στοιχεία ενός αντικειμένου, τόσο η χρήση του από τον άνθρωπο όσο και οι περιβαλλοντικές επιδράσεις που υφίσταται αυτό με την πάροδο του χρόνου οδηγούν στη δημιουργία ή εναπόθεση, στην επιφάνειά του, πλήθους υλικών. Όταν, για παράδειγμα, πρόκειται για μαγειρικό ή αποθηκευτικό σκεύος το πιθανότερο είναι να ανιχνευθούν οργανικά υπολείμματα στην επιφάνειά του. Παράλληλα, προϊόντα διάβρωσης, επικαθήσεις λόγω ταφής, κρούστες λόγω βιολογικής επίθεσης και ατμοσφαιρικής ρύπανσης, χημική μεταβολή είναι δυνατόν να συνυπάρχουν με τα συστατικά στοιχεία του αντικειμένου και η ταυτοποίησή τους είναι εξίσου σημαντική για τον πλήρη χαρακτηρισμό του αντικειμένου. Είναι σαφές από τα παραπάνω, ότι ένα αρχαιολογικό αντικείμενο ή/και ένα έργο τέχνης αποτελεί ένα σύνθετο σύστημα και ως τέτοιο θα πρέπει να αντιμετωπίζεται, καθώς τα υλικά που το απαρτίζουν το εντάσσουν σε ένα συγκεκριμένο χρονικό, τοπικό, περιβαλλοντικό και κοινωνικό πλαίσιο.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η ανάλυση υλικών σε αρχαιολογικά αντικείμενα και έργα τέχνης. Η μελέτη εστιάζεται σε δύο βασικές κατηγορίες ανόργανων υλικών: τις χρωστικές και τα κράματα χαλκού. Στο πρώτο τμήμα του κεφαλαίου, παρατίθενται στοιχεία για τις χρωστικές, τις ενώσεις δηλαδή που χρησιμοποιούνται για να προσδώσουν χρώμα σε μια ζωγραφική επιφάνεια και στη συνέχεια παρέχονται πληροφορίες για τη φύση και τις ιδιότητες των αρχαιολογικών κραμάτων του χαλκού. Το δεύτερο τμήμα του κεφαλαίου αφιερώνεται στην περιγραφή μερικών από τις κυριότερες φασματοσκοπικές και άλλες τεχνικές που εφαρμόζονται στην ανάλυση υλικών στο πεδίο της αρχαιομετρίας και ιστορίας της τέχνης. Παρουσιάζονται οι βασικές αρχές, καθώς και τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των τεχνικών με έμφαση στο πεδίο εφαρμογών με το οποίο ασχολείται η παρούσα μελέτη.

1.1.1. Χρωστικές

Τα χρωματικά στρώματα απαντώνται σε έργα τέχνης, όπως ζωγραφικούς πίνακες (ελαιογραφία, παστέλ), εικόνες, τοιχογραφίες, κεραμικά, χειρόγραφα και γλυπτά. Ένα χρωματικό στρώμα αποτελείται κυρίως από δύο συστατικά: τη **χρωστική** και το **οργανικό μέσο**. Οι χρωστικές χρησιμοποιούνται για να προσδώσουν χρώμα σε ένα έργο τέχνης και είναι στερεές, ανόργανες ενώσεις που απαντώνται ως λεπτόκοκκα, ξηρά υλικά. Οι χρωστικές είναι δυνατόν να προέρχονται από ορυκτά, όπως είναι οι ώχρες (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) ή ο λαζουρίτης ($\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{S}_n$), που προέρχεται από τον ημιπολύτιμο λίθο lapis lazuli, ή να είναι τεχνητές, όπως είναι το πράσινο viridian ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), το μπλε του κοβαλτίου ($\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), κ. α. Οι χρωστικές πρέπει να διαθέτουν συγκεκριμένα χαρακτηριστικά. Η χημική αδράνεια είναι ένα από αυτά, κατά πρώτον ως προς τα υπόλοιπα συστατικά του χρωματικού στρώματος και κατά δεύτερον ως προς περιβαλλοντικούς παράγοντες, δηλαδή το οξυγόνο της ατμόσφαιρας, την υγρασία και τις υψηλές θερμοκρασίες, ισχυρά οξέα και βάσεις. Παράλληλα, λόγω της συνήθους έκθεσης των έργων τέχνης στο ηλιακό φως (υπεριώδης ακτινοβολία) η χρωστική είναι δυνατόν να υποστεί χημική αλλοίωση. Για το λόγο αυτό απαιτείται σταθερότητα της ένωσης στην επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας

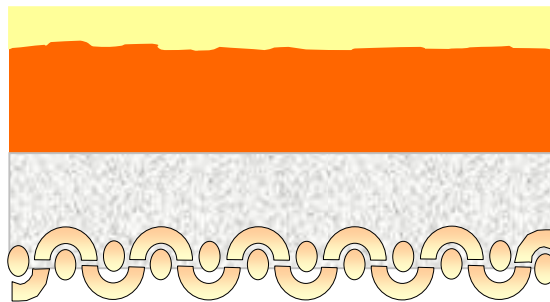
Συχνά, στις χρωστικές προστίθενται πληρωτικά υλικά, δηλαδή ουσίες που χρησιμοποιούνται για να αυξήσουν τον όγκο των χρωστικών, με απώτερο σκοπό τη μείωση του κόστους. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν ο ασβεστίτης (CaCO_3), ο γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ο βαρίτης (BaSO_4) κ.α. Τα υλικά αυτά χρησιμοποιούνται και ως προετοιμασία της ζωγραφικής επιφάνειας, ώστε αυτή να γίνει στερεή, συμπαγής και λεία. [1,3]

Εκτός από τις ανόργανες, υπάρχουν και οργανικές χρωστικές, που ονομάζονται βαφές, και προέρχονται συνήθως από εκχυλίσματα φυτών, κογχυλιών ή κοραλλιών. Οι βαφές είναι κυρίως σύμπλοκες οργανικές ενώσεις με μια χρωμοφόρα ομάδα.

Το οργανικό μέσο στο χρωματικό στρώμα κατέχει διττό ρόλο. Όταν βρίσκεται σε υγρή μορφή, δρα ως μέσο διασποράς των χρωστικών, οπότε ονομάζεται φορέας. Μετά από τη φυσική ή χημική διαδικασία στερεοποίησής του, συγκρατεί τα διεσπαρμένα σωματίδια της χρωστικής επιτυγχάνοντας τη συνοχή των υλικών και την πρόσφυση του χρωματικού στρώματος στο υπόστρωμα, οπότε χαρακτηρίζεται ως συνδετικό μέσο. Τα οργανικά μέσα είναι κυρίως έλαια, ρητίνες, κεριά, κόμμες, κόλλες και αυγό. Στερεοποιούνται είτε μέσω μιας διαδικασίας πολυμερισμού ή οξειδωσης (όπως συμβαίνει με το λάδι και το κόμμι) είτε μέσω εξάτμισης του διαλύτη (όπως συμβαίνει με τις κόλλες). Ο διαλύτης χρησιμοποιείται για να μεταβάλει τις ρεολογικές ιδιότητες των υλικών, ενώ η διαλυμένη ποσότητα προσδιορίζει το πάχος του χρωματικού στρώματος.

Για την προστασία του χρωματικού στρώματος, στην επιφάνειά του εφαρμόζονται οργανικές ουσίες, αντίστοιχες με αυτές των συνδετικών μέσων, που ονομάζονται βερνίκια. Πρόκειται για διαλύματα είτε πολυμερών σε οργανικό διαλύτη (π.χ. κυτταρίνη) είτε ρητινών σε αλκοόλες (π.χ. δάμμηρη, γομμαλάκκα). Μερικά από τα επιθυμητά χαρακτηριστικά των βερνικιών είναι η ευκαμψία και η δυσθραυστότητα, ώστε να ακολουθούν τις ενδεχόμενες μεταβολές της υποκείμενης επιφάνειας χωρίς διακοπή της συνοχής τους. Παράλληλα, τα βερνίκια χρησιμοποιούνται και για αισθητικούς λόγους, καθώς τροποποιούν το τελικό χρώμα του έργου. [1,3]

Στο Σχήμα 1.1 απεικονίζεται σχηματικά ένα ενδεικτικό προφίλ ζωγραφικού έργου τέχνης. Πάνω στο υπόστρωμα, που είναι δυνατόν να είναι καμβάς, ξύλο, ύφασμα, λίθος κ.α. τοποθετείται η προετοιμασία, που χρησιμεύει ως υπόβαθρο για την ανάπτυξη των χρωματικών στρώσεων στην επιφάνεια. Κατόπιν, εφαρμόζεται ένα ή περισσότερα χρωματικά στρώματα και στο τέλος η ζωγραφισμένη επιφάνεια επικαλύπτεται με βερνίκι. Στον Πίνακα 1.1 παρουσιάζονται οι κυριότερες χρωστικές, ο χημικός τύπος, η προέλευση και η χρονολογία πρώτης χρήσης.



Σχήμα 1.1: Προφίλ ζωγραφικής επιφάνειας, όπου διακρίνεται (από πάνω προς τα κάτω) το βερνίκι, ένα χρωματικό στρώμα, η προετοιμασία και το υπόστρωμα, π.χ. καμβάς

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Πίνακας 1.1: Οι κυριότερες χρωστικές [1,2,20]

ΟΝΟΜΑ ΧΡΩΣΤΙΚΗΣ	ΧΗΜΙΚΗ ΟΝΟΜΑΣΙΑ	ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ	ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ-ΧΡΟΝΟΛΟΓΙΑ ΧΡΗΣΗΣ
Λευκές χρωστικές			
Λευκό μολύβδου	Βασικός ανθρακικός μολύβδος	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	Σπάνιο ορυκτό (υδροκερουσσίτης) και συνθετικό (1500–500 π.Χ)
Λευκό ψευδαργύρου	Οξείδιο ψευδαργύρου	ZnO	1834
Λιθοπόνιο	Θειούχος ψευδάργυρος + θειικό βάριο	$\text{ZnS} + \text{BaSO}_4$	1874
Γύψος	Ένυδρο θειικό ασβέστιο	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Ορυκτό
Ασβεστίτης	Ανθρακικό ασβέστιο	CaCO_3	Ορυκτό, αρχαιότητα
Λευκό τιτανίου	Οξείδιο τιτανίου	TiO_2 (Ανατάσης)	1923
	Οξείδιο τιτανίου	TiO_2 (Ρουτίλης)	1947
Βαρίτης	Θειικό βάριο	BaSO_4	Ορυκτό
Μπλε χρωστικές			
Λαζουρίτης	Ανιονικές ρίζες θείου σε αργιλοπυριτική μήτρα	$\text{Na}_3\text{Ca}(\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12})\text{S}$ ή $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{S}_n$	Ορυκτό (lapis lazuli), συνθετικό (ultramarine) από το 1828
Αζουρίτης	Βασικός ανθρακικός χαλκός	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Ορυκτό
Ποσνακίτης	Βασικός θειικός χαλκός	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ορυκτό
Αιγυπτιακό μπλε	Πυριτικός χαλκός (II) ασβέστιο	$\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$	Ορυκτό, 3000 π.Χ
Μπλε μαγγανίου	Υπερμαγγανικό-θειικό βάριο	$\text{Ba}_3(\text{MnO}_4) \cdot \text{BaSO}_4$	1907
Μπλε Πρωσίας	Εξακυανοσιδηρικός σίδηρος	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 14 - 16\text{H}_2\text{O}$	1704
Μπλε Cerulean	Κασσιτερικό κοβάλτιο	$\text{CoO} \cdot n\text{SnO}_2$	1821
Μπλε κοβαλτίου	Γυαλί αλούμινας με προσμεμίξεις κοβαλτίου	$\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	1775
Κίτρινες χρωστικές			
Κίτρινο χρωμίου	Χρωμικός μολύβδος	PbCrO_4 ή $\text{PbCrO}_4 \cdot 2\text{PbSO}_4$	Σπάνιο ορυκτό, κροκίτης, συνθετικό, 1809
Κίτρινο χρωμίου, βαθύ	Χρωμικός μολύβδος, οξείδιο μολύβδου	$\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$	Συνθετικό, 1809
Κίτρινο στρόντιου	Χρωμικό στρόντιο	SrCrO_4	19 ^{ος} αιώνας
Κίτρινο βαρίου	Χρωμικό βάριο	BaCrO_4	19 ^{ος} αιώνας

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Ωχρα μολύβδου (massicot)	Οξειδίο μολύβδου	PbO (ορθορομβικό οξειδίο μολύβδου (II))	Αρχαιότητα
Κίτρινο Νάπολης, βαθύ	Αντιμονικός μολύβδος	Pb ₃ (SbO ₄) ₂ ή Pb ₂ Sb ₂ O ₇	Συνθετικό, Αρχαιότητα (Αίγυπτος 1570-1293π.Χ.)
Κίτρινο μολύβδου-κασσίτερου, Τύπος I	Κασσιτερικός μολύβδος	Pb ₂ SnO ₄ ή PbSn _{0.76} Si _{0.24} O ₃	Αρχαιότητα?
Κίτρινο μολύβδου-κασσίτερου, Τύπος II	Κασσιτερικός μολύβδος υποκατεστημένος από πυρίτιο	PbSn _{1-x} Si _x O ₃	Αρχαιότητα?
Κίτρινο κοβαλτίου	Εξανιτροκοβαλτιούχο κάλιο	K ₃ (Co(NO ₂) ₆)·xH ₂ O	1861, γνωστό και ως αυρελίνη
Κίτρινο καδμίου	Θειούχο κάδμιο	CdS	Ορυκτό και συνθετικό, από το 1845 περίπου
Κίτρινη ώχρα	Ένυδρο οξειδίο σιδήρου	Fe ₂ O ₃ ·H ₂ O (γκετίτης+πηλός + χαλαζίας)	Ορυκτό και συνθετικό
Κίτρινο ψευδαργύρου	Χρωμικός ψευδάργυρος	ZnCrO ₄	19 ^{ος} αιώνας
Κίτρινη σανδαράχη	Τρισουλφίδιο του αρσενικού	As ₂ S ₃	Ορυκτό
Πράσινες χρωστικές			
Μαλαχίτης	Βασικός ανθρακικός χαλκός	CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂	Ορυκτό
Verdigris (Τύπος 1)	Βασικός ένυδρος οξικός χαλκός	[Cu(CH ₃ COO) ₂] ₂ · Cu(OH) ₂ · 5H ₂ O	Συνθετικό
Verdigris (τύπος 2)	Βασικός οξικός χαλκός	Cu(CH ₃ COO) ₂ · Cu(OH) ₂	Συνθετικό
Ατακαμίτης	Βασικός χλωριούχος χαλκός	CuCl ₂ ·3Cu(OH) ₂	Ορυκτό
Πράσινο σμαραγδιού	Αρσενικόδη- οξικός χαλκός	Cu(CH ₃ COO) ₂ · 3Cu(AsO ₂) ₂	1814
Πράσινο του Scheele	Αρσενικόδη χαλκός	CuHAsO ₃	1778
Πράσινο viridian	Ένυδρο οξειδίο χρωμίου	Cr ₂ O ₃ ·2H ₂ O	1838
Πράσινο κοβαλτίου	Οξειδίο του κοβαλτίου και οξειδίο του ψευδαργύρου	CoO·nZnO	1780
Κόκκινες χρωστικές			
Κόκκινη ώχρα	Οξειδίο σιδήρου	Fe ₂ O ₃ + πηλός + χαλαζίας	Ορυκτό
Κόκκινο Mars	Συνθετικό οξειδίο σιδήρου	Fe ₂ O ₃	Μέσα 19 ^{ου} αιώνα
Κιννάβαρη	Θειούχος υδράργυρος	HgS	Ορυκτό (κιννάβαρη) και συνθετικό (βερμιγιόν, 8 ^{ος})

			αιώνας)
Κόκκινο καδμίου	Σεληνιούχο κάδμιο	CdSe	1910
Κόκκινο μολύβδου (μίνιο)	Επιτεταρτοξείδιο μολύβδου	Pb ₃ O ₄	Αρχαιότητα
Λιθάργυρος	Οξείδιο μολύβδου	PbO	Αρχαιότητα
Κόκκινο χρωμίου	Βασικός χρωμικός μολυβδος	PbCrO ₄ ·Pb(OH) ₂	19 ^{ος} αιώνας
Κόκκινη σανδαράχη (Ρεαλγάριο)	Θειούχο αρσενικό	As ₄ S ₄	Ορυκτό
Καφέ και πορτοκαλί χρωστικές			
Καφέ ώχρα	Ένυδρο οξείδιο σιδήρου	Fe ₂ O ₃ ·H ₂ O	Ορυκτό
Σιέννα	Οξείδιο σιδήρου	Fe ₂ O ₃	Αρχαιότητα
Πορτοκαλί καδμίου	Σουλφίδιο-σεληνίδιο καδμίου	Cd(S,Se) ή CdS	19 ^{ος} αιώνας
Μαύρες χρωστικές			
Μαγνητίτης	Οξείδιο του σιδήρου (II, III)	Fe ₃ O ₄	Ορυκτό
Μαύρο οστού, μαύρο ελεφαντόδοντου	Άνθρακας+ φωσφορικό ασβέστιο + θεικό μαγνήσιο	C+ Ca ₂ (PO ₄) ₂ + MgSO ₄	4 ^{ος} αιώνας π.Χ.
Μαύρο λυχνίας	Άμορφος άνθρακας	C	3000 π.Χ.

1.1.2. Κράματα χαλκού

1.1.2.1. Ιστορικά στοιχεία

Το κράμα είναι ένα στερεό μίγμα δύο ή περισσότερων στοιχείων σε μια μεταλλική μήτρα, με διαφορετικές φυσικές ιδιότητες από τα μέταλλα που το απαρτίζουν. Χαρακτηρίζεται συνήθως από τον αριθμό των μετάλλων από τα οποία αποτελείται. Ένα κράμα είναι διμερές, τριμερές ή τετραμερές, αν τα συστατικά του στοιχεία είναι αντίστοιχα δύο, τρία ή τέσσερα. Στα κράματα χαλκού το πρωτεύον στοιχείο είναι ο χαλκός. Δευτερεύοντα συστατικά στοιχεία συνήθως είναι, ο κασσίτερος, ο ψευδάργυρος και ο μολύβδος. Η χρήση ενός μόνο ή περισσότερων από τα στοιχεία αυτά στην παραγωγή των κραμάτων εξαρτάται από τη χρονολογία παρασκευής και τον τόπο προέλευσής τους. Ενδεικτικά, στον Πίνακα 1.2 παρουσιάζεται η εξέλιξη της αρχαιομεταλλουργίας. Με βάση ιστορικά στοιχεία, στην αρχαιομετρία πολλές φορές είναι αρκετός ο ποιοτικός προσδιορισμός του κράματος, που θα βοηθήσει στην ένταξή του σε ένα χρονολογικό πλαίσιο και στην αποκάλυψη πληροφοριών σχετικά με τη μέθοδο παρασκευής του.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Η εξόρυξη μετάλλων και η παραγωγή κραμάτων αναπτύχθηκε και εξελίχθηκε ήδη από τους προϊστορικούς χρόνους. Οι αρχαίοι μεταλλουργοί, που εκμεταλλεύτηκαν τα πρώτα χάλκινα ψήγματα και τα ανθρακικά μεταλλεύματα του μαλαχίτη ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$) και του αζουρίτη ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$), είχαν στη διάθεσή τους σχετικά καθαρές ουσίες. Καθώς οι απαιτήσεις σε μέταλλευμα αυξάνονταν και τα πρώτα αποθέματα εξαντλήθηκαν, άρχισαν να εξορύσσονται από βαθύτερες πηγές, ανακαλύπτοντας μεταλλεύματα σουλφιδίων του χαλκού που ήταν πιο δύσκολο να εκκαμινευτούν και λιγότερο καθαρά από χημική άποψη, αλλά εμφάνιζαν βελτιωμένες ιδιότητες ως προς τα «καθαρά» μέταλλα. Τα κράματα χαλκού, παρόλο που έχουν ως κύριο συστατικό το χαλκό, έχουν χαμηλότερο σημείο τήξης από αυτόν, γεγονός που επιτρέπει την ευκολότερη τήξη και χύτευση. Επίσης, τα χυτευμένα έχουν καλύτερη ποιότητα και το κράμα είναι σκληρότερο από τον καθαρό χαλκό μετά τη σφυρηλάτησή του.

Πίνακας 1.2: Η εξέλιξη της αρχαιομεταλλουργίας (L. Robbiola)

Χρονολογία	Μεταλλουργία	Μέταλλα/Κράματα	Περίοδοι/Περιοχές
> 4000π.Χ	Εγχώρια μέταλλα - Σφυρηλάτηση/ανόπτηση	Χαλκός, χρυσός, άργυρος	4600 - 4200 π.Χ (Βουλγαρία, Βάρνα)
4000- 3000π.Χ	Εγχώρια μέταλλα - Αρχή της μεταλλουργίας εξόρυξης (από μεταλλεύματα) - Τήξη και χύτευση - Πρώτα κράματα	Κράματα του χρυσού και άργυρου	Αίγυπτος, Μεσοποταμία, Οροπέδιο Ιράν, Κουιάδα Indus
3000- 2200π.Χ	Ανάπτυξη των τεχνικών χύτευσης - Τεχνικές επιφάνειας και στήριξης (συγκόλληση)	Μπρούντζος με As - Μπρούντζος με Sn	Πρώιμη Εποχή Χαλκού (EBA) – Πρώτοι μπρούντζοι στον Καύκασο / Εποχή Χαλκού Άνδων από 900 π.Χ.
2200- 1600π.Χ	Αύξηση παραγωγής (μαζική κλίμακα) - Βελτίωση υψικαμίνων - Θερμομηχανική επεξεργασία και διακόσμηση	Cu, Sn, Pb	Μέση Εποχή Χαλκού (MBA), πολιτισμός Xia - Αιγιακή Εποχή Χαλκού
1600- 1200π.Χ	Τεχνικές φινιρίσματος επιφάνειας (σμίλευση, πάτινες)	Μπρούντζος με Pb	Ύστερη Εποχή Χαλκού (LBA) - Εποχή Χαλκού Κεντρικής Ευρώπης - Μέχρι 700 π.Χ.
1200π.Χ -...	Εξαερίωση από σίδηρο = χάλυβας (επιστοιχείωση)	Χάλυβας (Fe-C), Cu-Zn (από μεταλλεύματα Zn) - Τετραμερής μπρούντζος (Cu-Sn-Zn-Pb)	~ 1200 π.Χ. Έναρξη Εποχής Σιδήρου στην Ευρώπη (Σίδηρος γνωστός στην Αφρική πριν πολλούς αιώνες)

- EBA: Early Bronze Age, MBA: Middle Bronze Age, LBA: Late Bronze Age

Από τα σημαντικότερα κράματα χαλκού είναι ο μπρούντζος, όπως καλείται το διμερές κράμα που περιέχει συνήθως 86-99% Cu και το υπόλοιπο 1-14% είναι κυρίως Sn ή As (άλλα στοιχεία

απαντώνται σε χαμηλότερες ποσότητες). Αποδεικνύεται, ότι η συνύπαρξη του χαλκού με τον κασσίτερο σε αυτές τις συγκεντρώσεις καθιστά το κράμα σκληρότερο από το χαλκό, παρόλο που τήκεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Αν ο Sn ή το As προστεθούν σε ποσοστό χαμηλότερο από 1%, δε βελτιώνουν αρκετά τις ιδιότητες του κράματος, ενώ ποσοστά υψηλότερα από 15% καθιστούν το κράμα τόσο ψαθυρό, που δεν είναι πια εύχρηστο. Ο κασσιτερούχος μπρούντζος δεν είναι δύσκολο να εργαστεί και τήκεται σε θερμοκρασία $T_m \sim 950^\circ \text{C}$ σε αντίθεση με το χαλκό, που τήκεται στους $T_m \sim 1084^\circ \text{C}$, καθιστώντας τον ευκολότερο για χύτευση. Οι μπρούντζοι αυτοί χρησιμοποιούνται για την παραγωγή σκληρών εργαλείων και όπλων της ίδιας ή καλύτερης ποιότητας από αυτή των λίθινων, αφότου έχουν σφυρηλατηθεί. Όσον αφορά στον αρσενικούχο μπρούντζο, παρόλο που χρησιμοποιούνταν ευρέως ακόμα και πριν το 3000 π.Χ. στη Δυτική Ασία, και μετά το 3000 π.Χ. στην Κρήτη, τη Δυτική Μεσόγειο, την Αίγυπτο και την Ανατολία, οι βλαβερές επιπτώσεις του αρσενικού στην υγεία οδήγησαν στη σταδιακή κατάργησή του και στην πλήρη αντικατάστασή του από τον κασσιτερούχο μπρούντζο, τουλάχιστον στο Δυτικό κόσμο, μετά το 2000 π.Χ. [4]

Ένα άλλο διμερές κράμα του χαλκού παρασκευάζεται με την προσθήκη ψευδάργυρου και ονομάζεται ορείχαλκος. Το κράμα αυτό άρχισε να παρασκευάζεται ύστερα από το 1200 π.Χ. Εκείνη την περίοδο παρασκευάστηκαν και τα τετραμερή κράματα χαλκού, με επιπλέον συστατικά, τον κασσίτερο, τον ψευδάργυρο και το μόλυβδο.

Στον Πίνακα 1.3 παρατίθενται οι φυσικές ιδιότητες των τεσσάρων μετάλλων που συνιστούν τα κράματα χαλκού που εξετάζονται στην παρούσα εργασία.

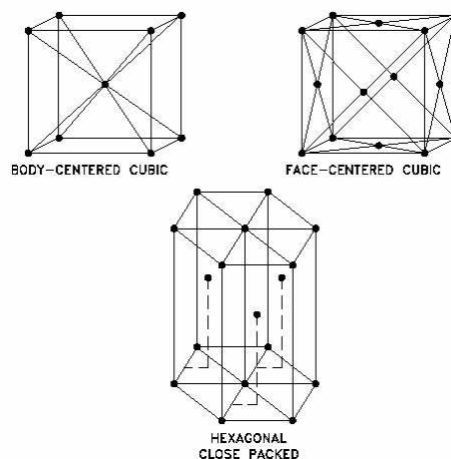
Πίνακας 1.3: Φυσικές ιδιότητες μετάλλων που συνιστούν αρχαιολογικά κράματα χαλκού

	Cu	Sn	Zn	Pb
Ατομική μάζα	63,55	118,71	65,39	207,20
Πυκνότητα, ρ (10^3 kg/m^3)	8,96	5,75	7,13	11,36
Σημείο τήξης, T_m ($^\circ\text{C}$)	1084,87	231,97	419,58	327,5
Σημείο βρασμού, T_b ($^\circ\text{C}$)	2563	2603	907	1750
Λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης, L_v (kJ/kg)	4793	2446	1766	866
Ειδική θερμοχωρητικότητα, C_p (J/kg·K)	386	210	390	130
Ανακλαστικότητα, R (1064 nm)	0,97	0,75 (700nm)	0,72	0,84
Συντελεστής θερμικής διάχυσης, D ($10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$) *	0,120	0,055	0,042	0,024
Θερμική αγωγιμότητα, k (W/m·K)	401	66,6	116	35,3

* υπολογίστηκε από τον τύπο $D = \frac{k}{\rho C_p}$

1.1.2.2. Φύση και μικροδομή μετάλλων και κραμάτων

Για την καλύτερη κατανόηση των ιδιοτήτων των κραμάτων, παρατίθενται λίγα στοιχεία για τη φύση και τη μικροδομή μετάλλων και κραμάτων. Τα μέταλλα είναι συσσωματώματα ατόμων, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με το λεγόμενο μεταλλικό δεσμό. Ο δεσμός αυτός χαρακτηρίζεται από το γεγονός ότι τα ηλεκτρόνια των εξωτερικών στοιβάδων δεν είναι δεσμευμένα στα άτομα αλλά έχουν ελευθερία κίνησης μεταξύ των ατόμων. Στην ύπαρξη των ελεύθερων ηλεκτρονίων οφείλεται η αγωγιμότητα των μετάλλων στη θερμότητα και τον ηλεκτρισμό. Η δομή τους είναι κρυσταλλική. Υπάρχουν 14 διαφορετικές δομές κρυσταλλικού πλέγματος (πλέγματα Bravais) από τις οποίες οι περισσότερες κοινές είναι: η κυβική χωροκεντρωμένη (Body Centered Cubic- BCC), η κυβική εδροκεντρωμένη (Face Centered Cubic- FCC) και η εξαγωνική μέγιστης πυκνότητας (Hexagonal Close Packed- CPH) όπως φαίνονται στο Σχήμα 1.2.



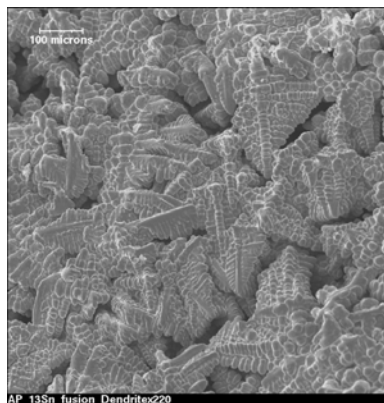
Σχήμα 1.2: Τρεις τυπικές δομές του κρυσταλλικού πλέγματος, a) BCC, b) FCC και c) CPH

Το κράμα αποτελείται από κόκκους, όπως ονομάζονται οι κρύσταλλοι του συστήματος. Όταν ένα κράμα αποτελείται από ένα είδος κόκκων, τότε είναι κράμα μιας φάσης, δηλαδή μιας ομοιογενούς κατάστασης με καθορισμένη σύσταση. Παράδειγμα κράματος μιας φάσης είναι ένα κράμα Cu-Sn, όπου τα άτομα του Sn υποκαθιστούν κάποια από τα άτομα του Cu στο πλέγμα και δημιουργείται η α φάση του μπρούντζου ($1\% < [Sn] < 15\%$). Αντίθετα, όταν το κράμα αποτελείται από περισσότερα του ενός είδη κόκκων, καλείται πολυφασικό.

Μια βασική ιδιότητα που καθορίζει την ύπαρξη μίας ή περισσότερων φάσεων στο κράμα είναι η διαλυτότητα του ενός μετάλλου στο άλλο. Όταν δύο μέταλλα αναμειχθούν υπάρχουν τρεις πιθανότητες: να δημιουργηθεί ένα στερεό κράμα με απόλυτη διαλυτότητα των δύο μετάλλων, όπως το κράμα Ag – Au, να δημιουργηθεί ένα στερεό κράμα που εμφανίζει μερική διαλυτότητα

των μετάλλων μεταξύ τους, όπως το κράμα Ag – Cu και τέλος να δημιουργηθεί ένα σύστημα στο οποίο τα δύο μέταλλα εντελώς αδιάλυτα το ένα στο άλλο. Εάν το κράμα ανήκει στη δεύτερη κατηγορία (δηλαδή μερική διαλυτότητα του ενός στοιχείου στο άλλο), τότε υπάρχει περίπτωση να δημιουργηθούν διαφορετικές δομές ανάλογα με τη θερμοκρασία. Η ευτηκτική δομή είναι μια από αυτές, στην οποία η διαλυτότητα του ενός μετάλλου στο άλλο μειώνεται καθώς η θερμοκρασία μειώνεται και υπάρχει μια θερμοκρασία κατά την οποία το υγρό περνάει αμέσως στη στερεά κατάσταση. Η θερμοκρασία στην οποία συμβαίνει το φαινόμενο αυτό ονομάζεται **ευτηκτικό σημείο**. Σε αυτό το σημείο το υγρό γίνεται στερεό και αποτελείται από δύο φάσεις, την α και τη β διαχυμένες τη μία μέσα στην άλλη. Η ευτηκτοειδής φάση είναι παρόμοια με την ευτηκτική αλλά η κύρια διαφορά είναι ότι η **ευτηκτοειδής** αντίδραση συμβαίνει όταν το διάλυμα είναι στερεό και μετατρέπεται σε δύο διακριτές φάσεις.

Για την απεικόνιση των διαφορετικών φάσεων σε διαφορετικές θερμοκρασίες χρησιμοποιούνται τα διαγράμματα φάσεων, τα οποία απεικονίζουν την κατάσταση ενός συστήματος σε ισορροπία υπό διαφορετικές συνθήκες βασισμένα στις θερμοδυναμικές ιδιότητες του συστήματος. Οι άξονες ενός διαγράμματος φάσεων εκφράζουν τη θερμοκρασία και συγκέντρωση/σύσταση του χημικού συστήματος. Είναι σημαντικό να τονιστεί, ότι τα διαγράμματα φάσεων αναφέρονται μόνο σε κράματα που ψύχονται πάρα πολύ αργά, κάτι που δεν ισχύει κατά την παρασκευή αρχαιολογικών κραμάτων.



Εικόνα 1.1: Εικόνα αντικειμένου από μπρούντζο από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, στην οποία διακρίνονται οι χαρακτηριστικοί δενδρίτες

Τα αρχαιολογικά μέταλλα και κράματα υπόκεινται σε δύο βασικούς τρόπους **επεξεργασίας**: τη χύτευση και την έργαση. **Χύτευση** καλείται η διεργασία κατά την οποία το τηγμένο μέταλλο ή κράμα τοποθετείται σε εκμαγείο ώστε να στερεοποιηθεί. Κατά τη στερεοποίηση, η παρουσία

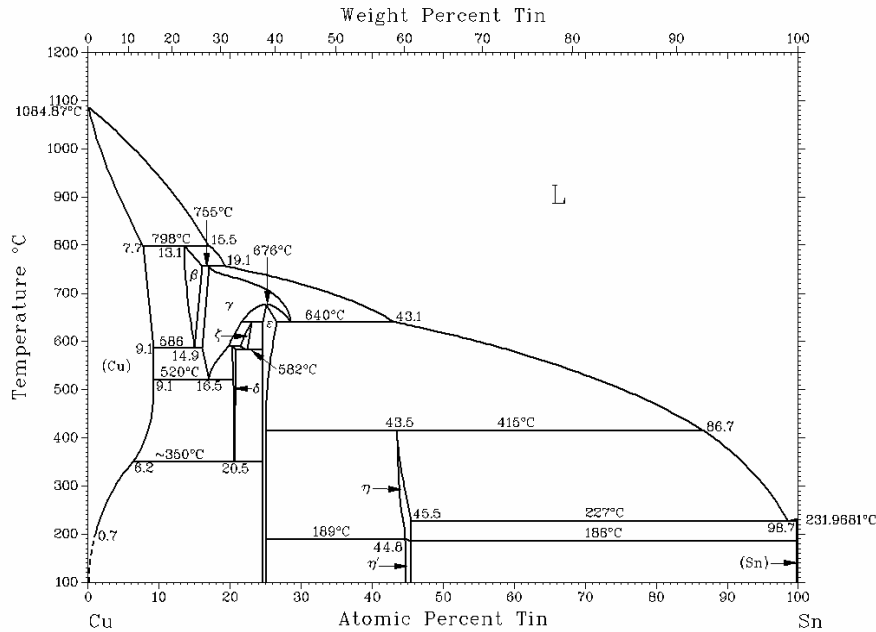
προσμείξεων επηρεάζει το είδος της κρυσταλλικής ανάπτυξης, καθώς το ποσοστό των προσμείξεων αλληλεπιδρά στην ανάπτυξη των κρυστάλλων. Καθώς τα περισσότερα αρχαία μέταλλα περιέχουν προσμείξεις ή είναι κράματα δύο ή περισσότερων μετάλλων, η συντριπτική πλειοψηφία των αρχαίων χυτεύσεων εμφανίζει δενδριτική δομή. Οι δενδρίτες μοιάζουν με μικροσκοπικές αναπτύξεις φτέρης που είναι διασκορπισμένες τυχαία καθ' όλο τον όγκο του μετάλλου και αναπτύσσονται μέχρι να συναντηθούν μεταξύ τους (Εικόνα 1.1). Η **έργαση** είναι η μέθοδος ή ο συνδυασμός μεθόδων για την αλλαγή του σχήματος του μετάλλου ή του κράματος με τεχνικές, όπως η σφυρηλάτηση, τόνρευση, κ.λ.π.

1.1.2.3. Το σύστημα Cu-Sn

Ο μπρούντζος διακρίνεται συνήθως σε δύο κατηγορίες ανάλογα με την περιεκτικότητα σε Sn: σε μπρούντζο χαμηλής και σε μπρούντζο υψηλής περιεκτικότητα σε Sn. Οι χαμηλού κασσίτερου μπρούντζοι περιέχουν $[Sn] < 17\%wt$. Αυτή είναι η μέγιστη θεωρητική τιμή της διαλυτότητας του Sn σε ένα στερεό διάλυμα πλούσιο σε χαλκό. Στην πράξη, η μέγιστη συγκέντρωση είναι $[Sn] = 14\%wt$, παρόλο που τέτοιου είδους μπρούντζοι συναντώνται σπάνια σε μια ομοιογενή φάση. Στο Σχήμα 1.3 παρατίθεται το διάγραμμα φάσεων του συστήματος Cu-Sn.

Όταν ένας μπρούντζος χυτεύεται, το κράμα συσσωματώνεται σε μεγάλο βαθμό και αναπτύσσονται συχνά δενδρίτες με πυρήνα, ενώ $\alpha + \delta$ ευτηκτοειδής δομή περιβάλλει το δενδριτικό βραχίονα. Το κέντρο του δενδριτικού βραχίονα είναι πλούσιο σε Cu, αφού ο χαλκός έχει υψηλότερο T_m και η διαδοχική ανάπτυξη των βραχίωνων οδηγεί σε εναπόθεση περισσότερου Sn. Για χαμηλές συγκεντρώσεις Sn, π.χ. για $2 < [Sn] < 5\%wt$, όλο το ποσό του κασσίτερου είναι δυνατόν να απορροφηθεί στη δενδριτική ανάπτυξη. Το γεγονός αυτό εξαρτάται από το ρυθμό ψύξης και από το είδος της χύτευσης. Αν ο ρυθμός ψύξης είναι πολύ αργός, αυξάνεται η πιθανότητα να επέλθει ισορροπία και το ποσό της ενδοδενδριτικής δ φάσης είναι πολύ χαμηλό ή και μηδαμινό. Αν όμως ο κασσίτερος κυμαίνεται σε τιμές συγκεντρώσεων $[Sn] > 10\%wt$, δεν είναι συνηθισμένο σε χυτεύσεις αρχαιολογικών κραμάτων να απορροφηθεί η δ φάση. Στην περίπτωση αυτή, οι δενδρίτες συνήθως περιβάλλονται από μια μήτρα $\alpha + \delta$ ευτηκτοειδούς.

Καθώς το ποσοστό του Sn στο κράμα αυξάνεται, η αναλογία της ενδοδενδριτικής ευτηκτοειδούς αυξάνεται. Συνεπώς, αν ένα ομοιογενές κράμα Cu-Sn εργάζεται με σφυρηλάτηση και ανόπτηση, αναπτύσσονται τα τυπικά χαρακτηριστικά ενός μετάλλου FCC. Τα ίδια χαρακτηριστικά αναπτύσσονται και στο διμερές κράμα, παρόλο που η ευτηκτοειδής δομή είναι ψαθυρή και είναι πιθανό το κράμα να εμφανίσει ρωγμές.



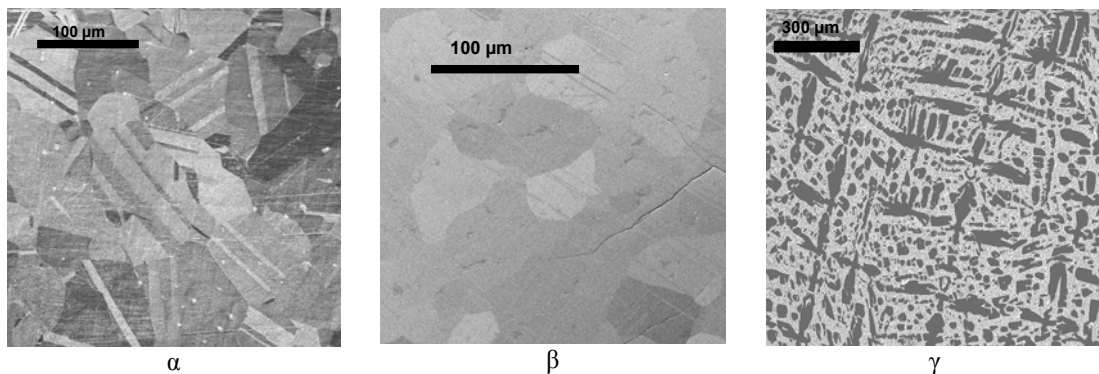
Σχήμα 1.3: Διάγραμμα φάσεων του διμερούς συστήματος Cu-Sn

Η συνηθισμένη μικροδομή εμφανίζει μικρές νησίδες $\alpha + \delta$ ευτηκτοειδούς ανάμεσα στους ανακρυσταλλωμένους κόκκους του στερεού διαλύματος της α φάσης. Τα δομικά χαρακτηριστικά στην πλειοψηφία των αντικειμένων από μπρούντζο με χαμηλή περιεκτικότητα σε κασσίτερο είναι τα εξής:

- A. Ομοιογενής μπρούντζος στον οποίο όλος ο κασσίτερος έχει διαλυθεί στο χαλκό και δεν εμφανίζει χαρακτηριστικά πυρήνωσης ή υπολοίπων χύτευσης.
- B. Πυρηνωμένος μπρούντζος, στον οποίο υπάρχει ανισοκατανομή σε χαλκό και κασσίτερο, αλλά όχι και εμφάνιση της ευτηκτοειδούς φάσης.
- Γ. Μπρούντζος στον οποίο συνυπάρχουν η α και η ευτηκτοειδής φάση.
- Δ. Μπρούντζος στον οποίο η α φάση είναι υπερβολικά πυρηνωμένη, ενώ συνυπάρχει και η ευτηκτοειδής.

Τα περισσότερα αρχαία κράματα περιέχουν $[\text{Sn}] < 17\% \text{wt}$. Σε τέτοιες περιεκτικότητες κασσιτέρου, ο μπρούντζος εργάζεται ψυχρά και ανοπτάται. Αν η περιεκτικότητα σε Sn είναι $17 < [\text{Sn}] < 19\% \text{wt}$, το κράμα δεν εργάζεται ούτε εν ψυχρώ ούτε εν θερμώ. Σχηματίζεται δ φάση, η οποία είναι ψαθυρή και η οποία περιβάλλει τα όρια των κόκκων. Όμως για $[\text{Sn}] > 19\% \text{wt}$ ο μπρούντζος είναι δυνατόν να εργαστεί εν θερμώ. Υπάρχουν παραδείγματα κατασκευής αρχαίων κατόπτρων και κυμβάλων από τριαδικά κράματα χαλκού, που περιείχαν $[\text{Sn}] = 20\text{-}25\% \text{wt}$ και $[\text{Pb}] = 2\text{-}10\% \text{wt}$. Μπρούντζος με $[\text{Sn}] < 23\% \text{wt}$ αντιστοιχεί στην τιμή ισορροπίας της β φάσης,

που συνδέεται με περιτηκτικούς μετασχηματισμούς. Για θερμοκρασίες $T > 586 \text{ }^\circ\text{C}$ ο μπρούντζος στη β φάση εργάζεται εύκολα, ενώ αν ψυχθεί αργά σε θερμοκρασία δωματίου αποσυντίθεται στις φάσεις α και δ και είναι αδύνατον να εργαστεί. Συνήθως ο μπρούντζος β φάσης χρησιμοποιούνταν για το χρώμα του, που είναι χρυσαφί. Τέτοιου τύπου αντικείμενα βρέθηκαν στην Ινδία, στην Ταϊλάνδη και εξαπλώθηκαν στην Εγγύς Ανατολή, στο Ισλάμ, στην Ιάβα και στην Κορέα. Επίσης, ένα κράμα, γνωστό ως κατοπτρικό, είναι δυνατόν να περιέχει $[\text{Sn}] \sim 35\% \text{wt}$ και θεωρείται, ότι έχει χρησιμοποιηθεί από τους Ρωμαίους για την κατασκευή κατόπτρων. Παρόλα αυτά, τα κάτοπτρα αυτά κατασκευάζονταν με επικασσιτέρωση και το κράμα από μόνο του περιείχε χαμηλή περιεκτικότητα σε κασίτερο. Σε υψηλά επίπεδα Sn, όπως αυτά που απαντώνται σε κασιτερωμένες επιφάνειες, είναι δυνατόν να υπάρχουν οι ακόλουθες ενδομεταλλικές φάσεις: η δ φάση $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$, που περιέχει $[\text{Sn}] = 32,6\% \text{wt}$, η ϵ φάση Cu_3Sn , που περιέχει $[\text{Sn}] = 38,2\% \text{wt}$, και η η φάση, Cu_6Sn_5 , που περιέχει $[\text{Sn}] = 61\% \text{wt}$. Στην Εικόνα 1.2 απεικονίζεται η μικροδομή δύο χαρακτηριστικών φάσεων του μπρούντζου, της α και της δ , καθώς και το διφασικό σύστημα των φάσεων α και δ .

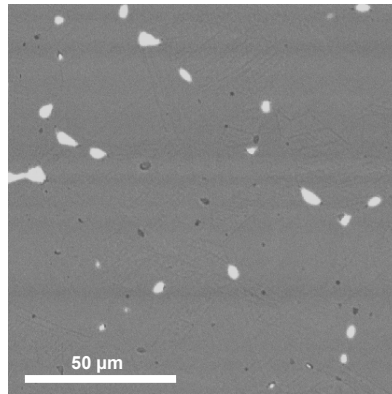


Εικόνα 1.2: Δύο φάσεις του διμερούς κράματος Cu-Sn, α) η α φάση, β) η δ φάση και γ) το διφασικό σύστημα α και δ φάσης, όπως φαίνονται σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης

1.1.2.4. Το σύστημα Cu-Sn-Pb

Πολλά αντικείμενα από μπρούντζο περιέχουν μόλυβδο με τυπικές τιμές συγκέντρωσης $[\text{Pb}] = 2-10\%$. Η προσθήκη του Pb στον μπρούντζο γίνεται κυρίως γιατί οδηγεί στη μείωση του σημείου τήξης του κράματος και κατά συνέπεια σε ευκολότερη διαδικασία χύτευσης. Αν ο μπρούντζος περιέχει Sn σε χαμηλή περιεκτικότητα ($[\text{Sn}] < 14\% \text{wt}$), στις τυπικές χυτεύσεις ο μόλυβδος δε δημιουργεί κράμα με το χαλκό ή τον κασίτερο με συνέπεια να εμφανίζεται ως συσσωματώματα καθόλη τη δομή. Το γεγονός αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό και πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά την ανάλυση ενός τέτοιου υλικού, καθώς είναι πιθανό να οδηγήσει σε λανθασμένα ή

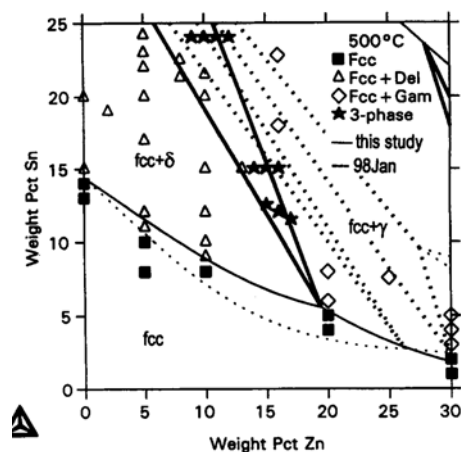
παραπλανητικά συμπεράσματα όσον αφορά στον ποσοτικό προσδιορισμό του. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.3, τα συσσωματώματα του Pb διακρίνονται από τη μήτρα του κράματος Cu-Sn.



Εικόνα 1.3: Φωτογραφία τριμερούς κράματος Cu-Sn-Pb από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, στο οποίο διακρίνονται η α φάση του Cu-Sn (γκρι) και τα συσσωματώματα Pb (λευκό)

1.1.2.5. Το σύστημα Cu-Sn-Zn

Για το σύστημα Cu-Sn-Zn ένα χαρακτηριστικό διάγραμμα φάσεων φαίνεται στο Σχήμα 1.4 για θερμοκρασία $T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$. [6] Οι τιμές των συγκεντρώσεων κασσίτερου είναι $0 < [\text{Sn}] < 25\% \text{wt}$ και σε ψευδάργυρο $0 < [\text{Zn}] < 30\% \text{wt}$. Αυτά είναι τα συνήθη εύρη συγκεντρώσεων σε κασίτερο και ψευδάργυρο που συναντώνται σε αρχαιολογικά κράματα. Διακρίνονται οι φάσεις του συστήματος: υγρή, FCC, BCC και γ .



Σχήμα 1.4: Το διάγραμμα φάσεων τριμερούς κράματος Cu-Sn-Zn [6]

1.1.2.6. Διάβρωση

Η συντριπτική πλειοψηφία των αρχαίων μεταλλικών αντικειμένων παρουσιάζει στην επιφάνειά τους προϊόντα διάβρωσης, που είναι δυνατόν να προέρχονται είτε από την εποχή της κατασκευής (π.χ. με δημιουργία πάτινας) είτε από διάβρωση κατά την ταφή ή από ατμοσφαιρική ρύπανση. Συνήθως, τα προϊόντα διάβρωσης υπάρχουν τόσο πάνω όσο και μέσα στον κύριο όγκο του μετάλλου. Γι' αυτό δεν πρέπει τα προϊόντα διάβρωσης να απομακρύνονται αν δεν προηγηθεί μεταλλογραφική εξέταση. Επίσης, είναι σημαντικό να ληφθεί πληροφορία όχι μόνο από το υπερκείμενο στρώμα διάβρωσης και από το ίδιο το μέταλλο αλλά και από πιθανά άλλα στρώματα που υπάρχουν ανάμεσα σε στοιβάδες διάβρωσης διαφορετικής σύστασης και δομής.

Τα προϊόντα διάβρωσης είναι δυνατόν ψευδομορφικά να αντικαταστήσουν την αρχική μεταλλική δομή του αντικειμένου, δηλαδή ο δομικός προσανατολισμός (π.χ. η δενδριτική δομή) του μετάλλου διατηρείται στα προϊόντα διάβρωσης που το έχουν υποκαταστήσει. Ένας από τους τρόπους με τους οποίους γίνεται αυτό βασίζεται στην επιταξιακή ανάπτυξη, δηλαδή με τον κανονικό προσανατολισμό μιας συγκεκριμένης ανάπτυξης πάνω σε κρυσταλλικό υπόστρωμα. Στις περισσότερες διαδικασίες αρχαίων χημικών διαβρώσεων, η διαδικασία ανάπτυξης τους γίνεται μέσω της χημειο-επιταξίας. Αυτή είναι μια υποκατηγορία της επιταξίας και ορίζεται ως η διαδικασία που οδηγεί στην ανάπτυξη κρυσταλλικών, κανονικά προσανατολισμένων στρωμάτων αντίδρασης πάνω σε ένα υλικό που προέρχεται από μια χημική αντίδραση μεταξύ αυτής της αρχικής ουσίας και οποιασδήποτε άλλης ουσίας. Παραδείγματα στρωμάτων που σχηματίζονται από μια τέτοια διαδικασία είναι ο κυπρίτης (Cu_2O) που αναπτύσσεται στην επιφάνεια ή μέσα στους μεταλλικούς κόκκους χάλκινων αντικειμένων αλλά και το Ag_2O , η επιφανειακή λεπτή στοιβάδα, που σχηματίζεται συχνά σε αργυρά αντικείμενα.

Πίνακας 1.4: Χαρακτηριστικά προϊόντα διάβρωσης κραμάτων χαλκού

Cu	Μαλαχίτης, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ Αζουρίτης, $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ Κυπρίτης, Cu_2O Τενορίτης, CuO Ατακαμίτης, $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$
Sn	Κασσιτερίτης, SnO_2
Pb	Κερρουσίτης, $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ Οξειδίο μολύβδου, PbO
Zn	Οξειδίο ψευδαργύρου, ZnO

Τα προϊόντα διάβρωσης είναι δυνατόν να δώσουν πολύτιμες πληροφορίες. Συγκεκριμένα, αν η διαδικασία διάβρωσης δεν έχει επιφέρει πλήρη ρήξη στον αρχικό όγκο του μετάλλου και έχει διατηρηθεί κάποια διεπιφάνεια μεταξύ εσωτερικής και εξωτερικής διάβρωσης, τότε αυτή η ασυνέχεια μπορεί να αναγνωριστεί ότι διατηρεί την πληροφορία που σχετίζεται με την αυθεντική επιφάνεια του αντικειμένου. [5] Στον Πίνακα 1.4 παρατίθενται ενδεικτικά μερικά από τα προϊόντα διάβρωσης κραμάτων χαλκού, τα οποία αναπτύσσονται ανάλογα με το περιβάλλον έκθεσης (π.χ. ύπαρξη υγρασίας, οξυγόνου, αλάτων), ενώ είναι ιδιαίτερα συχνή η συνύπαρξη περισσότερων από ένα προϊόντων διάβρωσης σε ένα αντικείμενο.

1.2. Τεχνικές ανάλυσης υλικών στην αρχαιολογία και την τέχνη

Τα τελευταία χρόνια τόσο οι αρχαιολόγοι όσο και οι ιστορικοί τέχνης αντιλαμβάνονται τη σημασία της συμβολής των θετικών επιστημών στην έρευνά τους, καθώς η ταυτοποίηση των υλικών ενός αντικειμένου με τη χρήση μίας ή περισσότερων αναλυτικών τεχνικών είναι δυνατόν να δια φωτίσει σημαντικά ερωτήματα. Απόδειξη αυτής της τάσης είναι η λειτουργία αναλυτικών εργαστηρίων σε μουσεία, όπως το Μουσείο του Λούβρου ή η Εθνική Πινακοθήκη της Αθήνας. Τα αναλυτικά ερωτήματα που τίθενται κάθε φορά είναι ποικίλα. Είναι δυνατόν να απαιτείται η ταυτοποίηση των κύριων συστατικών του αντικειμένου, που θα βοηθήσει στην ταξινόμησή του ανάμεσα σε μια πληθώρα παρόμοιων αντικειμένων. Παράλληλα, η γνώση του είδους ενός αντικειμένου, π.χ. μολύβδινου ή χάλκινου, είναι αρκετή ώστε να επιλεγεί η κατάλληλη διαδικασία συντήρησης και να ξεκινήσουν άμεσα οι εργασίες αποκατάστασής του. Επίσης, ο ποιοτικός προσδιορισμός μιας χρωστικής είναι μια πληροφορία, που βοηθά τον ιστορικό τέχνης να ανασυνθέσει τη χρωματική παλέτα του ζωγράφου και να απαντήσει σε ερωτήματα σχετικά με την τεχνολογία του. Σε ορισμένες περιπτώσεις, η ταυτοποίηση μιας συγκεκριμένης χρωστικής σε ένα έργο τέχνης εγείρει ζητήματα αυθεντικότητας αν συγκριθεί η υποτιθέμενη χρονολογία δημιουργίας του έργου με τη χρονολογία έναρξης χρήσης της χρωστικής και βρεθούν αναντιστοιχίες μεταξύ τους.

Επιπρόσθετα, η ποσοτική ανάλυση δύναται να αποκαλύψει πλήθος σημαντικών στοιχείων. Μερικά από αυτά είναι η τεχνολογία κατασκευής του αντικειμένου, η χρονολογία παρασκευής του αν πρόκειται για κράμα, η προέλευσή του (κυρίως στην περίπτωση κεραμικών ή λίθινων αντικειμένων). Άλλες φορές είναι απαραίτητο να ανιχνευτούν ιχνοστοιχεία, τα οποία οδηγούν σε συμπεράσματα σχετικά με την προέλευση του ορυκτού, του κεραμικού ή του μετάλλου. Επίσης, η συσχέτιση του συνολικού προφίλ των ιχνοστοιχείων είναι δυνατό να οδηγήσει σε στοιχεία που φανερώνουν χρήση αντικειμένων σε διαφορετικές περιοχές αποκαλύπτοντας με τον τρόπο αυτό

μετακινήσεις πληθυσμών ή εμπορική επικοινωνία. Παράλληλα, οι μέθοδοι χρονολόγησης έχουν συμβάλει με τη σειρά τους στην αποκάλυψη πολύτιμων πληροφοριών για τους αρχαιολόγους και τους ανθρωπολόγους.

Πίνακας 1.5: Φασματοσκοπικές τεχνικές στο πεδίο της αρχαιολογίας και της τέχνης [8,11]

Αναλυτική τεχνική	Υλικά που αναλύονται
OES ή AES	Κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία σε κεραμικά, ύαλους, μέταλλα, λίθους, χρωστικές
AAS	Μέταλλα, χρωστικές, κεραμικά, ύαλοι, ορυκτά
ICP-AES	Κεραμικά, ύαλοι, μέταλλα, ορυκτά, χρωστικές
LIBS	Ανάλυση μετάλλων, χρωστικών, ορυκτών
ICP-MS	Ανάλυση ιχνοστοιχείων και ισοτόπων σε μέταλλα, ορυκτά, χρωστικές
LA-ICP-MS	Ανάλυση ισοτόπων και ιχνοστοιχείων σε μέταλλα, ορυκτά, χρωστικές
Raman	Χρωστικές, συνδετικά μέσα, βερνίκια, κεραμικά, ύαλοι, ορυκτά
FTIR	Ανάλυση χρωστικών και συνδετικών μέσων
XRF	Στοιχειακή ανάλυση χρωστικών, κεραμικών, ύαλου, μετάλλων, ορυκτών
XPS	Μέταλλα, κεραμικά, ύαλοι, ορυκτά, οστά
XRD	Ορυκτά, μέταλλα, χρωστικές
SEM	Μέταλλα, χρωστικές, ορυκτά, κεραμικά, ύαλοι
TEM	Μέταλλα, χρωστικές, ορυκτά, κεραμικά, ύαλοι
SIMS	Χρωστικές, κεραμικά, μέταλλα, ορυκτά
AES (Auger)	Μέταλλα, λίθοι, χρωστικές, κεραμικά, ύαλοι
PIXE	Κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία σε κεραμικά, ύαλους, μέταλλα, ορυκτά, χρωστικές
GC, GC-MS	Ανάλυση οργανικών ενώσεων, π.χ. βερνίκια και συνδετικά μέσα
NAA	Κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία σε χρωστικές, κεραμικά, ορυκτά. Προέλευση.
Ραδιοχρονολόγηση	Χρονολόγηση και προέλευση

Επομένως, τα αναλυτικά ερωτήματα, τα οποία θέτει κάθε φορά ο αρχαιολόγος ή ο ιστορικός τέχνης είναι οδηγός για τον επιστήμονα που διεξάγει την ανάλυση των υλικών και η συνεργασία μεταξύ τους είναι απαραίτητη για την καθοδήγηση μιας αναλυτικής μελέτης. Καθώς καμία αναλυτική τεχνική δεν αποτελεί τη λύση για την αποκάλυψη όλων των οργανικών και ανόργανων υλικών και τον παράλληλο ποσοτικό τους προσδιορισμό σε επίπεδα ppm ή χαμηλότερα, επιλέγεται κάθε φορά η τεχνική ή ο συνδυασμός τεχνικών, που κρίνεται καταλληλότερη να απαντήσει στα συγκεκριμένα ερωτήματα, που θέτουν οι επιστήμονες.

Στις επόμενες παραγράφους παρατίθενται βασικές αναλυτικές τεχνικές, οι οποίες έχουν εφαρμοστεί στο πεδίο της αρχαιομετρίας και της τέχνης μαζί με τις βασικές αρχές λειτουργίας, αλλά και πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα όσον αφορά στη χρήση τους στα πεδία εφαρμογών που εξετάζονται. Στον Πίνακα 1.5 αναφέρονται επιγραμματικά οι τεχνικές και οι εφαρμογές τους στην ανάλυση υλικών στην αρχαιολογία και την τέχνη.

1.2.1. Ατομική φασματοσκοπία και φασματομετρία

Φασματοσκοπία εκπομπής (AES και ICP-AES)

Η φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής (AES) βασίζεται στη μετάβαση ενός ατόμου από τη διεγερμένη στη θεμελιώδη κατάσταση με την ταυτόχρονη εκπομπή ακτινοβολίας, χαρακτηριστικής του διεγερμένου στοιχείου. Για να πραγματοποιηθεί διέγερση των ατόμων, το δείγμα πρέπει αρχικά να ατομοποιηθεί και στη συνέχεια να διεγερθεί θερμικά. Συνεπώς, απαιτείται προετοιμασία διαλύματος από το δείγμα, το οποίο κατόπιν ατομοποιείται και διεγείρεται με διάφορες μεθόδους, που περιλαμβάνουν τη χρήση φλόγας, κλίβανου ή ηλεκτρικού σπινθήρα. Ένα πλεονέκτημα της φασματοσκοπίας εκπομπής είναι η ταυτόχρονη ανίχνευση πλήθους στοιχείων [12]. Από τη δεκαετία του '50 μέχρι τη δεκαετία του '80 η φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής ήταν αρκετά διαδεδομένη στην ανάλυση κεραμικών, οψιδιανού, φαγεντιανής και μετάλλων όμως μειονεκτήματα όπως η χαμηλή αναπαραγωγιμότητα των μετρήσεων οδήγησε στη σταδιακή αντικατάστασή της από άλλες αναλυτικές τεχνικές.

Για την επίτευξη υψηλότερων θερμοκρασιών στη φλόγα χρησιμοποιείται μια άλλη τεχνική, η φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής από επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-AES). Το πλάσμα δημιουργείται με την ανάφλεξη ρέοντος αερίου με σπινθήρες, καθιστώντας το αέριο ηλεκτρικά αγώγιμο, καθώς αυτό ρέει μέσω επαγωγικού πηνίου. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται αρκετά στη βιομηχανία και είναι δυνατόν να ανιχνεύσει μέχρι και 70 στοιχεία. Τα όρια ανίχνευσης είναι ιδιαίτερα χαμηλά, ακόμα χαμηλότερα από την τεχνική AES και φτάνουν μέχρι τα ppb. Ένα μειονέκτημα της χρήσης τεχνικών φασματοσκοπίας ατομικής εκπομπής σε αρχαιολογικά αντικείμενα είναι η ανάγκη λήψης δείγματος από το αντικείμενο. [12]

Φασματομετρία μάζας (ICP-MS και LA-ICP-MS)

Η φασματομετρία μάζας (MS) είναι μέθοδος καθορισμού του λόγου μάζας προς φορτίο σε ιόντα. Βασίζεται στην αρχή ότι ηλεκτρικά φορτισμένα άτομα ή μόρια είναι δυνατόν να διαχωριστούν με βάση τη διαφορετική ατομική τους μάζα ελέγχοντας την κίνησή τους μέσω εξωτερικά εφαρμοζόμενων ηλεκτρικών ή μαγνητικών πεδίων. Και στην περίπτωση αυτή απαιτείται

συνήθως η παραγωγή πλάσματος από το δείγμα. Ο συνδυασμός του επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος με τη φασματομετρία μάζας (ICP-MS) έχει οδηγήσει σε τεχνικές με βελτιωμένα αποτελέσματα όσον αφορά στην ευαισθησία. Ενδεικτικά, τα όρια ανίχνευσης είναι δυνατόν να είναι φτάσουν τα ppt.

Τόσο η τεχνική ICP-MS όσο και η φασματομετρία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα από αποδόμηση με λέιζερ (LA-ICP-MS) οδηγούν στην ταυτοποίηση άγνωστων ενώσεων, λόγους ισοτόπων, δομής των ενώσεων, καθώς και στην ποσοτικοποίηση μιας ένωσης (παρόλο που δε χρησιμοποιούνται παραδοσιακά γι' αυτό το σκοπό), κ.α. Συγκεκριμένα όσον αφορά στην τεχνική LA-ICP-MS, συνδυάζεται η χωρική ανάλυση που καθορίζεται από τη διάμετρο του λέιζερ με όρια ανίχνευσης της τάξης ppm-ppb, με την αποδοτικότητα στην ανάλυση ιχνοστοιχείων. [7,8,12] Μειονέκτημα της φασματομετρίας ατομικής μάζας ειδικά για την ανάλυση αρχαιολογικών υλικών θεωρείται η επεμβατικότητα της μεθόδου.

Φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS)

Η φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS) βασίζεται στην απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από τα άτομα, των οποίων τα ηλεκτρόνια μετατοπίζονται σε τροχιακά υψηλότερης ενέργειας. Η απορρόφηση συμβαίνει για χαρακτηριστικά μήκη κύματος, καθώς κάθε στοιχείο έχει ένα μοναδικό συνδυασμό συχνοτήτων συντονισμού, που αντιστοιχούν στις επιτρεπτές ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις.

Στην τεχνική αυτή το δείγμα απαιτείται να είναι σε υγρή μορφή και με κατάλληλο τρόπο να ατομοποιηθεί. Ακτινοβολία με μήκος κύματος χαρακτηριστικό του προς ανάλυση δείγματος διέρχεται από το δείγμα και ένα μέρος της απορροφάται από αυτό, σύμφωνα με το νόμο Beer.

$$A = a b C \quad [1.1]$$

όπου A είναι η απορρόφηση, a ο συντελεστής απορρόφησης, b το οπτικό μήκος το οποίο διασχίζει η ακτινοβολία και C η συγκέντρωση του αναλυόμενου ατόμου. Η μέθοδος είναι αποτελεσματική και σχετικά ταχεία με ακρίβεια της τάξης του 1-5%. Τα όρια ανίχνευσης είναι μεταξύ 1-100 ppm ανάλογα με το είδος του ατόμου. Αρκετά όμως είναι και τα μειονεκτήματα. Μερικά από αυτά είναι η χαμηλή αναπαραγωγισιμότητα που σχετίζεται με πειραματικές παραμέτρους όπως η ροή αερίου, οι μετατοπίσεις στη βαθμονόμηση λόγω συνθηκών λειτουργίας, η δυσκολία να ανιχνευτούν μη αναμενόμενα στοιχεία, καθώς και το ότι είναι χρονοβόρα στην περίπτωση που απαιτείται η ανάλυση αυξημένου αριθμού στοιχείων (αφού πραγματοποιείται μέτρηση ενός στοιχείου τη φορά). Τέλος το γεγονός ότι το υλικό πρέπει να μετατραπεί σε υγρό επιφέρει προβλήματα για υλικά όπως π.χ. ο κασσίτερος. [14, 7, 12]

1.2.2. Μοριακή Φασματοσκοπία

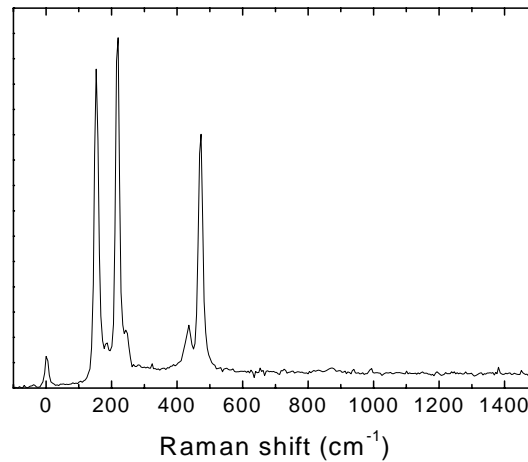
Φασματοσκοπία Raman

Στη φασματοσκοπία Raman αναλύεται η ακτινοβολία που σκεδάζεται ανελαστικά από το δείγμα κατά την ακτινοβόλησή του με μονοχρωματικό φως. Γενικά, όταν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία συχνότητας ν_0 προσπίπτει σε ένα δείγμα, αυτή σκεδάζεται προς όλες τις κατευθύνσεις και καλείται ελαστική σκέδαση ή σκέδαση Rayleigh, καθώς η ενέργεια της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας είναι ίση με την ενέργεια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Παράλληλα, ένα πολύ χαμηλό ποσοστό της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας ($\sim 1/10^6$) δεν έχει συχνότητα ν_0 , αλλά ν_i , τέτοια ώστε η διαφορά ενέργειας $\Delta E = h |\nu_0 - \nu_i|$ να αντιστοιχεί σε ενέργειες που απορροφώνται εξαιτίας δονητικών μεταπτώσεων στο δείγμα. Η συχνότητα ν_0 προέρχεται από οποιαδήποτε περιοχή του φάσματος (με τυπική την περιοχή του ορατού) αλλά η διαφορά $|\nu_0 - \nu_i|$ αντιστοιχεί σε υπέρυθη (δονητική) συχνότητα. Αυτή η διαδικασία, η οποία παράγει φως συχνότητας διαφορετικής από τη ν_0 , καλείται σκέδαση Raman. Αν $\nu_i < \nu_0$, τότε η σκέδαση καλείται Stokes, ενώ αν $\nu_i > \nu_0$, η σκέδαση ονομάζεται anti-Stokes. Το ποσό ακτινοβολίας που προέρχεται από τη σκέδαση Stokes είναι πολύ υψηλότερο από ότι το αντίστοιχο από τη σκέδαση anti-Stokes. [9]

Οι φασματικές γραμμές αντιστοιχούν σε εκπομπή ακτινοβολίας που είναι χαρακτηριστική των μοριακών δεσμών, οπότε λαμβάνονται πληροφορίες για τις μοριακές δονήσεις καθώς και τις δονήσεις της κρυσταλλικής μήτρας. Για το λόγο αυτό η φασματοσκοπία Raman είναι ευαίσθητη στη σύσταση, τους δεσμούς, το χημικό περιβάλλον, τη φάση και την κρυσταλλική δομή ενός μορίου. [17] Τα δεδομένα Raman σε ένα φάσμα συνήθως εκφράζονται σε μετατοπίσεις κυματαριθμών (cm^{-1}) από την προσπίπτουσα ακτινοβολία. Οι μετατοπίσεις Raman σε κυματαριθμούς είναι απόλυτες ενεργειακές διαφορές μεταξύ ιδιοκαταστάσεων του μορίου και δεν εξαρτώνται από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. [19] Ένα χαρακτηριστικό φάσμα Raman παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.5.

Η φασματοσκοπία Raman τα τελευταία χρόνια έχει αναπτυχθεί θεαματικά, λόγω κυρίως της ανάπτυξης της οργανολογίας (λέιζερ, φίλτρα αποβολής της σκέδασης Rayleigh, φασματογράφοι). Συγκεκριμένα στο χώρο της τέχνης και της αρχαιολογίας, η φασματοσκοπία Raman επιδεικνύει αρκετά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με άλλες τεχνικές. Κατ' αρχάς, είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί για την ταυτοποίηση υλικών σε οποιαδήποτε φυσική μορφή: αέρια, υγρά, και κρυσταλλικά ή άμορφα στερεά. Επίσης, είναι μη καταστρεπτική και συνεπώς εφαρμόζεται *in situ*, ενώ τα τελευταία χρόνια έχει αναπτυχθεί και φορητή οργανολογία. Επιπρόσθετα, η υψηλή

χωρική ανάλυση (ιδιαίτερα στη μικροσκοπία Raman είναι δυνατόν να φτάσει μέχρι $1 \mu\text{m}^2$) είναι ιδιαίτερα επιθυμητό χαρακτηριστικό [18].



Σχήμα 1.5: Φάσμα Raman από δείγμα θείου (λείζερ: 514,5 nm) με τις γραμμές σκέδασης Stokes (σε 0 cm^{-1} διακρίνεται η γραμμή εκπομπής από τη σκέδαση Rayleigh σημαντικά μειωμένη λόγω χρήσης ειδικού φίλτρου)

Στους περιορισμούς της τεχνικής συμπεριλαμβάνεται η αδυναμία ανάλυσης όλων των υλικών, όπως για παράδειγμα των καθαρών μετάλλων. Παράλληλα, η ποσοτική ανάλυση δεν είναι εύκολη, λόγω της διαφορετικής απόκρισης των οργανολογιών στο ίδιο δείγμα προς ανάλυση. Επίσης, η παρεμβολή από φθορισμό είτε από το ίδιο το υλικό είτε από προσμείξεις, ιδιαίτερα όταν η ακτινοβολία διέγερσης είναι στο ορατό μήκος κύματος, είναι πιθανό να δυσχεράνει τη λήψη φάσματος Raman. Αυτό το μειονέκτημα είναι δυνατόν να αντιμετωπιστεί με τη χρήση υπέρυθρης ακτινοβολίας. Πρέπει να λαμβάνεται υπόψη ότι με χρήση ακτινοβολίας υψηλής συχνότητας η ένταση Raman είναι υψηλότερη από ότι με χρήση χαμηλής συχνότητας (δηλαδή το υπεριώδες ευνοείται σε σχέση με το υπέρυθρο). Το γεγονός αυτό εξηγείται από τη σχέση 1.2, η οποία εκφράζει τους παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται η ένταση του σήματος Raman:

$$I_{kl} = K v_s^4 p^2 N_k I_0 \quad [1.2]$$

όπου N_k είναι η πυκνότητα πληθυσμού στο αρχικό επίπεδο E_k , η οποία σε θερμική ισορροπία ακολουθεί κατανομή Boltzmann, v_s η συχνότητα Stokes ή anti-Stokes $v_s = v_0 \pm v_i$, I_0 η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και p η διπολική ροπή. Ο όρος $(K v_s^4 p^2)$ εκφράζει την ενεργό διατομή σκέδασης.

Ένας διαφορετικός τρόπος αποφυγής του επαγόμενου φθορισμού είναι με τη μικροσκοπία Raman. Η μικροσκοπία είναι δυνατόν να αποδειχθεί ιδιαίτερα αποτελεσματική όταν αναλύονται χρωστικές σε έργα τέχνης. Λόγω της υψηλής χωρικής ανάλυσης, είναι δυνατόν να «απομονωθεί»

ένας κόκκος χρωστικής (διαμέτρου μερικών μm) από το περιβάλλον του (π.χ. βερνίκι ή συνδετικό μέσο) και να αναλυθεί χωρίς την παρεμβολή από φθορισμό που προκαλεί το οργανικό μέσο. [18]

Η φασματοσκοπία Raman έχει ευρέως χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση πλήθους οργανικών και ανόργανων υλικών σε έργα τέχνης και αρχαιολογικά αντικείμενα. Μερικές δημοσιεύσεις που επιχειρούν μια επισκόπηση για τη φασματοσκοπία Raman είναι για παράδειγμα αυτή των G.D. Smith και R.J.H. Clark που αφορά στην αρχαιολογία και συγκεκριμένα σε αναλύσεις ορυκτών, κεραμικών, γυαλιού και φαγεντιανής, προϊόντων διάβρωσης των μετάλλων αλλά και πλήθους οργανικών υλικών όπως ρητινών, κεριών και οργανικών υπολειμμάτων. [17] Οι ίδιοι συγγραφείς δημοσίευσαν μια επισκόπηση για τη μικροσκοπία Raman στην ιστορία της τέχνης και την επιστήμη της συντήρησης. Στην εργασία παρουσιάζονται εφαρμογές για ανάλυση χρωστικών σε ζωγραφικούς πίνακες, χειρόγραφα, τοιχογραφίες, εικόνες, ζωγραφισμένα αγάλματα, εφαρμογές στην πιστοποίηση αυθεντικών έργων τέχνης, ανάλυση φυτικών ινών και υφασμάτων. [18]

Φασματοσκοπία υπερύθρου FTIR

Η φασματοσκοπία υπερύθρου χρησιμοποιείται για μοριακή ανάλυση και δίνει πληροφορίες για τους τρόπους δόνησης των μοριακών δεσμών. Στην τεχνική αυτή υπολογίζεται η ενέργεια που απορροφάται από το δείγμα στο υπέρυθρο ($300\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$) μήκος κύματος.

Η φασματοσκοπία υπερύθρου λειτουργεί συμπληρωματικά με τη φασματοσκοπία Raman για το χαρακτηρισμό οργανικών και ανόργανων συστατικών. Η τεχνική είναι καταστρεπτική, καθώς απαιτείται η λήψη μικροποσότητας (1-5 mg) και η δημιουργία διαφανούς παστίλιας, συνήθως με προσθήκη KBr. Οι περιορισμοί που υπάρχουν στο FTIR έγκειται στη δυσκολία να δώσουν το αποτύπωμα συγκεκριμένων ενώσεων όταν μελετώνται ετερογενείς μήτρες (π.χ. τέμπερες). Επίσης, υπάρχει παρεμβολή έντονων σημάτων λόγω παρουσίας H_2O και CO_2 , που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα. [11,21]

1.2.3. Τεχνικές ακτίνων X

Φθορισμός ακτίνων X (XRF)

Ο φθορισμός ακτίνων X βασίζεται στην εκπομπή δευτερογενών ακτίνων X ύστερα από την ακτινοβόλησή του με πρωτογενείς ακτίνες X υψηλής ενέργειας. Κατά την αλληλεπίδραση του ατόμου με ακτίνες X, απομακρύνεται ένα ηλεκτρόνιο από τις εσωτερικές στοιβάδες του ατόμου. Η οπή που δημιουργείται καταλαμβάνεται από ένα ηλεκτρόνιο εξωτερικής στοιβάδας με ταυτόχρονη εκπομπή φωτονίου, ενέργειας αντίστοιχης στη διαφορά ενεργειών των δύο

τροχιακών. Η τεχνική αυτή παρέχει στοιχειακή ανάλυση σχεδόν όλων των στοιχείων, εκτός από ελαφρών όπως C, O, N. Γι' αυτό χρησιμοποιείται για την ανάλυση ανόργανων υλικών. Ανάμεσα στα πλεονεκτήματα της τεχνικής XRF συγκαταλέγονται η μη-καταστρεπτικότητα, η ταχύτητα, η εφαρμογή σε πληθώρα διαφορετικών υλικών, η ανάλυση πολλών στοιχείων και η ευαισθησία. [23]

Εξαιρετικά διαδεδομένη, ειδικά στο χώρο της αρχαιολογίας είναι η μικροσκοπία XRF, στην οποία η χωρική ανάλυση φτάνει τα 5-10μm. [11] Επίσης, είναι πραγματικά σημαντικό, ότι τελευταία έχουν αναπτυχθεί φορητές διατάξεις XRF που μεταφέρονται σε περιβάλλοντα μουσείων, παρόλο που οι διατάξεις αυτές λόγω της μη ύπαρξης θαλάμου κενού για το δείγμα δεν είναι δυνατόν να ανιχνεύσουν στοιχεία ελαφρά, όπως το κάλιο. [7] Μερικά εμπορικά προϊόντα για τις αναλύσεις πεδίου στην αρχαιολογία και την τέχνη είναι το NITON XL3t XRF analyzer (Thermo Scientific) και το XRF analyzer X-MET5100 (Oxford Instruments).

Καθώς η πληροφορία που λαμβάνεται με την τεχνική XRF προέρχεται από ένα στρώμα πάχους μερικές φορές ακόμα και εκατοντάδων μm, αν αυτό το πάχος περιλαμβάνει περισσότερα από ένα διαφορετικά στρώματα (όπως στην περίπτωση ύπαρξης επιφανειακών επικαθήσεων ή διάβρωσης ή πολυστρωματικών υλικών) πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή στην αξιοπιστία των ποσοτικών αποτελεσμάτων. [22] Πρόσφατα όμως αναπτύχθηκε μια μέθοδος μικροσκοπίας XRF, η οποία διαθέτει υψηλή ανάλυση σε βάθος και είναι δυνατόν να εφαρμοστεί σε πολυστρωματικά υλικά. [24]

Φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων X (XPS)

Η φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων X (XPS) μελετά τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από τις εσωτερικές στοιβάδες των ατόμων ως συνέπεια της ακτινοβόλησης από ακτίνες X. Τα φωτοηλεκτρόνια που παράγονται έχουν κινητική ενέργεια που καθορίζεται από την ενέργεια των ακτίνων X αλλά και την ενέργεια σύνδεσης των ηλεκτρονίων, όπως φαίνεται από τη Σχέση 1.3:

$$\frac{1}{2} m u^2 = h\nu - BE - \phi \quad [1.3]$$

όπου $h\nu$ είναι η ενέργεια του προσπίπτοντος φωτονίου, BE (binding energy) η ενέργεια σύνδεσης (διαφορά ενέργειας μεταξύ της θεμελιώδους κατάστασης και της ιονισμένης κατάστασης) και ϕ είναι το έργο εξαγωγής που εξαρτάται από το δείγμα και το όργανο.

Οι ενέργειες σύνδεσης των ηλεκτρονίων εξαρτώνται από το χημικό περιβάλλον του ατόμου, συνεπώς με το XPS ταυτοποιείται ο βαθμός οξειδωσης και οι υποκαταστάτες του ατόμου. Η τεχνική έχει χαμηλή χωρική ανάλυση, λόγω δυσκολίας εστίασης των φωτοηλεκτρονίων, τα οποία εκπέμπονται από ένα κλάσμα της ακτινοβολημένης με ακτίνες X περιοχής. Συνεπώς, στα σύγχρονα μηχανήματα XPS η χωρική ανάλυση κυμαίνεται μεταξύ 1- 10μm.

Η τεχνική XPS χρησιμοποιείται στην ανάλυση αρχαιολογικών αντικειμένων από τη αρχή της δεκαετίας του '70 και με αυτήν έχουν μελετηθεί αρχαία κεραμικά, μεταλλικά αντικείμενα, ζωγραφικοί πίνακες και χρωστικές, με κύριο σκοπό να γίνει αναγνώριση της χημικής κατάστασης του υλικού. [11,25] Όμως, το γεγονός της χαμηλής ανάλυσης σε βάθος (της τάξεως των 10- 100 μm), είναι πιθανό να αποτελέσει σοβαρό περιορισμό της τεχνικής, όταν οι εξωτερικές στοιβάδες του υλικού έχουν αλλοιωθεί από διαδικασίες διάβρωσης ή και γενικότερα όταν αναλύονται πολυστρωματικά υλικά. [11]

Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Μια τεχνική, η οποία χρησιμοποιείται για υλικά που εμφανίζουν βαθμό κρυσταλλικότητας είναι η περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD). Στην τεχνική αυτή οι ακτίνες X που προσπίπτουν στο δείγμα περιθλώνται με βάση το νόμο του Bragg:

$$2d_c \sin\theta = n_d \lambda \quad [1.4]$$

όπου λ είναι το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, d_c η απόσταση μεταξύ των κρυσταλλογραφικών επιπέδων, n_d η τάξη περίθλασης και θ η γωνία πρόσπτωσης της ακτινοβολίας ως προς το επίπεδο του κρυστάλλου. Η χρήση ευθυγραμμισμένης δέσμης ακτίνων X κάνει δυνατή την κατεύθυνση της προσπίπτουσας δέσμης σε εξαιρετικά χαμηλή γωνία ακτινοβολίας ($< 0.1^\circ$) ώστε να αλληλεπιδρά μόνο με την επιφάνεια του δείγματος. Η τεχνική καθορίζει την ηλεκτρονιακή πυκνότητα, τις θέσεις των ατόμων στον κρύσταλλο και τους χημικούς δεσμούς και χρησιμοποιείται ευρέως για την ταυτοποίηση ορυκτών.

Ένα βασικό μειονέκτημα αυτής της τεχνικής είναι ότι εφαρμόζεται κατά κανόνα *ex situ* και ως εκ τούτου απαιτεί δειγματοληψία. [11] Μερικά παραδείγματα και προοπτικές της περίθλασης ακτίνων X αναφέρονται από τον J.-L. Hodeau και τους συνεργάτες του. [26]

1.2.4. Τεχνικές φορτισμένων σωματιδίων (ηλεκτρόνια, ιόντα, πρωτόνια)

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Στην τεχνική SEM μια δέσμη πρωτογενών ηλεκτρονίων χρησιμοποιείται για να δημιουργήσει μια εικόνα επιφάνειας που αποκτάται από τη συλλογή δευτερογενών ή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων. Η εικόνα αυτή αντανακλά τη μορφολογία της επιφάνειας, η οποία σαρώνεται από τη δέσμη ηλεκτρονίων. Η εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων εξαρτάται από τη γωνία πρόσπτωσης των ηλεκτρονίων, είναι χαμηλής ενέργειας και προέρχεται από περιοχές του δείγματος πλησίον της επιφάνειας, παρέχοντας τοπογραφική πληροφορία. Αντίθετα, τα

οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια εκπέμπονται με υψηλή ενέργεια και είναι δυνατόν να παρέχουν χημική πληροφορία, καθώς το φαινόμενο της οπισθοσκέδασης εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό. [12]

Επιπρόσθετα, η τεχνική SEM είναι δυνατόν να παρέχει ποιοτική και ποσοτική ανάλυση, κατά την παραγωγή ακτίνων X ύστερα από την ακτινοβολήση του δείγματος με την ηλεκτρονική δέσμη. Συνεπώς, συνδυασμένη με έναν ανιχνευτή ακτίνων X διασπειρόμενου μήκους κύματος (SEM-WDX ή WDS) ή διασπειρόμενης ενέργειας (SEM-EDX ή EDS), είναι ένα πολύτιμο αναλυτικό εργαλείο; η δεύτερη εκδοχή αποτελεί ισχυρότερο εργαλείο από την πρώτη ως προς τα όρια ανίχνευσης κατά δύο τάξεις μεγέθους. [7] Ένα μειονέκτημα της τεχνικής είναι ότι η επιφάνεια του δείγματος πρέπει να είναι όσο το δυνατόν περισσότερο επίπεδη, επιτάσσοντας πολλές φορές τη λείανση του αντικειμένου και συνεπώς την καταστροφή του. [12]

Η τεχνική SEM έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως στην ανάλυση αρχαιολογικών μετάλλων. Πρέπει όμως να λαμβάνεται υπόψη, ότι στην περίπτωση μη-αγώγιμων υλικών, όπως είναι τα κεραμικά και το γυαλί, είναι απαραίτητη η εφαρμογή ενός αγώγιμου επικαλυπτικού στρώματος, γεγονός που καταστρέφει το δείγμα, επομένως δεν ενδείκνυται η χρήση της τεχνικής όταν αναλύονται αντικείμενα μεγάλης αξίας. [11] Παρόλα αυτά αναφέρονται εφαρμογές σε αντικείμενα πολιτιστικής κληρονομιάς, όπως λεπτές τομές ζωγραφικών στρωμάτων και αρχαιολογικό γυαλί από τον Schreiner και τους συνεργάτες του. [27] Επίσης, με την τεχνική αναλύονται είτε τμήματα δειγμάτων είτε μειωμένου όγκου αντικείμενα, ώστε να είναι δυνατόν να εισαχθούν στο θάλαμο κενού. Για την αντιμετώπιση αυτών των προβλημάτων, δηλαδή την ανάγκη εισαγωγής του δείγματος σε θάλαμο κενού ή/και επικάλυψης του δείγματος με αγώγιμο υλικό, τα τελευταία χρόνια έχει αναπτυχθεί το περιβαλλοντικό SEM (ESEM). [12]

Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) βασίζεται στη διέλευση μιας δέσμης ηλεκτρονίων μέσα από το δείγμα αφού τα ηλεκτρόνια υποβάλλονται σε διαδικασίες σκέδασης (ηλεκτρονική περίθλαση). Σε σύγκριση με την τεχνική SEM, η TEM έχει πολύ υψηλότερη διακριτική ικανότητα της τάξεως των 3-5 Å. Αυτό οφείλεται στο χαμηλό μήκος κύματος που σχετίζεται με τα επιταχυνόμενα ηλεκτρόνια (π.χ. μια δέσμη ηλεκτρονίων επιταχυνόμενη από 100kV αντιστοιχεί σε μήκος κύματος $\lambda = 0,037\text{\AA}$, αρχή de Broglie $\lambda = \frac{h}{mu}$).

Για να διαδοθεί ένα αξιοσέβαστο ποσοστό της προσπίπτουσας ηλεκτρονιακής δέσμης, πρέπει το δείγμα να προετοιμαστεί στη μορφή πολύ λεπτού φύλλου, πάχους όχι μεγαλύτερου από 2000 Å. Κατά συνέπεια είναι μια καταστρεπτική αλλά και χρονοβόρα μέθοδος.

Οι τεχνικές SEM και TEM εμφανίζουν πολύ υψηλή χωρική ανάλυση, η οποία οφείλεται στην αποτελεσματικότερη εστίαση των ηλεκτρονίων μέσω ηλεκτροστατικών ή μαγνητικών φακών. Όμως εν γένει, η χρήση του SEM σε σχέση με το TEM για αρχαιολογικά αντικείμενα και έργα τέχνης είναι πολύ πιο διαδεδομένη.

Εκπομπή ακτίνων X επαγόμενη από πρωτόνια (PIXE)

Η μέθοδος PIXE βασίζεται στην εκπομπή ακτίνων X ύστερα από την ακτινοβόληση του δείγματος με πρωτόνια ή ελαφρά ιόντα. Επιτυγχάνει την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση πλήθους στοιχείων. Με τη μέθοδο PIXE τα προσπίπτοντα σωματίδια εστιάζονται ευκολότερα και η ευαισθησία είναι υψηλότερη (~ 10 ppm για τα περισσότερα στοιχεία) σε σχέση για παράδειγμα με την τεχνική XRF. Με τη σύγχρονη οργανολογία αναλύονται αντικείμενα μη-καταστρεπτικά με χωρική ανάλυση της τάξης μερικών εκατοντάδων nm. Επίσης η τεχνική PIXE χρησιμοποιείται και *in situ* χωρίς ανάγκη δειγματοληψίας ή κενού. Παράλληλα, η τεχνική, λόγω της χρήσης των βαρύτερων πρωτονίων και της επιτάχυνσής τους σε υψηλότερες ενέργειες, κατά το πέρασμά τους μέσα από το δείγμα υφίσταται χαμηλότερες απώλειες ενέργειας από ότι η τεχνική SEM ή XRF. Το κόστος όμως του επιταχυντή ιόντων αποτρέπει την ευρεία χρήση της μεθόδου. [7, 11] Εφαρμογές με τη μέθοδο PIXE για την ανάλυση ιχνοστοιχείων σε αρχαία νομίσματα και άλλα μεταλλικά αντικείμενα αναφέρονται από τον I. M. Govil. [28] Επίσης, έχει χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση χρωστικών, μελανιού, πολύτιμων λίθων, πηλών και εφυαλώματος κεραμικών. [12]

Φασματοσκοπία ηλεκτρονίων Auger (AES)

Η φασματοσκοπία ηλεκτρονίων Auger (AES) βασίζεται στην εκπομπή ηλεκτρονίων Auger μετά την ακτινοβόληση του δείγματος από ακτίνες X. Ένα ηλεκτρόνιο από την εσωτερική στοιβάδα του ατόμου αποσπάται και η οπή που δημιουργείται καταλαμβάνεται από ηλεκτρόνιο στοιβάδας χαμηλότερης ενέργειας, ενώ ταυτόχρονα εκπέμπεται ένα ηλεκτρόνιο από στοιβάδα ακόμα χαμηλότερης ενέργειας. Αυτό το ηλεκτρόνιο καλείται ηλεκτρόνιο Auger.

Με αυτήν την τεχνική ένα δείγμα αναλύεται ποιοτικά και ποσοτικά, ενώ επιτυγχάνεται χωρική ανάλυση της τάξης μερικών εκατοντάδων Å. Οι πληροφορίες που παρέχονται, προέρχονται από τις επιφανειακές ατομικές μονοστοιβάδες του δείγματος (5-15 Å) ενώ δεν ανιχνεύονται το υδρογόνο (H) και το ήλιο (He). [12] Στα θετικά της μεθόδου περιλαμβάνεται και η δυνατότητα χαρτογράφησης μεταλλικών αντικειμένων. Με την AES όμως υπάρχει δυσκολία ανάλυσης μη-αγώγιμων προϊόντων. Ένα ακόμα μειονέκτημα είναι η πιθανότητα δομικής τροποποίησης

πλήθους οργανικών και ανόργανων προϊόντων, λόγω της ακτινοβόλησης με ηλεκτρόνια που λαμβάνει χώρα.

Φασματομετρία μάζας δευτερογενών ιόντων (SIMS)

Στη φασματομετρία μάζας δευτερογενών ιόντων (SIMS) εστιάζονται και συλλέγονται τα δευτερογενή ιόντα που εκπέμπονται ύστερα από ιονβολή. Με την τεχνική SIMS είναι δυνατόν να αποκαλυφθούν όλα τα στοιχεία, ενώ η χωρική ανάλυση είναι της τάξης των εκατοντάδων Å. Επίσης είναι δυνατόν να παρέχει πληροφορίες και για ισότοπα. Όπως και η τεχνική AES, παρέχει πληροφορίες μόνο για τις επιφανειακές ατομικές μονοστοιβάδες του δείγματος (5-15 Å). Η τεχνική SIMS δε χρησιμοποιείται ευρέως στο χώρο της αρχαιολογίας και τέχνης. Παρόλα αυτά, αναφέρονται στη βιβλιογραφία παραδείγματα ανάλυσης και χαρτογράφησης αρχαίων κεραμικών και μεταλλικών αντικείμενων [28], καθώς και ζωγραφικών τομών [11,30].

1.2.5. Άλλες τεχνικές

Ανάλυση με ενεργοποίηση από νετρόνια (NAA)

Η μέθοδος NAA βασίζεται στη μετατροπή κάποιων από τα στοιχεία του δείγματος σε τεχνητά ραδιενεργά στοιχεία μετά την ακτινοβόλησή τους από νετρόνια. Κατά την επακόλουθη διάσπασή τους παράγονται σωματίδια α , β ή γ , με συνηθέστερη την εκπομπή των τελευταίων. Ο χρόνος ημιζωής των σωματιδίων αυτών αλλά και η τιμή της εκπεμπόμενης ενέργειας για κάποιο ραδιοϊσότοπο είναι γνωστά και οδηγούν στην ταυτοποίηση και τον ποσοτικό προσδιορισμό του στοιχείου από το οποίο προήλθαν. [3,7] Επιδεικνύει υψηλή ευαισθησία (10^{-6} - 10^{-12} g) και εκλεκτικότητα, ικανοποιητική ακρίβεια (0,5- 5%), ενώ το δείγμα μετά την ανάλυση δεν καταστρέφεται αλλά είναι δυνατόν να επαναχρησιμοποιηθεί. Η τεχνική χρησιμοποιείται για την ανάλυση αρχαιολογικών αντικειμένων, κυρίως κεραμικών και νομισμάτων, ήδη από την ανακάλυψή της, στις αρχές της δεκαετίας του 1950 και είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη για μελέτες πρόελευσης αρχαιολογικών αντικειμένων. [31]

Χρωματογραφικές τεχνικές

Οι χρωματογραφικές τεχνικές χρησιμοποιούνται για την ανάλυση οργανικών υλικών. Με το γενικότερο όρο χρωματογραφία εννοείται ο διαχωρισμός των συστατικών μεταξύ δύο φάσεων, μιας στατικής και μιας κινούμενης. Η χρωματογραφία είναι δυνατό να είναι αέρια (GC) ή υγρή (LC), ανάλογα με τη φύση του δείγματος. Περισσότερο διαδεδομένη στην αρχαιολογία και τα έργα τέχνης είναι η αέρια χρωματογραφία. Συνήθως οι τεχνικές αυτές συνδυάζονται με τη

φασματομετρία μάζας και αποτελούν ισχυρά αναλυτικά εργαλεία (GC-MS, LC-MS). Μια βελτιωμένη έκδοση της υγρής χρωματογραφίας είναι η υγρή χρωματογραφία με υψηλή απόδοση (HPLC) [7,32]. Οργανικά υπολείμματα, συνδετικά μέσα και βερνίκια, βιολογικό υλικό είναι μερικές μόνο από τις εφαρμογές των χρωματογραφικών τεχνικών στην αρχαιομετρία και την τέχνη. [33,34] Είναι όμως σημαντικό να αναφερθεί, ότι πρόκειται για καταστρεπτική τεχνική ενώ η προετοιμασία του δείγματος είναι χρονοβόρα και απαιτητική.

Ραδιοχρονολόγηση

Η χρονολόγηση με βάση το ραδιενεργό άνθρακα βασίζεται στη ραδιενεργό διάσπαση του ισοτόπου του άνθρακα ^{14}C (άνθρακας-14). Ο ^{14}C έχει δύο νετρόνια περισσότερα από το κοινό ισότοπο του ^{12}C . Η περίσσια νετρονίων προκαλεί τη διάσπαση του πυρήνα του ^{14}C σε περίοδο μερικών χιλιάδων χρόνων. Συνεπώς τα άτομα ^{14}C θα διασπαστούν με την πάροδο του χρόνου σύμφωνα με το νόμο της ραδιενεργούς διάσπασης του Rutherford:

$$N(t) = N(0) e^{-\lambda t} \quad [1.5]$$

όπου λ είναι η χαρακτηριστική πιθανότητα διάσπασης. Ο λόγος $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ είναι σταθερός στον πλανήτη και στους ζώντες οργανισμούς και ίσος με $^{14}\text{C}/^{12}\text{C} = 10^{-12}$. Η διαδικασία μεταβολής του λόγου $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ξεκινάει με το θάνατο ενός οργανισμού, καθώς σταματάει η ροή άνθρακα προς αυτόν. Συνεπώς, για τη χρονολόγηση συγκρίνεται ο λόγος $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ενός αντικειμένου με το λόγο $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ του πλανήτη (της βιόσφαιρας για την ακρίβεια). Με τη μέθοδο είναι δυνατόν να γίνει χρονολόγηση σε αντικείμενα μεταξύ 5000- 40000 χρόνων.

Η μέθοδος έχει συμβάλλει ιδιαίτερα στο πεδίο της αρχαιομετρίας, παρόλο που εγείρονται ερωτηματικά σχετικά με την αξιοπιστία της. Παρ' όλες τις αμφιβολίες, παραμένει πολύτιμο εργαλείο στο χαρακτηρισμό ενός αντικειμένου. [12]

ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ ΑΝΑΛΥΤΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΣΤΑ ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΑ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΑ ΚΑΙ ΕΡΓΑ ΤΕΧΝΗΣ

Από την περιγραφή των παραπάνω τεχνικών, διαφαίνονται τα πλεονεκτήματα και οι αδυναμίες κάθε μίας από αυτές, αλλά και η θέση που καθεμία καταλαμβάνει στην ανάλυση αρχαιολογικών αντικειμένων και έργων τέχνης. Τα οργανικά υλικά αναλύονται κατά κανόνα με τεχνικές μοριακής φασματοσκοπίας, όπως η φασματοσκοπία Raman ή υπερύθρου, αλλά και με χρωματογραφικές τεχνικές και τεχνικές φασματομετρίας μάζας. Αντίθετα, για τα ανόργανα υλικά υπάρχει μεγαλύτερο εύρος επιλογών, αφού η ανάλυσή τους γίνεται με μεθόδους ατομικής φασματοσκοπίας και φασματομετρίας (AES, AAS, ICP-AES, ICP-MS, LA-ICP-MS), και με

τεχνικές που βασίζονται στην ακτινοβολήση με ακτίνες X (XRF, XPS, XRD) και με φορτισμένα σωματίδια (SEM, TEM, SIMS, AES, PIXE). Παράλληλα, οι περισσότερες από τις παραπάνω τεχνικές παρέχουν ποιοτική και ποσοτική ανάλυση. Η ποσοτική ανάλυση απαιτεί μεγαλύτερη προσοχή, αλλά εν γένει στην πλειοψηφία των τεχνικών έχει αναπτυχθεί μεθοδολογία που εγγυάται την αξιοπιστία και την ακρίβεια των αποτελεσμάτων. Οι περισσότερο διαδεδομένες τεχνικές για ποσοτική ανάλυση αρχαιολογικών μετάλλων και κραμάτων είναι οι XRF, SEM-EDS και PIXE. Μια επίσης πολύ σημαντική παράμετρος είναι η ευαισθησία μιας μεθόδου, δηλαδή τα όρια ανίχνευσης της. Για την ανίχνευση ιχνοστοιχείων (σε επίπεδα ppm ή/και ppb) οι περισσότερο χρησιμοποιούμενες μέθοδοι είναι οι ICP-MS, AES, XRF και PIXE. Επίσης, η χωρική ανάλυση είναι μια παράμετρος που ποικίλλει ανάλογα με την αναλυτική τεχνική. Οι τεχνικές χρήσης φορτισμένων σωματιδίων (όπως ηλεκτρονίων) επιδεικνύουν υψηλότερη χωρική ανάλυση λόγω της εστίασης της δέσμης διέγερσης του δείγματος μέσω ηλεκτροστατικών ή μαγνητικών φακών σε σχέση με τις τεχνικές στις οποίες χρησιμοποιούνται φωτόνια για τη διέγερση. Επιπλέον, η ανάλυση σε βάθος είναι καίριας σημασίας, όταν πρέπει να αναλυθούν πολυστρωματικά αντικείμενα ή αντικείμενα με κρούστες διάβρωσης, καθώς εγείρονται ζητήματα για την αντιπροσωπευτικότητα των αποτελεσμάτων.

Επιπρόσθετα, ένα σημαντικό ζήτημα στην ανάλυση αρχαιολογικών αντικειμένων και έργων τέχνης είναι η καταστρεπτικότητα της αναλυτικής τεχνικής. Η έννοια αυτή ερμηνεύεται με πολλούς τρόπους. Κατ' αρχήν, η δειγματοληψία επιφέρει τη μεγαλύτερη επέμβαση στο αντικείμενο, οπότε είναι και η λιγότερο επιθυμητή διαδικασία. Συχνά, η εφαρμογή μιας αναλυτικής τεχνικής αποκλείεται λόγω του ότι απαιτείται λήψη δείγματος, ακόμα και αν αυτό είναι της τάξης των mg. Στην κατηγορία των καταστρεπτικών τεχνικών συγκαταλέγονται οι AES, AAS, ICP-AES, ICP-MS, LA-ICP-MS, TEM, XRD, οι χρωματογραφικές τεχνικές, και σε κάποιες περιπτώσεις και η SEM, ενώ μη καταστρεπτικές θεωρούνται οι τεχνικές XRF και Raman. Μια άλλη ερμηνεία για την καταστρεπτικότητα αφορά στην επαναχρησιμοποίηση ή όχι του δείγματος ύστερα από την ανάλυση. Για παράδειγμα στην τεχνική NAA το δείγμα μετά την ανάλυση είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί και για άλλου είδους αναλύσεις.

Αν απαιτείται προετοιμασία του δείγματος, σημαντική παράμετρος είναι η διαδικασία προετοιμασίας του, η οποία είναι δυνατόν να είναι δύσκολη και απαιτητική. Αν ένα αντικείμενο χρήζει άμεσης επέμβασης συντήρησης, η χρονοβόρα προετοιμασία δείγματος πριν την ανάλυση δρα ανασταλτικά στην εφαρμογή της τεχνικής.

Παρόλο που κάποιες τεχνικές θεωρούνται μη καταστρεπτικές, καθώς εφαρμόζονται *in situ*, είναι δυνατόν με την πάροδο του χρόνου να προκαλέσουν φθορές σε ένα αντικείμενο. Για παράδειγμα, στην τεχνική XRF η χρήση ακτίνων X είναι δυνατόν να επαγάγει φαινόμενα διάβρωσης σε

υλικά, όπως μέταλλα και γυαλιά. Επίσης είναι πιθανό να επιφέρει αλλοιώσεις στα οργανικά συστατικά που συχνά συνυπάρχουν με τα ανόργανα σε πολλά έργα τέχνης ή στα αρχαιολογικά υπολείμματα. Στην περίπτωση αυτή πρέπει να ληφθούν μέτρα για χαμηλή ροή, ένταση και χρόνο έκθεσης στις ακτίνες X.

Τέλος, είναι σύνηθες να μην επιτρέπεται τα αντικείμενα προς ανάλυση να μεταφερθούν μακριά από το χώρο έκθεσης ή αποθήκευσής τους για λόγους προστασίας και υπόκεινται σε αυστηρούς νόμους και κανονισμούς. Για το λόγο αυτό τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί φορητές οργανολογίες για τεχνικές όπως XRF και Raman, η εφαρμογή των οποίων διαδίδεται ολοένα και περισσότερο και δημιουργεί την απαίτηση ανάπτυξης φορητής οργανολογίας και σε άλλες αναλυτικές τεχνικές.

Διαφαίνεται από τα παραπάνω, ότι οι τεχνικές που είναι δυνατόν να εφαρμοστούν in situ και χωρίς δειγματοληψία ή προετοιμασία του δείγματος είναι ελάχιστες. Η φασματοσκοπία πλάσματος επαγόμενου από λέιζερ (LIBS), η τεχνική που κυρίως απασχολεί την παρούσα εργασία αναλύεται στο Κεφάλαιο 2 και αφού παρατεθούν οι φυσικές αρχές και τα κύρια χαρακτηριστικά της, θα γίνει μια σύγκριση της με τις υπόλοιπες αναλυτικές τεχνικές.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. J. Stephenson, “The materials and techniques of painting”, Thames and Hudson Ltd, London, 1989
2. D. Thompson, Οι τεχνικές και τα υλικά της μεσαιωνικής ζωγραφικής, Εκδόσεις Αρμός Αθήνα, 1998
3. Α. Αλεξοπούλου Ζαγοράνου, Γ. Χρυσουλάκης, Θετικές επιστήμες και έργα τέχνης, Εκδόσεις Γκόνη Αθήνα, 1993
4. Ιστοσελίδα: <http://www-geology.ucdavis.edu/~cowen/~GEL115/115CH4.html>
5. D. Scott, Metallography and microstructure of ancient and historic metals, The J. Paul Getty Trust, Editor Irina Averkieff, 1991
6. J. Miettinen, Thermodynamic Description of the Cu-Al-Zn and Cu-Sn-Zn Systems in the Copper-Rich Corner, Calphad, 26, 2002, pp 119-139
7. A.M. Pollard, C. Heron “Archaeological Chemistry” The Royal Society of Chemistry UK 1996
8. R.H. Tykot, Scientific methods and applications to archaeological provenance studies, Proceedings of the International School of Physics “Enrico Fermi” Course CLIV, M. Martini, M. Milazzo and M. Piacentini (Eds.) IOS Press, Amsterdam 2004
9. D.C. Harris, M.D. Bertolucci, “Symmetry and spectroscopy - An introduction to vibrational and electronic spectroscopy” Dover publications Inc. New York, 1989
10. W. Demtröder, “Laser spectroscopy. Basic concepts and instrumentation”, Springer series in chemical physics 5, Springer – Verlag 3rd printing, 1988
11. G. Spoto, A. Torrisi, A. Contino, “Probing archaeological and artistic solid materials by spatially resolved analytical techniques” Chem. Soc. Rev. **29** 2000, 429-439
12. Modern analytical methods in art and archaeology, Vol. 155 in Chemical Analysis, A Series of Monographs on Analytical Chemistry and its Applications, Ed. J. D. Winefordner John Wiley and Sons Inc, 2000
13. S.M.M. Young, A.M. Pollard, in Modern Analytical Methods in Art and Archaeology, edited by E. Ciliberto and G. Spoto (John Wiley and Sons, New York) 2000, 21-54
14. M.J. Hughes, M.R. Cowell, P. T. Craddock Atomic absorption techniques in archaeology, Archaeometry **18** 1976, 19-37
15. B. Gratuze, M. Blet-Lemarquand, J.N. Barrandon, Mass spectrometry with laser sampling: a new tool to characterize archaeological materials. J Radioanal Nuclear Chem 247 2001, 645–656
16. S.M.M. Young, P. Budd, R. Haggerty, A.M. Pollard, Inductively coupled plasma-mass spectrometry for the analysis of ancient metals, Archaeometry 39 1997, 379–392
17. G.D. Smith, R. J. H. Clark, Raman microscopy in archaeological science, Journal of Archaeological Science 31 2004, 1137-1160
18. G.D. Smith, R. J. H. Clark, Raman microscopy in art history and conservation science, Reviews in Conservation 2001, edited by Sally Woodcock
19. “Modern techniques in Raman spectroscopy”, edited by J. J. Laserna, 1996, John Wiley & Sons Ltd.

20. I.M. Bell, R.J.H. Clark, P.J. Gibbs, Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments (pre~1850 AD), *Spectrochim Acta A* **53** 1997, 2159-2179
21. C.W. Beck, Infrared spectroscopy, in: L. Ellis (Ed.), *Archaeological Method and Theory: An Encyclopedia*, Garland, New York, 2000, 305–307
22. A. Gianoncelli, G. Kourousias “Limitations of portable XRF implementations in evaluating depth information: an archaeometric perspective” *Appl. Phys. A* **89** 2007, 857-863
23. K. Janssens, G. Vittiglio, I. Deraedt, A. Aerts, B. Vekemans, L. Vincze, F. Wei, I. Deryck, O. Schalm, F. Adams, A. Rindby, A. Knöchel, A. Simionovici, A. Snigirev, “Use of microscopic-XRF for non-destructive analysis in art and archaeology” *X-Ray Spectrometry*, **29** 2000, 73-91
24. B. Kanngiesser, I. Mantouvalou, W. Malzer, T. Wolff, O. Hahn, Non-destructive, depth resolved investigation of corrosion layers of historical glass objects by 3D Micro X-ray fluorescence analysis, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **23** 2008, 814-19
25. J.B. Lambert, C. D. McLaughlin X-Ray photoelectron spectroscopy: A new analytical method for the examination of archaeological artifacts, *Archaeometry* **18** 1976, 169-180
26. J.-L. Hodeau, R. Guinebretiere “Crystallography: past and present” *Appl. Phys. A* **89** 2007, 813-823
27. M. Schreiner, M. Melcher, K. Uhler, “Scanning electron microscopy and energy dispersive analysis: applications in the field of cultural heritage” *Anal. Bioanal. Chem.* **387** 2007, 737-747
28. I. M. Govil “PIXE-A tool for non-destructive trace element analysis” *Current Science* **80** 2001, 1542-1549
29. G. Spoto, Secondary ion mass spectrometry in art and archaeology, *Thermochim. Acta* **365** 2000, 157-166
30. K. Keune, J. J. Boon, “Imaging SIMS of a paint cross section taken from an early netherlandish painting by Rogier van der Wayden” *Anal. Chem.* **76** 2004, 1374-1385
31. M.D. Glascock, H. Neff, Neutron activation analysis and provenance research in archaeology, *Meas. Sci. Technol.* **14** 2003, 1516–1526
32. C. Heron, E.M. Aveling, C. Challinor, B. Derham, R.J. Stacey, B. Stern, Chromatography in archaeology. *Chromatography and separation technology* 5 Dec. 1998/ Jan. 1999, 4-8
33. R.P. Evershed, C. Heron, L.J. Goad, Analysis of organic residues of archaeological origin by high-temperature gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry, *Analyst* **115** 1990, 1339-42
34. C. Heron, R. Stacey, Uses of chromatography in archaeology in I. D. Wilson, E. R. Adlard, C. F. Poole and M. Poole (ed.) *Encyclopedia of Separation Science: 2083-2089* 2000 London: Academic Press

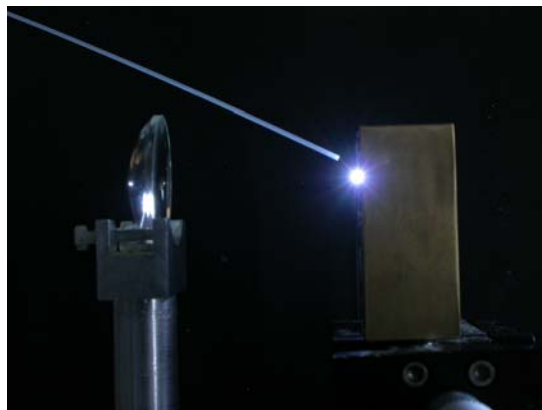
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ ΕΠΑΓΟΜΕΝΟΥ ΑΠΟ ΛΕΙΖΕΡ (LIBS)

2.1. Φυσικές αρχές και χαρακτηριστικά της τεχνικής LIBS

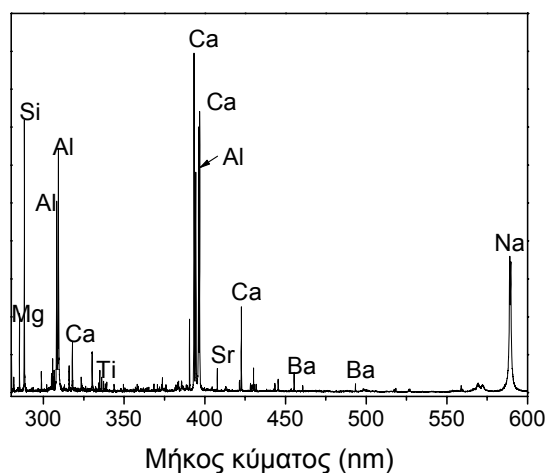
Η φασματοσκοπία πλάσματος επαγόμενου από λέιζερ (LIBS-Laser Induced Breakdown Spectroscopy) είναι μια αναλυτική τεχνική που επιτρέπει τον προσδιορισμό της στοιχειακής σύστασης ενός υλικού. Βασίζεται στην ανάλυση του χαρακτηριστικού ατομικού φθορισμού, που εκπέμπεται από ένα μικρο-πλάσμα, το οποίο δημιουργείται κατά την ακτινοβολήση υλικού με δέσμη λέιζερ υψηλής ισχύος. Η τεχνική χρησιμοποιείται για την ποιοτική και ημι-ποσοτική ανάλυση ενός υλικού (στερεού, υγρού ή αέριου), ενώ υπό προϋποθέσεις χρησιμοποιείται και για ποσοτική ανάλυση. Η τεχνική LIBS απαντάται και με τους αγγλικούς όρους LIPS (Laser Induced Plasma Spectroscopy), LSS (Laser Spark Spectroscopy), LOES (Laser Optical Emission Spectroscopy).

Σε ένα τυπικό πείραμα LIBS, μια δέσμη λέιζερ με διάρκεια παλμού της τάξης των μερικών ns ($1\text{ ns} = 10^{-9}\text{ s}$), εστιάζεται με τη βοήθεια φακού εστίασης στην επιφάνεια ενός υλικού ($\sim 10^{-4}\text{ cm}^2$), επιτυγχάνοντας πυκνότητα ισχύος της τάξης του 10^9 W/cm^2 . Αυτό οδηγεί μέσα από μια σειρά διαδικασιών (εξηγούνται αναλυτικά στη συνέχεια του κεφαλαίου) σε αποδόμηση του υλικού (laser ablation) και παραγωγή πλάσματος. [1] Το πλάσμα αποτελείται από ένα σύνολο ατόμων, ιόντων και ελεύθερων ηλεκτρονίων και είναι ηλεκτρικά ουδέτερο στο σύνολό του. Ένα βασικό χαρακτηριστικό του πλάσματος είναι ο βαθμός ιονισμού του. Ένα πλάσμα ασθενώς ιονισμένο, για παράδειγμα, είναι αυτό στο οποίο ο λόγος των ηλεκτρονίων προς τα υπόλοιπα είδη είναι χαμηλότερος από 10%. Τέτοιου είδους είναι και το πλάσμα επαγόμενο από λέιζερ, που χρησιμοποιείται στη φασματοσκοπία LIBS. [2] Στην Εικόνα 2.1 φαίνεται το πλάσμα ύστερα από ακτινοβολήση επιφάνειας μεταλλικού στόχου με παλμικό λέιζερ.



Εικόνα 2.1: Το πλάσμα όπως δημιουργείται κατά την ακτινοβολήση ορειχάλκινου δείγματος με παλμικό λέιζερ (Nd:YAG, $\lambda = 1064\text{ nm}$, ns) σε ατμοσφαιρικό περιβάλλον

Κατά την αποδιέγερση των ειδών του πλάσματος (ατόμων και ιόντων) εκπέμπεται μια ακτινοβολία, χαρακτηριστική των στοιχείων που αποτελούν το πλάσμα. Το είδος των στοιχείων αυτών εξαρτάται από τη σύσταση του προς ανάλυση δείγματος. Συνεπώς, η φασματοσκοπική ανάλυση της εκπομπής ακτινοβολίας του πλάσματος οδηγεί στην ποιοτική και ποσοτική ανάλυση του δείγματος. Ένα χαρακτηριστικό φάσμα LIBS της μπλε χρωστικής λαζουρίτης ($\text{Na}_3\text{Ca}(\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12})\text{S}$) παρατίθεται στο Σχήμα 2.1, όπου διακρίνονται οι χαρακτηριστικές ατομικές γραμμές εκπομπής των Na, Al, Si, Ca.



Σχήμα 2.1: Φάσμα LIBS της χρωστικής λαζουρίτης ($\text{Na}_3\text{Ca}(\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12})\text{S}$)

Μερικά από τα χαρακτηριστικά, που καθιστούν την τεχνική ανταγωνιστική είναι η δυνατότητα ανάλυσης κάθε είδους υλικού: στερεού, υγρού και αέριου. Τα υλικά που αναλύονται είναι ως επί το πλείστον ανόργανα και τα όρια ανίχνευσης είναι δυνατόν να φτάσουν τα μερικά ppm. Επίσης, δεν απαιτείται δειγματοληψία ούτε προετοιμασία του δείγματος, οπότε η εφαρμογή της μεθόδου πραγματοποιείται *in situ*. Παράλληλα, ένας και μόνο παλμός λέιζερ και το αντίστοιχο φάσμα που καταγράφεται παρέχει την απαιτούμενη αναλυτική πληροφορία. Το γεγονός αυτό συνιστά ευκολία στην εφαρμογή και ταχύτητα ανάλυσης. Ένα ακόμα χαρακτηριστικό που καθιστά την τεχνική ελκυστική είναι και η σχετικά απλή οργανολογία.

Ιδιαίτερα στο πεδίο της αρχαιολογίας και της τέχνης, το γεγονός ότι η ανάλυση πραγματοποιείται πάνω στο ίδιο το αντικείμενο, και όχι σε δείγμα που έχει ληφθεί από αυτό, συμβάλλει στην ελαχιστοποίηση της επέμβασης. Στην ελάχιστη επέμβαση συντελεί και το ότι επιτυγχάνεται μικροσκοπική χωρική ανάλυση (της τάξης των λίγων δεκάδων μm). Παράλληλα, το γεγονός της αποδόμησης με κάθε παλμό μιας μικροποσότητας υλικού (βάθους λίγων nm- μm) παρέχει τη δυνατότητα στρωματογραφικής ανάλυσης. Συνεπώς, με την καταγραφή των διαδοχικών

φασμάτων από παλμούς που ακτινοβολούν το ίδιο σημείο, είναι δυνατόν να αναλυθούν πολυστρωματικά υλικά, όπως πίνακες ζωγραφικής, ή ακόμα και αντικείμενα στην επιφάνεια των οποίων έχουν σχηματισθεί προϊόντα διάβρωσης ή κρούστες. Καθώς η αποδόμηση οδηγεί στην αφαίρεση υλικού της τάξης μερικών δεκάδων ng (π.χ. για Cu με αποδομούμενο όγκο ανά παλμό $V = 10^{-8} \text{ cm}^3$ προκύπτει $m = 90 \text{ ng}$), η τεχνική είναι δυνατόν να θεωρηθεί ως σχεδόν μη καταστρεπτική ή μικροκαταστρεπτική. Τέλος, είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί εύχρηστος εξοπλισμός μικρού μεγέθους, που ενσωματώνεται σε φορητές μονάδες, επιτρέποντας με αυτόν τον τρόπο τη μεταφορά του συστήματος σε μουσεία, εργαστήρια συντήρησης ή ακόμα και χώρους ανασκαφών. [3]

Οι απαρχές της τεχνικής φτάνουν στις αρχές της δεκαετίας του 1960, όταν με την ανάπτυξη των παλμικών λέιζερ παρατηρήθηκε η παραγωγή πλάσματος από τους F. Breh και L. Cross. Ο Maker ανέφερε την πρώτη παρατήρηση οπτικά επαγομένης αποδόμησης σε αέριο, ενώ ο Runge έθεσε το θέμα της άμεσης διέγερσης σπινθήρα σε μέταλλα από ένα λέιζερ ρουμπινιού. [2,4,5,6]. Ωστόσο, η τεχνική έχει συναντήσει ευρεία αποδοχή και εφαρμογή σε ποικίλα πεδία τα τελευταία 20 χρόνια, λόγω κυρίως της ανάπτυξης ανιχνευτών με δυνατότητα χρονικής ανάλυσης (ICCD) καθώς και σύγχρονων λέιζερ. Οι εφαρμογές της τεχνικής περιλαμβάνουν αναλύσεις υλικών σε βιομηχανικές μονάδες για τον έλεγχο ποιότητας, καθώς και αναλύσεις γεωλογικού και βιολογικού υλικού. Μόλις το 1997 αναφέρθηκε η εφαρμογή της τεχνικής στην ανάλυση υλικών σε έργα τέχνης, οπότε αναλύθηκαν χρωστικές και μίγματά τους, πραγματοποιήθηκε στρωματογραφική ανάλυση σε πρότυπα πολυστρωματικά δείγματα και αναλύθηκε ένας ζωγραφικός πίνακας [7].

2.2. Διαδικασία αποδόμησης και δημιουργίας πλάσματος

Στην παράγραφο αυτή περιγράφονται οι κύριοι μηχανισμοί δημιουργίας πλάσματος. Τα φαινόμενα που περιγράφονται αφορούν στην αλληλεπίδραση του λέιζερ με στερεά υλικά, καθώς σε τέτοιου είδους υλικά εστιάζεται η παρούσα μελέτη.

Για τη δημιουργία πλάσματος απαιτείται συνήθως πυκνότητα ισχύος $I > 10^9 \text{ W/cm}^2$. Η διαδικασία ξεκινά με την απορρόφηση ενός ποσοστού της προσπίπτουσας ενέργειας του λέιζερ (διάρκεια παλμού: ns) από το στόχο. Η απορρόφηση της ενέργειας, οδηγεί στην παραγωγή ελεύθερων ηλεκτρονίων στο υλικό. Τα ηλεκτρόνια αυτά, έχοντας αυξημένη κινητική ενέργεια, είτε εγκαταλείπουν το στερεό άμεσα (τα θερμότερα από αυτά) σε χρονική κλίμακα μερικών fs είτε θερμαίνουν το στερεό μέσω αλληλεπίδρασης με τα φωνόνια (χρονική κλίμακα μερικών ps). Η αύξηση στη θερμοκρασία προκαλεί τήξη και εξάτμιση του δείγματος, αλλά λόγω του ότι η

ταχύτητα εξάτμισης είναι σχετικά αργή, η ενέργεια που συσσωρεύεται κατά τη χρονική διάρκεια εφαρμογής του παλμού οδηγεί σε δραματική αύξηση της θερμοκρασίας και πίεσης των εσωτερικών στοιβάδων του υλικού. Συνεπώς, πριν προλάβει να εξατμιστεί η επιφανειακή στοιβάδα, το υλικό οδηγείται σε «εκρηκτική» αποδόμηση. Η διαδικασία εξάτμισης περιγράφεται συχνά από την εξίσωση ροής θερμότητας:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial T}{\partial z} \left(k \frac{\partial T}{\partial z} \right) + a A I_0 \exp(-az) \quad [2.1]$$

όπου T , ρ , C_p , k , A είναι η θερμοκρασία, πυκνότητα, ειδική θερμότητα, θερμική αγωγιμότητα και απορρόφηση του λέιζερ από την επιφάνεια του στόχου, ενώ I_0 είναι η ένταση της ενέργειας του παλμού και z η διεύθυνση κάθετη στην επιφάνεια του στόχου. [11,18]

Το εξατμιζόμενο αέριο που βρίσκεται ακριβώς πάνω από το στόχο τείνει να συμπυκνωθεί, με αποτέλεσμα την περαιτέρω απορρόφηση της ενέργειας της δέσμης (μέσω διαδικασιών που περιγράφονται στη συνέχεια) και τη σκέδασή της, αυξάνοντας με αυτό τον τρόπο την θέρμανση και τον ιονισμό του αποδομημένου υλικού, με αποτέλεσμα το σχηματισμό του πλάσματος.

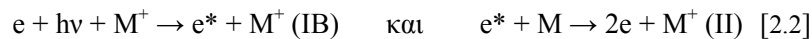
2.3. Μηχανισμοί απορρόφησης ενέργειας λέιζερ

Όπως φαίνεται από τη διαδικασία δημιουργίας πλάσματος, μια από τις βασικές προϋποθέσεις για τη δημιουργία πλάσματος είναι η παραγωγή ελεύθερων ηλεκτρονίων στο υλικό και η αύξηση του αριθμού των ηλεκτρονίων στο εξατμιζόμενο υλικό. Η διαδικασία σχηματισμού και πολλαπλασιασμού των ελεύθερων ηλεκτρονίων γίνεται μέσω της απορρόφησης των φωτονίων του λέιζερ. Η διαδικασία απορρόφησης των φωτονίων γίνεται βασικά με δύο μηχανισμούς: τον ιονισμό χιονοστιβάδας και τον φωτοϊονισμό. Οι μηχανισμοί αυτοί είναι συμπληρωματικοί και είναι δυνατόν να συμβαίνουν ταυτόχρονα, ενώ ανάλογα με τις συνθήκες κυριαρχεί ο ένας έναντι του άλλου.

2.3.1. Ιονισμός χιονοστιβάδας

Ο ιονισμός χιονοστιβάδας είναι μια διαδικασία που περιλαμβάνει στην ουσία δύο φαινόμενα: την αντίστροφη ακτινοβολία πέδησης (inverse Bremsstrahlung - IB) και τον ιονισμό μέσω κρούσεων (impact ionization - II). Η αντίστροφη ακτινοβολία πέδησης είναι η διαδικασία κατά την οποία ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο, κατά τις κρούσεις του με φορτισμένα σωματίδια, ιόντα ή πυρήνες, απορροφά φωτόνια κερδίζοντας ενέργεια. Το τρίτο σωματίδιο απαιτείται για να διατηρηθεί η ενέργεια και η ορμή.

Αφού πραγματοποιηθεί μια σειρά από διεργασίες αντίστροφης ακτινοβολίας πέδησης, τότε η κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου υπερβαίνει την ενέργεια χάσματος για τους ημιαγωγούς ή το έργο ιονισμού για τα μέταλλα και στη συνέχεια με ιονισμό μέσω κρούσεων (με άλλα άτομα) παράγεται και άλλο ελεύθερο ηλεκτρόνιο. Τα δύο ηλεκτρόνια που παράγονται με τον τρόπο αυτό έχουν χαμηλότερες τιμές κινητικής ενέργειας και αυξάνουν πάλι την ενέργειά τους μέσω αντίστροφης ακτινοβολίας πέδησης. Με αυτόν τον τρόπο λειτουργεί ο ιονισμός χιονοστιβάδας και αυξάνεται ο αριθμός των ελεύθερων ηλεκτρονίων. [9] Σχηματικά, η όλη διαδικασία είναι δυνατόν να εκφραστεί με βάση τις παρακάτω σχέσεις:



Η διαδικασία IB εννοείται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος (δηλαδή υπέρυθρο παρά ορατό και υπεριώδες), όπως εκφράζεται και από τη σχέση για το συντελεστή απορρόφησης IB, α_{IB} :

$$\alpha_{IB} = \sigma_{IB} N_e = \frac{4}{3} \left(\frac{2\pi}{3k_B T_e} \right)^{1/2} \frac{Z^2 e^6}{h c m_e^{3/2} \nu^3} N_i g_{ff} \left(1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T_e} \right) \right) N_e \quad [2.3]$$

όπου σ_{IB} είναι η ενεργός διατομή, N_i και N_e είναι η πυκνότητα πληθυσμού των ιόντων και ηλεκτρονίων, ν η συχνότητα του λέιζερ, m_e και e η ηλεκτρονική μάζα και το φορτίο αντίστοιχα, Z το ιοντικό φορτίο, h η σταθερά Planck και k_B η σταθερά Boltzmann.

Παρόλα αυτά, ο συντελεστής α_{IB} εξαρτάται και από το βαθμό ιονισμού του ατμού/πλάσματος αλλά και από την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας εξατμίσης. Έτσι, η πραγματική αποτελεσματικότητα της διαδικασίας απορρόφησης μέσω IB εξαρτάται από αρκετούς παράγοντες, που έχουν να κάνουν με τις θερμο-φυσικές ιδιότητες του στόχου και την αλληλεπίδραση της δέσμης του λέιζερ με τα είδη που έχουν εξατμιστεί (δηλαδή το δυναμικό ιονισμού και την ηλεκτρονική δομή των εξατμισμένων ατόμων). Συγκεκριμένα, τα ηλεκτρόνια που παράγονται από φωτοϊονισμό (PI) και ιονισμό μέσω κρούσεων (II) είναι δυνατόν να συμμετέχουν στη διαδικασία απορρόφησης IB. Παρόλα αυτά, τα ηλεκτρόνια που εξατμίζονται απευθείας από το υλικό μπορούν να συνεισφέρουν αποτελεσματικά στην απορρόφηση IB στα πρώτα στάδια της αλληλεπίδρασης λέιζερ-στόχου. [10]

2.3.2. Φωτοϊονισμός και πολυφωτονικός ιονισμός

Φωτοϊονισμός καλείται η φυσική διαδικασία κατά την οποία ένα προσπίπτον φωτόνιο εξέλκει ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια από ένα άτομο, ιόν ή μόριο. Για να πραγματοποιηθεί αυτό, ένα φωτόνιο πρέπει να έχει κατάλληλη ενέργεια ώστε να επιτύχει τον ιονισμό του ατόμου. Τα φωτόνια με τιμές ενέργειας μικρότερες από την ηλεκτρονική ενέργεια σύνδεσης είναι δυνατόν να

απορροφηθούν ή να σκεδαστούν αλλά δεν έχουν τη δυνατότητα να φωτοϊονίσουν ένα άτομο ή ιόν. Το φαινόμενο εκφράζεται σχηματικά από τη σχέση:



Όταν περισσότερα από ένα φωτόνια ($m > 1$) απορροφώνται ταυτόχρονα από ένα άτομο και το ιονίζουν, τότε το φαινόμενο καλείται πολυφωτονικός ιονισμός. Ο πολυφωτονικός ιονισμός είναι ανάλογος του I^m , όπου I είναι η ένταση της ακτινοβόλησης από το λέιζερ και m ο αριθμός των φωτονίων που απαιτούνται για τον ιονισμό. Η διαδικασία αυτή συμβαίνει στη διάρκεια λίγων fs και συνήθως απαιτούνται υψηλής ενέργειας φωτόνια ($\lambda < 1 \mu\text{m}$). [9] Επίσης, λόγω της μη γραμμικότητας του φαινομένου ο πολυφωτονικός ιονισμός ευνοείται στην περίπτωση ακτινοβόλησης με λέιζερ υπερβραχείας διάρκειας παλμών (ps και fs).

Ο συντελεστής απορρόφησης, a_{PI} , για τον φωτοϊονισμό δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$a_{PI} = \sigma_{PI} N_I \cong \sum_n 2.9 \times 10^{-17} \frac{(\epsilon_I)^{5/2}}{(h\nu)^3} N_I \quad [2.5]$$

όπου $h\nu$ η ενέργεια φωτονίου (σε eV), ϵ_I (σε eV) και N_I (σε cm^{-3}) η ενέργεια ιονισμού και η πυκνότητα πληθυσμού στη διεγερμένη κατάσταση I , ενώ το άθροισμα γίνεται επί των ενεργειακών επιπέδων που ικανοποιούν τη συνθήκη $h\nu > \epsilon_I$. [10]

Οι διαδικασίες επανασύνδεσης δύνανται να αντισταθμίσουν την παραγωγή ηλεκτρονίων, μειώνοντας έτσι την πυκνότητα των φορτισμένων σωματιδίων στο πλάσμα. Αν η σταθερά του χρόνου επανασύνδεσης είναι συγκρίσιμη ή μεγαλύτερη από τη διάρκεια του παλμού του λέιζερ, τα ηλεκτρόνια που παράγονται από τις διαδικασίες ιονισμού συμβάλλουν στην απορρόφηση με αντίστροφη ακτινοβολία πέδησης. Ο ρυθμός επανασύνδεσης είναι δυνατόν να εκτιμηθεί λαμβάνοντας υπόψη τους χρόνους χαλάρωσης της επανασύνδεσης τριών σωμάτων (TBR-Three Body Recombination) καθώς και της επανασύνδεσης φωτονίων (PHR-Photo-Recombination) που δίνονται από τις ακόλουθες σχέσεις:

$$\tau_{TBR} \approx 1.1 \times 10^{26} Z^{-3} T_e^{9/2} N_e^{-2} \quad [2.6]$$

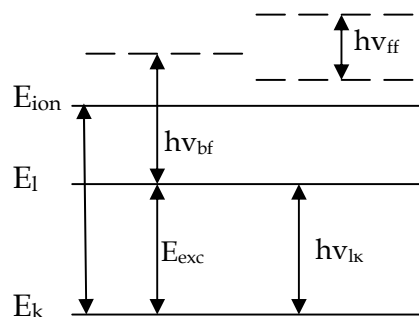
$$\tau_{PHR} \approx 3.7 \times 10^{12} Z^{-2} T_e^{3/4} N_e^{-1} \quad [2.7]$$

Τα T_e και N_e είναι εκφρασμένα σε eV και cm^{-3} αντίστοιχα. Για τυπικές ηλεκτρονιακές πυκνότητες $10^{18} < N_e < 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ και θερμοκρασία T_e μερικών eV, το τ_{TBR} παίρνει συγκρίσιμες τιμές με τις σταθερές χρόνου διέγερσης και ιονισμού, επηρεάζοντας σημαντικά τη δυναμική του πλάσματος κατά τη χρονική διάρκεια του παλμού, ενώ οι χρόνοι επανασύνδεσης φωτονίων είναι πολύ μεγαλύτεροι από τη διάρκεια του παλμού. Αυτό ισχύει μέχρι το πλάσμα να εξαπλωθεί σε μέγεθος περίπου ίσο με $100 \mu\text{m}$ και η πυκνότητά του να μειωθεί σε τιμές $N_e < 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ενώ το

$\tau_{TBR} \sim 1 \mu s$. Έτσι, καθώς το πλάσμα εξαπλώνεται, ο χρόνος τ_{TBR} γίνεται τόσο μεγάλος που ο βαθμός ιονισμού του πλάσματος παραμένει πρακτικά σταθερός. [10]

2.4. Ακτινοβολία εκπομπής

Η ακτινοβολία που εκπέμπεται από το πλάσμα αποτελείται από την ακτινοβολία εκπομπής από μεταβάσεις μεταξύ δέσμιων καταστάσεων, από μεταβάσεις μεταξύ δέσμιων-ελεύθερων καταστάσεων και από μεταβάσεις μεταξύ ελεύθερων καταστάσεων. Στο Σχήμα 2.2 παρατίθεται σχηματικά κάθε είδους μετάβαση.



Σχήμα 2.2: Σχηματική αναπαράσταση των διαφορετικών πιθανών μεταβάσεων στο πλάσμα

Η εκπομπή διακριτών φασματικών γραμμών συμβαίνει για ηλεκτρονικές μεταπτώσεις μεταξύ δέσμιων ενεργειακών καταστάσεων, αφού η διακριτή φύση μεταξύ της αρχικής και τελικής κατάστασης δίνει με την σειρά της ένα διακριτό, γραμμικό φάσμα. Η χαρακτηριστική ακτινοβολία δίνεται από τη σχέση:

$$h\nu_{ik} = E_l - E_k \quad [2.8]$$

όπου ν_{ik} είναι η συχνότητα της ακτινοβολίας που εκπέμπεται κατά τη μετάβαση από τη διεγερμένη κατάσταση l στην αρχική k .

Οι μεταβάσεις μεταξύ καταστάσεων διαφορετικού βαθμού ιονισμού ανήκουν στις μεταβάσεις μεταξύ δέσμιων-ελεύθερων καταστάσεων. Παράδειγμα τέτοιας μετάβασης είναι η ακτινοβολία επανασύνδεσης (ακτινοβολία που εκπέμπεται κατά την επανασύνδεση ενός ελεύθερου ηλεκτρονίου με ένα ιόν). Σε αυτή τη μετάβαση, το υψηλότερο ενεργειακά επίπεδο του ηλεκτρονίου ανήκει στο συνεχές ενεργειακό φάσμα, ενώ το χαμηλότερο ενεργειακά επίπεδο είναι διακριτή κατάσταση, οπότε η ακτινοβολία που προκύπτει είναι συνεχής. Φαίνεται παρακάτω η σχέση που εκφράζει αυτού του είδους τη μετάβαση:

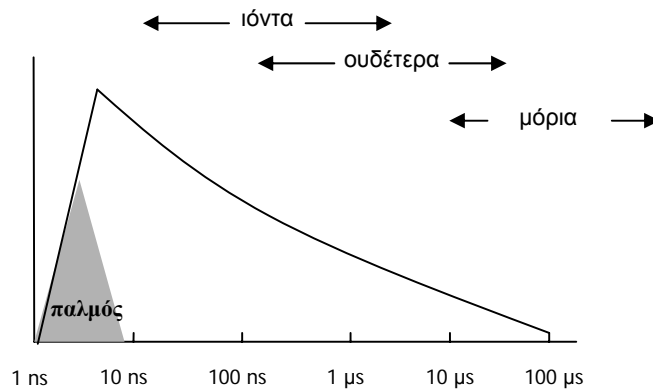
$$h\nu_{bf} = E_{\infty} + E_{kin} - E_l \quad [2.9]$$

όπου E_{kin} είναι η κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου.

Τέλος, η ακτινοβολία ($h\nu_{ff}$) που προέρχεται από τις μεταβάσεις μεταξύ ελευθέρων ενεργειακών επιπέδων συμβαίνει κατά την επιβράδυνση/επιτάχυνση ενός φορτισμένου σωματιδίου μέσα σε ένα πεδίο Coulomb άλλων φορτισμένων σωματιδίων και καλείται ακτινοβολία Bremsstrahlung ή ακτινοβολία πέδησης. Το μεγαλύτερο μέρος της ακτινοβολίας Bremsstrahlung προέρχεται από τις κρούσεις ιόντων-ηλεκτρονίων και αφού οι αρχικές και τελικές ενεργειακές καταστάσεις ανήκουν στο συνεχές συνεπάγεται ότι η ακτινοβολία Bremsstrahlung είναι συνεχής. Σε ένα πλάσμα οι σχετικές εντάσεις των διακριτών ατομικών γραμμών και της συνεχούς ακτινοβολίας εξαρτώνται από τους πληθυσμούς των διαφόρων ενεργειακών καταστάσεων. [8]

2.5. Φαινόμενα μετά την αποδόμηση και χρονική εξέλιξη πλάσματος

Η εξέλιξη του πλάσματος μετά το πέρας της ακτινοβολήσης με λέιζερ διακρίνεται σε διάφορες επιμέρους φάσεις. Το αρχικό πλάσμα (δηλαδή σε χρόνους $t \sim 100$ ns) χαρακτηρίζεται από μεγάλες τιμές ηλεκτρονιακής ($N_e \sim 10^{17} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) και ιοντικής πυκνότητας και θερμοκρασίας που κυμαίνονται έως και $T = 10^5$ K. Το φάσμα εκπομπής κατά το χρονικό αυτό διάστημα χαρακτηρίζεται από έντονο συνεχές υπόβαθρο λόγω της ακτινοβολίας πέδησης και της επανασύνδεσης ηλεκτρονίων και ιόντων που κυριαρχούν. Καθώς το πλάσμα εκτονώνεται και ψύχεται, ακούγεται ένας χαρακτηριστικός ήχος, ο οποίος προέρχεται από το ωστικό κύμα (shock wave) του πλάσματος. Με την πάροδο του χρόνου το πλάσμα ψύχεται λόγω της εκτόνωσης του, το συνεχές υπόβαθρο μειώνεται και οι ατομικές φασματικές γραμμές αρχίζουν να εμφανίζονται λιγότερο διευρυμένες. Η διάρκειά τους φτάνει μέχρι μερικές δεκάδες μs. Στο Σχήμα 2.3 φαίνεται η εξέλιξη της εκπομπής ακτινοβολίας πλάσματος σε ένα τυπικό πείραμα LIBS.



Σχήμα 2.3: Εξέλιξη της εκπομπής ακτινοβολίας από το πλάσμα

2.5.1. Θωράκιση στόχου από το πλάσμα (plasma shielding)

Στην περίπτωση λέιζερ διάρκειας παλμού μερικών ns, το αρχικό τμήμα του παλμού λέιζερ αλληλεπιδρά με το υλικό και, μέσω των διαδικασιών που περιγράφηκαν προηγουμένως, το υλικό θερμαίνεται, τήκεται και εξατμίζεται σε ένα στρώμα πάνω από την επιφάνεια του στερεού. Καθώς το πλάσμα αρχίζει να δημιουργείται σε χρόνο περίπου 1ns, το υπόλοιπο τμήμα του παλμού του λέιζερ θερμαίνει το εξατμιζόμενο υλικό. Ενώ το πλάσμα είναι ελαφρά ιονισμένο, ένα μέρος της ενέργειας του λέιζερ συνεχίζει και διαπερνά το πλάσμα φτάνοντας στην επιφάνεια του στόχου, ενώ παράλληλα μέρος του λέιζερ απορροφάται από το πλάσμα.

Σε αρκετά υψηλή τιμή πυκνότητας ενέργειας, το πλάσμα είναι δυνατόν να γίνει κατά ένα βαθμό αδιαφανές στη δέση του λέιζερ. Το φαινόμενο καλείται θωράκιση του στόχου από το πλάσμα (plasma shielding). Το πλάσμα γίνεται αδιαφανές, όταν η συχνότητα του πλάσματος γίνει μεγαλύτερη από τη συχνότητα του λέιζερ ή αλλιώς, εκφρασμένη σε όρους της κρίσιμης ηλεκτρονιακής πυκνότητας, N_c :

$$N_c \sim (10^{21}/\lambda^2) \text{ cm}^{-3} \quad [2.10]$$

όπου λ είναι το μήκος κύματος του λέιζερ σε μm . Για παράδειγμα, για $\lambda = 1000 \text{ nm}$ η κρίσιμη ηλεκτρονιακή πυκνότητα είναι $N_c = 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, ενώ για $\lambda = 250 \text{ nm}$ είναι $N_c = 1,6 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα φτάνει αυτές τις υψηλές τιμές κατά τα πρώτα ps του σχηματισμού του πλάσματος, οδηγώντας σε απορρόφηση του τελικού τμήματος του παλμού.

2.5.2. Μηχανισμοί διεύρυνσης ατομικών γραμμών

Οι ατομικές γραμμές σε ένα φάσμα LIBS παρουσιάζονται διευρυμένες ειδικά στα αρχικά στάδια δημιουργίας του πλάσματος. Οι λόγοι που οδηγούν σε διεύρυνση των ατομικών γραμμών είναι η φυσική διεύρυνση, το φαινόμενο Doppler και κυρίως το φαινόμενο Stark.

Η φυσική διεύρυνση οφείλεται στον πεπερασμένο χρόνο ζωής των διεγερμένων καταστάσεων και περιγράφεται μαθηματικά από μια κατανομή Lorentz, αλλά στην περίπτωση του πλάσματος που εξετάζεται στην παρούσα εργασία η φυσική διεύρυνση είναι αμελητέα. Η διεύρυνση λόγω φαινομένου Doppler συμβαίνει λόγω της κίνησης των ατόμων, οπότε η συχνότητα της ακτινοβολίας που εκπέμπουν μεταβάλλεται για έναν αδρανειακό παρατηρητή. Το κυρίαρχο όμως φαινόμενο που ευθύνεται για τη διεύρυνση των ατομικών γραμμών στο πλάσμα, είναι το φαινόμενο Stark. Το φαινόμενο αυτό συμβαίνει, όταν το ηλεκτρικό πεδίο του πλάσματος αλληλεπιδρά με την ηλεκτρική διπολική ροπή (ενεργειακό επίπεδο του ατόμου) και επιφέρει μετατόπιση στη φασματική γραμμή (άρα διεύρυνση). Επειδή στους αρχικούς χρόνους ζωής του πλάσματος υπάρχει υψηλή πυκνότητα των ελεύθερων ηλεκτρονίων και ιόντων, το φαινόμενο

Stark κυριαρχεί. Με την πάροδο του χρόνου, πραγματοποιούνται επανασυνδέσεις ιόντων και ηλεκτρονίων μέσα στο πλάσμα, η ηλεκτρονιακή πυκνότητα μειώνεται και τότε ο κύριος λόγος για το εύρος των ατομικών γραμμών είναι η διεύρυνση της πίεσης, λόγω κρούσεων των σωματιδίων (φαινόμενο Stark λόγω ουδετέρων). [12]

2.6. Παράγοντες που επηρεάζουν τη δημιουργία και εξέλιξη του πλάσματος

Η διαδικασία αποδόμησης επηρεάζεται από ένα πλήθος παραγόντων, που σχετίζονται τόσο με τα χαρακτηριστικά του λέιζερ όσο και με το υλικό. Οι παράμετροι που ελέγχονται από τον παλμό του λέιζερ είναι η πυκνότητα έντασης/ισχύος ακτινοβολίας, το μήκος κύματος του λέιζερ και το εύρος του παλμού. Παράλληλα, οι μηχανικές, φυσικές και χημικές ιδιότητες του υλικού επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τη διαδικασία αποδόμησης. [12] Είναι σημαντικό να γίνει κατανοητό, ότι όλοι οι παράγοντες πολλές φορές αλληλεπιδρούν και επηρεάζονται ο ένας από τον άλλο, καθιστώντας δύσκολη τη βελτιστοποίηση των πειραματικών συνθηκών.

2.6.1. Μήκος κύματος ακτινοβολίας

Από την Εξίσωση 2.3 προκύπτει, ότι σε υπέρυθρο μήκος κύματος η διαδικασία θέρμανσης μέσω διεργασιών IB είναι εντονότερη σε σχέση με το ορατό ή υπεριώδες μήκος κύματος. Συγκεκριμένα, ο συντελεστής απορρόφησης IB είναι αντιστρόφως ανάλογος του λ^3 . Στην αποδόμηση υλικού με λέιζερ υπέρυθρου τα πρωταρχικά ηλεκτρόνια που προέρχονται από την εξάτμιση απορροφούν φωτόνια μέσω IB ακόμα και για πολύ χαμηλές τιμές ηλεκτρονιακής πυκνότητας. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ισχυρή θέρμανση των ηλεκτρονίων και τον ιονισμό ακόμα και σε χαμηλή τιμή ενέργειας λέιζερ. Λόγω της υψηλής απορρόφησης της υπέρυθρης ακτινοβολίας από το πλάσμα, δεν είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί αποτελεσματική σύζευξη ενέργειας-στόχου. Συνεπώς, το βάθος αποδόμησης παραμένει χαμηλό ακόμα και σε υψηλές τιμές πυκνότητας ισχύος. [10] Αντίθετα, στο υπεριώδες μήκος κύματος, υπάρχει αυξημένη πιθανότητα απορρόφησης φωτονίων μέσω πολυφωτονικού ιονισμού (Εξίσωση 2.5).

Επίσης, πειραματικές μελέτες έχουν δείξει ότι το κατώφλι δημιουργίας πλάσματος διαφόρων μετάλλων είναι μεγαλύτερο στην περίπτωση χρήσης υπεριώδους σε σχέση με υπέρυθρο μήκος κύματος. [19] Παρόλα αυτά, θεωρητικό μοντέλο (για δείγμα χαλκού) προβλέπει την αντίθετη συμπεριφορά, δηλαδή το κατώφλι δημιουργίας πλάσματος του στόχου είναι υψηλότερο στα 1064 nm από ότι στα 266 και 532 nm, δηλαδή το χαμηλότερο μήκος κύματος οδηγεί σε

αποτελεσματικότερη αποδόμηση. Η συμπεριφορά αυτή εξηγήθηκε μέσω της υψηλής ανακλαστικότητας του στόχου (0,97) στο υπέρυθρο, που αφήνει μόνο το 3% της ενέργειας του λέιζερ να θερμάνει, να τήξει και να εξατμίσει το στόχο (σε σχέση με ανακλαστικότητα 0,34 και 0,61 για το υπεριώδες και ορατό αντίστοιχα). [20] Από τα παραπάνω, γίνεται σαφές, ότι είναι πολύ σημαντικό να πραγματοποιηθούν περαιτέρω μελέτες των διαδικασιών που εμπλέκονται στη δημιουργία και εξάπλωση του πλάσματος για την αποσαφήνιση των φαινομένων που επικρατούν.

2.6.2. Ενέργεια/ισχύς ακτινοβολήσης – ενεργειακό κατώφλι δημιουργία πλάσματος

Όταν οι τιμές πυκνότητας ενέργειας είναι χαμηλότερες από $I < 10^6$ W/cm², η κυρίαρχη διαδικασία που απορρέει από την ακτινοβολήση του στόχου είναι η εξάτμιση. Αυτό σημαίνει, ότι η κύρια διαδικασία είναι θερμική. Το υλικό φτάνει σε θερμοκρασίες τήξης και εξάτμισης και προκαλείται απομάκρυνση υλικού της τάξης των mg, ενώ το βάθος του κρατήρα είναι της τάξης των μερικών μm. Η εξάτμιση συνήθως είναι εκλεκτική, έτσι ώστε οι ατμοί είναι εμπλουτισμένοι σε στοιχεία με υψηλότερη τάση ατμών και γι' αυτό η σύνθεση του απομακρυνόμενου υλικού δεν είναι ίδια με αυτή του στόχου. Επίσης, οι οπτικές και θερμικές ιδιότητες του υλικού μεταβάλλονται κατά τη διάρκεια του παλμού και δεν είναι εύκολο να προβλεφθεί το ποσό της ενέργειας που αλληλεπιδρά με το στόχο ούτε η μάζα που αποδομείται.

Αντίθετα, σε τιμές πυκνότητας ενέργειας $I > 10^9$ W/cm², η διαδικασία είναι εκρηκτική και καλείται αποδόμηση. Η θερμοκρασία εξάτμισης προσεγγίζεται και υπερβαίνεται γρήγορα, σε χρόνο πολύ συντομότερο της διάρκειας παλμού. Όπως αναφέρθηκε στην Παράγραφο 2.2, πριν ακόμα η επιφάνεια εξατμιστεί, το στρώμα κάτω από την επιφάνεια φτάνει σε θερμοκρασία εξάτμισης και αυξάνει την πίεση στο υλικό προκαλώντας την έκρηξη της επιφάνειας, την εκτίναξη του υλικού και τη δημιουργία πλάσματος. Αυτή η διαδικασία είναι κυρίως μη θερμική. Σε αντίθεση με τη διαδικασία εξάτμισης, η αποδόμηση από λέιζερ παράγει πλάσμα του οποίου η σύσταση είναι αντιπροσωπευτική της σύστασης του στόχου και άρα η υπόθεση της στοιχειομετρικής αποδόμησης εκπληρώνεται.

Τέλος, σε ενδιάμεσες τιμές πυκνότητας ενέργειας (μεταξύ 10^6 - 10^9 W/cm²) οι διαδικασίες που κυριαρχούν εξαρτώνται από τις πειραματικές συνθήκες και τα υλικά που χρησιμοποιούνται. [18]

Για το σχηματισμό πλάσματος η πυκνότητα ενέργειας πρέπει να υπερβεί μια **τιμή κατωφλίου**, της τάξης των μερικών J/cm² για παλμούς διάρκειας ns. Όμως, ο σχηματισμός πλάσματος προϋποθέτει και την εξάτμιση της επιφάνειας του υλικού. Η εξάτμιση του δείγματος πραγματοποιείται, όταν η ενέργεια που εναποτίθεται στο υλικό υπερβαίνει το σύνολο της ενέργειας που απαιτείται για την τήξη και την εξάτμιση του υλικού. Συνεπώς η πυκνότητα

ενέργειας του κατωφλίου (F_{th}), κάτω από την οποία δε συμβαίνει εξάτμιση δίνεται από την παρακάτω σχέση [19]:

$$F_{th} = \rho L_v \sqrt{D\tau} \quad [2.11]$$

όπου D είναι ο συντελεστής θερμικής διάχυσης και τ η διάρκεια παλμού.

Μια άλλη σχέση που υπολογίζει το κατώφλι δημιουργίας πλάσματος είναι η παρακάτω [10]:

$$F_{th} = \frac{\rho C_p (T_m - T_0) \sqrt{2D\tau}}{A} \quad [2.12]$$

που λαμβάνει υπόψη και την απορρόφηση A του λέιζερ από το υλικό. Θα πρέπει να σημειωθεί, ότι το κατώφλι της πυκνότητας ισχύος εξαρτάται και από το μήκος κύματος, κυρίως επειδή η απορρόφηση από το υλικό-στόχο εξαρτάται από το μήκος κύματος του προσπίπτοντος φωτός. Επίσης, το κατώφλι εξαρτάται ισχυρά και από το δυναμικό ιονισμού και μάλιστα αυτά τα δύο μεγέθη είναι ευθέως ανάλογα.

Στην περίπτωση πολυφωτονικής απορρόφησης, η ένταση του λέιζερ, I , επηρεάζει άμεσα τη διαδικασία, καθώς όπως ήδη αναφέρθηκε στην Παράγραφο 2.3.2, ο μηχανισμός είναι ανάλογος του I^m .

2.6.3. Διάρκεια παλμού

Όλα τα λέιζερ που χρησιμοποιούνται στην τεχνική LIBS είναι παλμικά. Και αυτό γιατί τα συνεχή λέιζερ προκαλούν συνεχή αποβολή υλικού, διαδικασία η οποία προσομοιάζει περισσότερο στην κανονική εξάτμιση από ότι η διαδικασία αποδόμησης με τη μορφή εκρηκτικής εξάτμισης, η οποία συντελείται με τα παλμικά λέιζερ. Η περιοχή που ακτινοβολείται με το συνεχές λέιζερ, υπόκειται σε διαρκή τήξη και η χωρική σύσταση στο υγρό αλλάζει συνεχώς με το χρόνο λόγω της κλασματικής εξάτμισης και της ανάμειξης με την υγρή φάση. Συνεπώς, η επίδραση συνεχούς λέιζερ στο υλικό δεν οδηγεί σε στοιχειομετρική αποδόμηση και το πλάσμα που δημιουργείται δεν είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί για αναλυτικούς λόγους. Παράλληλα, το πλάσμα πάνω από την επιφάνεια υπόκειται και αυτό σε διαρκή θέρμανση και είναι δυνατόν να λειτουργήσει ως ασπίδα για το δείγμα απέναντι στη δέση του λέιζερ (plasma shielding). Με τη χρήση παλμού λέιζερ διάρκειας ns επιτυγχάνονται αρκετά υψηλές τιμές έντασης για αποδόμηση, ενώ ταυτόχρονα συμβαίνει και επιπρόσθετη θέρμανση του αέριου πλάσματος με τις διαδικασίες που περιγράφηκαν στην Παράγραφο 2.5.

Τα τελευταία χρόνια και ιδιαίτερα με την ανάπτυξη λέιζερ διάρκειας παλμού της τάξης των ps και fs, έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές έρευνες για την επίδραση της διάρκειας παλμού στη δημιουργία και ανάπτυξη του πλάσματος. Τα λέιζερ υπερβραχέων παλμών αλληλεπιδρούν

κυρίως με το υλικό, καθώς το πλάσμα δεν έχει προλάβει να δημιουργηθεί κατά τη διάρκεια του παλμού του λέιζερ. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα όλο ή το μεγαλύτερο τμήμα της ενέργειας του λέιζερ να εναποτίθεται στο υλικό και να μη λαμβάνει χώρα απορρόφηση της ενέργειας του λέιζερ από το πλάσμα. Το γεγονός αυτό βοηθά στην ατομοποίηση του υλικού που αποδομείται. Παράλληλα, με τα λέιζερ αυτά μειώνεται η έκλυση θερμότητας στο στερεό, καθώς με τις κρούσεις των ατόμων του στερεού με τα υψηλής ενέργειας ηλεκτρόνια συντελείται ελαχιστοποίηση της τήξης στην περιοχή του κρατήρα και της κλασματικής εξάτμισης από την υγρή φάση. [11]

Επίσης πειραματικές μελέτες σε ορειχάλκινο δείγμα απέδειξαν τη μείωση του κατωφλίου δημιουργίας πλάσματος στην περίπτωση παλμών διάρκειας fs σε σχέση με ns. [22] Σε δημοσίευση που παρουσιάζει σύγκριση μεταξύ παλμών διάρκειας ps και ns, διαπιστώθηκε η καλύτερη αποδόμηση στην περίπτωση ps διάρκειας παλμού. Όμως και στις δύο περιπτώσεις η ένταση εκπομπής με αυξανόμενη ενέργεια παλμού φτάνει σε σταθεροποίηση (roll-off), κάτι που οφείλεται σε θωράκιση του στόχου από το πλάσμα. Κατά την αποδόμηση ενός ορειχάλκινου δείγματος παρατηρείται, ότι στην περίπτωση ns διάρκειας παλμού συμβαίνει κλασματοποίηση στο πλάσμα και ο λόγος I_{Zn}/I_{Cu} εξαρτάται από την πυκνότητα ενέργειας κάτι που δε συμβαίνει στην περίπτωση ps διάρκειας παλμού, όπου ο λόγος I_{Zn}/I_{Cu} είναι ανεξάρτητος της πυκνότητας ενέργειας. [18] Στην ίδια δημοσίευση, εξηγείται η διαφορά στη θωράκιση από το πλάσμα μεταξύ ns και ps διάρκειας παλμού στη βάση των συγκρούσεων μεταξύ ατόμων, ιόντων και ηλεκτρονίων στην ατμόσφαιρα πάνω από την επιφάνεια του στερεού. Κατά τη διάρκεια του παλμού διάρκειας μερικών ps τα εκτοξευόμενα άτομα/ίοντα του στερεού μετακινούνται μόλις λίγα Å από την επιφάνεια, αν υποθεθούν ταχύτητες της τάξης των $u = 10^6$ cm/s. Σε αντίθεση, τα ηλεκτρόνια με υψηλές ενέργειες (> 100 eV) που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια ps αλληλεπιδράσεων είναι δυνατόν να αποκτήσουν ταχύτητες μέχρι και 10^9 cm/s. Αυτά τα γρήγορα ηλεκτρόνια ταξιδεύουν αρκετές εκατοντάδες μm κατά τη διάρκεια του παλμού και συγκρούονται με τα άτομα του αερίου περισσότερο από ότι με τα άτομα ή ιόντα του στερεού. Τα ηλεκτρόνια αυτά απορροφούν φωτόνια μέσω των κρούσεων με τα άτομα του αερίου. Η θωράκιση του στόχου αυξάνεται και η ενέργεια του λέιζερ που προσπίπτει στο στόχο μειώνεται. Αντίθετα, κατά την αποδόμηση με ns διάρκεια παλμού, τα άτομα/ίοντα του υλικού μετακινούνται κατά αρκετά εκατοντάδες μm (τα γρήγορα φωτοηλεκτρόνια δεν έχουν παρατηρηθεί σε αποδόμηση με ns). Τα άτομα και ιόντα συγκρούονται μεταξύ τους καθώς μετακινούνται στο αέριο και απορροφούν φωτόνια (μέσω IB). Οι κρούσεις μεταξύ των ατόμων του αερίου και των εκτινασσόμενων ατόμων/ιόντων είναι αμελητέες κατά το ns. [18]

2.6.4. Φυσικές ιδιότητες του υλικού-στόχου

Οι φυσικές ιδιότητες του υλικού-στόχου επηρεάζουν σημαντικά το σχήμα και το μέγεθος (διάμετρο και βάθος) των κρατήρων που σχηματίζονται κατά την αποδόμηση. Μια βασική σχέση που συνδέει το συντελεστή απορρόφησης με το μήκος κύματος του λέιζερ είναι η εξής:

$$\alpha = 4n / \lambda \quad [2.13]$$

όπου λ είναι το μήκος κύματος και n ο δείκτης διάθλασης του υλικού. Το μέγεθος $1/\alpha$ λέγεται μήκος απορρόφησης και προσδιορίζει το βάθος διείσδυσης του λέιζερ στο υλικό. [13]

Για παλμούς διάρκειας n_s και μεταλλικούς στόχους το βάθος διείσδυσης της θερμότητας, L_{th} , δίνεται από τη σχέση $L_{th} \approx (2D \cdot \tau)^{1/2}$ όπου τ είναι η διάρκεια παλμού του λέιζερ. Στην περίπτωση αυτή υπάρχει αρκετός χρόνος για διάδοση θερμότητας μέσα στο στερεό και η απορροφούμενη ενέργεια εκτείνεται σε ένα στρώμα με πάχος της τάξης του L_{th} . Καθώς τα μέταλλα χρειάζονται περισσότερη ενέργεια για να εξατμιστούν από ότι για να τηχθούν, η εξάτμιση πραγματοποιείται όταν η ενέργεια που απορροφάται από το εξατμιζόμενο στρώμα είναι μεγαλύτερη από τη λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης ανά μονάδα όγκου, οπότε:

$$TAR = \frac{A(F_L - F_{th})}{\rho L_v} \quad [2.14]$$

όπου TAR είναι το θεωρητικό βάθος αποδόμησης ανά παλμό και $F_L = I_0 \tau$. [10] Μια άλλη σχέση που υπολογίζει το θεωρητικό ρυθμό αποδόμησης είναι η εξής [21]:

$$TAR = \frac{F(1-R)}{[C_p(T_b - T_0) + L_v] \rho} \quad [2.15]$$

όπου F είναι η πυκνότητα ενέργειας. Επίσης, μια ημι-εμπειρική σχέση διατυπώθηκε από τον Allemand, ο οποίος έδειξε ότι η ανακλαστικότητα της επιφάνειας μεταλλικού δείγματος R , η πυκνότητα ρ , η ειδική θερμότητα C_p και το σημείο βρασμού T_b των καθαρών μετάλλων επηρεάζουν σημαντικά το μέγεθος των κρατήρων και η σχέση που περιγράφει το μέγεθος του κρατήρα είναι η ακόλουθη:

$$d = \frac{S(1-R)}{\rho C_p T_b} \quad [2.16]$$

όπου d είναι η διάμετρος του κρατήρα και S σταθερά αναλογίας. Η σχέση αυτή δεν είναι καθολική, ενώ δε λαμβάνει υπόψη τα χαρακτηριστικά της δέσμης του λέιζερ. Είναι όμως ενδεικτική της σημασίας των θερμικών ιδιοτήτων του υλικού στη διάμετρο του κρατήρα.

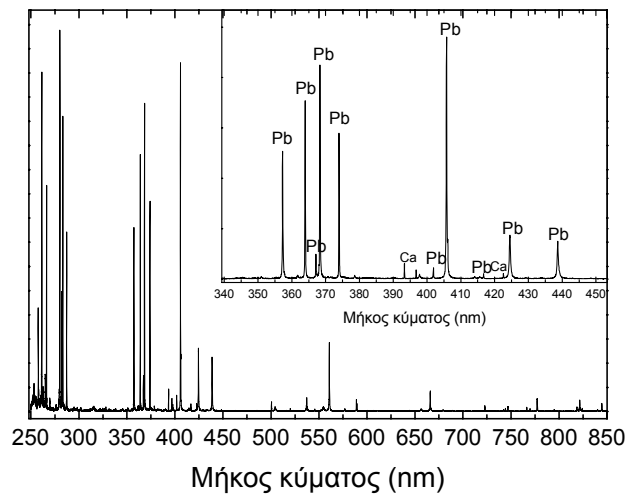
Το είδος της μήτρας επίσης επηρεάζει κατά πολύ το βάθος του κρατήρα (με αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας το βάθος επίσης αυξάνεται), αλλά όχι και τη διάμετρο του. Αν η θερμική

αγωγιμότητα και το σημείο βρασμού του υλικού είναι υψηλά, το παραγόμενο πλάσμα είναι περιορισμένου μεγέθους. [12]

2.7. Η φασματοσκοπία LIBS ως αναλυτική τεχνική

2.7.1. Ποιοτική ανάλυση

Ένα τυπικό φάσμα LIBS απεικονίζεται στο Σχήμα 2.4. Η διαδικασία ταυτοποίησης των φασματικών γραμμών είναι απλή αλλά χρονοβόρα, καθώς κάθε στοιχείο χαρακτηρίζεται από ένα μεγάλο πλήθος επιτρεπτών μεταπτώσεων μεταξύ των ενεργειακών επιπέδων των ατόμων.



Σχήμα 2.4. Τυπικό φάσμα μολύβδου (Pb) το οποίο έχει καταγραφεί με φασματογράφο τύπου Echelle, στη φασματική περιοχή 250 - 850 nm. (Ένθετο: 350 – 450 nm. Το ασβέστιο (Ca) προέρχεται από επιφανειακές επικαθήσεις)

Για την ταυτοποίηση των ατομικών γραμμών χρησιμοποιούνται οι πίνακες ατομικής εκπομπής των στοιχείων (π.χ. Line spectra of the elements, edit. J. Reader C.H. Corliss, “C.R.C. Handbook of Chemistry and Physics” edit. D.R. Lide). Για την επιτυχή ποιοτική ανάλυση του υλικού είναι σημαντικό να είναι γνωστό ποια στοιχεία είναι δυνατόν να περιέχει το δείγμα. Κατόπιν, από τις σχετικές εντάσεις που αναγράφονται στους πίνακες ατομικής εκπομπής, διευκολύνεται η ταυτοποίηση των γραμμών. Πρέπει όμως να λαμβάνεται υπόψη, ότι οι σχετικές εντάσεις εξαρτώνται από την πηγή που παράγει το πλάσμα. Κατά την ταυτοποίηση επίσης, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη ο βαθμός ιονισμού του στοιχείου. Στις συνθήκες που διεξάγονται τα πειράματα LIBS (ενέργεια παλμού, ατμόσφαιρα σαν περιβάλλον αέριο) συνήθως παρατηρούνται είτε ουδέτερα είτε απλά ιονισμένα άτομα. Αντίθετα, ατομικές γραμμές από αποδιέγερση διπλά

και τριπλά ιονισμένων ειδών δεν είναι συνηθισμένο να παρατηρηθούν σε ένα φάσμα LIBS. Επίσης, παρατηρούνται συνήθως ατομικές γραμμές με δυναμικό ιονισμού 6 eV ή και χαμηλότερο, ενώ είναι δύσκολο να εμφανιστούν γραμμές με δυναμικό ιονισμού υψηλότερο από 10 eV. Το είδος των παρατηρούμενων ατομικών γραμμών εξαρτάται από τις πειραματικές συνθήκες, που είναι πιθανό να ευνοούν τη δημιουργία κάποιων ειδών. Επίσης, απαραίτητα, όταν παρατηρείται μια έντονη γραμμή ενός στοιχείου πρέπει να παρατηρούνται και οι υπόλοιπες έντονες κορυφές. [2] Για την ποιοτική ανάλυση είναι ιδιαίτερα συνήθης η σύγκριση του φάσματος προς ανάλυση με φάσματα από πρότυπα υλικά.

2.7.2. Ποσοτική ανάλυση

Η ποσοτική ανάλυση με την τεχνική LIBS είναι μια πολύπλοκη διαδικασία και ένα πλήθος παραγόντων πρέπει να ελεγχθούν, ώστε να επιτευχθεί μια αξιόπιστη μέτρηση. Η ποσοτική ανάλυση βασίζεται στην κατανομή Boltzmann, η οποία δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$I_{\lambda}^{lk} = N_l^z A_{lk} \frac{g_l e^{-\frac{E_l}{k_B T}}}{U_s(T)} \quad [2.17]$$

όπου I_{λ}^{lk} είναι η ένταση γραμμής εκπομπής με μήκος κύματος λ , που αντιστοιχεί σε μετάβαση από την ανώτερη κβαντική κατάσταση l στην κατώτερη k , N_l^z αναφέρεται στην πυκνότητα πληθυσμού του είδους στη διεγερμένη κατάσταση, g_l και E_l είναι το στατιστικό βάρος και η ενέργεια της διεγερμένης κατάστασης l αντίστοιχα, ο δείκτης z δηλώνει το βαθμό ιονισμού του είδους ($z=0$ για ουδέτερα και $z=1$ για απλά ιονισμένα άτομα), A_{lk} είναι η πιθανότητα μετάβασης και $U_s^z(T)$ είναι η εσωτερική συνάρτηση καταμερισμού του είδους σε θερμοκρασία T . Η συνάρτηση καταμερισμού δίνεται από τη σχέση:

$$U_s^z(T) = \sum_l g_l e^{-E_l/k_B T} \quad [2.18]$$

Ουσιαστικά, η κατανομή Boltzmann δηλώνει, ότι η ένταση μιας φασματικής γραμμής εξαρτάται κυρίως από την πυκνότητα πληθυσμού στη διεγερμένη κατάσταση, από τη θερμοκρασία του πλάσματος και από την ενέργεια της διεγερμένης κατάστασης.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την αξιοπιστία της μέτρησης σχετίζονται με το δείγμα, αλλά και με τις πειραματικές παραμέτρους. Όσον αφορά στο δείγμα, αυτό πρέπει να είναι ομοιογενές, τόσο ως προς τη σύσταση όσο και ως προς τη επιφανειακή υφή. Από την άλλη, το γεγονός ότι στην εστιακή απόσταση το μέγεθος του κρατήρα είναι της τάξης των 100-200 μm , εγείρει ερωτήματα ως προς την αντιπροσωπευτική δειγματοληψία, αφού πολλά είναι τα υλικά που έχουν

κοκκομετρία της τάξης των εκατοντάδων μm (ιδιαίτερα λίθοι, χώμα, κ.λ.π.). Στην περίπτωση αυτή είναι απαραίτητο να αναλυθούν περισσότερα από ένα σημεία, ώστε να ελαττωθεί το σφάλμα της μέτρησης. Κατόπιν είναι σημαντικό να ληφθούν υπόψη οι τυχόν φυσικές και χημικές μεταβολές που είναι δυνατόν να υποστεί το δείγμα όταν αλληλεπιδρά με το λέιζερ. Για παράδειγμα, είναι πιθανό να αλλάξει ο συντελεστής απορρόφησης της επιφάνειας στο μήκος κύματος του λέιζερ, καθώς και να μεταβληθεί η επιφανειακή σύσταση με το βάθος αλλά και κατά μήκος της επιφάνειας του υλικού. Επίσης τα φαινόμενα μήτρας (χημικά και φυσικά) επηρεάζουν ιδιαίτερα την ποσοτική ανάλυση. Τα φυσικά φαινόμενα μήτρας σχετίζονται με το μέγεθος των σωματιδίων που απαρτίζουν το δείγμα και είναι πειραματικά τεκμηριωμένο, ότι τα μεγάλο μεγέθους σωματίδια ίσως οδηγούν σε παραπλανητικά ποσοτικά αποτελέσματα, λόγω της μειωμένης εξάτμισης που είναι πιθανό να έχουν (σε σχέση με τα μικρού μεγέθους). Όσον αφορά στα χημικά φαινόμενα μήτρας, αυτά έχουν να κάνουν με τη διαφορετική συμπεριφορά που είναι δυνατόν να εμφανίσει ένα στοιχείο όταν βρίσκεται σε χημικά διαφορετική μήτρα. [2]

2.7.2.1. Υποθέσεις για αξιόπιστη ποσοτική ανάλυση

Για μια αξιόπιστη ποσοτική ανάλυση είναι απαραίτητο να εκπληρώνονται τρεις βασικές προϋποθέσεις: η ύπαρξη στοιχειομετρικής αποδόμησης, τοπικής θερμοδυναμικής ισορροπίας και οπτικά λεπτού πλάσματος. Θεωρείται, ότι οι προϋποθέσεις αυτές εκπληρώνονται σε πειραματικές συνθήκες, όπως αυτές που επικρατούν σε ένα τυπικό πείραμα LIBS.

2.7.2.1α. Στοιχειομετρική αποδόμηση

Με τον όρο στοιχειομετρική αποδόμηση, εννοείται ότι η χημική σύσταση του πλάσματος είναι η ίδια με αυτή του προς ανάλυση δείγματος. Σύμφωνα με μελέτη των Chan και Russo, η αποδόμηση με λέιζερ είναι στοιχειομετρική, αν η πυκνότητα ισχύος στο στόχο είναι $I > 10^9 \text{ W/cm}^2$, πυκνότητα που συνήθως επιτυγχάνεται σε ένα πείραμα LIBS [14]. Μετά την αλληλεπίδραση λέιζερ-υλικού, λαμβάνουν χώρα δύο κύριοι μηχανισμοί: εξάτμιση και αποδόμηση. Ανάλογα με τις τιμές της πυκνότητας ισχύος, αυτοί οι μηχανισμοί συνυπάρχουν και άλλες φορές υπερισχύει ο ένας εκ των δύο. Όπως αναλύθηκε στις Παραγράφους 2.6.2 και 2.6.3, όταν το λέιζερ λειτουργεί σε συνεχή λειτουργία ή είναι παλμικό με διάρκεια 0.1-1 ms και οι τιμές πυκνότητας ισχύος είναι $I < 10^6 \text{ W/cm}^2$, η κυρίαρχη διαδικασία είναι η εξάτμιση. Καθώς η εξάτμιση είναι εκλεκτική, οι ατμοί που προκύπτουν είναι εμπλουτισμένοι σε στοιχεία με υψηλότερη τάση ατμών. Γι' αυτό η σύνθεση του απομακρυνόμενου υλικού δεν είναι ίδια με αυτή του στόχου. Επίσης, οι οπτικές και θερμικές ιδιότητες του υλικού μεταβάλλονται κατά τη

διάρκεια του παλμού και δεν είναι εύκολο να προβλεφθεί το ποσό της ενέργειας που αλληλεπιδρά με το στόχο ούτε η μάζα που αποδομείται.

Αντίθετα, σε πυκνότητες ισχύος $I > 10^9 \text{ W/cm}^2$ και με λέιζερ μέγιστης διάρκειας παλμών μερικά ns, η διαδικασία είναι εκρηκτική και καλείται αποδόμηση. Σε αντίθεση με την εξάτμιση, η αποδόμηση από λέιζερ παράγει πλάσμα του οποίου η σύσταση είναι αντιπροσωπευτική της σύστασης του στόχου και άρα η υπόθεση της στοιχειομετρικής αποδόμησης εκπληρώνεται. Σε ενδιάμεσες πυκνότητες ισχύος ($10^6 < I < 10^9 \text{ W/cm}^2$) οι διαδικασίες που κυριαρχούν εξαρτώνται από τις πειραματικές συνθήκες και τις μήτρες που χρησιμοποιούνται. [18]

2.7.2.1β. Τοπική θερμοδυναμική ισορροπία

Οι διαφορετικές μορφές ενέργειας που χαρακτηρίζουν το πλάσμα είναι: η κινητική ενέργεια όλων των ειδών και των ηλεκτρονίων, η εσωτερική ενέργεια των ατόμων και ιόντων, η ενέργεια ακτινοβολίας και η ενέργεια ιονισμού. Οι αντίστοιχες κατανομές των ενεργειών αυτών, όταν επικρατεί θερμοδυναμική ισορροπία είναι: η εξίσωση Maxwell, η κατανομή Boltzmann, ο νόμος Planck και ο νόμος Saha. Αυτές οι εξισώσεις χαρακτηρίζονται από μια παράμετρο, τη θερμοκρασία T , που είναι διαφορετική για κάθε εξίσωση, αν μια ή περισσότερες από αυτές τις μορφές ενέργειας δεν είναι σε ισορροπία με τις άλλες. Αν όμως ένα σύστημα είναι σε θερμοδυναμική ισορροπία, τότε όλες οι μορφές ενέργειας είναι σε ισορροπία μεταξύ τους και αυτό συμβαίνει όταν όλες οι διαδικασίες είναι σε ισορροπία, δηλαδή ο ρυθμός μιας αντίδρασης είναι ίσος με το ρυθμό της αντίθετης αντίδρασης. Σε αυτή την περίπτωση η παράμετρος θερμοκρασία είναι ίδια για όλες τις κατανομές, δηλαδή η θερμοκρασία διέγερσης, που δίνεται από την εξίσωση Boltzmann είναι ίδια με τη θερμοκρασία ιονισμού που δίνεται από την εξίσωση Saha, αλλά και ίδια με τη θερμοκρασία των ηλεκτρονίων.

Η εξίσωση **Maxwell** για την κινητική ενέργεια δίνεται από τη σχέση:

$$dx = x f(u) du = x 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mu^2}{2k_B T}\right) u^2 du \quad [2.19]$$

όπου x ο αριθμός των ηλεκτρονίων, που βρίσκεται σε 1 cm^3 αερίου σε LTE και dx το κλάσμα των ηλεκτρονίων που έχει ταχύτητα στο εύρος u και $u+du$.

Η εξίσωση **Planck** εκφράζει την ενέργεια ακτινοβολίας σε ισορροπία:

$$I(\nu, T) = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \quad [2.20]$$

Κατά τη θερμοδυναμική ισορροπία, το πλάσμα έχει μια καλά καθορισμένη κατανομή συχνότητας της πυκνότητας ενέργειας, που εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία, άρα αυτή η εξίσωση δίνει τη φασματική πυκνότητα ενέργειας στο κενό σε θερμοκρασία T .

Υπό θερμοδυναμική ισορροπία, ο πληθυσμός σε ισορροπία των διάφορων διακριτών επιπέδων εσωτερικής ενέργειας ενός σωματιδίου συγκεκριμένου είδους δίνεται από την κατανομή **Boltzmann**:

$$\frac{N_l^z}{N^z} = \frac{g_l e^{-\frac{E_l^z}{k_B T}}}{U_S(T)} \quad [2.21]$$

όπου N^z αναφέρεται στην πυκνότητα πληθυσμού του είδους στο σημείο παρατήρησης μέσα στο πλάσμα, N_l^z η πυκνότητα πληθυσμού στο ανώτερο ενεργειακά επίπεδο, g_l και E_l είναι το στατιστικό βάρος και η ενέργεια της διεγερμένης κατάστασης l αντίστοιχα. Για μια συγκεκριμένη μετάπτωση του είδους μέσα στο πλάσμα, η ένταση της μετάβασης συνδέεται με την εξίσωση 2.21 και προκύπτει η γνωστή Σχέση 2.17.

Επίσης σε θερμοδυναμική ισορροπία, ο πληθυσμός των διαφορετικών καταστάσεων ιονισμού περιγράφεται από την εξίσωση **Saha**:

$$N_e \frac{N^z}{N^{z-1}} = \frac{(2\pi m_e k_B T)^{3/2}}{h^3} \frac{2U^z(T)}{U^{z-1}(T)} e^{-\frac{E_{ion} - \Delta E_{ion}}{k_B T}} \quad [2.22]$$

όπου N^z και N^{z-1} είναι οι τιμές αριθμητικής πυκνότητας των ουδέτερων ατομικών και μονά ιονισμένων ειδών αντίστοιχα, E_{ion} είναι το δυναμικό ιονισμού των ουδέτερων ειδών στη θεμελιώδη κατάσταση και ΔE_{ion} είναι παράγοντας διόρθωσης (τυπική τιμή ~ 0.1 eV).

Στην περίπτωση του πλάσματος επαγόμενου από λέιζερ, δεν εκπληρώνονται όλες οι συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας. Για παράδειγμα, στη θερμοδυναμική ισορροπία το πλάσμα υποτίθεται ότι είναι οπτικά πυκνό σε όλες τις συχνότητες (μέλαν σώμα) και έτσι όλες οι κρούσεις οδηγούν σε ενέργεια ακτινοβολίας, κάτι που δε συμβαίνει στην τεχνική LIBS. Συνεπώς, για να περιγραφεί το πλάσμα που δημιουργείται κατά την ανάλυση LIBS, γίνεται αναφορά για Τοπική Θερμοδυναμική Ισορροπία (LTE- Local Thermodynamic Equilibrium). Αυτή η κατάσταση επιτυγχάνεται όταν οι διαδικασίες κρούσης είναι πιο αποτελεσματικές από τις διαδικασίες ακτινοβολίας, δηλαδή ο χαρακτηριστικός χρόνος κρούσης $\tau_{col} = 1/v_{col}$ είναι πολύ χαμηλότερος από το χαρακτηριστικό χρόνο απόσβεσης ακτινοβολίας $\tau_{rad} = 1/\Delta\nu_{nat}$. Σε αυτές τις συνθήκες η μη-ισορροπία της ακτινοβολίας είναι δυνατόν να αγνοηθεί και τα άτομα, ιόντα και ηλεκτρόνια θεωρείται ότι βρίσκονται σε ισορροπία.

Αν η υπόθεση ύπαρξης LTE είναι καλή προσέγγιση για να περιγράψει την κατάσταση του πλάσματος, η θερμοκρασία διέγερσης του πλάσματος T και η ηλεκτρονιακή πυκνότητα N_e είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν για να περιγράψουν τα χαρακτηριστικά του πλάσματος και κατά

συνέπεια να γίνει η ανάλυση του πλάσματος. Το κατώτατο όριο της ηλεκτρονιακής πυκνότητας για ύπαρξη LTE δίνεται από το κριτήριο McWhirter, που είναι αναγκαία αλλά όχι ικανή συνθήκη για LTE:

$$N_e \geq 1.6 \cdot 10^{12} T^{1/2} (\Delta E)^3 \quad [2.23]$$

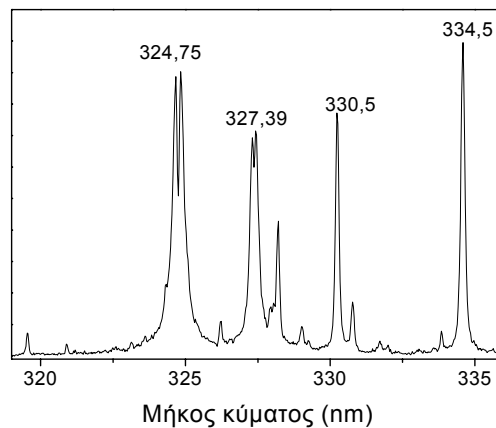
όπου ΔE (eV) είναι η υψηλότερη ενέργεια μετάπτωσης για την οποία ισχύει η συνθήκη. Σύμφωνα με αυτό το κριτήριο, οι τιμές ηλεκτρονιακής πυκνότητας που απαιτούνται για LTE είναι της τάξης των $10^{19} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Αυτές οι τιμές είναι δύσκολο να επιτευχθούν σε τυπικά πειράματα LIBS. Σε χαμηλότερες τιμές ηλεκτρονιακής πυκνότητας, η επίδραση της απόσβεσης ακτινοβολίας (radiative decay) γίνεται σημαντική και η θεμελιώδης κατάσταση τείνει να υπερπληθυστεί σύμφωνα με τις προβλέψεις LTE. Για τα θεμελιώδη επίπεδα η αυτο-απορρόφηση της ακτινοβολίας κυριαρχεί, η οποία τείνει να μειώσει τον πληθυσμό και να επανέλθει ισορροπία προς τις τιμές LTE. Συνεπώς, αν υπάρχει αυτο-απορρόφηση το κατώφλι που υπολογίζεται από το κριτήριο McWhirter γίνεται χαμηλότερο και η νέα αυτή τιμή κατωφλίου είναι δυνατόν να προσεγγιστεί σε πείραμα LIBS.

2.6.2.1γ. Οπτικά λεπτό πλάσμα

Είναι πολύ σημαντικό, όταν γίνεται προσπάθεια για ποσοτική ανάλυση με LIBS να υπάρχει γραμμική συσχέτιση μεταξύ της έντασης μιας φασματικής γραμμής ως προς την πυκνότητα του εκπεμπόμενου είδους (κατανομή Boltzmann). Δυστυχώς όμως, σε τυπικές πειραματικές συνθήκες, μερικές ατομικές γραμμές, συνήθως αυτές που υπόκεινται σε συντονισμό, με υψηλή τιμή πιθανότητας μετάπτωσης, επιδεικνύουν μη γραμμική συμπεριφορά. Ως αποτέλεσμα, παρατηρείται κορεσμός στην ένταση ενός στοιχείου ως προς το στοιχείο που βρίσκεται σε αφθονία ακόμα και σε συγκεντρώσεις της τάξης του 0.1% ή και χαμηλότερες. Το ίδιο φαινόμενο είναι δυνατόν να συμβαίνει για ασθενείς μη συντονισμένες γραμμές σε υψηλότερες συγκεντρώσεις. Ο λόγος για αυτό το μη-γραμμικό φαινόμενο, γνωστό ως αυτό-απορρόφηση, είναι η μερική επανα-απορρόφηση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας από το ίδιο το πλάσμα. Στην περίπτωση αυτή η υπόθεση του οπτικά λεπτού πλάσματος καταρρέει.

Αν το εκπεμπόμενο είδος είναι πυκνό στο πλάσμα ή το οπτικό μονοπάτι είναι μακρύ, τα φωτόνια που εκπέμπονται από μια ηλεκτρονιακή μετάβαση είναι δυνατόν να επανα-απορροφηθούν από ένα άτομο του ίδιου είδους μέσω της αντίστροφης ηλεκτρονιακής μετάβασης. Λόγω της υψηλής πυκνότητας των ατόμων στο μικρο-πλάσμα και της χαρακτηριστικά υψηλής διαβάθμισης στη θερμοκρασία και την ηλεκτρονιακή πυκνότητα, η εξωτερική στοιβάδα ενός πλάσματος βρίσκεται σε χαμηλή θερμοκρασία και τα περισσότερα άτομα είναι στη θεμελιώδη κατάσταση. Παράλληλα, ο κεντρικός πυρήνας του πλάσματος περιέχει μεγάλη πυκνότητα διεγερμένων ατόμων. Καθώς

αυτά τα άτομα αποδιεγείρονται προς τη θεμελιώδη κατάσταση, τα εκπεμπόμενα φωτόνια που αντιστοιχούν σε μεταβάσεις συντονισμού θα έχουν μεγαλύτερη πιθανότητα να απορροφηθούν από τα άτομα της εξωτερικής στοιβάδας (που βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση) του πλάσματος. Το γεγονός αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση στην παρατηρούμενη ένταση μιας γραμμής εκπομπής. Καθώς η συγκέντρωση των ατόμων στο δείγμα αυξάνεται, ο αριθμός των μη-διεγερμένων ατόμων στην εξωτερική στοιβάδα αυξάνεται και η αυτο-απορρόφηση είναι εμφανής.



Σχήμα 2.5: Ατομικές γραμμές εκπομπής Cu (324,75 και 327,39 nm) και Zn (330,5 και 334,5 nm). Η αυτό-απορρόφηση είναι ορατή στις ατομικές γραμμές του Cu

Ως αποτέλεσμα, η γραμμή εκπομπής που αυτο-απορροφάται θα παράγει ένα τυπικό προφίλ με επίπεδη κορυφή, αλλά τις περισσότερες φορές η αυτο-απορρόφηση ακόμα και αν είναι μεγάλη δεν είναι εύκολο να παρατηρηθεί ως αλλαγή στο σχήμα της γραμμής, οπότε δεν είναι εύκολα ανιχνεύσιμη. Επίσης, σε ένα ανομοιογενές πλάσμα, είναι δυνατόν να παρατηρηθεί μια κλίση προς τα κάτω στο προφίλ της γραμμής, φαινόμενο γνωστό ως «αυτο-αντιστροφή». Η εξήγηση είναι η εξής: η αυτο-απορρόφηση, όπως ειπώθηκε, οφείλεται κυρίως στο ότι η χαμηλότερη θερμοκρασία στις εξωτερικές στοιβάδες του πλάσματος συσχετίζεται με μεγάλο πληθυσμό από χαμηλής ενέργειας άτομα άρα και μεγαλύτερη αδιαφάνεια. Στην περίπτωση μεγάλων διαφορών στη θερμοκρασία κατά μήκος της ακτίνας του πλάσματος, το προφίλ της απορρόφησης, που προέρχεται κυρίως από τα φαινόμενα Stark και Doppler, είναι στενότερο από το προφίλ της εκπομπής που προέρχεται από τον πυρήνα του πλάσματος, οδηγώντας σε παρατηρήσιμη αναστροφή στην κορυφή της γραμμής (Σχήμα 2.5). Αυτό το φαινόμενο είναι ανεπιθύμητο γιατί η μη γραμμική σχέση μεταξύ της έντασης της γραμμής και της συγκέντρωσης ενός είδους καθιστά

δυσκολότερη την επεξεργασία ενός φάσματος LIBS, κυρίως όταν πρόκειται να γίνει ποσοτική ανάλυση. [2]

2.7.2.2. Μέθοδος καμπύλων βαθμονόμησης

Η ποσοτική ανάλυση με τη μέθοδο LIBS γίνεται κατά κύριο λόγο με τη μέθοδο των καμπύλων βαθμονόμησης. Η καμπύλη βαθμονόμησης καταστρώνεται με τη βοήθεια πρότυπων δειγμάτων, στην οποία συσχετίζεται η συγκέντρωση ενός στοιχείου στο δείγμα με την ένταση ή το εμβαδόν μιας φασματικής γραμμής αυτού του στοιχείου (Εξίσωση 2.17). Στην ιδανική περίπτωση η σχέση αυτή είναι γραμμική για όλες τις συγκεντρώσεις και περνάει από την αρχή των αξόνων (0,0). Όμως αυτό συμβαίνει σπάνια στην πραγματικότητα. Κατά κύριο λόγο η καμπύλη είναι ευθεία για συγκεκριμένο εύρος συγκεντρώσεων, το οποίο καλείται και περιοχή γραμμικής δυναμικής (linear dynamic range). Η κλίση της καμπύλης σε συγκεκριμένο εύρος συγκεντρώσεων είναι η ευαισθησία της και εκφράζει τη μεταβολή στο μετρούμενο σήμα για συγκεκριμένη μεταβολή στη συγκέντρωση ενός στοιχείου στο δείγμα. Συνήθως, μειωμένη ευαισθησία παρατηρείται σε χαμηλές και σε υψηλές σχετικά συγκεντρώσεις. Αυτό συμβαίνει γιατί:

α) η αναλυτική γραμμή ενός άλλου στοιχείου παρεμβάλλεται φασματικά στην αναλυτική γραμμή. Συνεπώς, είναι δυνατόν η συγκέντρωση του παρεμβαλλόμενου είδους να παραμένει σταθερή καθώς μειώνεται η συγκέντρωση του αναλύτη.

β) καθορίζεται μια σταθερή συγκέντρωση υποβάθρου του αναλύτη, η οποία δε συμπεριλαμβάνεται στη συγκέντρωση του αναλύτη.

γ) πραγματοποιείται εσφαλμένη εκτίμηση του σήματος του αναλύτη, έτσι ώστε ο λόγος του σήματος του υποβάθρου να περιλαμβάνεται σε αυτό που θεωρείται σήμα από τον αναλύτη.

Σε υψηλές συγκεντρώσεις η μείωση της ευαισθησίας οφείλεται κυρίως στην αυτο-απορρόφηση. Για την κατάστρωση μιας καμπύλης βαθμονόμησης επιλέγονται οι κατάλληλες ατομικές γραμμές, οι οποίες πρέπει να έχουν τα εξής χαρακτηριστικά:

A. Να έχουν επαρκή φασματική ανάλυση. Αυτό σημαίνει, ότι η αναλυτική γραμμή δεν πρέπει να επικαλύπτεται μερικά ή ολικά από άλλη αναλυτική γραμμή του ίδιου ή άλλου στοιχείου.

B. Να έχουν υψηλό λόγο σήματος προς θόρυβο (S/N), ώστε η μέτρηση να είναι αξιόπιστη.

Γ. Να μην είναι γραμμές συντονισμού. Αυτές οι γραμμές έχουν μεγαλύτερη πιθανότητα να υποστούν αυτό-απορρόφηση με συνέπεια να αλλοιωθεί η μετρούμενη ένταση στο μήκος κύματος μέγιστης εκπομπής.

Δ. Όταν πρόκειται να υπολογιστεί ο λόγος φασματικών γραμμών, τότε αυτές θα πρέπει να προέρχονται από παρόμοια ενεργειακά επίπεδα διεγερμένης κατάστασης, ώστε οι πληθυσμοί των

επιπέδων να επηρεάζονται με τον ίδιο τρόπο από τις μεταβολές της θερμοκρασίας και ηλεκτρονιακής πυκνότητας του πλάσματος.

Συνήθως, για να περιοριστεί η μη γραμμική συμπεριφορά της καμπύλης, η ένταση της φασματικής γραμμής κανονικοποιείται ως προς την ένταση της φασματικής γραμμής άλλου στοιχείου, το οποίο θεωρείται ότι βρίσκεται σε σταθερή συγκέντρωση στα δείγματα. Πολύ συχνά χρησιμοποιείται το στοιχείο της μήτρας για το σκοπό αυτό. Η διαδικασία αυτή καλείται εσωτερική προτυποποίηση.

Όριο ανίχνευσης

Τα όρια ανίχνευσης (Limits of Detection- LOD) στην τεχνική LIBS φτάνουν συνήθως σε τάξη δεκάδων ppm, ενώ είναι δυνατόν να μειωθούν ακόμα περισσότερο με τη χρήση ειδικών πειραματικών διατάξεων. Ως όριο ανίχνευσης (εκφράζεται ως η συγκέντρωση C_L ή η ποσότητα q_L) ορίζεται η μικρότερη μέτρηση x_L που μπορεί να ανιχνευθεί με λογική βεβαιότητα για μια αναλυτική διαδικασία. Η τιμή x_L δίνεται από την εξίσωση $x_L = x_{bi} + ks_{bi}$, όπου x_{bi} είναι η μέση τιμή του τυφλού (συνήθως έχει μηδενική τιμή), s_{bi} είναι η τυπική απόκλιση του τυφλού και k ένας αριθμητικός παράγοντας που επιλέγεται ανάλογα με τα επιθυμητά όρια εμπιστοσύνης (τυπική τιμή, $k= 3$). Επειδή η σχέση μεταξύ της μέτρησης και της συγκέντρωσης δίνεται από την κλίση της καμπύλης βαθμονόμησης $m= \Delta C_L/\Delta x_L$ τελικά προκύπτει ότι $C_L= mks_{bi}$. [2] Τα όρια ανίχνευσης εξαρτώνται μεταξύ άλλων και από τη μήτρα. Για παράδειγμα έχει αναφερθεί, ότι το Ni όταν βρίσκεται σε μήτρα ορυκτού ή μεταλλεύματος ανιχνεύεται με όριο ανίχνευσης $10 < LOD < 100$ ppm ενώ σε μέταλλο με $LOD > 200$ ppm. [17] Στον Πίνακα 2.1 παρατίθενται τα όρια ανίχνευσης ορισμένων στοιχείων σε διαφορετικές μήτρες.

Πίνακας 2.1: Τυπικά όρια ανίχνευσης ορισμένων στοιχείων σε διαφορετικές μήτρες [17]

Μήτρα	Όρια ανίχνευσης		
Ορυκτά και μεταλλεύματα	<10 ppm	10-100 ppm	>100 ppm
	Be, Cr, Mo, W, Co, Hg, B, P	Ca, Sr, Ba, V, Ni, Cu, Zn, Sb, Al	Mn, Mg, Ti, Pb
Μέταλλα	< 50 ppm	50-200 ppm	>200 ppm
	Mg, V, Cr, Mn, Fe, Cu, B, Si	Nb, Mo, Co, Al, Sn, Tl, As, S	Ni, C, W

2.7.2.3. Μέθοδος calibration-free CF

Η μέθοδος calibration-free CF (ελεύθερη βαθμονόμησης) βασίζεται στον υπολογισμό των σχετικών φυσικών ποσοτικών χαρακτηριστικών του πλάσματος. Έχοντας ως βασικές

προϋποθέσεις την τοπική θερμοδυναμική ισορροπία, τη στοιχειομετρική αποδόμηση και το οπτικά λεπτό πλάσμα, υπολογίζεται η θερμοκρασία του πλάσματος από την κατανομή Boltzmann της Σχέσης 2.17. [23]

Στην εξίσωση 2.17 εισάγεται ακόμα ένας συντελεστής, F , ο οποίος είναι μια πειραματική παράμετρος που λαμβάνει υπόψη την οπτική αποτελεσματικότητα του συστήματος συλλογής αλλά και την ηλεκτρονιακή πυκνότητα και τον όγκο του πλάσματος. Αν υπολογιστεί θεωρητικά η θερμοκρασία του πλάσματος από την καμπύλη Boltzmann, υπολογίζονται και οι συγκεντρώσεις ενός είδους στο πλάσμα, από τη μέτρηση μόνο μιας πειραματικής γραμμής. Όμως στην πράξη, επειδή οι συντελεστές A_{ki} δεν είναι σαφώς καθορισμένοι στη βιβλιογραφία, για να υπολογιστεί με ακρίβεια η συγκέντρωση ενός είδους χρειάζονται περισσότερες από μια φασματικές γραμμές σε διαφορετικές ενέργειες. Κατόπιν, ο συντελεστής F καθορίζεται κανονικοποιώντας ως προς τη μονάδα τις συγκεντρώσεις των ειδών C_s . Προκύπτει τότε:

$$\sum_s C_s = \frac{1}{F} \sum_s U_s(T) e^{q_s} = 1 \quad [2.24]$$

Τελικά, η συγκέντρωση όλων των ατομικών ειδών προκύπτει από την εξίσωση:

$$C_s = \frac{U_s(T)}{F} e^{q_s} \quad [2.25]$$

Η συγκέντρωση που υπολογίζεται από την εξίσωση 2.25 αναφέρεται σε ένα είδος. Για τον υπολογισμό της στοιχειακής συγκέντρωσης αθροίζονται οι τιμές που αντιστοιχούν σε ουδέτερα και μονά ιονισμένα είδη. [23].

2.8. Παράμετροι πλάσματος

Η θερμοκρασία και η ηλεκτρονιακή πυκνότητα του πλάσματος είναι δύο παράμετροι, που χαρακτηρίζουν ένα πλάσμα και είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν για την ερμηνεία μηχανισμών και φαινομένων που συμβαίνουν στο πλάσμα. Επίσης ο υπολογισμός της θερμοκρασίας είναι απαραίτητος για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης ενός στοιχείου στο πλάσμα στην περίπτωση της εφαρμογής της μεθόδου CF. Παρακάτω παρατίθενται οι τρόποι υπολογισμού των δύο αυτών παραμέτρων.

2.8.1. Μέτρηση θερμοκρασίας πλάσματος

Κατά την ύπαρξη LTE, η θερμοκρασία ιονισμού, διέγερσης και ηλεκτρονίων είναι η ίδια. Συνεπώς, η θερμοκρασία του πλάσματος είναι δυνατόν να υπολογιστεί είτε μέσω της

θερμοκρασίας διέγερσης (κατανομή Boltzmann) είτε μέσω της θερμοκρασίας ιονισμού (εξίσωση Saha). Η θερμοκρασία πλάσματος υπολογίζεται συνηθέστερα μέσω της κατανομής Boltzmann. Ύστερα από λογαριθμοποίηση της εξίσωσης 2.17, αυτή παίρνει τη μορφή $y = a + bx$ οπότε:

$$\ln\left(\frac{I_{\lambda}^{lk}}{A_{lk} g_l}\right) = -\frac{E_l^z}{k_B T} + \ln\left(\frac{N^z}{U^z(T)}\right) \quad [2.26]$$

Αν τελικά η παραπάνω σχέση αποτυπωθεί σε διάγραμμα οδηγεί σε ευθεία (τη λεγόμενη καμπύλη Boltzmann). Δύο τουλάχιστον γραμμές εκπομπής από το ίδιο είδος χρειάζονται για την κατάστρωση της καμπύλης, οι οποίες πρέπει να προέρχονται από διεγερμένα ενεργειακά επίπεδα με αρκετά υψηλή διαφορά στην ενεργειακή τους κατάσταση. Η θερμοκρασία κατόπιν υπολογίζεται από την κλίση της ευθείας που ενώνει δύο ή περισσότερα σημεία.

Ο άλλος τρόπος υπολογισμού της θερμοκρασίας γίνεται με συνδυασμό των εξισώσεων Saha και Boltzmann. Στην περίπτωση αυτή, η θερμοκρασία ιονισμού υπολογίζεται από τις γραμμές εκπομπής τόσο του ατόμου όσο και του ιόντος ενός στοιχείου. Το πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι σε σχέση με την καμπύλη Boltzmann είναι δυνατόν να ληφθεί μεγαλύτερο εύρος ενεργειών διεγερμένης κατάστασης με το να συνδυαστούν γραμμές τόσο από ουδέτερα άτομα όσο και από ιόντα. Κάτι τέτοιο οδηγεί σε μεγαλύτερη ακρίβεια για την υπολογιζόμενη θερμοκρασία.

Από την εξίσωση Saha η αριθμητική πυκνότητα του ιονισμένου είδους N^z αντικαθίσταται στην εξίσωση Boltzmann και προκύπτει η ακόλουθη σχέση:

$$\ln\left(\frac{I_{\lambda}^{lkz}}{A_{lk}^z g_{lk}^z}\right)' = -\frac{E_l^z}{k_B T}' + \ln\left(\frac{N^{z-1}}{U^{z-1}(T)}\right) \quad [2.27]$$

Η εξίσωση 2.27 έχει την ίδια μορφή με την εξίσωση 2.26, με τη διαφορά ότι το αριστερό σκέλος της εξίσωσης έχει διορθωθεί με έναν παράγοντα διόρθωσης που εξαρτάται από τη θερμοκρασία και την ηλεκτρονιακή πυκνότητα, δηλαδή:

$$\ln\left(\frac{I_{\lambda}^{lkz}}{A_{lk}^z g_{lk}^z}\right)' = \ln\left(\frac{I_{\lambda}^{lkz}}{A_{lk}^z g_{lk}^z}\right) - B^z(T, N_e) \quad [2.28]$$

Επίσης τα διεγερμένα επίπεδα στην εξίσωση 2.27 έχουν διαμορφωθεί, προσθέτοντας σε αυτά τις τιμές ενέργειας ιονισμού των θεμελιωδών επιπέδων, δηλαδή η κλίμακα της ενέργειας ξεκινάει από τη θεμελιώδη κατάσταση του ουδέτερου ατόμου. Για τα ιόντα z ισχύει:

$$E_l^z' = E_l^z + \sum_{m=0}^{z-1} (E_{\infty}^m - \Delta E_{\infty}^m) \quad [2.29]$$

Για ουδέτερα άτομα, οι διορθώσεις δεν επηρεάζουν τις εξισώσεις. Για ιόντα οι διορθώσεις επιτρέπουν να συμπεριληφθούν και δεδομένα των διαφορετικών μεταβάσεων των ιόντων στο τελικό διάγραμμα Saha-Boltzmann. Επειδή στην εξίσωση 2.28 ο παράγοντας διόρθωσης εξαρτάται από τη θερμοκρασία, που πρέπει να υπολογιστεί από το διάγραμμα, ακολουθείται η εξής επαναληπτική διαδικασία: τα δεδομένα για τα ιόντα απεικονίζονται στην καμπύλη για μια αρχική θερμοκρασία, μετά η γραμμική προσαρμογή του διαγράμματος Saha-Boltzmann δίνει μια άλλη τιμή για τη θερμοκρασία, που αυτή με τη σειρά της εισάγεται στον όρο διόρθωσης των ιόντων ώστε να καταστρωθεί μια νέα καμπύλη. Μετά από αρκετές επαναλήψεις υπολογίζεται η θερμοκρασία. Παρόλο που ο παράγοντας διόρθωσης εξαρτάται από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα, δεν είναι τόσο ευαίσθητος σε αλλαγές της τιμής της. Για το λόγο αυτό συνήθως η ηλεκτρονιακή πυκνότητα υπολογίζεται χωριστά από δεδομένα που λαμβάνονται μέσω της διεύρυνσης λόγω Stark των γραμμών εκπομπής. [16]

2.8.2. Μέτρηση ηλεκτρονιακής πυκνότητας

Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα υπολογίζεται με διάφορες μεθόδους. Μια από αυτές βασίζεται σε μετρήσεις της οπτικής ανακλαστικότητας, η οποία με τη σειρά της βασίζεται στην εξάρτηση του δείκτη διάθλασης, n , από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα, N_e . Συνήθως το μήκος κύματος παρακολούθησης (probe) επιλέγεται μακριά από τις γραμμές απορρόφησης. Στην περίπτωση αυτή, η συμβολή από τα ελεύθερα ηλεκτρόνια κυριαρχεί και ισχύει:

$$n-1 \approx - \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi} N_e \quad [2.30]$$

όπου το r_0 είναι η κλασική ακτίνα ηλεκτρονίου. Στην περίπτωση αυτή συμβολομετρικοί υπολογισμοί του δείκτη διάθλασης μακριά από γραμμές απορρόφησης επιτρέπουν τον καθορισμό της ηλεκτρονιακής πυκνότητας με ακρίβεια της τάξης του 1%. Η διαφορά στις ανακλαστικότητες που μετριέται στις δύο πλευρές μιας γραμμής είναι ανάλογη με την πυκνότητα στην κατάλληλη χαμηλότερη κατάσταση.

Παρόμοια με τη μέθοδο που περιγράφηκε είναι η μέθοδος υπολογισμού των προφίλ Stark, που επιτρέπει τον καθορισμό της ηλεκτρονιακής πυκνότητας πλάσματος με σχεδόν οποιαδήποτε χημική σύσταση, ακόμα και άγνωστη. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται μόνο για πυκνό πλάσμα που εκπέμπει ακτινοβολία από ουδέτερα ή μονά ιονισμένα άτομα, δηλαδή ένα τυπικό πλάσμα LIBS. Με τη μέθοδο αυτή, και αφού καθοριστεί το φασματικό σχήμα της γραμμής, η πυκνότητα N_e υπολογίζεται συγκρίνοντας το πλάτος της γραμμής (ή όλο το σχήμα της γραμμής) με τη θεωρητική πρόβλεψη. Η σχέση που χρησιμοποιείται για το μέγιστο πλάτος στο μισό του μέγιστου (FWHM ή $\Delta\lambda_{1/2}$) είναι:

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2w\left(\frac{N_e}{10^{16}}\right) + 3.5A\left(\frac{N_e}{10^{16}}\right)^{1/4} \left[1 - \frac{3}{4}N_D^{-1/3}\right]w\left(\frac{N_e}{10^{16}}\right) \quad [2.31]$$

όπου w είναι σταθερά κρούσεων ηλεκτρονίων. Το $\Delta\lambda_{1/2}$ είναι εκφρασμένο σε Å και το N_e σε cm^{-3} . Ο πρώτος όρος αναπαριστάνει την ηλεκτρονική συνεισφορά, ενώ ο δεύτερος τη συνεισφορά των ιόντων. Αν στη σχέση αυτή θεωρηθεί αμελητέος ο δεύτερος όρος, προκύπτει η απλοποιημένη σχέση:

$$\Delta\lambda_{1/2}|_{true} = 2w\frac{N_e}{10^{16}} \quad [2.32]$$

Επίσης πρέπει να λαμβάνεται υπόψη ότι:

$$\Delta\lambda_{1/2}|_{true} = \Delta\lambda_{1/2}|_{observed} - \Delta\lambda_{1/2}|_{instrument} \quad [2.33]$$

το οποίο σημαίνει, πως πρέπει να γίνει διόρθωση του παρατηρούμενου $\Delta\lambda_{1/2}$ ($\Delta\lambda_{1/2}|_{observed}$) με τη διεύρυνση που προκαλεί το σύστημα μέτρησης και καταγραφής του φάσματος $\Delta\lambda_{1/2}|_{instrument}$.

ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΕΣ ΤΕΧΝΙΚΗΣ LIBS ΣΤΟ ΠΕΔΙΟ ΤΗΣ ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΗΣ

Από τις βασικές αρχές και τα χαρακτηριστικά της τεχνικής LIBS, που περιγράφονται στο παρόν κεφάλαιο γίνεται σαφές ότι η τεχνική διαθέτει μερικά χαρακτηριστικά που είναι ζητούμενα στο πεδίο της αρχαιομετρίας και ιστορίας τέχνης, όπως απουσία δειγματοληψίας και προετοιμασίας του δείγματος, δυνατότητα εφαρμογής της τεχνικής in situ και μη-επεμβατική φύση. Παράλληλα, η ευκολία και ταχύτητα στην εφαρμογή της τεχνικής είναι δυνατόν να οδηγήσει στην ευρεία χρήση της σε μουσεία και εργαστήρια συντήρησης. Η στρωματογραφική ανάλυση με υψηλή χωρική ανάλυση που επιτυγχάνεται είναι πιθανό να συμβάλει σε έναν ολοκληρωμένο χαρακτηρισμό ενός σύνθετου συστήματος, όπως είναι ένα αρχαιολογικό αντικείμενο με επιφανειακά στρώματα διάβρωσης ή ένα πολυστρωματικό έργο τέχνης. Επίσης, η φορητότητα της τεχνικής είναι δυνατόν να αποδειχθεί πολύτιμη, όταν πρέπει να αναλυθούν αντικείμενα υψηλής αξίας και δεν είναι δυνατή η μεταφορά τους μακριά από το χώρο φύλαξής τους.

Οι αναλυτικές τεχνικές που διαθέτουν συνδυασμένα τα παραπάνω χαρακτηριστικά είναι πολύ λίγες, όπως φάνηκε και από το Κεφάλαιο 1. Για το λόγο αυτό επιλέχθηκε η συγκεκριμένη τεχνική για την ανάλυση υλικών σε αρχαιολογικά αντικείμενα και έργα τέχνης και στα επόμενα κεφάλαια θα αποδειχθεί η χρησιμότητά της σε εφαρμογές στο πεδίο της αρχαιομετρίας και ιστορίας της τέχνης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. C. Fotakis, D. Anglos, V. Zafiropulos, S. Georgiou, V. Tornari, *Lasers in the preservation of cultural heritage: principles and applications*, Taylor and Francis, New York USA, 2006
2. D.A. Cremers, L. J. Radziemski, "Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy" John Wiley & Sons Ltd. England 2006
3. A. Giakoumaki, K. Melessanaki, D. Anglos, "Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in archaeological science-applications and prospects" *Anal Bioanal Chem* 387 2007, 749-760
4. F. Brech, L. Cross "Optical microemission stimulated by a ruby laser" *Appl. Spectrosc.* 16 1962, 59
5. P.D. Maker, R.W. Terhune, C.M. Savage, Optical third harmonic generation. Proceedings of the 3rd International Conference on Quantum Electronics, Paris, Columbia University Press, New York, 2 1964, 1559
6. E.F. Runge, R.W. Minck, F.R. Bryan "Spectrochemical analysis using a pulsed laser source" *Spectrochim. Acta* 20 1964, 733-735
7. D. Anglos, S. Couris, and C. Fotakis "Laser Diagnostics of Painted Artworks: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in pigment identification" *Appl. Spectrosc.* 51 1997, 1025-1030
8. H.E. White, *Introduction to atomic spectra*, McGraw Hill, New York, 1934
9. A. Vogel. V. Venugopalan, "Mechanisms of pulsed laser ablation of biological tissues" *Chemical Reviews* 103 2003, 577-644
10. S. Amoroso, R. Bruzzese, N. Spinelli and R. Velotta, Characterization of laser-ablation plasmas, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 32 1999, R131–R172
11. K. Niemax, "Laser ablation – reflections on a very complex technique for solid sampling" *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 370 2001, 332-340
12. Yong-Il Lee, Kyuseok Song and Joseph Sneddon, "Laser Induced Plasmas for Analytical Atomic Spectroscopy" in "Lasers in Analytical Atomic Spectroscopy", J. Sneddon, T.L. Thiem, and Y.I. Lee, Eds., VCH, New York (1997) Chapter 5, 197-235
13. C. Boulmer-Leborgne, J. Hermann, B. Dubreil, Plasma formation resulting from the interaction of a laser beam with a solid metal target in an ambient gas, *Plasma Sources Sci. Technol.* 2 1993, 219-226
14. W.T. Chan and R.E. Russo, Study of laser-material interactions using inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, *Spectrochim. Acta B* 46 1991 1471-1486
15. H. Griem, *Principles of plasma spectroscopy*, Cambridge University Press
16. J.A. Aguilera, C. Aragon, Characterization of laser-induced plasma by spatially resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions. Comparison of local and spatially integrated measurements, *Spec Acta B* 59 2004, 1861-76
17. D.A. Rusak, B. C. Castle, B. W. Smith, J. D. Winefordner, Fundamentals and applications of laser-induced breakdown spectroscopy, *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 27 1997, 257-290
18. R.E. Russo, Laser ablation, *Applied Spectroscopy* 49 1995, 14A-28A

19. L.M. Cabalin, J.J. Laserna, Experimental determination of laser induced breakdown thresholds of metals under nanosecond Q-switched laser operation, *Spectrochim. Acta Part B* 53 1998, 723–730.
20. A. Bogaerts, Z. Chen, Effect of laser parameters on laser ablation and laser-induced plasma formation: A numerical modelling investigation *Spectrochim. Acta B* 60 2005, 1280-1307
21. J.M. Vadillo, J.M. Fernandez Romero, C. Rodriguez, J.J. Laserna, Effect of Plasma Shielding on Laser Ablation Rate of Pure Metals at Reduced Pressure, *Surf. Interface Anal.* 27 1999, 1009–1015
22. V. Margetic, A. Pakulev, A. Stockhaus, M. Bolshov, K. Niemax, R. Hergenröder, A comparison of nanosecond and femtosecond laser-induced plasma spectroscopy of brass samples, *Spectrochim. Acta B* 55 2000, 1771-85
23. L. Bolognesi, M. Corsi, V. Palleschi, A. Salvetti, M.C. Squarzialupi, E. Tognoni, “Calibration-free laser induced plasma spectroscopy for cultural heritage conservation and analysis” in *Proceedings in 2nd International Congress on Science and Technology for the Safeguard of Cultural Heritage in the Mediterranean basin*, Elsevier, Paris, 1999, 431-436

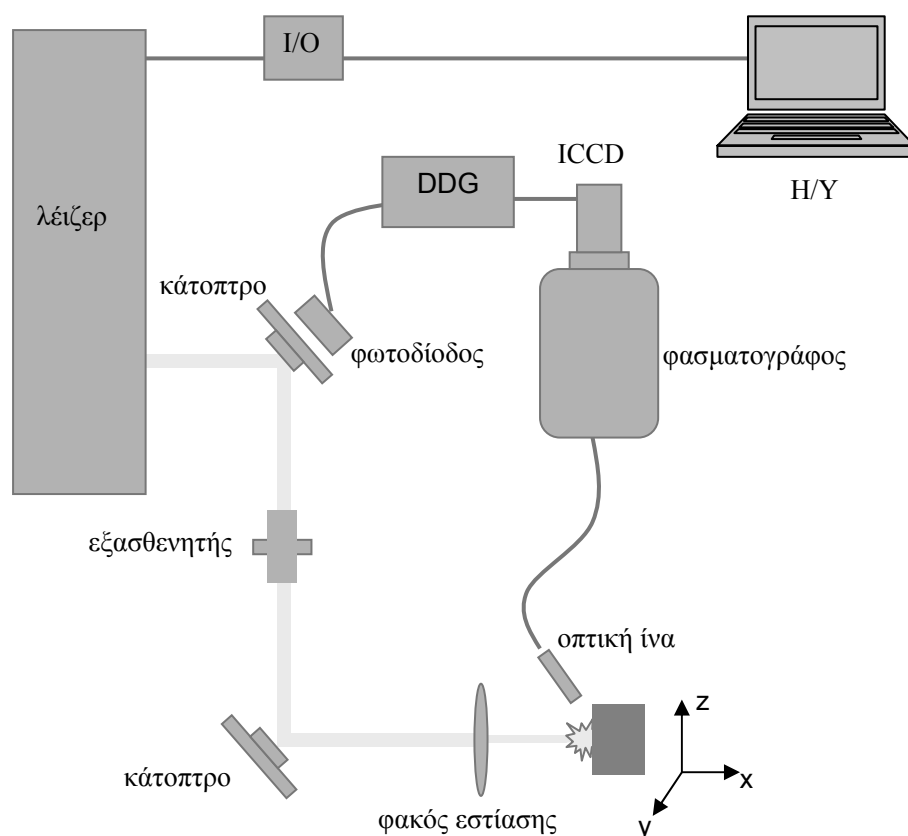
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

3.1. Πειραματική διάταξη LIBS

3.1.1. Βασικά στοιχεία της πειραματικής διάταξης

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιείται για τις αναλύσεις με την τεχνική LIBS φαίνεται στο Σχήμα 3.1.



Σχήμα 3.1: Πειραματική διάταξη LIBS

Η διάταξη αποτελείται από τα εξής βασικά στοιχεία:

1. Παλμικό λέιζερ χρονοδιάρκειας παλμού περίπου 10 ns.
2. Οπτικά στοιχεία για την καθοδήγηση (κάτοπτρα) και εστίαση της δέσμης (συγκλίνοντες φακοί εστίασης), καθώς και για τη ρύθμιση της ενέργειάς της (εξασθενητής ενέργειας).
3. Οπτική ίνα για τη συλλογή της ακτινοβολίας εκπομπής πλάσματος και τη μεταφορά της στην είσοδο του φασματογράφου.
4. Απεικονιστικό Φασματογράφο. Η ακτινοβολία που εισέρχεται στο φασματογράφο μέσω μιας σχισμής εισόδου, προσπίπτει με τη βοήθεια κατόπτρου σε ένα φράγμα περίθλασης και αναλύεται στα μήκη κύματος από τα οποία αποτελείται. Στη συνέχεια προβάλλεται στο εστιακό επίπεδο του φασματογράφου όπου είναι τοποθετημένος ο ανιχνευτής.

5. Ανιχνευτή ICCD (Intensified Charge Coupled Device) για την ενίσχυση και καταγραφή του σήματος εκπομπής. Ο ανιχνευτής αποτελείται από δύο τμήματα: τον Image Intensifier (ενισχυτή εικόνας) και τον αισθητήρα CCD. Το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό μιας ICCD είναι, ότι με τη βοήθεια του ενισχυτή εικόνας, η έναρξη και λήξη ενίσχυσης και καταγραφής σήματος γίνεται όταν δοθεί εντολή μέσω παλμογεννήτριας.

6. Γεννήτρια παλμών και εισαγωγής χρονο-καθυστέρησης (DDPG, Digital Delay/Pulse Generator), η οποία καθορίζει το χρονικό παράθυρο στο οποίο γίνεται η καταγραφή του σήματος στον ανιχνευτή.

7. Φωτοδίοδο ταχείας απόκρισης, η οποία μετατρέπει τον οπτικό παλμό του λέιζερ σε ηλεκτρικό παλμό σκανδαλισμού (trigger), για την ενεργοποίηση της παλμογεννήτριας. Ο παλμός της φωτοδίοδου προσδιορίζει τον πραγματικό χρόνο έναρξης του φαινομένου ($t=0$).

8. Ηλεκτρονικό υπολογιστή H/Y με κατάλληλο λογισμικό για τον έλεγχο του πειράματος και την απεικόνιση και επεξεργασία των φασμάτων.

9. I/O Box (Input/Output Box) για την ενεργοποίηση του λέιζερ από H/Y.

Στη συνέχεια αναφέρονται περισσότερο αναλυτικά μερικά από τα βασικά στοιχεία της πειραματικής διάταξης LIBS και η λειτουργία τους.

3.1.2. Λείζερ

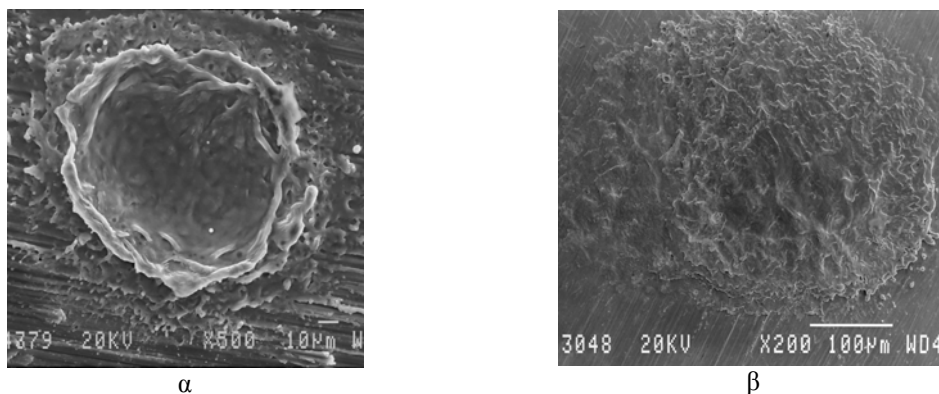
Ένα βασικό χαρακτηριστικό των παλμικών λέιζερ που συμβάλλει σε μεγάλο βαθμό και στην επιτυχή διεξαγωγή ενός πειράματος LIBS, είναι η υψηλή ένταση, ισχύς και πυκνότητα ενέργειας. Τυπικές τιμές ενέργειας για ένα πείραμα LIBS είναι της τάξης $10 \text{ mJ} < E < 500 \text{ mJ}$.

Πίνακας 3.1: Τα λέιζερ που χρησιμοποιήθηκαν για αναλύσεις LIBS στην παρούσα εργασία

Λείζερ	Μήκος κύματος, nm	Διάρκεια παλμού	Μέγιστη ενέργεια, mJ	Ρυθμός επανάληψης, Hz	Προφίλ δέσμης
Nd:YAG, Q:switched (Spectron laser systems, Series SL850)	1064	15 ns	300	1-10	Γκάους (προσεγγιστικά)
	532		100		
KrF (Braggstar 200, TUI LaserAG)	248	15 ns	15	1-200	Επίπεδο (x διάσταση)
KrF (Laser Laboratorium Göttingen)	248	500 fs	15	1-10	Επίπεδο (x διάσταση)
Nd:YAG, Q:switched (MK-367 Kigre Inc.)	1064	8ns	19	1	Γκάους (προσεγγιστικά)

Ένα ορατό φωτόνιο, για παράδειγμα, έχει ενέργεια $E \sim 10^{-19} \text{ J}$, οπότε ο αριθμός των φωτονίων σε μια δέσμη λέιζερ κυμαίνεται μεταξύ 10^{17} - $5 \cdot 10^{18}$ φωτόνια. Ο υψηλός αριθμός φωτονίων διοχετεύεται στο υλικό μέσα σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα, της τάξης των 10 ns περίπου

και σε μικρή περιοχή εστίασης, της τάξης των 100 μm , οδηγώντας σε υψηλή πυκνότητα ισχύος ακτινοβολήσης, η οποία προκαλεί τη φωτοαποδόμηση ($I > 10^9 \text{ W/cm}^2$). [1] Τα λέιζερ, που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, φαίνονται στον Πίνακα 3.1, ενώ στη Εικόνα 3.1 απεικονίζονται χαρακτηριστικοί κρατήρες ύστερα από ακτινοβολήση με δύο τύπους λέιζερ που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία.



Εικόνα 3.1: Απεικόνιση κρατήρα σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης α) επιφάνεια αλουμινίου (Nd:YAG, 1064 nm, $F= 6 \text{ J/cm}^2$) και β) επιφάνεια μπρούντζου (Krf, 248nm, ns, $F= 7 \text{ J/cm}^2$)

3.1.3. Φασματογράφος

Φασματογράφος Czerny-Turner

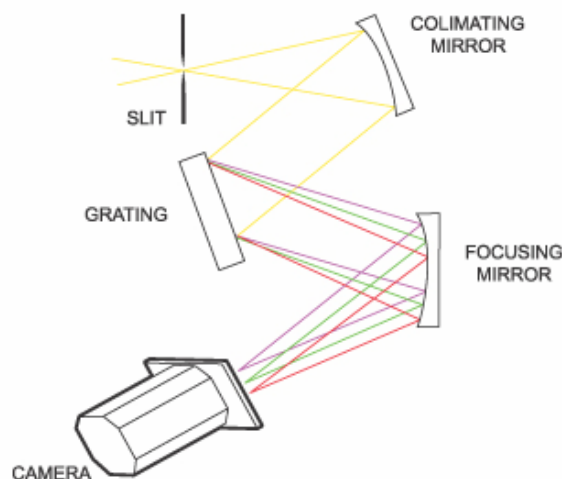
Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε φασματογράφος τύπου Czerny-Turner (TRIAX 320-Jobin Yvon Spex) με εστιακό μήκος $f= 32 \text{ cm}$. Η ακτινοβολία που εισέρχεται στο φασματογράφο μέσω μιας σχισμής εισόδου, που καθορίζεται στα 20-30 μm , παραλληλίζεται με τη βοήθεια κοίλου κατόπτρου και προσπίπτει σε φράγμα περίθλασης στην επιφάνεια του οποίου περιθλάται και αναλύεται στα μήκη κύματος από τα οποία αποτελείται. Στη συνέχεια εστιάζεται με τη βοήθεια κοίλου κατόπτρου στο εστιακό επίπεδο του φασματογράφου όπου είναι τοποθετημένος ο ανιχνευτής. Ο ανιχνευτής καταγράφει το φως διατηρώντας την οριζόντια κατανομή του φωτός κατά μήκος του εστιακού επιπέδου. Σε ένα φασματογράφο, η σχισμή επιτρέπει να περάσει φως μόνο σε ένα επιλεγμένο εύρος μηκών κύματος. Ένας φασματογράφος τύπου Czerny-Turner φαίνεται στο Σχήμα 3.2.

Το $f\# (=1/2 \cdot \text{NA})$ ενός φασματογράφου καθορίζεται από τη διάμετρο των κατόπτρων (d) και από την απόσταση από τη σχισμή εισόδου μέχρι το πρώτο κάτοπτρο (f) σύμφωνα με τη σχέση $f\# = f/d$. Όσο μικρότερο είναι το $f\#$ τόσο μεγαλύτερη ικανότητα συλλογής φωτός έχει το όργανο. Έτσι, όσο μεγαλύτερο είναι το μήκος εστίασης, τόσο μεγαλύτερη η διασπορά του οργάνου.

Μια σημαντική παράμετρος για ένα φασματογράφο είναι η ικανότητα ανάλυσης, που εκφράζεται ως εξής:

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = n_d \cdot N_g \quad [3.1]$$

όπου n_d είναι η τάξη περίθλασης και N_g είναι ο αριθμός των αυλακώσεων (grooves) του φράγματος (gr/mm). Η ικανότητα ανάλυσης εξαρτάται από το μήκος κύματος και αυξάνει με τη φασματική τάξη, αλλά είναι ανεξάρτητη από το μέγεθος και την απόσταση του διαγραμμισμού στο φράγμα.



Σχήμα 3.2: Η αρχή λειτουργίας ενός φασματογράφου Czerny-Turner

Η διασπορά του φράγματος του φασματογράφου είναι ένα μέτρο της διάχυσης των μηκών κύματος. Η γωνιακή διασπορά, οριζόμενη ως $d\theta/d\lambda$ είναι ο γωνιακός διαχωρισμός δύο μηκών κύματος που έχουν διαφορά $d\lambda$. Προκύπτει από τα παραπάνω ότι η βασική σχέση για τα φράγματα είναι η εξής:

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{n_d}{\alpha_N \cdot \cos\theta} \quad [3.2]$$

όπου θ είναι η γωνία μεταξύ της καθέτου ως προς το φράγμα και της περιθλώμενης δέσμης και α_N είναι η απόσταση διαγραμμισμού, το αντίστροφο του αριθμού των αυλακώσεων ανά μονάδα μήκους. Καθώς το α_N μειώνεται ή ο αριθμός της τάξης αυξάνεται, η διασπορά επίσης αυξάνεται. Για τη φασματοσκοπία όμως συνήθως χρησιμοποιείται η διασπορά των μηκών κύματος κατά μήκος του εύρους W του εστιακού επιπέδου, δηλαδή $\Delta\lambda/W$, που καλείται αντίστροφη γραμμική διασπορά. Η γραμμική διασπορά ορίζεται ως:

$$\frac{dy}{d\lambda} = \frac{f \cdot d\theta}{d\lambda} \quad [3.3]$$

όπου y είναι η γραμμική διάσταση του εστιακού επιπέδου παράλληλη στη διασπορά. Έτσι η αντίστροφη γραμμική διασπορά ορίζεται σαν:

$$\frac{d\lambda}{dy} = \frac{a_N \cdot \cos\theta}{n_d \cdot f} \quad [3.4]$$

Στο συγκεκριμένο φασματογράφο υπάρχουν τρία φράγματα περίθλασης με διαφορετικό N_g . Στον Πίνακα 3.2 παρατίθεται η αντίστροφη γραμμική διασπορά, $d\lambda/dy$, αν η γωνία περίθλασης θεωρηθεί $\theta = 45^\circ$ από την Εξίσωση 3.4. Επίσης, υπολογίζεται η διακριτική ικανότητα, $\Delta\lambda$ (για $\lambda = 300$ nm) (Εξίσωση 3.1). Το εύρος του εστιακού επιπέδου, W , υπολογίζεται λαμβάνοντας υπόψη το μήκος του ανιχνευτή, στο οποίο προβάλλεται το φάσμα, το οποίο είναι $W = 1024$ pixel \times 26 $\mu\text{m} = 26,6$ mm (Παράγραφος 3.1.4). Επιλέγεται κάθε φορά το φράγμα που απαιτούν οι συνθήκες του πειράματος και οι απαιτήσεις για φασματική ανάλυση. [1]

Πίνακας 3.2: Τα φράγματα περίθλασης με τα αντίστοιχα χαρακτηριστικά τους

Φράγμα περίθλασης, gr/mm	$d\lambda/dy$, nm/mm	$\Delta\lambda$, nm	Εύρος φασματικής περιοχής, nm
600	3,7	0,4	98
1800	1,2	0,17	32
2400	0,9	0,13	24

Φασματογράφος Echelle

Ο ανιχνευτής Echelle (MEchelle, ME5000, Andor Technology) που χρησιμοποιείται σε πειράματα LIBS της παρούσας εργασίας έχει διακριτική ικανότητα $\Delta\lambda = 0,1$ nm (για $\lambda = 500$ nm) και εύρος φασματικής περιοχής 200-975 nm.

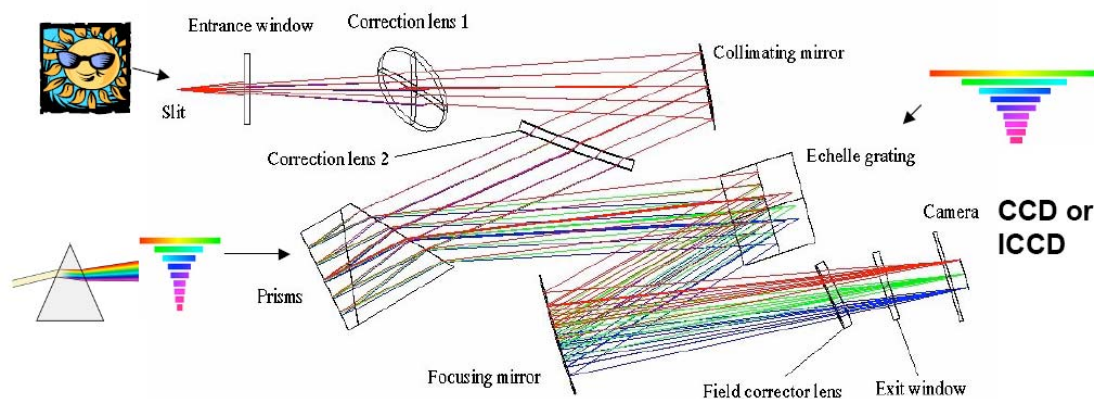
Τα τελευταία χρόνια οι φασματογράφοι τύπου Echelle χρησιμοποιούνται ολοένα και περισσότερο καθώς επιτρέπουν την καταγραφή του φάσματος ταυτόχρονα σε υψηλή ανάλυση ($\lambda/\Delta\lambda > 10000$) και σε μεγάλο φασματικό εύρος (250-900 nm). Το φράγμα περίθλασης Echelle είναι ένα φράγμα, στο οποίο ο αριθμός των αυλακώσεων ανά mm είναι μικρότερος από ένα τυπικό φασματογράφο. Επειδή όμως χρησιμοποιείται υπό μεγάλη γωνία, παράγει μεγάλο αριθμό διαδοχικών τάξεων περίθλασης, που καλύπτουν σταδιακά μια ευρύτερη φασματική περιοχή με υψηλή ανάλυση. Η βασική σχέση που διέπει τα φράγματα Echelle είναι η ακόλουθη:

$$n_d \cdot \lambda = d_g (\sin\theta_1 + \sin\theta_2) = 2d_g \sin\beta = 2t \quad [3.5]$$

όπου d_g είναι η απόσταση μεταξύ των αυλακώσεων, θ_1 η γωνία πρόσπτωσης του φωτός ως προς την κάθετο στο φράγμα, β η γωνία της αυλακώσεως και θ_2 η γωνία ανάκλασης, t το μήκος ενός echelle βήματος.

Οι διαφορετικές τάξεις του φράγματος που αλληλεπικαλύπτονται, διαχωρίζονται μέσω ενός πρόσθετου οπτικού στοιχείου. Με αυτόν τον τρόπο, οι τάξεις απεικονίζονται κατακόρυφα στο εστιακό επίπεδο του φασματογράφου. Ο αριθμός των τάξεων είναι περίπου 90 για έναν

τυπικό φασματογράφο Echelle και καλύπτουν περιοχές μήκους κύματος, οι οποίες εκτείνονται από το UV μέχρι το IR. [1,3] Στο Σχήμα 3.3 φαίνεται διαγραμματικά η οπτική διάταξη φασματογράφου Echelle που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα.

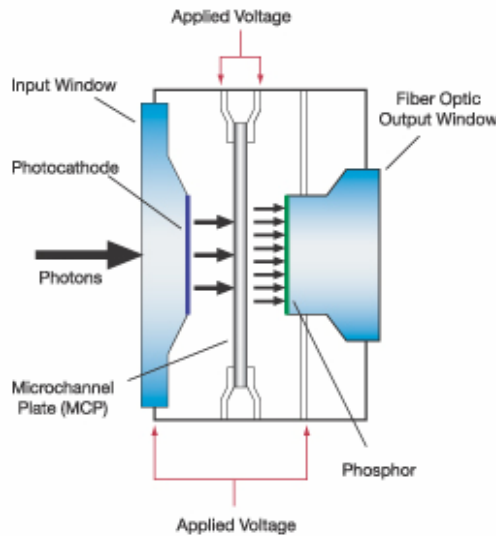


Σχήμα 3.3: Η λειτουργία του φασματογράφου Echelle με το χαρακτηριστικό φράγμα περίθλασης

3.1.4. Ανιχνευτής ICCD

Ο ανιχνευτής που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα είναι DH520-18F, της Andor Technology. Ο αριθμός των φωτο-αισθητήρων είναι 1024×256 και το μέγεθός τους είναι $26 \times 26 \mu\text{m}^2$. Ο ανιχνευτής ICCD (Intensified Charge Coupled Device) αποτελείται από έναν ενισχυτή εικόνας (Image Intensifier) και ένα CCD. Το CCD αποτελείται από ένα πλακίδιο από πυριτικό υλικό (Si) και φέρει μήτρα δύο διαστάσεων από φωτο-αισθητήρες, ή αλλιώς πίξελ (pixel). Αυτή είναι η περιοχή απεικόνισης. Τα πίξελ είναι διατεταγμένα σε σειρές και στήλες. Στον αισθητήρα CCD ένα πλακίδιο υπάρχουν 1024 σειρές και 256 στήλες. Το CCD είναι μια συσκευή αργής σάρωσης. Όταν προσπίπτει ακτινοβολία στο CCD, παράγονται φωτοηλεκτρόνια και παράγεται αντίστοιχα μια διαμόρφωση φορτίου. Για να αποθηκευτεί αυτή η διαμόρφωση στη μνήμη του υπολογιστή, πρέπει να εξαχθεί από το πλακίδιο και αυτό γίνεται χρησιμοποιώντας μια σειρά οριζόντιων διάφανων ηλεκτροδίων που καλύπτουν τη διαμόρφωση. Τα ηλεκτρόδια αυτά μετατοπίζουν όλη τη διαμόρφωση φορτίου, κατά μία σειρά τη φορά, προς τον καταχωρητή μετατόπισης (shift register). Ο καταχωρητής μετατόπισης έχει μια σειρά από ηλεκτρόδια που είναι κάθετα, δηλαδή παράλληλα στις στήλες που χρησιμοποιούνται για να μεταφέρουν πακέτα φορτίου, ένα στοιχείο τη φορά, προς τον ενισχυτή. Η έξοδος του ενισχυτή εισάγεται στον αναλογικό-προς-ψηφιακό μετατροπέα που μετατρέπει κάθε πακέτο φορτίου σε 16-ψήφιο αριθμό στο δυαδικό σύστημα. Η σάρωση γίνεται με το φορτίο να μετακινείται κάθετα στον καταχωρητή μετατόπισης και κατόπιν οριζόντια από τον καταχωρητή μετατόπισης προς τον ενισχυτή. Η διαδικασία επιταχύνεται με

full-vertical binning, κατά την οποία γίνεται άθροιση του φορτίου όλων των πίξελ που υπάρχουν στην κάθετη στήλη στο CCD πριν την ανάγνωση του.



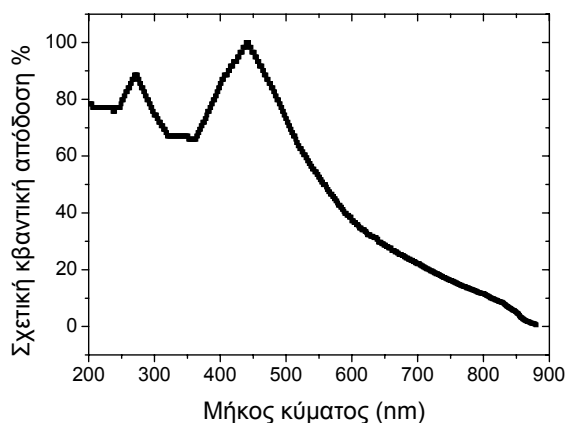
Σχήμα 3.4: Ο ενισχυτής εικόνας του ICCD

Η ιδιαιτερότητα του ICCD έγκειται κυρίως στον ενισχυτή εικόνας. Ο ενισχυτής εικόνας είναι μια συσκευή που ενισχύει την ένταση στην έξοδο του φασματογράφου με διαστάσεις 2,5-5 cm. Ο ενισχυτής, εκτός από το να ενισχύει την εικόνα, έχει τη δυνατότητα πολύ υψηλής χρονικής απόκρισης, χρησιμεύοντας με τον τρόπο αυτό ως ένας πολύ γρήγορος φωτοφράκτης. Τρία είναι τα βασικά στοιχεία του ενισχυτή: η φωτοκάθοδος, το μικροκαναλικό πλακίδιο (Microchannel Plate-MCP) και η οθόνη φωσφόρου (Σχήμα 3.4). Η εικόνα προβάλλεται στη φωτοκάθοδο (υλικό: Bi ή πολυαλκαλικό). Τα φωτόνια προσπίπτοντας στη φωτοκάθοδο παράγουν φωτοηλεκτρόνια τα οποία μεταφέρονται προς το μικροκαναλικό πλακίδιο με εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου. Το πλακίδιο αναπτύσσει υψηλή διαφορά δυναμικού (500-1000V) κατά μήκος του, έτσι ώστε το φωτοηλεκτρόνιο να μεταφερθεί, παράγοντας δευτερογενή ηλεκτρόνια και εξέρχεται ως νέφος ηλεκτρονίων (ενίσχυση κατά 10^4 φορές). Το νέφος τέλος, επιταχύνεται κατά μήκος ενός άλλου χάσματος υπό δυναμικό αρκετών χιλιάδων Volts και προσπίπτει στην οθόνη φωσφόρου. Η υψηλή τάση αυξάνει την ενέργεια στο νέφος και διασφαλίζει τη διατήρηση της αρχικής κατανομής της φωτεινής ροής (φάσματος) στη φωτοκάθοδο και στην οθόνη φωσφόρου. Τέλος τα ενισχυμένα ηλεκτρόνια προσπίπτοντας στην οθόνη φωσφόρου (τύπος: P43) οδηγούν σε διέγερση του υλικού και εκπέμπουν φωτόνια.

Συνήθως, το δυναμικό στη φωτοκάθοδο είναι αρνητικό σε σχέση με την είσοδο του μικροκαναλικού πλακιδίου. Παρόλα αυτά αν η τάση στη φωτοκάθοδο γίνει θετική ως προς την είσοδο, τότε τα φωτοηλεκτρόνια δε θα έχουν αρκετή ενέργεια για να εξέλθουν από τη φωτοκάθοδο και έτσι ο ενισχυτής εικόνας θα είναι κλειστός. Μετατρέποντας λοιπόν την τάση

είναι δυνατόν να τίθεται σε λειτουργία ο ενισχυτής. Με τον τρόπο αυτό γίνεται η χρονική ανάλυση. [2] Η καμπύλη κβαντικής απόδοσης της φωτοκαθόδου του συγκριμένου ICCD στα διάφορα μήκη κύματος φαίνεται στο Σχήμα 3.5.

Η λειτουργία του ανιχνευτή και η μεταφορά και αποθήκευση των δεδομένων ελέγχεται με τη βοήθεια κάρτας ISA ή PCI και το κατάλληλο λογισμικό.



Σχήμα 3.5: Καμπύλη κβαντικής απόδοσης της φωτοκαθόδου του ανιχνευτή ICCD συναρτήσει του λ

3.1.5. Πειραματική διαδικασία LIBS

Το λέιζερ ενεργοποιείται μέσω ηλεκτρικού σήματος που στέλνει η μονάδα ελέγχου του ανιχνευτή μέσω του λογισμικού λειτουργίας του ανιχνευτή με τη βοήθεια του I/O Box (Input/Output Box). Κατόπιν, η δέσμη του λέιζερ κατευθύνεται μέσω των κατόπτρων στην επιθυμητή πορεία και εστιάζεται μέσω επιπεδοκύρτου συγκλίνοντα φακού από χαλαζία σε απόσταση $f = +75$ mm στην επιφάνεια του προς ανάλυση δείγματος. Για τη ρύθμιση της ενέργειας, στην πορεία της δέσμης παρεμβάλλεται ένας διηλεκτρικός εξασθενητής, ο οποίος ανακλώντας τμήμα της δέσμης (που ρυθμίζεται από τη γωνία που σχηματίζει ο εξασθενητής με την κατεύθυνση της δέσμης) μειώνει αντίστοιχα την ενέργεια της.

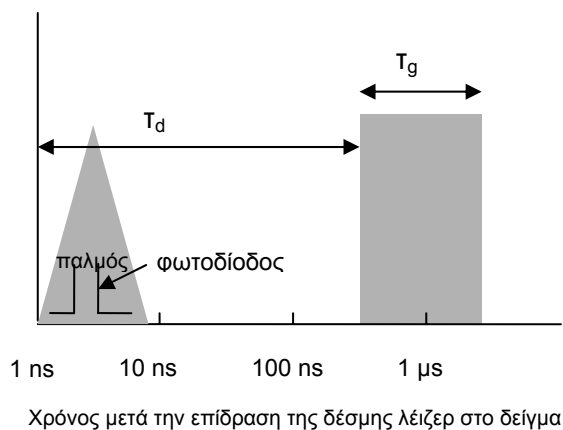
Το δείγμα είναι τοποθετημένο σε μικρομετρική βάση x-y-z, η οποία επιτρέπει τη μετακίνηση του δείγματος στους άξονες y-z, ώστε να αναλυθεί όποιο σημείο της επιφάνειας έχει επιλεγεί, αλλά και στον άξονα x, ο οποίος είναι ο άξονας πορείας της δέσμης. Κατ' αυτόν τον τρόπο είναι εφικτή η τοποθέτηση του δείγματος με ακρίβεια στην κατάλληλη απόσταση εργασίας.

Η εκπεμπόμενη ακτινοβολία από το πλάσμα συλλέγεται από μια οπτική ίνα χαλαζία (διάμετρος $d = 600$ μm), η οποία τοποθετείται σε γωνία 40-50° ως προς την επιφάνεια του δείγματος και σε απόσταση 10-15 mm από αυτήν, και μεταφέρεται στην είσοδο του φασματογράφου. Αφού αναλυθεί στο φασματογράφο, καταγράφεται στον ανιχνευτή και το φάσμα εμφανίζεται στην οθόνη του H/Y (αριθμός pixel-ένταση σε αυθαίρετες μονάδες). Για να αντιστοιχιστεί ο αριθμός του κάθε pixel σε συγκεκριμένο μήκος κύματος πρέπει να γίνει

βαθμονόμηση. Η διαδικασία αυτή γίνεται με τη λήψη γνωστού φάσματος (π.χ. το φάσμα από μια λυχνία υδραργύρου) και την αντιστοίχιση συγκεκριμένων pixel στα γνωστά μήκη κύματος.

Για τη χρονική ανάλυση της καταγραφής της εκπομπής ακολουθείται η εξής διαδικασία:

Η φωτοδιόδος στέλνει έναν TTL παλμό στην παλμογεννήτρια (Stanford Research Instruments, μοντέλο DG535). Η παλμογεννήτρια δέχεται το σήμα, το οποίο θεωρεί ως τη χρονική στιγμή $t = 0$ s. Πρέπει να σημειωθεί, ότι ο χρόνος απόκρισης της παλμογεννήτριας στον παλμό της φωτοδιόδου είναι $t_0 = 120$ ns, οπότε αυτή είναι η ελάχιστη τιμή μετά από την οποία θα καταγραφεί σήμα στον ανιχνευτή. Η παλμογεννήτρια ελέγχει δύο βασικές παραμέτρους: το χρόνο καθυστέρησης τ_d και το χρονικό παράθυρο καταγραφής τ_g . Κατ' αυτόν τον τρόπο παράγει στην έξοδό της παλμό TTL τη χρονική στιγμή $t = t_0 + \tau_d$ διάρκειας τ_g . Ο παλμός αυτός ενεργοποιεί τον ανιχνευτή ICCD, ο οποίος παραμένει ανοιχτός για χρόνο όσος είναι ο χρόνος τ_g . Τυπικές τιμές του τ_d είναι μεταξύ 300 ns και μερικών μs, ενώ το τ_g παίρνει τιμές μεταξύ 500 ns και μερικών μs. Οι ακριβείς τιμές που θα χρησιμοποιηθούν πρέπει να μελετώνται κάθε φορά και διαφέρουν ανάλογα με την ενέργεια του παλμού και την αλληλεπίδραση του προς ανάλυση υλικού με το λέιζερ. Στο Σχήμα 3.6 υποδεικνύεται γραφικά η χρονική αλληλουχία για τον παλμό που στέλνει η φωτοδιόδος, ο οποίος ενεργοποιεί την παλμογεννήτρια, καθώς και οι παράμετροι τ_d και τ_g που καθορίζονται από την παλμογεννήτρια. Ως μηδενική χρονική στιγμή θεωρείται εκείνη στην οποία η δέσμη του λέιζερ φτάνει στην επιφάνεια του δείγματος.

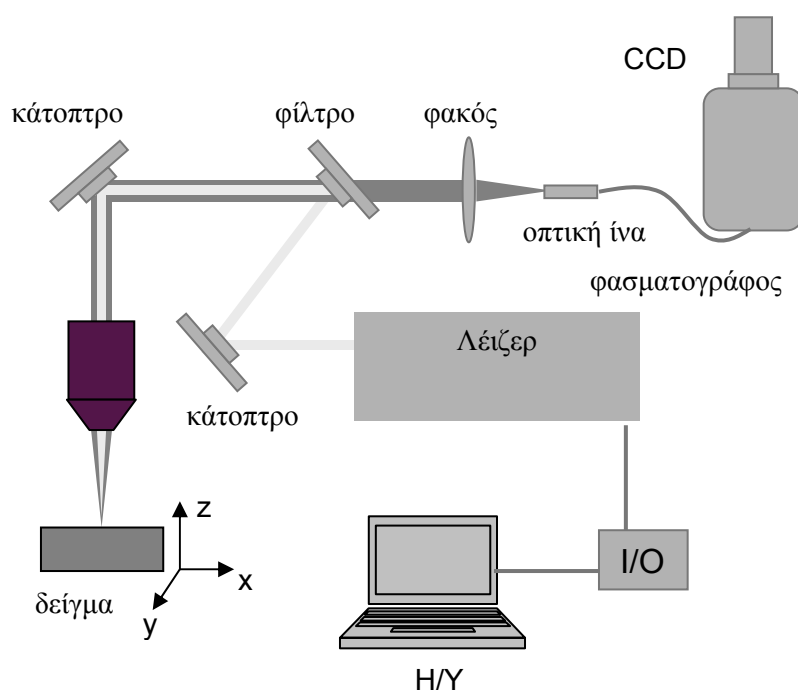


Σχήμα 3.6: Σχηματικό διάγραμμα για τον τρόπο με τον οποίο γίνεται η χρονική ανάλυση σε ένα πείραμα LIBS μέσω της φωτοδιόδου και της παλμογεννήτριας

3.2. Πειραματική διάταξη φασματοσκοπίας Raman

3.2.1. Βασικά στοιχεία της πειραματικής διάταξης

Μια τυπική πειραματική διάταξη που χρησιμοποιείται για τις αναλύσεις με την τεχνική Raman φαίνεται στο Σχήμα 3.7.



Σχήμα 3.7: Πειραματική διάταξη Raman

Η διάταξη αποτελείται από τα εξής βασικά στοιχεία:

1. Λείζερ, το οποίο ως επί το πλείστον είναι συνεχούς λειτουργίας.
2. Οπτικά στοιχεία για την καθοδήγηση (κάτοπτρα) και εστίαση της δέσμης (φακούς εστίασης). Συνήθως για την εστίαση στο προς ανάλυση δείγμα χρησιμοποιείται αντικειμενικός φακός μέσω του οποίου πραγματοποιείται και η συλλογή της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας. Επίσης είναι απαραίτητη η χρήση κατάλληλου φίλτρου (edge filter) πριν την είσοδο της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας Raman στο φασματογράφο, το οποίο αποβάλλει την ακτινοβολία σκέδασης Rayleigh στο μήκος κύματος του λέιζερ και επιτρέπει τη διέλευση και ανίχνευση μόνο της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας Raman (Stokes), η οποία αντιστοιχεί σε μήκος κύματος $\lambda > \lambda_{\text{LASER}}$. Αυτό το φίλτρο είναι απαραίτητο γιατί οι κορυφές Raman είναι δυνατόν να εμφανίζονται κοντά στη γραμμή του λέιζερ και να μην είναι δυνατόν να γίνουν διακριτές αν η γραμμή τις επικαλύπτει λόγω της έντασής της, δεδομένου ότι η σκέδαση Rayleigh είναι πολύ εντονότερη της σκέδασης Raman.

3. Οπτική ίνα για την συλλογή και μεταφορά της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας στην είσοδο του φασματογράφου.
4. Απεικονιστικό φασματογράφο.
5. Ανιχνευτή CCD για την καταγραφή του σήματος εκπομπής.
6. Ηλεκτρονικό υπολογιστή με κατάλληλο λογισμικό για τον έλεγχο του πειράματος και την απεικόνιση των φασμάτων

Παρακάτω παρατίθενται αναλυτικά τα στοιχεία της διάταξης Raman που χρησιμοποιήθηκε.

3.2.2. Λείζερ

Στα πειράματα Raman χρησιμοποιούνται ως επί το πλείστον λέιζερ συνεχούς λειτουργίας. Ωστόσο, όπως έχει ήδη αναφερθεί στην εισαγωγή, στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν κυρίως παλμικά λέιζερ για τη φασματοσκοπία Raman.

Τα χαρακτηριστικά των λέιζερ που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία για την ανάλυση Raman παρατίθενται στον Πίνακα 3.3:

Πίνακας 3.3: Τα λέιζερ που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία για την ανάλυση Raman

Λείζερ	Μήκος κύματος, nm	Διάρκεια παλμού, ns	Μέγιστη ενέργεια	Ρυθμός επανάληψης, Hz
Παλμικό Nd:YAG, Q:switched (Spectron laser systems, Series SL850)	532	15	300 mJ	1-10
Nd:YLF Q-switched (Cw pumped doubled multi-kHz)	527	500	12 mJ	1 kHz
Παλμικό MOPO-SL730 (άντληση από Nd:YAG λέιζερ, 355nm Quanta-Ray Pro-Series 250-10)	630	5-10	35-52 mJ	10 Hz
Λείζερ Ar ⁺ συνεχούς λειτουργίας (Spectra physics, Series 2000)	514,5	-	20 mW	-

3.2.3. Φασματογράφος

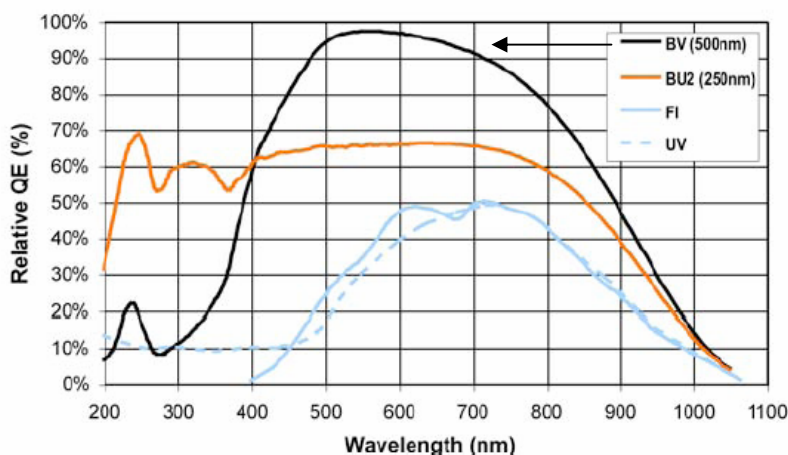
Ο φασματογράφος που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα είναι Czerny-Turner (δες παράγραφο 3.1.1.2).

3.2.4. Ανιχνευτής

Δύο ανιχνευτές χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα:

1. Ανιχνευτής με ενισχυτή εικόνας ICCD (DH520-18F, Andor Technology) (Παράγραφος 3.1.4).

2. Μη ενισχυμένος ανιχνευτής θερμο-ηλεκτρικά ψυχόμενος CCD (DV 434, Andor Technology), που εφαρμόζεται συχνά για αναλύσεις Raman. Έχει 1024 x 1024 φωτοαισθητήρες, που το μέγεθός τους είναι 13 x 13 μm^2 . Στο Σχήμα 3.8 παρατίθεται η καμπύλη κβαντικής απόδοσης του CCD (οι διαφορετικές καμπύλες αντιστοιχούν σε διάφορους τύπους). Το υλικό από το οποίο κατασκευάστηκε ο συγκεκριμένος ανιχνευτής είναι τύπου BV. Γενικά ο ανιχνευτής ICCD έχει μικρότερη διακριτική ικανότητα από τον CCD. Ο κύριος λόγος είναι ο ενισχυτής εικόνας και συγκεκριμένα η ύπαρξη του μικροκαναλικού πλακιδίου και του φωσφόρου, τα οποία μειώνουν τη διακριτική ικανότητα της κάμερας.



Σχήμα 3.8: Καμπύλη κβαντικής απόδοσης του ανιχνευτή CCD, $QE = f(\lambda)$. Τύπος CCD: BV

3.2.5. Πειραματική διαδικασία

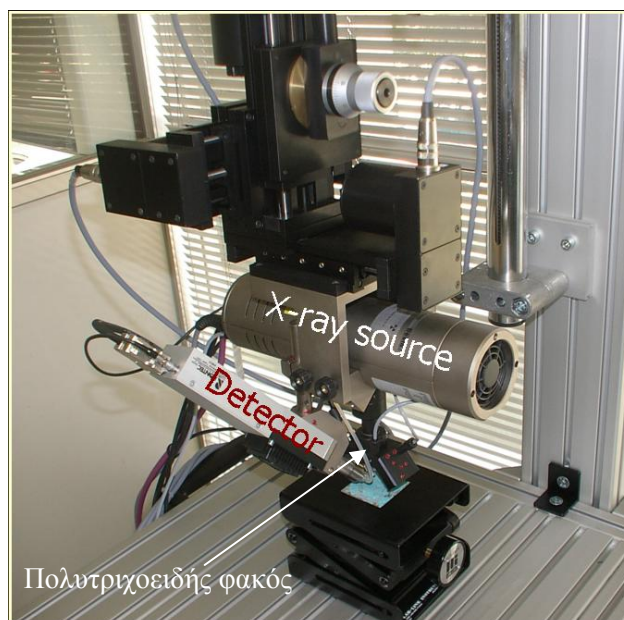
Στην περίπτωση που το λέιζερ είναι παλμικό, μέσω I/O Box ένας παλμός TTL ενεργοποιεί το λέιζερ. Μέσω του H/Y, καθορίζεται ο χρόνος συλλογής του σκεδαζόμενου φωτός από το αναλυόμενο δείγμα. Ο χρόνος αυτός μεταβάλλεται ανάλογα με το υλικό και την αλληλεπίδρασή του με το λέιζερ. Ενδεικτικά, όταν χρησιμοποιείται λέιζερ συνεχούς λειτουργίας, τυπικές τιμές χρόνου συλλογής είναι $t = 1-2 \text{ min}$. Όταν το λέιζερ είναι παλμικό, ένας τυπικός αριθμός παλμών είναι $N = 1000$, οπότε για ρυθμό επανάληψης, $rep.rate = 10 \text{ Hz}$, ο αντίστοιχος χρόνος συλλογής είναι $t \sim 1,5 \text{ min}$. Η οπισθοσκεδαζόμενη ακτινοβολία συλλέγεται μέσω του αντικειμενικού φακού και διέρχεται μέσα από το φίλτρο (REF-532.0-A ή REF-632.8-A CVI laser). Με τον τρόπο αυτό, η σκέδαση Rayleigh αποκόπτεται και περνάει μόνο η σκεδαζόμενη ακτινοβολία Raman. Κατόπιν, αυτή εστιάζεται μέσω συγκλίνοντα φακού στην είσοδο οπτικής ίνας που μεταφέρει την ακτινοβολία στο φασματογράφο. Εκεί αναλύεται στα επιμέρους μήκη κύματος και απεικονίζεται στον ανιχνευτή CCD. Το δείγμα είναι τοποθετημένο σε μικρομετρική βάση x-y-z, η οποία επιτρέπει τη μετατόπιση του δείγματος κατά μήκος όλων των αξόνων. Τα φάσματα

λαμβάνονται στην οθόνη του Η/Υ και ταυτοποιούνται. Για την ταυτοποίηση των φασμάτων υπάρχουν βάσεις δεδομένων, που παρέχουν τις κορυφές Raman των υλικών.

3.3. Συμπληρωματικές τεχνικές ανάλυσης

Μικροσκοπία φθορισμού ακτίνων Χ (μ-XRF)

Το φορητό σύστημα μικροσκοπίας φθορισμού ακτίνων Χ κατασκευάστηκε από την εταιρεία Bruker (ARTAX), ενώ κατάλληλες τροποποιήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Ινστιτούτο Πυρηνικής Φυσικής του Ερευνητικού Ιδρύματος «Δημόκριτος» (Ομάδα Δρα Α. Καρύδα). Το σύστημα μ-XRF απεικονίζεται στην Εικόνα 3.2.



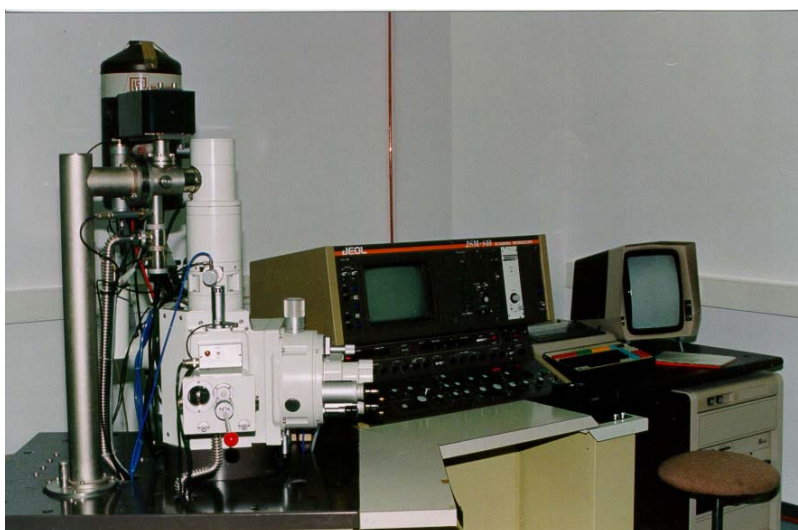
Εικόνα 3.2: Το σύστημα μ-XRF

Η κεφαλή του φασματοφωτόμετρου αποτελείται από ένα οπτικό στοιχείο (πολύ-τριχοειδής φακός, IFG), ένα δείκτη λέιζερ και έγχρωμη κάμερα CCD για οπτική επισκόπηση του προς ανάλυση σημείου. Ο επιλεγμένος τύπος πολύ-τριχοειδούς φακού παρουσιάζει βελτιωμένη αποδοτικότητα διάδοσης για τις ακτίνες Χ υψηλότερης ενέργειας, επιτρέποντας έτσι την ενισχυμένη διέγερση στοιχείων με μέσο ατομικό αριθμό ($Z=47-50$) όπως είναι ο Sn και ο Ag. Παράλληλα, η χωρική ανάλυση είναι περίπου 80 μm για την ακτινοβολία Cu- K_{α} . Επιπλέον, το φασματοφωτόμετρο περιλαμβάνει έναν αερόψυκτο σωλήνα ακτίνων Χ με άνοδο από Rh, καθώς και έναν ανιχνευτή silicon drift (Bruker-AXS) με τα αντίστοιχα ηλεκτρονικά μέρη, που επεξεργάζεται υψηλούς εισερχόμενους ρυθμούς τιμών χωρίς να μειώνεται η ανάλυση. Τρεις ανεξάρτητοι βηματικοί κινητήρες, συνδεδεμένοι με την κεφαλή του

φασματοφωτομέτρου, επιτρέπουν την κίνηση του στις τρεις διαστάσεις, ορίζοντας με ακρίβεια το σημείο ανάλυσης στην εστιακή απόσταση του πολύ-τριχοειδούς φακού και καθιστώντας παράλληλα εφικτή τη διεξαγωγή στοιχειακής αποτύπωσης. Η κάθετη μετατόπιση της κεφαλής του φασματοφωτομέτρου επιτυγχάνεται με μια σταθερή και φορητή βάση στήριξης, και για εύρος μέχρι 50 cm.

Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης που χρησιμοποιήθηκε για τη λήψη ηλεκτρονικών είναι ένα JEOL JSM-840 και ανήκει στο Πανεπιστήμιο Κρήτης. Στην Εικόνα 3.3 φαίνεται το σύστημα.



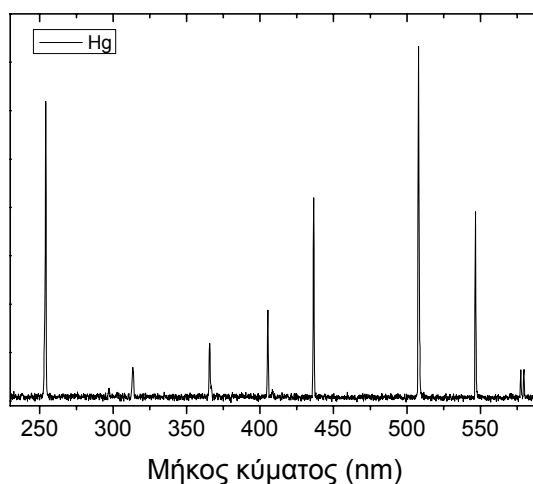
Εικόνα 3.3: Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης που χρησιμοποιήθηκε

Οπτικά μικροσκόπια

Οπτικά μικροσκόπια χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη και καταγραφή της τοπογραφίας των κρατήρων που δημιουργούνται κατά την ανάλυση LIBS, αλλά και για τη μέτρηση της διαμέτρου τους και του βάθους τους. Πρόκειται για ένα μικροσκόπιο Leica DMRM και ένα Nikon Eclipse ME600. Για τη μέτρηση της διαμέτρου των κρατήρων χρησιμοποιήθηκε η κλίμακα ενός οργάνου μέτρησης μικρο-σκληρότητας, Matsuzawa Digital Micro Hardness MXT70. Για τη λήψη φωτογραφιών χρησιμοποιήθηκε μια ψηφιακή φωτογραφική μηχανή HITACHI KP-CS 71.

Φασματοφωτόμετρο

Σε αναλύσεις Raman αλλά και σαν ανιχνευτικό σύστημα στη φορητή διάταξη LIBS (Κεφάλαιο 5) χρησιμοποιήθηκε ένα φασματοφωτόμετρο της Ocean Optics Inc. (HR4000). Ο φασματογράφος είναι Czerny-Turner και το φράγμα περίθλασης αποτελείται από $N_g = 600$ gr/mm. Το CCD αποτελείται από γραμμική συστοιχία 3648 φωτο-αισθητήρων με διαστάσεις 8×200 μm . Το φασματικό εύρος είναι 230-670 nm και η φασματική ανάλυση περίπου 1 nm. Ένα φάσμα που καταγράφεται από την εκπομπή ακτινοβολίας λυχνίας υδραργύρου φαίνεται στο Σχήμα 3.9, όπου για μια ατομική γραμμή το $\text{FWHM} \sim 0,7$ nm. Επίσης παρατηρείται ότι $I_{253,652}/I_{546,074} \sim 2$, ενώ ο αντίστοιχος λόγος από τις βάσεις δεδομένων των ατομικών γραμμών εκπομπής είναι $I_{253,652}/I_{546,074} \sim 14$. Αυτό σημαίνει, ότι ο φασματογράφος έχει μειωμένη ευαισθησία στο υπεριώδες.



Σχήμα 3.9: Φάσμα από λυχνία υδραργύρου καταγεγραμμένο με το φασματόμετρο Ocean Optics

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. D. A. Cremers, L. J. Radziemski, "Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy" John Wiley & Sons Ltd. England 2006
2. Handbook of ICCD's, Andor Technology
3. Handbook of Echelle Spectrographs, Andor Technology
4. E. Ciliberto, G. Spoto, Modern analytical methods in art and archaeology, Vol. 155 in Chemical Analysis, 2000 John Wiley and Sons

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

**Η ΤΕΧΝΙΚΗ LIBS ΣΤΗΝ ΑΝΑΛΥΣΗ
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΧΑΛΚΟΥ**

4.1. Ποιοτική και ποσοτική ανάλυση κραμάτων χαλκού

Μεταξύ των πρώτων εφαρμογών της τεχνικής LIBS συγκαταλέγεται η ανάλυση μετάλλων κυρίως βιομηχανικού ενδιαφέροντος, όπως χάλυβα, αλουμινίου, κ.α. με σκοπό κυρίως τον έλεγχο ποιότητας και παρακολούθηση διεργασιών. Όσον αφορά όμως στα αρχαιολογικά μέταλλα, η τεχνική έχει μέχρι στιγμής σχετικά περιορισμένη χρήση. Μερικά από τα ερωτήματα που τίθενται κατά τη μελέτη ενός αρχαιολογικού κράματος είναι η ταξινόμησή του, χρονικά και χωρικά, με βάση τα αποτελέσματα της ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης των κύριων στοιχείων του, καθώς και η ανίχνευση ελασσόνων στοιχείων ή ιχνοστοιχείων (όπως S, Fe, Ni, Sb, As, Ag, P) τα οποία σχετίζονται με τα μεταλλεύματα και συνεπώς είναι δυνατόν να δώσουν πληροφορίες όσον αφορά στην περιοχή παρασκευής και προέλευσης.

Ο χαλκός και τα κράματά του είναι από τα αρχαιότερα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή πλήθους χρηστικών και διακοσμητικών αντικειμένων. Από την Εποχή του Χαλκού, τη Ρωμαϊκή Εποχή και μέχρι το Μεσαίωνα τα χάλκινα αντικείμενα έχουν τύχει ευρείας χρήσης. Αρχικά (Εποχή του Χαλκού) κατασκευάζονταν κυρίως διμερή κράματα χαλκού (Cu-Sn, Cu-As) ενώ στη συνέχεια εξελίχθηκε η τεχνολογία παρασκευής και οδήγησε στην παραγωγή τριμερών κραμάτων (Cu-Sn-Zn, Cu-Sn-Pb ή Cu-Zn-Pb) αλλά και άλλου τύπου διμερών (Cu-Zn) ή ακόμα και τετραμερών κραμάτων χαλκού (Cu-Sn-Zn-Pb) (Κεφάλαιο 1). Μια ενιαία μελέτη των κραμάτων αυτών είναι σημαντική για την από κοινού αντιμετώπιση τους και την ένταξή τους στο κατάλληλο χρονολογικό και τεχνολογικό πλαίσιο.

Παρότι πρωταρχικός στόχος του τμήματος της εργασίας είναι η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των κραμάτων αυτών, παρουσιάζονται αρχικά βασικές μελέτες που διεξάγονται στο χαλκό και στα κράματά του. Ο λόγος είναι ότι παρά τις υπάρχουσες δημοσιεύσεις για τα μεμονωμένα μέταλλα, που είναι συστατικά των κραμάτων του χαλκού, και σε κάποιες περιπτώσεις ίσως διμερών κραμάτων χαλκού, δεν έχει πραγματοποιηθεί μια ολοκληρωμένη μελέτη για το χαλκό και όλα τα είδη των κραμάτων του, που να περιλαμβάνει βασικές μελέτες αλλά και ποσοτική ανάλυση. Με την εργασία αυτή πιστεύουμε ότι γίνεται ένα βήμα προς αυτή την κατεύθυνση. Η γνώση παραγόντων, όπως η τιμή του κατωφλίου δημιουργίας πλάσματος, ο ρυθμός αποδόμησης ανά παλμό, η χρονική εξέλιξη του πλάσματος, είναι απαραίτητη για την πλήρη μελέτη ενός συστήματος στα πλαίσια της αλληλεπίδρασης του με το λέιζερ. Κατά συνέπεια, οι παράμετροι αυτές μελετώνται και ο καθορισμός των βέλτιστων τιμών εργασίας συμβάλλει σε αξιόπιστη ποσοτική ανάλυση. Με βάση τα συμπεράσματα από τις βασικές μελέτες, καταρτίζονται καμπύλες βαθμονόμησης για όλα τα κράματα χαλκού, με χρήση των οποίων γίνεται η ποσοτική ανάλυση αντικειμένων που προσομοιάζουν σε αρχαιολογικά, καθώς και ιστορικών αντικειμένων.

4.2. Βασικές μελέτες σε κράματα χαλκού

4.2.1. Πρότυπα δείγματα κραμάτων χαλκού

Για την ποσοτική ανάλυση των αρχαιολογικών μπρούντζων, επιλέχθηκε η μέθοδος της κατάρτισης καμπύλων βαθμονόμησης. Για το σκοπό αυτό είναι απαραίτητη η χρήση πρότυπων δειγμάτων γνωστής περιεκτικότητας με μήτρες παραπλήσιες των άγνωστης περιεκτικότητας δειγμάτων (Κεφάλαιο 2). Ο μεγαλύτερος αριθμός δειγμάτων παρασκευάστηκε στο εργαστήριο ENSCP- Γαλλία (Dr. L. Robiolla, A. Doridot) και οι συστάσεις τους παρατίθενται στον Πίνακα 4.1. Ορισμένα δείγματα παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο ISMN-CNR- Ιταλία (Καθ. G.M. Ingo) και η σύστασή τους παρατίθεται στον Πίνακα 4.2.

Πρόκειται για διμερή (Cu-Sn, Cu-Zn), τριμερή (Cu-Sn-Zn, Cu-Sn-Pb, Cu-Zn-Pb) και τετραμερή (Cu-Sn-Zn-Pb) κράματα χαλκού. Όσον αφορά στους μπρούντζους, η συγκέντρωση σε Sn κυμαίνεται μεταξύ $0,76\% < [Sn] < 32,5 \text{ wt}\%$ καλύπτοντας όλη την περιοχή συγκεντρώσεων αρχαίων και ιστορικών μπρούντζων. Συγκεκριμένα το δείγμα με $[Sn] = 32,5 \text{ wt}\%$ είναι στη δ φάση, που είναι η δεύτερη τυπική φάση Cu-Sn που συναντάται σε αρχαιολογικούς και ιστορικούς μπρούντζους. [11] Επιπρόσθετα, η φάση δ , παρόλο που απαντάται σε αρχαιολογικά κράματα, είναι δύσκολο να παρασκευαστεί και γι' αυτό είναι ενδιαφέρον να μελετηθεί η συμπεριφορά της σε συνθήκες αποδόμησης και συγκεκριμένα σε πειράματα LIBS.

Τα διμερή κράματα Cu-Sn (εκτός των Tr1, C και D) παρασκευάστηκαν από καθαρό χαλκό και ράβδους κασσίτερου. Τα πλινθώματα των κραμάτων χυτεύθηκαν με τη μέθοδο της ψευδο-αιώρησης υπό ατμόσφαιρα He σε ψυχρό καλούπι. Για τη δημιουργία της φάσης α , και ενώ στις συνθήκες απόχυσης η α φάση είναι πάντα πυρηνωμένη, εφαρμόστηκαν μεταλλουργικές διαδικασίες για να εξαιρεθεί η συσσωμάτωση. Μία πρώτη ανόπτηση σε $T = 650^\circ\text{C}$ υπό κενό εφαρμόστηκε, ακολουθούμενη από έλαση εν θερμώ ώστε να παραχθούν ράβδοι με διάμετρο περίπου 8 mm. Μια τελική ανόπτηση στους $T = 650^\circ\text{C}$ υπό κενό εφαρμόστηκε, ώστε να αντισταθμιστούν λάθη που τυχόν έγιναν κατά την έλαση και να ομογενοποιηθούν τα κράματα. Επίσης ήταν διαθέσιμα και δείγματα καθαρού χαλκού (Goodfellow Cu008020/3, $[Cu] > 99.999 \text{ wt}\%$) και καθαρού κασσίτερου (Johnson-Matthey Alfa tin σκωρία, $[Sn] > 99.9985 \text{ wt}\%$). Τα δείγματα πριν από την ανάλυση με LIBS αναλύθηκαν με EDS. Τεμαχίστηκαν σε δισκία με ένα διαμαντένιο πριόνι χαμηλής ταχύτητας για τη δημιουργία εγκάρσιων τομών και λειάνθηκαν ώστε η επιφανειακή τραχύτητα να είναι περίπου $0,25 \mu\text{m}$. Τα δείγματα Tr1, Tr4, Tr5 και Tr6 παρασκευάστηκαν από την εταιρεία Tréfiométaux. Τα δείγματα Clale, Clalg, Clalh, f, y, I, g, h, x παρασκευάστηκαν από την εταιρεία Coucson CLAL.

Πίνακας 4.1: Πρότυπα δείγματα κραμάτων χαλκού (Dr. L. Robiolla)

Δείγμα	Cu %	Sn %	Zn%	Pb%
Cu-Sn				
Bs02	87,00	13,00±0,04		
Bs12	99,24	0,76±0,05		
NR1	97,83	2,19±0,15		
NR2	97,03	2,97±0,81		
NR3	91,98	8,02±0,23		
K6	93,68	6,32±0,27		
K9	90,48	9,52±0,18		
Tr1	93,63	5,93±0,2	0,13	0,07
C	93,85	5,65±0,2	0,16	0,15
D	91,53	8,07±0,2	0,10	0,09
delta	67,50	32,5		
Cu-Zn				
Tr6	95,88		3,99±0,2	
Tr5	84,24		15,56±0,2	0,08
Tr4	64,97		34,87±0,2	
Cu-Sn-Zn				
CLALE	95,17	4,00	1,11	
CLALG	90,83	7,17	1,75	
CLALH	87,10	1,92	10,83	
E (F)	95,04	3,78±0,15	0,9±0,13	0,13±0,16
Y	91,37	7,08±0,12	1,28±0,08	0,01±0,01
G	92,04	6,16±0,15	1,52±0,15	0,04±0,06
I	89,61	2,22±0,019	7,64±0,18	0,42±0,15
H	88,07	1,77±0,10	9,96±0,15	0,08±0,10
Cu-Zn-Pb				
No1	77,25		20,86	1,89
No2	77,72		20,76	1,53
No3	72,02		24,87	3,10
No6	71,74		25,22	3,04
No7	70,58		27,18	2,24
Cu-Sn-Zn-Pb				
X	90,59	3,38	3,9	1,98

Πίνακας 4.2: Πρότυπα δείγματα κραμάτων χαλκού (Dr. G.M. Ingo)

Δείγμα	Cu %	Sn %	Zn%	Pb%
Cu-Sn-Pb				
S1	80,00	5,00±0,05		11,85±3,15
S2	90,00	6,00±0,01		3,85±0,15
S3	92,30	7,30±0,20		0,20±0,00
Cu-Sn-Zn-Pb				
S4	82,30	2,70±0,30	14,00	0,43±0,07
S5	87,30	6,05±0,25	3,70	2,15±0,55
S6	85,00	2,35±0,05	8,50	4,68±0,98

4.2.2. Μελέτη βέλτιστων πειραματικών συνθηκών

Οι βέλτιστες πειραματικές συνθήκες εξαρτώνται από μια σειρά παραγόντων θεμελιώδους αλλά και πρακτικής φύσης. Παράγοντες όπως η απόσταση εργασίας, wd, (απόσταση του φακού από το δείγμα) και η διάμετρος του κρατήρα πρέπει να μελετώνται πριν από κάθε πείραμα, καθώς, παρόλο που είναι πρακτικής φύσης, επηρεάζουν την επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων. Επίσης, η μελέτη της χρονικής εξέλιξης του πλάσματος καθορίζει την επιλογή των βέλτιστων χρονικών παραμέτρων ανίχνευσης, τ_d και τ_g . Το ενεργειακό κατώφλι δημιουργίας πλάσματος είναι μια μελέτη απαραίτητη για να προσδιοριστεί η εφαρμοζόμενη ενέργεια του λέιζερ, η οποία θα επιφέρει δημιουργία πλάσματος, ενώ η εξάρτηση της εκπομπής ακτινοβολίας από την ενέργεια ακτινοβολίας, χρειάζεται να μελετηθεί, καθώς αποτυπώνει την επίδραση της ενέργειας του λέιζερ στο σήμα εκπομπής των αναλυτικών γραμμών που χρησιμοποιούνται για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση. Επιπρόσθετα, το βάθος του κρατήρα ύστερα από την αποδόμηση και ο ρυθμός αποδόμησης πρέπει να είναι γνωστά, καθώς χρησιμεύουν στην αποτίμηση της επίδρασης του λέιζερ στο υλικό.

Τα πειράματα διεξήχθησαν με την πειραματική διάταξη που έχει ήδη περιγραφεί στο Κεφάλαιο 3. Το λέιζερ που χρησιμοποιήθηκε είναι Nd:YAG με λειτουργία στη θεμελιώδη συχνότητα. Η επιλογή του μήκους κύματος έγινε κατά βάση με κριτήριο το μέγεθος του συστήματος λέιζερ. Καθώς τα λέιζερ που λειτουργούν στη θεμελιώδη συχνότητα έχουν το μικρότερο όγκο (δε χρειάζεται η χρήση μη γραμμικών κρυστάλλων για τη δημιουργία της δεύτερης και τρίτης αρμονικής), είναι δυνατόν να ενσωματωθούν σε φορητές διατάξεις, όπως περιγράφεται και στο Κεφάλαιο 5.

4.2.2.1. Απόσταση εργασίας και επαναληψιμότητα αποτελεσμάτων

Η εστιακή απόσταση του φακού είναι γνωστή και ίση με $f = +75 \text{ mm}$ (για $\lambda = 633 \text{ nm}$). Επειδή η ακτινοβολία που χρησιμοποιείται στο συγκεκριμένο πείραμα είναι $\lambda = 1064 \text{ nm}$, εστιάζεται σε απόσταση μεγαλύτερη από την παραπάνω ονομαστική τιμή. Αυτό συμβαίνει,

διότι ο δείκτης διάθλασης για συγκεκριμένο υλικό (π.χ. του φακού) μειώνεται με αυξανόμενο

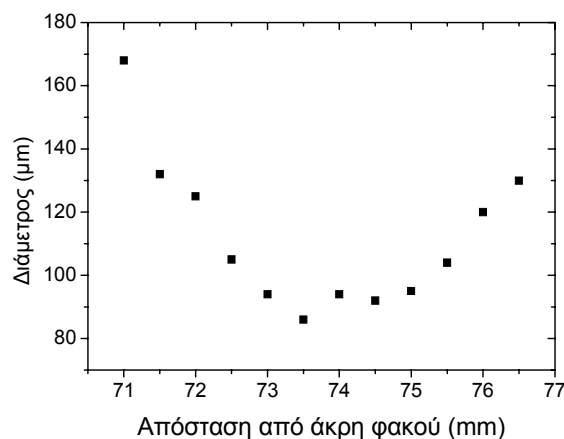
μήκος κύματος σύμφωνα με την εξίσωση Sellmeier ($n^2(\lambda) = 1 + \sum_i \frac{B_i \lambda^2}{\lambda^2 - C_i}$, όπου B και C

είναι οι συντελεστές Sellmeier). Συνεπώς από τη σχέση για την εστιακή απόσταση φακού

$$f = \frac{R}{n_l - n_{air}}$$

του φακού και του αέρα αντίστοιχα, προκύπτει ότι καθώς στην υπέρυθρη ακτινοβολία ο δείκτης διάθλασης του φακού μειώνεται, η εστιακή απόσταση αυξάνεται (σε σχέση με το n για $\lambda = 633$ nm, για το οποίο είναι σχεδιασμένος ο φακός).

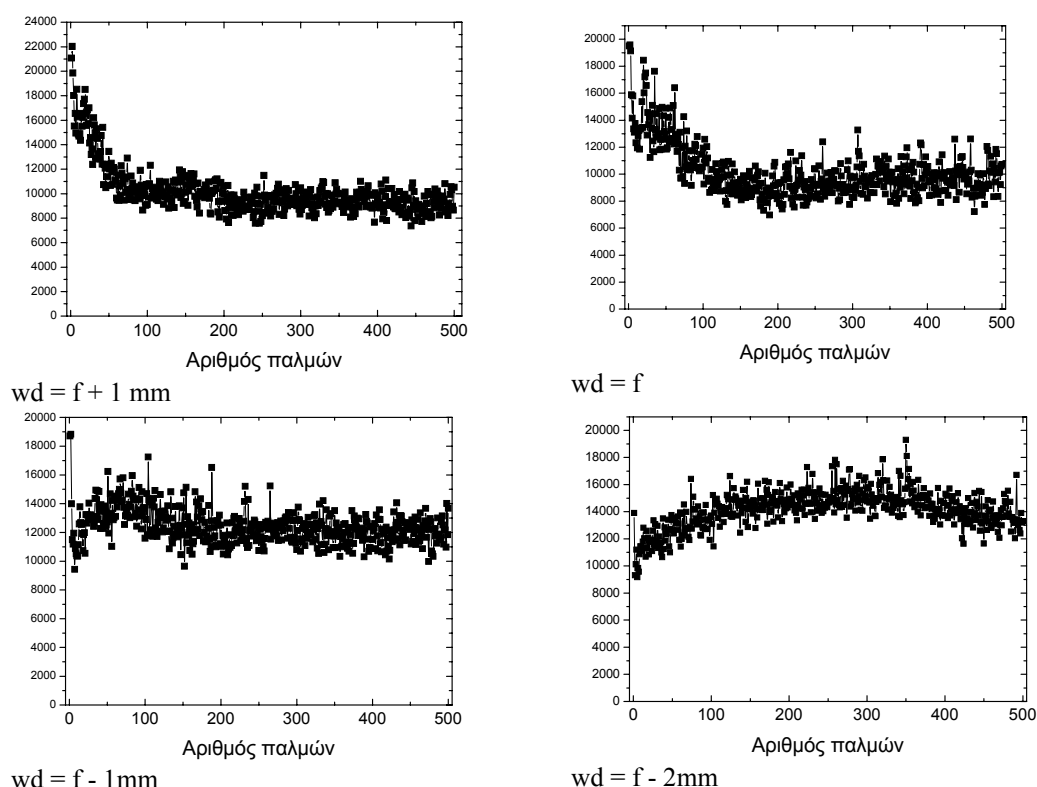
Η διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής: Ένα δείγμα ορείχαλκου τοποθετείται σε μια συγκεκριμένη απόσταση από το φακό εστίασης και ακτινοβολείται με 5 παλμούς. Κατόπιν μετριέται σε οπτικό μικροσκόπιο η διάμετρος του κρατήρα που δημιουργήθηκε σε κάθε διαφορετική απόσταση. Η ενέργεια είναι $E = 4$ mJ και η δέσμη έχει κατά προσέγγιση προφίλ Γκάους. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 4.1.



Σχήμα 4.1: Διάμετρος κρατήρα σε διάφορες αποστάσεις από την άκρη του φακού εστίασης (πάχος φακού = 4 mm)

Η εστία βρίσκεται σε απόσταση $d = 75,5$ mm από τη μέση του φακού, καθώς εκεί αποτυπώνεται η μικρότερη διάμετρος κρατήρα. Όσον αφορά στην απόσταση εργασίας, έχει αναφερθεί σε πολλές μελέτες, ότι τα αποτελέσματα είναι περισσότερο επαναλήψιμα, όταν το δείγμα τοποθετείται σε απόσταση μικρότερη της εστιακής [1]. Το πλάσμα δημιουργείται στην περιοχή της εστίας, δηλαδή καθ' όλο το μήκος Rayleigh z_R ($z_R = \pi w_0^2 / \lambda$, όπου w_0 είναι η ημίσεια διάμετρος στην εστιακή απόσταση, $d = 2w_0 = 4\lambda f / \pi D$). Συνεπώς, όταν το δείγμα τοποθετείται στην εστιακή απόσταση, είναι δυνατόν να δημιουργηθεί πλάσμα, εκτός από την επιφάνεια του δείγματος και στο αέριο μπροστά από το δείγμα, με συνέπεια μέρος της ενέργειας της δέσμης λέιζερ να αναλωθεί σε αλληλεπίδραση με τον αέρα και μακριά από την επιφάνεια.

Για να αποδειχθεί πειραματικά η βέλτιστη απόσταση εργασίας, παρακολουθείται το σήμα εκπομπής δείγματος χαλκού σε σχέση με τον αριθμό των παλμών, $I = f(N_p)$, ώστε να μελετηθεί η επαναληψιμότητα της έντασης του φάσματος σε διάφορες αποστάσεις εργασίας. Στο Σχήμα 4.2 παρατίθεται η εξέλιξη του σήματος εκπομπής της ατομικής γραμμής 324,751 nm καθώς 500 παλμοί προσπίπτουν στο δείγμα. Η ενέργεια είναι $E = 7$ mJ ενώ χρησιμοποιείται το φράγμα περίθλασης $N_g = 2400$ gr/mm. Η ίνα τοποθετείται σε γωνία 45° ως προς τη διεύθυνση διάδοσης της δέσμης και σε απόσταση περίπου 1,5 cm από την επιφάνεια του δείγματος.



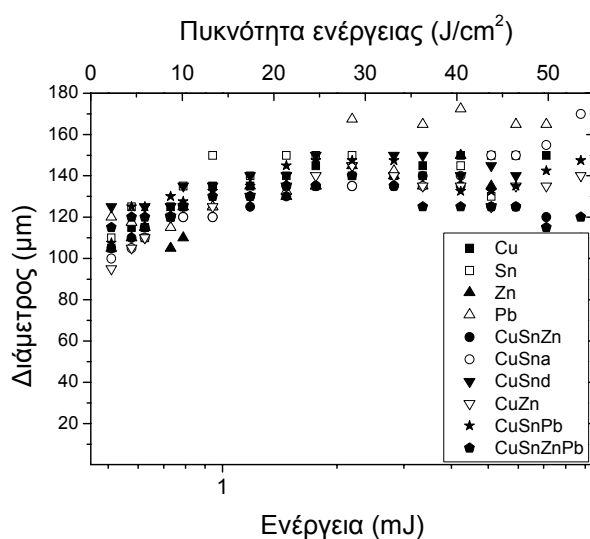
Σχήμα 4.2: Εξέλιξη του σήματος εκπομπής της ατομικής γραμμής εκπομπής 324,751 nm του χαλκού σε διάφορες αποστάσεις εργασίας

Διαπιστώνεται, ότι σε αποστάσεις μεγαλύτερες από ή ίσες με την εστιακή απόσταση το σήμα αρχικά είναι υψηλό, κατόπιν, και μέχρι τους 50-100 παλμούς, μειώνεται σχεδόν κατά 50% η απόλυτη τιμή της έντασής του και μετά σταθεροποιείται μέχρι τους 500 παλμούς με σχετική τυπική απόκλιση 9-11 % (100-500 παλμοί). Αντίθετα, για αποστάσεις μικρότερες από ή ίσες με την εστιακή απόσταση, η συμπεριφορά της εξέλιξης του σήματος παρουσιάζεται διαφοροποιημένη. Συγκεκριμένα, το σήμα στους 1-2 πρώτους παλμούς είναι σχετικά αυξημένο, κατόπιν μειώνεται για τους επόμενους 5-10 παλμούς και ύστερα αυξάνεται μέχρι τους 50-100 παλμούς όπου και σταθεροποιείται μέχρι τους 500 παλμούς. Η σχετική τυπική απόκλιση στην περίπτωση αυτή είναι περίπου $RSD = 8-10$ % (100-500 παλμοί).

Σε όλες τις περιπτώσεις οι πρώτοι 1-2 παλμοί έχουν αυξημένη ένταση, λόγω της ελαφρά οξειδωμένης επιφάνειας που επιφέρει αυξημένη αποδόμηση [3]. Φαίνεται επίσης, ότι η συμπεριφορά του δείγματος είναι βελτιωμένη στην περίπτωση που το δείγμα τοποθετείται σε θέση μικρότερη της εστιακής απόστασης, καθώς η ένταση του σήματος δεν εμφανίζει σημαντικές αλλαγές με τον αριθμό των παλμών όσο στην περίπτωση που το δείγμα τοποθετείται σε απόσταση μεγαλύτερη της εστιακής. Γι' αυτό τελικά επιλέγεται η τοποθέτηση του δείγματος σε απόσταση 2-2,5 mm πλησιέστερα στο φακό (μετρούμενη από τη μέση του φακού, $wd \sim 73$ mm), όπου στη θέση αυτή η διάμετρος του κρατήρα είναι $\delta \sim 165$ μm .

4.2.2.2. Διάμετρος και μορφολογία κρατήρων

Παράλληλα με την καταγραφή του σήματος έγινε μέτρηση της διαμέτρου κάθε κρατήρα με τη βοήθεια του μικροσκοπίου. Στο Σχήμα 4.6 παρατίθενται οι διαμέτροι των κρατήρων που σχηματίζονται ύστερα από την αποδόμηση με διαφορετική ενέργεια λέιζερ και στον Πίνακα 4.3 η μέση διάμετρος για όλα τα δείγματα.

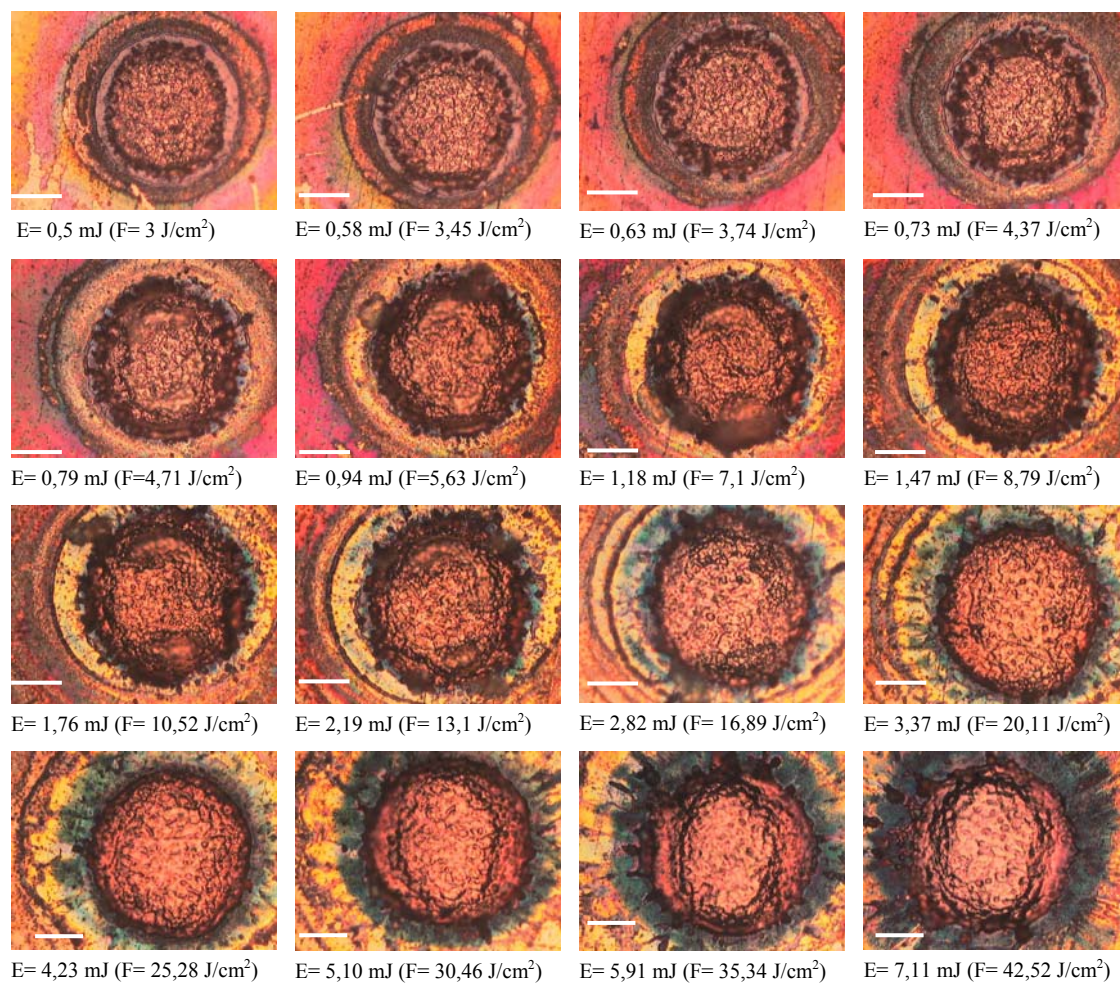


Σχήμα 4.3: Η διάμετρος κρατήρα (μm) ύστερα από ακτινοβολήση με 100 παλμούς για τα διαφορετικά υλικά που μελετήθηκαν

Σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις η διάμετρος αυξάνεται μέχρι περίπου τα 2 mJ, ενώ για το Cu συνεχίζει να αυξάνεται μέχρι τα 3 mJ. Κατόπιν η διάμετρος σταθεροποιείται για όλα τα δείγματα. Σε χαμηλές τιμές ενέργειας η διάμετρος αυξάνεται, πιθανώς λόγω του ότι δεν έχει όλο το προφίλ της γκαουσιανής δέσμης αρκετή ενέργεια, ώστε να αποδομήσει το υλικό. Όσο η ενέργεια αυξάνεται, το προφίλ της δέσμης με ενέργεια ικανή να αποδομήσει το υλικό είναι μεγαλύτερο. Στην Εικόνα 4.1 απεικονίζονται οι κρατήρες μετά την ακτινοβολήση με 100 παλμούς και με αυξανόμενη ενέργεια παλμού λέιζερ για το Cu.

Πίνακας 4.3: Διάμετροι των κρατήρων που σχηματίζονται ύστερα από την αποδόμηση με διαφορετική ενέργεια λέιζερ

	Cu	Sn	Zn	Pb	Cu-Sn-Zn	Cu-Sn α	Cu-Sn δ	Cu-Zn	Cu-Sn-Pb	Cu-Sn-Zn-Pb
Μέση διάμετρος (μm)	146	139	139	156	129	144	145	137	142	128
Τυπική απόκλιση	5	14	7	16	9	12	5	5	7	8

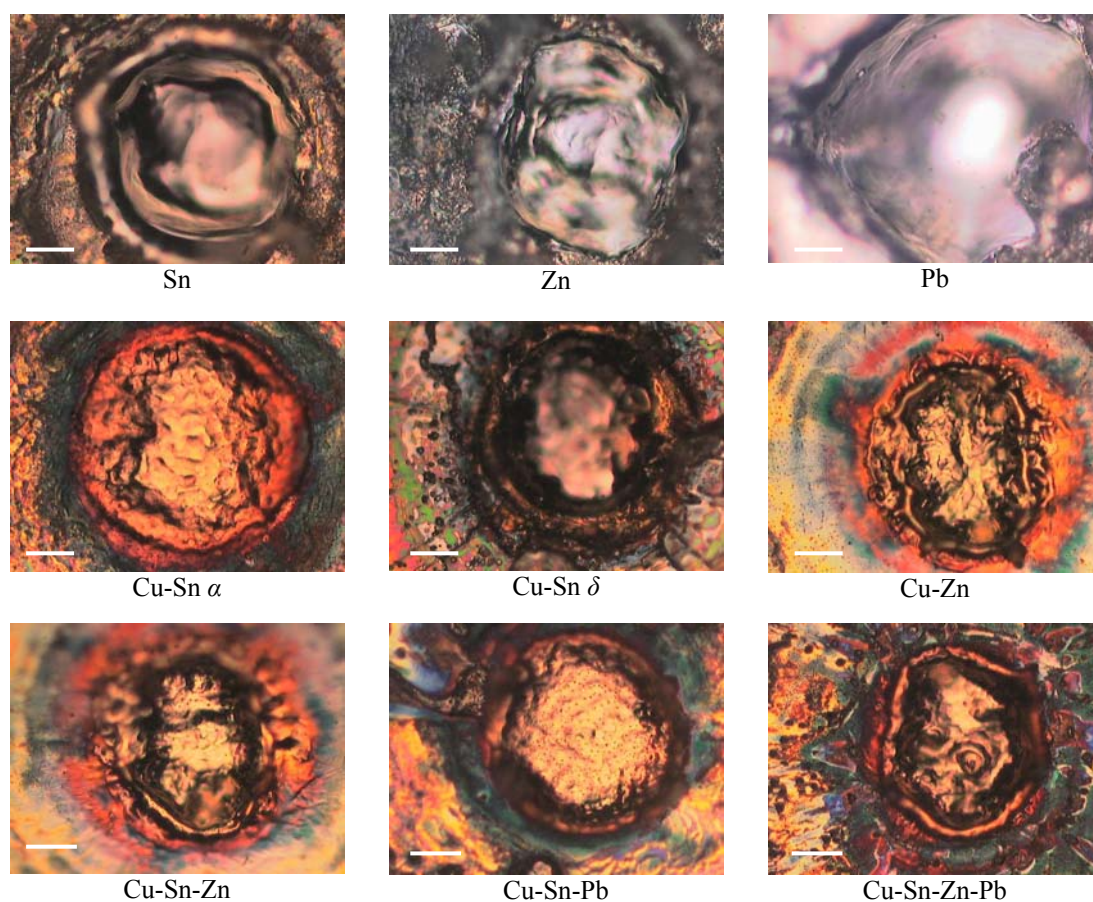


Εικόνα 4.1: Τοπογραφίες από οπτικό μικροσκόπιο των κρατήρων χαλκού ύστερα από την ανάλυση LIBS εφαρμόζοντας αυξανόμενη ενέργεια λέιζερ (N_p= 100 παλμοί) Κλίμακα: 50 μm

Παρατηρείται, ότι στις τιμές χαμηλής ενέργειας ($F < 5 \text{ J/cm}^2$) ο κρατήρας δημιουργείται από το κεντρικό τμήμα της δέσμης του λέιζερ. Αυτό γίνεται φανερό στα τοιχώματα του κρατήρα, τα οποία έχουν επηρεαστεί από τη δέσμη του λέιζερ, αλλά η ενέργεια στη τμήμα αυτό της δέσμης δεν είναι αρκετά υψηλή, ώστε να αποδομήσει το υλικό. Παράλληλα, παρατηρείται και melt displacement, το οποίο αυξάνεται με την ενέργεια. Για τιμές πυκνότητας ενέργειας $5 < F < 13 \text{ J/cm}^2$ ο πυθμένας του κρατήρα εμφανίζει υψηλότερη ομοιογένεια, ενώ ταυτόχρονα, αρχίζει να γίνεται εμφανής η εκτίναξη υλικού. Για $13 < F < 25 \text{ J/cm}^2$ ο πυθμένας του κρατήρα

εμφανίζει τη μεγαλύτερη ομοιογένεια. Τέλος για $F > 25 \text{ J/cm}^2$ φαίνεται ότι το κεντρικό τμήμα του πυθμένα έχει μεγαλύτερο βάθος από τα πλαϊνά τμήματα του κρατήρα, ενώ παρατηρείται και έντονη εκτίναξη υλικού έξω από τα όρια του κρατήρα.

Στην Εικόνα 4.2 παρατίθενται τοπογραφίες κρατήρων όλων των υλικών ύστερα από ακτινοβολία με $N_p = 100$ παλμοί και $E = 7,1 \text{ mJ}$. Παρατηρείται αρκετή ομοιότητα στη μορφολογία των κρατήρων του Cu και των κραμάτων του. Τα δείγματα Sn, Zn και Pb εμφανίζουν βαθύτερους κρατήρες σε σχέση με τους αντίστοιχους κρατήρες του Cu και των κραμάτων του. Επιπλέον, ο κρατήρας της δ φάσης Cu-Sn μοιάζει μορφολογικά περισσότερο με τον κρατήρα του Sn.

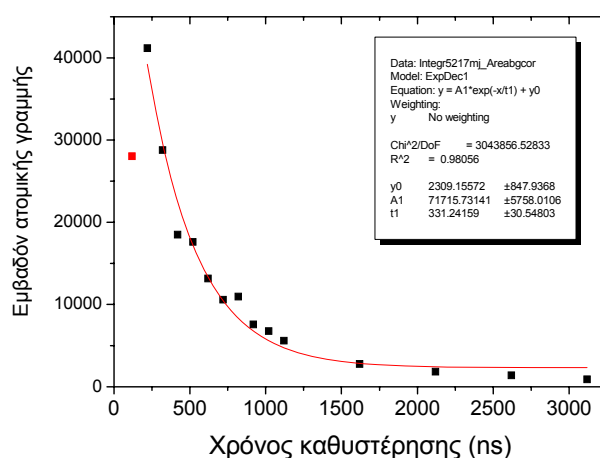


Εικόνα 4.2: Τοπογραφίες κρατήρων όλων των υλικών, $N_p = 100$, $E = 7,1 \text{ mJ}$, Κλίμακα: $40 \mu\text{m}$

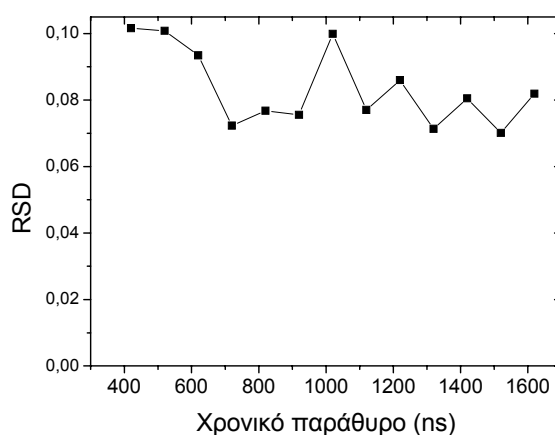
4.2.2.3. Χρονική εξέλιξη πλάσματος

Η μελέτη της χρονικής εξέλιξης του πλάσματος γίνεται για να καθοριστεί ποια τιμή τ_d και τ_g θα επιλεγεί για τη διεξαγωγή των πειραμάτων LIBS. Αφενός ο καθορισμός της καθυστέρησης τ_d με την οποία καταγράφεται το σήμα είναι σημαντικός, ώστε να επιτευχθεί η μείωση του συνεχούς υπόβαθρου στο φάσμα και να αναλύονται καλύτερα οι ατομικές γραμμές και αφετέρου ο καθορισμός του χρονικού παράθυρου τ_g είναι σημαντικός, ώστε να

επιτευχθεί ο βέλτιστος λόγος σήματος προς θόρυβο S/N. Η ενέργεια καθορίζεται σε $E= 16$ mJ. Το παράθυρο καταγραφής για τον ανιχνευτή διατηρείται μικρό ($\tau_g= 100$ ns), ώστε να υπάρχει ευαισθησία στις αλλαγές στην ένταση του σήματος σε σχέση με το χρόνο. Καθώς στους αρχικούς χρόνους ζωής του πλάσματος αναμένεται διεύρυνση των ατομικών γραμμών, κρίνεται σκόπιμο να υπολογιστεί το εμβαδόν μιας ατομικής γραμμής σε σχέση με το χρόνο καθυστέρησης και όχι η ένταση μιας κορυφής. Στο Σχήμα 4.3 παρατίθεται το διάγραμμα του εμβαδού της ατομικής γραμμής του χαλκού 521,820 nm σε σχέση με το χρόνο καθυστέρησης τ_d . Αφού έχει ήδη διαπιστωθεί ότι τουλάχιστον στους πρώτους 50 παλμούς το σήμα εμφανίζει υψηλή τυπική απόκλιση, το δείγμα για κάθε διαφορετική τιμή τ_d ακτινοβολείται με 80 παλμούς, και αθροίζονται τα εμβαδά των κορυφών από τα φάσματα των παλμών $N_p= 51-80$.



Σχήμα 4.4: Σχέση του εμβαδού της ατομικής γραμμής του χαλκού 521,820 nm με το χρόνο καθυστέρησης, τ_d , $\tau_g= 100$ ns

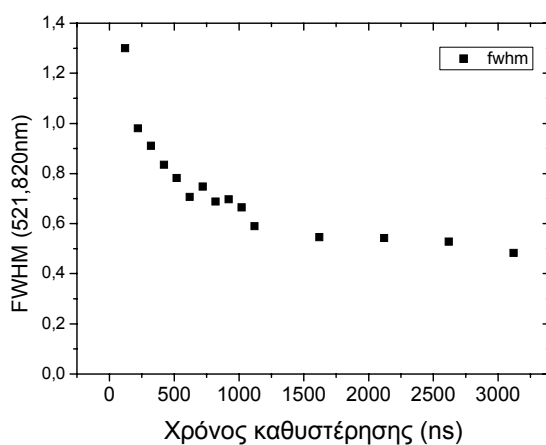


Σχήμα 4.5: Η σχετική τυπική απόκλιση της έντασης εκπομπής ακτινοβολίας σε σχέση με το χρονικό παράθυρο τ_g , $\tau_d= 420$ ns

Παρατηρείται, ότι αρχικά το εμβαδόν της ατομικής γραμμής είναι σχετικά χαμηλό, κατόπιν αυξάνεται και λαμβάνει τη μέγιστη τιμή σε $\tau_d = 320$ ns και στη συνέχεια μειώνεται εκθετικά. Συνεπώς, γίνεται εκθετική προσαρμογή σε όλα (πλην του σημείου για $\tau_d = 120$ ns) τα πειραματικά σημεία της καμπύλης και υπολογίζεται ότι ο χρόνος ζωής του πλάσματος (χρόνος που χρειάζεται ώστε η ένταση να γίνει $I = I_{\text{αρχ}} e^{-1}$) είναι περίπου $\tau_e = 330$ ns.

Επιπλέον, στο Σχήμα 4.4 παρατίθεται η σχετική τυπική απόκλιση, RSD, της έντασης εκπομπής ακτινοβολίας αυξάνοντας το χρονικό παράθυρο τ_g ($\tau_d = 420$ ns). Αν $\tau_g < 500$ ns τότε RSD ~ 10 % ενώ αν $\tau_g > 500$ ns, τότε RSD ~ 7%. Επιλέγεται χρονικό παράθυρο $\tau_g > 500$ ns.

Ύστερα από προσαρμογή των ατομικών γραμμών σε προφίλ Voigt, μετρήθηκε το μέγιστο πλάτος στο μισό της έντασης (FWHM). Για $E = 16$ mJ είναι περίπου FWHM = 1,3 nm για $\tau_d > 120$ ns και μειώνεται μέχρι που σταθεροποιείται γύρω σε FWHM = 0,5 nm για $\tau_d > 1000$ ns (Σχήμα 4.5). Το ίδιο ισχύει για όλες τις ατομικές γραμμές εκπομπής που καταγράφηκαν. Η διεύρυνση που οφείλεται στο ανιχνευτικό σύστημα είναι FWHM = 0,4 nm ($N_g = 600$ gr/mm). Είναι προφανές, ότι στους πρώτους χρόνους διάρκειας του πλάσματος, οι ατομικές γραμμές είναι ιδιαίτερα πλατιές εξαιτίας της αυξημένης N_e (Παράγραφος 2.5.2) και η καταγραφή των φασμάτων θα γίνεται για $\tau_d > 1000$ ns (τουλάχιστον για $E = 16$ mJ), όπου το εύρος των ατομικών γραμμών παραμένει σταθερό.



Σχήμα 4.6: Φασματικό εύρος της γραμμής εκπομπής 521,820 nm ως συνάρτηση της χρονικής καθυστέρησης καταγραφής του σήματος $\tau_d \tau_g = 100$ ns

4.2.2.4. Ενεργειακό κατώφλι δημιουργίας πλάσματος σε κράματα χαλκού κατά τη φωτοαποδόμηση με λέιζερ

Η γνώση του κατωφλίου δημιουργίας πλάσματος ενός υλικού είναι σημαντική για την εφαρμογή της ελάχιστης ενέργειας με την οποία πρέπει να ακτινοβοληθεί ένα δείγμα για να επέλθει η αποδόμησή του. Σε τιμές πυκνότητας ενέργειας πλησίον του κατωφλίου δημιουργίας πλάσματος είναι δυνατόν να παραχθεί πλάσμα και να πραγματοποιηθεί ποιοτική

ανάλυση. Όμως για να πραγματοποιηθεί αξιόπιστη ποσοτική ανάλυση με τη χρήση της εκπομπής πλάσματος, πρέπει το πλάσμα να έχει αρκετά υψηλή θερμοκρασία και ηλεκτρονιακή πυκνότητα, ώστε να επιτυγχάνονται συνθήκες τοπικής θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Επιπλέον, και όσον αφορά στις εφαρμογές της παρούσας εργασίας στην ανάλυση αρχαιολογικών αντικειμένων και έργων τέχνης, είναι σημαντικό να εφαρμόζεται σχετικά χαμηλή ενέργεια, ώστε η επίδραση στο κάθε αντικείμενο να είναι η μικρότερη δυνατή. Συνεπώς αναζητάται η κατάλληλη πυκνότητα ενέργειας που θα είναι μεν αρκετά υψηλή ώστε το πλάσμα να βρίσκεται σε συνθήκες LTE αλλά όχι τόσο υψηλή, ώστε να επιφέρει μεγάλη αλλοίωση της επιφάνειας ενός αντικειμένου. Έχουν γίνει μελέτες και παρουσιάζονται στη βιβλιογραφία αναφορικά με το κατώφλι δημιουργίας πλάσματος χαλκού και μετάλλων που απασχολούν την παρούσα εργασία και παρακάτω παρατίθενται εν συντομία τα συμπεράσματα.

- Εργασία από την ομάδα του J.J. Laserna που αφορούσε στην ανάλυση διάφορων μετάλλων με την τεχνική LIBS, μεταξύ των οποίων και ο Cu, για μήκη κύματος από το UV μέχρι το IR, απέδειξε τον σχετικά έντονο συσχετισμό μεταξύ των κατωφλίων δημιουργίας πλάσματος και των θερμικών ιδιοτήτων των υλικών, όπως είναι το σημείο τήξης, T_m και βρασμού, T_b , ιδιαίτερα για ns διάρκεια παλμού και $F \sim F_{th}$ [2]. Παράλληλα, διερευνήθηκε η σχέση μεταξύ της έντασης μιας ατομικής γραμμής του Zn και της ενέργειας ακτινοβολίας $I_{zn} = f(E)$ και βρέθηκε ότι για χαμηλές τιμές ενέργειας και μέχρι μια συγκεκριμένη τιμή, η ένταση μεταβάλλεται γραμμικά, ενώ αργότερα η κλίση ελαττώνεται ώσπου σταθεροποιείται για υψηλές τιμές. Το φαινόμενο αποδίδεται στην απορρόφηση της δέσμης του λέιζερ από το πλάσμα (plasma shielding), φαινόμενο εντονότερο σε ακτινοβολία IR από ότι σε UV, λόγω του φαινομένου IB, που είναι υπεύθυνη διαδικασία για την απορρόφηση υπέρυθρων φωτονίων από το πλάσμα.
- Το κατώφλι δημιουργίας πλάσματος για διάφορα μέταλλα διερεύνησε ο Petzoldt και οι συνεργάτες [6]. Συμπεράναν, ότι για τον προσδιορισμό του κατωφλίου δύο βασικές παράμετροι πρέπει να λαμβάνονται υπόψη: η πυκνότητα ενέργειας πρέπει να είναι αρκετά υψηλή ώστε η επιφάνεια να φτάσει σε σημείο βρασμού και να δημιουργηθούν μεταλλικοί ατμοί πάνω από την επιφάνεια αλλά και η ένταση του λέιζερ να είναι αρκετά υψηλή ώστε να επαγάγει διηλεκτρική κατάρρευση στους μεταλλικούς ατμούς. Για ένα μέταλλο, όπως ο χαλκός, που είναι καλός αγωγός της θερμότητας, καθοριστικός παράγοντας είναι η πλήρωση της πρώτης συνθήκης.
- Μια μελέτη που αφορούσε στη δειγματοληψία χαλκού και κραμάτων του με λέιζερ για την τεχνική ICP-AES ($\lambda = 248 \text{ nm}$, $\tau = 20 \text{ ns}$) απέδειξε ότι η σχέση του σήματος εκπομπής και της πυκνότητας ισχύος ακτινοβολίας είναι γραμμική μέχρι μια τιμή (\sim

$1\text{GW}/\text{cm}^2$) και κατόπιν το σήμα εκπομπής ακτινοβολίας παραμένει αμετάβλητο ακόμα και αν αυξάνεται η πυκνότητα ισχύος [3]. Στην ίδια μελέτη σημαντικό ήταν το συμπέρασμα, ότι το ποσό του υλικού που αποδομείται είναι μεγαλύτερο όταν η επιφάνεια είναι οξειδωμένη.

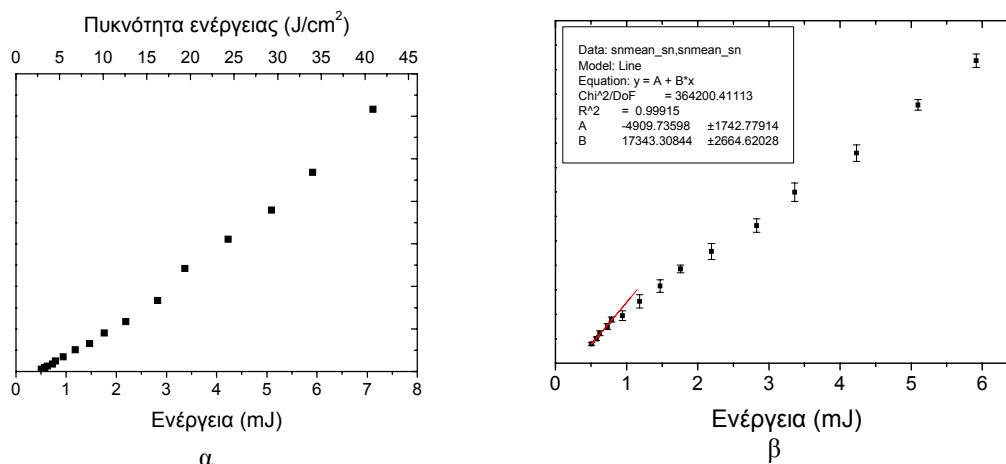
- Σε μια πρόσφατη δημοσίευση [15] μελετήθηκαν κατώφλια δημιουργίας πλάσματος για στόχο αλουμινίου ($\lambda = 1064\text{ nm}$, $\tau = 10\text{ ns}$). Συγκεκριμένα, αποδείχθηκε, ότι η καμπύλη $I_{\text{AI}} = f(F)$ αυξάνεται μέχρι μια τιμή ($F \sim 30\text{ J}/\text{cm}^2$), κατόπιν μειώνεται σημαντικά ($30 < F < 90\text{ J}/\text{cm}^2$) και για υψηλές πυκνότητες ενέργειας ($F > 90\text{ J}/\text{cm}^2$) αυξάνεται και πάλι. Το φαινόμενο αποδείχθηκε, ότι δε συσχετίζεται με τη θερμοκρασία του πλάσματος. Παράλληλα, η αποδομούμενη μάζα (που εκφράζεται με τη διάμετρο και το βάθος του κρατήρα) μειώνεται στην περιοχή της μείωσης της έντασης, γεγονός που αποδίδεται στη θωράκιση του στόχου από το πλάσμα. Το ίδιο γεγονός της συσχέτισης της μείωσης του ρυθμού αποδόμησης με τη θωράκιση από το πλάσμα αναφέρεται και σε άλλη εργασία [18].
- Μια ακόμα δημοσίευση αφορούσε στην αριθμητική μοντελοποίηση της επίδρασης των παραμέτρων του λέιζερ στην αποδόμηση με λέιζερ και στο σχηματισμό πλάσματος [4]. Μελετήθηκε η συμπεριφορά χαλκού σε ατμόσφαιρα He σε τρία διαφορετικά μήκη κύματος (266, 532, 1064 nm) με τιμές πυκνότητας ισχύος ακτινοβολίας 10^8 - $10^{10}\text{ W}/\text{cm}^2$ και διάρκειες παλμού $\tau = 0,3$ -30 ns. Βρέθηκε ότι η θέρμανση, η τήξη και η εξάτμιση του στόχου, αλλά και η ταχύτητα εξάπλωσης και η θερμοκρασία του πλάσματος, ο βαθμός ιονισμού και οι πυκνότητες ιόντων και ηλεκτρονίων στο πλάσμα, και η θωράκιση από το πλάσμα αυξάνονται με την ισχύ ακτινοβολίας. Επίσης, μελετήθηκε η επίδραση του μήκους κύματος στην αποδόμηση. Οι παράμετροι του στόχου και του πλάσματος που υπολογίστηκαν (θερμοκρασία στόχου, βάθος τήξης και εξάτμισης και ταχύτητα, καθώς και πυκνότητα, θερμοκρασία και βαθμός ιονισμού στο πλάσμα) στα 1064 nm είχαν χαμηλότερες τιμές από ότι σε μήκη κύματος 532 ή 266 nm, λόγω της υψηλής ανακλαστικότητας του στόχου (0,97) που αφήνει μόνο το 3% της ενέργειας του λέιζερ να θερμάνει, να τήξει και να εξατμίσει το στόχο. Έτσι το κατώφλι ισχύος για τήξη και εξάτμιση του στόχου ήταν υψηλότερο στα 1064 nm από ότι στα 266 και 532 nm, δηλαδή το μικρότερο μήκος κύματος οδηγούσε σε πιο αποτελεσματική αποδόμηση. Τα αποτελέσματα αυτά ήταν σε αρκετά καλή συμφωνία με πειραματικά αποτελέσματα, όχι όμως και με άλλες δημοσιεύσεις που υποστηρίζουν ότι η απορρόφηση του πλάσματος είναι μεγαλύτερη σε μεγαλύτερα μήκη κύματος.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Ο έλεγχος και η επιλογή της επιθυμητής ενέργειας έγινε με τη βοήθεια εξασθενητή ενέργειας και διατηρώντας σταθερή την τάση στις λυχνίες του λέιζερ, ώστε να μη μεταβάλλεται η διάρκεια παλμού του λέιζερ. Το πεδίο τιμών της ενέργειας κυμαινόταν μεταξύ $0,5 < E < 9$ mJ. Για διάμετρο κρατήρα $d \sim 146$ μm, το αντίστοιχο εύρος πυκνοτήτων ενέργειας είναι $3 < F < 54$ J/cm². Η συλλογή του σήματος από την εκπομπή πλάσματος έγινε με τη χρήση οπτικής ίνας σε γωνία 45° ως προς τη διεύθυνση διάδοσης της δέσμης. Το φράγμα περίθλασης τοποθετήθηκε στη μηδενική θέση, ώστε να λειτουργεί ως κάτοπτρο και να καταγράφεται όλη η ακτινοβολία χωρίς φασματική ανάλυση. Με τον τρόπο αυτό, καταγράφεται η συνολική εκπομπή από την αποδιέγερση των στοιχείων του υλικού που αποδομείται, από την αποδιέγερση των στοιχείων του περιβάλλοντος αερίου (ατμόσφαιρα, NO₂) καθώς και από τη συνεχή ακτινοβολία. Χρησιμοποιήθηκε το φράγμα περίθλασης με $N_g = 600$ gr/mm. Σε κάθε διαφορετική τιμή ενέργειας το δείγμα ακτινοβολείται με 100 παλμούς και λαμβάνεται ο μέσος όρος των φασμάτων $N_p = 5 - 100$ (τα 5 πρώτα φάσματα απορρίπτονται). Καταγράφηκε η συνολική ένταση εκπομπής ακτινοβολίας χωρίς χρονική ανάλυση με αυξανόμενη ένταση του λέιζερ. Καταρτίστηκαν διαγράμματα της έντασης του σήματος συναρτήσει της ενέργειας του λέιζερ, $I = f(E)$, και της πυκνότητας ενέργειας, $I = f(F)$. Η πυκνότητα ενέργειας υπολογίστηκε διαιρώντας την εκάστοτε ενέργεια με τη μέση διάμετρο (μέση τιμή διαμέτρων που σχηματίζονται με ενέργειες λέιζερ $E > 1,5$ mJ).

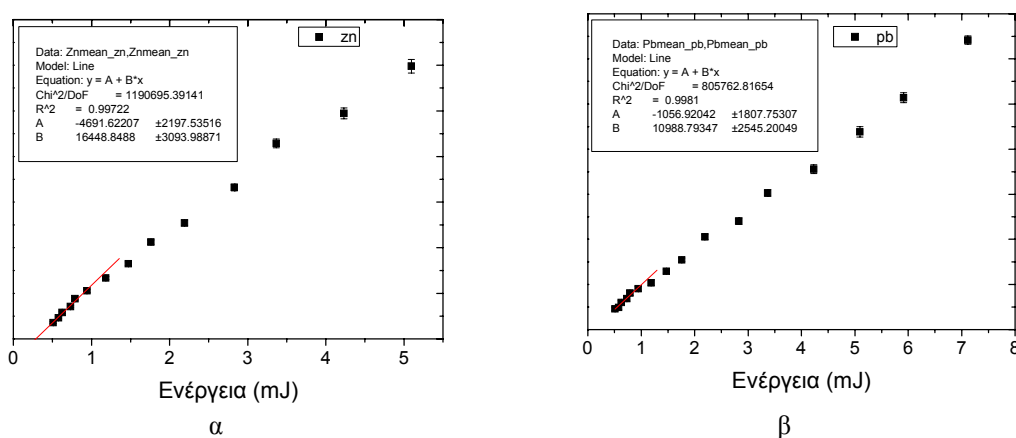
Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν καθαρά μέταλλα, δηλαδή Cu, Sn, Zn και Pb αλλά και διμερή κράματα με Cu-Sn (Nr3) και Cu-Zn (Tr5), τριμερή με Cu-Sn-Zn (Clalh), Cu-Sn-Pb (S2) και ένα τετραμερές Cu-Sn-Zn-Pb (x).

Για το δείγμα Cu η συνολική ένταση του σήματος εκπομπής σε σχέση με την ενέργεια $I = f(E)$ φαίνεται στο Σχήμα 4.7α. Στα πειραματικά σημεία είναι δυνατόν να προσαρμοστούν δύο διαφορετικές καμπύλες, η μια για εύρος ενεργειών $0,5 \text{ mJ} < E < 2,8 \text{ mJ}$ και η άλλη για εύρος $2,8 \text{ mJ} < E < 7,1 \text{ mJ}$. Για να υπολογιστεί το κατώφλι δημιουργίας πλάσματος γίνεται γραμμική προσαρμογή στην περιοχή των χαμηλών ενεργειών και από την εξίσωση $I = -3158 + 6908 E$, υπολογίζεται το E_{\min} για $I = 0$. Τελικά $F_{\text{th}} = E_{\min} / \bar{d}$. Με τον τρόπο αυτό το κατώφλι δημιουργίας πλάσματος υπολογίζεται σε $F_{\text{th}} = 2,7 \text{ J/cm}^2$. Η τιμή αυτή είναι μεταξύ της πειραματικής τιμής που υπολογίζεται στη δημοσίευση των Cabalin και συνεργατών [2] και είναι $F_{\text{th}} = 1,46 \text{ J/cm}^2$ και της θεωρητικής τιμής που αναφέρεται στην ίδια δημοσίευση και υπολογίζεται σε $F_{\text{th}} = 3,28 \text{ J/cm}^2$. Ένας άλλος τρόπος υπολογισμού του κατωφλίου δημιουργίας πλάσματος είναι η απευθείας απεικόνιση της έντασης εκπομπής ακτινοβολίας με την πυκνότητα ενέργειας $I = f(F)$ και η γραμμική προσαρμογή στις χαμηλές τιμές πυκνότητας ενέργειας. Στην περίπτωση αυτή, το κατώφλι δημιουργίας πλάσματος υπολογίζεται σε $F_{\text{th}} = 2,6 \text{ J/cm}^2$. Ο υπολογισμός των υπολοίπων υλικών γίνεται με τον πρώτο τρόπο.



Σχήμα 4.7: α) Η ένταση του σήματος εκπομπής πλάσματος κατά την αποδόμηση Cu και β) Sn ως συνάρτηση της ενέργειας του λέιζερ και με την πυκνότητα ενέργειας, $N=100$ παλμοί

Στο Σχήμα 4.7β απεικονίζεται η συνολική ένταση του σήματος εκπομπής συναρτήσει της ενέργειας $I_{Sn}=f(E)$. Το κατώφλι δημιουργίας πλάσματος υπολογίζεται σε $F_{th}=1,7 J/cm^2$. Η διαφορά στο κατώφλι δημιουργίας πλάσματος του Sn σε σχέση με τον Cu δικαιολογείται σε μεγάλο βαθμό από τις διαφορετικές φυσικές ιδιότητες των δύο μετάλλων.

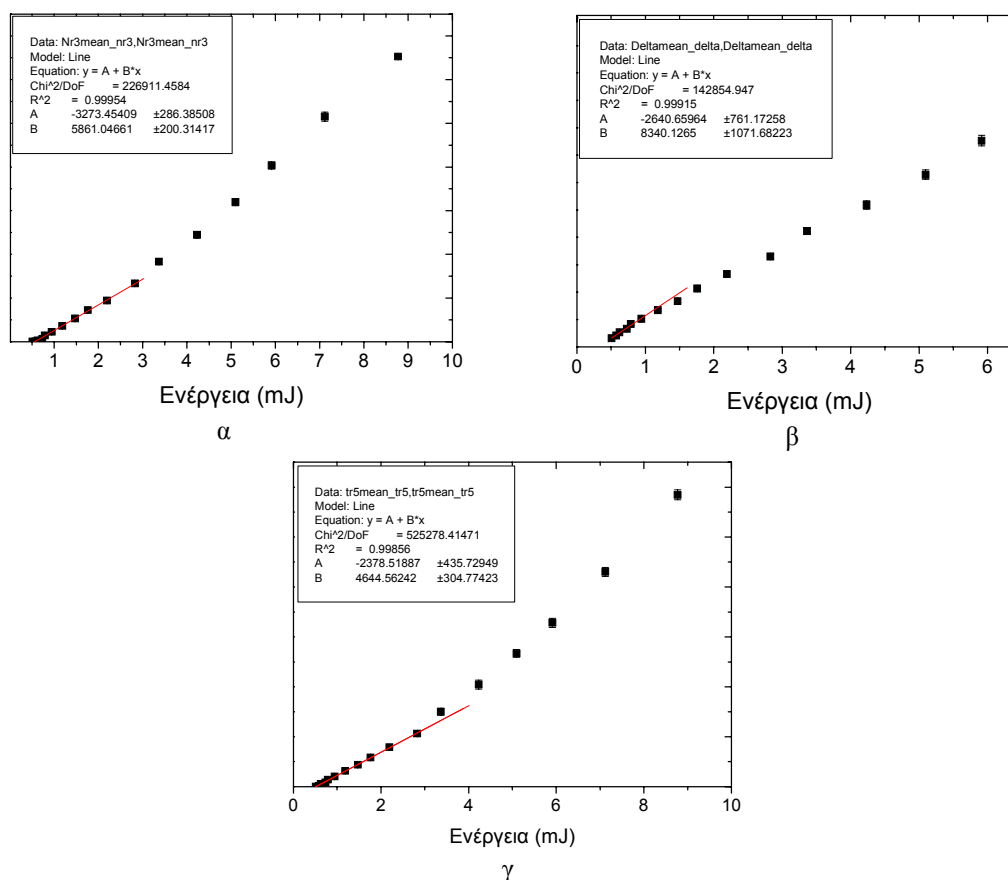


Σχήμα 4.8: Η ένταση του σήματος εκπομπής πλάσματος κατά την αποδόμηση α) Zn και β) Pb ως συνάρτηση της ενέργειας του λέιζερ

Για τον ψευδάργυρο (Σχήμα 4.8α) προκύπτει, ότι το κατώφλι δημιουργίας πλάσματος είναι $F_{th}=1,9 J/cm^2$, τιμή παραπλήσια με την αντίστοιχη τιμή, που αναφέρεται στη βιβλιογραφία και είναι $F_{th}=1,42 J/cm^2$ [2]. Για το μόλυβδο Pb (Σχήμα 4.8β), το κατώφλι δημιουργίας πλάσματος υπολογίζεται σε $F_{th}=0,5 J/cm^2$.

Η μελέτη των διμερών κραμάτων φαίνεται στο Σχήμα 4.9. Η συμπεριφορά του διμερούς Cu-Sn, $I_{Ni3}=f(E)$, είναι συγκρίσιμη με αυτήν του Cu, καθώς οι φυσικές τους ιδιότητες είναι παρόμοιες. Το κατώφλι δημιουργίας πλάσματος υπολογίζεται σε $F_{th}=3,4 J/cm^2$ (Σχήμα 4.9α). Το διμερές κράμα Cu-Zn (Σχήμα 4.9γ), που επίσης μελετήθηκε, συμπεριφέρεται με τον ίδιο

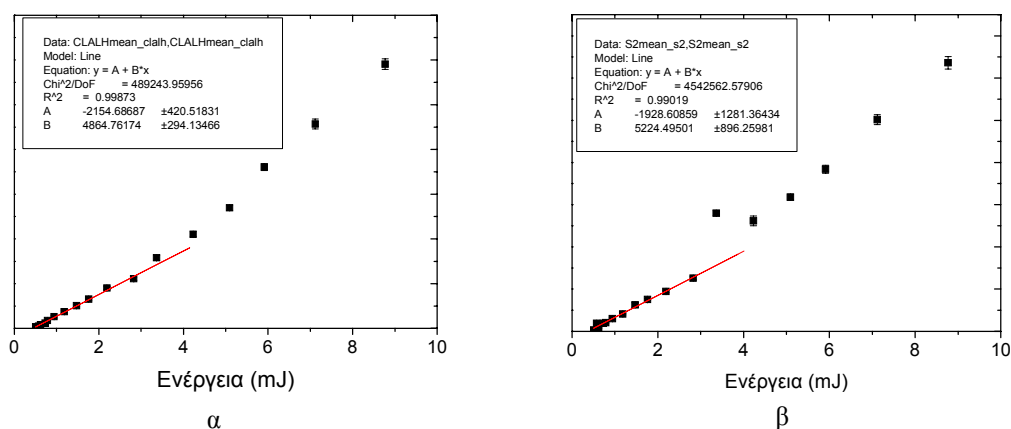
τρόπο όπως και ο καθαρός χαλκός αλλά και το κράμα Cu-Sn και το κατώφλι δημιουργίας πλάσματος υπολογίζεται σε $F_{th} = 3,5 \text{ J/cm}^2$, τιμή παραπλήσια με την αντίστοιχη του δείγματος μπρούντζου. Το διμερές κράμα Cu-Sn της δ φάσης παρουσιάζει διαφορετική συμπεριφορά (Σχήμα 4.9β). Οι φυσικές ιδιότητες του κράματος αυτού είναι παραπλήσιες με του Sn μάλλον παρά με του Cu και αυτό απεικονίζεται στην καμπύλη $I_{\delta} = f(E)$, που μοιάζει με αυτή του Sn. Το σημείο τήξης του κράματος δ φάσης είναι $T_m = 745\text{--}760 \text{ }^\circ\text{C}$ [17] ενώ των μπρούντζων με περιεκτικότητα $[\text{Sn}] < 13\% \text{ wt}$ είναι περίπου $T_m = 900\text{--}1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Επίσης, το σημείο τήξης του Tr5 είναι περίπου $T_m = 1030 \text{ }^\circ\text{C}$. Το κατώφλι δημιουργίας πλάσματος της δ φάσης υπολογίζεται σε $F_{th} = 1,9 \text{ J/cm}^2$, δηλαδή παρόμοιο με αυτό του Sn.



Σχήμα 4.9: Η ένταση του σήματος εκπομπής πλάσματος κατά την αποδόμηση των διμερών κραμάτων ως συνάρτηση της ενέργειας του λέιζερ α) Cu-Sn (Nr3), β) δ φάση και γ) Cu-Zn (Tr5).

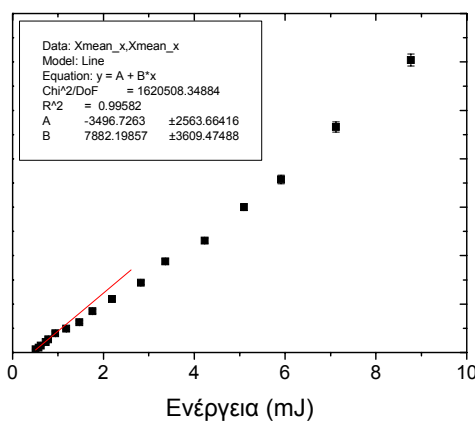
Από τα τριμερή κράματα, το κράμα Cu-Sn-Zn και η ένταση του συνολικού σήματος εκπομπής φαίνεται στο Σχήμα 4.10α. Η συμπεριφορά του είναι παρόμοια με τα υπόλοιπα κράματα χαλκού και το κατώφλι δημιουργίας πλάσματος υπολογίζεται σε $F_{th} = 3,3 \text{ J/cm}^2$. Το άλλο τριμερές κράμα που μελετήθηκε είναι το κράμα Cu-Sn-Pb. Στο Σχήμα 4.10β απεικονίζεται η συνολική ένταση εκπομπής ανάλογα με την ενέργεια. Το κατώφλι

δημιουργίας πλάσματος υπολογίζεται σε $F_{th}= 2,3 \text{ J/cm}^2$. Η μειωμένη τιμή του σε σχέση με τα άλλα κράματα πιθανώς οφείλεται στην ύπαρξη του μολύβδου ($[Pb] \sim 4\%$).



Σχήμα 4.10: Η ένταση του σήματος εκπομπής πλάσματος κατά την αποδόμηση των τριμερών κραμάτων ως συνάρτηση της ενέργειας του λέιζερ α) Cu- Sn-Zn (Clalh) και β) Cu-Sn-Pb (S2)

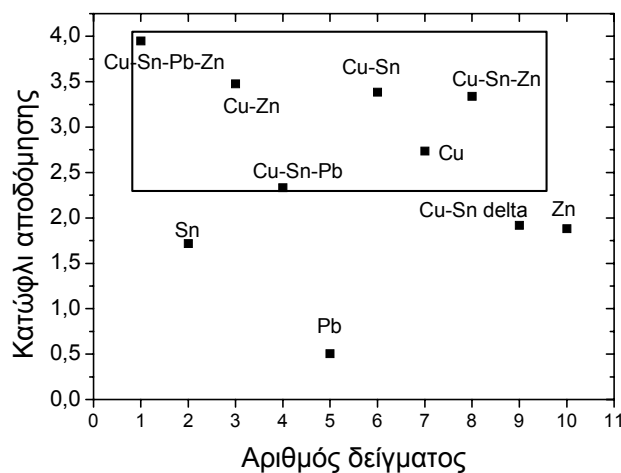
Όσον αφορά στο κατώφλι δημιουργίας πλάσματος του τετραμερούς κράματος, (Σχήμα 4.11), υπολογίζεται σε $F_{th}= 4 \text{ J/cm}^2$. Για ακόμα μια φορά η τιμή του κατωφλίου δημιουργίας πλάσματος είναι πλησίον της αντίστοιχης των υπόλοιπων κραμάτων χαλκού.



Σχήμα 4.11: Η ένταση του σήματος εκπομπής πλάσματος κατά την αποδόμηση του τετραμερούς κράματος, x, σε σχέση με την ενέργεια του λέιζερ

Στο Σχήμα 4.12 παρατίθενται οι τιμές των κατωφλίων δημιουργίας πλάσματος για όλα τα υλικά που μελετήθηκαν παραπάνω και φαίνεται χαρακτηριστικά, ότι ο χαλκός και τα κράματά του έχουν παραπλήσια κατώφλια δημιουργίας πλάσματος (περικλείονται μέσα στο ορθογώνιο) με τιμές $3 \pm 1 \text{ J/cm}^2$. Αυτό πρακτικά σημαίνει, ότι τα κράματα του χαλκού έχουν παραπλήσιες ιδιότητες με αυτόν. Μόνη εξαίρεση είναι η δ-φάση του μπρούντζου, η οποία έχει κατώφλι δημιουργίας πλάσματος πλησιέστερα στον κασσίτερο μάλλον παρά στο χαλκό.

Επίσης τα μέταλλα Sn, Zn και Pb έχουν μικρότερα κατώφλια δημιουργίας πλάσματος, γεγονός που δικαιολογείται, όπως ειπώθηκε από τις φυσικές ιδιότητες των μετάλλων και συγκεκριμένα από τη λανθάνουσα θερμότητα εξατμίσης, την ειδική θερμοχωρητικότητα και το σημείο τήξης (Πίνακας 1.3).



Σχήμα 4.12: Τα κατώφλια δημιουργίας πλάσματος όλων των εξεταζόμενων υλικών

Πίνακας 4.4: Τιμές κατωφλίων δημιουργίας πλάσματος

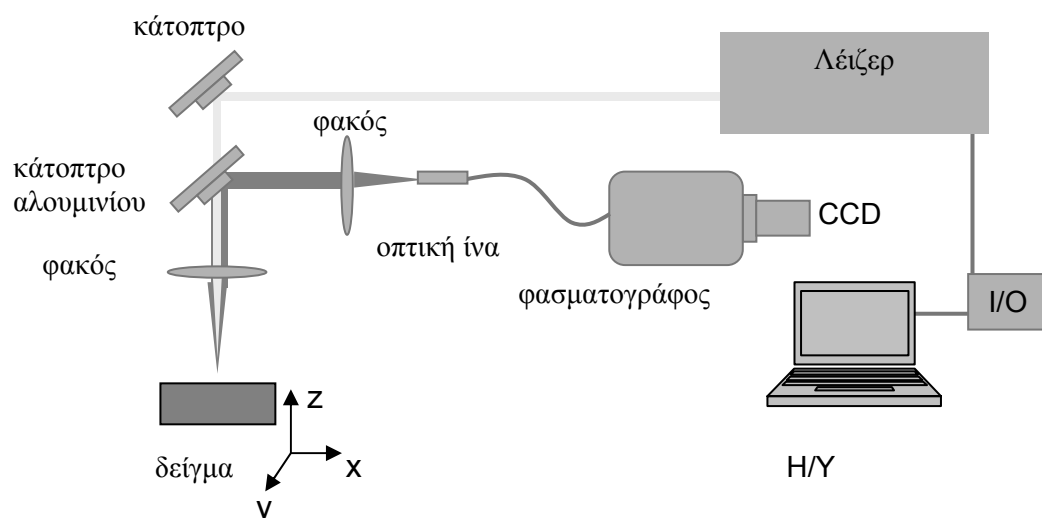
	Cu	Sn	Zn	Pb	Cu-Sn α	Cu-Sn δ	Cu-Zn	Cu-Sn-Zn	Cu-Sn-Pb	Cu-Sn-Zn-Pb
F_{th} , J/cm ² (πειραμ.)	2,7	1,7	1,9	0,5	3,4	1,9	3,5	1,7	2,3	4,0
F_{th} , J/cm ² (από 2.11)	5,8	1,3	1,0	0,6						
F_{th} , J/cm ² (από 2.12)	29	1,7	1,3	1,5						

Στον Πίνακα 4.4. παρατίθενται συνοπτικά οι τιμές των κατωφλίων δημιουργίας πλάσματος όλων των δειγμάτων που μελετήθηκαν, καθώς και το θεωρητικό κατώφλι δημιουργίας πλάσματος από τις σχέσεις 2.11 και 2.12 (για τα καθαρά μέταλλα). Παρατηρείται, ότι οι αποκλίσεις μεταξύ των θεωρητικά υπολογιζόμενων και των πειραματικών τιμών είναι δυνατόν να είναι πολύ μικρές (1%). Σε άλλες περιπτώσεις, όπως στην περίπτωση της πειραματικής τιμής για το Cu και της θεωρητικής τιμής από τη σχέση 2.12 είναι 90%. Το γεγονός αυτό σημαίνει, ότι ναι μεν οι θεωρητικοί τύποι (φαινομενολογικοί στην ουσία) δίνουν μια εκτίμηση για ιδιότητες των υλικών που σε πολλές περιπτώσεις συμπίπτουν με τα πειραματικά αποτελέσματα, όμως δε λαμβάνουν υπόψη παραμέτρους όπως η φύση της επιφάνειας των πραγματικών υλικών. Για παράδειγμα, η θεωρητική τιμή ανακλαστικότητας του Cu στα 1064 nm είναι $R= 0.97$, είναι όμως πιθανό η τραχύτητα της επιφάνειας ή/και επιφανειακές επικαθίσεις να οδηγούν σε αυξημένη απορρόφηση της υπέρυθρης

ακτινοβολίας. Άλλωστε, η ανακλαστικότητα ισχύει μόνο για το αρχικό τμήμα της δέσμης (λίγα ns), το οποίο βρίσκει το μέταλλο άθικτο. Μόλις το μέταλλο αρχίσει να θερμαίνεται και να τήκεται η ανακλαστικότητά του μεταβάλλεται. Από τα παραπάνω φαίνεται, ότι είναι απαραίτητη η πειραματική μέτρηση των κατωφλίων δημιουργίας πλάσματος, καθώς οι θεωρητικές τιμές δίνουν μεν μια προσέγγιση, αλλά δεν είναι δυνατόν να προβλέψουν με απόλυτη ακρίβεια τη συμπεριφορά των υλικών κατά την αποδόμηση.

4.2.2.5. Εξάρτηση έντασης ατομικών γραμμών εκπομπής από την ενέργεια

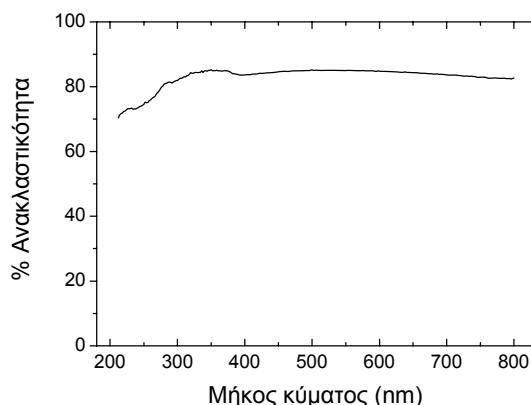
Καθώς στο πείραμα LIBS το σημαντικότερο αποτέλεσμα είναι η ένταση του σήματος εκπομπής, πραγματοποιήθηκε καταγραφή χαρακτηριστικών ατομικών γραμμών του χαλκού συναρτήσει της ενέργειας. Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στο Σχήμα 4.13.



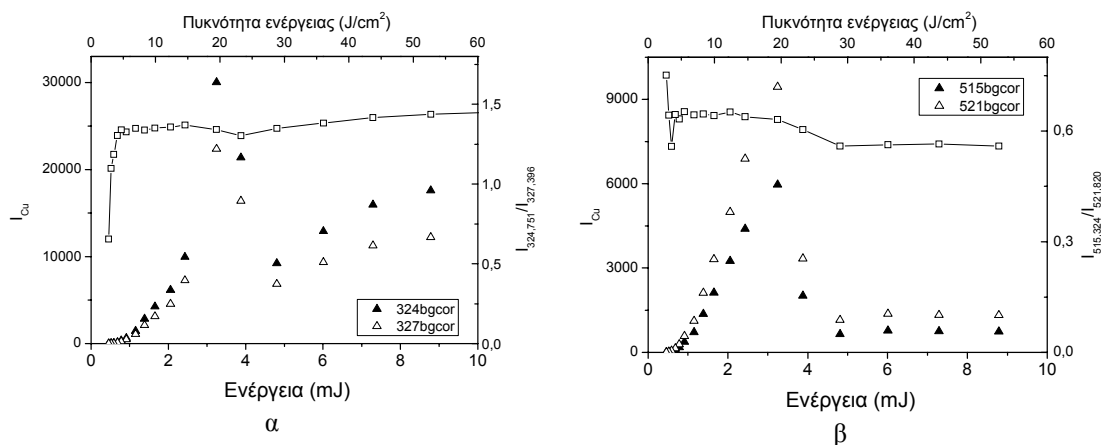
Σχήμα 4.13: Πειραματική διάταξη για τη μελέτη της έντασης των ατομικών γραμμών εκπομπής του χαλκού συναρτήσει της έντασης του λέιζερ

Το πλάσμα συλλέγεται μέσω του συγκλίνοντα φακού και κατευθύνεται μέσω κατόπτρου αλουμινίου σε συγκλίνοντα φακό από τηγμένη πυριτία, εστιακής απόστασης $f = +50$ mm στην είσοδο της οπτικής ίνας. Η διάταξη αυτή προτιμήθηκε στην προσπάθεια βελτίωσης της συλλογής της ακτινοβολίας πλάσματος, η οποία είναι σημαντική στις μελέτες κατωφλίου δημιουργίας πλάσματος, ώστε να καταγραφούν όσο το δυνατό χαμηλότερα σήματα. Πρέπει να σημειωθεί όμως, ότι το κάτοπτρο αλουμινίου ανακλά το υπεριώδες τμήμα του πλάσματος ($\lambda < 300$ nm) σε ποσοστό μικρότερο από 80%, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.14, γεγονός που μειώνει αντίστοιχα το συνολικό σήμα που συλλέγεται. Επιλέχθηκαν τιμές χρόνου καταγραφής $\tau_d = 500$ ns και $\tau_g = 3000$ ns. Επιλέχθηκε μια ενδιάμεση τιμή για το τ_d , καθώς χαμηλότερη τιμή επάγει υψηλό συνεχές υπόβαθρο στις υψηλές ενέργειες και υψηλότερη τιμή

εμποδίζει την ανίχνευση σήματος σε χαμηλές ενέργειες. Στο Σχήμα 4.15α,β απεικονίζονται τέσσερις γραμμές του Cu, στα 324,751, 327,396, 515,324 και 521,820 nm.



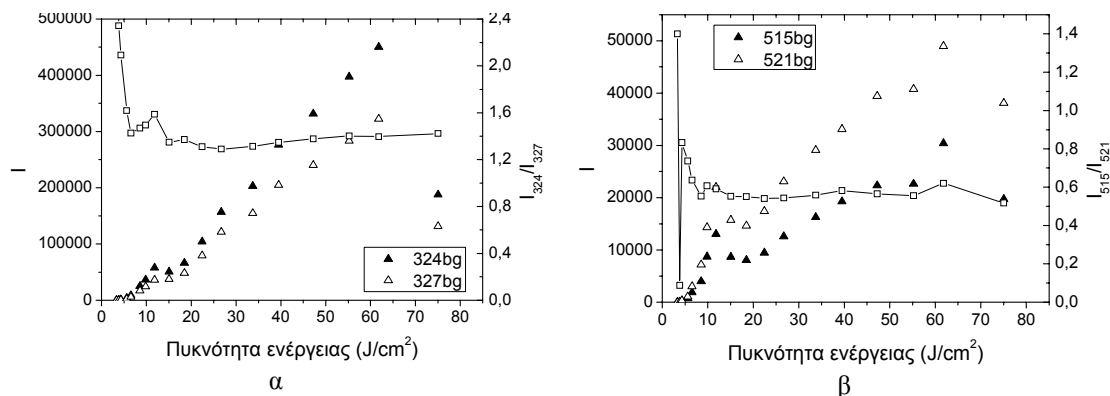
Σχήμα 4.14: Ανακλαστικότητα κατόπτρου αλουμινίου



Σχήμα 4.15: α) Η ένταση του σήματος εκπομπής δύο χαρακτηριστικών ατομικών γραμμών του Cu στα 324,751 και 327,396 nm (τρίγωνα) και ο λόγος των εντάσεων δύο κορυφών (τετράγωνα), β) η ένταση του σήματος εκπομπής δύο ατομικών γραμμών του Cu στα 515,324 και 521,820 nm (τρίγωνα) και ο λόγος των εντάσεων δύο κορυφών (τετράγωνα) συναρτήσει της ενέργειας, $E=4 \text{ mJ}$

Για κάθε τιμή ενέργειας, κάθε σημείο του δείγματος ακτινοβολείται με 100 παλμούς και υπολογίζεται ο μέσος όρος των παλμών N_p : 6-100. Παρατηρείται, ότι ενώ για ενέργειες $E < 3 \text{ mJ}$ το σήμα εκπομπής αυξάνεται με την ενέργεια, για $E > 3 \text{ mJ}$ η ένταση μειώνεται για όλες τις ατομικές γραμμές και αυτό συμβαίνει μεταξύ $3 < E < 5 \text{ mJ}$. Για $E > 5 \text{ mJ}$ η συμπεριφορά των αναλυτικών γραμμών είναι διαφορετική. Για τις μεν κορυφές στα 324,751 και 327,396 nm η ένταση του σήματος αυξάνεται και πάλι με την ενέργεια, αλλά αυτή τη φορά η κλίση είναι μικρότερη. Για τις κορυφές στα 515,324 και 521,82 nm η ένταση παραμένει σταθερή παρά την αύξηση της ενέργειας.

Η συμπεριφορά της έντασης των αναλυτικών γραμμών του Cu με αυξανόμενη ενέργεια λέιζερ μελετήθηκε και με άλλες συνθήκες, τόσο με διαφορετική γεωμετρική συλλογή του πλάσματος (η οπτική ίνα τοποθετήθηκε σε γωνία 45° ως προς την επιφάνεια του δείγματος και σε απόσταση 1-2 cm), όσο και με διαφορετικές τιμές τ_d . Χαρακτηριστικό παράδειγμα παρατίθεται στο Σχήμα 4.16 ($\tau_d = 2000$ ns).



Σχήμα 4.16: Εξέλιξη του σήματος ατομικών γραμμών του χαλκού α) 324,751 και 327,396 nm και β) 515,324 και 521,820 nm, $\tau_d = 2000$ ns, ίνα σε γωνία 45° ως προς τη διεύθυνση διάδοσης της δέσμης και σε απόσταση 1-2 cm από την επιφάνεια του δείγματος

Στην περίπτωση που η ίνα τοποθετείται σε 45° ως προς το δείγμα η ένταση των αναλυτικών γραμμών, εκτός από ένα plateau που παρατηρείται για $2 < E < 5$ mJ, αυξάνεται με την αύξηση της ενέργειας. Η αύξηση της έντασης δεν παρατηρείται με τη συλλογή του πλάσματος υπό γωνία 180° . Όσον αφορά στο plateau, μια δημοσίευση [4] που αναπτύσσει θεωρητικό μοντέλο για την αποδόμηση Cu ($\tau = 5$ ns) σε ατμόσφαιρα He για μήκος κύματος $\lambda = 1064$ nm, προβλέπει ένα plateau για $I \sim 5 \cdot 10^9$ W/cm² για το ρυθμό εξάτμισης (m/s) και πιθανώς το plateau που παρατηρείται και στα φάσματα της παρούσας εργασίας οφείλεται σε αυτό το γεγονός. Στην παρούσα εργασία το plateau εμφανίζεται για τιμές πυκνότητας ισχύος $1 \cdot 10^9$ W/cm², το οποίο πιθανώς οφείλεται στη διαφορετική ατμόσφαιρα που επικρατεί στις δύο περιπτώσεις.

Από τα Σχήματα 4.7- 4.11 φαίνεται ότι η ένταση εκπομπής δεν είναι γραμμική συνάρτηση της ενέργειας για όλες τις περιοχές ενεργειών. Επιπλέον, παρατηρείται, ότι η ένταση εκπομπής συναρτήσει της ενέργειας είναι μια διαδικασία που εξαρτάται από το χρόνο ανίχνευσης αλλά και από τη γωνία παρατήρησης. Αυτό κατά κάποιο τρόπο υποδεικνύει την εκτόνωση του πλάσματος στο χώρο και τη μεταβολή του στο χρόνο. Παράλληλα, το γεγονός ότι με τη συλλογή του πλάσματος κατά 180° παρατηρείται ότι σε υψηλές ενέργειες η ένταση εκπομπής ακτινοβολίας είναι σε χαμηλά επίπεδα, ενώ σε συλλογή του πλάσματος σε 45° αυτό δεν ισχύει, σημαίνει ότι πολύ πιθανόν να απαιτείται βελτιστοποίηση της θέσης της ίνας

σε κάθε διαφορετική ενέργεια, καθώς το μέτωπο του πλάσματος μετατοπίζεται. Επομένως, κατά τη διεξαγωγή ενός πειράματος LIBS, είναι πολύ σημαντικό να λαμβάνονται υπόψη οι γεωμετρικοί παράγοντες συλλογής ακτινοβολίας πλάσματος.

Από την κατανομή Boltzmann (Σχέση 2.17), συνεπάγεται ότι η ένταση μιας ατομικής γραμμής εξαρτάται από τη θερμοκρασία του πλάσματος, από την πυκνότητα των ειδών του στοιχείου στο πλάσμα και από την ενέργεια της διεγερμένης κατάστασης. Συνεπώς, ο λόγος δύο ατομικών (ή ιοντικών) γραμμών του ίδιου στοιχείου και της ίδιας (ή παραπλήσιας) ενέργειας διεγερμένης κατάστασης θα πρέπει να είναι σταθερός. Επίσης, αν ο λόγος δεν είναι ίσος ή σχεδόν ίσος με τη θεωρητική τιμή, όπως υπολογίζεται από την κατανομή Boltzmann, αυτό συνιστά ένδειξη αυτο-απορρόφησης. Υπολογίζοντας το λόγο των ατομικών κορυφών, $I_{324,751}/I_{327,396}$, δύο κορυφών που προέρχονται από παραπλήσια επίπεδα διεγερμένης κατάστασης (Πίνακας 4.19) για $E < 1$ mJ είναι ασταθής. Αυτό το γεγονός αποτυπώνεται στα φάσματα, τα οποία έχουν πολύ χαμηλό λόγο S/N και οι αναλυτικές γραμμές είναι πολύ ασθενείς ή ακόμα και ανύπαρκτες (σε φάσματα ενός παλμού). Ο λόγος σταθεροποιείται για $E > 1$ mJ. Αν συγκριθεί η θεωρητική τιμή του λόγου $I_{324,751}/I_{327,396}$, όπως υπολογίζεται από την κατανομή Boltzmann, προκύπτει ότι για ενδεικτική θερμοκρασία πλάσματος $T = 10000$ K είναι $I_{324,751}/I_{327,396} = 1,94$. Από τις πειραματικές τιμές, ο αντίστοιχος λόγος υπολογίζεται σε $I_{324,751}/I_{327,396} \sim 1,4$. Η απόκλιση από τη θεωρητική τιμή πιθανώς οφείλεται στο ότι οι γραμμές αυτές είναι εύκολα αντιστρέψιμες.

Αντίστοιχα, υπολογίστηκε ο λόγος εντάσεως των κορυφών $I_{515,324}/I_{521,820}$. Οι αναλυτικές αυτές γραμμές δεν είναι εύκολα αντιστρέψιμες. Στην περίπτωση αυτή ο λόγος είναι ασταθής για $E < 1$ mJ και για μεγαλύτερες ενέργειες σταθεροποιείται και γίνεται ίσος με $I_{515,324}/I_{521,820} = 0,65$ περίπου, για $E < 2$ mJ. Για $2 < E < 5$ mJ ο λόγος μειώνεται σταδιακά με αυξανόμενη ενέργεια και κατόπιν για ενέργειες $E > 5$ mJ σταθεροποιείται και πάλι σε μια τιμή και συγκεκριμένα γίνεται ίσος με $I_{515,324}/I_{521,820} = 0,56$. Ο θεωρητικός λόγος, υπολογισμένος από την κατανομή Boltzmann (για θερμοκρασία πλάσματος $T = 10000$ K), είναι $I_{515,324}/I_{521,820} = 0,53$. Συνεπάγεται, ότι καθώς σε ενέργειες $E > 1$ mJ ο πειραματικός λόγος πλησιάζει τη θεωρητική τιμή, είναι αξιόπιστη η εφαρμογή ενέργειας μεγαλύτερης από $E > 1$ mJ, δηλαδή $F > 10$ J/cm², για την επίτευξη σταθερών συνθηκών. Επίσης, η σταθεροποίηση του λόγου σε τιμή παραπλήσια με την θεωρητική αποδεικνύει, ότι οι κορυφές δεν υπόκεινται σε αυτό-απορρόφηση, τουλάχιστον αξιοσημείωτη.

4.2.2.6. Ρυθμός αποδόμησης κραμάτων χαλκού

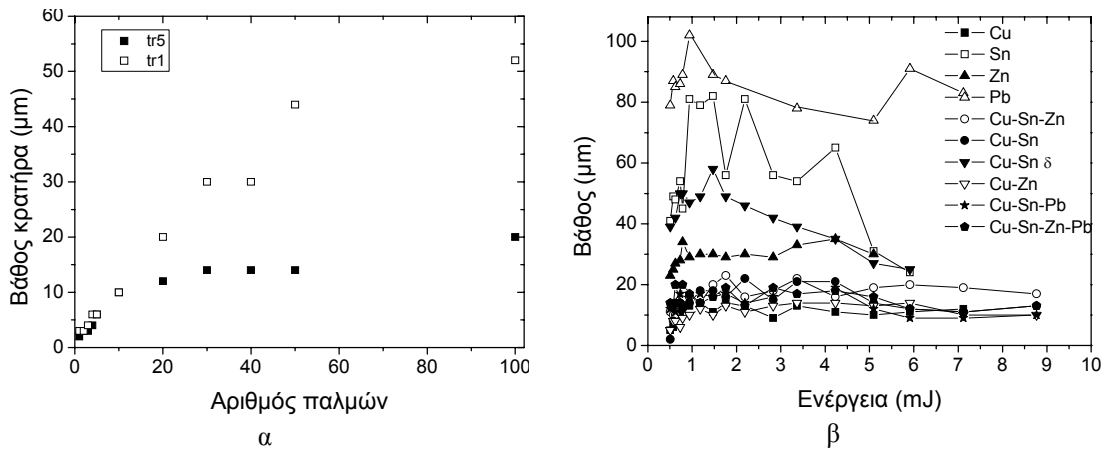
Μια σημαντική παράμετρος, όπως ήδη περιγράφηκε στην εισαγωγή είναι ο ρυθμός αποδόμησης ανά παλμό. Ο ρυθμός αποδόμησης απαιτείται στην περίπτωση ανάλυσης αρχαιολογικών δειγμάτων, καθώς είναι σημαντικό να συντελείται η μικρότερη δυνατή επέμβαση στο αντικείμενο και η γνώση του βάθους κρατήρα χρειάζεται για την αξιολόγηση

του αποτελέσματος. Επιπλέον, όταν πρόκειται για πολυστρωματικό υλικό, η γνώση του ρυθμού αποδόμησης καθορίζει τον αριθμό των παλμών, ο οποίος απαιτείται για να φτάσει το λέιζερ το επόμενο ή τα επόμενα στρώματα. Για τους λόγους αυτούς, έγινε μια σειρά μετρήσεων για τον καθορισμό της παραμέτρου αυτής για τα διάφορα υλικά. Παρακάτω παρατίθενται τα συμπεράσματα από τη βιβλιογραφία.

- Μελέτες έχουν δείξει ότι σε ορατό μήκος κύματος ($\lambda = 581 \text{ nm}$, $\tau = 10 \text{ ns}$) και για $F = 16,7 \text{ J/cm}^2$ σε δείγμα Cu είναι περίπου $AR = 0,5 \text{ }\mu\text{m}$ ανά παλμό [9]. Στην ίδια εργασία αναφέρεται, ότι η θεωρητική τιμή του ρυθμού αποδόμησης προκύπτει από τον τύπο 2.15. Βρέθηκε, ότι το θεωρητικό μοντέλο προέβλεπε υψηλότερο ρυθμό αποδόμησης σε υψηλές τιμές ενέργειας, ενώ σε ενέργειες κοντά στο κατώφλι αποδόμησης συνέβαινε το αντίθετο, δηλαδή η θεωρητικά υπολογιζόμενη τιμή ήταν χαμηλότερη από την πειραματική τιμή. Αυτό συμβαίνει γιατί όταν η ενέργεια είναι κοντά στο κατώφλι δημιουργίας πλάσματος συμβαίνει σε μεγάλο βαθμό στοιχειακή κλασμάτωση, ενώ όταν η ενέργεια είναι υψηλή, συμβαίνει υπερεκτίμηση λόγω της υπόθεσης ότι υπάρχει 100% σύζευξη του στόχου με το λέιζερ χωρίς να λαμβάνεται υπόψη η θωράκιση του στόχου από το πλάσμα. Στη μοναδική περίπτωση που υπήρχε συμφωνία μεταξύ πειραματικής και θεωρητικής τιμής του ρυθμού αποδόμησης ήταν σε τιμή περίπου $F = 5,3 \text{ J/cm}^2$.
- Σε μια μελέτη [10], διερευνήθηκε ο ρυθμός αποδόμησης σε διάφορα μέταλλα μεταξύ των οποίων και Cu με λέιζερ με ομογενοποιημένο προφίλ δέσμης. Υπολογίστηκε, ότι χρησιμοποιώντας ένα Nd:YAG λέιζερ ($\lambda = 266 \text{ nm}$) και $F = 23 \text{ J/cm}^2$ ο ρυθμός αποδόμησης του χαλκού είναι περίπου $AR = 200 \text{ nm/παλμό}$.
- Σε δημοσίευση που αφορούσε επιστρώσεις χαλκού πάνω σε χάλυβα έγινε στρωματογραφική ανάλυση με παλμούς ns (266 nm) δέσμης κατά γκάους. Βρέθηκε ότι ο ρυθμός αποδόμησης ανά παλμό είναι περίπου $1 \text{ }\mu\text{m}$ [12].
- Μια ερευνητική ομάδα συσχέτισε με επιτυχία το βάθος του κρατήρα με το σημείο τήξης για λέιζερ στα 248 nm αποδεικνύοντας ότι για υλικά με υψηλό σημείο τήξης το βάθος του κρατήρα είναι επίσης μεγάλο [13].
- Έχει αποδειχθεί, ότι η σχέση μεταξύ της μάζας που αποδομείται και της ισχύος του λέιζερ δεν είναι γραμμική [7]. Μάλιστα, η τιμή της πυκνότητας ισχύος πάνω από την οποία η αποτελεσματικότητα της αποδόμησης ελαττώνεται (για παλμούς ns διάρκειας), είναι περίπου 10^8 W/cm^2 ($\lambda = 248 \text{ nm}$).

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Σημαντικό είναι να μελετηθεί η μεταβολή του βάθους ενός κρατήρα συναρτήσει του αριθμού των παλμών. Επελέγησαν δύο δείγματα διαφορετικών κραμάτων χαλκού, μπρούντζος Cu-Sn (Tr1) και ορείχαλκος Cu-Zn (Tr5).



Σχήμα 4.17: Συνολικό βάθος κρατήρα α) συναρτήσει αριθμού παλμών για τα δύο δείγματα Cu-Sn (Tr1-λευκά τετράγωνα) και Cu-Zn (Tr5-μαύρα τετράγωνα), $E=9,6$ mJ και β) συναρτήσει ενέργειας για όλα τα δείγματα

Κάθε δείγμα ακτινοβολήθηκε με $E=9,6$ mJ και αυξανόμενο αριθμό παλμών, δηλαδή 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 100 παλμούς αντίστοιχα. Κατόπιν, έγινε εγκάρσια τομή στα δείγματα κατά μήκος της διαμέτρου των κρατήρων και μετρήθηκε με οπτικό μικροσκόπιο το βάθος τους. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.17α. Είναι σαφές, ότι το βάθος του κρατήρα στους πρώτους 10-50 παλμούς, ανάλογα με το υλικό, αυξάνεται γραμμικά με τον αριθμό των παλμών και ο ρυθμός αποδόμησης είναι περίπου 1 μm/παλμό. Κατόπιν η κλίση μειώνεται αισθητά πλησιάζοντας το $B \sim 0$ και το βάθος τείνει να σταθεροποιηθεί. Το γεγονός αυτό σημαίνει, ότι ο ρυθμός αποδόμησης, AR, στους πρώτους παλμούς είναι αυξημένος σε σχέση με τους επόμενους, κάτι το οποίο έρχεται σε συμφωνία με άλλες δημοσιεύσεις [3]. Η σταθεροποίηση του βάθους οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στην εναπόθεση υλικού στον πυθμένα του κρατήρα. Πρέπει να τονιστεί, ότι το γεγονός αυτό οφείλεται τόσο στο προφίλ της δέσμης του λέιζερ όσο και στη σχετικά χαμηλή πυκνότητα ενέργειας που επικρατεί στα πειράματα της παρούσας εργασίας.

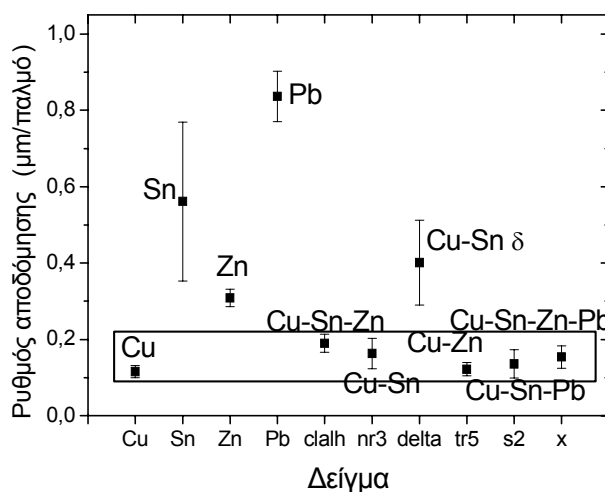
Ο υπολογισμός του ρυθμού αποδόμησης πρέπει να γίνεται κανονικά με χρήση της σχέσης $AR = \partial_{depth} / \partial_{N_p}$. Όμως, λόγω του ότι όταν $N_p = 100$ η κλίση της καμπύλης είναι περίπου μηδενική, θεωρείται ότι $\overline{AR} = depth / N_p$. Υπό αυτές τις παραδοχές, αναμένεται η πειραματική τιμή να είναι υποεκτιμημένη σε σχέση με τη θεωρητικά υπολογιζόμενη.

Έχοντας μελετήσει την επίδραση του αριθμού παλμών στο βάθος του κρατήρα, είναι σημαντικό να μελετηθεί το βάθος του κρατήρα ανάλογα με την ενέργεια ακτινοβολήσης. Στο Σχήμα 4.17β φαίνεται το βάθος του κρατήρα σε κάθε διαφορετικό δείγμα που μελετήθηκε και σε εύρος ενεργειών $0,5 < E < 9$ mJ. Κάθε κρατήρας έχει δημιουργηθεί με $N_p = 100$ παλμούς, ενώ το δείγμα είναι τοποθετημένο σε $wd = f-2$ mm. Παρατηρείται, ότι ο χαλκός και τα κράματά του έχουν περίπου το ίδιο βάθος κρατήρα. Εξάιρεση αποτελεί το διμερές κράμα του

Cu-Sn της δ φάσης που έχει βάθος πλησιέστερα στον Sn. Αυτό οφείλεται, όπως φάνηκε και από τις μελέτες του κατωφλίου δημιουργίας πλάσματος, στις διαφορετικές φυσικές ιδιότητες της φάσης δ σε σχέση με τη φάση α του μπρούντζου. Παράλληλα, τα μέταλλα Sn, Pb και Zn εμφανίζουν μεγαλύτερα βάθη κρατήρων, γεγονός που εξηγείται με τις θερμικές ιδιότητες και κυρίως το σημείο τήξης και τη λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης. Στον Πίνακα 4.5 παρατίθεται ο μέσος ρυθμός αποδόμησης για το κάθε υλικό και τα ίδια αποτελέσματα απεικονίζονται διαγραμματικά στο Σχήμα 4.18, όπου στο ορθογώνιο περικλείονται οι ρυθμοί αποδόμησης του χαλκού και των κραμάτων του.

Πίνακας 4.5: Μέση τιμή και τυπική απόκλιση του ρυθμού αποδόμησης

	Ρυθμός αποδόμησης ανά παλμό, AR (μm/παλμό)									
	Cu	Sn	Zn	Pb	Cu-Sn-Zn	Cu-Sn α	Cu-Sn δ	Cu-Zn	Cu-Sn-Pb	Cu-Sn-Zn-Pb
Μέση τιμή	0,12	0,56	0,31	0,84	0,19	0,16	0,40	0,12	0,14	0,15
Τυπική απόκλιση	0,02	0,21	0,02	0,07	0,02	0,04	0,11	0,02	0,04	0,03
Θεωρητική τιμή (Σχέση 2.15)	0,1	2,1	2,7	1,9						



Σχήμα 4.18: Ο ρυθμός αποδόμησης των διαφορετικών μετάλλων και κραμάτων (AR, μm/παλμός)

Η μέση τιμή του ρυθμού αποδόμησης έχει υπολογιστεί από τις τιμές του βάθους όταν σταθεροποιείται. Για το χαλκό και τα κράματά του ο ρυθμός αποδόμησης είναι $AR \sim 0,15 \pm 0,05$ μm/παλμό, ενώ για τα υπόλοιπα υλικά, δηλαδή Sn, Pb, Zn και τη δ-φάση του μπρούντζου ο ρυθμός αποδόμησης είναι $AR > 0,3$ μm/παλμό και είναι δυνατόν να φτάσει μέχρι και 0,9 μm/παλμό για το Pb. Ο Sn, ο οποίος έχει το μικρότερο σημείο τήξης, εμφανίζει και μεγάλη απόκλιση στις τιμές, κάτι που οφείλεται στο γεγονός ότι στον πυθμένα του κρατήρα υπάρχει τηγμένο και επαναστεροποιημένο υλικό σε μεγάλη ποσότητα, καθιστώντας δύσκολη τη μέτρηση του ακριβούς βάθους. Από την εξίσωση του θεωρητικού

ρυθμού αποδόμησης (2.15) και θεωρώντας $F= 15 \text{ J/cm}^2$ προκύπτει η θεωρητικά υπολογιζόμενη τιμή, που παρατίθεται στον πίνακα. Στην περίπτωση αυτή, υπάρχουν αποκλίσεις από τη θεωρητική τιμή για Zn, Sn, Pb, εκτός ίσως από το Cu. Οι αποκλίσεις πιθανότατα οφείλονται στο γεγονός ότι σε ns παλμούς δεν αλληλεπιδρά όλος ο παλμός του λέιζερ με το υλικό λόγω του φαινομένου της θωράκισης του στόχου [9]. Παρατηρείται, ότι τα υλικά με υψηλό κατώφλι δημιουργίας πλάσματος έχουν χαμηλό ρυθμό αποδόμησης, αποδεικνύοντας και πειραματικά το συσχετισμό του κατωφλίου δημιουργίας πλάσματος με το ρυθμό αποδόμησης.

Τα συμπεράσματα από τις μελέτες για το ρυθμό αποδόμησης είναι τα εξής:

A) Ο ρυθμός αποδόμησης παρουσιάζει σταθερότητα στους πρώτους παλμούς και μειώνεται καθώς ο αριθμός των παλμών αυξάνεται. Το φαινόμενο αυτό έχει παρατηρηθεί επανειλημμένως από πολλές ερευνητικές ομάδες για παλμούς διάρκειας ns και πιθανώς οφείλεται σε παρουσία ρυπαντών στην επιφάνεια ή/και οξείδωσης, που ευνοούν την αποδόμηση. Επίσης, παρατηρείται μια σχετική σταθεροποίηση του βάθους του κρατήρα μετά από έναν ορισμένο αριθμό παλμών. Το γεγονός αυτό πιθανώς οφείλεται στην εναπόθεση τηγμένου υλικού στον πυθμένα του κρατήρα.

B) Για ενέργειες λέιζερ $E < 1 \text{ mJ}$ ($F \sim 10 \text{ J/cm}^2$) το βάθος του κρατήρα αυξάνεται και για $E > 1 \text{ mJ}$ το βάθος σταθεροποιείται. Το βάθος κυμαίνεται σημαντικά ανάλογα με τη δέσμη του λέιζερ (προφίλ και χαρακτηριστικά) και γι' αυτό δεν υπάρχει μια ενιαία τιμή για όλα τα συστήματα LIBS. Στα πειράματα της παρούσας εργασίας, το βάθος του κρατήρα μετά από $N_p = 100$ παλμούς για το χαλκό είναι περίπου $20 \mu\text{m}$.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΙΣ ΒΑΣΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ

Τα συμπεράσματα από τις μελέτες που έγιναν στο χαλκό σχετικά με την ένταση επιλεγμένων ατομικών γραμμών $I = f(E)$ είναι δυνατόν να επεκταθούν και στα κράματα του χαλκού (εκτός από τη δ φάση του μπρούντζου). Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα από τις μελέτες της καταγραφόμενης έντασης επιλεγμένων ατομικών γραμμών και του βάθους κρατήρα, που συσχετίζεται άμεσα με την αποδομούμενη μάζα του στόχου, διακρίνονται τα εξής στάδια κατά την αύξηση της ενέργειας του λέιζερ (για τον χαλκό και τα κράματά του):

1. Για $E < 1 \text{ mJ}$ ($F < 10 \text{ J/cm}^2$), παρατηρείται αύξηση της έντασης του σήματος, αύξηση του βάθους και της διαμέτρου του κρατήρα. Στο στάδιο αυτό η αύξηση στην ένταση των ατομικών γραμμών οφείλεται κατά κύριο λόγο στην αύξηση της αποδόμησης του υλικού και συνεπώς στην αύξηση των διεγερμένων ειδών στο πλάσμα.
2. Για $1 < E < 3 \text{ mJ}$ ($10 < F < 20 \text{ J/cm}^2$), αυξάνεται μεν η ένταση των ατομικών γραμμών του υλικού αλλά το βάθος και η διάμετρος του κρατήρα αρχίζει να σταθεροποιείται. Αυτό πιθανώς οφείλεται στο ότι τώρα ο μηχανισμός που επικρατεί είναι η συνεργατική δράση του παλμού του λέιζερ με το πλάσμα, όπου ναι μεν δεν

αλληλεπιδρά όλος ο παλμός του λέιζερ με το στόχο, οπότε δε συντελείται περισσότερη αποδόμηση, αλλά το λέιζερ επιδρά με το εξερχόμενο πλάσμα και το διεγείρει-ιονίζει σε μεγαλύτερο βαθμό.

3. Για $3 < E < 5$ mJ ($20 < F < 30$ J/cm²), μειώνεται ή παρουσιάζει plateau η ένταση των ατομικών γραμμών και το βάθος και η διάμετρος παραμένουν σταθερά. Στο στάδιο αυτό πιθανότατα μειώνεται ο ρυθμός εξάτμισης [4].
4. Για $E > 5$ mJ ($F > 30$ J/cm²), το βάθος παραμένει σταθερό και η ένταση των ατομικών γραμμών είτε παραμένει σταθερή είτε αυξάνεται. Παράλληλα, ο μετρούμενος λόγος των εντάσεων δύο αναλυτικών γραμμών από επίπεδα με παραπλήσιες ενέργειες διεγερμένης κατάστασης προσεγγίζει το θεωρητικό λόγο (από κατανομή Boltzmann). Το γεγονός αυτό είναι ένδειξη της επικράτησης συνθηκών LTE.

Για τους παραπάνω λόγους επιλέγεται η περιοχή ενεργειών $F > 10$ J/cm² ($\sim 10^9$ W/cm²) για τα πειράματα ποσοτικής ανάλυσης, όπου η ένταση των ατομικών γραμμών αυξάνεται, το βάθος και η διάμετρος του κρατήρα σταθεροποιείται και ο λόγος των εντάσεων δύο αναλυτικών γραμμών από επίπεδα με παραπλήσιες ενέργειες διεγερμένης κατάστασης προσεγγίζει το θεωρητικό λόγο. Η περιοχή ενεργειών που επιλέχθηκε έρχεται σε άριστη συμφωνία με τη βιβλιογραφία που θέτει κατώτατο όριο 10^9 W/cm². [3]

4.3. Καμπύλες βαθμονόμησης

Η κυριότερη μέθοδος ποσοτικής ανάλυσης με την τεχνική LIBS είναι με τη χρήση καμπύλων βαθμονόμησης (ή καμπύλων αναφοράς), όπως περιγράφεται και στο Κεφάλαιο 2. Η επιστημονική κοινότητα, που εφαρμόζει την τεχνική LIBS, συζητά κατά καιρούς την αξιοπιστία της ποσοτικής ανάλυσης, καθώς ένα πλήθος παραμέτρων επηρεάζει τα αποτελέσματα. Παράγοντες, όπως το μήκος κύματος του λέιζερ, η ενέργεια του λέιζερ, η διάρκεια παλμού, αποτελούν αντικείμενο μελέτης, ώστε να βρεθεί ο βέλτιστος συνδυασμός παραμέτρων που θα οδηγήσει στα περισσότερα αντιπροσωπευτικά ποσοτικά αποτελέσματα. Στη συνέχεια, γίνεται μια σύντομη ανασκόπηση στη βιβλιογραφία σχετικά με την ποσοτική ανάλυση κραμάτων χαλκού.

- Σε δημοσίευση [5,8], που περιγράφει **ποσοτική ανάλυση** με την τεχνική LIBS σε τετραμερή κράματα χαλκού με δύο διαφορετικά μήκη κύματος (1064 και 532 nm) υποστηρίζεται ότι στα 355 nm η θερμοκρασία στο στόχο ανεβαίνει γρηγορότερα από ότι στα 1064 nm και έτσι είναι λιγότερο πιθανή η κλασμάτωση του Zn στο πλάσμα. Αναφέρεται, ότι το ποσοστό Zn στο πλάσμα εξαρτάται από την ισχύ ακτινοβολίας όταν πρόκειται για υπέρυθη ακτινοβολία διέγερσης. Η συγκέντρωσή του μειώνεται με τη ένταση ακτινοβολίας, πλησιάζοντας τη στοιχειομετρική τιμή, ενώ ο Pb, Sn και

Cu δεν παρουσιάζουν μεγάλη εξάρτηση από την ενέργεια. Παρόλα αυτά, ο Pb και ο Sn εκτιμούνται ότι έχουν χαμηλότερη περιεκτικότητα σε σχέση με την πραγματική τους τιμή. Για την υπεριώδη ακτινοβολία, δεν υπάρχει σχεδόν καθόλου εξάρτηση της συγκέντρωσης του στοιχείου στο πλάσμα από την ενέργεια. Η συγκέντρωση που υπολογίζεται με τα 355 nm είναι πιο κοντά στη συγκέντρωση του στόχου σε σχέση με αυτή που υπολογίζεται με τα 1064 nm. Όμως ακόμα και σε υψηλές τιμές ενέργειας η συγκέντρωση στο πλάσμα δε φτάνει τις στοιχειομετρικές τιμές για κανένα από τα δύο μήκη κύματος. Αυτό σημαίνει ότι οι θερμικές διαδικασίες είναι το κυρίαρχο φαινόμενο για τα τετραμερή αυτά δείγματα και τις πειραματικές συνθήκες που επελέγησαν στη μελέτη αυτή ($F=50\text{--}250\text{ J/cm}^2$).

- Όσον αφορά στις εφαρμογές ποσοτικής ανάλυσης σε πραγματικά αρχαιολογικά αντικείμενα, αναλύθηκαν αρχαιολογικά μπρούντζινα αντικείμενα από ανασκαφή στην Ιταλία, της περιόδου 2500-2000 π.Χ. με τη μικροσκοπία LIBS και τη μέθοδο ελεύθερη βαθμονόμησης (CF), ώστε να καθοριστούν οι συγκεντρώσεις των στοιχείων των κραμάτων. Με τη μέθοδο των κυρίων συνιστωσών, τα στοιχεία και οι συγκεντρώσεις τους συσχετίστηκαν με τυπολογική ταξινόμηση των αντικειμένων. Μερικά από τα αποτελέσματα ήταν διαφορετικά από ότι συνιστούσε η παραδοσιακή ταξινόμηση. [20]
- Έγινε ποσοτική ανάλυση με LIBS για το χαρακτηρισμό αναγεννησιακών μπρούντζινων έργων τέχνης από τη Φλωρεντία. Τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με καθιερωμένες αναλυτικές τεχνικές, μεταξύ των οποίων και οι ICP-OES, PIXE, XRF και AAS και αποδείχτηκε καλή συμφωνία με αυτές [21].
- Η χρήση ποσοτικής ανάλυσης, βασισμένης τόσο σε καμπύλες βαθμονόμησης (που καταστρώνονται με τη χρήση πρότυπων δειγμάτων) όσο και με την προσέγγιση της μεθόδου CF, ώστε να παρακολουθείται ο καθαρισμός με λέιζερ χάλκινων αντικειμένων, εξετάστηκε πρόσφατα. Σκοπός της εργασίας ήταν να καθιερωθεί μια αξιόπιστη μέθοδος για την απομάκρυνση διαφορετικών ειδών πατίνας από αρχαία ρωμαϊκά νομίσματα με τη μέθοδο του καθαρισμού με λέιζερ. Βρέθηκε, ότι τα βέλτιστα αποτελέσματα αποκτήθηκαν με την πειραματική προσέγγιση του διπλού παλμού και συγκεκριμένα με τον παλμό ανάλυσης LIBS (στα 355 nm) 15μs μετά τον παλμό καθαρισμού (στα 266 nm). Όμως εν γένει τα αποτελέσματα εμφανίζουν μεγάλες αποκλίσεις μεταξύ των αποτελεσμάτων από τις καμπύλες βαθμονόμησης και από τη μέθοδο CF και αυτών των δύο από τις ονομαστικές συγκεντρώσεις. [22]

Από τα παραπάνω φαίνεται, ότι έχουν γίνει αρκετές μελέτες σχετικά με την ποσοτική ανάλυση κραμάτων χαλκού, όμως σε πολλές περιπτώσεις τα αποτελέσματα είναι ημι-ποσοτικά και με χαμηλή αξιοπιστία. Με την παρούσα εργασία, επιχειρείται η αξιόπιστη

ανάλυση όλων των κραμάτων χαλκού, διμερών, τριμερών και τετραμερών, αντιμετωπίζοντας τα σαν ένα ενιαίο σύνολο.

4.3.1. Καμπύλες βαθμονόμησης διμερών κραμάτων Cu-Sn

Οι βασικές μελέτες για το χαλκό, τον κασσίτερο και τα διμερή κράματα έγιναν για την ανεύρεση των βέλτιστων πειραματικών συνθηκών, δηλαδή την ενέργεια και την τιμή χρονοκαθυστέρησης, t_d , που πρέπει να εφαρμοστούν στο πείραμα για την κατάστροψη καμπύλων βαθμονόμησης. Παρακάτω παρατίθενται οι ατομικές γραμμές που επιλέγονται για την ανάλυση. Επίσης συγκρίνονται τα αποτελέσματα με διαφορετικά προφίλ δέσμης. Τυπικά, το Nd:YAG λέιζερ που χρησιμοποιείται στα πειράματα έχει γκαουσιανό προφίλ δέσμης αλλά υπάρχει δυνατότητα μεταβολής του σε δέσμη πολυρυθμική. Ομοιότητες και διαφορές στις καμπύλες βαθμονόμησης παρουσιάζονται και σχολιάζονται.

4.3.1.1. Φάσματα LIBS διμερών κραμάτων Cu-Sn. Επιλογή φασματικών γραμμών

Κατ' αρχάς, επιλέγεται κατάλληλη φασματική περιοχή, η οποία περιλαμβάνει όλες τις κατάλληλες ατομικές γραμμές εκπομπής. Στον Πίνακα 4.6 παρατίθενται χαρακτηριστικές ατομικές γραμμές του Cu και Sn (κυρίως στο υπεριώδες φάσμα) μαζί με τις τιμές της ενέργειας διεγερμένης κατάστασης. Όπως έχει αναφερθεί στην παράγραφο 2.7.2.2 για τις προϋποθέσεις που πρέπει να εκπληρώνουν οι αναλυτικές γραμμές για την ποσοτική ανάλυση, επιλέγεται η φασματική περιοχή μεταξύ 280-300 nm. Στην φασματική αυτή περιοχή υπάρχουν δύο ατομικές γραμμές εκπομπής του Cu (282,437nm και 296,116nm) και δύο του Sn (283,999 nm και 286,332 nm) οι οποίες προέρχονται όλες από διεγερμένα άτομα. Επίσης, έχουν σχετικά μικρή ένταση και ταυτόχρονα ικανοποιητική τιμή S/N. Αξίζει να σημειωθεί, ότι όλες εμφανίζουν αυξημένη πιθανότητα αυτό-απορρόφησης, γεγονός που γενικά δεν προτιμάται, όταν πρόκειται για αναλυτική γραμμή που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί για ποσοτική ανάλυση, όμως ιδιαίτερα για τον Sn οι αναλυτικές γραμμές που δεν είναι εύκολα αντιστρέψιμες έχουν πολύ χαμηλή ένταση.

Πίνακας 4.6: Μήκη κύματος και τιμές ενέργειας διεγερμένης κατάστασης χαρακτηριστικών γραμμών ατομικής εκπομπής χαλκού και κασσίτερου

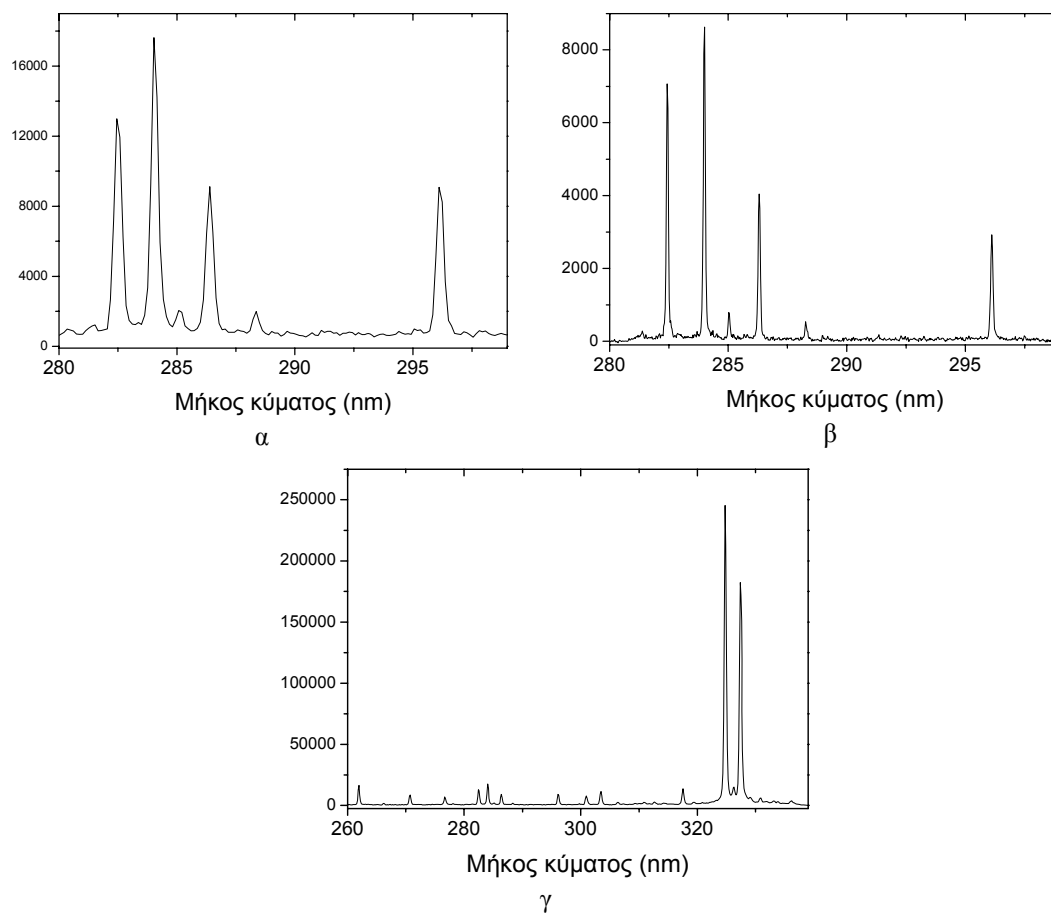
Μήκος κύματος (nm)	Είδος	Ενέργεια διεγερμένης κατάστασης (eV)
Cu		
229,384 r	I	6,79
239,263 r	I	6,81
244,164 r	I	5,08
249,215 r	I	4,97
260,027	II	13,67
261,837 r	I	6,12

270,096	II	13,67
276,637 r	I	6,12
282,437 r	I	5,78
296,116 r	I	5,57
301,084	I	5,50
303,610	I	5,72
306,341	I	5,69
310,860	I	8,82
312,611 h	I	8,80
324,754 r	I	3,82
327,396 r	I	3,78
328,272 h	I	8,93
329,054 h	I	8,84
330,795 h	I	8,82
333,784	I	5,10
348,376 h	I	9,06
352,423	I	8,94
380,102	I	4,33
402,263	I	6,87
465,112	I	7,74
510,554	I	3,82
515,324	I	6,19
521,820	I	6,19
Sn		
226,891 r	I	5,88
231,723 r	I	6,41
235,484 r	I	5,47
242,170 r	I	6,18
242,949 r	I	5,51
248,339	I	5,41
249,570	I	6,03
254,655	I	4,86
257,158 r	I	5,88
266,124 r	I	4,86
270,651 r	I	4,78
277,981	I	5,52
278,503	I	5,51
283,999 r	I	4,78
285,062	I	5,41
286,332 r	I	4,32
291,354	I	6,38
300,914 r	I	4,33
303,412 r	I	4,30
314,184	I	6,06
317,505 r	I	4,33
326,234 r	I	4,87
333,062	I	4,79
335,197	II	11,07
380,102 r	I	4,33

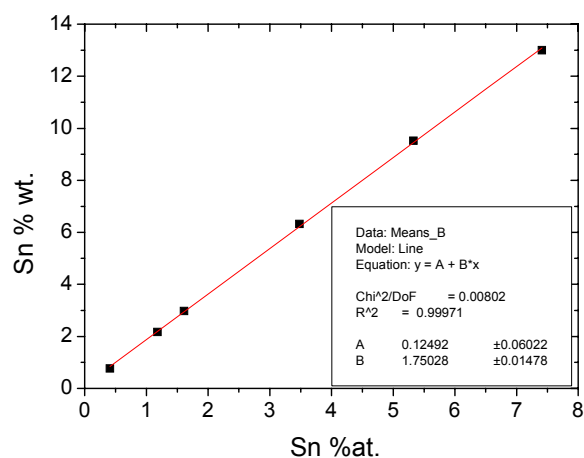
* r: εύκολα αντιστρέψιμες, h: ασαφή όρια, I: προέρχεται από ουδέτερο άτομο, II, προέρχεται από απλά ιονισμένο άτομο

Όσον αφορά στην επαρκή φασματική ανάλυση, στο Σχήμα 4.19 παρουσιάζονται τα φάσματα καταγεγραμμένα με δύο φράγματα περίθλασης ($N_g = 600$ και $N_g = 2400$ gr/mm). Επιλέγεται

τελικά το φράγμα περίθλασης με $N_g = 2400$ gr/mm, που επιτυγχάνει υψηλότερη φασματική ανάλυση σε σχέση με το φράγμα $N_g = 600$ gr/mm.



Σχήμα 4.19: Φάσματα LIBS του διμερούς κράματος TR1 με διαφορετικά φράγματα περίθλασης; α) $N_g = 600$ gr/mm, β) $N_g = 2400$ gr/mm στη φασματική περιοχή 280-300 nm γ) $N_g = 600$ gr/mm στη φασματική περιοχή 260-340 nm

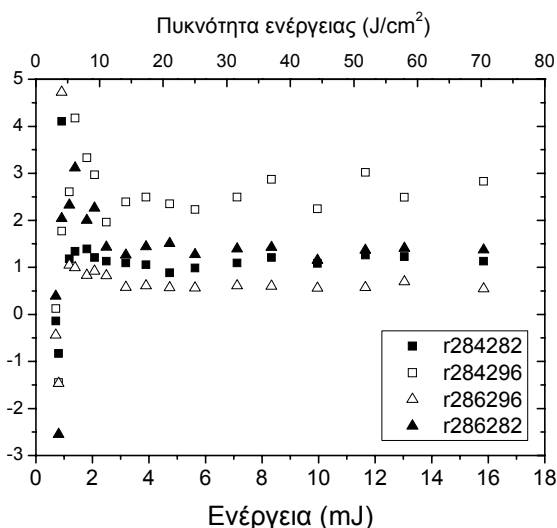


Σχήμα 4.20: Σχέση μεταξύ ατομικής συγκέντρωσης και συγκέντρωσης κατά βάρος για τα διμερή κράματα Cu-Sn

Επίσης, καθώς τα ατομικά βάρη του Cu και Sn είναι διαφορετικά (Cu= 63,55, Sn= 118,71), είναι σημαντικό να διερευνηθεί η σχέση μεταξύ της ατομικής, %at, και κατά βάρος, %wt, συγκέντρωσης. Στο Σχήμα 4.20 φαίνεται ότι η ατομική συγκέντρωση και η συγκέντρωση κατά βάρος έχουν υψηλή γραμμική συσχέτιση ($R^2= 0.999$) για δείγματα με [Sn]< 13% wt. Για το λόγο αυτό στις καμπύλες βαθμονόμησης που καταρτίζονται στη συνέχεια συσχετίζεται η ένταση ή ο λόγος εντάσεων εκπομπής ακτινοβολίας πλάσματος με τη συγκέντρωση κατά βάρος. Επίσης, όλες οι καμπύλες βαθμονόμησης έχουν καταρτιστεί και με τη συγκέντρωση εκφρασμένη σε %at, αλλά δεν παρατηρείται αξιόλογη διαφορά σε σχέση με %wt.

4.3.1.2. Με προφίλ δέσμης Gauss

Παρόλο που στην αρχή του κεφαλαίου έγινε μελέτη της βέλτιστης περιοχής ενεργειών για την ποσοτική ανάλυση, είναι σημαντικό να μελετηθεί η στοιχειομετρική αποδόμηση του μπρούντζου σε διάφορες ενέργειες.



Σχήμα 4.21: Ο λόγος I_{Sn}/I_{Cu} για διάφορες ατομικές γραμμές; μαύρα τετράγωνα: $I_{283,99}/I_{282,43}$, λευκά τετράγωνα: $I_{283,99}/I_{296,11}$, μαύρα τρίγωνα: $I_{286,33}/I_{282,43}$ λευκά τρίγωνα: $I_{286,33}/I_{296,11}$, δείγμα: Tr1

Υπολογίστηκε ο λόγος I_{Sn}/I_{Cu} για όλους τους πιθανούς συνδυασμούς των ατομικών γραμμών Sn και Cu σε διάφορες ενέργειες για το δείγμα μπρούντζου TR1 (Σχήμα 4.21). Όλες οι επιλεγμένες ατομικές γραμμές έχουν παραπλήσιες ενέργειες διεγερμένης κατάστασης (Πίνακας 4.19) και συνεπώς αναμένεται οι σχετικοί πληθυσμοί Sn και Cu να μεταβάλλονται με τον ίδιο τρόπο σε ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας πλάσματος. Για κάθε τιμή ενέργειας καταγράφεται το άθροισμα 25 φασμάτων. Επιλέγεται $\tau_d= 2000$ ns και $\tau_g= 4000$ ns. Με τις δεδομένες χρονικές παραμέτρους καταγραφής του φάσματος, για τιμές ενέργειας $E < 0,9$ mJ δεν είναι ορατή καμία ατομική γραμμή (μηδενικό φάσμα). Σε ενέργεια $E= 0,9$ mJ παρατηρούνται μόνο οι ατομικές γραμμές του Sn (αφού όπως αποδείχθηκε πριν ο κασσίτερος

έχει μικρότερο κατώφλι δημιουργίας πλάσματος από το χαλκό), ενώ για ενέργειες $E > 1,2 \text{ mJ}$ το φάσμα αποτελείται πλέον από όλες τις αναμενόμενες ατομικές γραμμές. Από το Σχήμα 4.21 παρατηρείται, ότι για ενέργειες $1,2 \text{ mJ} < E < 2,5 \text{ mJ}$ ο λόγος $I_{\text{Sn}}/I_{\text{Cu}}$ παρουσιάζει ακόμα μεγάλες διακυμάνσεις. Είναι λοιπόν επόμενο, στην περιοχή αυτών των τιμών ενέργειας να μην είναι δυνατή η διεξαγωγή αξιόπιστης ποσοτικής ανάλυσης. Για ενέργειες $E > 2,5 \text{ mJ}$ ο λόγος $I_{\text{Sn}}/I_{\text{Cu}}$ σταθεροποιείται. Επομένως, επιλογή ενέργειας ακτινοβολήσης στην περιοχή τιμών $E > 3 \text{ mJ}$ ($F > 14 \text{ J/cm}^2$) θεωρείται ως βέλτιστη επιλογή.

Στον Πίνακα 4.7 παρατίθεται η μέση τιμή, τυπική απόκλιση και σχετική τυπική απόκλιση των λόγων $I_{\text{Sn}}/I_{\text{Cu}}$ των διαφορετικών ατομικών γραμμών. Τη μικρότερη σχετική τυπική απόκλιση παρουσιάζει ο λόγος $I_{286,33}/I_{282,43}$ και ακολουθεί ο $I_{283,99}/I_{282,43}$. Συνεπώς, επιλέγεται ο λόγος $I_{286,33}/I_{282,43}$ για τις καμπύλες βαθμονόμησης. Επίσης και ο λόγος $I_{283,99}/I_{282,43}$ είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί.

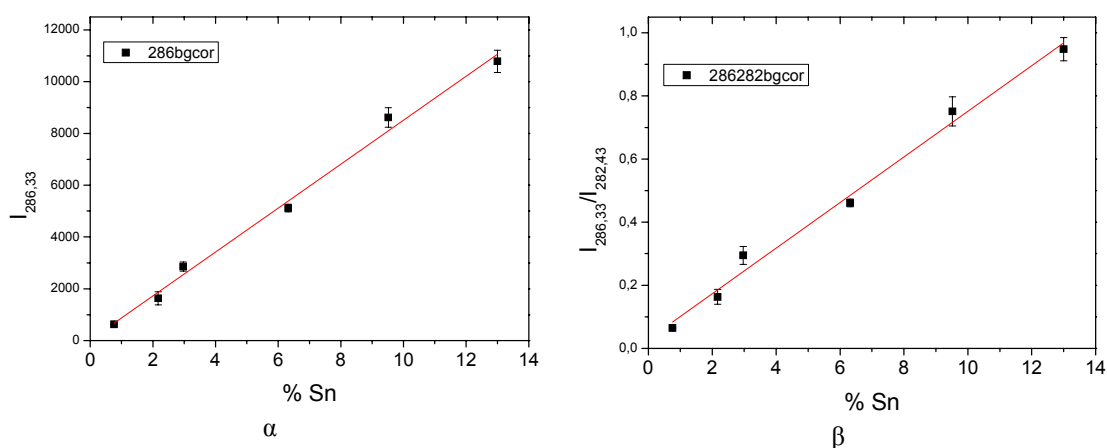
Πίνακας 4.7: Η μέση τιμή, τυπική απόκλιση και σχετική τυπική απόκλιση των διαφορετικών λόγων $I_{\text{Sn}}/I_{\text{Cu}}$

Λόγος	Μέση τιμή	Τυπική απόκλιση	Σχετική τυπική απόκλιση
$I_{283,99}/I_{282,43}$	1,11	0,11	9,8%
$I_{283,99}/I_{296,11}$	2,49	0,31	12,6%
$I_{286,33}/I_{296,11}$	0,61	0,08	13,3%
$I_{286,33}/I_{282,43}$	1,37	0,10	7,4%

Η ενέργεια παλμού επιλέγεται σε $E = 8,3 \text{ mJ}$ ($d = 165 \mu\text{m}$, $F = 40 \text{ J/cm}^2$). Οι χρονικές παράμετροι ανίχνευσης είναι $\tau_d = 2000$ και $\tau_g = 4000 \text{ ns}$ (Σχήμα 4.3). Για κάθε δείγμα γίνεται ανάλυση σε 3 σημεία και κάθε σημείο ακτινοβολείται με $N_p = 100$ παλμούς. Κατόπιν, υπολογίζεται η μέση τιμή της έντασης των ατομικών γραμμών που έχουν επιλεγεί, από τα φάσματα $N = 51-100$, καθώς οι πρώτοι 50 παλμοί χρησιμοποιούνται για να σταθεροποιηθεί το σήμα (Σχήμα 4.2). Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν από τον Πίνακα 4.2 είναι τα Bs02, Bs12, NR1, NR2, K6, K9. Στο Σχήμα 4.19 φαίνεται ένα τυπικό φάσμα LIBS κράματος Cu-Sn.

Στο Σχήμα 4.22 παρατίθενται οι καμπύλες βαθμονόμησης για την ατομική γραμμή 286,33 nm, αλλά και για το λόγο $I_{286,33}/I_{282,43}$ (εσωτερική κανονικοποίηση). Η τυπική απόκλιση για κάθε σημείο αντιστοιχεί στις τιμές έντασης από τα τρία σημεία που εξετάζονται στο ίδιο δείγμα. Για την καμπύλη βαθμονόμησης που προκύπτει, αποτυπώνοντας μόνο την ένταση της γραμμής 286,33 nm η γραμμική προσαρμογή δίνει την καμπύλη $I_{286,33} = 27,3 + 848,3[\text{Sn}]$ ενώ ο συντελεστής προσαρμογής $R^2 = 0,993$. Το γεγονός, ότι η τεταγμένη είναι πολύ κοντά στο μηδέν σημαίνει ότι η ένταση της γραμμής του Sn για δείγμα το οποίο δεν περιέχει κασσίτερο είναι κοντά στην τιμή του συνεχούς του φάσματος, συνεπώς είναι μειωμένη η πιθανότητα

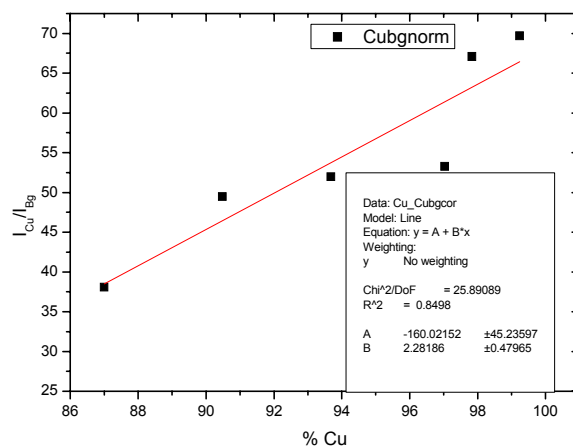
υπερεκτίμησης της περιεκτικότητας σε Sn. Όσον αφορά στο λόγο $I_{286,33}/I_{282,43}$ η γραμμική προσαρμογή δίνει την καμπύλη $I_{286,33}/I_{282,43} = 0,029 + 0,072[\text{Sn}]$ και ο συντελεστής προσαρμογής είναι $R^2 = 0,990$. Διαπιστώνεται, ότι ακόμα και χωρίς κανονικοποίηση, είναι δυνατή η κατασκευή μιας καμπύλης βαθμονόμησης με πολύ υψηλή γραμμική προσαρμογή. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό για την τεχνική, αφού συνεπάγεται τη μείωση της επεξεργασίας των πειραματικών αποτελεσμάτων χωρίς την ανάγκη εσωτερικής κανονικοποίησης. Όσον αφορά στον υπολογισμό του ορίου ανίχνευσης του Sn, που δίνεται από τον τύπο $\text{LOD} = 3\sigma/s$, όπου σ είναι η τυπική απόκλιση του υποβάθρου του φάσματος και s η κλίση της καμπύλης βαθμονόμησης, προκύπτει $\text{LOD}_{\text{Sn}} = 0,13\%$ ($\sigma = 36$).



Σχήμα 4.22: Καμπύλες βαθμονόμησης με α) $I_{286,33} = f([\text{Sn}])$ και β) το λόγο $I_{286,33}/I_{282,43} = f([\text{Sn}])$

Στο Σχήμα 4.23 παρατίθεται η αντίστοιχη καμπύλη βαθμονόμησης του Cu. Απεικονίζεται η ένταση του Cu στα 282,437 nm, I_{Cu} , κανονικοποιημένη ως προς την ένταση του συνεχούς υποβάθρου I_{Bg} , $I_{\text{Cu}}/I_{\text{Bg}}$. Η κανονικοποίηση για τις αναλυτικές γραμμές του στοιχείου της μήτρας γίνεται συνήθως με το συνεχές υπόβαθρο, το οποίο θεωρείται ότι ανακλά τη συνολική ένταση εκπομπής του πλάσματος [5]. Η γραμμική προσαρμογή, αν και με σχετικά χαμηλό συντελεστή συσχετισμού ($R^2 = 0,85$) είναι ικανοποιητική, καθώς ο γραμμικός συσχετισμός της έντασης μιας γραμμής του κυρίως στοιχείου της μήτρας ενός κράματος με τη συγκέντρωσή του είναι περισσότερο δύσκολος από ότι της έντασης του στοιχείου σε ελάσσονα ποσότητα στο κράμα. Αυτό οφείλεται στο ότι το στοιχείο που βρίσκεται σε αφθονία ($C > 90\%$) είναι πιθανόν να εμφανίζει αυτοαπορρόφηση στις αναλυτικές του γραμμές και να οδηγεί στην ύπαρξη μη γραμμικής σχέσης της έντασης της αναλυτικής γραμμής σε σχέση με τη συγκέντρωση [19]. Το γεγονός αυτό πρακτικά σημαίνει, ότι σε ένα κράμα υπάρχει μια τιμή στη συγκέντρωση, που υπερβαίνοντάς την, η ένταση του σήματος είναι δυνατόν να σταθεροποιείται ή να έχει αισθητά μειωμένη κλίση σε σχέση με την περιοχή χαμηλών συγκεντρώσεων (παύση της ισχύος της δυναμικής γραμμικής περιοχής). Παρατηρείται ότι η τεταγμένη της ευθείας είναι $A = -160$, γεγονός που υποδεικνύει ότι η

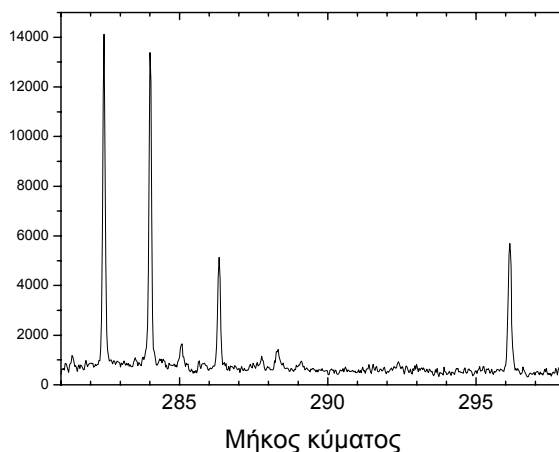
ευθεία αυτή δεν είναι δυνατόν να έχει ισχύ για τιμές συγκεντρώσεων μικρότερες από [Cu]< 87%wt. και είναι απλά ενδεικτική. Επιπρόσθετα, η κανονικοποίηση με το συνεχές υπόβαθρο στην περίπτωση που αυτό παίρνει σχεδόν μηδενικές τιμές, είναι δυνατόν να οδηγήσει σε παραπλανητικές τιμές για το λόγο I_{Cu}/I_{Bg} .



Σχήμα 4.23: Καμπύλη βαθμονόμησης χαλκού, $I_{Cu}/I_{Bg} = f([Cu])$

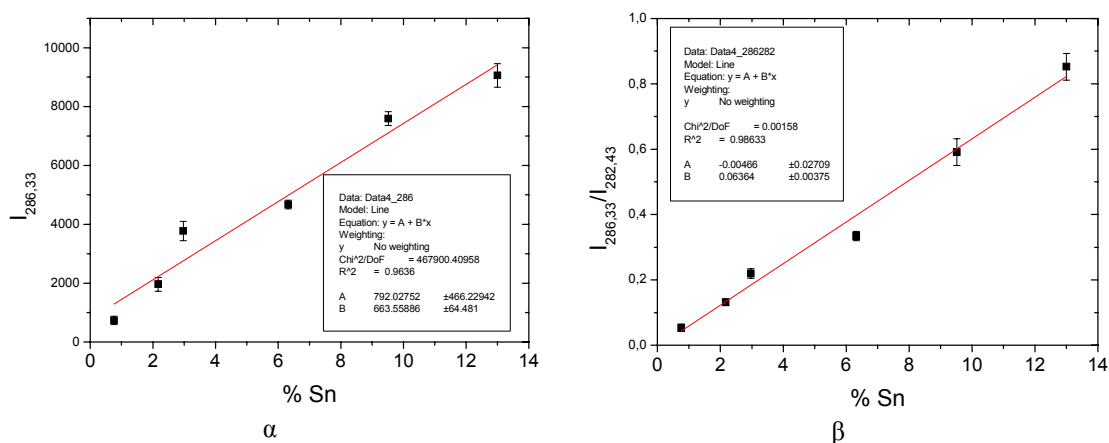
4.3.1.3. Με πολυρυθμικό προφίλ δέσμης

Ένας από τους παράγοντες που είναι δυνατόν να επηρεάσει την αναλυτική διαδικασία είναι το προφίλ της δέσμης του λέιζερ. Στο σημείο αυτό μελετάται η επίδραση του προφίλ της δέσμης στις καμπύλες βαθμονόμησης. Στο Nd:YAG λέιζερ που χρησιμοποιείται στα πειράματα υπάρχει η δυνατότητα αλλαγής του προφίλ της δέσμης σε πολυρυθμικό με την αφαίρεση μιας κινητής ίριδας από την κοιλότητα. Στην περίπτωση αυτή η διάμετρος της δέσμης αυξάνει και τροποποιείται σε 300x320 μm. Για να είναι συγκρίσιμα τα αποτελέσματα με τα αντίστοιχα της περίπτωσης που η δέσμη είναι Gauss, διατηρείται σταθερή η πυκνότητα ενέργειας, επομένως η ενέργεια ανέρχεται σε E= 25,2 mJ. Οι τιμές της χρονο-καθυστέρησης τ_g και του χρονικού παραθύρου τ_d διατηρούνται, δηλαδή $\tau_d = 2000$ και $\tau_g = 4000$ ns.



Σχήμα 4.24: Φάσμα LIBS του δείγματος K6 με πολυρυθμική δέσμη, E= 25,2 mJ

Ακολουθείται η ίδια πειραματική διαδικασία με την περίπτωση της γκαουσιανής δέσμης. Στο Σχήμα 4.24 αποτυπώνεται ένα τυπικό φάσμα LIBS του δείγματος Κ6. Παρατηρείται, ότι τόσο η συνολική ένταση του φάσματος, όσο και το συνεχές υπόβαθρο είναι υψηλότερα σε σχέση με το φάσμα που καταγράφεται με τη χρήση της γκαουσιανής δέσμης. Αυτό οφείλεται στο γεγονός, ότι όταν χρησιμοποιείται πολυρυθμική δέσμη η ενέργεια της δέσμης είναι σχεδόν τριπλάσια σε σχέση με την γκαουσιανή δέσμη (για να διατηρηθεί ίδια η πυκνότητα ενέργειας), γεγονός που οδηγεί σε αυξημένο αριθμό φωτονίων που διεγείρει το υλικό, αυξημένη επαγωγή πλάσματος κι επομένως αυξημένη ένταση φάσματος.

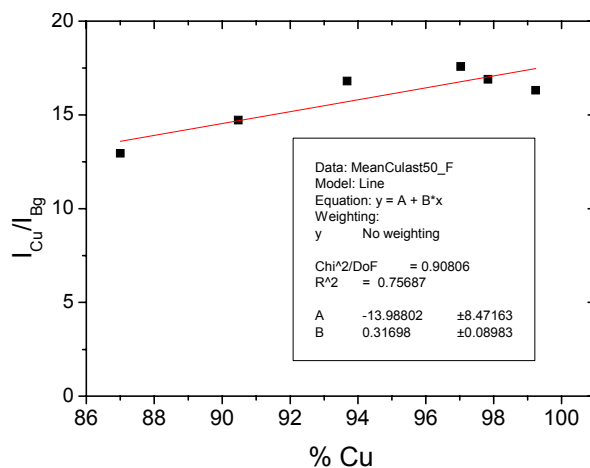


Σχήμα 4.25: Καμπύλες βαθμονόμησης α) $I_{286,33} = f([\text{Sn}])$ και β) $I_{286,33}/I_{282,43} = f([\text{Sn}])$

Στο Σχήμα 4.25 παρατίθενται οι καμπύλες βαθμονόμησης της ατομικής γραμμής 286,33 nm, αλλά και του λόγου $I_{286,33}/I_{282,43}$. Για την καμπύλη βαθμονόμησης που προκύπτει, αποτυπώνοντας μόνο την ένταση της γραμμής 286,33 nm σε σχέση με τη συγκέντρωση σε Sn, η γραμμική προσαρμογή δίνει την ευθεία $I_{286,33} = 792 + 664[\text{Sn}]$ ενώ ο συντελεστής προσαρμογής $R^2 = 0,96$. Όσον αφορά στο λόγο $I_{286,33}/I_{282,43}$ η γραμμική προσαρμογή δίνει την καμπύλη $I_{286,33}/I_{282,43} = -0,005 + 0,064[\text{Sn}]$ και το $R^2 = 0,986$. Στην περίπτωση αυτή το όριο ανίχνευσης είναι $\text{LOD} = 0,42 \%$, ελαφρώς αυξημένο σε σχέση με τη χρήση γκαουσιανής δέσμης.

Παρατηρείται, ότι στην περίπτωση της πολυρυθμικής δέσμης, η καμπύλη βαθμονόμησης με καθαρές εντάσεις δεν έχει πολύ καλή γραμμική προσαρμογή. Επίσης, η τεταγμένη είναι αρκετά μεγαλύτερη της μηδενικής τιμής. Στην περίπτωση όμως της πολυρυθμικής δέσμης το συνεχές υπόβαθρο φτάνει σε τιμές ακόμα και $I_{Bg} = 1000$ counts, γεγονός που αποτυπώνεται στην αύξηση της τιμής της τεταγμένης. Η κλίση της καμπύλης βαθμονόμησης $I_{286,33}/I_{282,43} = f([\text{Sn}])$ με χρήση πολυρυθμικής δέσμης είναι δυνατόν να θεωρηθεί παραπλήσια της αντίστοιχης με χρήση γκαουσιανής δέσμης. Συνεπώς, δεν παρατηρείται κάποια θεαματική αλλαγή, που συνιστά τη χρήση του ενός ή του άλλου προφίλ.

Στο Σχήμα 4.26 φαίνεται, ότι συσχετίζοντας την κανονικοποιημένη ένταση $I_{Cu} = f([Cu])$ η γραμμική προσαρμογή έχει συντελεστή συσχέτισης $R^2 = 0.76$, ελαφρώς μικρότερο δηλαδή από τον αντίστοιχο συντελεστή στην περίπτωση της γκαουσιανής δέσμης. Και στην περίπτωση αυτή πρέπει να λαμβάνεται υπόψη ότι η ισχύς αυτής της ευθείας (με τεταγμένη $A = -13$) περιορίζεται για συγκεντρώσεις με $[Cu] > 87\%$.



Σχήμα 4.26: Συσχετισμός της κανονικοποιημένης έντασης $I_{Cu}/I_{Bg} = f([Cu])$

4.3.1.4. Χρησιμοποιώντας μικρό αριθμό παλμών

Μέχρι τώρα φάνηκε, ότι για την κατάρτιση καμπύλων βαθμονόμησης με συντελεστή προσαρμογής κοντά στη μονάδα και τεταγμένη που να διέρχεται κοντά από το μηδέν πρέπει να χρησιμοποιηθεί σχετικά μεγάλος αριθμός παλμών, άρα και φασμάτων. Παράλληλα, διαπιστώθηκε ότι στους περίπου 50 πρώτους παλμούς το σήμα δεν είναι αρκετά σταθερό, επομένως αποφασίστηκε να απορρίπτονται οι πρώτοι 50 παλμοί. Όταν όμως πρόκειται για αντικείμενα μεγάλης αρχαιολογικής ή/και καλλιτεχνικής αξίας ο μεγάλος αριθμός παλμών που δρα μικρο-καταστρεπτικά δύναται να καταστήσει απαγορευτική την εφαρμογή της τεχνικής. Επιστρέφοντας, για το λόγο αυτό, ένα βήμα πίσω στη διαδικασία, αποφασίστηκε η μελέτη της πιθανότητας κατάστρωσης καμπύλων βαθμονόμησης με μικρότερο αριθμό παλμών, και ο καθορισμός του βαθμού που αυτές είναι αξιόπιστες. Τελικά, επιλέχθηκε να γίνει η διαδικασία της ποσοτικής ανάλυσης και κατάστρωσης καμπύλων βαθμονόμησης με μέσο όρο μόνο 10 παλμών. Ένα σημείο ακτινοβολείται με ένα συγκεκριμένο αριθμό παλμών (50-100) και ανά 10 παλμούς καταρτίζεται μια καμπύλη βαθμονόμησης. Όλες οι πειραματικές συνθήκες είναι ίδιες με τις αντίστοιχες, που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα που προαναφέρθηκαν.

Με γκαουσιανό προφίλ δέσμης

Στον Πίνακα 4.8 παρατίθενται οι παράμετροι της γραμμικής προσαρμογής κάθε καμπύλης βαθμονόμησης που σχεδιάζεται με μέσο όρο 10 παλμών. Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται η κανονικοποιημένη ένταση I_{Sn} ως προς I_{Cu} , τότε παρατηρείται, ότι η κλίση της καμπύλης για τους πρώτους 10 παλμούς είναι μικρότερη από την κλίση της καμπύλης στους τελευταίους 50 παλμούς ($B= 0,072$), ενώ για τους παλμούς 10-40 είναι μεγαλύτερη. Στο σύνολο 40-50 παλμών πλησιάζει την κλίση που έχει και η καμπύλη με τη χρήση των τελευταίων 50 παλμών. Η μέγιστη απόκλιση της κλίσης κάθε συνόλου 10 παλμών σε σχέση με την κλίση της καμπύλης των τελευταίων 50 παλμών είναι 19%.

Συμπερασματικά λοιπόν, στους πρώτους 30 με 40 παλμούς υπάρχει αρκετή απόκλιση στις γραμμικές προσαρμογές από αυτές τις καμπύλες βαθμονόμησης σε σχέση με την καμπύλη των τελευταίων 50 παλμών και δεν είναι βέλτιστη η επιλογή ενός συνόλου 10 παλμών για τους πρώτους 30-40 παλμούς.

Πίνακας 4.8: Παράμετροι γραμμικής προσαρμογής καμπύλων βαθμονόμησης για τα διαφορετικά σύνολα διαδοχικών παλμών στο ίδιο σημείο για γκαουσιανή δέσμη.

Παλμοί	1-10	11-20	21-30	31-40	41-50
$I_{286.3}/I_{282.4}$					
A	0,08	0,03	0,08	0,08	0,006
B	0,060	0,086	0,085	0,080	0,076
R^2	0,98	0,99	0,99	0,85	0,92

Με πολυρυθμικό προφίλ δέσμης

Στον Πίνακα 4.9 παρατίθενται τα χαρακτηριστικά των γραμμικών προσαρμογών των καμπύλων βαθμονόμησης.

Πίνακας 4.9: Παράμετροι γραμμικής προσαρμογής καμπύλων βαθμονόμησης για τα διαφορετικά σύνολα διαδοχικών παλμών στο ίδιο σημείο για πολυρυθμική δέσμη

Παλμοί	1-10	11-20	21-30	31-40	41-50
$I_{286.3}/I_{282.4}$					
A	0,02	0,016	-0,006	0,0031	-0,019
B	0,063	0,073	0,072	0,067	0,069
R^2	0,99	0,98	0,98	0,99	0,98

Και στην περίπτωση της πολυρυθμικής δέσμης, η κλίση της καμπύλης βαθμονόμησης χρησιμοποιώντας το λόγο I_{Sn}/I_{Cu} παρουσιάζει κάποιες διαφορές σε σχέση με την κλίση της καμπύλης των 50 τελευταίων παλμών ($B= 0,064$). Η μέγιστη απόκλιση της κλίσης κάθε συνόλου 10 παλμών σε σχέση με την κλίση της καμπύλης των τελευταίων 50 παλμών είναι

14%. Είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί ένα υπο-σύνολο 10 παλμών ύστερα από τους 30 παλμούς.

Συμπερασματικά, δεν παρατηρείται αξιοσημείωτη διαφορά μεταξύ της χρήσης πολυρυθμικής και γκαουσιακής δέσμης με τη χρήση μικρού αριθμού παλμών.

4.3.2. Καμπύλες βαθμονόμησης τριμερών και τετραμερών κραμάτων χαλκού

Τα επόμενα συστήματα που μελετήθηκαν είναι τα τριμερή και τετραμερή κράματα χαλκού. Στον Πίνακα 4.10 παρατίθενται χαρακτηριστικές ατομικές γραμμές εκπομπής του Zn και Pb.

Πίνακας 4.10: Μήκη κύματος και τιμές ενέργειας διεγερμένης κατάστασης χαρακτηριστικών γραμμών ατομικής εκπομπής ψευδάργυρου και μόλυβδου

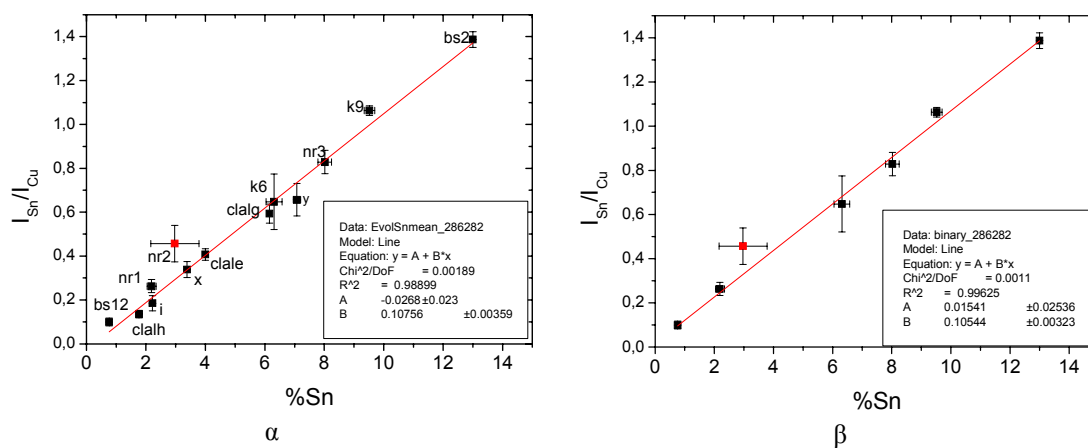
Μήκος κύματος (nm)	Είδος	Ενέργεια διεγερμένης κατάστασης (eV)
Zn		
328,233	I	7,78
330,259	I	7,78
330,294 r	I	7,78
334,502	I	7.78
334.557	I	7.78
334.593	I	7.78
472.216	I	6.66
481.053	I	6.66
491,166	II	14,54
492,404	II	14,54
Pb		
266,317	I	5,97
280,200 r	I	5,74
282,319 r	I	5,70
283,307 r	I	4,37
287,332 r	I	5,63
357,273	I	6,12
363,957	I	4,38
368,346	I	4,34
373,944	I	5,97
405,782	I	4,38
406,214	I	5,71

Οι ατομικές γραμμές στα 330,259 και 330,294 nm αλλά και στα 334,502 και 334,557 nm δεν εμφανίζουν επαρκή φασματική ανάλυση, γι' αυτό προτιμώνται οι κορυφές στα 472,216 και 481,053 nm. Επειδή η αναλυτική γραμμή στα 481,053 nm έχει μικρότερο λόγο S/N από ότι η

αντίστοιχη στα 472,216 nm, επιλέγεται η τελευταία. Όσον αφορά στο Pb οι κύριες αναλυτικές γραμμές που είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν είναι στα 266,317, στα 283,307 και στα 405,782 nm, επειδή δεν αλληλεπικαλύπτονται με άλλες γραμμές του Pb ή και γραμμών από τα άλλα στοιχεία που συνυπάρχουν στα υπό μελέτη κράματα χαλκού. Επειδή η γραμμή στα 283,307 nm είναι εύκολα αντιστρέψιμη, γενικά προτιμάται η γραμμή στα 405,782 nm. Η ίδια επιλογή έχει γίνει και από άλλες ερευνητικές ομάδες [14]. Επιπλέον, επειδή σκοπός ήταν να μελετηθεί η επίδραση των διαφορετικών ειδών μήτρας στην κατάρτιση καμπύλων βαθμονόμησης αποφασίστηκε να ενσωματωθούν σε όλες τις καμπύλες βαθμονόμησης εκτός από τα τριμερή και τετραμερή κράματα και διμερή κράματα χαλκού.

4.3.2.1. Καμπύλες βαθμονόμησης Sn

Αρχικά καταστρώθηκαν καμπύλες βαθμονόμησης με δείγματα διμερή (Cu-Sn) και τριμερή (Cu-Sn-Zn) κυρίως. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν τα διμερή δείγματα: bs12, nr2, Nr3, K6, K9, Bs2, τα τριμερή: clale, clalg, clalh, i, y και ένα τετραμερές, x, με μικρή ποσότητα σε Pb ώστε να διαπιστωθεί η συμπεριφορά του και η ενσωμάτωσή του στην καμπύλη βαθμονόμησης. Η ενέργεια ήταν E= 8,5 mJ και οι παράμετροι ανίχνευσης $\tau_d= 2000$ ns και $\tau_g= 4000$ ns.



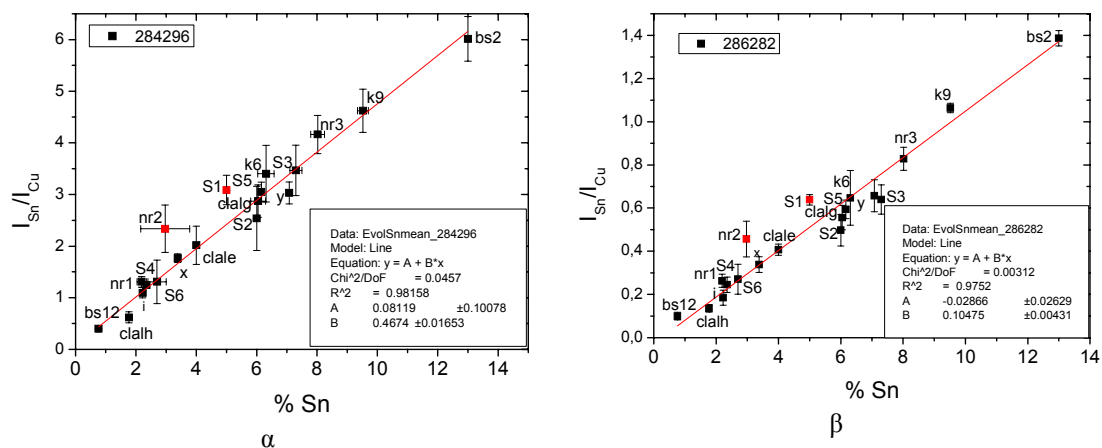
Σχήμα 4.27: Καμπύλη βαθμονόμησης χρησιμοποιώντας τα διμερή και τριμερή κράματα. Απεικονίζεται η σχέση $I_{Sn}/I_{Cu} = f([Sn])$. Στο β απεικονίζεται η καμπύλη βαθμονόμησης μόνο για τα διμερή κράματα

Στο Σχήμα 4.27 απεικονίζεται η καμπύλη βαθμονόμησης και συγκεκριμένα $I_{Sn}/I_{Cu} = f([Sn])$. Η ευθεία που προκύπτει είναι ικανοποιητική και όλα τα πειραματικά αποτελέσματα προσαρμόζονται σε ευθεία από τη σχέση $I_{286,33}/I_{282,43} = -0.027 + 0.108 [Sn]$, ενώ ο συντελεστής προσαρμογής είναι $R^2 = 0,989$. Το μοναδικό δείγμα που αποκλίνει αισθητά της ευθείας είναι και αυτό που εμφανίζει ανομοιογένεια και στις μετρήσεις με EDS, οπότε γι' αυτό και αγνοείται κατά την ανάλυση. Η ευθεία δεν έχει ακριβώς την ίδια κλίση με την

αντίστοιχη των διμερών κραμάτων που υπολογίστηκε στην Παράγραφο 4.3.1.2. Το γεγονός είναι πιθανότερο να οφείλεται στην αλλαγή του προφίλ της δέσμης του λέιζερ, καθώς στο μεσοδιάστημα έγιναν τροποποιήσεις στην ευθυγράμμιση του λέιζερ. Επιπλέον, αν από αυτά τα αποτελέσματα υπολογιστεί η καμπύλη μόνο για τα διμερή κράματα τότε η γραμμική προσαρμογή δίνει $y = -0.015 + 0.105 x$ και $R^2 = 0,996$, γεγονός που σημαίνει ότι δεν υπάρχει ουσιαστική διαφορά μεταξύ των καμπύλων βαθμονόμησης για διμερή κράματα μόνο και για συνδυασμό διμερών, τριμερών και τετραμερών κραμάτων. Το γεγονός αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό, γιατί αποδεικνύεται ότι η διαφορετική μήτρα δεν αποτελεί εμπόδιο στην κατάρτιση ενιαίων καμπύλων βαθμονόμησης του Sn για όλα τα διαφορετικά είδη δειγμάτων. Συνεπώς, μειώνεται ο χρόνος ανάλυσης αλλά και γίνεται ευκολότερη η ανάλυση, καθώς δε χρειάζεται η κατάστρωση διαφορετικών καμπύλων βαθμονόμησης για δείγματα με διαφορετικές μήτρες.

Κατόπιν γίνεται προσθήκη στα πειραματικά δεδομένα και των τριμερών κραμάτων που περιέχουν Pb, αλλά και περισσότερων τετραμερών. Στην περίπτωση που στο δείγμα υπάρχει Pb, πρέπει να αποφεύγεται συνήθως η ατομική γραμμή στα 282,437 nm, καθώς στα 282,319 υπάρχει και μια γραμμή του Pb και, αν η φασματική ανάλυση δεν είναι επαρκής, δεν είναι δυνατός ο διαχωρισμός των δύο ατομικών γραμμών. Στην περίπτωση αυτή προτιμάται η κανονικοποίηση με τη γραμμή του χαλκού στα 296.116nm. Επίσης, επειδή στην περίπτωση αυτή η γραμμή του Sn στα 283,99 nm έχει μεγαλύτερη ένταση προτιμάται σε σχέση με την 286,33 nm. Πρέπει όμως να λαμβάνεται υπόψη και πάλι η φασματική ανάλυση, καθώς η γραμμή του Sn στα 283,99 nm είναι δυνατόν να επικαλύπτεται από τη γραμμή του Pb στα 283,307 nm. Στο Σχήμα 4.28α απεικονίζεται η καμπύλη βαθμονόμησης με όλα τα δείγματα, διμερή, τριμερή (Cu-Sn-Pb, Cu-Sn-Zn) και τετραμερή. Παρατηρείται, ότι στα πρότυπα δείγματα S₁-S₆ υπάρχει μεγάλη τυπική απόκλιση στις σχετικές εντάσεις. Αυτό οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στη φύση των δειγμάτων. Τα δείγματα αυτά έχουν παρασκευαστεί με διαφορετικό τρόπο από ότι τα υπόλοιπα, γεγονός που είναι πιθανόν να εξηγεί αυτή την απόκλιση [5]. Παράλληλα, τα δείγματα αυτά εμφανίζουν ανομοιογένεια, καθώς τα αποτελέσματα από μετρήσεις με XRF σε σχέση με την πιστοποιημένη τιμή εμφανίζουν σε μερικές περιπτώσεις μεγάλες αποκλίσεις (Πίνακας 4.1). Η ευθεία που προσαρμόζεται στα πειραματικά δεδομένα έχει τη μορφή $I_{Sn}/I_{Cu} = 0.0812 + 0.467 [Sn]$ με συντελεστή προσαρμογής $R^2 = 0,982$. Και πάλι το δείγμα nr2 είναι εκτός, καθώς και το δείγμα S1. Το τελευταίο δείγμα έχει το μεγαλύτερο ποσοστό σε Pb ($[Pb] > 11 \%$) και αυτό επηρεάζει το αποτέλεσμα, αφού η ύπαρξη του Pb σε μεγάλο ποσοστό επιδρά στη συγκέντρωση %wt Sn (είναι μεν $[Sn] = 5\%$, αλλά το υπόλοιπο 95% του δείγματος δεν είναι Cu με τη γραμμή του οποίου γίνεται η κανονικοποίηση αλλά μόλις 86% είναι Cu και το υπόλοιπο είναι Pb). Είναι αξιοσημείωτο ότι, παρ' όλους τους περιορισμούς που προαναφέρθηκαν σχετικά με τη χρήση της αναλυτικής γραμμής στα 282,437 nm, ακόμα και αν χρησιμοποιηθεί ο λόγος $I_{286,33}/I_{282,437}$

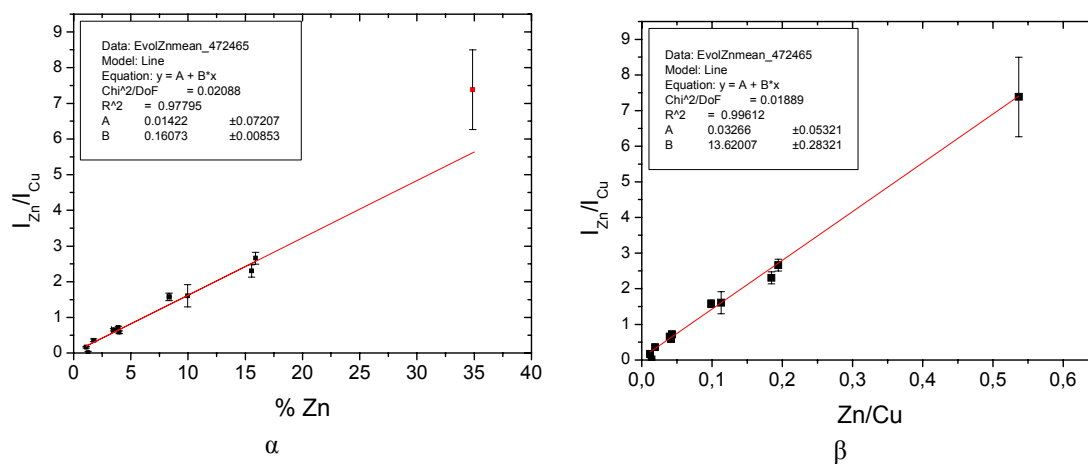
η καμπύλη βαθμονόμησης είναι ικανοποιητική. Παρόλα αυτά για τα δείγματα που περιέχουν Pb είναι ελαφρώς καλύτερη η χρήση του λόγου $I_{283,99}/I_{296,116}$ για τους λόγους που προαναφέρθηκαν και γι' αυτό αυτός προτιμάται. Και πάλι παρατηρείται, ότι είναι δυνατή η κατάρτιση μιας ενιαίας καμπύλης βαθμονόμησης του Sn για διμερή, τριμερή (και των δύο ειδών, Cu-Sn-Pb και Cu-Sn-Zn) και τετραμερή κράματα του Cu.



Σχήμα 4.28: Καμπύλη βαθμονόμησης χρησιμοποιώντας τα διμερή, τριμερή και τετραμερή κράματα του χαλκού. Απεικονίζεται η σχέση $I_{Sn}/I_{Cu} = f([Sn])$ για τους λόγους: α) $I_{283,99}/I_{296,11}$ και β) $I_{286,33}/I_{282,43}$

4.3.2.2. Καμπύλες βαθμονόμησης Zn

Για τις καμπύλες βαθμονόμησης του Zn ακολουθούνται οι ίδιες ακριβώς πειραματικές συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν για την κατάστρωση των καμπύλων βαθμονόμησης για τον Sn ($E = 8,5$ mJ, $\tau_d = 2000$ ns και $\tau_g = 4000$ ns). Τα πρότυπα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα διμερή (Cu-Zn) tr4, tr5, tr6, τα τριμερή (Cu-Zn-Sn) clale, clalg, clalh, y και τα τετραμερή (Cu-Zn-Sn-Pb) S4, S5, S6. Στο Σχήμα 4.29α απεικονίζεται η σχέση $I_{472,216}/I_{465,112} = f([Zn])$.

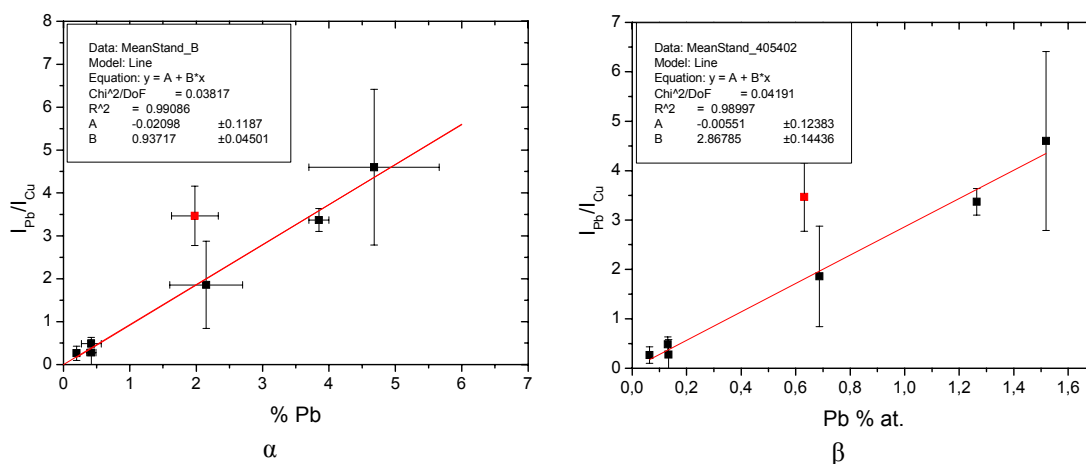


Σχήμα 4.29: Καμπύλες βαθμονόμησης για τον Zn α) $I_{Zn}/I_{Cu} = f([Zn])$ και β) $I_{Zn}/I_{Cu} = f([Zn]/[Cu])$

Παρατηρείται, ότι για συγκεντρώσεις $[Zn] < 16\%$, είναι επιτυχής η γραμμική προσαρμογή, αλλά για το δείγμα tr4, που έχει και την υψηλότερη συγκέντρωση σε Zn ($[Zn] \sim 35\%$) υπάρχει απόκλιση από την ευθεία που προσαρμόζεται στα υπόλοιπα πειραματικά δεδομένα. Για το λόγο αυτό έγινε ο συσχετισμός $I_{472,216}/I_{465,112} = f([Zn]/[Cu])$ και φαίνεται στο Σχήμα 4.29β. Πράγματι, τα αποτελέσματα είναι βελτιωμένα, ακόμα και για το δείγμα με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση σε Zn και η ευθεία που προσαρμόζεται από τα πειραματικά δεδομένα έχει πολύ καλό συντελεστή προσαρμογής ($R^2 = 0.979$), ενώ ο τύπος είναι $I_{Sn}/I_{Cu} = 0.0606 + 13.202 [Zn]$.

4.3.2.3. Καμπύλες βαθμονόμησης Pb

Για την καμπύλη βαθμονόμησης του Pb χρησιμοποιήθηκαν τα δείγματα: x, i, S2, S3, S4, S5 και S6. Επειδή ο μόλυβδος δε σχηματίζει ομοιογενές κράμα με το χαλκό, βρίσκεται στο μέταλλο με τη μορφή συσσωματωμάτων. Στο Σχήμα 4.30 παρατίθεται η καμπύλη βαθμονόμησης για το μόλυβδο. Η ένταση του Pb στα 405,78 nm κανονικοποιείται ως προς την ένταση του Cu στα 402,263 nm και απεικονίζεται η σχέση $I_{405,78}/I_{402,263} = f([Pb])$.



Σχήμα 4.30: Καμπύλη βαθμονόμησης με τη χρήση διαφορετικών ειδών πρότυπων δειγμάτων για το μόλυβδο α) $I_{Pb}/I_{Cu} = f(Pb\%wt.)$ και β) $I_{Pb}/I_{Cu} = f(Pb\%at)$

Παρατηρείται ότι η απόκλιση που υπάρχει στους λόγους των εντάσεων της τεχνικής LIBS είναι εξίσου μεγάλη με τις μεγάλες αποκλίσεις των συγκεντρώσεων που έχει μετρηθεί και από άλλες τεχνικές (XRF και EDS). Για την κατάστρωση μιας καμπύλης που προσεγγίζει όσο γίνεται την ευθεία, το δείγμα x απορρίπτεται. Η ευθεία που προσαρμόζεται στα πειραματικά δεδομένα δίνεται από τον τύπο $I_{Pb}/I_{Cu} = -0.02098 + 0.93717 [Pb]$. Στο Σχήμα 4.30β η καμπύλη βαθμονόμησης εκφράζεται με την ατομική συγκέντρωση $I_{Pb}/I_{Cu} = f(Pb\%at)$ (γιατί $MB_{Pb} = 207,21gr$ πολύ υψηλότερο από όλων των υπολοίπων στοιχείων) αλλά δε φαίνεται να υπάρχει βελτίωση.

4.4. Εφαρμογές ποσοτικής ανάλυσης

4.4.1. Αναλύσεις σε πρότυπα δείγματα

Για τον έλεγχο της αξιοπιστίας των καμπύλων βαθμονόμησης, αναλύθηκε μια σειρά από πρότυπα δείγματα, που θεωρήθηκαν ως άγνωστα. Τα δείγματα αυτά παρασκευάστηκαν στο Ερευνητικό Κέντρο ENEA- Ιταλία (Δρ. R. Fantoni). Στον Πίνακα 4.11 παρατίθενται οι συγκεντρώσεις.

Πίνακας 4.11: Πρότυπα δείγματα, που χρησιμοποιήθηκαν ως άγνωστα και η στοιχειακή σύσταση %wt

	Cu	Sn	Pb	Zn	Fe	Ni	S	Sb	Si	P	Mn	Al
B22-1	82,75	3,85	6,12	4,40	0,066	2,56	0,024	0,053	0,1	-	-	-
B21	83,05	5,13	3,79	6,17	0,285	1,21	0,047	0,18	-	-	-	0,13
B4	84	11,05	2,5	1,22	0,017	0,57	0,019	0,1	0,01	0,48	-	-
B3	80,25	12,96	1,65	2,27	0,217	1,53	0,046	0,204	0,062	0,48	0,196	0,14
LH6-1	63,23	0,257	0,25	18,98	(3,1)	3,19			0,2	-	4,54	6,09
L3	62,35	1,5	1,02	32,70	0,36	0,90			0,034	-	0,205	0,91
LH 11	66,8	0,44	1,26	26,2	0,36	2,91			0,88	-	0,712	0,461
UZS60	78,98	0,4	0,57	15,30	0,47	0,49			3,72	0,07	-	-
Πρώτη ύλη												
LPb	88,14	9,78	0,79	0,47	0,01							
HPb	82,47	5,29	2,9	9,21	0,13							
CSM	90,12	7,9	1,8	0	-							

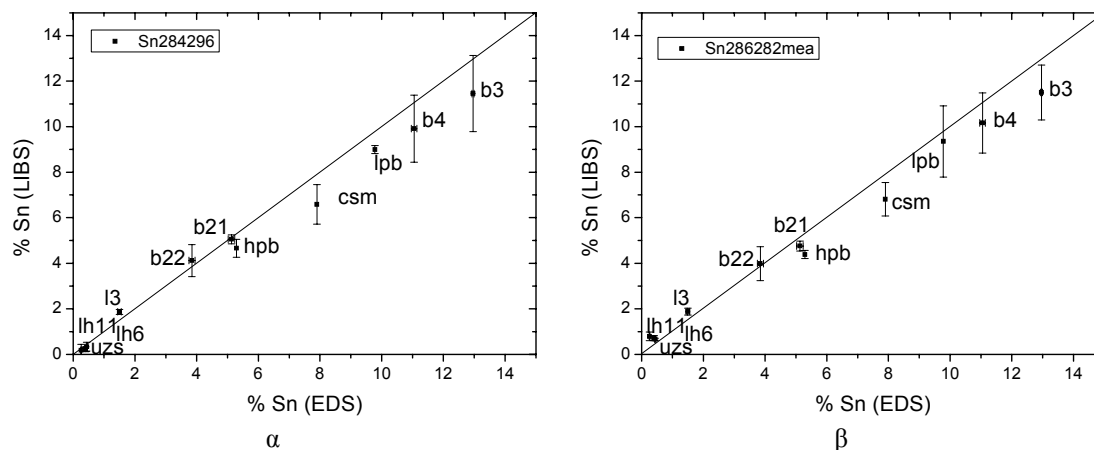
Τα δέκα από τα έντεκα δείγματα είναι τετραμερή και το ένα τριμερές. Τα δείγματα περιέχουν και ποσότητες από άλλα στοιχεία, όπως Fe, Ni, S, Sb, Si, P, Mn, Al, που σε κάποιες περιπτώσεις είναι δυνατόν να βρίσκονται σε περιεκτικότητα μέχρι 5%. Στην παρούσα εργασία δεν έγινε ποσοτικός προσδιορισμός για αυτά τα στοιχεία, καθώς πέρα από αυτά τα δείγματα δεν υπήρχαν διαθέσιμα άλλα πρότυπα δείγματα για την κατάρτιση καμπύλων βαθμονόμησης. Παράλληλα, δεν ήταν στόχος της εργασίας ο υπολογισμός των ελασσόνων στοιχείων των κραμάτων χαλκού. Κάθε δείγμα αναλύθηκε σε τρία διαφορετικά σημεία με τις ίδιες πειραματικές συνθήκες που επελέγησαν κατά την ανάλυση των πρότυπων δειγμάτων.

4.4.1.1. Ποσοτικός προσδιορισμός Sn

Οι καμπύλες βαθμονόμησης που επιλέχθηκαν ήταν από τα τριμερή και τετραμερή κράματα (Σχήμα 4.28). Οι υπολογισμοί των συγκεντρώσεων για όλα τα δείγματα έγιναν και με τις δύο διαφορετικές καμπύλες βαθμονόμησης (που προέρχονται από τους δύο διαφορετικούς λόγους $I_{283,99}/I_{296,116}$ και $I_{286,33}/I_{282,437}$) και φαίνονται στον Πίνακα 4.12.

Πίνακας 4.12: Συγκεντρώσεις Sn των δειγμάτων όπως μετρήθηκαν με την τεχνική LIBS χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικούς λόγους εντάσεων

Δείγμα	Sn (EDS)	Sn (LIBS) ($I_{286,33}/I_{282,43}$)	Sn (LIBS) ($I_{283,99}/I_{296,11}$)
B22-1	3,85±0,10	4±0,75	4,1±0,7
B21	5,13±0,107	4,7±0,2	5,1±0,2
B4	11,05±0,091	10,2±1,3	9,9±1,5
B3	12,96±0,03	11,5±1,2	11,5±1,7
LH6-1	0,257±0,0091	0,8±0,2	0,2±0,2
L3	1,5±0,055	1,9±0,2	1,9±0,1
LH 11	0,44±0,020	0,7±0,1	0,3±0,2
UZS60	0,4	0,7±0,1	0,2±0,1
LPb	9,78	9,4±1,6	8,9±0,2
HPb	5,29	4,4±0,2	4,7±0,4
CSM	7,9	6,8±0,7	6,6±0,9



Σχήμα 4.31: Συσχετισμός μεταξύ των συγκεντρώσεων όπως υπολογίστηκαν με την τεχνική EDS και με την τεχνική LIBS χρησιμοποιώντας α) το λόγο $I_{283,99}/I_{296,116}$ και β) το λόγο $I_{286,33}/I_{282,437}$

Στο Σχήμα 4.31 γίνεται ο συσχετισμός των αποτελεσμάτων των συγκεντρώσεων μεταξύ της τεχνικής EDS και της τεχνικής LIBS, όπως υπολογίστηκε από τις καμπύλες βαθμονόμησης. Η διαγώνιος γραμμή έχει σχεδιαστεί για να γίνει πιο εύληπτη στον αναγνώστη η σχέση μεταξύ τους. Στην ιδανική περίπτωση όλα τα σημεία θα βρίσκονταν πάνω στη ευθεία γραμμή, το οποίο θα σήμαινε τον «1 προς 1» συσχετισμό. Στα διαγράμματα αυτά η τυπική απόκλιση απεικονίζει την απόκλιση από τη μέση τιμή της έντασης μεταξύ των τριών διαφορετικών σημείων που αναλύονται για κάθε δείγμα.

Παρατηρείται, ότι για το λόγο $I_{283,99}/I_{296,116}$ (Σχήμα 4.31α) η τιμή της συγκέντρωσης στις περισσότερες των περιπτώσεων είναι πλησίον της τιμής που δίνεται από την τεχνική EDS.

Εξαιρέση αποτελούν τα δείγματα csm και lpb, εκ των οποίων το πρώτο είναι τριμερές. Για το δεύτερο δείγμα, επειδή προέρχεται από διαφορετική πηγή με συνέπεια να έχει υποστεί διαφορετικές μηχανικές και θερμικές κατεργασίες, είναι πιθανόν αυτό να επηρεάζει το σήμα LIBS [5]. Όσον αφορά στη συγκέντρωση χρησιμοποιώντας το λόγο $I_{286,33}/I_{282,437}$ (Σχήμα 4.31β), σε κάποιες περιπτώσεις είναι δυνατόν να είναι πολύ κοντά στην πραγματική συγκέντρωση, με εξαιρέσεις τα δείγματα με χαμηλή και υψηλή περιεκτικότητα σε Sn. Όμως γενικά, δεν προτιμάται η χρήση αυτού του λόγου όταν τα δείγματα περιέχουν και Pb.

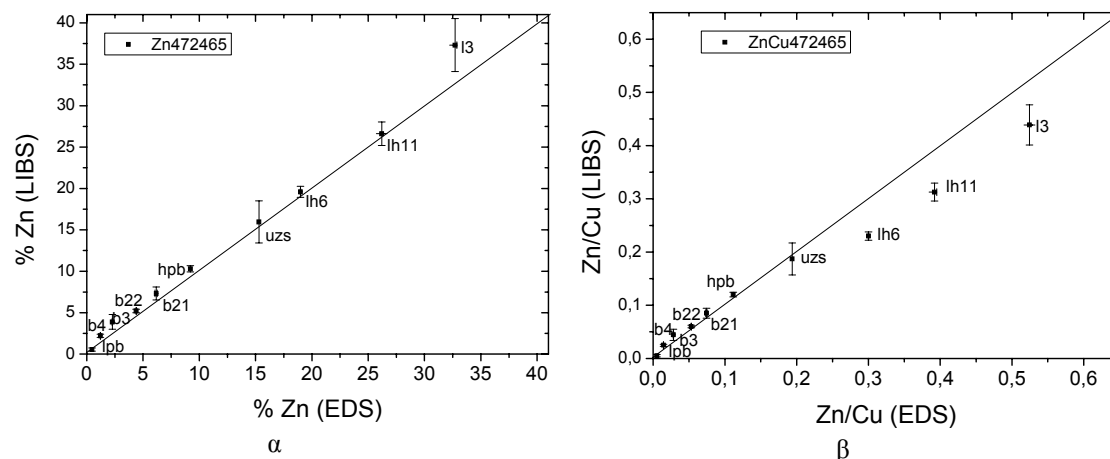
4.4.1.2. Ποσοτικός προσδιορισμός Zn

Ο προσδιορισμός του Zn έγινε με βάση τις καμπύλες βαθμονόμησης από το Σχήμα 4.29. Με βάση την καμπύλη βαθμονόμησης του Σχήματος 4.29α έγινε ο υπολογισμός των συγκεντρώσεων των «άγνωστων» δειγμάτων και τα αποτελέσματα παρατίθενται στον Πίνακα 4.13. Στο Σχήμα 4.32α παρατίθεται ο συσχετισμός των συγκεντρώσεων του Zn όπως αυτές βρέθηκαν με EDS και με LIBS. Το μόνο δείγμα με απόκλιση από την ονομαστική συγκέντρωση περίπου 60% είναι το l3, το οποίο έχει το υψηλότερο ποσοστό σε Zn.

Πίνακας 4.13: Οι συγκεντρώσεις Zn όπως μετρήθηκαν με την τεχνική LIBS χρησιμοποιώντας το Zn %wt. και το λόγο των συγκεντρώσεων Zn/Cu

Δείγμα	Zn (EDS)	Zn (LIBS)	Zn/Cu (EDS)	Zn/Cu (LIBS)
B22-1	4,40±0,03	5,1±0,2	0,0532±3,66x10 ⁻⁴	0,063±0,002
B21	6,17±0,095	7,1±0,7	0,0743±0,0011	0,087±0,009
B4	1,22±0,012	2,2±0,2	0,0145±1,47x10 ⁻⁴	0,027±0,002
B3	2,27±0,02	3,8±0,9	0,0283±2,49x10 ⁻⁴	0,047±0,010
LH6-1	18,98±0,049	18,7±0,6	0,3002±3,33x10 ⁻⁴	0,231±0,008
L3	32,7±0,17	35,6±3,0	0,5245±0,0029	0,439±0,038
LH 11	26,20±0,172	25,4±1,4	0,3922±0,0029	0,314±0,017
UZS60	0,4	15,3±2,4	0,1937	0,189±0,030
LPb	9,78	0,6±0,2	0,0054	0,008±0,002
HPb	9,21	9,9±0,4	0,1117	0,122±0,005

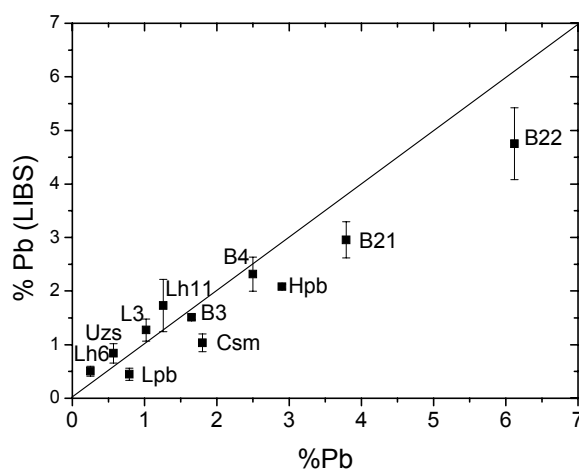
Στο Σχήμα 4.32β απεικονίζεται ο συσχετισμός του [Zn]/[Cu], όπως υπολογίστηκε με EDS και LIBS, με τον αντίστοιχο λόγο όπως μετρήθηκε με την τεχνική LIBS (υπολογισμένο από την καμπύλη βαθμονόμησης του Σχήματος 4.29β). Στην περίπτωση αυτή παρατηρείται, ότι για χαμηλές τιμές του λόγου υπάρχει καλός συσχετισμός αλλά όταν ο λόγος γίνεται Zn/Cu > 0,3, τότε η απόκλιση από τις τιμές των αντίστοιχων λόγων από την τεχνική EDS γίνεται αρκετά μεγάλη, που φτάνει μέχρι και 90%.



Σχήμα 4.32: Συσχετισμός α) των συγκεντρώσεων και β) του λόγου των συγκεντρώσεων μεταξύ των τεχνικών EDS και LIBS

4.4.1.3. Ποσοτικός προσδιορισμός Pb

Οι συγκεντρώσεις του Pb, που υπολογίζονται από την καμπύλη βαθμονόμησης του Σχήματος 4.30α, παρατίθενται στον Πίνακα 4.14. Επίσης στο Σχήμα 4.33 φαίνεται ο συσχετισμός μεταξύ των συγκεντρώσεων που μετρήθηκαν με την τεχνική EDS και αυτών που μετρήθηκαν με την τεχνική LIBS.



Σχήμα 4.33: Συσχετισμός των συγκεντρώσεων Pb μεταξύ των τεχνικών EDS και LIBS

Για το στοιχείο αυτό οι αποκλίσεις από την «πραγματική» τιμή είναι μεγάλες, αλλά, όπως έγινε πρόδηλο και στις καμπύλες βαθμονόμησης, είναι πολύ δύσκολος ο καθορισμός μιας συγκέντρωσης για το Pb, γιατί ακριβώς δεν υπάρχει «πραγματική» συγκέντρωση. Είναι όμως δυνατόν να δοθεί μια εξήγηση, καθώς από την πιστοποιημένη τιμή συγκέντρωσης Pb αποκλίνουν τα τρία δείγματα (LPb, HPb, CSM) που αποτελούν την πρώτη ύλη για την παρασκευή των υπολοίπων και τα δύο δείγματα με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση σε Pb.

Συνεπώς, ο λόγος για την απόκλιση των τριών δειγμάτων πιθανότατα είναι ότι έχουν υποστεί διαφορετική μηχανική και θερμική κατεργασία σε σχέση με τα υπόλοιπα, γεγονός που ίσως επηρεάζει το σήμα LIBS [5]. Επίσης, για τα δείγματα για συγκέντρωση $[Pb] > 3,5\%$ η απόκλιση ίσως οφείλεται στην παύση ισχύος της δυναμικής περιοχής γραμμικότητας, που λόγω της μεγάλης διασποράς των τιμών στην καμπύλη βαθμονόμησης δεν είναι ορατή η απόκλιση από τη γραμμικότητα.

Πίνακας 4.14: Οι συγκεντρώσεις του Pb όπως υπολογίστηκαν με την τεχνική LIBS

Δείγμα	Pb (EDS)	Pb (LIBS)
B22-1	6,12±0,06	4,8±0,7
B21	3,79±0,087	3,0±0,3
B4	2,50±0,072	2,3±0,3
B3	1,65±0,01	1,5±0,04
LH6-1	0,25±0,0077	0,5±0,1
L3	1,02±0,025	1,3±0,2
LH 11	1,26±0,036	1,7±0,5
UZS60	0,57	0,8±0,2
LPb	0,79	0,5±0,1
HPb	2,90	2,1±0,04
CSM	1,80	1,0±0,17

4.4.2. Ανάλυση ιστορικών αντικειμένων από μπρούντζο από μοναστήρια της Βόρειας Γαλλίας

Για την αξιοπιστία της αναλυτικής μεθοδολογίας των καμπύλων βαθμονόμησης, είναι απαραίτητη η ανάλυση πραγματικών αρχαιολογικών και ιστορικών αντικειμένων. Άλλωστε, η ανάλυση τέτοιων αντικειμένων είναι ο απώτερος σκοπός της εργασίας. Τα αντικείμενα προέρχονται από αρχαιολογικές τοποθεσίες της Βόρειας Γαλλίας και συγκεκριμένα από την περιοχή Poitou-Charentes και χρονολογούνται την Εποχή του Μεσαίωνα (13^{ος} – 16^{ος} αιώνας). Στον Πίνακα 4.15 παρατίθενται οι συγκεντρώσεις, όπως προέκυψαν από τις αναλύσεις με EDS (Luc Robiolla). Πρόκειται για έξι αντικείμενα: δύο δακτυλήθρες, δύο πόρπες (μία ολόκληρη και ένα τμήμα πόρπης) και δύο θηλυκωτήρια κορδονιών. Δύο είναι οι τοποθεσίες που αντιπροσωπεύονται: η μία είναι η La Rochelle και η άλλη η Saint Vivienne. [26] Η δεύτερη τοποθεσία, Saint Vivienne, από την οποία προέρχονται τα υπόλοιπα αντικείμενα, βρίσκεται δίπλα στη La Rochelle, και είναι ένα μεσαιωνικό μοναστήρι (12^{ος} και 16^{ος} αιώνας).

Οι ανασκαφές έγιναν από τον Eric Normand (Περιφερειακή Υπηρεσία Αρχαιολογίας-CESCM) μεταξύ 1998-2001.

Πίνακας 4.15: Φωτογραφίες και στοιχειακή σύσταση των αρχαιολογικών δειγμάτων

Δείγμα	Cu	Sn	Zn	Pb	Fe	Ni	Cl	As
 Thimble 1 (Th1) stv-7061_03	88,61	2,87	6,99	-	0,36	-	0,77	-
 Thimble 2 (Th2) stv-7083-06	93,59	0,72	4,28	-	0,98	-	0,43	-
 Lace 1 (La1) stv_7083_01	81,74	< 0,2	17,37	0,52	0,38	< 0,2	-	-
 Lace 2 (La2) stv-6077-09	72,44	-	26,61	0,48	< 0,2	0,29	-	-
 Buckle 2 (Bu2) LaR_2029_02	80,35	3,74	11,29	3,59	1,03	-	-	-
 Buckle 3 (Bu3) stv_8019_03	78,69	2,67	12,65	3,29	1,91	-	0,79	< 0,2

Από τη La Rochelle προέρχεται ένα αντικείμενο, που ανακαλύφθηκε σε κάστρο της Μεσαιωνικής Περιόδου του 13^{ου} αιώνα. Οι αρχαιολογικές ανασκαφές έγιναν στο διάστημα 1994-1995 από την Anne Bocquet και τον Pierre Mille (αρχαιολογικό τμήμα de la Mayenne). Τα αντικείμενα είναι όλα τριμερή (Cu-Sn-Zn) και τετραμερή (Cu-Sn-Zn-Pb) κράματα του χαλκού. Όλα τα δείγματα είχαν αποξεστεί μηχανικά σε μια περιοχή για να γίνει η ανάλυση EDS, καθώς παρουσίαζαν επιφανειακή διάβρωση, όπως φαίνεται και στις φωτογραφίες τους, και σε εκείνη την περιοχή έγινε και η ανάλυση με LIBS. Κάθε δείγμα αναλύθηκε σε 2 σημεία, ώστε να ληφθεί μια αντιπροσωπευτική τιμή της συγκέντρωσης, αλλά και να αποφευχθεί η μεγαλύτερη επέμβαση στο αντικείμενο. Για τον ίδιο λόγο, αποφασίστηκε και η εφαρμογή σχετικά χαμηλής ενέργειας λέιζερ. Παράλληλα, η ενέργεια πρέπει να επιτρέπει την αποδόμηση με συνθήκες που εξασφαλίζουν συνθήκες LTE και στοιχειομετρικής αποδόμησης (Βλέπε Σχήμα 4.21).

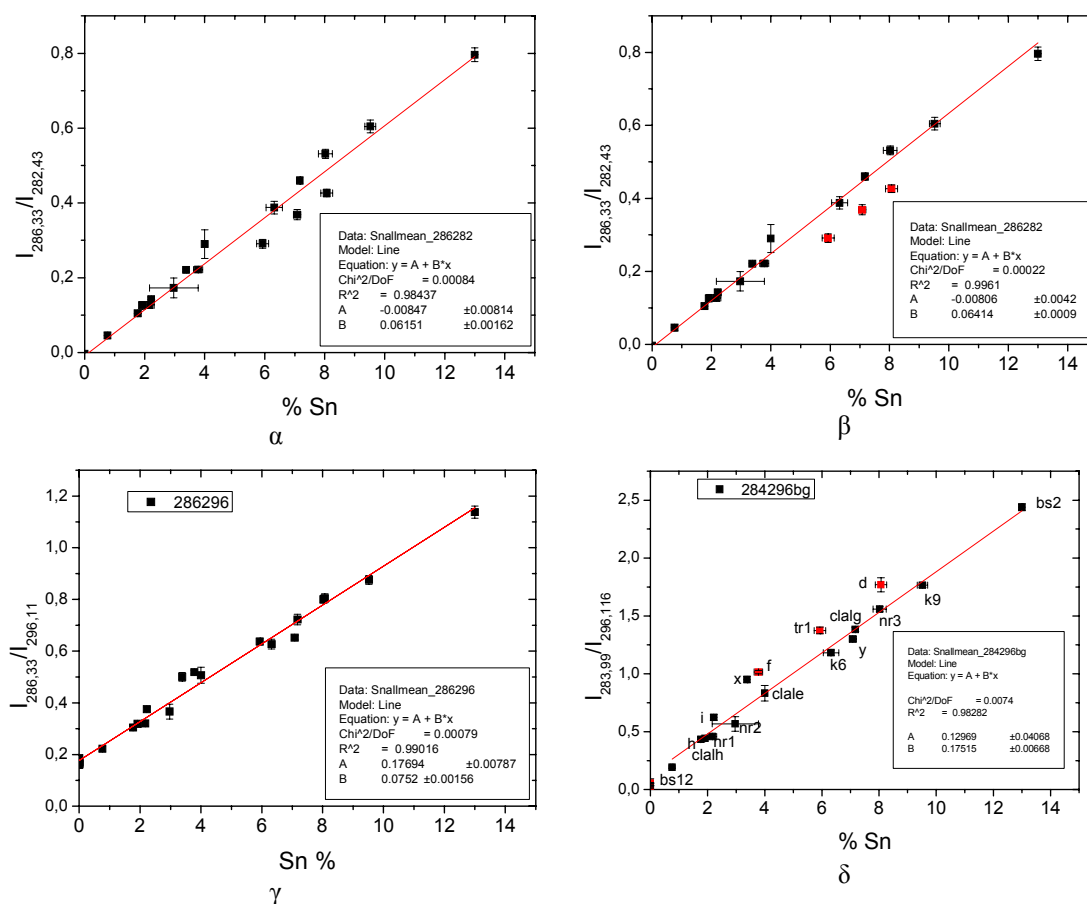
Υπό αυτές τις προϋποθέσεις, η ενέργεια επιλέχθηκε σε $E = 3,7 \text{ mJ}$. Για να μειωθεί όσο το δυνατόν περισσότερο η επέμβαση στο αντικείμενο, η απόσταση εργασίας αυτή τη φορά καθορίστηκε ίση με την εστιακή απόσταση, οπότε $d = 90 \mu\text{m}$ (οπότε $F = 58 \text{ J/cm}^2$). Λόγω της μειωμένης ενέργειας η εφαρμογή υψηλής τιμής για τα τ_d και τ_g δεν κρίθηκε απαραίτητη και αυτά διατηρήθηκαν στα 500 και 1000 ns αντίστοιχα. Επίσης, στην περίπτωση της ανάλυσης Sn και Pb το φράγμα περίθλασης είναι $N_g = 600 \text{ gr/mm}$, και στην περίπτωση ανάλυσης του Zn είναι $N_g = 1800 \text{ gr/mm}$.

Λόγω της φύσης των δειγμάτων, αποφασίστηκε να αναλυθεί μια σειρά πρότυπων δειγμάτων με διαφορετικές συστάσεις, τα οποία αποτελούνται από διμερή, τριμερή και τετραμερή κράματα. Όπως και στην περίπτωση της ανάλυσης των «άγνωστων» πρότυπων δειγμάτων, με τον τρόπο αυτό θα διαπιστωθεί αν είναι δυνατόν διαφορετικής φύσης δείγματα να προσαρμοστούν σε μια και μόνο γραμμή ή απαιτούνται περισσότερες από μια γραμμικές προσαρμογές για τα διαφορετικής φύσης κράματα. Αναλύθηκαν τα εξής πρότυπα δείγματα: διμερή (Cu-Sn): bs12, nr2, Tr1, K6, Nr3, K9, Bs2, d, τριμερή (Cu-Sn-Zn): clale, clalg, clalh, f, i, h, y και ένα τετραμερές, x. Κάθε πρότυπο δείγμα αναλυόταν σε πέντε σημεία και κάθε σημείο ακτινοβολούνταν με $N_p = 100$ παλμούς, εκ των οποίων υπολογιζόταν η μέση τιμή για τα φάσματα $N = 6-100$. Τα πρώτα πέντε φάσματα απορρίπτονταν, λόγω πιθανών επιφανειακών προσμείξεων, που είναι δυνατόν να περιέχουν στοιχεία όπως Ca, Mg και Si και να επιφέρουν ποιοτικές και ποσοτικές αλλοιώσεις στα φάσματα.

4.4.2.1. Ποσοτικός προσδιορισμός Sn

Η καμπύλη βαθμονόμησης που προέκυψε παρατίθεται στο Σχήμα 4.34. Παρατηρείται στο Σχήμα 4.34α, ότι για όλα τα δείγματα είναι δυνατόν να γίνει γραμμική προσαρμογή με πολύ υψηλό συντελεστή συσχέτισης ($R^2 = 0.9844$). Η γραμμική προσαρμογή στην περίπτωση αυτή δίνεται από τον τύπο: $I_{286,33}/I_{282,43} = -0.00847 + 0.061[\text{Sn}]$. Επειδή τρία από τα δείγματα

προβάλλονται στο διάγραμμα με σχετική απόκλιση ως προς τα υπόλοιπα, αποφασίζεται να αγνοηθούν στη γραμμική προσαρμογή (Σχήμα 4.34β). Τότε ο τύπος της γραμμικής προσαρμογής μεταβάλλεται ως εξής: $I_{Sn}/I_{Cu} = -0.00806 + 0.064[Sn]$ με $R^2 = 0,9961$. Από τα τρία δείγματα, που είναι εκτός της προσαρμογής, τα δύο είναι διμερή και το άλλο είναι τριμερές. Τα δύο διμερή δείγματα επειδή έχουν κατασκευαστεί με άλλο τρόπο απ' ότι τα υπόλοιπα, και συνεπώς υπόκεινται σε διαφορετική επεξεργασία, είναι πιθανώς να συμπεριφέρονται διαφορετικά δίνοντας διαφοροποιημένο σήμα LIBS. Καταρτίζοντας καμπύλες βαθμονόμησης με το λόγο $I_{286,332}/I_{296,116}$, (4.34γ) τα πειραματικά δεδομένα προσαρμόζονται περισσότερο σε ευθεία, αλλά είναι αρκετά υψηλή η τεταγμένη.



Σχήμα 4.34: Καμπύλη βαθμονόμησης όλων των πρότυπων δειγμάτων χρησιμοποιώντας το λόγο $I_{286,33}/I_{282,43}$ (α) λαμβάνοντας υπόψη όλα τα δείγματα, β) αγνοώντας τρία από αυτά που προβάλλονται με σχετική απόκλιση ως προς τα υπόλοιπα (με κόκκινο χρώμα), χρησιμοποιώντας το λόγο γ) $I_{286,33}/I_{296,11}$ και δ) $I_{283,99}/I_{296,11}$

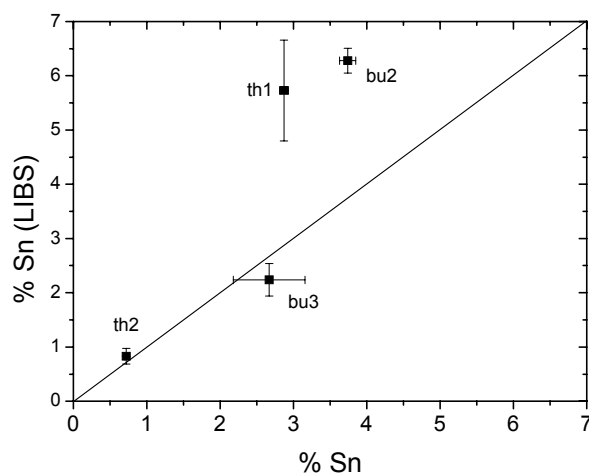
Τέλος, χρησιμοποιώντας το λόγο $I_{283,99}/I_{296,116}$ (Σχήμα 4.34δ) επιτυγχάνεται και πάλι ικανοποιητική ευθεία, αλλά με αρκετά υψηλή τεταγμένη. Χρησιμοποιώντας την καμπύλη βαθμονόμησης, στην οποία αγνοούνται τα τρία δείγματα με απόκλιση (Σχήμα 4.34β),

υπολογίζεται η σύσταση των αρχαιολογικών αντικειμένων. Λαμβάνοντας υπόψη μόνο τα αρχαιολογικά δείγματα που περιέχουν Sn, προκύπτει ο παρακάτω Πίνακας 4.16.

Πίνακας 4.16: Υπολογισμένη συγκέντρωση Sn μέσω καμπύλων βαθμονόμησης και σύγκριση με τα ποσοτικά αποτελέσματα της ανάλυσης EDS

Δείγμα	Sn (EDS)	Sn (LIBS)	Απόκλιση
Thimble 1 (Th1)	2,87 ± 0,06	5,7 ± 0,9	99%
Thimble 2 (Th2)	0,72 ± 0,02	0,8 ± 0,1	15%
Buckle 2 (Bu2)	3,74 ± 0,11	6,3 ± 0,2	68%
Buckle 3 (Bu3)	2,67 ± 0,49	2,2 ± 0,3	-16%

Παρατηρείται, ότι για δύο δείγματα η ανάλυση έδωσε αποτελέσματα με απόκλιση 15% ως προς την ονομαστική τιμή. Αν συγκριθούν τα αποτελέσματα με τις αποκλίσεις που εμφανίζουν οι μετρήσεις με EDS είναι δυνατόν να θεωρηθεί, ότι έχει υπολογιστεί με ικανοποιητικό τρόπο. Όμως, για τα υπόλοιπα δύο αντικείμενα η απόκλιση φτάνει μέχρι και 100% και υπάρχει υπερ-εκτίμηση της περιεκτικότητας σε Sn. Ο λόγος για αυτή την απόκλιση δεν είναι απόλυτα κατανοητός. Οφείλεται πιθανώς στην ύπαρξη προϊόντων διάβρωσης στην επιφάνεια των δειγμάτων. Στο Σχήμα 4.35 φαίνεται ο συσχετισμός μεταξύ των ποσοτικών αποτελεσμάτων από τις αναλύσεις με LIBS και EDS. Στην ιδανική περίπτωση τα σημεία θα έπρεπε να βρίσκονται στην ευθεία γραμμή (1 προς 1 συσχέτιση).

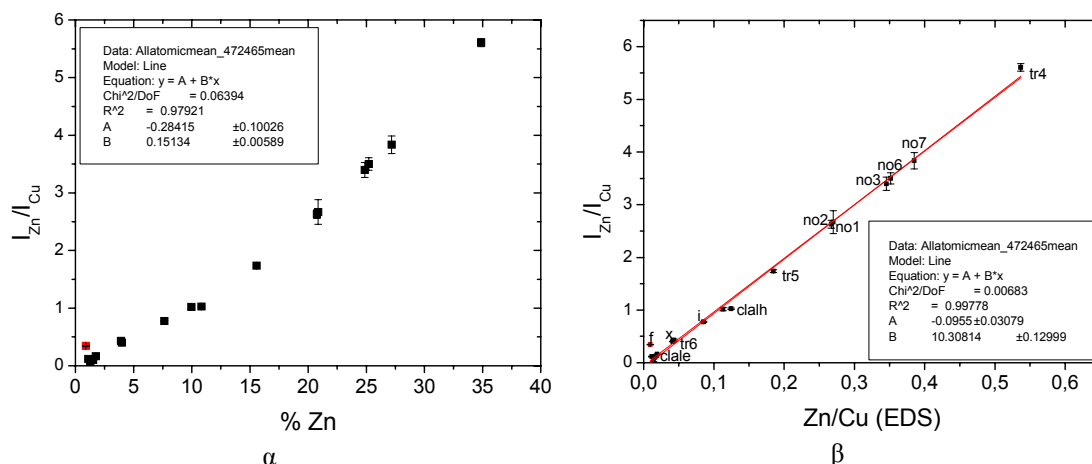


Σχήμα 4.35: Συσχετισμός μεταξύ των ποσοτικών αποτελεσμάτων από τις αναλύσεις LIBS και EDS

4.4.2.2. Ποσοτικός προσδιορισμός Zn

Τα πρότυπα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν διμερή, τριμερή και τετραμερή κράματα. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν τα εξής δείγματα: διμερή (Cu-Zn): tr5, tr4, tr6, τριμερή

(Cu-Zn-Pb): No1, No2, No3, No6, No7, τριμερή (Cu-Zn-Sn): f, i, h, y, clale, clalg, clalh και τετραμερή: x.



Σχήμα 4.36: Καμπύλες βαθμονόμησης με τη χρήση των πρότυπων δειγμάτων: α) $I_{Zn}/I_{Cu} = f([Zn])$ και β) $I_{Zn}/I_{Cu} = f([Zn]/[Cu])$

Πίνακας 4.17: Υπολογισμένη συγκέντρωση Zn μέσω καμπύλων βαθμονόμησης και σύγκριση με τα αποτελέσματα της EDS ανάλυσης

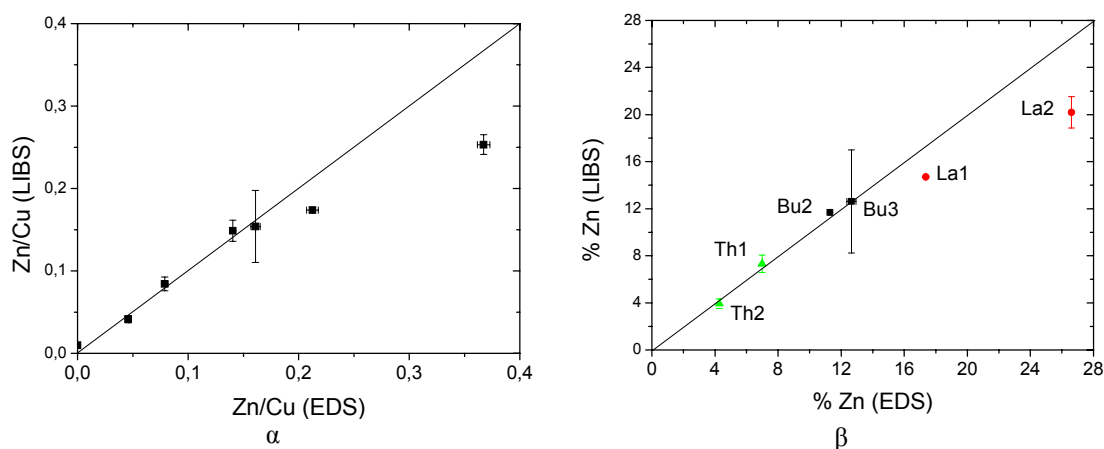
Δείγμα	Zn/Cu (EDS)*	Zn(EDS)	Zn/Cu (LIBS)	Zn (LIBS)	Απόκλιση
Thimble 1 (Th1)	0,0789 ± 0,0026	6,99 ± 0,23	0,084 ± 0,008	7,3±0,7	7%
Thimble 2 (Th2)	0,0457 ± 0,0021	4,28 ± 0,20	0,041 ± 0,004	3,9±0,4	-9%
Lace 1 (La1)	0,2125 ± 0,0052	17,37 ± 0,42	0,174 ± 3 · 10 ⁻⁵	14,7±0,02	-18%
Lace 2 (La2)	0,3673 ± 0,0056	26,61 ± 0,35	0,253 ± 0,012	20,2±1,3	-31%
Buckle 2 (Bu2)	0,1405 ± 0,0019	11,29 ± 0,06	0,149 ± 0,013	11,7	6%
Buckle 3 (Bu3)	0,161 ± 0,0042	12,65 ± 0,29	0,154 ± 0,044	12,6±4,4	-5%

* Σφάλμα: $\Delta y = y \sqrt{\left(\frac{\Delta \alpha}{\alpha}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \beta}{\beta}\right)^2}$ αν $y = \frac{\alpha \pm \Delta \alpha}{\beta \pm \Delta \beta}$

Οι πειραματικές συνθήκες διατηρήθηκαν στα ίδια επίπεδα ($E = 3,7 \text{ mJ}$, $d = 90 \text{ }\mu\text{m}$, $\tau_d = 500 \text{ ns}$ και $\tau_g = 1000 \text{ ns}$). Για τον Zn επιλέχθηκε η ατομική γραμμή στα 472,215 nm. Το φράγμα περίθλασης είχε $N_g = 1800 \text{ gr/mm}$. Για την εσωτερική κανονικοποίηση επιλέχθηκε η ατομική γραμμή του Cu στα 465,112 nm. Η καμπύλη βαθμονόμησης φαίνεται στο Σχήμα 4.36. Παρατηρείται, ότι τα πρότυπα δείγματα που προβάλλονται στο σύστημα αξόνων x-y του Σχήματος 4.36α δίνουν μια γραμμική προσαρμογή με σχετικά μικρό συντελεστή συσχέτισης ($R^2 \sim 0.98$). Για να γίνει γραμμική προσαρμογή για όλα τα πρότυπα δείγματα, πρέπει να χρησιμοποιηθούν δύο γραμμές με διαφορετικές κλίσεις, μια για τιμές συγκεντρώσεων για εύρος Zn $0 < [Zn] < 15\%$ και μια για εύρος $20 < [Zn] < 35\%$. Αν όμως προβληθεί σε διάγραμμα

η σχέση $I_{Zn}/I_{Cu} = f([Zn]/[Cu])$ (Σχήμα 4.36β), τότε η γραμμική προσαρμογή είναι πολύ υψηλότερη ($R^2 = 0.99$). Επομένως, προτιμάται να χρησιμοποιηθεί αυτή η προσαρμογή (βλέπε και Σχήμα 4.29). Η ευθεία γραμμή, η οποία προσαρμόζεται δίνεται από τον τύπο: $I_{Zn}/I_{Cu} = -0.096 + 10.31[Zn]$. Ο πιθανότερος λόγος για τον οποίο ο λόγος $[Zn]/[Cu]$ οδηγεί σε καλύτερη γραμμική προσαρμογή από ότι η συγκέντρωση [%wt Zn] είναι ότι για υψηλές συγκεντρώσεις σε Zn, ο λόγος I_{Zn}/I_{Cu} συσχετίζεται καλύτερα με το λόγο $[Zn]/[Cu]$ που υπολογίζεται με το EDS από ότι με το [%wt Zn]. Τα αποτελέσματα του ποσοτικού προσδιορισμού του Zn στα αρχαιολογικά δείγματα φαίνονται στον Πίνακα 4.17 και προέρχονται από την καμπύλη βαθμονόμησης του Σχήματος 4.36β.

Παρατηρείται πολύ καλή σύγκλιση των αποτελεσμάτων για τα τέσσερα από τα έξι δείγματα. Οι αποκλίσεις μεταξύ των τιμών LIBS και EDS είναι μεταξύ 5-9%. Για δύο μόνο δείγματα η απόκλιση είναι αρκετά μεγάλη (18-31%), τα δείγματα με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση σε Zn. Στο Σχήμα 4.37 φαίνεται η σύγκριση μεταξύ των ποσοτικών αποτελεσμάτων από την ανάλυση με LIBS και με EDS. Η γραμμή χρησιμοποιείται για λόγους ευκρίνειας, αφού αντιστοιχεί στην ιδανική περίπτωση, όπου θα υπήρχε 1 προς 1 συμφωνία μεταξύ των αποτελεσμάτων των δύο αναλυτικών τεχνικών. Στο Σχήμα 4.37β η συγκέντρωση [Zn] έχει υπολογιστεί χρησιμοποιώντας μια επιπλέον σχέση: $Cu+Sn+Zn+Pb=1$.



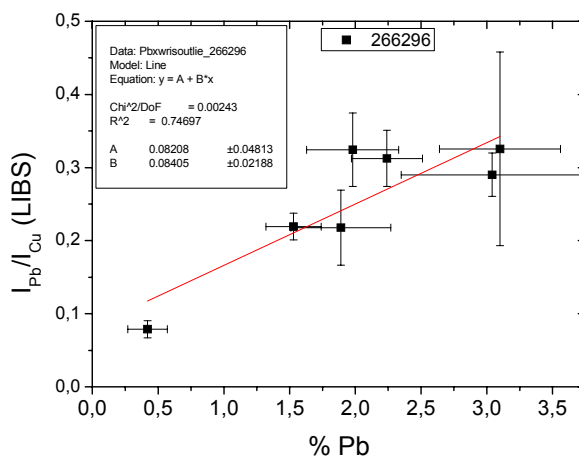
Σχήμα 4.37: Συσχετισμός μεταξύ των ποσοτικών αποτελεσμάτων από τις αναλύσεις LIBS και EDS με α) το λόγο $[Zn]/[Cu]$ και β) με το $[Zn \% wt]$

4.4.2.3. Ποσοτικός προσδιορισμός Pb

Η σύσταση ενός δείγματος σε Pb είναι αρκετά ανομοιογενής και αυτό το δεδομένο πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κάθε φορά που αναλύεται κράμα χαλκού που περιέχει μόλυβδο. Στο Σχήμα 4.38 παρουσιάζεται η καμπύλη βαθμονόμησης που καταστρώθηκε χρησιμοποιώντας τα δείγματα: έξι τριμερή No1, No2, No3, No6, No7, i και ένα τετραμερές x. Οι ατομικές γραμμές που χρησιμοποιούνται στην περίπτωση αυτή είναι για το Pb στα 266,3154 nm και

για το Cu στα 296,116 nm. Επιλέχθηκε η συγκεκριμένη αναλυτική γραμμή του Cu, καθώς η αναλυτική γραμμή του Cu στα 282,437 nm όταν υπάρχει Pb στο δείγμα είναι παρακαίμενη με την ατομική γραμμή του Pb (282,318 nm) και αν δεν υπάρχει ικανοποιητικά υψηλή φασματική ανάλυση, είναι δύσκολος ο διαχωρισμός των δύο φασματικών γραμμών. Για λόγους επαρκούς φασματικής ανάλυσης επιλέχθηκε και η φασματική γραμμή στα 266,3154 nm για το Pb.

Είναι προφανές, ότι η γραμμική προσαρμογή είναι αρκετά χαμηλή ($R^2 = 0.75$). Συνήθως μια καμπύλη βαθμονόμησης πρέπει να έχει συντελεστή προσαρμογής $R^2 > 0,98$. Όμως, φαίνεται και στο διάγραμμα, ότι η απόκλιση στις τιμές της συγκέντρωσης του Pb για τα πρότυπα δείγματα είναι πολύ μεγάλη ακόμα και για τις αναλύσεις με EDS. Ο τύπος που δίνει τη γραμμική προσαρμογή είναι: $I_{Pb}/I_{Cu} = 0.08208 + 0.08405 [Pb]$.



Σχήμα 4.38: Καμπύλη βαθμονόμησης για τον μόλυβδο με τη χρήση πρότυπων δειγμάτων

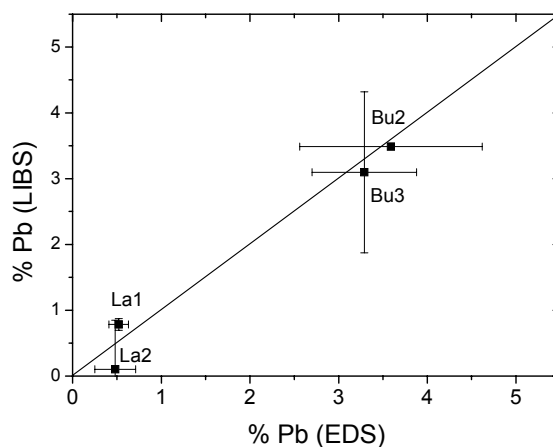
Στον Πίνακα 4.18 και στο Σχήμα 4.39 συγκρίνονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων μεταξύ LIBS και EDS.

Πίνακας 4.18: Υπολογισμένη συγκέντρωση Pb μέσω καμπύλων βαθμονόμησης και σύγκριση με τα αποτελέσματα της EDS ανάλυσης

Δείγμα	% Pb (EDS)	% Pb (LIBS)	Απόκλιση
Lace 1 (La1)	0,52 ± 0,11	0,8 ± 0,09	51 %
Lace 2 (La2)	0,48 ± 0,23	0,1 ± 0,8	-79 %
Buckle 2 (Bu2)	3,59 ± 1,03	3,5 (ανάλυση 1 σημείου)	-3 %
Buckle 3 (Bu3)	3,29 ± 0,59	3,1 ± 1,2	-6 %

Παρατηρείται, ότι στα δύο από τα τέσσερα δείγματα είναι πολύ καλή η συμφωνία των αποτελεσμάτων μεταξύ LIBS και EDS (απόκλιση 3-6 %). Στο τρίτο (La2), να μεν η μέση

τιμή έχει μεγάλη απόκλιση από την αντίστοιχη τιμή με EDS, αλλά η τυπική απόκλιση είναι πάρα πολύ μεγάλη. Τέλος σε ένα δείγμα η διαφορά φτάνει το 50% (για τη μέση τιμή). Πρέπει να σημειωθεί, ότι για τα δείγματα με χαμηλό ποσοστό σε μόλυβδο (~ 0,5 %) η ατομική γραμμή του Pb στα 266,3154 nm δύσκολα διακρίνεται, κάτι που καθιστά ακόμα πιο αμφίβολη την αξιόπιστη μέτρηση για δείγματα με χαμηλές συγκεντρώσεις σε Pb. Υπάρχουν παρόλα αυτά σημεία που αναλύθηκαν στα αντικείμενα, των οποίων η περιεκτικότητα που υπολογίστηκε με LIBS είναι κοντά στη μέση τιμή που μετρήθηκε με EDS.



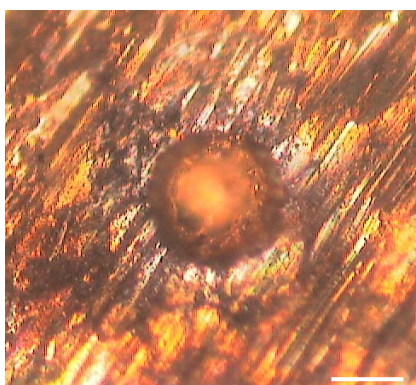
Σχήμα 4.39: Συσχετισμός μεταξύ των ποσοτικών αποτελεσμάτων των δύο μεθόδων, LIBS και EDS

Από τα παραδείγματα που μόλις περιγράφηκαν όσον αφορά στην ανάλυση αρχαιολογικών αντικειμένων, διαπιστώνεται, ότι σε κάποιες περιπτώσεις είναι εφικτή η αξιόπιστη ποσοτική ανάλυση. Σε κάποιες άλλες όμως περιπτώσεις είναι δυνατόν να προκύψουν αποτελέσματα με σημαντική απόκλιση από τις ονομαστικές τιμές. Η συγκέντρωση του Sn που υπολογίστηκε από τις καμπύλες βαθμονόμησης έδωσε αποτελέσματα σε συμφωνία με τα ποσοτικά αποτελέσματα από EDS μόνο στα 2 από τα 4 δείγματα. Στην καλύτερη περίπτωση η απόκλιση από την πιστοποιημένη συγκέντρωση ήταν 15% ενώ στη χειρότερη άγγιξε το 100%.

Για τον Zn ο συσχετισμός με τα αποτελέσματα του EDS ήταν υψηλότερος, αφού σε τέσσερις από τις έξι περιπτώσεις η απόκλιση ήταν μικρότερη του 10%. Οι αποκλίσεις στην περίπτωση του Zn οφείλονται πιθανώς στα δείγματα με υψηλή συγκέντρωση σε Zn (<17%) (απόκλιση από δυναμική περιοχή γραμμικότητας).

Τέλος, όσον αφορά στο Pb η μικρότερη απόκλιση ήταν 3% και η μεγαλύτερη 80%, ενώ η συγκέντρωσή του υπολογίζεται με επιτυχία στα 2 από τα 4 δείγματα. Όμως καθώς έχει τονιστεί στην παρούσα εργασία, γενικά ο μόλυβδος δε σχηματίζει ενιαία φάση με τα κράματα του χαλκού και γι' αυτό εμφανίζει μεγάλες αποκλίσεις στη σύστασή του με οποιαδήποτε αναλυτική μέθοδο και αν αναλυθεί.

Οι λόγοι για τις αποκλίσεις είναι πολυσύνθετοι και ποικίλοι. Στην Εικόνα 4.3 φαίνεται η πόρπη Bu2 σε φωτογραφία από το μικροσκόπιο. Διακρίνεται ο κρατήρας, που δημιουργήθηκε μετά την ανάλυση με LIBS, ενώ παρατηρείται η έντονη μικροτραχύτητα της επιφάνειας, η οποία οφείλεται στην απόξεσή της με μηχανικά μέσα. Είναι προφανές, ότι κατά μήκος των γραμμών απόξεσης, υπάρχουν περιοχές διαφορετικού χρώματος, που πιθανώς οφείλονται σε προϊόντα διάβρωσης, που έχουν αρχίσει να σχηματίζονται στην επιφάνεια και ίσως επηρεάζουν την ποσοτική ανάλυση. Ένας ακόμα λόγος είναι πιθανόν να είναι ο διαφορετικός τρόπος παρασκευής των αρχαιολογικών κραμάτων σε σχέση με τα πρότυπα [5].



Εικόνα 4.3: Τοπογραφία από μικροσκόπιο της επιφάνειας ανάλυσης της πόρπης Bu2. Διακρίνεται ο κρατήρας που δημιουργήθηκε μετά την ανάλυση με LIBS, Κλίμακα: 50μm

4.5. Ποσοτική ανάλυση σε πρότυπα δείγματα κραμάτων χαλκού, που προσομοιάζουν αρχαιολογικά κράματα με διαφορετική διάρκεια παλμού (fs-ns)

Μια σημαντική παράμετρος, η οποία είναι η αιτία για την επικράτηση διαφορετικών μηχανισμών κατά την αποδόμηση είναι η διάρκεια παλμού του λέιζερ. Για να μελετηθεί περισσότερο εμπειριστωμένα η επίδραση της διάρκειας παλμού στην ποσοτική ανάλυση των κραμάτων χαλκού, έγιναν πειράματα LIBS σε κράματα χαλκού με δύο διαφορετικά λέιζερ, ένα με διάρκεια παλμού ns και ένα με διάρκεια παλμού fs, και τα δύο λειτουργώντας στο ίδιο μήκος κύματος ($\lambda = 248 \text{ nm}$). Χρησιμοποιήθηκαν μερικά από τα διμερή (Cu-Sn), τριμερή (Cu-Sn-Zn ή Cu-Sn-Pb) και τετραμερή (Cu-Sn-Zn-Pb) κράματα χαλκού που περιγράφονται στην Παράγραφο 4.2.2, που χαρακτηρίζονται από χημική σύνθεση και μεταλλουργικά χαρακτηριστικά παρόμοια με αυτά που παρασκευάζονταν στη Ρωμαϊκή Εποχή. Εξετάστηκαν οι βέλτιστες πειραματικές παράμετροι, αλλά και η θερμοκρασία και ηλεκτρονιακή πυκνότητα του πλάσματος στις διαφορετικές διάρκειες παλμού. Τέλος, καταρτίστηκαν καμπύλες βαθμονόμησης για τα συστατικά στοιχεία των κραμάτων.

Σε πρόσφατη μελέτη έγινε σύγκριση της ποσοτικής ανάλυσης τετραμερών κραμάτων χαλκού για ns ($\lambda = 1064$ και 532 nm) και fs ($\lambda = 527$ nm) παλμούς και βρέθηκε ότι στην τελευταία περίπτωση είναι κατά κάποιο τρόπο βελτιωμένη η ποσοτική ανάλυση [8]. Στην περίπτωση ns διάρκειας παλμού υπερ-εκτιμάται πάντα η συγκέντρωση σε Zn και στην IR ακτινοβολία εξαρτάται από την πυκνότητα ενέργειας. Αντίθετα, ο Pb, Sn, Cu δε φαίνεται να εξαρτώνται από την πυκνότητα ενέργειας. Επίσης, η συγκέντρωση Zn υπερεκτιμάται τόσο στο UV όσο και στο IR και καθώς το στοιχείο αυτό είναι το πιο πτητικό, είναι ισχυρή ένδειξη, ότι στη ns αποδόμηση κυριαρχούν θερμικά φαινόμενα. Όσον αφορά στην αποδόμηση με fs, παρόλο που αναμενόταν μηδαμινή κλασμάτωση, αυτή συμβαίνει και πάλι, αλλά σε μικρότερο βαθμό από ότι στην περίπτωση ns. Όμως, δεν παρουσιάζονται ιδιαίτερα βελτιωμένα τα ποσοτικά αποτελέσματα με το fs σε σχέση με το ns.

4.5.1. Πειραματικές συνθήκες

Τα συστήματα λέιζερ που χρησιμοποιήθηκαν ήταν δύο: ένα λέιζερ διεγερμένων διμερών KrF (Braggstar 200, TUI Laser) με διάρκεια παλμού $\tau = 15$ ns (Παράγραφος 3.1.2) και ένα σύστημα λέιζερ KrF διεγερμένων διμερών-οργανικών χρωστικών λέιζερ (Laser Laboratorium Göttingen) με διάρκεια παλμού $\tau = 500$ fs. Η πειραματική διάταξη ήταν η τυπική πειραματική διάταξη LIBS. Η δέσμη του λέιζερ εστιάζεται μέσω ενός επιπεδόκυρτου φακού από χαλαζία ($f = 75$ mm) στη επιφάνεια του δείγματος. Το φράγμα περίθλασης είχε $N_g = 600$ gr/mm. Οι τιμές ενέργειας ήταν για το ns λέιζερ σε εύρος $10 < E < 15$ mJ, ενώ για το fs λέιζερ το αντίστοιχο εύρος ήταν $8 < E < 11$ mJ. Οι αντίστοιχες διαμέτροι των κρατήρων κυμαίνονταν μεταξύ $140 < \delta < 510$ μm για το ns λέιζερ και μεταξύ $160 < \delta < 400$ μm για το fs λέιζερ. Οι ενέργειες που αναφέρονται είναι μετρημένες μετά το φακό εστίασης και ακριβώς πριν το δείγμα.

4.5.2. Χρονική εξέλιξη του πλάσματος

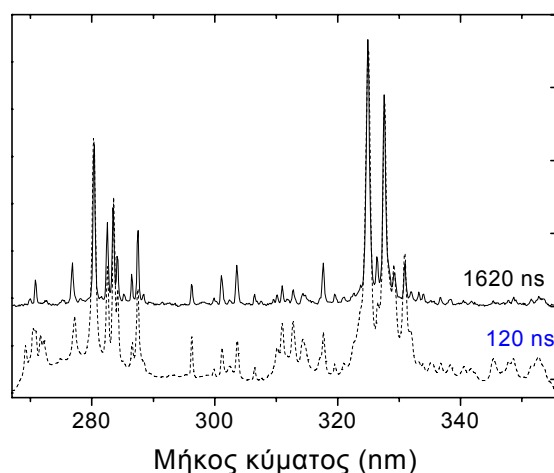
Όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις, είναι σημαντικό να καθοριστεί ο χρόνος ζωής του πλάσματος για τις διαφορετικές διάρκειες παλμών και να επιλεγούν οι βέλτιστες τιμές τ_d και τ_g . Για τις μελέτες αυτές, επιλέχθηκε το δείγμα S1 (Πίνακας 4.1).

Στην περίπτωση του ns λέιζερ η ενέργεια είναι $E = 14,2$ mJ ($d = 510$ μm , $F = 7$ J/cm²). Για κάθε διαφορετικό χρόνο καθυστέρησης τ_d το δείγμα ακτινοβολείται με 25 παλμούς λέιζερ και λαμβάνεται ο μέσος όρος των φασμάτων $N = 6-25$. Το χρονικό παράθυρο είναι $\tau_g = 200$ ns.

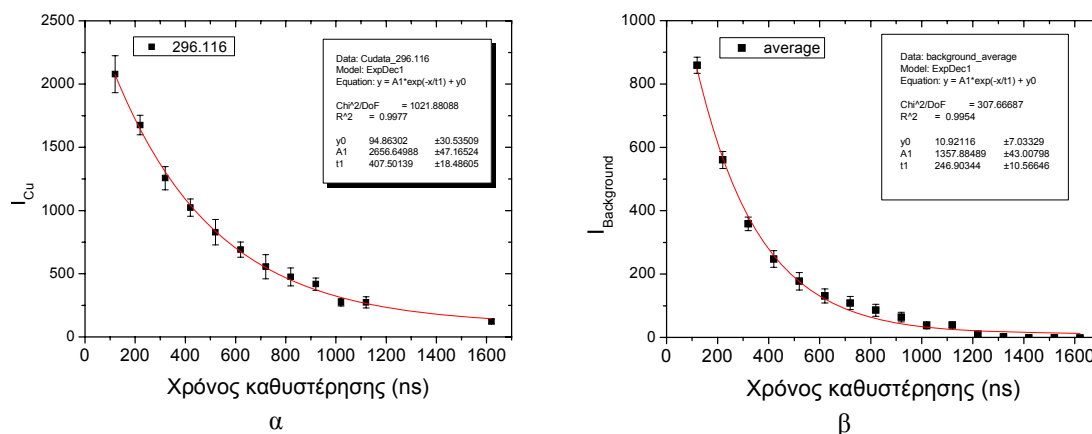
Στο Σχήμα 4.40 παρουσιάζονται δύο από τα φάσματα, που έχουν καταγραφεί με διαφορετικές τιμές χρόνου καθυστέρησης. Από τα φάσματα αυτά παρατηρείται, ότι ο λόγος των σχετικών εντάσεων των στοιχείων είναι αρκετά διαφοροποιημένος σε σχέση με τον αντίστοιχο λόγο στην περίπτωση που χρησιμοποιείται λέιζερ με υπέρυθη ακτινοβολία, όπως

περιγράφηκε ωρύτερα στο ίδιο Κεφάλαιο (βλέπε Σχήμα 4.21). Συγκεκριμένα, ενώ για την υπέρυθη ακτινοβολία ο λόγος $I_{327,396}/I_{296,116} \sim 20$, για την υπεριώδη στα 248 nm είναι $I_{327,396}/I_{296,116} \sim 10$.

Για την ατομική γραμμή του Cu στα 296,116 nm το μέγιστο πλάτος στο μισό του μεγίστου είναι $FWHM = 0,37$ nm για $\tau_d = 120$ ns, ενώ για $\tau_d = 1620$ ns είναι $FWHM = 0,36$ nm. Επειδή η διαφορά στο FWHM δεν είναι μεγάλη (~ 3%) ακόμα και αν ο χρόνος καθυστέρησης μεταβάλλεται αισθητά, είναι δυνατόν να απεικονιστεί σε ένα διάγραμμα η ένταση και όχι το εμβαδόν της εκάστοτε ατομικής γραμμής, δηλαδή $I_{Cu} = f(\tau_d)$.



Σχήμα 4.40: Φάσματα LIBS καταγεγραμμένα μετά από ακτινοβολήση του δείγματος S1 με $N_p = 20$ παλμοί λέιζερ (μέσος όρος). Το φάσμα με τη διακεκομμένη γραμμή έχει καταγραφεί με $\tau_d = 120$ ns, ενώ το συνεχές φάσμα με $\tau_d = 1620$ ns, λέιζερ: 15 ns, $\lambda = 248$ nm

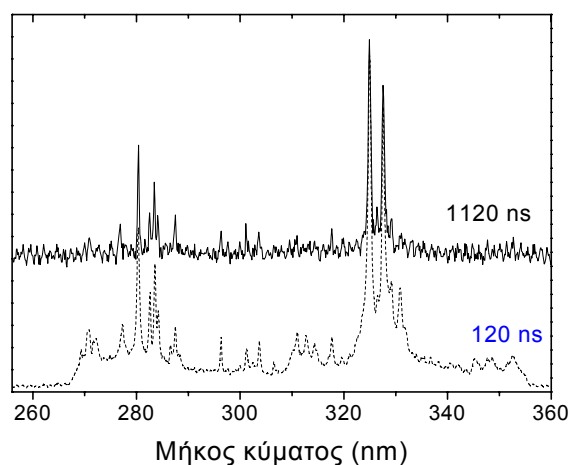


Σχήμα 4.41: Η χρονική εξέλιξη του πλάσματος κατά την ακτινοβολήση με παλμούς διάρκειας ns, α) ατομική γραμμή στα 296,116 nm και β) συνεχές υπόβαθρο, λέιζερ: 15 ns, $\lambda = 248$ nm

Στο Σχήμα 4.41α παρατίθεται ο χρόνος εξέλιξης του πλάσματος για ακτινοβολήση με ns παλμούς και από την εκθετική προσαρμογή προκύπτει ότι ο χρόνος ζωής του πλάσματος

είναι $\tau_e = 408$ ns. Αντίστοιχα, στο Σχήμα 4.41β παρατίθεται η χρονική εξέλιξη του συνεχούς υποβάθρου και υπολογίζεται ότι ο χρόνος ζωής του είναι $\tau_e = 247$ ns.

Όσον αφορά στην περίπτωση fs διάρκειας παλμού, το δείγμα ακτινοβολείται με 10 παλμούς και λαμβάνεται ο μέσος όρος των φασμάτων $N = 4-10$. Η ενέργεια καθορίζεται σε $E = 11$ mJ ($d = 400$ μm), ώστε η πυκνότητα ενέργειας ($F = 8.75$ J/cm^2) να είναι παραπλήσια με την περίπτωση του ns λέιζερ. Το χρονικό παράθυρο καθορίζεται σε $\tau_g = 200$ ns. Γενικά παρατηρείται μικρότερη ένταση στα φάσματα σε σχέση με την περίπτωση του ns. Αυτή είναι μια γενικότερη διαπίστωση που ισχύει για fs παλμούς σε σχέση με ns παλμούς, και οφείλεται κυρίως στο ότι το λέιζερ αλληλεπιδρά μόνο με το στόχο και όχι με το εκπεμπόμενο πλάσμα [23,24]. Στο Σχήμα 4.42 παρατίθενται δύο φάσματα με χρόνους καθυστέρησης $\tau_d = 120$ ns και $\tau_d = 1120$ ns. Υπολογίζεται, ότι για $\tau_d = 1120$ ns η ένταση του φάσματος έχει μειωθεί κατά δύο τάξεις μεγέθους σε σχέση με την αρχική ένταση για $\tau_d = 120$ ns. Στην περίπτωση του ns λέιζερ, η αντίστοιχη μείωση στην ένταση για τους ίδιους χρόνους είναι 87 %, υποδηλώνοντας ότι ο ρυθμός μείωσης της έντασης είναι μικρότερος στην περίπτωση του ns. Μια ακόμα διαφορά είναι ότι στην περίπτωση του fs η ένταση, ακόμα και στους αρχικούς χρόνους, είναι μειωμένη σε σχέση με την περίπτωση του ns κατά 50 φορές τουλάχιστον.

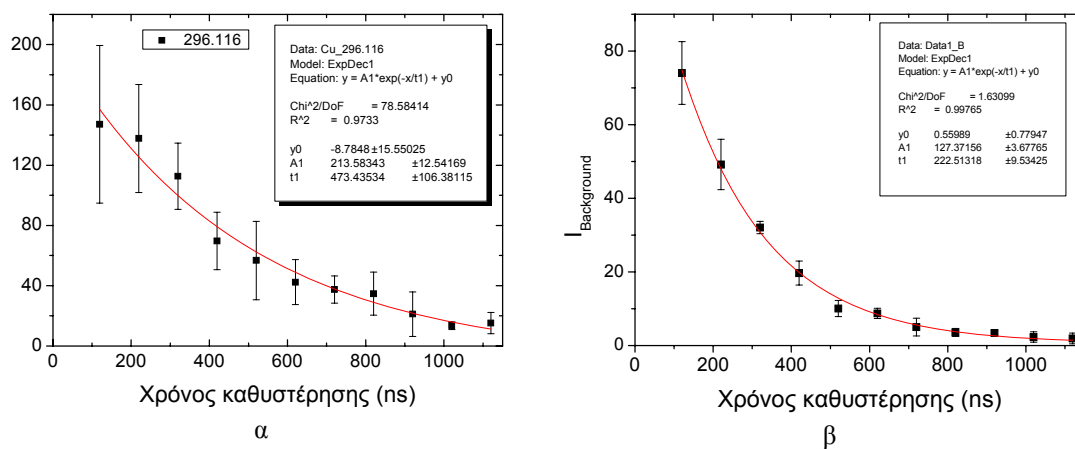


Σχήμα 4.42: Δύο φάσματα LIBS καταγεγραμμένα με διαφορετικούς χρόνους καθυστέρησης, το φάσμα με τη διακεκομμένη γραμμή με $\tau_d = 120$ ns και το συνεχές φάσμα με $\tau_d = 1120$ ns, λέιζερ: 500 fs

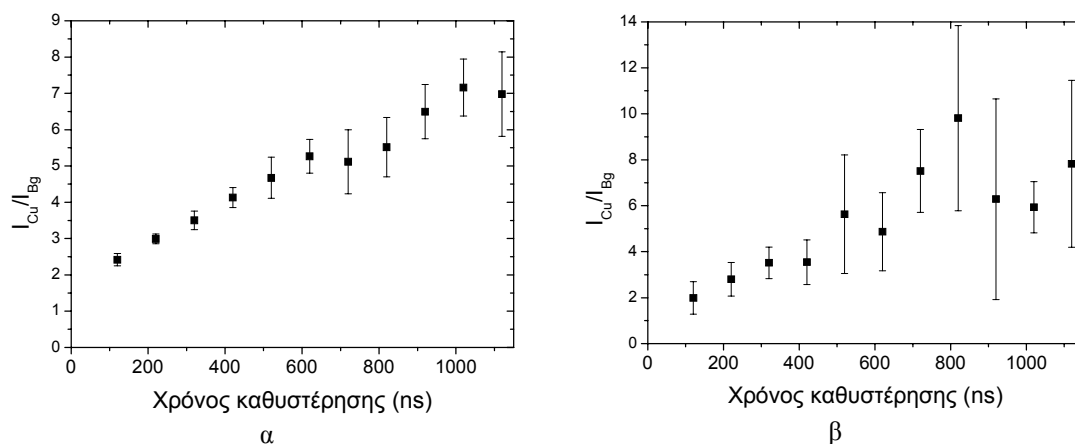
Το πλάτος στο μισό του μέγιστου πλάτους είναι $\text{FWHM} = 0,33$ nm για $\tau_d = 120$ ns, ενώ για $\tau_d = 1120$ ns είναι $\text{FWHM} = 0,34$ nm. Επομένως, είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί, όπως και στην περίπτωση του ns, η μέγιστη ένταση και όχι το εμβαδόν της ατομικής γραμμής για την παρακολούθηση της χρονικής εξέλιξης του πλάσματος.

Στο Σχήμα 4.43α απεικονίζεται η χρονική εξέλιξη της ατομική γραμμής στα 296,116 nm και από την εκθετική προσαρμογή, προκύπτει ότι ο χρόνος ζωής του πλάσματος είναι $\tau_e = 473$ ns, δηλαδή παραπλήσιος με το χρόνο ζωής του πλάσματος στην περίπτωση του ns λέιζερ.

Επίσης, για το συνεχές υπόβαθρο (Σχήμα 4.43β) προκύπτει, ότι ο χρόνος ζωής είναι $\tau_e = 223$ ns, παραπλήσιος με τον αντίστοιχο χρόνο ζωής στην περίπτωση ns.



Σχήμα 4.43: Χρονική εξέλιξη του πλάσματος μετά από ακτινοβολήση με λέιζερ παλμών fs α) της έντασης της γραμμής στα 296,116 nm και β) του συνεχούς υποβάθρου, λέιζερ: fs



Σχήμα 4.44: Η ένταση της ατομικής γραμμής στα 296,116 nm κανονικοποιημένη ως προς την ένταση του υποβάθρου α) για τη δέσμη διάρκειας παλμού 15 ns και β) για τη δέσμη διάρκειας παλμού 500 fs, $\tau_g = 200$ ns

Συγκρίνοντας το χρόνο ζωής του πλάσματος μεταξύ παλμών διάρκειας fs και ns, παρατηρείται, ότι αν και στην περίπτωση του πλάσματος επαγόμενου από fs παλμούς η γενικότερη ένταση είναι μειωμένη, ο χρόνος ζωής του πλάσματος δεν αλλάζει αισθητά. Παρατηρείται, ότι ο ρυθμός μείωσης της έντασης της ατομικής γραμμής είναι μικρότερος στην περίπτωση του ns από ότι στην περίπτωση του fs. Η εξήγηση για αυτό το φαινόμενο βασίζεται πιθανότατα στο ότι στην περίπτωση της δέσμης με παλμό διάρκειας ns, η δέσμη του λέιζερ αλληλεπιδρά με το εκπεμπόμενο πλάσμα, οδηγώντας σε διέγερση του δημιουργούμενου πλάσματος, ενώ στην περίπτωση του fs η δέσμη του λέιζερ αλληλεπιδρά μόνο με το δείγμα. Συνεπώς, το πλάσμα διαρκεί περισσότερο στην περίπτωση του ns παλμού.

Βέβαια στην περίπτωση του ns λέιζερ συμβαίνουν και άλλα φαινόμενα, όπως η ασπίδα από το πλάσμα, που εμποδίζει να φτάσει όλη η δέσμη του λέιζερ στο στόχο, φαίνεται όμως ότι στις επικρατούσες συνθήκες κυριαρχεί η συνεργατική επίδραση της δέσμης του λέιζερ με το πλάσμα.

Επιπλέον, είναι σημαντικό να επιλεγούν οι κατάλληλες τιμές χρονικής καθυστέρησης τ_d και χρονικού παραθύρου τ_g για τη διεξαγωγή των πειραμάτων. Στο Σχήμα 4.44 η ένταση της ατομικής γραμμής του Cu έχει κανονικοποιηθεί ως προς την ένταση του υποβάθρου, I_{Cu}/I_{Bg} . Για ns διάρκεια παλμού, ο λόγος I_{Cu}/I_{Bg} αυξάνεται καθώς ο χρόνος αυξάνεται και αρχίζει να σταθεροποιείται μετά τα 900 ns. Αποφασίζεται για το λόγο αυτό να χρησιμοποιηθεί $\tau_d = 900$ ns. Επίσης στην περίπτωση του fs διάρκεια παλμού ο λόγος αυξάνεται αλλά υπάρχει πολύ μεγάλη τυπική απόκλιση στις τιμές άνω των 500 ns, η οποία εξηγείται από το μειωμένο λόγο S/N που έχουν τα φάσματα. Επομένως επιλέγεται $\tau_d = 300$ ns. Όσον αφορά στο χρονικό παράθυρο, αυτό καθορίζεται σε $\tau_g = 900$ ns για το ns και $\tau_g = 500$ ns για το fs.

4.5.3. Παράμετροι πλάσματος

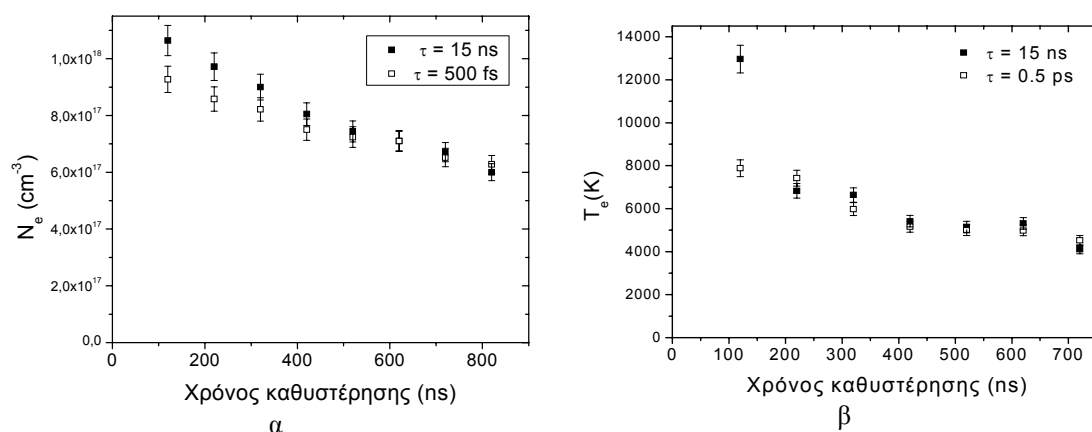
Η αριθμητική πυκνότητα των εκπεμπόμενων ειδών (δηλαδή ατόμων, ιόντων, κ.λ.π.) εξαρτάται από τη συνολική μάζα που αποδομείται από το λέιζερ, τη θερμοκρασία διέγερσης και το βαθμό διέγερσης και/ή ιονισμού του πλάσματος. Το εξαμιζόμενο ποσοστό μάζας εξαρτάται από την απορρόφηση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας από την επιφάνεια, τη θωράκιση από το πλάσμα, που σχετίζεται με την ηλεκτρονιακή πυκνότητα του πλάσματος και την πυκνότητα ενέργειας του λέιζερ. Συνεπώς για την κατανόηση των διαδικασιών διάσπασης, ατομοποίησης, διέγερσης και ιονισμού, είναι απαραίτητη η γνώση της θερμοκρασίας και της ηλεκτρονιακής πυκνότητας του πλάσματος. Παρακάτω υπολογίζονται οι παράμετροι αυτές.

Στην Παράγραφο 2.7.2. περιγράφονται κάποιοι τρόποι υπολογισμού της ηλεκτρονιακής πυκνότητας. Στην παρούσα εργασία υπολογίζεται με τη διαπλάτυνση των ατομικών γραμμών. Το μέγιστο πλάτος στο μισό του μεγίστου FWHM $\Delta\lambda_{1/2}$ καθορίστηκε από τη διαδικασία προσαρμογής του προφίλ της ατομικής γραμμής κατά Voigt και διορθώθηκε αφαιρώντας τη διαπλάτυνση της γραμμής, που οφείλεται στην ανιχνευτική συσκευή. Από τον τύπο 2.30, ο τύπος για την ηλεκτρονιακή πυκνότητα είναι:

$$N_e = \frac{\Delta\lambda_{1/2}}{2w} 10^{16} \quad [4.1]$$

Η συμπεριφορά με το χρόνο των τιμών ηλεκτρονιακής πυκνότητας υπολογίστηκε από το προφίλ της ατομικής γραμμής του Cu στα 324,751nm και φαίνεται στο Σχήμα 4.45. Σε σύντομο χρόνο ύστερα από τον παλμό του λέιζερ, η πυκνότητα είναι σχεδόν η ίδια τόσο για ns όσο και για fs διέγερση ($1,1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ και $9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ αντίστοιχα), ενώ ύστερα από 820 ns

φτάνει στην ίδια περίπου τιμή ($5,8 \times 10^{17}$ και $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$). Παρόλα αυτά, η ηλεκτρονιακή πυκνότητα N_e μειώνεται σε ελαφρά μεγαλύτερο βαθμό στην περίπτωση του ns παλμού ύστερα από 820 ns (~45%) ενώ στην περίπτωση του fs κατά ~ 34%, χωρίς όμως αυτή η διαφορά να είναι αξιοσημείωτη. Οι λόγοι για την παρόμοια συμπεριφορά είναι ότι, και στις δύο περιπτώσεις, ύστερα από την λήξη της αλληλεπίδρασης του παλμού με το υλικό, το πλάσμα ψύχεται με το ίδιο μηχανισμό, δηλαδή α) μέσω θερμικής αγωγής στην περιβάλλουσα ατμόσφαιρα και στο μη ακτινοβολημένο τμήμα του στόχου, β) μέσω του έργου που παράγεται από την εξάπλωση του πλάσματος και το περιβάλλον αέριο και γ) απώλειες λόγω εκπομπής ακτινοβολίας.



Σχήμα 4.45: α) Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα N_e και β) θερμοκρασία πλάσματος συναρτήσει του χρόνου καθυστέρησης τ_d για τις δύο διαφορετικές διάρκειες παλμών. (μαύρα τετράγωνα: ns διάρκεια παλμού, λευκά τετράγωνα: fs διάρκεια παλμού)

Το κατώτατο όριο για την ηλεκτρονιακή πυκνότητα στο οποίο το πλάσμα είναι σε LTE δίνεται από τη σχέση 2.23 (Κριτήριο McWhirter). Στη χρονική κλίμακα που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία οι τιμές ηλεκτρονιακής πυκνότητας είναι μεγαλύτερες από αυτή την κρίσιμη τιμή ($1.31 \cdot 10^{16}$ - $5.8 \cdot 10^{16}$) για θερμοκρασίες πλάσματος $5000 < T_e < 14000 \text{ K}$, που επιτυγχάνονται στο συγκεκριμένο πείραμα και $\Delta E \sim 4,78 \text{ eV}$. Αυτό σημαίνει, ότι οι συνθήκες τοπικής θερμοδυναμικής ισορροπίας επιτυγχάνονται στο πείραμα. Πρέπει όμως να σημειωθεί, ότι το κριτήριο McWhirter είναι αναγκαία αλλά όχι ικανή συνθήκη για LTE.

Η εκπεμπόμενη ένταση μιας φασματικής γραμμής I_k είναι το μέτρο του πληθυσμού του αντίστοιχου ενεργειακού επιπέδου αυτού του στοιχείου στο πλάσμα σε τοπική θερμοδυναμική ισορροπία (LTE). Συνεπώς, ο πληθυσμός ενός διεγερμένου επιπέδου είναι δυνατόν να συσχετιστεί με τη συνολική πυκνότητα των ουδέτερων ατόμων ή ιόντων του στοιχείου μέσω της κατανομής Boltzmann, όπως έχει περιγραφεί στο Κεφάλαιο 2. Δύο είναι οι βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν την εκπεμπόμενη ένταση μιας φασματικής γραμμής. Ο πρώτος είναι η αριθμητική πυκνότητα των ειδών και ο δεύτερος είναι η θερμοκρασία του

πλάσματος. Σύμφωνα με τα παραπάνω οι ατομικές γραμμές που επιλέχθηκαν για τον υπολογισμό της θερμοκρασίας διέγερσης είναι αυτές του κασσίτερου στα 270,65, 283,99, 286,33, 300,91 και 326,23 nm. Οι απαιτούμενες παράμετροι μετάβασης, που χρειάζονται για τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας με τη μέθοδο Boltzmann καταγράφονται στον Πίνακα 4.19.

Πίνακας 4.19: Ενεργειακά επίπεδα, συντελεστές Einstein και εκφυλισμός των ατομικών γραμμών των στοιχείων Sn, Cu, Pb και Zn [25]

Είδος	Μήκος κύματος (nm)	$E_k(\text{cm}^{-1})$	$E_l(\text{cm}^{-1})$	$A_{lk} \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$	g_l	g_k
Sn (I)	270,65	1691,806	38628,879	0,66	5	3
	283,99	3427,673	38628,879	1,7	5	5
	286,33	0,000	34914,282	0,54	3	1
	300,91	1691,806	34914,281	0,371	3	3
	303,41	1691,806	34640,76	2,0	1	3
	326,23	8612,955	39257,051	2,70	3	5
	380,10	8612,955	34914,282	0,28	5	3
Cu(I)	282,437	-	-	0,078	6	6
	296,12	11202,57	44963,223	0,038	8	6
	515,324	30535,3	49935,2	0,60	4	2
	521,820	30783,69	49942,057	0,75	6	4
	301,084	11202,57	44963,22	0,0129	6	6
	324,751	0,000	30783,686	1,370	4	2
	327,396	0,000	30535	1,360	2	2
Pb(I)	287,5	10650,47	45443,26	0,304	5	5
Zn(I)	334,50	32890,32	62776,981	1,700	7	5

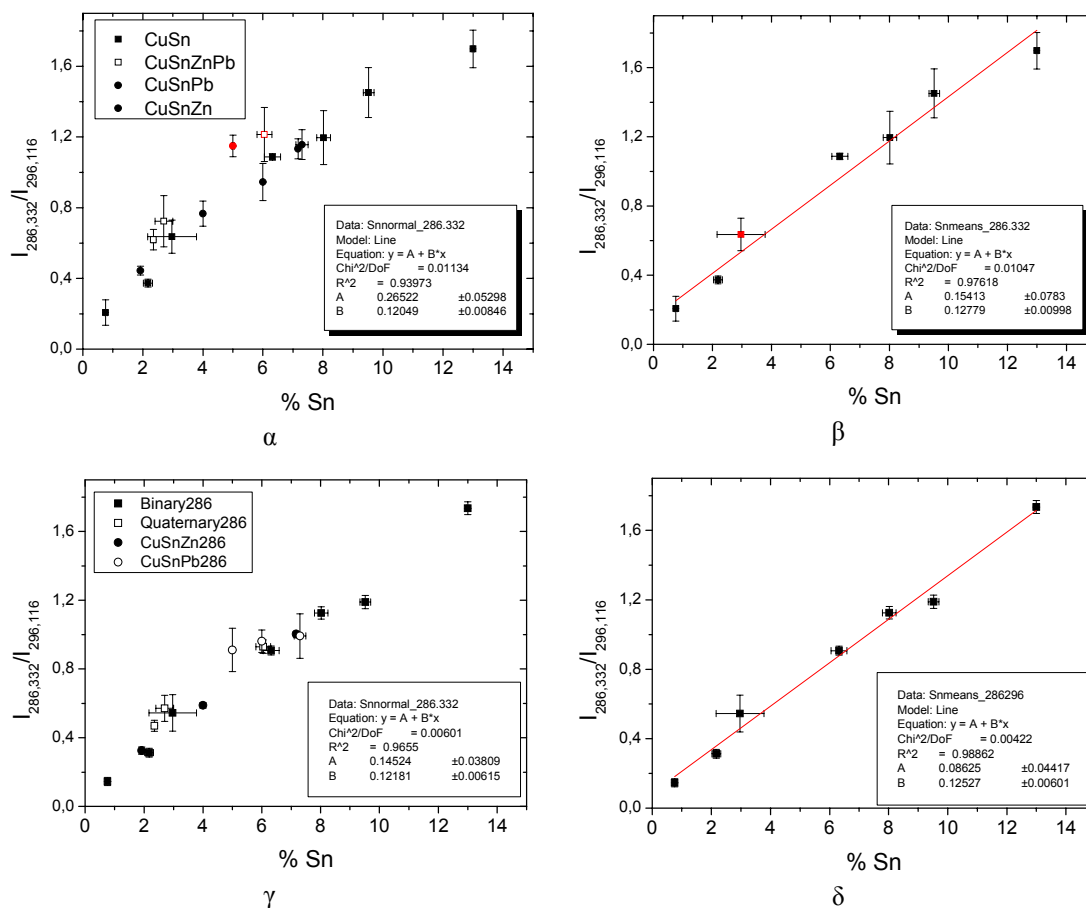
Το Σχήμα 4.45β απεικονίζει τη χρονική εξέλιξη της υπολογιζόμενης, μέσω της κατανομής Boltzmann, θερμοκρασίας πλάσματος. Παρόλο που η χρονική συμπεριφορά είναι περίπου παρόμοια και για τις δύο περιπτώσεις διάρκειας παλμών, διακρίνεται μια αξιοσημείωτη μείωση στην περίπτωση του ns λέιζερ από 14000 K σε 7000 K μέσα στα πρώτα 200 ns. Για $t > 200$ ns οι θερμοκρασίες πλάσματος και στις δύο περιπτώσεις δεν έχουν σημαντικές διαφορές. Το πλάσμα με ns διάρκεια παλμού είναι σχεδόν δύο φορές θερμότερο από ότι το αντίστοιχο με fs διάρκεια στα πρώιμα στάδια λόγω του μηχανισμού εναπόθεσης ενέργειας [16]. Αυτό πρακτικά σημαίνει, ότι για μεγάλες διάρκειες παλμών ($\tau > 5$ ps) στα πρώτα στάδια σχηματισμού πλάσματος ένα σημαντικό τμήμα της ενέργειας του λέιζερ, που απορροφάται από το πλάσμα που εξαπλώνεται στο μέτωπο μπροστά από το στόχο, συμβάλλει στην αύξηση της θερμοκρασίας.

4.5.4. Καμπύλες βαθμονόμησης

Για τη κατάρτιση των καμπύλων βαθμονόμησης χρησιμοποιήθηκαν τα διμερή κράματα: nr1, nr2, nr3, k6, k9, bs2 και bs12, τα τριμερή (Cu-Sn-Zn): clale, clalg και clalh, τα τριμερή (Cu-Sn-Pb): s1, s2 και s3 και τα τετραμερή: s4, s5 και s6. Συνολικά, κάθε δείγμα αναλύεται σε 3 σημεία και σε κάθε σημείο το δείγμα ακτινοβολείται με 10 παλμούς, και λαμβάνεται ο μέσος όρος των φασμάτων $N=4-10$. Οι τυπικές αποκλίσεις από τη μέση τιμή κυμαίνονται μεταξύ 10–30%. Επιπρόσθετα, όπως έχει γίνει και στις περισσότερες καμπύλες βαθμονόμησης, που έχουν περιγραφεί μέχρι τώρα, η ένταση του αναλύτη κανονικοποιείται με βάση την ένταση του Cu, που είναι το κύριο στοιχείο στο κράμα, ώστε να ελαχιστοποιηθούν διακυμάνσεις που προέρχονται από φαινόμενα μήτρας και από πιθανή αστάθεια στην ενέργεια του λέιζερ.

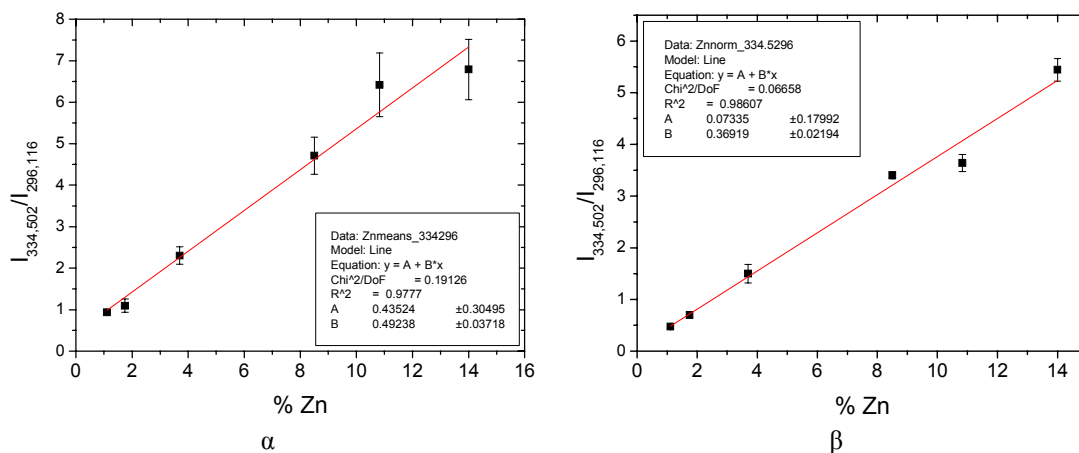
Στο Σχήμα 4.46 παρατίθενται οι καμπύλες βαθμονόμησης για τον Sn, για όλα τα δείγματα. Η ατομική γραμμή του Cu, που χρησιμοποιήθηκε για την κανονικοποίηση είναι στα 296,116 nm, ενώ η γραμμή του Sn είναι στα 286,332 nm. Στο Σχήμα 4.46α φαίνεται η καμπύλη βαθμονόμησης για όλα τα δείγματα και για fs διάρκεια παλμού λέιζερ, ενώ στο 4.46γ παρατίθεται η αντίστοιχη καμπύλη για ns διάρκεια παλμού. Τα δείγματα δεν εμφανίζουν ικανοποιητική γραμμικότητα ειδικά στην περίπτωση του fs λέιζερ. Οι κλίσεις των καμπύλων βαθμονόμησης και στις δύο διαφορετικές διάρκειες παλμών είναι παραπλήσιες, αλλά αυτό που διαφοροποιείται αρκετά είναι ο γραμμικός συντελεστής προσαρμογής, που στην περίπτωση του fs λέιζερ είναι περισσότερο απομακρυσμένος από τη μονάδα ($R^2=0,94$) από ότι στην περίπτωση του ns ($R^2=0,97$). Επίσης στην περίπτωση του ns δε χρειάζεται να απορριφθούν δύο από τα δείγματα που απορρίφθηκαν στην περίπτωση του fs, τα οποία αποκλίνουν αρκετά από την προσαρμοζόμενη ευθεία. Ο λόγος για την απόκλιση της καμπύλης βαθμονόμησης του Sn στην περίπτωση του fs λέιζερ είναι πιθανότατα η αυτοαπορρόφηση των χρησιμοποιούμενων ατομικών γραμμών που είναι εύκολα αντιστρέψιμες. Αντίθετα, το φαινόμενο αυτό στην περίπτωση των ns παλμών δεν είναι προφανώς παρατηρήσιμο και μάλιστα η κατάρτιση καμπύλης βαθμονόμησης για όλα τα διαφορετικά δείγματα, με διαφορετικές δηλαδή μήτρες, είναι δυνατή. Τα όρια ανίχνευσης στις δύο περιπτώσεις είναι: για το fs, $LOD=0.45\%$ και για το ns $LOD=0.22\%$. (οι κλίσεις των ευθειών έχουν υπολογιστεί από καμπύλες βαθμονόμησης με ένταση I_{Sn} και όχι I_{Sn}/I_{Cu})

Επίσης, στο Σχήμα 4.46β παρατίθεται η καμπύλη βαθμονόμησης για τον Sn μόνο για τα διμερή δείγματα και για την περίπτωση fs παλμών και στο Σχήμα 4.46δ η αντίστοιχη καμπύλη για την περίπτωση ns παλμών. Στην περίπτωση αυτή, οι κανονικοποιημένες εντάσεις διέρχονται από μια καμπύλη με καλή γραμμική προσαρμογή, ενώ ένα από τα δείγματα πρέπει να αγνοηθεί, καθώς εμφανίζει μεγάλες διακυμάνσεις στη συγκέντρωση ακόμα και σύμφωνα με την EDS ανάλυση. Και πάλι η κλίση των δύο ευθειών είναι παραπλήσια και στην περίπτωση του ns η γραμμικότητα είναι ελαφρώς αυξημένη.



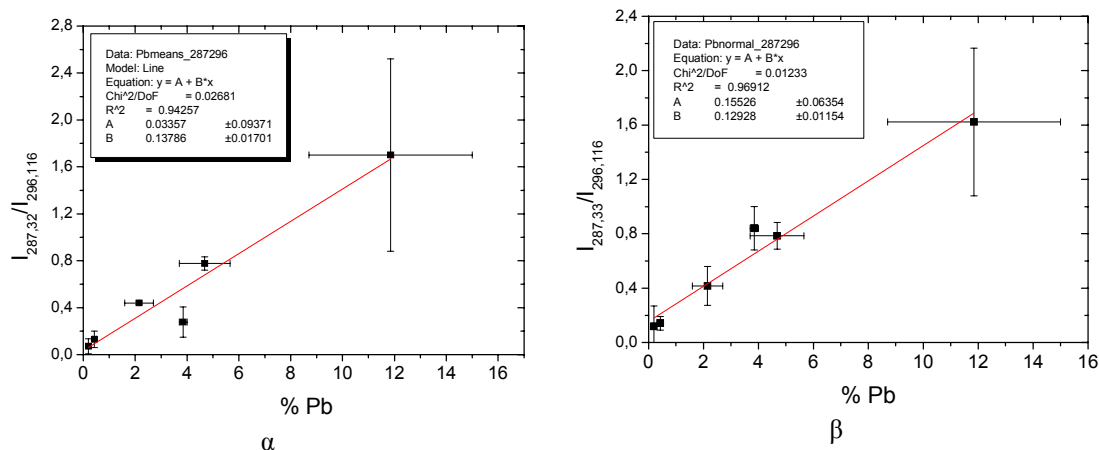
Σχήμα 4.46: Καμπύλες βαθμονόμησης Sn με το λέιζερ διάρκειας fs παλμών, α) για όλα τα δείγματα με διαφορετικές μήτρες και β) για τα διμερή δείγματα, και με το λέιζερ διάρκειας ns παλμών γ) για όλα τα δείγματα με διαφορετικές μήτρες και δ) για τα διμερή δείγματα

Στο Σχήμα 4.47 παρατίθενται οι καμπύλες βαθμονόμησης για τον Zn: στο 4.47α διακρίνεται η καμπύλη για τους παλμούς fs και στο 4.47β η αντίστοιχη καμπύλη για τους παλμούς ns. Παρατηρείται, ότι και οι δύο καμπύλες εμφανίζουν καλή γραμμικότητα, αλλά η κλίση των καμπυλών διαφέρει, με την κλίση στην περίπτωση του παλμού fs να είναι μεγαλύτερη από ότι στην περίπτωση του ns. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει μεγαλύτερη ευαισθησία στην ανίχνευση του Zn (δηλαδή για μικρές μεταβολές στη συγκέντρωση του Zn η μεταβολή στην ένταση του σήματος LIBS είναι διακριτή) όταν πρόκειται να χρησιμοποιηθεί fs λέιζερ από ότι όταν χρησιμοποιείται ns λέιζερ. Τα όρια ανίχνευσης είναι παραπλήσια και συγκεκριμένα, για το ns λέιζερ υπολογίζεται ότι το LOD= 0,08 %, ενώ για το fs είναι LOD= 0,12 %.



Σχήμα 4.47: Καμπύλη βαθμονόμησης για τον Zn α) για fs διάρκεια παλμών και β) για ns διάρκεια παλμών

Τέλος για το Pb, τα αποτελέσματα διακρίνονται στο Σχήμα 4.48. Στο Σχήμα 4.48α φαίνεται η περίπτωση του fs λέιζερ, ενώ στο Σχήμα 4.48β είναι η περίπτωση του ns λέιζερ. Εδώ, όπως και σε όλες τις περιπτώσεις των καμπύλων βαθμονόμησης του Pb που εξετάστηκαν, παρουσιάζονται μεγάλες τυπικές αποκλίσεις στα δείγματα, τόσο στη συγκέντρωση που υπολογίζεται από το EDS όσο και στις κανονικοποιημένες εντάσεις που υπολογίζονται με την τεχνική LIBS.



Σχήμα 4.48: Καμπύλη βαθμονόμησης για το Pb α) για fs διάρκεια παλμών και β) για ns διάρκεια παλμών

Παρόλα αυτά οι κλίσεις των καμπύλων είναι παραπλήσιες, με αυτήν του fs λέιζερ να είναι ελαφρώς υψηλότερη από ότι η αντίστοιχη του ns λέιζερ και τη γραμμικότητα να είναι αρκετά καλή με την περίπτωση πάλι του ns να εμφανίζει ελαφρώς υψηλότερη γραμμικότητα. Τα όρια ανίχνευσης είναι για την περίπτωση του fs, LOD= 0,46 % και για την περίπτωση του ns, LOD= 0,31 %.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα μεταξύ fs και ns παρατηρείται η αυξημένη τάση για αυτοαπορρόφηση των ατομικών γραμμών στην περίπτωση του fs λέιζερ, που εκφράζεται με την απόκλιση από τη γραμμική συμπεριφορά των καμπυλών βαθμονόμησης του Sn. Αν, παρόλα αυτά, γίνει γραμμική προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων, η κλίση της ευθείας είναι παραπλήσια με την αντίστοιχη κλίση της ευθείας που προσαρμόζεται στα πειραματικά δεδομένα των ns παλμών. Όσον αφορά στις καμπύλες βαθμονόμησης του Zn, η ευαισθησία τους στην περίπτωση των ns παλμών είναι σχετικά αυξημένη σε σχέση με την αντίστοιχη των fs παλμών, ενώ οι καμπύλες εμφανίζουν υψηλή γραμμικότητα. Τέλος, οι καμπύλες βαθμονόμησης για το Pb έχουν παραπλήσιες κλίσεις και στις δύο περιπτώσεις, ενώ στην περίπτωση του ns λέιζερ τα πειραματικά δεδομένα προσαρμόζονται καλύτερα σε ευθεία.

4.6. Σύνοψη-Προτεινόμενη μεθοδολογία

Συμπερασματικά, στην παρούσα εργασία αποδεικνύεται ότι, υπό τις πειραματικές συνθήκες που επιλέχθηκαν, είναι δυνατή η κατάρτιση ενιαίων καμπυλών βαθμονόμησης για διμερή, τριμερή και τετραμερή κράματα του χαλκού.

Για την **ποιοτική ανάλυση** των κραμάτων Cu βασικές αναλυτικές γραμμές είναι στα μήκη κύματος: 282,43, 296,116, 324,751, 327,396, 465,112, 510,554, 515,324 και 521,20 nm. Για τον Sn οι αντίστοιχες γραμμές είναι στα: 270,651, 283,99, 286,332, 301,084 και 303,610 nm. Για τον Zn τα μήκη κύματος είναι στα: 330,259, 334,502, 334,557, 472,216, 481,055 nm. Τέλος, για το Pb είναι στα: 266,317, 280,200, 283,307, 287,332, 405,782 και 406,214 nm.

Κατά την **ποσοτική ανάλυση** κραμάτων χαλκού προτείνεται να επιλέγονται ορισμένες ατομικές γραμμές του Cu, όπως στα 282,43 nm, 296,116 nm και 465,112 nm για την εσωτερική προτυποποίηση. Οι γραμμές αυτές έχουν αρκετά καλή φασματική ανάλυση, η έντασή τους είναι σχετικά μικρή και υπάρχει μικρή πιθανότητα αυτοαπορρόφησης (για τη γραμμή στα 465,112 nm η πιθανότητα είναι αμελητέα). Η ατομική γραμμή 282,43 nm προτιμάται στην πλειοψηφία των περιπτώσεων σε σχέση με τη γραμμή 296,116 nm, καθώς έχει μεγαλύτερη ένταση και γι' αυτό ο λόγος S/N είναι υψηλότερος. Στην περίπτωση που το αντικείμενο προς ανάλυση περιέχει Pb, τότε αυτή η αναλυτική γραμμή πρέπει να αποφεύγεται αν η φασματική ανάλυση δεν είναι υψηλή, καθώς ο Pb παρουσιάζει μια ατομική γραμμή στα 282,319 nm και είναι πιθανό να υπάρχει αλληλεπικάλυψη μεταξύ των δύο αναλυτικών γραμμών. Συνεπώς, όταν συνυπάρχει Pb στο κράμα, επιλέγεται η 296,116 nm.

Όσον αφορά στις αναλυτικές γραμμές του Sn, συνήθως επιλέγεται η χρήση των γραμμών στα 286,33 nm και στα 283,99 nm. Η ατομική γραμμή 286,33 nm προτιμάται σε σχέση με τη γραμμή 283,99 nm όπως προκύπτει από τις καμπύλες βαθμονόμησης γιατί η γραμμική προσαρμογή παρουσιάζει τεταγμένη πλησιέστερα στο μηδέν, καθώς σε εκείνη την περιοχή του φάσματος το συνεχές υπόβαθρο είναι σχετικά χαμηλό. Αυτό οφείλεται κυρίως στο ότι η ατομική αυτή γραμμή δεν επικαλύπτεται από άλλες ατομικές γραμμές, όπως γίνεται με την

283,99 nm. Η γραμμή 283,99 nm, λόγω του ότι έχει μεγαλύτερη ένταση από την 286,33 nm, προτιμάται αν υπάρχουν κράματα με χαμηλή συγκέντρωση σε κασσίτερο ($< 1\%$) αλλά και όταν στο κράμα υπάρχει Pb, οι αναλυτικές γραμμές του οποίου αλληλεπικαλύπτονται με αυτήν.

Για τον Zn προτιμώνται οι ατομικές κορυφές στα 472,215 και 481,053 nm, καθώς είναι επαρκώς φασματικά αναλυμένες, έχουν αρκετά υψηλό λόγο S/N και δεν είναι εύκολα αντιστρέψιμες. Επίσης, είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί και η αναλυτική γραμμή στα 334,502 nm αλλά πρέπει να λαμβάνεται υπόψη, ότι η γραμμή στα 334,557 nm (του Zn) παρεμβάλλεται και απαιτείται η χρήση φασματογράφου με καλή φασματική ανάλυση.

Για τον Pb επιλέγεται η γραμμή στα 266,3154 nm, που βρίσκεται αρκετά απομονωμένη φασματικά σε σχέση με άλλες γραμμές. Μια ακόμα επιλογή είναι η αναλυτική γραμμή στα 287,331 nm, καθώς και στα 405,78 nm.

Η επιλογή των κατάλληλων πειραματικών συνθηκών είναι πολύ σημαντική για την αξιοπιστία των μετρήσεων. Η ελάχιστη πυκνότητα ενέργειας που συνιστάται να εφαρμόζεται είναι 10 J/cm^2 (πυκνότητα ισχύος, $I = 1 \text{ GW/cm}^2$ για διάρκεια παλμού $\tau = 10 \text{ ns}$) για μήκος κύματος στα $\lambda = 1064 \text{ nm}$. Ο λόγος είναι ότι στην περιοχή των τιμών αυτών οι λόγοι $I_{\text{Sn}}/I_{\text{Cu}}$ (για μπρούντζο) σταθεροποιούνται, γεγονός που εκφράζει συνθήκες στοιχειομετρικής αποδόμησης. Παράλληλα, στο πεδίο τιμών αυτών των ενεργειών ο λόγος των εντάσεων δύο ατομικών γραμμών πλησιάζει τη θεωρητικά υπολογιζόμενη τιμή από την κατανομή Boltzmann.

Μια ακόμα παράμετρος σημαντική για τη λήψη αξιόπιστων αποτελεσμάτων είναι ο χρόνος καθυστέρησης καταγραφής του πλάσματος τ_d . Για τις πυκνότητες ενέργειας που προτείνονται, ο χρόνος ενδείκνυται να είναι $\tau_d > 500 \text{ ns}$, ώστε οι ατομικές γραμμές να έχουν περιορισμένη διεύρυνση κατά Stark. Όσον αφορά στο χρονικό παράθυρο ανίχνευσης προτείνεται να είναι υψηλό (περίπου $3 < \tau_g < 5 \mu\text{s}$), καθώς δεν εισάγει αξιοσημείωτο θόρυβο στο φάσμα ακόμα και αν η εκπομπή πλάσματος έχει σταματήσει.

Από τις μελέτες των **κατώφλιων δημιουργίας πλάσματος** προκύπτει, ότι ο Cu και τα κράματά του παρουσιάζουν παρόμοιες τιμές, ενώ τα άλλα συστατικά των κραμάτων Cu, δηλαδή Sn, Pb και Zn παρουσιάζουν χαμηλότερα κατώφλια δημιουργίας πλάσματος, γεγονός που συσχετίζεται με τις φυσικές ιδιότητές τους, όπως το σημείο τήξης και η λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης. Η μόνη εξαίρεση κράματος χαλκού που το κατώφλι δημιουργίας πλάσματος είναι αρκετά χαμηλότερο από αυτό του Cu και των υπολοίπων κραμάτων είναι η δ-φάση του μπρούντζου, το οποίο έχει φυσικές ιδιότητες παραπλήσιες του Sn.

Παράλληλα, η γνώση του **ρυθμού αποδόμησης** είναι σημαντική, ιδιαίτερα όταν αναλύονται κράματα με στρώματα διάβρωσης, οπότε είναι δυνατόν να υπολογιστεί το πάχος του στρώματος διάβρωσης και το σημείο που γίνεται η μετάβαση από τη διάβρωση στο κυρίως σώμα του μετάλλου. Πρέπει να λαμβάνεται πάντα υπόψη, ότι η διάβρωση του μετάλλου

ενδέχεται να συμπεριφέρεται διαφορετικά στην ακτινοβολία του λέιζερ από ότι το αδιάβρωτο μέταλλο. Όπως και στην περίπτωση των κατωφλίων δημιουργίας πλάσματος, ο Cu και τα κράματά του παρουσιάζουν παραπλήσιους ρυθμούς αποδόμησης. Ο ρυθμός αποδόμησης για τα κράματα Cu είναι $AR \sim 0,2 \mu\text{m}$ για $F > 14 \text{ J/cm}^2$. Τα άλλα συστατικά των κραμάτων Cu, δηλαδή Sn, Pb και Zn εμφανίζουν μεγαλύτερους ρυθμούς αποδόμησης, γεγονός που και πάλι συσχετίζεται με τις φυσικές ιδιότητες των μετάλλων. Επιπλέον, η δ-φάση του μπρούντζου έχει παρόμοιο ρυθμό αποδόμησης με τον Sn. Αποδεικνύεται ότι ο ρυθμός αποδόμησης με το κατώφλι δημιουργίας πλάσματος είναι αντιστρόφως ανάλογα μεγέθη.

Επίσης, φαίνεται ότι ο ρυθμός αποδόμησης σταθεροποιείται για $F > 14 \text{ J/cm}^2$, τιμή που ταυτίζεται με την ενέργεια που σταθεροποιείται και ο λόγος $I_{\text{Sn}}/I_{\text{Cu}}$. Παράλληλα, ο ρυθμός αποδόμησης είναι μεγαλύτερος στους πρώτους παλμούς και μικραίνει με αυξανόμενο αριθμό παλμών. Το γεγονός της μικρής διεξόδου σε βάθος ανά παλμό είναι πλεονεκτικό όσον αφορά στη στρωματογραφική ανάλυση, καθώς η ευαισθησία είναι αυξημένη αλλά και επειδή επιφέρει περιορισμένου μεγέθους αλλοίωση στο αντικείμενο.

Για την κατάστρωση των **καμπύλων βαθμονόμησης** συνιστάται η ακτινοβολία των πρότυπων δειγμάτων με μέγιστο αριθμό $N_p = 100$ παλμών εκ των οποίων τα φάσματα των πρώτων 30 τουλάχιστον παλμών πρέπει να απορρίπτονται. Οι καμπύλες βαθμονόμησης που καταστρώθηκαν για διμερή κράματα Cu-Sn έχουν πολύ καλή γραμμική προσαρμογή, ακόμα και για $I_{\text{Sn}} = f([\text{Sn}])$, για την αναλυτική γραμμή του κασσίτερου στα 286,33 nm. Τα όρια ανίχνευσης του κασσίτερου με την παρούσα πειραματική διάταξη και πειραματικές συνθήκες είναι $\text{LOD} \sim 0,1\%$. Αν μια καμπύλη βαθμονόμησης πρόκειται να χρησιμοποιηθεί σε γενικότερες μελέτες, τότε προτείνεται η χρήση του λόγου των εντάσεων $I_{\text{Sn}}/I_{\text{Cu}} (I_{286,33}/I_{282,437}) = f([\text{Sn}])$ ώστε να περιοριστούν οι διακυμάνσεις στις καθαρές εντάσεις, που είναι δυνατόν να υπάρχουν μεταξύ διαφορετικών πειραματικών διατάξεων και συνθηκών. Επίσης, από τη μελέτη διαφορετικών προφίλ δέσμης (κατά Gauss- πολυρυθμική), προέκυψαν παρόμοιες κλίσεις στις καμπύλες βαθμονόμησης, οδηγώντας στο συμπέρασμα, ότι τα διαφορετικά προφίλ δε διαφοροποιούν αισθητά τα αποτελέσματα.

Είναι πολύ σημαντικό το γεγονός, ότι ακόμα και αν αναλυθούν διμερή (Cu-Sn, Cu-Zn), τριμερή (Cu-Sn-Zn, Cu-Sn-Pb, Cu-Zn-Pb) και τετραμερή (Cu-Sn-Zn-Pb) πρότυπα δείγματα και απεικονιστούν μαζί σε διάγραμμα μέσω της σχέσης $I_{\text{Sn}}/I_{\text{Cu}} = f([\text{Sn}])$, η καμπύλη βαθμονόμησης που προκύπτει έχει παρόμοια κλίση με αυτή που έχει και η καμπύλη μόνο των διμερών κραμάτων Cu-Sn. Διαπιστώνεται λοιπόν, ότι οι διαφορετικές μήτρες δεν επάγουν σημαντικά διαφορετική συμπεριφορά κατά την αλληλεπίδραση με το λέιζερ.

Όσον αφορά στην ανάλυση ενός συνόλου 6 πραγματικών αντικειμένων, τα ποσοτικά αποτελέσματα ήταν σε συμφωνία με τα αποτελέσματα από την τεχνική EDS στα μισά τουλάχιστον από τα αντικείμενα.

Στο τελευταίο μέρος της εργασίας, όπου μελετήθηκε η επίδραση **διαφορετικής διάρκειας παλμών** (fs και ns) με ίδιο μήκος κύματος στην κατάρτιση καμπύλων βαθμονόμησης, προκύπτει ότι υπάρχει αυξημένη τάση για αυτοαπορρόφηση των ατομικών γραμμών στην περίπτωση του fs λέιζερ, που εκφράζεται με την απόκλιση από τη γραμμική συμπεριφορά των καμπύλων βαθμονόμησης του Sn. Όσον αφορά στις καμπύλες βαθμονόμησης του Zn, η ευαισθησία τους στην περίπτωση των παλμών ns είναι αυξημένη σε σχέση με την αντίστοιχη των παλμών fs, ενώ οι καμπύλες εμφανίζουν υψηλή γραμμικότητα. Τέλος, οι καμπύλες βαθμονόμησης για το Pb έχουν παραπλήσιες κλίσεις και στις δύο περιπτώσεις, ενώ στην περίπτωση του ns λέιζερ τα πειραματικά δεδομένα προσαρμόζονται καλύτερα σε ευθεία. Τελικά, υπάρχει σχετικά μεγαλύτερη ευαισθησία των καμπύλων βαθμονόμησης στην περίπτωση του ns λέιζερ, που εκφράζεται με χαμηλότερα όρια ανίχνευσης για τα στοιχεία που μελετήθηκαν.

Εν κατακλείδι, η επιλογή κατάλληλων αναλυτικών γραμμών και πειραματικών συνθηκών οδήγησε στην κατάρτιση επαναλήψιμων καμπύλων βαθμονόμησης με πολύ υψηλή γραμμική προσαρμογή. Οι διαφορετικές μήτρες δε φαίνεται να επηρεάζουν σημαντικά τα αποτελέσματα, τουλάχιστον στις πειραματικές συνθήκες που έχουν επιλεγεί. Μάλιστα, οι καμπύλες βαθμονόμησης διμερών κραμάτων χαλκού έχουν πολύ καλή γραμμική προσαρμογή ακόμα και για $I_{Sn} = f([Sn])$, χωρίς να χρειάζεται εσωτερική προτυποποίηση. Καθώς η ανάλυση των πραγματικών ιστορικών αντικειμένων δεν ήταν 100 % επιτυχής, είναι σαφές, ότι αν και οι καμπύλες βαθμονόμησης, καταρτισμένες από πρότυπα δείγματα, έχουν πολύ καλή γραμμική προσαρμογή εντούτοις ο ακριβής ποσοτικός προσδιορισμός άγνωστων δειγμάτων δεν έχει ακόμα επιτευχθεί. Οι λόγοι πιθανώς οφείλονται είτε σε πειραματικές παραμέτρους είτε στα ίδια τα δείγματα. Ως ένα βαθμό, ο τρόπος παρασκευής των αρχαιολογικών δειγμάτων είναι διαφορετικός από τον τρόπο παρασκευής των πρότυπων και αυτό είναι δυνατόν να αποτυπώνεται στο σήμα LIBS. Επιπλέον, το γεγονός ότι με την τεχνική LIBS επιτυγχάνεται μικρό βάθος διείσδυσης σημαίνει ότι η δειγματοληψία γίνεται σε βάθος συνήθως μικρότερο των 10 μm. Όμως, υπάρχει πιθανότητα η επιφάνεια των πραγματικών αντικειμένων (πάχη μερικών μm) να είναι τροποποιημένη χημικά και φυσικά σε σχέση με το κυρίως μέταλλο/κράμα, λόγω προϊόντων διάβρωσης. Συνεπώς, προκύπτουν αποτελέσματα που είναι σωστά από άποψη ακρίβειας και για όσο πάχος επιφάνειας το λέιζερ δύναται να εισχωρήσει, αλλά δεν είναι αντιπροσωπευτικά για την ονομαστική σύσταση του αντικειμένου. Προτείνεται για το λόγο αυτό η μελέτη της συμπεριφοράς διαβρώσεων κραμάτων χαλκού και αλληλεπίδρασής τους με το λέιζερ, που θα οδηγήσει στην κατανόηση της διαφορετικής φύσης αυτών των υλικών και στην προσπάθεια συσχετισμού της διάβρωσης και του εμπλουτισμού της σε κάποια στοιχεία με τη σύσταση του πραγματικού κράματος.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. E. Tognoni, V. Palleschi, M. Corsi, G. Cristoforetti Quantitative micro-analysis by laser-induced breakdown spectroscopy: a review of the experimental approaches *Spectrochimica Acta Part B* 57 2002, 1115–1130
2. L.M. Cabalin, J.J. Laserna, Experimental determination of laser induced breakdown thresholds of metals under nanosecond Q-switched laser operation, *Spectrochim. Acta Part B* 53 1998, 723–730
3. W.T. Chan, R.E. Russo, Study of laser-material interactions using inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry *Spectroch. Acta.* 46B 1991, 1471-1486
4. A. Bogaerts, Z. Chen, Effect of laser parameters on laser ablation and laser-induced plasma formation: A numerical modelling investigation *Spectrochim. Acta B* 60 2005, 1280-1307
5. L. Fornarini, V. Spizzichino, F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic, Influence of laser wavelength on LIBS diagnostics applied to the analysis of ancient bronzes *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 385 (2) 2006, 272-280
6. S. Petzoldt, J. Reif, E. Matthias, Laser plasma threshold of metals
7. M.A. Shannon, X.L. Mao, A. Fernandez, W-T Chan, R. E. Russo, Laser ablation mass removal versus incident power density during solid sampling for inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, *Anal. Chem.* 67 1995, 4522-29
8. R. Fantoni, L. Caneve, F. Colao, L. Fornarini, V. Lazic, V. Spizzichino, Determination of composition of quaternary bronzes alloys (Cu, Sn, Zn, Pb) by means of laser induced breakdown spectroscopy, *International Conference on conservation strategies for saving indoor metallic collections with a satellite meeting on legal issues in the conservation of cultural heritage*, Cairo, 25 February – 1 March 2007, Eds. V. Argyropoulos, A. Hein, M. Abdel Harith, 78-84
9. J.M. Vadillo, J. M. Fernandez Romero, C. Rodriguez, J.J. Laserna, Effect of plasma shielding on laser ablation rate of pure metals at reduced pressure, *Surf. Interface Anal.* 27 1999, 1009–1015
10. I. Horn, M. Guillon, D. Günther, Wavelength dependant ablation rates for metals and silicate glasses using homogenized laser beam profiles-implications for LA-ICP-MS, *Appl. Sur. Sci.* 182 2001, 91-102
11. W.T. Chase, Chinese bronzes: Casting, Finishing, Patination and Corrosion, in *Ancient and Historic Metals - Conservation and Scientific Research*, D. A. Scott, J. Podany, B .B. Considine Eds, The Getty Conservation Institute, J. P. Getty Trust, 1994, 85-117
12. A.G. Coedo, T. Dorado, I. Padilla, J.C. Fariñas, Depth profile analysis of copper coating on steel using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 20 (7), 2005, 612-620.
13. B. Salle, C. Chaleard, V. Detalle, J.L. Lacour, P. Mauchien, C. Nouvellon, A. Semerok, Laser ablation efficiency of metal samples with UV laser nanosecond pulses *Applied Surface Science* 138–139 1999, 302–305
14. L. Fornarini, F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic, V. Spizzicchino, Calibration analysis of bronze samples by nanosecond laser induced breakdown spectroscopy: A theoretical and experimental approach, *Spectr Acta B* 60 2005, 1186-1201
15. G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, E. Tognoni and P. A. Benedetti, Observation of different mass removal regimes during the laser ablation of an

- aluminium target in air, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2008 DOI: 10.1039/b800517f
16. B. Le Drogoff, J. Margot, M. Chaker, M. Sabsabi, O. Barthelemy, T.W. Johnston, S. Laville, F. Vidal, Y. von Kaenel, Temporal characterization of femtosecond laser pulses induced plasma for spectrochemical analysis of aluminum alloys, *Spectrochim. Acta Part B* 56 2001, 987–1002
 17. S. Srinivasan I. Glover, Skilled mirror craft of intermetallic delta high-tin bronze ($\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$, 32.6% tin) from Aranmula, Kerala, *Current Science* **93**, No. 1, 2007
 18. S. Amoroso, R. Bruzzese, N. Spinelli and R. Velotta, Characterization of laser-ablation plasmas, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 32 1999, R131–R172
 19. M. Kuzuya, H. Aranami, Analysis of a high-concentration copper in metal alloys by emission spectroscopy of a laser-produced plasma in air at atmospheric pressure, *Spectr Acta B* 55 2000, 1423-30
 20. M. Corsi, G. Cristoforetti, M. Giuffrida, M. Hidalgo, S. Legnaioli, L. Masotti, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, C. Vallebona, A. Zanini, Archaeometric analysis of ancient copper artefacts by laser-induced breakdown spectroscopy technique, *Microchim Acta* 152 2005, 105–111
 21. L. Bolognesi, M. Corsi, V. Palleschi, A. Salvetti, M.C. Squarcialupi, E. Tognoni (1999) Calibration-free laser induced plasma spectroscopy for cultural heritage conservation and analysis. In: *Proceedings 2nd International Congress on Science and Technology for the Safeguard of Cultural Heritage in the Mediterranean basin*, Elsevier, Paris, 431–436
 22. F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic, L. Caneve, A. Giardini, V. Spizzichino, LIBS as a diagnostic tool during the laser cleaning of copper based alloys: experimental results. *J Anal Atom Spectrom* 19 2004, 502–504
 23. A. Santagata, A. De Bonis, P. Villani, R. Teghil, G. P. Parisi, Fs/ns-dual-pulse orthogonal geometry plasma plume reheating for copper-based-alloys analysis. *Applied Surface Science* 252 2006, 4685-4690
 24. P. Stavropoulos, C. Palagas, G.N. Angelopoulos, D.N. Papamantellos, S. Couris, Calibration measurements in laser-induced breakdown spectroscopy using nanosecond and picosecond lasers, *Spectr Acta B* 59 2004, 1885-92
 25. <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/index.html>
 26. E. Normand, De l'île d'Aix à Saint-Vivien: un exemple de transfert d'une communauté religieuse charentaise en pleine guerre de Cent Ans, actes du colloque «les religieux et la mer», M. Balard et Ph. Racinet, Lille, septembre 2001, in *Histoire et archéologie*, publication du C.A.H.M.E.R., vol. 16, 2004

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΦΟΡΗΤΗΣ ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑΣ

LIBS

5.1. Φορητά συστήματα LIBS

Είναι ιδιαίτερα σημαντική στο χώρο της αρχαιολογίας και της τέχνης η ύπαρξη αξιόπιστων συστημάτων/συσκευών, τα οποία έχουν τη δυνατότητα μεταφοράς και διεξαγωγής ανάλυσης στο χώρο του μουσείου, της ανασκαφής ή του εργαστηρίου συντήρησης. Ο λόγος έγκειται στους αυστηρούς περιορισμούς που τίθενται στη μεταφορά και δειγματοληψία έργων τέχνης και αρχαιολογικών αντικειμένων μακριά από το φυσικό τους χώρο, αλλά και από τη δυσκολία όσον αφορά στη μετακίνηση αντικειμένων μεγάλου όγκου. Σε πολλές περιπτώσεις επίσης, απαιτούνται γρήγορες απαντήσεις όσον αφορά στη σύσταση ενός αντικειμένου, στο οποίο πρέπει να γίνουν άμεσα εργασίες για την αποκατάσταση και συντήρησή του και χρειάζεται ένα όργανο που προσφέρει τη δυνατότητα διεξαγωγής αναλύσεων πεδίου. Μια αναλυτική διάταξη που είναι διαθέσιμη για άμεσες απαντήσεις, μέσα σε λίγα δευτερόλεπτα, δύναται να καταστεί πολύτιμη και να διασώσει ένα αντικείμενο.

Για ορισμένες αναλυτικές τεχνικές, όπως για παράδειγμα για την τεχνική XRF [1] ή Raman [2], έχουν αναπτυχθεί φορητά συστήματα για το σκοπό αυτό. Πρέπει να σημειωθεί, ότι όσον αφορά στην τεχνική XRF, έχει αναπτυχθεί ήδη ο τομέας του σχεδιασμού και εμπορίας φορητών συστημάτων σε σημαντικό βαθμό (Κεφάλαιο 1). Όσο για την τεχνική Raman, ενώ έχουν κυκλοφορήσει αρκετά φορητά συστήματα, αυτά δεν είναι τόσο εύχρηστα για εφαρμογές ρουτίνας στην αρχαιομετρία.

Μέχρι σήμερα δεν υπάρχουν ερευνητικές ομάδες που να έχουν αναπτύξει φορητή οργανολογία LIBS, ειδικευμένη στις εφαρμογές στον τομέα της αρχαιολογίας και της τέχνης. Στις περισσότερες περιπτώσεις τα φορητά συστήματα προορίζονται για αναλύσεις πεδίου κυρίως σε περιβαλλοντικά ή γεωλογικά δείγματα [6]. Εκ των πρώτων στην εφαρμογή αυτή υπήρξε ο D. Cremers και η ομάδα του στο Los Alamos, που κατασκεύασαν φορητό σύστημα LIBS για την ανάλυση μετάλλων στο περιβάλλον [7]. Σε μια σχετικά πρόσφατη δημοσίευση περιγράφεται ένα φορητό σύστημα LIBS, βασισμένο σε ανιχνευτή CCD για χαρακτηρισμό γεωλογικού υλικού σε σπήλαια της Ισπανίας [3]. Το ίδιο φορητό σύστημα χρησιμοποιήθηκε και για την ανάλυση της πρόσοψης του καθεδρικού ναού στη Μάλαγα της Ισπανίας, καταστρώνοντας χημικούς χάρτες με βάση στοιχεία όπως το Ca, Si και Mg [4]. Επίσης η εταιρεία Stellarnet έχει αναπτύξει φορητή διάταξη, το σύστημα Porta-LIBS, για την ανίχνευση περιβαλλοντικών ρυπαντών [5]. Ένα εργαστηριακό σύστημα LIBS με δυνατότητα μεταφοράς χρησιμοποιείται από το τμήμα συντήρησης αρχαιολογικού εργαστηρίου (INSTAP-SCEC, Ινστιτούτο Αιγιακής Προϊστορίας- Κέντρο Μελέτης για την Ανατολική Κρήτη) αποκλειστικά για την ανάλυση αρχαιολογικών αντικειμένων και είναι το μέχρι στιγμής (2008) μοναδικό που είναι προορισμένο μόνο για αρχαιολογικές αναλύσεις [8,9]. Η εμπειρία από την ανάπτυξη αυτού του συστήματος βοήθησε και στην ανάπτυξη της

περισσότερο συνεπτυγμένης σε όγκο φορητής διάταξης LMNTII, η οποία παρουσιάζεται στο παρόν κεφάλαιο.

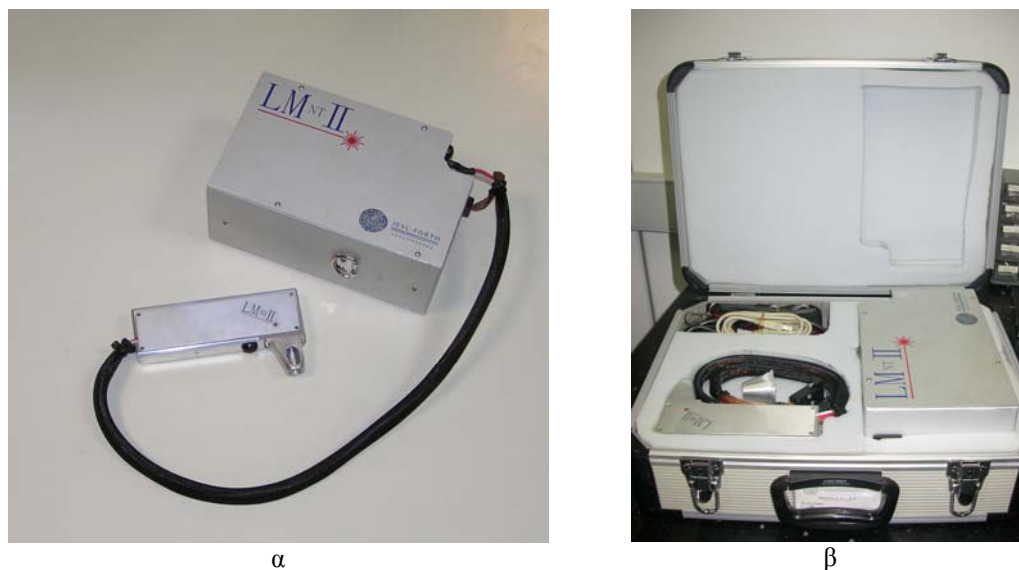
Σκοπός ήταν η ανάπτυξη μιας πλήρως φορητής διάταξης, που να προσφέρει ταχεία ανάλυση. Παράλληλα, στόχος ήταν το φορητό σύστημα να μεταφέρεται με απόλυτη αυτονομία, οπουδήποτε χρειάζεται. Επομένως, η επιλογή των συστατικών του στοιχείων έγινε με κριτήριο το μικρό μέγεθος. Τόσο το λέιζερ όσο και ο φασματογράφος που επελέγησαν ήταν από τα μικρότερα σε μέγεθος, που ήταν διαθέσιμα στην αγορά, όταν έγινε η ανάπτυξη του συστήματος. Ένα ακόμα κριτήριο ήταν και το μειωμένο κόστος, που αποσκοπεί στη μελλοντική εύκολη αγορά του συστήματος από εργαστήρια συντήρησης και μουσεία, που είναι δυνατόν να χρησιμοποιήσουν τη διάταξη χωρίς να χρειαστεί να απευθύνονται σε εξειδικευμένα εργαστήρια ανάλυσης. Παράλληλα, δόθηκε σημασία στη φιλικότητα της διάταξης προς τον μη εξειδικευμένο χρήστη, ο οποίος με στοιχειώδη εκπαίδευση είναι δυνατόν να τη χρησιμοποιήσει.

5.2. Φορητό σύστημα LIBS (LMNTII), v.1

5.2.1. Περιγραφή συσκευής

Η φορητή διάταξη φαίνεται στην Εικόνα 5.1. Το σύστημα αποτελείται από δύο τμήματα: μια μικρή μονάδα χειρός (κεφαλή) και την κύρια μονάδα. Και οι δύο μεταφέρονται μέσα σε μια μικρή βαλίτσα διαστάσεων 460x330x170 mm, η οποία μαζί με όλες τις απαραίτητες διατάξεις κι εξαρτήματα δε ζυγίζει πάνω από 8,6 kg.

Η κύρια μονάδα (255x160x110 mm) περιλαμβάνει το φασματόμετρο, την παροχή ρεύματος και μια μονάδα εισαγωγής χρονο-καθυστέρησης. Στον Πίνακα 5.1 παρατίθενται τα χαρακτηριστικά του φασματομέτρου. Η παροχή ρεύματος, που μετατρέπει 220V σε 12V, χρησιμοποιείται για τη λειτουργία του λέιζερ (ενεργοποίηση μονάδας υψηλής τάσης για τη λειτουργία των λυχνιών) και της μονάδας εισαγωγής χρονο-καθυστέρησης. Η τελευταία χρησιμοποιείται για να ενεργοποιήσει το μονοχρωμάτορα και τη μονάδα υψηλής τάσης του λέιζερ και να εισαγάγει μια καθυστέρηση στις δύο ενεργοποιήσεις. Δηλαδή, η ενεργοποίηση του ανιχνευτή CCD στο φασματόμετρο πραγματοποιείται ορισμένα ms μετά την ενεργοποίηση του λέιζερ, ώστε αυτός να καταγράφει το σήμα από την εκπομπή πλάσματος όσο το δυνατόν πλησιέστερα χρονικά στη στιγμή που εξέρχεται η δέσμη του λέιζερ. Δεν είναι όμως δυνατόν να γίνει και χρονική ανάλυση μέσω αυτής της μονάδας κυρίως γιατί το λέιζερ έχει παθητικό Q-switch και δεν είναι σταθερός ο χρόνος εξόδου του παλμού μετά την ενεργοποίηση των λυχνιών. Ο χρόνος διάρκειας καταγραφής του σήματος ρυθμίζεται από το λογισμικό του φασματογράφου, και είναι της τάξης του 1-2 ms, ώστε ουσιαστικά καταγράφεται η εκπομπή από το πλάσμα χρονικά ολοκληρωμένη.



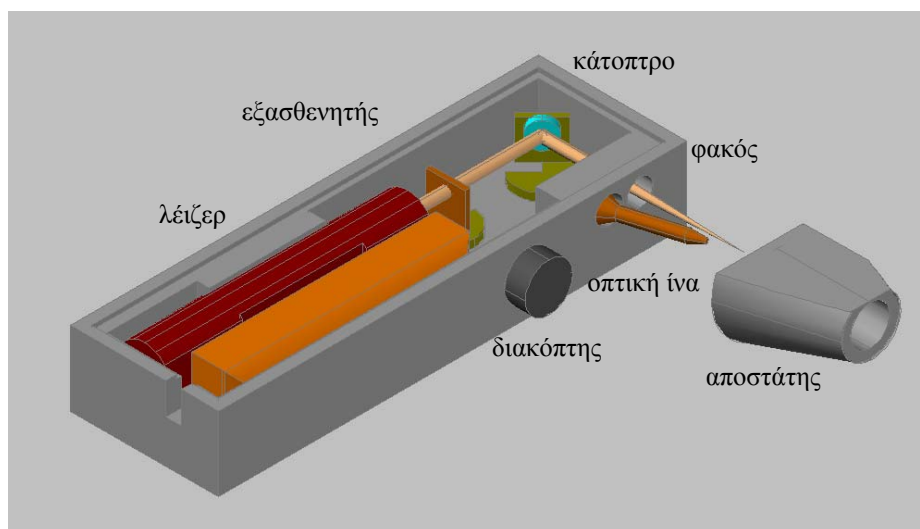
Εικόνα 5.1: Απεικονίζονται (α) τα κύρια τμήματα του LMNTII: η κεφαλή και η κύρια μονάδα, β) Η βαλίτσα μεταφοράς του συστήματος με όλο τον απαραίτητο εξοπλισμό

Πίνακας 5.1: Χαρακτηριστικά LMNTII

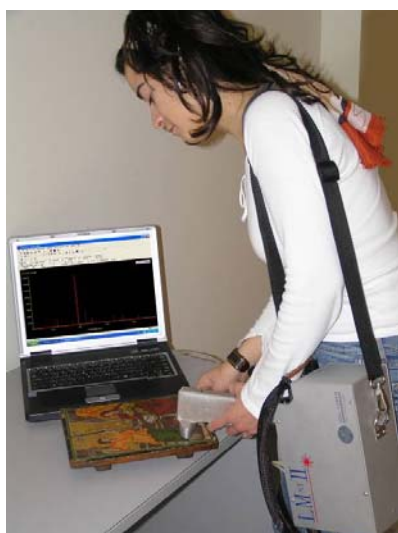
<p>Λείζερ Παλμικό Nd:YAG με παθητικό Q-switch, (MK-367, Kigre Inc. USA) Μήκος κύματος, $\lambda = 1064 \text{ nm}$ Χρονοδιάρκεια παλμού, $\tau = 8 \text{ ns}$ Μέγιστη ενέργεια, $E_{\text{max}} = 19 \text{ mJ}$ Διάμετρος δέσμης, $d = 200 \mu\text{m}$</p>
<p>Φασματόμετρο HR4000, Ocean Optics Inc. CCD-array 3648 στοιχείων Μέγιστη φασματική περιοχή κάλυψης: 230-680 nm Φασματική ανάλυση: 1 nm Αδυναμία χρονικής ανάλυσης</p>

Η μονάδα χειρός (177x57x28 mm) περιλαμβάνει την κεφαλή του λέιζερ, οπτικά που οδηγούν, εστιάζουν και ρυθμίζουν την ενέργεια της δέσμης του λέιζερ καθώς και μια οπτική ίνα που συλλέγει την εκπομπή πλάσματος και την οδηγεί στο φασματογράφο. Στο Σχήμα 5.1 φαίνεται το εσωτερικό της κεφαλής. Η δέσμη του λέιζερ, αφού εξέλθει από την κοιλότητα του λέιζερ, διέρχεται μέσα από έναν εξασθενητή ενέργειας, ο οποίος ρυθμίζει μέσω μεταβολής της γωνίας θέσης την ένταση της ενέργειας στο επιθυμητό επίπεδο. Κατόπιν ανάκλασης σε κάτοπτρο, η δέσμη στρέφεται κατά 90° και εστιάζεται από συγκλίνοντα φακό ($f = 30 \text{ mm}$) στην επιφάνεια του αντικειμένου. Η εκπομπή του πλάσματος συλλέγεται από μια οπτική ίνα ($d = 400 \mu\text{m}$), η οποία βρίσκεται σε γωνία 30° ως προς τη διεύθυνση της δέσμης

του λέιζερ και έχει απόσταση από την επιφάνεια περίπου 1 cm. Η άκρη της ίνας περιβάλλεται από τον ακροθέτη για την προστασία της. Ο ακροθέτης παράλληλα χρησιμεύει στο να ορίζει την απόσταση εργασίας. Για την εκκίνηση του λέιζερ επιλέγεται ένας από τους δύο διακόπτες που υπάρχουν στο σύστημα. Ο ένας βρίσκεται στην κύρια μονάδα και ο άλλος στη χειροκίνητη μονάδα.



Σχήμα 5.1: Η κεφαλή του συστήματος LMNTII



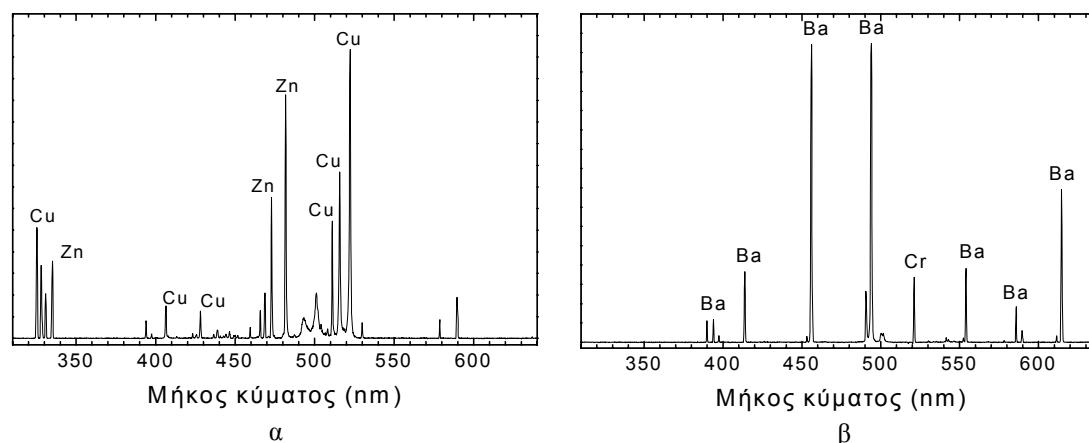
Εικόνα 5.2: Ανάλυση χρωστικών σε εικόνα με το φορητό σύστημα LIBS. Στη λεπτομερή φωτογραφία φαίνεται ο ακροθέτης που αγγίζει το αντικείμενο ενώ διακρίνεται και η οπτική ίνα

Η επικοινωνία και ο έλεγχος του ανιχνευτή καθώς και η μεταφορά δεδομένων στον Η/Υ πραγματοποιείται μέσω θύρας USB. Για τη διεξαγωγή της ανάλυσης ενός αντικειμένου, η επιφάνειά του τοποθετείται σε επαφή με τον ακροθέτη της χειροκίνητης μονάδας. Η θέση αυτή συμπίπτει με το σημείο εστίασης της δέσμης του λέιζερ, παρέχοντας με τον τρόπο αυτό

ακριβή στόχευση. Στην Εικόνα 5.2 φαίνεται ο τρόπος με τον οποίο γίνεται μια τυπική ανάλυση. Η κύρια μονάδα έχει αρκετά μικρό βάρος, ώστε να μεταφέρεται και να χρησιμοποιείται από έναν χρήστη.

5.2.2. Αξιολόγηση του συστήματος LIBS, LMnTII, στο εργαστήριο

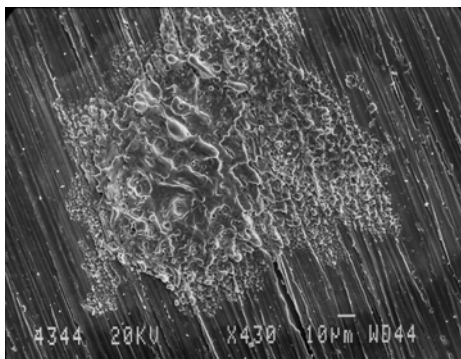
Τυπικά φάσματα φαίνονται στο Σχήμα 5.2. Καθώς ο ανιχνευτής δεν έχει τη δυνατότητα χρονικής ανάλυσης αναμένεται ένα φάσμα με αυξημένο συνεχές. Παρόλα αυτά, κάτι τέτοιο δεν αντικατοπτρίζεται στα φάσματα και αυτό οφείλεται εν μέρει στη μειωμένη ενέργεια του παλμού, που οδηγεί σε σχετικά χαμηλή ηλεκτρονιακή πυκνότητα και θερμοκρασία. Το εύρος μιας ατομικής γραμμής στο μισό του μέγιστου (FWHM) είναι περίπου 0.7 nm (για τη γραμμή του Cu στα 327.396 nm). Επίσης, στην Παράγραφο 3.3 (Σχήμα 3.9) αναφέρεται η χαμηλή ευαισθησία του φασματομέτρου (CCD) στο υπεριώδες.



Σχήμα 5.2: Τυπικά φάσματα LIBS από α) δείγμα ορείχαλκου και β) την κίτρινη χρωστική, BaCrO₄

Επειδή η ανίχνευση γίνεται, όπως ήδη περιγράφηκε, χωρίς χρονική ανάλυση, το φάσμα αποτελείται από ατομικές γραμμές εκπομπής, οι οποίες δε συναντώνται σε φάσματα χρονικά αναλυμένα και κάποιες από αυτές οφείλονται στην ατμόσφαιρα. Ο λόγος που οι γραμμές δεν εμφανίζονται σε χρονικά αναλυμένο φάσμα είναι ο μικρός χρόνος διάρκειας ζωής (εκατοντάδες ns), οπότε με εισαγωγή κατάλληλου τ_d οι γραμμές εξαλείφονται. Για παράδειγμα στο άζωτο της ατμόσφαιρας οφείλεται μια τέτοια χαρακτηριστική γραμμή, που εμφανίζεται σε όλα τα φάσματα, και είναι αυτή του απλά ιονισμένου ατόμου στα 500,148, 500,270, 500,515 και 500,732 nm [13].

Στην Εικόνα 5.3 απεικονίζεται τοπογραφία κρατήρα LIBS σε ορείχαλκο από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Το προφίλ της δέσμης φαίνεται αρκετά ανομοιογενές.

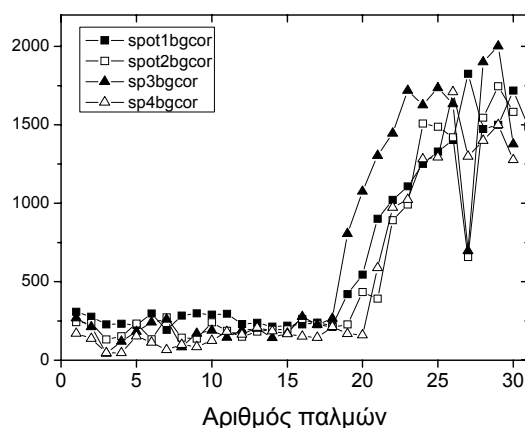


Εικόνα 5.3: Τοπογραφία κρατήρα LIBS σε ορείχαλκο από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM. ($N_p=20$ παλμοί, $F=6\text{ J/cm}^2$)

ΡΥΘΜΟΣ ΑΠΟΔΟΜΗΣΗΣ

Ο ρυθμός αποδόμησης ανά παλμό λέιζερ εξαρτάται εκτός από τη φύση του υλικού και από το είδος του λέιζερ. Για δεδομένο μήκος κύματος, οι παράμετροι που καθορίζουν το ρυθμό αποδόμησης είναι το προφίλ της δέσμης του λέιζερ, η πυκνότητα ενέργειας και η διάρκεια παλμού (δες Κεφάλαιο 4).

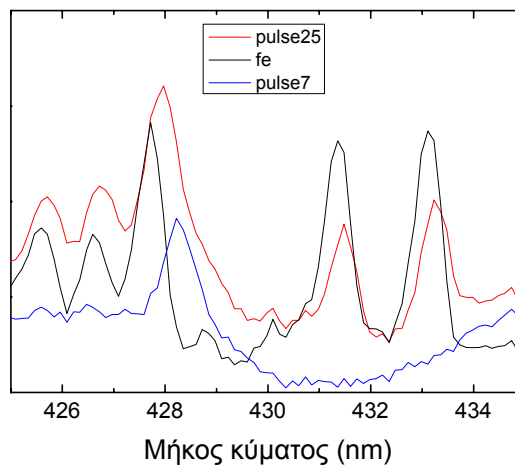
Στο φορητό σύστημα LIBS το λέιζερ έχει προφίλ δέσμης που μοιάζει με γκαουσιανό (Εικόνα 5.3). Για τη μέτρηση του ρυθμού αποδόμησης χρησιμοποιήθηκε ως δείγμα νόμισμα 2 λεπτών του ευρώ. Το νόμισμα επιλέχθηκε επειδή αποτελείται από πυρήνα σιδήρου με επικάλυψη χαλκού πάχους περίπου 20 μm . Μετρώντας τον αριθμό των παλμών που απαιτούνται για την αποκάλυψη του πυρήνα σιδήρου (που αποτυπώνεται από το χαρακτηριστικό φάσμα εκπομπής σιδήρου) και του βάθους του κρατήρα που σχηματίζεται μετά την αποδόμηση δύναται να υπολογιστεί ο ρυθμός αποδόμησης. Ο ρυθμός αποδόμησης δεν είναι σταθερός και γενικά παρατηρείται ότι στους πρώτους παλμούς η ποσότητα υλικού που αποδομείται είναι περισσότερη από ότι στους επόμενους, παρόλα αυτά είναι μια ικανοποιητική προσέγγιση (Παράγραφος 4.2.4, [19]).



Σχήμα 5.3: Εξέλιξη του σήματος εκπομπής του σιδήρου (432,57 nm) συναρτήσει του αριθμού των παλμών

Η ενέργεια παλμού είναι 12 mJ. Η πειραματική διαδικασία έχει ως εξής: η κεφαλή του συστήματος σταθεροποιείται και ένας παλμός λέιζερ ακτινοβολεί το δείγμα και το φάσμα εκπομπής καταγράφεται. Το δείγμα ακτινοβολείται με όσους παλμούς χρειάζονται ώστε να αποκαλυφθεί ο σίδηρος και να καταγραφεί το σήμα εκπομπής του. Η ίδια διαδικασία επαναλαμβάνεται σε τέσσερα διαφορετικά σημεία, ώστε να ελεγχθεί η επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων. Στο Σχήμα 5.3 παρατίθεται η εξέλιξη του σήματος εκπομπής του σιδήρου (432,57 nm) συναρτήσει του αριθμού των παλμών.

Από την τιμή της έντασης έχει αφαιρεθεί το συνεχές υπόβαθρο, αλλά δεν είναι μηδενικές ακόμα και για φάσματα, στα οποία ποιοτικά δεν ανιχνεύεται σίδηρος (πρώτοι παλμοί). Αυτό δικαιολογείται από τη φύση του φάσματος που φαίνεται στο Σχήμα 5.4. Λόγω του αυξημένου συνεχούς υποβάθρου, ακόμα και αν αφαιρεθεί αυτό, η τιμή της έντασης όταν δεν υπάρχει σίδηρος δε μηδενίζεται πλήρως κυρίως λόγω της παρακείμενης κορυφής που επικαλύπτει την ατομική γραμμή του σιδήρου.



Σχήμα 5.4: Υπέρθυση δύο φασμάτων LIBS που καταγράφηκαν μετά τον 7^ο (μπλε καμπύλη) και 25^ο παλμό (κόκκινη καμπύλη) καθώς και πρότυπου δείγματος Fe (μαύρη καμπύλη)

Τα τέσσερα σημεία στα οποία έγινε η στρωματογραφική ανάλυση παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά. Ύστερα από 19 με 20 παλμούς παρατηρείται εμφάνιση και συνεπώς απότομη αύξηση στην ένταση εκπομπής του Fe, η οποία συνεχίζεται μέχρι 25 παλμούς περίπου και κατόπιν σταθεροποιείται. Ο ακριβής αριθμός των παλμών που απαιτείται για την αποκάλυψη του υποκείμενου στρώματος ορίζεται σαν τον αριθμό των παλμών που απαιτείται ώστε να αυξηθεί η ένταση του σήματος του στοιχείου στο υποκείμενο στρώμα στο 50% της μέγιστης τιμή του, $p_{0,5}$ [20]. Στην προκειμένη περίπτωση είναι $p_{0,5} = 20$.

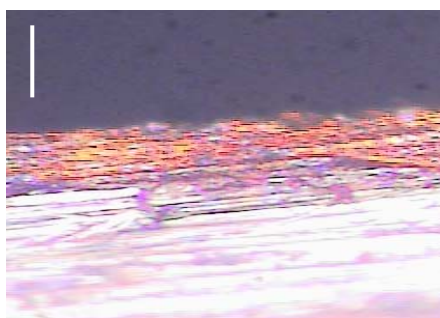
Στον Πίνακα 5.2 παρατίθεται η διάμετρος και το βάθος κάθε κρατήρα ύστερα από τη στρωματογραφική ανάλυση του νομίσματος. Η διάμετρος και το βάθος έχουν μετρηθεί με οπτικό μικροσκόπιο (Leica DMRM). Ο μέσος ρυθμός αποδόμησης ανά παλμό υπολογίζεται

διαιρώντας το βάθος του κρατήρα με το συνολικό αριθμό των παλμών. Στην τελευταία στήλη του πίνακα παρουσιάζεται ο ρυθμός αποδόμησης για κάθε κρατήρα. Η μέση τιμή που υπολογίζεται είναι $\bar{d} \sim 1,2 \mu\text{m}/\text{παλμό}$. Με αυτό το ρυθμό αποδόμησης, και αν θεωρηθεί ότι $\rho_{0,5} = 20$ παλμοί απαιτούνται για την αποκάλυψη του σιδήρου, το στρώμα χαλκού υπολογίζεται σε $d_N = 24 \mu\text{m}$, που είναι πολύ κοντά στην πραγματική τιμή του. Άλλωστε, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 5.4, τα όρια μεταξύ της επικάλυψης και του πυρήνα δεν είναι πλήρως καθορισμένα σε όλα τα σημεία της επικάλυψης.

Πίνακας 5.2: Χαρακτηριστικά κρατήρων LIBS, που δημιουργήθηκαν κατά τη στρωματογραφική ανάλυση σε νόμισμα των 2 λεπτών του ευρώ

Κρατήρας	Αριθμός παλμών	Διάμετρος (μm)	Βάθος κρατήρα (μm)	Ρυθμός αποδόμησης $\mu\text{m}/\text{παλμό}$
1	60	270	70	1.17
2	30	300	36	1.2
3	30	300	32	1.07
4	30	300	40	1.33

Παράλληλα, η εις βάθος ανάλυση ορίζεται ως το βάθος κατά το οποίο η ένταση του σήματος μεταβάλλεται από 84% στο 16% της αρχικής του τιμής. [20] Στην προκειμένη περίπτωση χρειάζονται περίπου 4 παλμοί για τη μετάβαση αυτή και συνεπώς είναι εις βάθος ανάλυση, $\Delta z = 4 \text{ παλμοί} \cdot 1,2 \mu\text{m}/\text{παλμό} = 4,8 \mu\text{m}$.



Εικόνα 5.4: Φωτογραφία από οπτικό μικροσκόπιο (x20) της τομής νομίσματος 2 λεπτών του ευρώ. Το κόκκινο είναι η επικάλυψη χαλκού και το λευκό ο πυρήνας σιδήρου, Κλίμακα: 20 μm

5.2.3. Εφαρμογές σε αρχαιολογικά αντικείμενα – Το φορητό σύστημα LMNTII στο Αρχαιολογικό Μουσείο της Μεσσήνης

Η πρώτη σειρά δοκιμών του φορητού συστήματος LMNTII σε αναλύσεις πεδίου πραγματοποιήθηκε στο Μουσείο της Αρχαίας Μεσσήνης (Πελοπόννησος, Ελλάδα) για την ανάλυση της μεταλλικής συλλογής του. Σκοπός των δοκιμών ήταν η εκτίμηση της απόδοσης

του συστήματος στην παροχή αξιόπιστων αποτελεσμάτων ποιοτικής και ημι-ποσοτικής ανάλυσης.

Πίνακας 5.3: Τα αρχαιολογικά δείγματα που αναλύθηκαν με το φορητό σύστημα LMNTII και η σύστασή τους όπως μετρήθηκε με XRF

Δείγμα	Χρονολογία	Cu	Sn	Zn	Pb	Fe	As	Sb
Ειδώλιο F3	3 ^{ος} π.Χ.	73,6	9	-	16,6	0,2	0,67	<0,14
Βάση από κήλυκα V2	2 ^{ος} π.Χ.	73	14,5	-	12,1	0,4	<0,25	<0,17
Εφυλλίδα, E4	2 ^{ος} π.Χ.	79,4	4,5	-	16,2	-	-	<0,15
Περώνη P2	3 ^{ος} π.Χ.	81,7	2,5	14,9	0,7	0,4	-	<0,13
Τετράγωνο κάτοπτρο M1h	2 ^{ος} π.Χ.	70,6	26	-	3,4	0,1	<0,03	<0,21
Θυμιατήριο V3	6 ^{ος} μ.Χ.	75,1	1,7	14,2	8,3	0,5	-	0,3
Στλεγγίδα S2	2 ^{ος} π.Χ.	87,1	11,9	-	0,1	0,6	0,3	<0,15
Μικρογραφική αξίνα SP1	2 ^{ος} π.Χ.	85	0,5	13,5	0,5	0,5	-	<0,1
Σαυρωτήρας W2	4 ^{ος} π.Χ.	82,1	6,9	-	10,7	0,2	<0,3	<0,15
Διακοσμητικό έλασμα DF3	3 ^{ος} π.Χ.	83,3	2,8	13,7	0,3	0,3	-	<0,13
Κυκλικό κάτοπτρο M2	2 ^{ος} π.Χ.	70,2	22,9	-	6,8	0,2	-	<0,2
Κυκλικό κάτοπτρο M4	2 ^{ος} π.Χ.	71,4	23,1	-	4,4	0,7	0,3	<0,17

Για ιστορικούς λόγους αναφέρεται, ότι ο αρχαιολογικός χώρος της Αρχαίας Μεσσηνίας ιδρύθηκε το 369 π.Χ. από τον Επαμεινώνδα των Θηβών και αποτελούσε την πρωτεύουσα της ανεξάρτητης Μεσσηνίας. Τα αντικείμενα που μελετήθηκαν καλύπτουν μια ευρεία χρονική περίοδο που κυμαίνεται μεταξύ 4^{ου} π.Χ. και 6^{ου} μ.Χ. αιώνα. Συγκεκριμένα αναλύθηκαν 12 μεταλλικά αντικείμενα, τα 11 από τα οποία χρονολογούνται μεταξύ του 4^{ου} και 2^{ου} αι. π.Χ., ενώ το ένα ανήκει στον 6^ο αι. μ.Χ. Πρόκειται για κάτοπτρα, εξαρτήματα όπλων, αγαλματίδια, αγγεία, πόρπες, στλεγγίδες και διακοσμητικά αντικείμενα. Ο κύριος όγκος των αντικειμένων που εξετάστηκαν ήταν κατασκευασμένα από τριμερή κράματα του χαλκού (Cu-Sn-Pb και Cu-Sn-Zn), ενώ αναλύθηκε και ένα αντικείμενο από τετραμερές κράμα. Τα αντικείμενα χωρίζονται σε δύο κατηγορίες. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν αντικείμενα, τα οποία αποτελούνται από τριμερή κράματα του χαλκού, Cu-Sn-Pb. Σε αυτά συγκαταλέγονται και κράματα με υψηλά ποσοστά Sn ([Sn]> 23%) αλλά και κράματα με υψηλά ποσοστά Pb (~16%). Η διακύμανση του Sn κυμαίνεται σε ποσοστά 3-27% περίπου. Η διακύμανση του ποσοστού του Pb είναι επίσης μεγάλη. Στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν τα αντικείμενα με Cu-Zn-Sn. Σε αυτά τα κράματα τα ποσοστά του Pb είναι [Pb]< 1%. Στον Πίνακα 5.3 παρατίθενται τα αντικείμενα που αναλύθηκαν με το φορητό σύστημα LIBS, παράλληλα με την ποιοτική και ποσοτική σύσταση όπως μετρήθηκε με διάταξη milli-XRF. [22]

Τα **αρχαιολογικά ερωτήματα** που τίθενται είναι αρκετά, όπως τέθηκαν από τους συντηρητές και αρχαιολόγους της συλλογής.

- Τίθεται ένα θέμα σχετικά με τη γυαλιστερή επιφάνεια των κατόπτρων που χρησιμοποιείτο για κατοπτρισμό. Τα κάτοπτρα που είναι κατασκευασμένα από υπερκασσιτερωμένα κράματα χαλκού διατηρούν σημαντικό μέρος αυτής της επιφάνειας. Αυτές οι περιοχές, αλλού είναι στιλπνές και αλλού παρουσιάζουν μία χαρακτηριστική αμαύρωση. Θα ήταν ενδιαφέρον ξεκινώντας από αυτές τις στιλπνές επιφάνειες και προχωρώντας προς τον καθαρό μεταλλικό πυρήνα να καταγραφούν οι διακυμάνσεις του κασσίτερου. Η στιλπνότητα οφειλόταν σε ένα επιφανειακό εμπλουτισμό σε κασσίτερο (μία διαδικασία που αναφέρεται ως εφίδρωση κασσίτερου στη βιβλιογραφία, [21]) και σε αυτή τη διαδικασία συμμετείχε το κράμα κατασκευής του αντικειμένου.
- Στα κάτοπτρα που δε διατηρείται η στιλπνότητα, αλλά παρουσιάζουν μία μαύρη επιφάνεια θα ήταν ενδιαφέρον να φανεί αν υπάρχει επιφανειακά εμπλουτισμός σε κασσίτερο σε σχέση με τον καθαρό μεταλλικό πυρήνα και αν αυτή η μαύρη επιφάνεια οφείλεται σε διάβρωση του κασσίτερου.
- Ένα ευρύτερο ερώτημα που τίθεται με τα αντικείμενα είναι κατά πόσο παρατηρείται σε σχέση με τη σύσταση του αρχικού κράματος απομάκρυνση του χαλκού ή του κασσίτερου από την επιφάνεια, κάτι το οποίο σχετίζεται με τις συνθήκες ταφής. Επίσης, είναι σημαντικό να αποκαλυφθεί αν οι μαύρες επιφάνειες οφείλονται σε τοπική απομάκρυνση του χαλκού και διάβρωση του κασσίτερου.
- Τα προϊόντα διάβρωσης και η κατάσταση των αντικειμένων εγείρουν μία σειρά από ερωτήματα αναφορικά με τη διαφορά στη σύσταση αυτών των προϊόντων. Μεταξύ άλλων υπάρχουν μαύρου χρώματος διαβρώσεις και φίνες πράσινες πατίνες, σχεδόν ομοιόμορφες και αρκετά λεπτές.
- Η συγκέντρωση του μολύβδου στα κράματα παρουσιάζει μεγάλες διακυμάνσεις. Τα αντικείμενα με υψηλά ποσοστά μολύβδου (πάνω από 12%) είναι σε καλή κατάσταση. Καλύπτονται συνήθως από μία λεπτή ομοιόμορφη επιφάνεια προϊόντων διάβρωσης του χαλκού. Επειδή ως γνωστό ο μολύβδος σχηματίζει συσσωματώματα, σε κάποια αντικείμενα που παρατηρούνται περιοχές με πολύ ανοιχτόχρωμα σχεδόν λευκά προϊόντα διάβρωσης, είναι σημαντικό να απαντηθεί το ερώτημα αν πρόκειται για μετακίνηση του μολύβδου προς την επιφάνεια και διάβρωση.

Με το σύστημα LMNTII αναλύθηκαν τόσο σημεία της επιφάνειας των αντικειμένων, στα οποία ήταν εκτεθειμένη η αρχική επιφάνεια του κράματος ύστερα από μηχανική απόξεση, όσο και διάφορες μορφές προϊόντων διάβρωσης, ώστε να απαντηθούν τα παραπάνω αρχαιολογικά ερωτήματα. Ύστερα από ανάλυση με το σύστημα LMNTII στα σημεία που

διεξήχθη και η ανάλυση με XRF προέκυψαν τα εξής αποτελέσματα, που συνοψίζονται στον Πίνακα 5.4.

Πίνακας 5.4: Τα αποτελέσματα της ποιοτικής ανάλυσης των αρχαιολογικών δειγμάτων με το φορητό σύστημα LIBS, LMNTII

Δείγμα	Cu	Sn	Zn	Pb	Fe	As	Sb	Ca	Na
Ειδώλιο F3	x	x	-	x	-	-	-	x	x
Βάση από κήλυκα V2	x	x	-	x	x	-	-	x	x
Εφυλλίδα, E4	x	x	-	x	-	-	-	-	-
Περώνη P2	x	x	x	-	-	-	-	x	x
Τετράγωνο κάτοπτρο M1h	x	x	-	x	-	-	-	x	-
Θυματήριο V3	x	x	x	x	x	-	-	x	-
Στλεγγίδα S2	x	x	-	-	x	-	-	x	x
Μικρογραφική αξίνα SP1	x	x	-	x	x	-	-	x	x
Σαυρωτήρας W2	x	x	-	x	x	-	-	x	x
Διακοσμητικό έλασμα DF3	x	-	x	-	-	-	-	x	-
Κυκλικό κάτοπτρο M2	x	x	-	x	x	-	-	x	-
Κυκλικό κάτοπτρο M4	x	x	-	x	x	-	-	x	x

x: ανιχνεύθηκε, -: δεν ανιχνεύθηκε

Παρατηρείται, ότι ανιχνεύθηκε ο Cu, το κύριο συστατικό σε όλες τις περιπτώσεις. Η ύπαρξη Sn και Zn επιβεβαιώθηκε σε όλες τις περιπτώσεις με εξαίρεση το αντικείμενο DF3, στο οποίο τα στοιχεία αυτά ταυτοποιήθηκαν μόνο στα προϊόντα διάβρωσης. Στο συγκεκριμένο αντικείμενο ανιχνεύθηκε και Ag σε δύο περιοχές διάβρωσης που εξετάστηκαν (στοιχείο που δεν ανιχνεύθηκε με ανάλυση XRF). Όσον αφορά στον προσδιορισμό Pb παρατηρήθηκε ότι όταν η περιεκτικότητα είναι $[Pb] < 1\%$, δεν ανιχνεύεται Pb με εξαίρεση το αντικείμενο SP1. Ο σίδηρος με περιεκτικότητα $[Fe] < 1\%$ σε όλα τα αντικείμενα, δεν ήταν σε όλες τις περιπτώσεις ανιχνεύσιμος και ιδιαίτερα όταν είχε συγκέντρωση $[Fe] < 0,5\%$. Όσον αφορά σε αρσενικό και αντιμόνιο δεν ήταν ανιχνεύσιμα, καθώς οι χαρακτηριστικές ατομικές κορυφές τους είναι στο υπεριώδες και στην περιοχή αυτή ο φασματογράφος εμφανίζει μειωμένη ευαισθησία. Εντούτοις, ανιχνεύτηκε σε όλες τις περιπτώσεις Ca και σε ορισμένες και Na, ως προϊόντα επιφανειακών επικαθήσεων, στοιχεία που δεν ανιχνεύθηκαν με XRF. Καθώς ο αριθμός των παλμών που ακτινοβολούσαν το δείγμα ήταν μέχρι $N=5$ (για ανάλυση στην καθαρή από διάβρωση επιφάνεια), το σήμα από το Ca μειωνόταν, αλλά δεν εξαφανιζόταν, υποδηλώνοντας την ύπαρξη του σε μεγαλύτερο βάθος, της τάξης των εκατοντάδων nm ή ακόμα και μm . Αντίθετα, το Na ήταν παρόν συνήθως κατά τους πρώτους 2-3 μόνο παλμούς.

Για την ποιοτική ανάλυση οι ατομικές γραμμές που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται στον Πίνακα 5.5.

Πίνακας 5.5: Αναλυτικές ατομικές γραμμές που χρησιμοποιήθηκαν για την ποιοτική ανάλυση των αρχαιολογικών αντικειμένων

Στοιχείο	Ατομικές γραμμές (nm)
Cu	324,751, 327,396, 437,711, 465,112, 510,554, 515,324, 521,820
Zn	330,258, 334,502, 472,215, 481,053
Sn	380,102
Pb	357,273, 363,956, 368,34, 373,99, 405,78

ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟΥ ΑΠΟ ΜΠΡΟΥΝΤΖΟ ΚΑΙ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα ήταν η ανάλυση του διακοσμητικού ελάσματος DF3 (Εικόνα 5.5). Κατά την ανάλυση της καθαρισμένης περιοχής, ανιχνεύθηκαν Cu και Zn, ενώ ο Sn και Pb δεν ήταν δυνατό να ανιχνευθούν (Σχήμα 5.5α). Επιπλέον, ανιχνεύεται μικρή ποσότητα Ca.

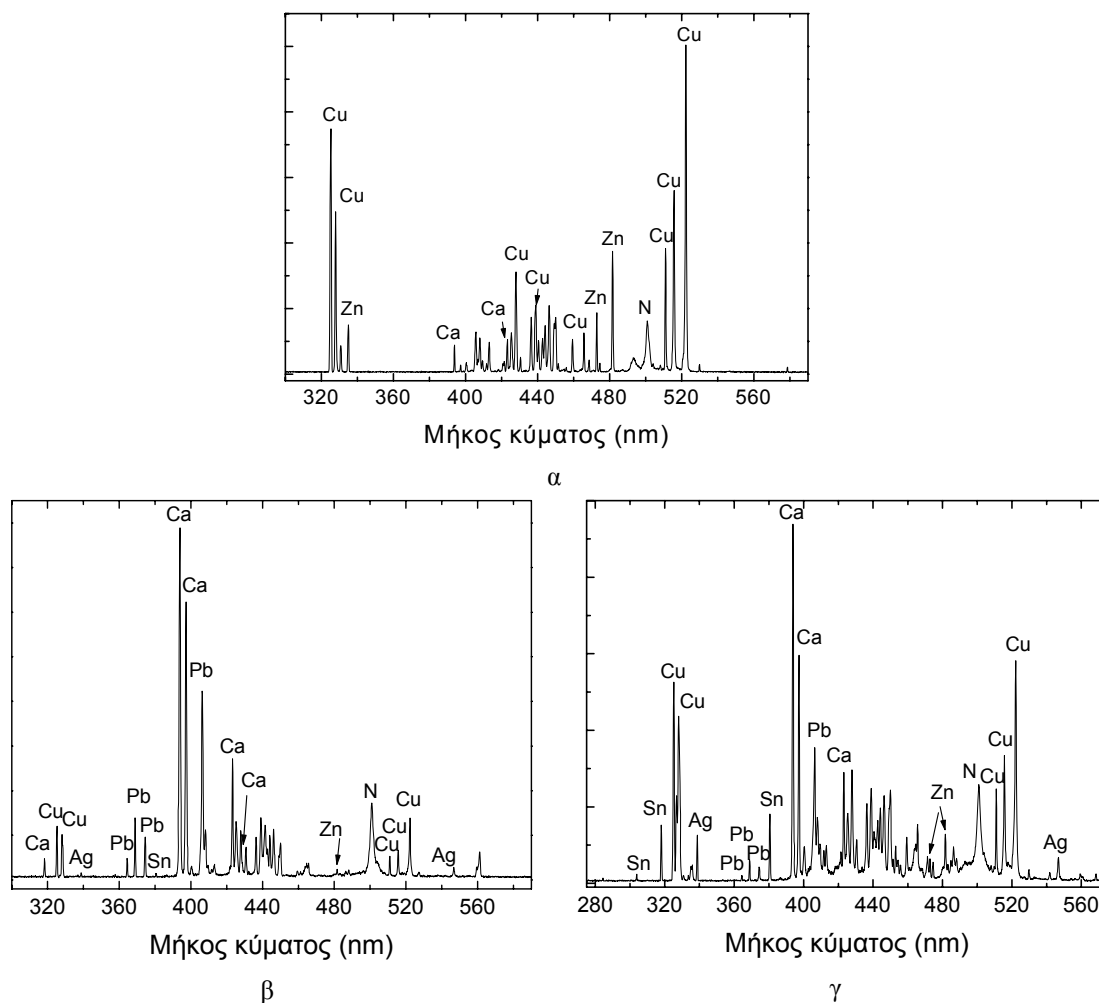


Εικόνα 5.5: Το διακοσμητικό έλασμα, DF3, από τις δύο πλευρές

Η ανάλυση λευκού προϊόντος διάβρωσης (Σχήμα 5.5β) επιβεβαίωσε την ύπαρξη εκτός από Cu και Zn και Pb, Sn και Ag. Στη διάβρωση αυτή επίσης η παρουσία του Ca ήταν πολύ έντονη, ενώ το σήμα από τον Cu και τον Zn ($I_{Zn}/I_{Cu} = 0,2$) ήταν πολύ μικρότερο από ότι στην καθαρισμένη περιοχή ($I_{Zn}/I_{Cu} = 0,8$). Επιπλέον, η διάβρωση είναι εμπλουτισμένη σε Pb. Η προέλευση της παρουσίας του Ag δεν είναι εξακριβωμένη, αλλά το πιθανότερο είναι ότι δεν είναι συστατικό του κράματος, αλλά ήταν σε επαφή με κάποιο αντικείμενο που περιείχε Ag. Μια άλλη πιθανότητα προέλευσής του είναι η χρήση $AgNO_3$ κατά τη συντήρησή του, αλλά καθώς δεν υπάρχουν αρχεία συντήρησης στο μουσείο μια τέτοια περίπτωση δεν είναι δυνατόν να επαληθευθεί. Ένα προϊόν διάβρωσης, μαύρου χρώματος (Σχήμα 5.5γ), που αναλύθηκε, περιείχε όλα τα στοιχεία που υπήρχαν και στη λευκή διάβρωση, αλλά σε

διαφορετικές αναλογίες. Συγκεκριμένα, η συγκέντρωση σε Cu, Sn, Zn και Ag είναι υψηλότερη. Το μόνο στοιχείο που φαίνεται να υπολείπεται σε σχέση με την παρουσία του στο λευκό προϊόν διάβρωσης είναι ο Pb. Μάλιστα, η ένταση της ατομικής κορυφής του Sn είναι αρκετά υψηλή, αντιστοιχώντας σε συγκέντρωση $[Sn] > 10\%$ (με βάση αναλύσεις μπρούντζου και όχι διάβρωσης) και αν συγκριθεί με τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRF όπου προκύπτει ότι η συγκέντρωση για τον Sn στην καθαρισμένη περιοχή είναι $[Sn] = 2,8\%$, συμπεραίνεται ότι ο τύπος αυτής της διάβρωσης είναι εμπλουτισμένος σε Sn.

Αυτά τα ποιοτικά και ημι-ποσοτικά συμπεράσματα είναι δυνατόν να βοηθήσουν τον συντηρητή, ώστε να κατανοήσει καλύτερα τους μηχανισμούς διάβρωσης και να αντιμετωπίσει κατάλληλα τους διαφορετικούς τύπους διάβρωσης. Το παράδειγμα αυτό αποδεικνύει την ικανότητα του φορητού συστήματος για *in situ* υψηλής χωρικής ανάλυσης εφαρμογές.



Σχήμα 5.5: Φάσματα LIBS από την ανάλυση του αντικειμένου DF3, α) εκτεθειμένη περιοχή, β) λευκό προϊόν διάβρωσης και γ) μαύρο προϊόν διάβρωσης

ΣΤΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Καθώς κατά την ανάλυση με LIBS διαπιστώθηκε ότι τα αντικείμενα παρουσίαζαν σημαντικές διαφορές τόσο στις συστάσεις μεταξύ των διαφορετικών προϊόντων διάβρωσης όσο και μεταξύ διάβρωσης και καθαρού μετάλλου, αποφασίστηκε η στρωματογραφική μελέτη των προϊόντων διάβρωσης, ώστε να εκτιμηθεί ο τρόπος με τον οποίο εξελίσσεται η ένταση του σήματος επιλεγμένων στοιχείων καθώς το λέιζερ εισέρχεται μέσα στο υλικό, γεγονός που είναι δυνατόν να αποκαλύψει τον επιφανειακό εμπλουτισμό ή την εξάντληση τους σε αυτά τα στοιχεία. Ένας ακόμα στόχος ήταν η εκτίμηση του πάχους των στρωμάτων διάβρωσης.

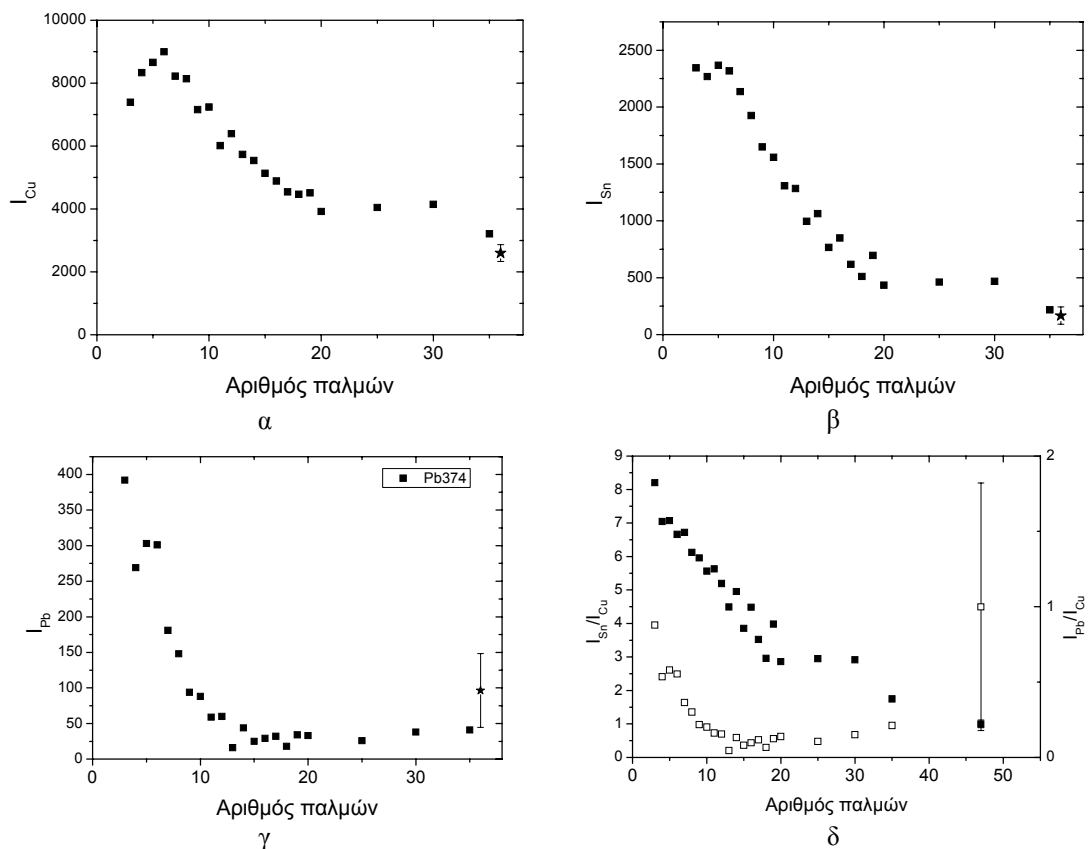
Το πρώτο δείγμα που αναλύθηκε ήταν το κάτοπτρο M4 (Εικόνα 5.6α). Το κάτοπτρο εμφανίζει περιοχές με ανακλαστική επιφάνεια, μια ομοιόμορφη μαύρη πάτινα και προϊόντα διάβρωσης πράσινου χρώματος.



Εικόνα 5.6: α) Το κάτοπτρο, M4 και β) Ο σαυρωτήρας, W2, Κλίμακα: 4 cm

Διεξήχθη στρωματογραφική ανάλυση στη μαύρη πάτινα με το επιλεγμένο σημείο να ακτινοβολείται με $N=50$ παλμούς και τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 5.6. Απεικονίζονται οι τιμές εντάσεων I_{Sn} (380,102 nm), I_{Cu} (324,751 nm) και I_{Pb} (373,99 nm) και παρατηρώντας τις διακυμάνσεις τους, φαίνεται μια μείωση καθώς το λέιζερ εισχωρεί στο στρώμα διάβρωσης. Το ίδιο συμβαίνει και για τον Sn και για τον Pb (στο διάγραμμα φαίνεται η εξέλιξη του σήματος μέχρι τους $N=35$ παλμούς γιατί για $N>35$ το σήμα ήταν ιδιαίτερα χαμηλό). Όσον αφορά στον Cu, αρχικά έχει μια συγκεκριμένη ένταση, που στη συνέχεια αυξάνεται και κατόπιν μειώνεται σε χαμηλότερα επίπεδα από ότι η αρχική ένταση. Στην κάτω δεξιά άκρη κάθε διαγράμματος ο αστερικός εκφράζει τη μέση ένταση και την τυπική απόκλιση που προκύπτει κατά την ανάλυση της καθαρισμένης από διάβρωση περιοχής. Ως αρχικό συμπέρασμα είναι δυνατόν να θεωρηθεί ότι η διάβρωση αυτή είναι εμπλουτισμένη σε όλα τα στοιχεία Cu, Sn και Pb. Όμως, πρέπει να τονιστεί ότι η αυξημένη ένταση στα επιφανειακά στρώματα ίσως οφείλεται και στη διαφορετική φύση της διάβρωσης σε σχέση με το καθαρό μέταλλο, που επάγει αυξημένη ένταση πλάσματος, λόγω της ύπαρξης επιφανειακών επικαθίσεων. Επίσης, από τα φάσματα LIBS παρατηρείται γενικευμένη

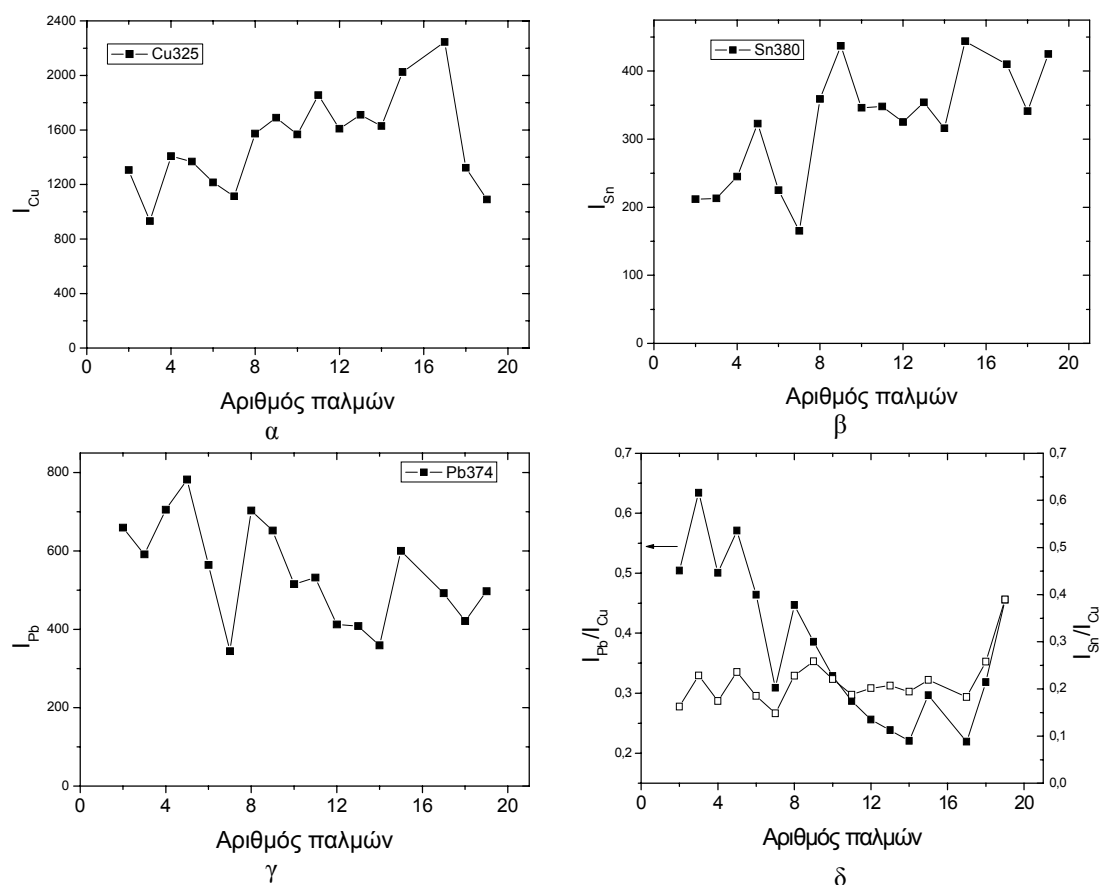
μείωση στην ένταση όλου του φάσματος καθώς το λέιζερ εισχωρεί στο υλικό. Το γεγονός αυτό συνδέεται σε μεγάλο βαθμό με τις πειραματικές παρατηρήσεις του Κεφαλαίου 4, όπου το σήμα σταθεροποιείται ύστερα από τους 50 παλμούς (Σχήμα 4.2).



Σχήμα 5.6: Εξέλιξη των εντάσεων (α) I_{Cu} , (β) I_{Sn} και (γ) I_{Pb} και (δ) των λόγων των εντάσεων του σήματος, I_{Sn}/I_{Cu} και I_{Pb}/I_{Cu} κατά την ανάλυση με 50 παλμούς λέιζερ του κατόπτρου M4. Το σημείο-αστερίσκος κάτω δεξιά αντιπροσωπεύει τις αντίστοιχες εντάσεις και λόγους για τις καθαρές από διάβρωση περιοχές

Για να διερευνηθεί περισσότερο το φαινόμενο και επειδή παράλληλα παρατηρείται και διαφορετικός ρυθμός μείωσης της έντασης για κάθε στοιχείο, υπολογίζονται οι λόγοι I_{Sn}/I_{Cu} και I_{Pb}/I_{Cu} . Επίσης, οι προαναφερθέντες λόγοι του στρώματος διάβρωσης και της καθαρισμένης περιοχής συγκρίθηκαν μεταξύ τους. Οι λόγοι έχουν κανονικοποιηθεί ως προς τους λόγους της καθαρής περιοχής, ούτως ώστε οι λόγοι στην καθαρή περιοχή να είναι $I_{Sn}/I_{Cu}=1$ και $I_{Pb}/I_{Cu}=1$ (Σχήμα 5.6δ). Παρατηρείται ο εμπλουτισμός της μαύρης πατίνας σε Sn. Πιο συγκεκριμένα, ο λόγος $(I_{Sn}/I_{Cu})_{πατίνα} = 8(I_{Sn}/I_{Cu})_{καθαρή\ περιοχή}$ κατά τους πρώτους παλμούς και καθώς το λέιζερ εισέρχεται σε μεγαλύτερο βάθος ο λόγος μειώνεται και στους 35 παλμούς πλησιάζει τον αντίστοιχο λόγο της καθαρής περιοχής. Το γεγονός αυτό πιθανώς αποτελεί ένδειξη, ότι το λέιζερ έχει εισχωρήσει στο καθαρό κράμα.

Όσον αφορά στο Pb, δεν παρατηρείται μεγάλη διαφορά μεταξύ των λόγων της πατίνας και της καθαρής περιοχής. Άλλωστε, ο λόγος I_{Pb}/I_{Cu} στην καθαρή περιοχή εμφανίζει μεγάλες διακυμάνσεις και δεν είναι εύκολο να εξαχθεί κάποιο σαφές συμπέρασμα. Συνεπώς, αυτού του είδους η διάβρωση παρουσιάζεται εμπλουτισμένη σε Sn.



Σχήμα 5.7: Εξέλιξη των εντάσεων I_{Cu} (α), I_{Sn} (β) και I_{Pb} (γ) αλλά και των λόγων των εντάσεων του σήματος, I_{Sn}/I_{Cu} και I_{Pb}/I_{Cu} (δ) κατά την ανάλυση με 20 παλμούς λέιζερ του σαυρωτήρα W2

Ένα ακόμα αντικείμενο που μελετήθηκε ήταν ο σαυρωτήρας (εξάρτημα όπλου) (Εικόνα 5.6β). Ακολουθείται η ίδια διαδικασία, αυτή τη φορά όμως επιλέχθηκε ένα προϊόν διάβρωσης πράσινης χροιάς. Το αντικείμενο ακτινοβολήθηκε με 20 παλμούς και τα αποτελέσματα της στρωματογραφικής ανάλυσης παρατίθενται στο Σχήμα 5.7. Όσον αφορά στις τιμές εντάσεων, παρατηρείται το εξής: ενώ οι εντάσεις I_{Cu} και I_{Sn} αυξάνονται σχεδόν στο διπλάσιο καθώς εισχωρεί το λέιζερ στην πράσινη κρούστα, η ένταση I_{Pb} μειώνεται στο μισό περίπου της αρχικής της έντασης. Πρέπει όμως να υπολογιστούν και οι λόγοι I_{Sn}/I_{Cu} και I_{Pb}/I_{Cu} . Προκύπτουν τα εξής αποτελέσματα (Σχήμα 5.7δ): κατ' αρχήν ο λόγος I_{Pb}/I_{Cu} μειώνεται προοδευτικά με την ακτινοβολή καθώς εισχωρεί το λέιζερ στη διάβρωση, παρόλο που η ένταση I_{Cu} αυξάνεται. Συνεπώς, η διάβρωση αυτή είναι εν μέρει εμπλουτισμένη σε Pb. Αντίθετα, ο λόγος I_{Sn}/I_{Cu} δε μεταβάλλεται αισθητά, αλλά μάλλον παραμένει σταθερός. Το

γεγονός αυτό ίσως οφείλεται στην αύξηση του σήματος I_{Cu} και I_{Sn} με τον ίδιο ρυθμό. Συνεπώς, δεν είναι δυνατόν να εξαχθεί ένα σαφές συμπέρασμα για την περιεκτικότητα σε Sn και Cu. Φαίνεται λοιπόν, πως αυτή η διάβρωση είναι εμπλουτισμένη σε Pb.

Μετά τις στρωματογραφικές αναλύσεις διαπιστώνεται ότι στα περισσότερα προϊόντα διάβρωσης υπάρχουν ποσοτικές διαφορές σε συγκεκριμένα στοιχεία σε σχέση με το υλικό κατασκευής, που σημαίνουν τον εμπλουτισμό ή την έλλειψη σε αυτά τα στοιχεία και η τεχνική LIBS δίνει τη δυνατότητα καταγραφής και παρακολούθησης του προφίλ κάθε στοιχείου. Παράλληλα, δίνει ενδείξεις και για το πάχος της διάβρωσης με την καταμέτρηση των παλμών λέιζερ που απαιτούνται για να φτάσει ο λόγος των εντάσεων των στοιχείων της διάβρωσης τον αντίστοιχο λόγο των εντάσεων του καθαρού μετάλλου. Με τον τρόπο αυτό, και γνωρίζοντας το ρυθμό αποδόμησης ανά παλμό, είναι δυνατόν να εκτιμηθεί το πάχος της διάβρωσης.

5.3. Φορητό σύστημα LIBS (LMNTII), v.2

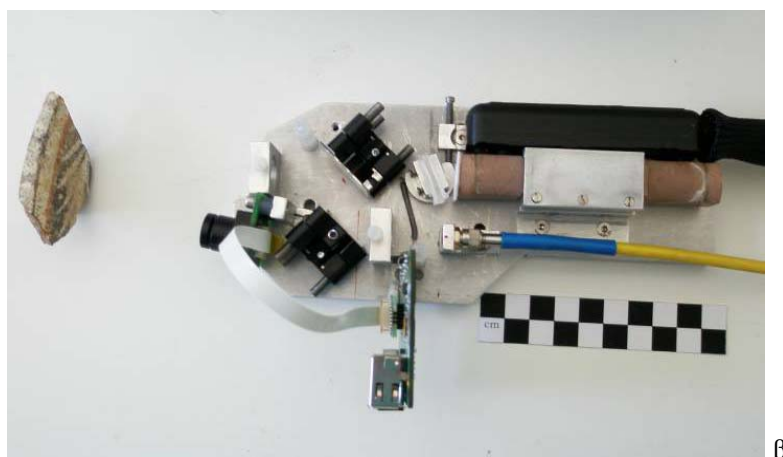
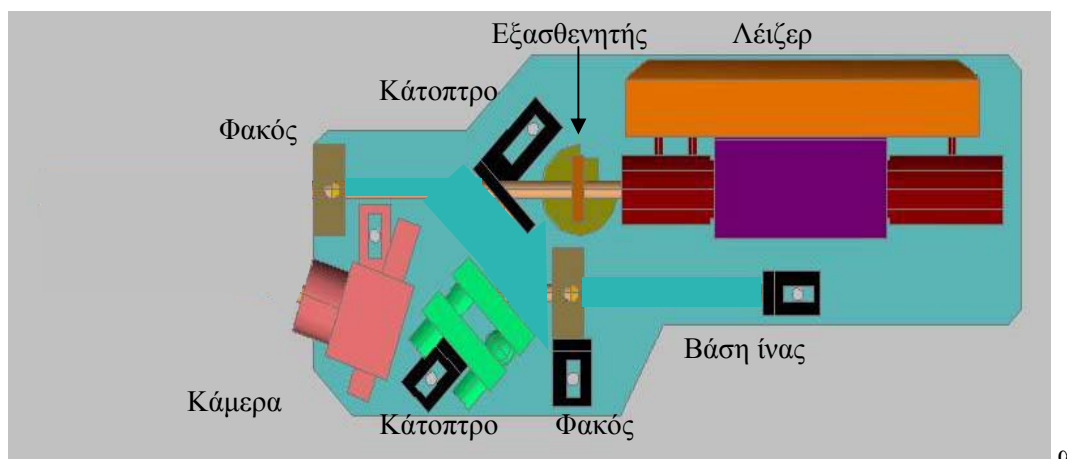
5.3.1. Περιγραφή συσκευής

Η εμπειρία της επιτόπου ανάλυσης αρχαιολογικών αντικειμένων στο Μουσείο της Αρχαίας Μεσσήνης απέδειξε τη χρησιμότητα της φορητής διάταξης και τη δυνατότητα εξαγωγής ποιοτικών αποτελεσμάτων και ημι-ποσοτικών εκτιμήσεων. Παράλληλα, έγιναν αντιληπτοί κάποιοι περιορισμοί στην εφαρμογή του συστήματος κυρίως ως προς το σχεδιασμό της μονάδας χειρός. Ο κυριότερος ήταν ότι δεν υπήρχε οπτική επαφή με το ακριβές σημείο του αντικειμένου προς ανάλυση, καθώς ο ακροθέτης έπρεπε να αγγίζει την επιφάνεια του αντικειμένου. Επιπλέον, η επαφή του ακροθέτη με το αντικείμενο δεν ήταν πάντα εύκολη, ιδιαίτερα για μη επίπεδα αντικείμενα, ενώ για αντικείμενα με σαθρή επιφάνεια ή μεγάλη αξία η επαφή δεν ήταν καν επιθυμητή. Τέλος, όταν χρειαζόταν να ακτινοβοληθεί το αντικείμενο με περισσότερους από ένα παλμούς, η μονάδα χειρός δεν ήταν εύκολο να παραμείνει ακριβώς στην ίδια θέση, λόγω του ότι ο χρήστης είναι δύσκολο να έχει απόλυτα σταθερό το χέρι πάνω στην επιφάνεια του αντικειμένου.

Για τους παραπάνω λόγους αποφασίστηκε ο επανασχεδιασμός της κεφαλής με κύριο μέλημα την ενσωμάτωση απεικονιστικής κάμερας που δίνει τη δυνατότητα πλήρους οπτικής επαφής με το σημείο ανάλυσης. Λόγω κυρίως του μικρού μεγέθους της χειροκίνητης μονάδας, αποφασίστηκε να γίνει πλήρης αναδιάταξη των οπτικών του συστήματος. Η χειροκίνητη μονάδα που προέκυψε έχει λίγο μεγαλύτερες διαστάσεις από την παλιά και συγκεκριμένα 195x90x35 mm.

Στην Εικόνα 5.7 απεικονίζεται το σχεδιάγραμμα της καινούριας κεφαλής με όλα τα συστατικά, καθώς και μια φωτογραφία με το σύστημα. Συγκεκριμένα, η δέσμη του λέιζερ

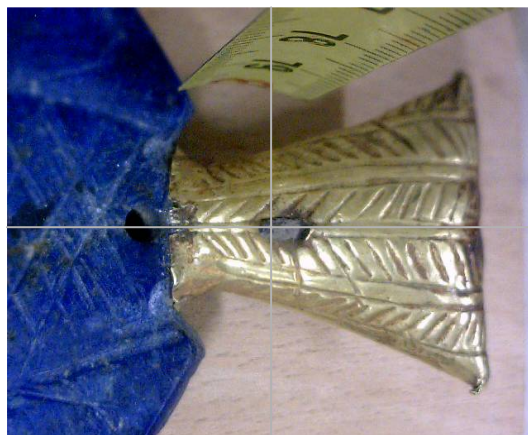
εξερχομένη από την κοιλότητα διέρχεται από τον εξασθενητή στα 1064 nm, ώστε να ρυθμιστεί η τιμή της ενέργειας στα επιθυμητά επίπεδα. Κατόπιν, διέρχεται (χωρίς να αλλάξει πορεία) από ένα κάτοπτρο με επικάλυψη αλουμινίου, το οποίο είναι τοποθετημένο σε 45° ως προς τη δέσμη και μετά εστιάζεται, μέσω συγκλίνοντα φακού από τηγμένη πυριτία και $f = 75$ mm, στην επιφάνεια του δείγματος. Η ακτινοβολία εκπομπής πλάσματος συλλέγεται από το φακό εστίασης, οδηγείται μέσω των δύο κατόπτρων (με επικάλυψη αλουμινίου) σε ένα άλλο φακό εστίασης με $f = 25$ mm και εστιάζεται στην είσοδο της οπτικής ίνας (διάμετρος: 600 μm). Σημειώνεται, ότι η επικάλυψη αλουμινίου έχει αφαιρεθεί στην περιοχή διέλευσης της δέσμης. Η ίνα μεταφέρει το οπτικό σήμα στην είσοδο του φασματογράφου. Στην Παράγραφο 4.2.3 δίνεται η καμπύλη ανακλαστικότητας κατόπτρου αλουμινίου, όπου φαίνεται πως το υπεριώδες τμήμα του φάσματος ($\lambda < 300$ nm) ανακλάται σε ποσοστό μικρότερο από 80%, γεγονός που έχει μικρή επίπτωση στα φάσματα και πρέπει να λαμβάνεται υπόψη.



Εικόνα 5.7: Η κεφαλή όπως σχεδιάστηκε στη δεύτερη εκδοχή της α) σε σχέδιο και β) σε φωτογραφία. Στη φωτογραφία διακρίνεται και η οπτική ίνα

Η κάμερα παρατήρησης είναι τοποθετημένη δίπλα στο φακό εστίασης σε μικρή γωνία ($\sim 20^\circ$), ώστε να απεικονίζει το σημείο της επιφάνειας του αντικειμένου που αναλύεται. Είναι

μια USB web κάμερα (Crypto CMe2+) 1.3 MPixel με φακό εστίασης από $f=3\text{cm}-\infty$. Αναπτύχθηκε επίσης ένα λογισμικό με το πρόγραμμα Labview ώστε να εισαχθεί σταυρόνημα στην εικόνα που λαμβάνεται στον Η/Υ και να είναι απολύτως καθορισμένο και γνωστό το σημείο το οποίο αναλύεται κάθε φορά. Στην Εικόνα 5.8 φαίνεται μια φωτογραφία από την κάμερα. Το οπτικό πεδίο στο σημείο παρατήρησης είναι περίπου $4 \times 4 \text{ cm}^2$.



Εικόνα 5.8: Φωτογραφία από την απεικονιστική κάμερα που είναι ενσωματωμένη στην κεφαλή του LMNTII. Διακρίνεται και το σταυρόνημα

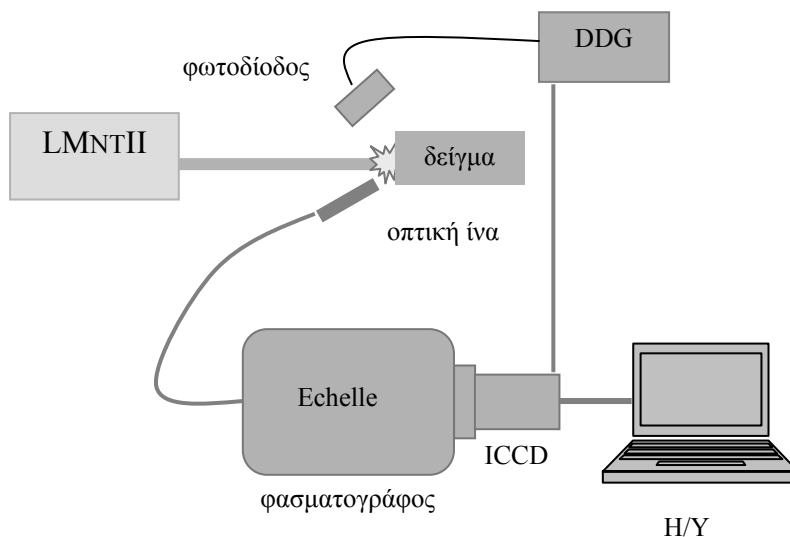
5.3.2. Αξιολόγηση του φορητού συστήματος, LMNTII, στο εργαστήριο

Καθώς το ενδιαφέρον εστιάζεται κυρίως σε ανάλυση κραμάτων χαλκού πρέπει να επιλεγούν οι ατομικές γραμμές οι οποίες θα χρησιμοποιούνται για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση. Για τον προσδιορισμό του Sn, οι συνήθεις ατομικές γραμμές οι οποίες χρησιμοποιούνται είναι στο υπεριώδες (270.651, 283.999, 286.332, 300.914, 303.412, 317.505, 326.234 nm, Πίνακας 4.6) και προέρχονται από διεγερμένα άτομα. Λόγω όμως της μειωμένης ευαισθησίας του ανιχνευτή στην περιοχή αυτή, αυτές οι κορυφές δεν είναι εύκολα παρατηρήσιμες. Μια χαρακτηριστική κορυφή που παρατηρείται είναι στα 380,102 nm και χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση του κασσιτέρου, αλλά και για οποιαδήποτε ποσοτική ανάλυση διεξάγεται. Επίσης, σε ποσοτικές αναλύσεις είναι σημαντικό να αξιολογηθεί η απόδοση ενός ανιχνευτή CCD, που δεν επιδέχεται χρονική ανάλυση με έναν ανιχνευτή ICCD, που έχει τη δυνατότητα χρονικής ανάλυσης και χρησιμοποιείται σε αναλύσεις LIBS.

Επιπλέον, ο τρόπος με τον οποίο πραγματοποιείται η ανίχνευση του πλάσματος στη δεύτερη έκδοση, είναι με συλλογή της οπισθοσκεδαζόμενης ακτινοβολίας πλάσματος μέσω συστήματος φακών εστίασης και κατόπτρων. Συνεπώς, πρέπει να συγκριθεί το σήμα εκπομπής ακτινοβολίας με τη νέα γεωμετρική διαμόρφωση με το αντίστοιχο που

καταγράφεται μέσω άλλου τρόπου ανίχνευσης και συγκεκριμένα με την οπτική ίνα τοποθετημένη σε γωνία 45° ως προς τη διεύθυνση διάδοσης της δέσμης.

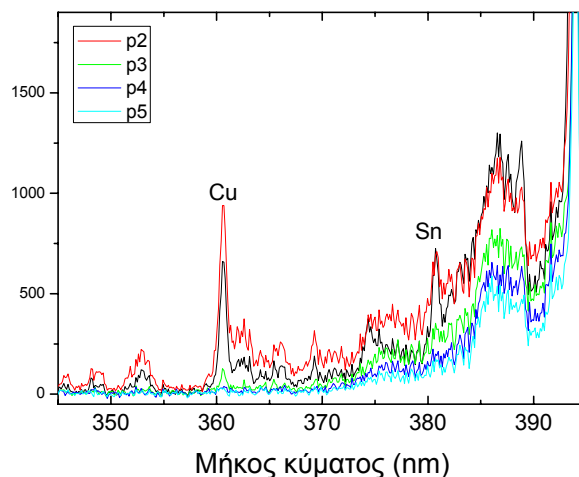
Για το λόγο αυτό, σχεδιάστηκε ένα πείραμα κατά το οποίο το λέιζερ του LMNTII (Kigre) επάγει τη δημιουργία πλάσματος στην επιφάνεια ενός αντικειμένου και καταγράφεται με το ανιχνευτικό σύστημα του LMNTII. Η πειραματική διάταξη φαίνεται στο Σχήμα 5.8.



Σχήμα 5.8: Πειραματική διάταξη για την ταυτόχρονη καταγραφή του σήματος από τα δύο ανιχνευτικά συστήματα, Echelle-ICCD και Ocean Optics (CCD), με δημιουργία πλάσματος από το ίδιο λέιζερ του LMNTII (Kigre)

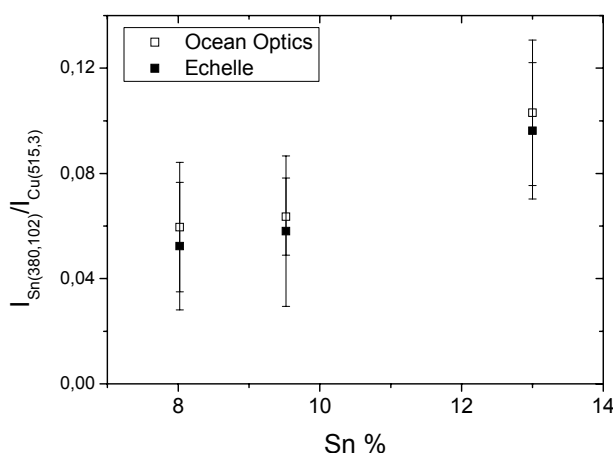
Ταυτόχρονα, μια οπτική ίνα συλλέγει το σήμα εκπομπής τοποθετημένη σε γωνία του 45° ως προς τη διεύθυνση διάδοσης της δέσμης και σε απόσταση 1,5-2 cm από το αντικείμενο και το μεταφέρει σε φασματογράφο Echelle ο οποίος προβάλλει το φασματικά αναλυμένο σήμα σε ICCD με τη δυνατότητα χρονικής ανάλυσης ($\tau_d = 120\text{ns}$, $\tau_g = 1000\text{ns}$).

Για τη σύγκριση χρησιμοποιήθηκαν 6 πρότυπα δείγματα μπρούντζου με διαφορετικές συγκεντρώσεις σε Sn και Cu. Η ενέργεια του λέιζερ ήταν $E = 6\text{mJ}$. Ο αριθμός των παλμών που κάθε φορά ακτινοβολούσε το δείγμα ήταν $N = 5$, και υπολογίζεται ο μέσος όρος των φασμάτων $N = 2-5$. Παρατηρείται, ότι αρχικά το φάσμα έχει αυξημένη ένταση. Καθώς ο αριθμός των παλμών αυξάνεται, η συνολική ένταση του σήματος μειώνεται (Σχήμα 5.9). Συνεπώς, ενώ φαίνεται ότι στους πρώτους παλμούς ο Sn έχει μεγαλύτερη ένταση εντούτοις ο λόγος $I_{\text{Sn}}/I_{\text{Cu}}$ δεν έχει διαφορά με την αντίστοιχη τιμή στους επόμενους παλμούς. Αυτό οφείλεται πιθανότατα σε προϊόντα οξειδωσης, που είναι παρόντα στην επιφάνεια των δειγμάτων και ευνοούν τη δημιουργία ισχυρότερου πλάσματος. [19]



Σχήμα 5.9: Υπέρθηση φασμάτων από τους παλμούς N= 2-5 σε δείγμα μπρούντζου με περιεκτικότητα [Sn]= 6,32 % με το φασματογράφο Ocean Optics

Αυτή η συμπεριφορά παρατηρείται τόσο με το φασματογράφο Ocean Optics όσο και με το φασματογράφο Echelle. Επιπρόσθετα, η κορυφή στα 380,102 nm είναι ορατή με ευκρίνεια για δείγματα συγκέντρωσης [Sn]> 8%. Η ατομική γραμμή στα 380,152 nm δεν είναι ορατή για συγκεντρώσεις [Sn]< 8% τόσο με το σύστημα Ocean Optics όσο και με το Echelle, γεγονός που οφείλεται πιθανώς στο χαμηλό συντελεστή Einstein της μετάπτωσης από τη διεγερμένη στη θεμελιώδη κατάσταση (Πίνακας 4.19). Για τα δείγματα με μικρότερες συγκεντρώσεις η κορυφή του Sn είναι ευκρινής μόνο στους πρώτους 1-2 παλμούς και αυτό, όπως αναφέρθηκε, οφείλεται στο ότι η γενικότερη ένταση του φάσματος είναι αυξημένη.



Σχήμα 5.10: Ο λόγος $I_{380,152}/I_{515,3}$ για τρία δείγματα μπρούντζου με περιεκτικότητα [Sn]> 8%, όπως καταγράφηκε με παράλληλη καταγραφή του σήματος από τους δύο φασματογράφους

Για τους παραπάνω λόγους, και θέλοντας να συγκριθεί ποσοτικά ο λόγος I_{Sn}/I_{Cu} που ανιχνεύεται με τους δύο φασματογράφους, αυτό γίνεται αξιόπιστα μόνο για τα δείγματα με

περιεκτικότητα σε [Sn]> 8%. Στο Σχήμα 5.10 φαίνεται η σύγκριση των λόγων I_{Sn}/I_{Cu} (χρησιμοποιούνται οι ατομικές γραμμές: Sn: 380,152nm και Cu: 515,3nm) για τα τρία αυτά δείγματα, έτσι όπως καταγράφηκε με τους δύο φασματογράφους. Οι μέσοι όροι του λόγου, που υπολογίζονται για κάθε δείγμα είναι παραπλήσιοι και φαίνονται στον Πίνακα 5.6. Παρατηρείται, ότι τα δύο ανιχνευτικά συστήματα καταγράφουν τους ίδιους λόγους, συνεπώς το φασματοφωτόμετρο που χρησιμοποιείται στο LMNTII έχει παρόμοια αξιοπιστία με ένα ανιχνευτικό σύστημα που προσφέρει τη δυνατότητα χρονικής ανάλυσης.

Πίνακας 5.6: Λόγοι $I_{380,152}/I_{515,3}$ όπως υπολογίστηκαν με τους δύο φασματογράφους

Δείγμα	Echelle	Ocean Optics
K6	0,059±0,025	0,052±0,024
K9	0,063±0,015	0,058±0,029
Bs2	0,103±0,028	0,096±0,03

5.3.3. Εφαρμογές σε αρχαιολογικά αντικείμενα και έργα τέχνης

5.3.3.1. Ανάλυση αντικειμένων στο Εθνικό Αρχαιολογικό Μουσείο της Δαμασκού- Συρία

Στα πλαίσια της αξιολόγησης και χρήσης του νέου συστήματος LMNTII σε περιβάλλον μουσείου, το σύστημα μεταφέρθηκε στο Εθνικό Αρχαιολογικό Μουσείο της Δαμασκού-Συρία για αναλύσεις της μεταλλικής συλλογής. Είναι πολύ σημαντικό, ότι ήταν η πρώτη φορά που θα αναλύονταν τα αντικείμενα αυτά με μια αναλυτική τεχνική. Η συλλογή αποτελείται από μεταλλικά αντικείμενα ιδιαίτερης αρχαιολογικής και καλλιτεχνικής αξίας. Τα μέταλλα είναι είτε κράματα χαλκού είτε κράματα χρυσού και αποτελούν εκθέματα του Μουσείου. Τα αντικείμενα προέρχονται από δύο κυρίως αρχαιολογικές τοποθεσίες, το Mari και το Ugarit και χρονολογούνται από το 3000 π.Χ. (Πρώιμη Εποχή Χαλκού) και το 1300 π.Χ. (Υστερη Εποχή Χαλκού) αντίστοιχα μέχρι και τη Ρωμαϊκή Εποχή.

Στόχος ήταν η ανάλυση κραμάτων χαλκού και των προϊόντων διάβρωσής τους καθώς και των κραμάτων χρυσού. Η αναλυτική προσέγγιση αυτή τη φορά, ήταν διαφορετική σε σχέση με την περίπτωση των μετρήσεων στο Μουσείο της Αρχαίας Μεσσήνης. Λόγω της μεγάλης αρχαιολογικής αξίας των αντικειμένων σε συνδυασμό με τη μικρο-καταστρεπτική φύση της τεχνικής δεν ήταν δυνατόν να ακτινοβοληθεί ένα αντικείμενο με περισσότερους από N= 10 παλμούς. Το γεγονός αυτό συνεπάγεται αυτομάτως και την αδυναμία διεξαγωγής στρωματογραφικών αναλύσεων αλλά και αξιόπιστης ποσοτικής ανάλυσης, με τη διαδικασία που έχει περιγραφεί στο Κεφάλαιο 4. Όμως, ο περιορισμός στη χρήση αυξημένου αριθμού παλμών ήταν μια ευκαιρία να δοκιμαστεί η τεχνική υπό απαιτητικές συνθήκες. Επιπλέον, κανένα από τα αντικείμενα δεν είχε καθαριστεί μηχανικά ή με άλλο τρόπο, με συνέπεια η

πληροφορία που λαμβάνεται να προέρχεται κυρίως από προϊόντα διάβρωσης (κυρίως για τα κράματα του χαλκού).

Συγκεκριμένα αναλύθηκαν 11 αντικείμενα, εκ των οποίων 6 αγαλματίδια, 2 καρφίτσες, ένα εγχειρίδιο, ένα κύπελλο και ένα διακοσμητικό φύλλο χρυσού. Τα αντικείμενα φαίνονται στον Πίνακα 5.7. Τα αντικείμενα αναλύθηκαν και με XRF την ίδια περίοδο.

Πίνακας 5.7: Τα αντικείμενα που αναλύθηκαν στο Εθνικό Αρχαιολογικό Μουσείο της Δαμασκού με το σύστημα LMNTII και η σύγκριση με τα αποτελέσματα από XRF

Αντικείμενο	Προέλευση-χρονολογία	LIBS	XRF
Αγαλματίδιο θεού Anzo. Χρυσό και lapis lazuli	Mari, 3000 π.Χ.	Au, Ag, Cu, Ca, Na	Au, Ag, Cu,
		Na, Ca, Al, Si, Mg	Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Fe
Καρφίτσα 2395. Ασημένιο με επικάλυψη φύλλων χρυσού		Ag, Cu, Pb, Ca	Au, Ag, Cu, Pb, Bi
		Au, Cu, Ag, Ca	Au, Cu, Ag
Αγαλματίδιο θεότητας. Μπρούντζος με χρυσό		Cu, Pb, Ca, Na, Mg	Δεν αναλύθηκε
		Au, Ag, Cu, Ca, Na, Mg	
Αγαλματίδιο θεού Baal 3572. Μπρούντζος με φύλλα χρυσού	Ugarit, 1400-1300 π.Χ.	Cu, Sn, Ca, Na	Cu, Sn, Fe, As, Ca
		Au, Ag, Cu, Ca, Na	Au, Ag, Cu
Αγαλματίδιο θεού Baal RS06. Μπρούντζος με φύλλα χρυσού		Cu, Zn, Sn, Fe, Ca	Cu, Zn, Sn, Fe, Ca, As
		Au, Ag, Cu, Fe, Ca	Au, Ag, Cu, Ca
Αγαλματίδιο θεού El. Μπρούντζος με φύλλα χρυσού		Cu, Sn, Zn, Ca	Cu, Sn, Zn, Si, K, Fe
		Au, Ag, Cu, Ca, Na, Mg	Au, Ag, Cu
Κύπελλο. Ασημένιο		Ag, Cu, Ca, Na, Mg	Ag, Cu, Au, Pb, Bi
Εγχειρίδιο. Χρυσό		Au, Ag, Cu, Fe, Ca, Na, Mg	Au, Ag, Cu
Φύλλο χρυσού		Au, Ag, Cu, Ca, Na, Mg	Au, Ag, Cu
Καρφίτσα 408_25. Χρυσό		Au, Ag, Cu, Ca, Na, Mg	Au, Ag, Cu
Αγαλματίδιο θεάς Αφροδίτης. Μπρούντζος και χρυσό	Ρωμαϊκή εποχή	Cu, Zn, Pb, Sn, Ca, Na	Cu, Zn, Pb, Sn, Fe
		Au, Ag, Cu, Ca, Na	Au, Ag, Cu, Ca, Fe

* Οι δύο σειρές στα στοιχεία που ανιχνεύονται αντιστοιχούν στα δύο διαφορετικά υλικά που συνυπάρχουν στο αντικείμενο

Στην πλειοψηφία των περιπτώσεων τα αποτελέσματα που προκύπτουν για τη σύσταση σε κύρια στοιχεία κατά την ανάλυση με LIBS συμπίπτουν με τα αντίστοιχα από ανάλυση με XRF. Οι διαφορές εντοπίζονται κυρίως στην ανίχνευση ελασσόνων στοιχείων και ιχνοστοιχείων. Καθώς όλα τα αντικείμενα εμφανίζουν προϊόντα διάβρωσης, η ύπαρξη Ca, Na, Mg και Fe αποδίδεται στην ύπαρξη διάβρωσης. Στον Πίνακα παρατίθενται τα αποτελέσματα από τις αναλύσεις των «καθαρών» περιοχών. Εντούτοις, έχει αναλυθεί και πλήθος διαφορετικών προϊόντων διάβρωσης, που δεν παρατίθεται.



α



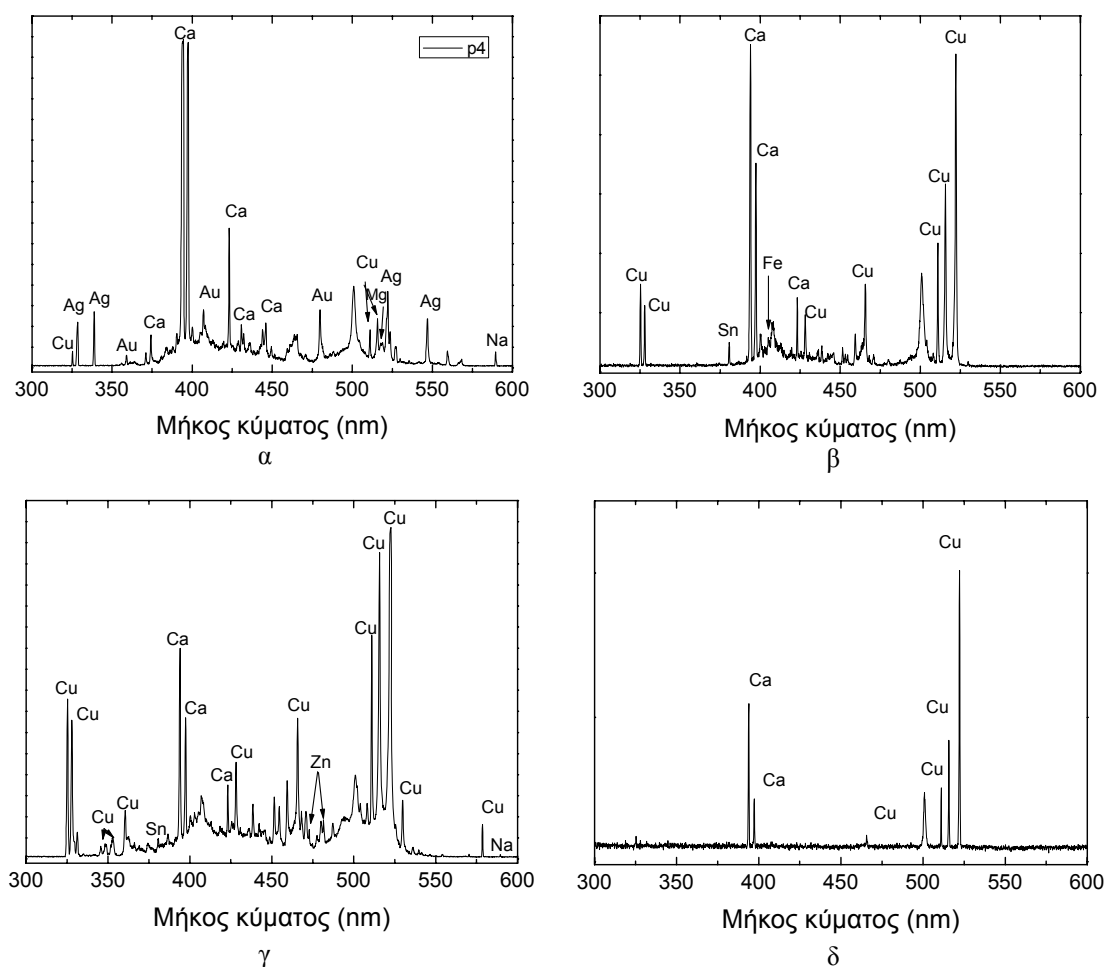
β

Εικόνα 5.9: Δύο από τα αγαλματίδια που αναλύθηκαν με το σύστημα LMNTII, α) καθιστή θεότητα, που πιθανότατα ανήκει στο θεό El (Ugarit, 1400-1300 π.Χ.) β) Αφροδίτη πάνω σε βάση (Ρωμαϊκή Εποχή)

Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα ήταν η ανάλυση του αγαλματιδίου του θεού El (Εικόνα 5.9α). Στο Σχήμα 5.11α παρατίθεται το φάσμα LIBS του φύλλου χρυσού, που καταγράφηκε μετά τον τέταρτο παλμό. Ταυτοποιούνται ως κύρια στοιχεία Au, Ag και Cu ενώ παράλληλα ανιχνεύονται και Ca, Na και Mg. Η παρουσία του Ca οφείλεται σε επιφανειακές επικαθήσεις, ίσως λόγω ταφής και είναι πολύ έντονη ακόμα και ύστερα από τον τέταρτο παλμό. Το Na οφείλεται και αυτό σε επιφανειακές επικαθήσεις, ενώ το Mg είτε οφείλεται και αυτό σε περιβαλλοντικούς παράγοντες είτε είναι συστατικό του κράματος. Όσον αφορά στο κράμα χαλκού, μία από τις περιοχές που αναλύθηκαν ήταν στην εξωτερική πλευρά του αριστερού χεριού του αγαλματιδίου σε περιοχή με διάβρωση μαύρου χρώματος. Το φάσμα (Σχήμα 5.11β) αποκαλύπτει την ύπαρξη Cu και Sn, ενώ ανιχνεύεται πολύ μικρή ποσότητα Fe και Ca. Μια άλλη περιοχή που αναλύθηκε, στον αριστερό ώμο του αγαλματιδίου (Σχήμα 5.11γ), αποκάλυψε παράλληλα και την ύπαρξη μικρής ποσότητας Zn. Τα αποτελέσματα επιβεβαιώθηκαν και με αναλύσεις XRF. Τέλος, πράσινο προϊόν διάβρωσης (Σχήμα 5.11δ) έδωσε φάσμα χαμηλής έντασης με εκπομπή από Cu και Ca, υποδηλώνοντας ότι πρόκειται για μια διάβρωση πλούσια σε χαλκό, ίσως μαλαχίτη ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$) ή ατακαμίτη ($\text{Cu}_2\text{Cl(OH)}_3$). Επειδή όμως από την ανάλυση XRF δεν ανιχνεύτηκε Cl, συμπεραίνεται ότι πρόκειται για μαλαχίτη.

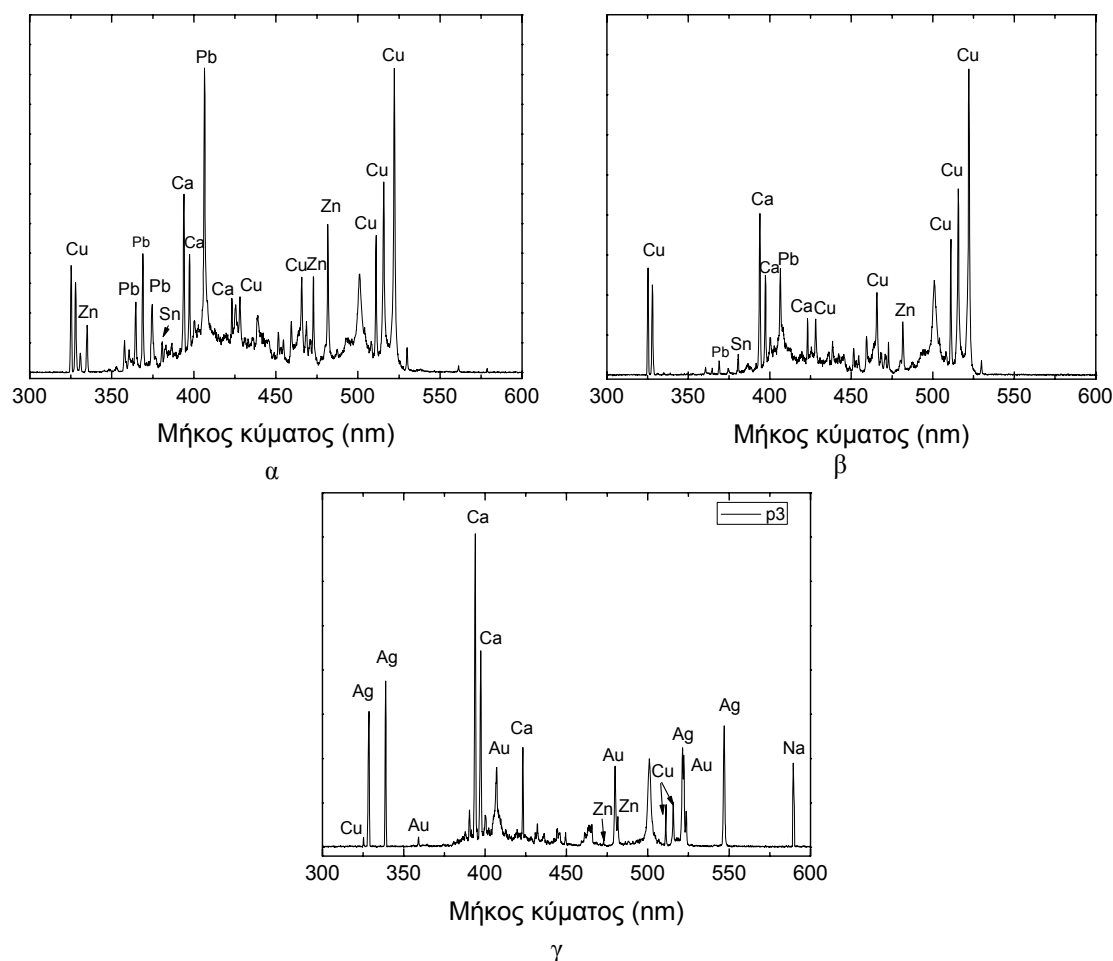
Ένα ακόμα αντικείμενο, που αναλύθηκε ήταν ένα αγαλματίδιο της θεάς Αφροδίτης (Εικόνα 5.9β). Στο Σχήμα 5.12 φαίνεται το φάσμα που αντιστοιχεί σε διάβρωση μαύρης χροιάς στην περιοχή του σώματος της θεάς. Ανιχνεύονται Cu, Sn, Zn και Pb, που αποδίδεται στη χρήση τετραμερούς κράματος. Επίσης, η ανάλυση μιας κόκκινης διάβρωσης στη βάση του

αγαλματιδίου (Σχήμα 5.12β) έδωσε σήμα από τα ίδια στοιχεία, αλλά σε διαφορετικές αναλογίες, εμφανίζοντας μειωμένες εντάσεις σε Pb και Zn ως προς τη μαύρη διάβρωση-κυρίως σώμα του αγάλματος. Οι ποσοτικές αυτές διαφορές, που επιβεβαιώνονται και με XRF, είναι πιθανόν να οφείλονται είτε στο διαφορετικό είδος διάβρωσης, είτε σε διαφορετικό κράμα που χρησιμοποιήθηκε στη βάση και στο αγαλματίδιο. Τέλος, τα χρυσά κοσμήματα του αγάλματος κατασκευάστηκαν από κράμα Au-Ag-Cu, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.12γ.



Σχήμα 5.11: Φάσματα LIBS από την ανάλυση του αγαλματιδίου του θεού ΕΙ από: α) το φύλλο χρυσού, β) τον μπρούντζο-αριστερό χέρι, γ) αριστερό ώμο και δ) πράσινο προϊόν διάβρωσης

Η ποιοτική ανάλυση με το σύστημα LMNTII δίνει πληροφορίες για μια πληθώρα διαφορετικών υλικών που δύνανται να συνυπάρχουν στο αντικείμενο. Στοιχεία, που ήδη έχουν αναφερθεί σε προηγούμενα παραδείγματα, αλλά και άλλα, όπως Au, Ag, Fe, είναι εύκολα ανιχνεύσιμα και δίνουν άμεσα πληροφορίες στους αρχαιολόγους ή/και συντηρητές. Όσον αφορά στην ποσοτική ανάλυση, αυτή τη φορά ήταν δύσκολο να εξαχθούν ασφαλή ποσοτικά αποτελέσματα, καθώς η επιφάνεια που αναλύοταν ήταν σε όλες τις περιπτώσεις επικαλυμμένη με προϊόντα διάβρωσης.



Σχήμα 5.12: Φάσματα LIBS από την ανάλυση του αγάλματιου της Αφροδίτης α) από μαύρο προϊόν διάβρωσης-σώμα του αγάλματος, β) κόκκινο προϊόν διάβρωσης-βάση του αγάλματος και γ) χρυσό

5.3.3.2. Ανάλυση ζωγραφικών έργων τέχνης

Με το σύστημα LMNTII είναι δυνατή η ανάλυση χρωστικών σε ζωγραφικά έργα τέχνης. Ένα παράδειγμα ήταν η ανάλυση εικόνας, δυτικής τεχνοτροπίας και αγνώστου καλλιτέχνη. Η εικόνα φαίνεται στην Εικόνα 5.10α και απεικονίζει την Αγία Βαρβάρα. Όπως φαίνεται η επιφάνεια της εικόνας σε πολλά σημεία έχει απωλέσει το ζωγραφικό της στρώμα και έχει αποκαλυφθεί η προετοιμασία.

Κατ' αρχήν αναλύθηκε η προετοιμασία, ώστε να ελεγχθούν εκεί οι βέλτιστες πειραματικές συνθήκες, αλλά και να υπάρχει μια αναφορά, ώστε κατά την ανάλυση των χρωματικών στρωμάτων, να διαφοροποιηθούν τα στοιχεία που προέρχονται από τη χρωστική σε σχέση με αυτά που προέρχονται από την προετοιμασία. Στο Σχήμα 5.13α παρατίθεται το φάσμα και όλες οι αναλυτικές γραμμές ταυτοποιούνται ως Ca. Συνεπώς πρόκειται είτε για CaCO_3 είτε για CaSO_4 . Η κόκκινη χρώση που αναλύθηκε απεικονίζεται στο Σχήμα 5.13β. Το κύριο στοιχείο που ανιχνεύθηκε είναι ο Fe και ταυτοποιήθηκε ως ώχρα (Fe_2O_3). Στο σχήμα έχει γίνει υπέρθεση των φασμάτων της κόκκινης χρώσης και πρότυπου δείγματος ώχρας, όπου φαίνονται καθαρά οι ομοιότητες. Παράλληλα, ανιχνεύεται και Ca, το οποίο προέρχεται από

την προετοιμασία, γεγονός που σημαίνει, ότι το στρώμα της χρωστικής απομακρύνθηκε λόγω της αποδόμησης από το λείζερ.

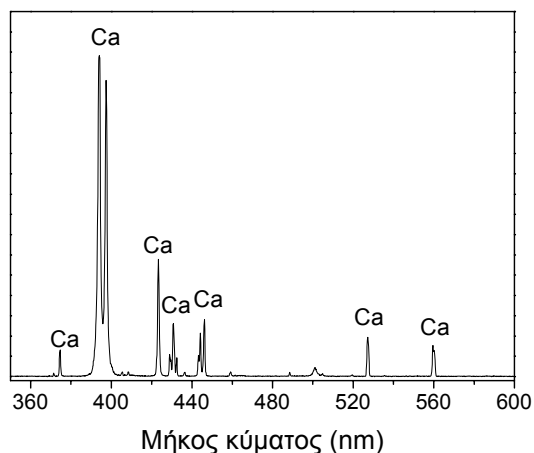


α

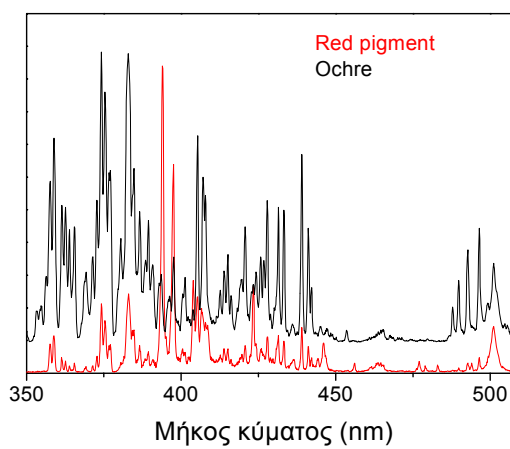


β

Εικόνα 5.10: Εικόνες που αναλύθηκαν με το σύστημα LMNTII, α) Αγία Βαρβάρα και β) Άγιος Τρύφων



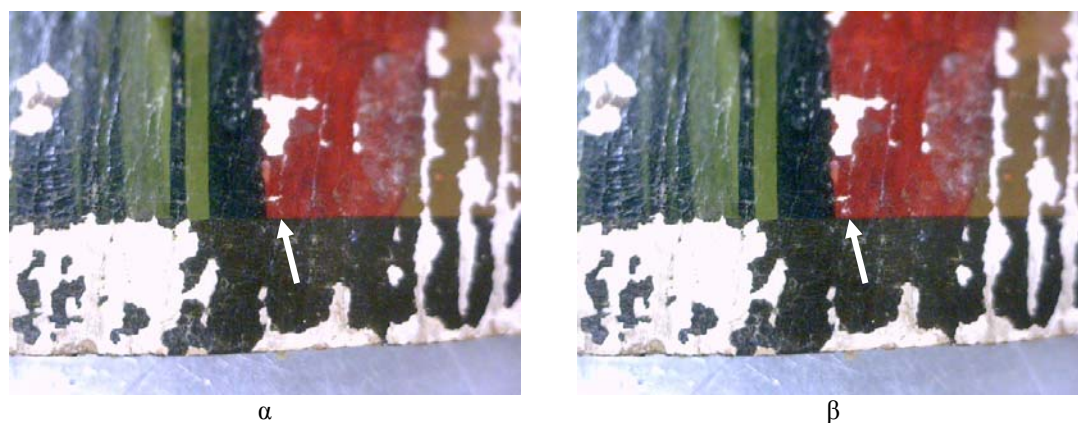
α



β

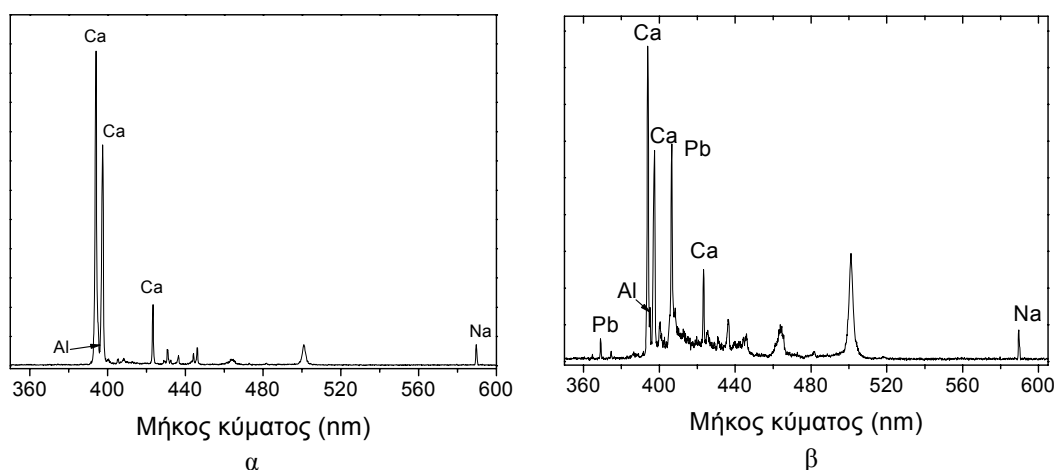
Σχήμα 5.13: Φάσματα LIBS από α) την προετοιμασία της εικόνας και β) κόκκινης χρωστικής (φάσμα κόκκινου χρώματος) καθώς και της πρότυπης χρωστικής, ώχρα (φάσμα μαύρου χρώματος)

Η απομάκρυνση της χρωστικής φαίνεται και στις φωτογραφίες από την κάμερα του συστήματος (Εικόνα 5.11), όπου στη φάση β (μετά την ανάλυση με LIBS) το χρώμα έχει απομακρυνθεί στο σημείο που έγινε η ανάλυση κι έχει αποκαλυφθεί η προετοιμασία, που είναι λευκή.



Εικόνα 5.11: Φωτογραφίες από την κάμερα του συστήματος, α) πριν την ανάλυση και β) μετά την ανάλυση με LIBS. Στην μύτη του λευκού βέλους φαίνεται ακριβώς το σημείο που αναλύθηκε

Με την ανάλυση της μπλε χρωστικής προέκυψε το φάσμα στο Σχήμα 5.14α. Τα μοναδικά στοιχεία που ανιχνεύθηκαν είναι Ca, Na και Al. Αν το Ca προέρχεται από την προετοιμασία, τα άλλα δύο στοιχεία προέρχονται από τα συστατικά της χρωστικής. Η μοναδική μπλε χρωστική που περιέχει αυτά τα στοιχεία είναι ο λαζουρίτης- $\text{Na}_3\text{Ca}(\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12})\text{S}$. Φυσικά, θα έπρεπε να ανιχνεύεται και Si, αλλά η βασική του αναλυτική γραμμή βρίσκεται στο υπεριώδες τμήμα του φάσματος (288,1nm) και είναι δύσκολα ανιχνεύσιμη από το συγκεκριμένο φασματογράφο. Όμως, η ύπαρξη των Ca, Na και Al αποτελεί ισχυρή ένδειξη για τη χρήση αυτής της χρωστικής, η χρήση της οποίας επιβεβαιώθηκε με ανάλυση Raman, που πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο με σύστημα Raman (Jobin Yvon).



Σχήμα 5.14: Φάσμα LIBS της α) μπλε και β) λευκής χρωστικής της εικόνας

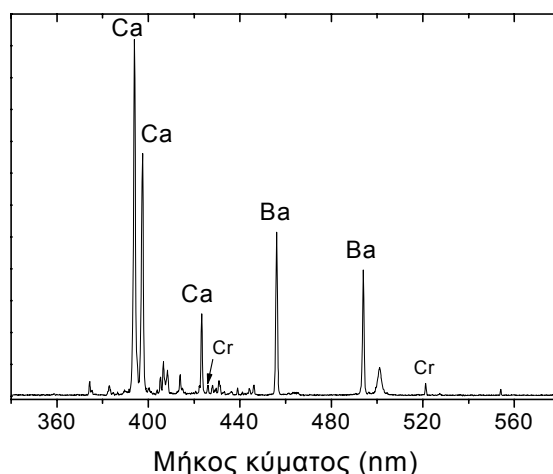
Αναλύθηκε επίσης η λευκή χρωστική, η οποία έχει χρησιμοποιηθεί στα γράμματα. Στο Σχήμα 5.14β φαίνεται το φάσμα και διακρίνονται οι χαρακτηριστικές ατομικές γραμμές του Pb, αλλά και των στοιχείων Ca, Na και Al. Παρατηρώντας τις φωτογραφίες από την κάμερα φαίνεται, ότι μετά την ανάλυση LIBS το σημείο που έγινε η ανάλυση έχει χάσει το αρχικό

του χρώμα (λευκό) και έχει αποκαλυφθεί το υποκείμενο μπλε στρώμα (Εικόνα 5.12). Συμπεραίνεται, ότι η λευκή χρωστική είναι το λευκό του μολύβδου, $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$. Οι χαρακτηριστικές γραμμές εκπομπής από Ca, Na και Al προέρχονται πιθανώς από την υποκείμενη μπλε χρωστική.



Εικόνα 5.12: Φωτογραφίες από την κάμερα του συστήματος, α) πριν την ανάλυση με LIBS και β) μετά την ανάλυση. Στην μύτη του λευκού βέλους φαίνεται ακριβώς το σημείο που αναλύθηκε

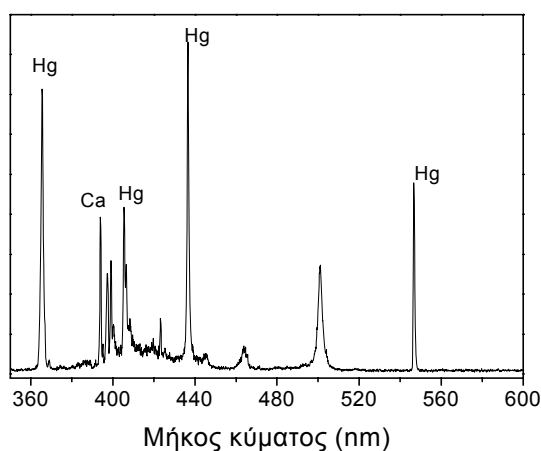
Το φάσμα της πράσινης χρωστικής παρατίθεται στο Σχήμα 5.15. Ανιχνεύονται τα στοιχεία Ba, Cr και Ca. Οι πιθανότητες είναι δύο. Είτε πρόκειται για μείγμα της πράσινης χρωστικής $Cr_2O_3 \cdot 2H_2O$ με τη λευκή χρωστική $BaSO_4$, είτε για μείγμα κίτρινης χρωστικής, $BaCrO_4$, και μπλε χρωστικής. Η μπλε χρωστική όμως δεν ήταν δυνατό να ταυτοποιηθεί. Το σήμα Ca προέρχεται από την προετοιμασία.



Σχήμα 5.15: Φάσμα LIBS της πράσινης χρωστικής, όπως καταγράφηκε με το σύστημα ανάλυσης

Ένα ακόμα ζωγραφικό έργο που αναλύθηκε απεικονίζεται στην Εικόνα 5.10β. Πρόκειται για εικόνα που απεικονίζει τον Άγιο Τρύφωνα και είναι αγνώστου καλλιτέχνη. Η εικόνα έχει

υποστεί τις επιπτώσεις λανθασμένων χειρισμών κατά τις επεμβάσεις συντήρησης με αποτέλεσμα η επιφάνεια να παρουσιάζεται καμένη σε πολλά σημεία και το επιφανειακό στρώμα χρώσης παρουσιάζει ασθενή πρόσφυση με το υποκείμενο υλικό. Συνεπώς η ανάλυση με το σύστημα LMNTII είναι δυνατόν να εξετάσει τη δυνατότητα λήψης φασμάτων LIBS σε χαλαρά συνδεδεμένα ως προς το υπόστρωμα υλικά. Η προετοιμασία αναλύθηκε και ανιχνεύθηκε Ca, αποδεικνύοντας την ύπαρξη CaCO_3 ή CaSO_4 σαν κύριου συστατικού. Η κόκκινη χρωστική, με την οποία έχουν ζωγραφιστεί τα γράμματα, αναλύθηκε και το φάσμα φαίνεται στο Σχήμα 5.16. Το κύριο στοιχείο που ανιχνεύθηκε ήταν Hg, αποδεικνύοντας τη χρήση της χρωστικής κιννάβαρη (HgS). Επίσης, η ύπαρξη Ca οφείλεται στην προετοιμασία.

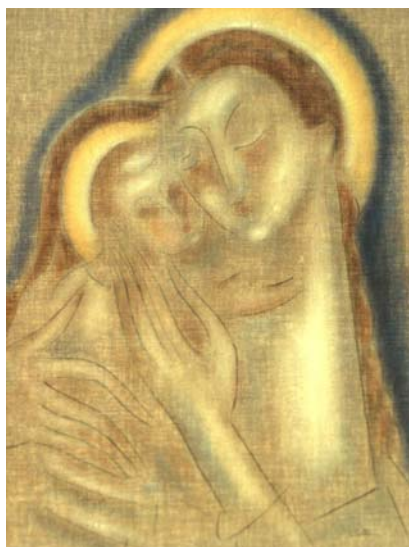


Σχήμα 5.16: Φάσμα LIBS από την κόκκινη χρωστική της εικόνας «Αγ. Τρύφων»

Τέλος, μια διαφορετική και αρκετά ιδιάζουσα περίπτωση ήταν η ανάλυση ενός ζωγραφικού πίνακα αγνώστου καλλιτέχνη, που χρονολογείται στον 20^ο αιώνα (Εικόνα 5.13). Η ιδιομορφία του πίνακα αυτού, έγκειται στο ότι ο καλλιτέχνης είχε ζωγραφίσει το θέμα του με πλήρη σχεδόν απουσία προετοιμασίας. Παράλληλα η χρωστική είχε χρησιμοποιηθεί σε πολύ χαμηλή συγκέντρωση ως προς το πληρωτικό υλικό και το πάχος του χρωματικού στρώματος ήταν πολύ μικρό με αποτέλεσμα να διαποτίσει τον καμβά. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.13β, ο καμβάς διακρίνεται έντονα κάτω από το χρωματικό στρώμα. Συνεπώς, κατά την ανάλυση με το σύστημα LMNTII είναι δυνατόν να ελεγχθεί η ικανότητα ανίχνευσης και ταυτοποίησης χρωστικών σε χαμηλές συγκεντρώσεις.

Η ανάλυση της προετοιμασίας, το φάσμα της οποίας φαίνεται στο Σχήμα 5.17α, οδήγησε στην ταυτοποίηση της ύπαρξης ενώσεων με βάση τον Zn, Ba, Pb, Ca και το Ti. Τα στοιχεία αυτά αποδίδονται στην ύπαρξη ενώσεων με βάση τον Zn (ZnS ή ZnO), το θειϊκό βάριο (BaSO_4), ο βασικός ανθρακικός μόλυβδος ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$) το ανθρακικό ή θειϊκό ασβέστιο (CaCO_3 , CaSO_4) και το οξειδίο του τιτανίου (TiO_2) αντίστοιχα. Επίσης, σε όλες τις χρώσεις ανιχνεύτηκαν Ca, Ti και Zn, τα οποία αποδίδονται σε ασβεστίτη (CaCO_3) ή γύψο

(CaSO₄), οξείδιο του τιτανίου (TiO₂) και οξείδιο ή άλλη ένωση με βάση τον Zn (ZnO ή ZnS) αντίστοιχα. Οι ενώσεις αυτές είναι πιθανότατα τα συστατικά του πληρωτικού υλικού που χρησιμοποιήθηκε από τον καλλιτέχνη. Επιπλέον, ανιχνεύονται και Al, Mg σε πολύ μικρές ποσότητες. Στο Σχήμα 5.17β παρατίθεται ένα χαρακτηριστικό φάσμα.

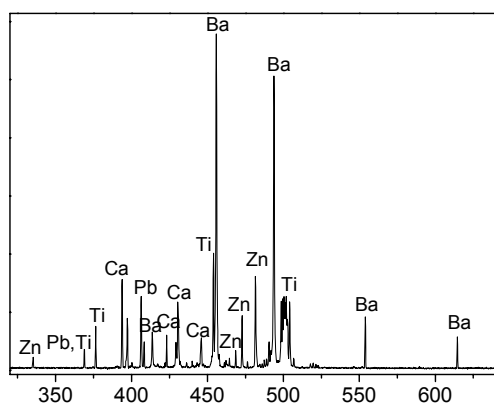


α

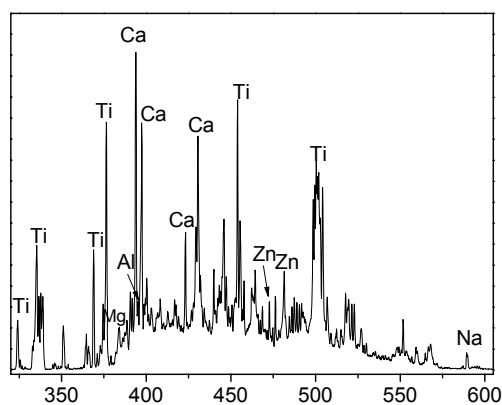


β

Εικόνα 5.13: Παναγία με βρέφος (α) και λεπτομέρεια (β)



α

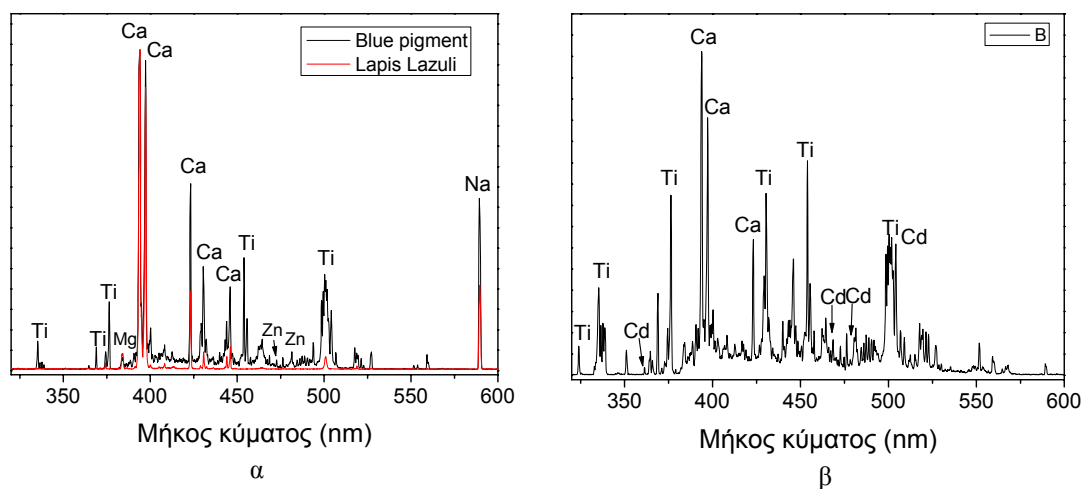


β

Σχήμα 5.17: Φάσματα LIBS α) της προετοιμασίας του ζωγραφικού πίνακα και β) του πληρωτικού υλικού των χρωματικών στρωμάτων

Όσον αφορά στις χρωστικές, η μπλε χρωστική εκτός από τα Ca, Ti, Zn, Mg και Al έδωσε πολύ έντονο σήμα από Na (Σχήμα 5.18α). Αναλύοντας μια πρότυπη χρωστική λαζουρίτη, Na₃Ca(Al₃Si₃O₁₂)S, όπου στο φάσμα LIBS το σήμα από το Na είναι υψηλό, και συγκρίνοντάς το με το φάσμα από την άγνωστη μπλε χρωστική, είναι δυνατόν να ειπωθεί ότι χρησιμοποιήθηκε λαζουρίτης ως μπλε χρώση. Επίσης, στην κίτρινη χρωστική ανιχνεύτηκε

μεταξύ των άλλων στοιχείων και Cd, μαρτυρώντας τη χρήση κίτρινου του καδμίου, CdS (Σχήμα 5.18β).



Σχήμα 5.18: Φάσματα LIBS α) της μπλε χρωστικής (μαύρο χρώμα) του πίνακα και της πρότυπης χρωστικής λαζουρίτη και β) της κίτρινης χρωστικής

Από αυτές τις εφαρμογές γίνεται σαφές, ότι με το φορητό σύστημα LIBS είναι σαφής και άμεση η ανάλυση ζωγραφικών έργων τέχνης για την ταυτοποίηση κυρίως των χρωστικών τους με την εφαρμογή ενός και μόνο παλμού. Επίσης, παρατηρείται ότι ο κρατήρας που σχηματίζεται έχει τέτοιο μέγεθος, που στις περισσότερες περιπτώσεις λόγω των ατελειών και της επιφανειακής τραχύτητας του ίδιου του έργου, δεν είναι δυνατόν να παρατηρηθεί δια γυμνού οφθαλμού, οπότε η τεχνική θεωρείται ως σχεδόν μη καταστρεπτική.

5.4. Συνδυασμός του φορητού συστήματος LMNTII με μ-XRF

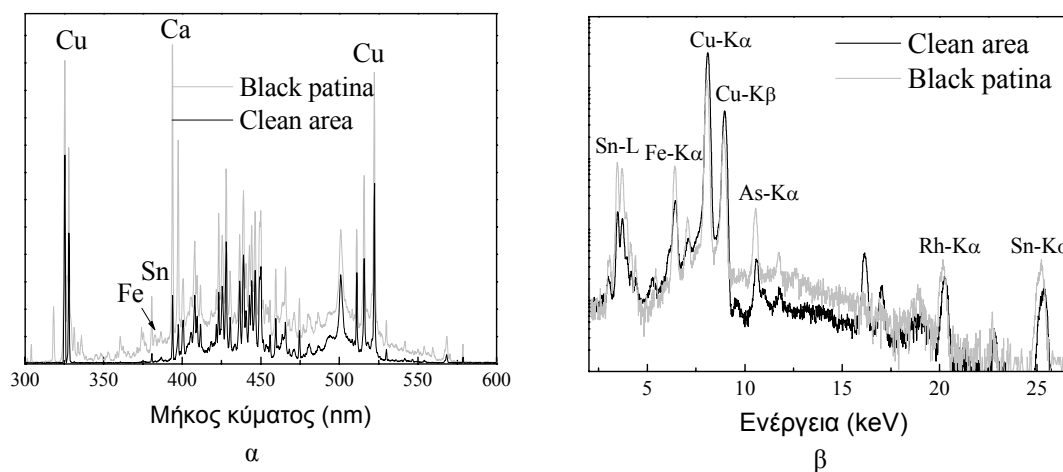
Το φορητό σύστημα LMNTII χρησιμοποιήθηκε κατ' αρχήν μεμονωμένα για την ανάλυση των αρχαιολογικών αντικειμένων του Μουσείου της Αρχαίας Μεσσήνης, όπως περιγράφηκε στην Παράγραφο 5.2.3. Παράλληλα, ένα φορητό σύστημα μ-XRF (Ινστιτούτο Πυρηνικής Φυσικής- Δημόκριτος) μεταφέρθηκε στο Μουσείο για την ανάλυση των ίδιων αντικειμένων. Σκοπός ήταν να αξιολογηθούν τα δύο συστήματα στο περιβάλλον ενός μουσείου και να συγκριθούν μεταξύ τους τα ποιοτικά και ποσοτικά αποτελέσματα των μετρήσεων από τις δύο τεχνικές, LIBS και μ-XRF. Με τον τρόπο αυτό θα γινόταν μια εκτίμηση των δυνατοτήτων της κάθε διάταξης αλλά και τεχνικής. Παράλληλα, και λαμβάνοντας υπόψη τη φύση των αντικειμένων και κυρίως το γεγονός της ύπαρξης προϊόντων διάβρωσης στην επιφάνειά τους, αποφασίστηκε μια διαφορετική αναλυτική προσέγγιση, που εφαρμόστηκε για πρώτη φορά. Συγκεκριμένα, επιχειρήθηκε ο συνδυασμός των δύο διατάξεων σε ένα ενιαίο σύνολο. Δύο

είναι οι τρόποι αναλυτικής προσέγγισης με το ενιαίο σύστημα: ο πρώτος είναι με δυναμικό συνδυασμό και ο δεύτερος με εφαρμογή της μιας τεχνικής μετά την άλλη.

Στο δυναμικό συνδυασμό, τόσο η δέσμη του λέιζερ όσο και η δέσμη των ακτινών X ευθυγραμμίζονται, ώστε να προσπίπτουν στο ίδιο σημείο του αντικειμένου προς ανάλυση και οι μετρήσεις για κάθε τεχνική γίνονται εναλλάξ. Συγκεκριμένα, γίνεται πρώτα η ανάλυση με LIBS και λαμβάνεται το αντίστοιχο φάσμα εκπομπής και κατόπιν διεξάγεται η ανάλυση με μ -XRF κάθε φορά σε νέο στρώμα υλικού, που αποκαλύπτεται λόγω της τοπικής αποδόμησης υλικού μετά την αλληλεπίδραση με έναν ή περισσότερους παλμούς λέιζερ.

Στη δεύτερη αναλυτική προσέγγιση, η ανάλυση με μ -XRF διεξάγεται μετά την ανάλυση με LIBS πάνω και γύρω από τον κρατήρα που έχει σχηματιστεί. Με τη διαδικασία αυτή είναι δυνατό να ληφθεί συμπληρωματική πληροφορία για τη στοιχειακή στρωματογραφία της αναλύομενης στοιβάδας διάβρωσης και να ελέγχονται τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά και η χωρική κατανομή των στοιχείων της αποδομημένης από το LIBS περιοχής. Γίνεται δηλαδή ένα είδος στοιχειακής χαρτογράφησης της αποδομημένης επιφάνειας.

Η μεθοδολογία εφαρμόστηκε σε τρία μπρούντζινα αντικείμενα: μια στλεγγίδα (S2), ένα κάτοπτρο με υψηλή συγκέντρωση σε κασσίτερο (M4) και έναν σαυρωτήρα (W2) (εξάρτημα όπλου). Τα σημεία που αναλύθηκαν περιλάμβαναν μια καθαρισμένη περιοχή ώστε να είναι αποκαλυμμένη η αυθεντική επιφάνεια, μια μαύρη πάτινα (για τα S2 και M4) και μια ανοιχτή πράσινη (για το W2). Η σύσταση των αρχαιολογικών αντικειμένων μετρήθηκε με μ -XRF και παρατίθεται στον Πίνακα 5.3.

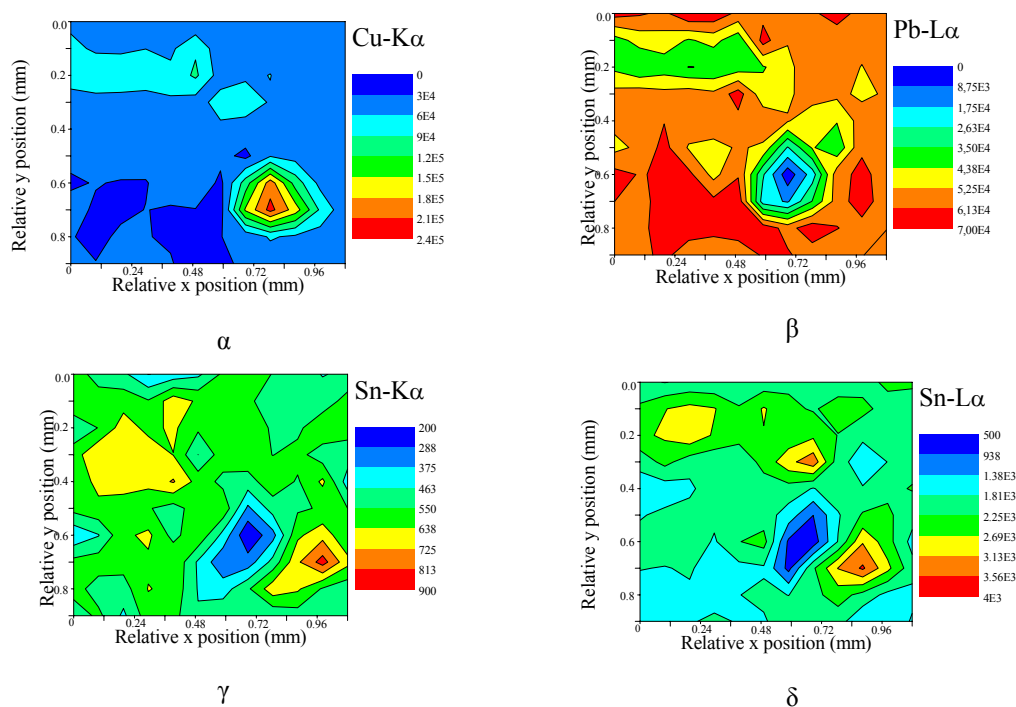


Σχήμα 5.19: Φάσμα α) LIBS και β) μ -XRF της στλεγγίδας. Το φάσμα γκρι χρώματος ανήκει στη μαύρη πάτινα και το φάσμα μαύρου χρώματος ανήκει στην καθαρισμένη περιοχή (κυρίως μέταλλο)

Τα φάσματα που καταγράφηκαν τόσο με την τεχνική LIBS όσο και με την τεχνική μ -XRF αποκάλυψαν την ίδια στοιχειακή σύσταση όσον αφορά στα κύρια στοιχεία τόσο στο κυρίως μέταλλο όσο και στο στρώμα διάβρωσης. Ενδεικτικό παράδειγμα δίνεται στο Σχήμα 5.19,

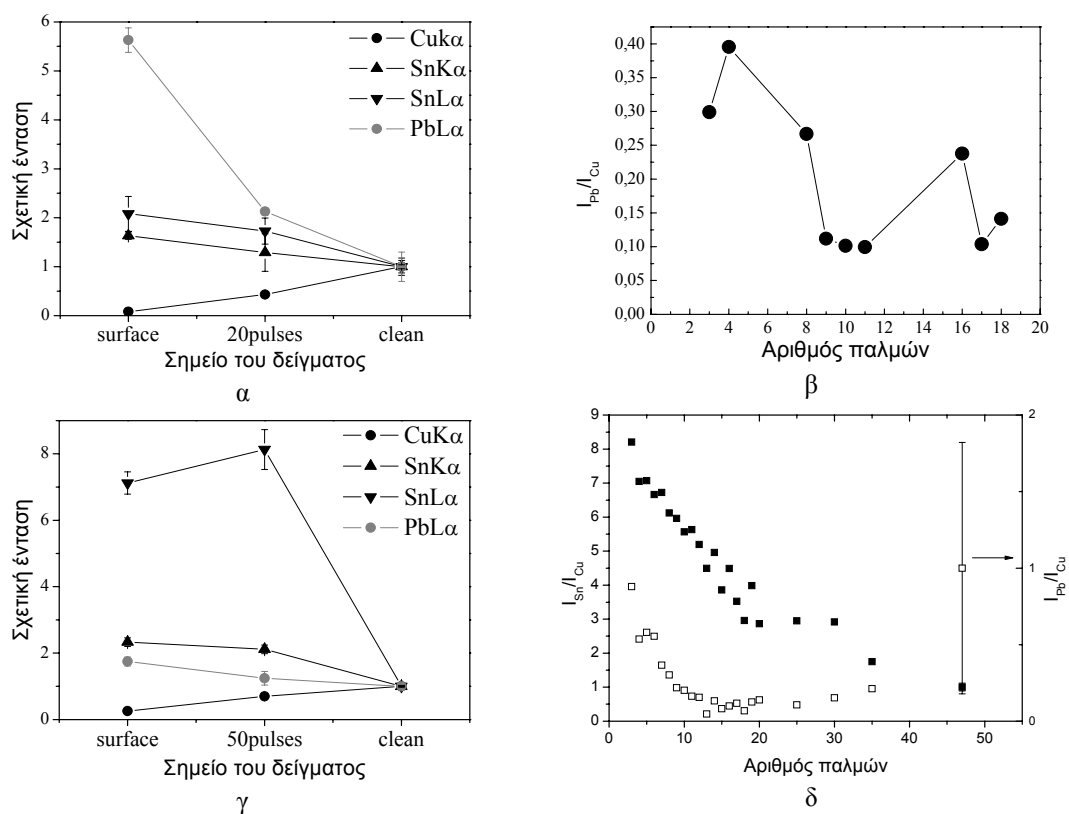
όπου παρατίθενται τα φάσματα κατά την ανάλυση με LIBS και μ -XRF από μια στλεγγίδα (Εικόνα 5.14β). Και με τις δύο τεχνικές ανιχνεύονται τα Cu, Sn και Fe. Το As ανιχνεύεται μόνο με την τεχνική μ -XRF, ενώ το Ca μόνο με την τεχνική LIBS. Εν γένει, τα στοιχεία Cu, Pb, Sn και Fe ανιχνεύονται και με τις δύο τεχνικές, ενώ τα As και το Sb ανιχνεύτηκαν μόνο με την τεχνική μ -XRF. Επιπλέον, επιφανειακές επικαθήσεις ασβεστίου (πιθανώς λόγω ταφής) στο στρώμα διάβρωσης ανιχνεύθηκαν μόνο με την τεχνική LIBS.

Επίσης, έγινε χαρτογράφηση με μ -XRF της στοιχειακής κατανομής των προϊόντων της **ανοιχτοπράσινης** διάβρωσης του αντικειμένου W2, ύστερα από αποδόμηση με 20 διαδοχικούς παλμούς λέιζερ. Στο Σχήμα 5.20 παρατίθεται η κατανομή της έντασης των χαρακτηριστικών ακτίνων X από Cu-K α , Sn-L α , Sn-K α και Pb-L α σε τέσσερα διαφορετικά γραφήματα. Ας σημειωθεί εδώ, ότι το σήμα από τη γραμμή Sn-L α προέρχεται από βαθύτερα στρώματα από ότι το σήμα από τη γραμμή Sn-K α . Η υψηλότερη ένταση, άρα και συγκέντρωση, υποδεικνύεται με θερμότερα χρώματα. Η γεωμετρική διαμόρφωση στον πυθμένα του κρατήρα LIBS διακρίνεται με ευκολία σε όλα τα γραφήματα, αφού φαίνεται η αντίθεση στη στοιχειακή ένταση μεταξύ της επιφάνειας και του κέντρου του κρατήρα. Η συνολική επιφάνεια σάρωσης είναι 1,1 x 1 mm².



Σχήμα 5.20: Στοιχειακή χαρτογράφηση με την τεχνική μ -XRF της περιοχής γύρω από τον κρατήρα που δημιουργήθηκε μετά την ανάλυση με LIBS του αντικειμένου W2. Πρόκειται για τις ακτίνες X που προέρχονται από: α) Cu-K α , β) Pb-L α , γ) Sn-K α και δ) Sn-L α

Λαμβάνοντας υπόψη τη συνολική επιφάνεια που σαρώνεται και προς τις δύο διευθύνσεις, υπολογίζεται ότι ο πυρήνας του κρατήρα (όπου η ένταση του Cu κυμαίνεται μεταξύ 20-25% της μέγιστης τιμής της) έχει διαστάσεις περίπου 120x120 μm^2 . Αυτή όμως είναι απλά μια εκτίμηση αφού οι πραγματικές διαστάσεις υπολογίζονται μόνο λαμβάνοντας υπόψη τη συγκεκριμένη χωρική ανάλυση της διάταξης $\mu\text{-XRF}$. Αυτοί οι χάρτες με τις εντάσεις των διαφόρων στοιχείων παρείχαν πολύτιμες πληροφορίες σχετικά με την επιφάνεια και την εις βάθος στοιχειακή κατανομή. Αν παρατηρήσει κανείς τη μη αποδομημένη περιοχή, διακρίνονται μεγάλες διακυμάνσεις και ειδικά στην περίπτωση των Cu-K α και Pb-L α γραφημάτων. Περιοχές με υψηλότερες εντάσεις σε Cu συνδέονται με χαμηλότερες εντάσεις σε Pb και το αντίστροφο. Ο κασσίτερος φαίνεται περισσότερο ισοκατανεμημένος στην επιφάνεια και η παρουσία του (πιθανότατα κασσιτερίτης-SnO $_2$) συνδέεται με προϊόντα διάβρωσης μπρούντζων. Αν συγκριθεί η επιφανειακή κατανομή με αυτή που παρατηρείται στον πυθμένα του κρατήρα LIBS, γίνεται φανερό ότι η διαδικασία αποδόμησης με LIBS αποκαλύπτει μια περιοχή με λιγότερο Pb και ενισχυμένο Cu σε σχέση με την επιφάνεια. Όσον αφορά στον Sn, παρουσιάζεται περισσότερο ισοκατανεμημένος στην επιφάνεια.



Σχήμα 5.21: Συνδυασμένα αποτελέσματα από $\mu\text{-XRF}$ και LIBS μετά την ανάλυση των αντικειμένων W2 και M4, α, γ: στοιχειακές εντάσεις από την ανάλυση με $\mu\text{-XRF}$ από την επιφάνεια και από τον πυρήνα του κρατήρα LIBS, κανονικοποιημένων ως προς το κυρίως μέταλλο β, δ: διακύμανση του λόγου I_{Sn}/I_{Cu} και I_{Pb}/I_{Cu} των εντάσεων από την ανάλυση LIBS καθώς ο αριθμός των παλμών αυξάνεται (Στο W2 δεν αναλύθηκε περιοχή καθαρού μετάλλου με την τεχνική LIBS)

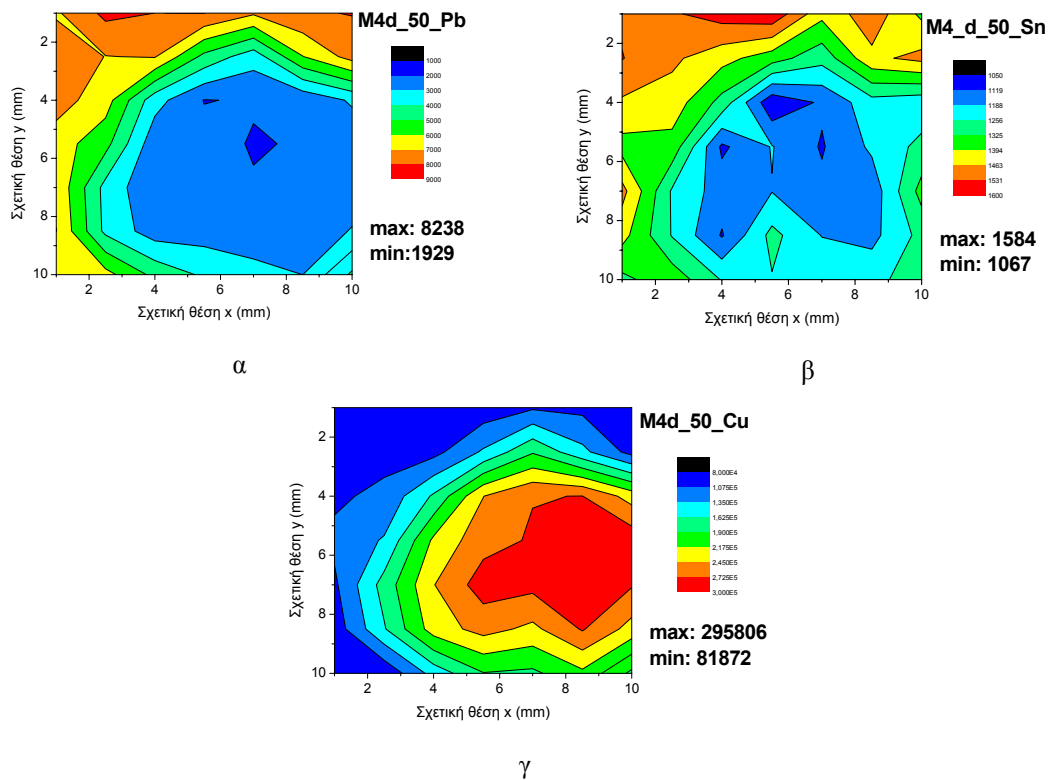
Για να αποτιμηθεί αν η περιοχή αυτή αντιπροσωπεύει περισσότερο το κυρίως κράμα του W2, η αντίστοιχη μέση τιμή της έντασης του XRF από την επιφάνεια και τον πυρήνα του κρατήρα LIBS κανονικοποιήθηκε σε σχέση με την επιφάνεια του κυρίως μετάλλου και τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 5.21α.

Τα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν τις προηγούμενες ποιοτικές παρατηρήσεις και επίσης υποδεικνύουν ότι μετά από 18 παλμούς ένα σημαντικό μέρος του στρώματος διάβρωσης έχει απομακρυνθεί. Όσον αφορά στη τεχνική LIBS, η εξέλιξη της σχετικής έντασης I_{Pb}/I_{Cu} με αυξανόμενο αριθμό παλμών (δες και Σχήμα 5.7) επιβεβαιώνει και μάλιστα με μικρότερο βήμα όσο προχωρά η ανάλυση σε βάθος τα αποτελέσματα που προκύπτουν με την ανάλυση μ -XRF. Για τον κασσίτερο η εικόνα με την τεχνική LIBS είναι κάπως διαφοροποιημένη, καθώς η ένταση του, I_{Sn} , αυξάνεται με αυξανόμενο αριθμό παλμών, ενώ η κανονικοποιημένη ένταση I_{Sn}/I_{Cu} παραμένει σταθερή, γεγονός που συμφωνεί περισσότερο με τη χαρτογράφηση του κρατήρα, όπου ο Sn φαίνεται περισσότερο ισοκατανεμημένος παρά με τα αποτελέσματα των εντάσεων από το μ -XRF.

Με παρόμοιο τρόπο έγινε και η ανάλυση για το κάτοπτρο M4. Τα σχήματα 5.21γ και 5.21δ παρουσιάζουν τα συνδυασμένα αποτελέσματα από τα αποτελέσματα των μ -XRF και LIBS στην ανάλυση μιας **μαύρης πάτινας** στο κάτοπτρο M4. Τα φάσματα LIBS ελήφθησαν από ένα σημείο το οποίο ακτινοβολήθηκε με 50 διαδοχικούς παλμούς και κατόπιν ακολούθησε η χαρτογράφηση με μ -XRF της αποδομημένης περιοχής. Τα αποτελέσματα από το μ -XRF που φαίνονται στο Σχήμα 5.21γ αποδεικνύουν ένα στρώμα διάβρωσης πλούσιο σε Sn, το οποίο παραμένει ακόμα και μετά από 50 παλμούς, ενώ η ένταση του Cu έχει αυξηθεί σε σχέση με την επιφάνεια. Επίσης, η ένταση του Pb είναι σχετικά αυξημένη στη διάβρωση από ότι στο κυρίως μέταλλο. Οι σχετικές εντάσεις LIBS των I_{Sn}/I_{Cu} και I_{Pb}/I_{Cu} (δες Σχήμα 5.21δ), σταδιακά συγκλίνουν στα αντίστοιχα ποσοστά της καθαρισμένης περιοχής, επιβεβαιώνοντας τον εμπλουτισμό σε Sn και την εξασθένηση σε Cu. Όμως, για το Pb δεν είναι δυνατόν να εξαχθεί σαφές συμπέρασμα, καθώς υπάρχει μεγάλη διακύμανση στην ένταση του Pb στο καθαρό μέταλλο, ώστε δεν είναι δυνατόν να ληφθεί μια συγκεκριμένη ένταση σαν αντιπροσωπευτική του καθαρού μετάλλου.

Επίσης, στο Σχήμα 5.22 παρατίθεται η στοιχειακή χαρτογράφηση του κρατήρα κατά την οποία υποστηρίζονται τα παραπάνω συμπεράσματα. Η συνολική περιοχή χαρτογράφησης είναι $0,6 \times 0,7 \text{ mm}^2$. Συμπερασματικά, το είδος αυτής της μαύρης πάτινας εμφανίζεται εμπλουτισμένο σε Sn, ενδεικτικό ενός προϊόντος διάβρωσης του κασσίτερου. Το προϊόν αυτό είναι πιθανότατα κασσιτερίτης (SnO_2) και δημιουργείται λόγω των συνθηκών ταφής.

Όσον αφορά στο δυναμικό συνδυασμό, αυτός εφαρμόστηκε στην περίπτωση της στλεγγίδας (S2), που ήταν καλυμμένη με μια ομοιόμορφη μαύρη επιφάνεια (Εικόνα 5.14β). Το συνδυασμένο σύστημα μ -XRF και LMNTII φαίνεται στην Εικόνα 5.14α.



Σχήμα 5.22: Στοιχειακή χαρτογράφηση της περιοχής γύρω από τον κρατήρα που δημιουργήθηκε μετά την ανάλυση με LIBS με την τεχνική μ-XRF στο αντικείμενο M4. Οι ακτίνες X προέρχονται από: α) Pb-L_α, β) Sn-K_α και γ) Cu-K_α



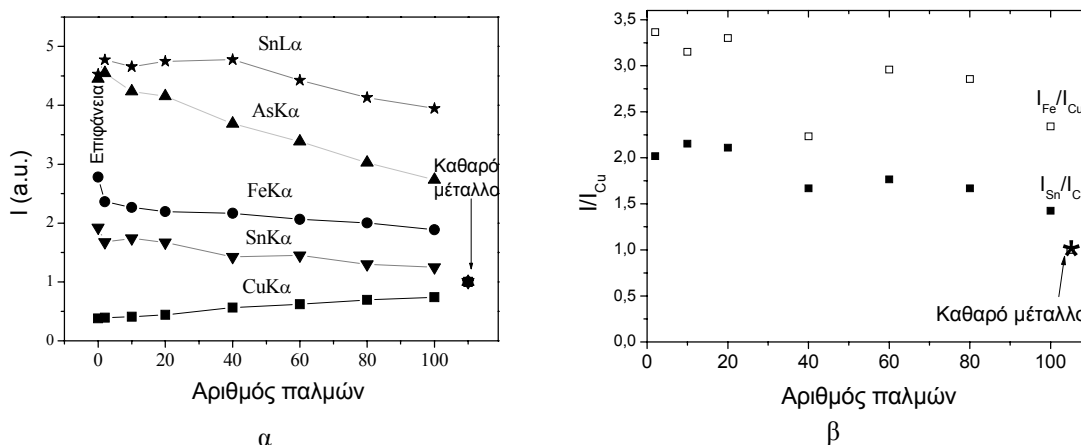
α



β

Εικόνα 5.14: α) Το σύστημα μ-XRF συνδυασμένο με το LMNTII και β) η σπλεγγίδα (S2) που αναλύθηκε με συνδυασμό των τεχνικών LIBS και μ-XRF

Η διακύμανση σε βάθος των εντάσεων από το μ -XRF υποδεικνύει καθαρά τα εμπλουτισμένα (Sn, Pb, Fe) και απεμπλουτισμένα (Cu) στοιχεία στο στρώμα διάβρωσης (Σχήμα 5.23α). Τα αποτελέσματα με LIBS, εκφρασμένα σαν καθαρές εντάσεις I_{Sn} , I_{Cu} και I_{Fe} υποστηρίζουν τα αποτελέσματα από την ανάλυση XRF. Ο Sn και ο Fe εμφανίζονται εμπλουτισμένοι στο στρώμα διάβρωσης, ενώ ο Cu έχει μειωμένη ένταση στην επιφάνεια και καθώς το λέιζερ εισέρχεται στο στρώμα, η έντασή του αυξάνεται. Επίσης και ο λόγος $I_{\text{Sn}}/I_{\text{Cu}}$ συναρτήσει του βάθους (Σχήμα 5.23β), επιβεβαιώνει τις παρατηρήσεις από την ανάλυση μ -XRF. Είναι παρόλα αυτά αξιοσημείωτο, ότι και στα δύο γραφήματα, ακόμα και 100 παλμοί δεν ήταν αρκετοί για να αποβάλλουν σημαντικό μέρος της μαύρης πάτινας, η οποία φαίνεται αρκετά μεγάλου πάχους. Ο Ingo και οι συνεργάτες [15] χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία οπτικής εκπομπής εκκένωσης αίγλης (GD-OES) αναφέρουν παρόμοιες στοιχειακές διαμορφώσεις σε βάθος στην πάτινα μπρούντζων με υψηλό Sn. Συγκεκριμένα, η εμπλουτισμένη σε κασσίτερο επιφάνεια υπολογίστηκε ότι εκτείνεται περίπου σε βάθος 60 μm , ενώ το μαύρο χρώμα αποδόθηκε στην παρουσία κασσιτερίτη όταν οξειδία του σιδήρου είναι επίσης παρόντα, κάτι που συμβαίνει στην περίπτωση του αντικειμένου S2.



Σχήμα 5.23: α) Διακύμανση των κανονικοποιημένων ως προς την καθαρή περιοχή εντάσεων των στοιχείων με το μ -XRF μετρημένες σε ένα σημείο που διαδοχικά αποδομείται από τους παλμούς του λέιζερ. Στην άκρη του γραφήματος παρατίθενται, για συγκριτικούς λόγους, οι εντάσεις των στοιχείων της καθαρής περιοχής. β) Εξέλιξη του $I_{\text{Sn}}/I_{\text{Cu}}$ (μαύρα τετράγωνα) και του $I_{\text{Fe}}/I_{\text{Cu}}$ (λευκά τετράγωνα) ενός στρώματος διάβρωσης. Ως ξεχωριστό σημείο απεικονίζονται οι αντίστοιχοι λόγοι της καθαρής περιοχής, υποδεικνύοντας ότι η δέσμη του λέιζερ δεν έχει εισχωρήσει στο κυρίως μέταλλο ακόμα και μετά από 100 παλμούς.

Με το δυναμικό τρόπο ανάλυσης τα στοιχειακά προφίλ που μετρήθηκαν με LIBS και με μ -XRF, παρόλο που εμφανίζουν ίδια ποιοτικά χαρακτηριστικά, δίνουν κάπως διαφορετική ποσοτική πληροφορία. Έτσι, το προφίλ του LIBS όπως προκύπτει από τις σχετικές εντάσεις των ατομικών γραμμών, είναι άμεσα συνυφασμένο με τις αλλαγές στον αντίστοιχο λόγο

στοιχειακής συγκέντρωσης κατά το στρώμα το οποίο αποδομείται ($\leq 1 \mu\text{m}$); Αντίθετα, οι εντάσεις που μετρούνται με $\mu\text{-XRF}$ στο διαρκώς αποδομούμενο σημείο, επηρεάζονται από το προφίλ συγκέντρωσης ενός βάθους μερικών δεκάδων μm , που εξαρτάται από την ενέργεια των ανιχνευόμενων ακτίνων X.

Στην αρχή του κεφαλαίου αναφέρεται, ότι ο ρυθμός αποδόμησης για το σύστημα LMNTII και για ενέργεια ίση με $E= 12 \text{ mJ}$ είναι περίπου $AR= 1 \mu\text{m}/\text{παλμό}$. Επειδή όμως στα αρχαιολογικά αντικείμενα που αναλύθηκαν η ενέργεια που εφαρμόστηκε ήταν χαμηλότερη για λόγους μειωμένης παρέμβασης στην επιφάνεια των αντικειμένων, ο ρυθμός αποδόμησης αναμένεται και αυτός μειωμένος. Παράλληλα, αυτή η τιμή του ρυθμού αποδόμησης ισχύει για το Cu και μάλιστα χωρίς προϊόντα διάβρωσης. Επειδή τα αντικείμενα που μελετήθηκαν καλύπτονταν από προϊόντα διάβρωσης, ο ρυθμός αποδόμησης δεν αναμένεται να είναι ο ίδιος. Έτσι, και αν ληφθεί υπόψη, ότι η επιφάνεια αυτή ίσως φτάνει και τα $60 \mu\text{m}$ σε πάχος, είναι δυνατόν να εξηγηθεί γιατί ακόμα και ύστερα από 100 παλμούς δεν έχει απομακρυνθεί το στρώμα διάβρωσης. Άλλωστε, κατά το δυναμικό συνδυασμό, η δέσμη του λέιζερ προσπίπτει υπό γωνία στην επιφάνεια του αντικειμένου, μειώνοντας την πυκνότητα ενέργειας, λόγω του ότι το ίχνος του κρατήρα είναι μεγαλύτερο (ελλειψοειδές σχήμα) όταν η δέσμη ακτινοβολεί υπό γωνία σε σχέση με το ίχνος όταν ακτινοβολεί κάθετα (κυκλικό σχήμα).

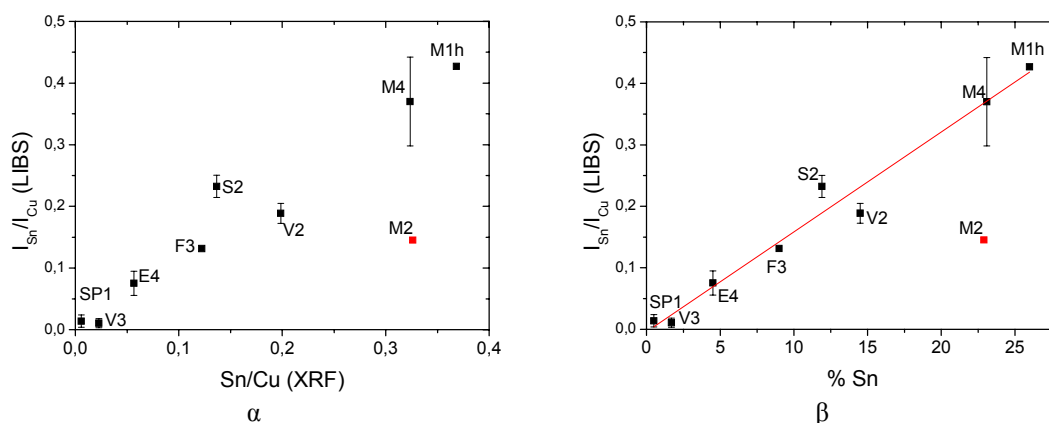
Σε πρόσφατη δημοσίευση [17] αναφέρεται συνδυασμός της τεχνικής LIBS και της δέσμης XRF διαστάσεων mm για τη μελέτη αρχαίων νομισμάτων από κράματα χαλκού, τα περισσότερα από τα οποία περιείχαν Zn και όχι Sn. Οι δύο τεχνικές όμως εφαρμόστηκαν με συμπληρωματικό τρόπο χωρίς να συνδυαστούν δυναμικά. Αποδείχθηκε, ότι λόγω της διαφορετικής σύστασης του κυρίως μετάλλου τα προφίλ σε βάθος των κύριων στοιχείων (Cu, Zn) εμφάνιζαν αυξημένη συγκέντρωση με τον αριθμό των παλμών. Η συμπεριφορά αυτή αποδόθηκε σε εκλεκτικά φαινόμενα διάβρωσης όσον αφορά στα στοιχεία αυτά.

Με τη συνδυαστική αυτή αναλυτική προσέγγιση αποδείχθηκε η συμπληρωματικότητα μάλλον παρά η ανταγωνιστικότητα των δύο τεχνικών, LIBS και $\mu\text{-XRF}$. Λαμβάνονται πληροφορίες όχι μόνο για τη στοιχειακή σύσταση των κραμάτων και των προϊόντων διάβρωσής τους αλλά και για την κατανομή των στοιχείων εις βάθος. Όσον αφορά στις μαύρες πάτινες των αντικειμένων S2 και M4 αποκαλύφθηκε μια αυξημένη συγκέντρωση σε Sn σε σχέση με το κυρίως μέταλλο, η οποία μειωνόταν από τη μέγιστη τιμή της στην επιφάνεια προς την ελάχιστη στον πυθμένα του κρατήρα LIBS. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε με Pb και Sn στην ανοιχτοπράσινη περιοχή του W2, ενώ ο Cu σε όλες τις περιπτώσεις έδειχνε σημαντική μείωση στα στρώματα διάβρωσης σε σχέση με το κυρίως μέταλλο και η περιεκτικότητά του αυξανόταν με αυξανόμενο βάθος. Τέλος, η χαρτογράφηση με $\mu\text{-XRF}$ της αποδομημένης με λέιζερ περιοχής έκανε δυνατή την εκτίμηση των γεωμετρικών χαρακτηριστικών του κρατήρα και παρείχε πληροφορίες για τη στοιχειακή

χωρική ανάλυση ώστε να βελτιστοποιηθούν οι παράμετροι λειτουργίας του φορητού συστήματος LIBS.

Για τον συντηρητή η συνδυασμένη πληροφορία από μ-XRF και LIBS για τη στοιχειακή κατανομή, κάθετα ή κατά μήκος της δέσμης του λέιζερ, είναι σημαντική για την εκτίμηση της φθοράς του αυθεντικού αντικειμένου και την ταυτοποίηση της φύσης των προϊόντων διάβρωσης. Επιπρόσθετα, η υψηλότερη ευαισθησία σε βάθος της τεχνικής LIBS παρέχει πληροφορίες για την επιφανειακή ρύπανση των στρωμάτων διάβρωσης από διάφορα στοιχεία που προέρχονται από το περιβάλλον ταφής ή άλλες περιβαλλοντικές πηγές. Συνεπώς, συνδυάζοντας τις ιδιότητες της τεχνικής LIBS για ελεγχόμενη αποδόμηση, αλλά και τα φασματικά δεδομένα από LIBS και μ-XRF, μπορεί να εντοπιστεί το σημείο που αποκαλύπτεται η αυθεντική επιφάνεια, δίνοντας ενδείξεις για την έκταση καθαρισμού της επιφάνειας από το συντηρητή.

Παράλληλα, έγινε μια σύγκριση των ποσοτικών αποτελεσμάτων μεταξύ LIBS και mill-XRF. Συγκεκριμένα συγκρίθηκε ο λόγος των εντάσεων I_{Sn}/I_{Cu} των φασμάτων LIBS τόσο με τον αντίστοιχο λόγο της ποσοστιαίας συγκέντρωσης $[Sn]/[Cu]$ (Σχήμα 5.24α), όσο και με το %wt Sn (Σχήμα 5.24β). Παρατηρείται πολύ καλός συσχετισμός για το $I_{Sn}/I_{Cu} = f([Sn])$. Δεν ήταν όμως δυνατή η κατάρτιση καμπύλων βαθμονόμησης και ποσοτικής ανάλυσης με LIBS των αρχαιολογικών αντικειμένων, επειδή δεν ήταν διαθέσιμα πρότυπα δείγματα. Είναι όμως δυνατή η ημι-ποσοτική ανάλυση, η οποία είναι δυνατόν να βοηθήσει στην ταξινόμηση πλήθους παρόμοιων αντικειμένων με βάση τη σχετική περιεκτικότητα σε Sn.



Σχήμα 5.24: Συσχετισμός μεταξύ ποσοτικών αποτελεσμάτων από τις τεχνικές LIBS και mill-XRF. Απεικονίζεται ο λόγος των εντάσεων I_{Sn}/I_{Cu} (LIBS) σε σχέση με α) το λόγο των συγκεντρώσεων $[Sn]/[Cu]$ και β) την περιεκτικότητα του κράματος σε Sn, % wt.

5.5. Συμπεράσματα

Το φορητό σύστημα LMNTII που αναπτύχθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας είναι εύρηστο, αυτόνομο και πλήρως φορητό από ένα άτομο. Επιπλέον, παρέχει αξιόπιστη

ποιοτική ανάλυση των κύριων στοιχείων ενός αντικειμένου. Ελάσσονα στοιχεία είναι δυνατόν να ανιχνευτούν, με τα όρια ανίχνευσης να ποικίλλουν από στοιχείο σε στοιχείο. Η ταυτοποίηση ιχνοστοιχείων δεν επιδιώχθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, παρόλα αυτά αναμένεται τα όρια ανίχνευσης για τα περισσότερα από τα εξεταζόμενα στοιχεία να μην είναι υψηλότερα από 0,5 - 1 %. Η χρήση απλού φασματογράφου, που δεν επιδέχεται χρονική ανάλυση, είναι δυνατόν να οδηγήσει σε ευανάγνωστα φάσματα με ικανοποιητικά αναλυμένες αναλυτικές γραμμές, χωρίς η παρουσία συνεχούς υποβάθρου να παρεμποδίζει τη σαφή αναγνώριση των ατομικών γραμμών, λόγω της μειωμένης σχετικά πυκνότητας ενέργειας του λέιζερ που χρησιμοποιείται. Επομένως, είναι σημαντικό το ότι με τη χρήση ενός μειωμένου σε κόστος φασματογράφου προκύπτουν αξιόπιστα φάσματα με ικανοποιητικές τιμές λόγου S/N. Το γεγονός αυτό συμβάλλει και στη μείωση του κόστους ολόκληρης της φορητής διάταξης. Επίσης, είναι δυνατόν να γίνει ημι-ποσοτική ανάλυση. Σε πολλές περιπτώσεις, οι εντάσεις LIBS των αναλυτικών γραμμών συγκεκριμένων στοιχείων συσχετίζονται με την περιεκτικότητα σε αυτά τα στοιχεία, όπως μετριέται με την τεχνική XRF.

Συγκεκριμένα, κατά την ανάλυση κραμάτων χαλκού, τα στοιχεία Cu, Zn και Pb ανιχνεύονται με όρια ανίχνευσης περίπου 1% wt. Όσον αφορά στον Sn η αναλυτική γραμμή που χρησιμοποιείται και γίνεται ορατή ακόμα και για συγκεντρώσεις μέχρι περίπου 2% wt είναι στα 380,125 nm.

Στοιχεία όπως το Ca και Na, στα οποία η τεχνική LIBS διαθέτει αυξημένη ευαισθησία, και απαντώνται σε αφθονία στις επιφανειακές στοιβάδες των περισσότερων αντικειμένων λόγω ρύπανσης, δύνανται να χρησιμοποιηθούν ως ένδειξη για το πέρασμα από την επιφάνεια στο κυρίως σώμα ενός μεταλλικού αντικειμένου.

Η μειωμένη ευαισθησία του ανιχνευτή σε μήκη κύματος $\lambda < 350$ nm δεν ευνοεί την ανίχνευση στοιχείων όπως το Si, που εμφανίζει τις κύριες ατομικές γραμμές του στο υπεριώδες.

Η στρωματογραφική ανάλυση και το μικρό βήμα που επιτυγχάνεται σε βάθος είναι δυνατόν να προσδιορίσει τις ποιοτικές και κυρίως ποσοτικές διαφορές μεταξύ στρωμάτων διάβρωσης και κράματος κατασκευής και να καθορίσει σε ορισμένες περιπτώσεις το πέρασμα από το ένα στρώμα στο άλλο.

Τέλος, η ανάλυση χρωστικών από ζωγραφικά έργα τέχνης είναι μια εφαρμογή, που οδηγεί στη λήψη πολύτιμων πληροφοριών για την τεχνολογία του καλλιτέχνη.

Η φορητή διάταξη που αναπτύχθηκε είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί για γρήγορη ταξινόμηση πλήθους αρχαιολογικών αντικειμένων και έργων τέχνης, με αξιοπιστία και ευχρηστία, παρέχοντας ποιοτική και ημι-ποσοτική ανάλυση. Το μειωμένο κόστος και μέγεθος ευνοούν τη χρήση του σε περιβάλλοντα μουσείων και εργαστηρίων συντήρησης. Συνεπώς, η διάταξη είναι δυνατόν να αποδειχθεί εξαιρετικά χρήσιμη στην ανάλυση υλικών σε πλήθος αντικειμένων, σχεδόν μη-καταστρεπτικά και με μεγάλη ευελιξία.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. C. Zarkadas, A.G. Karydas, A portable semi-micro-X-ray fluorescence spectrometer for archaeometrical studies, *Spectrochim Acta B* 59 2004, 1611-1618
2. P. Vandenabeele, T.L.Weis, E.R. Grant, L.J. Moens, A new instrument adapted to *in situ* Raman analysis of objects of art, *Anal Bioanal Chem* 379 2004, 137-142
3. J. Cunat, S. Palanco, F. Carrasco, M.D. Simon, J.J. Laserna, Portable instrument and analytical method using laser-induced breakdown spectrometry for *in situ* characterization of speleothems in karstic caves, *J. Anal Atom Spectrometry* 20 2005, 295-300
4. F.J. Fortes, J. Cunat, L.M. Cabalin, J.J. Laserna, In Situ Analytical Assessment and Chemical Imaging of Historical Buildings Using a Man-Portable Laser System, *Applied Spectroscopy* 61 2007 558-564
5. W. Pierce, S.M. Christian, Portable LIBS instrumentation can identify trace levels of environmental pollutants, *Photonic International* 2006 92-94
6. B.C. Castle, A.K. Knight, K. Visser, B.W. Smith and J.D. Winefordner, Battery powered laser-induced plasma spectrometer for elemental determinations, *J. Anal Atom Spectrometry* 13 1998 589-595
7. K.Y. Yamamoto, D.A. Cremers, M.J. Ferris, L.E. Foster, Detection of metals in the environment using a portable Laser-Induced Breakdown Spectroscopy instrument, *Appl. Spectrosc.* 50 1996 222-233
8. K. Melessanaki, A. Mastrogiannidou, S. Chlouveraki, S.C. Ferrence, P.P. Betancourt, D. Anglos (2005) "Analysis of archaeological objects with LMNTI, a new transportable LIBS instrument" Proceedings, 5th International Conference Lasers in the Conservation of Artworks in Lasers in the Conservation of Artworks, LACONA V Proceedings, Osnabrueck, Germany, Sept. 15-18, 2003, Springer Proceedings in Physics vol. 100, pp. 443- 451, K. Dickmann, C. Fotakis, J. F. Asmus, (Eds.)
9. S. Chlouveraki, K. Melessanaki, D. Anglos, LIBS as an identification and documentation tool in the conservation process: applications at the W.D.E. Coulson Conservation Laboratory, INSTAP-SCEC, in Strategies for Saving our Cultural Heritage, Proceedings of the International Conference on Conservation Strategies for Saving Indoors Metallic Collections (CSSIM), Cairo, Egypt (25 February- 1 March 2007), V. Argyropoulos, A. Hein, M. A. Harith (eds) pp.46-52, TEI of Athens 2007
10. S. Wee, S. M. Park, A spectroscopic study on a plume produced by laser ablation of graphite in nitrogen atmosphere, *J. of Photoscience* 6 1999 141-144
11. A. Misra, A. Mitra, and R. K. Thareja, Diagnostics of laser ablated plasmas using fast photography, *Applied Physics Letters* 74 1999, 929-931
12. E. M. Monge, C. Aragon, J. A. Aguilera, Space- and time-resolved measurements of temperatures and electron densities of plasmas formed during laser ablation of metallic samples *Appl. Phys. A* 1999 69 S691-S694
13. R. Nordstrom, Study of laser-induced plasma emission spectra of N₂, O₂ and ambient air in the region 350 nm to 950 nm, *Appl. Spectrosc.* 49 1995, 1490-9
14. Y.-L. Chen, J.W.L. Lewis, C. Parigger, Spatial and temporal profiles of pulsed laser-induced air plasma emissions, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* 67 2000, 91-103
15. G.M. Ingo, E. Angelini, G. Bultrini, I. Calliari, M. Dabala and T. De Caro, Study of long term corrosion layers grown on high tin leaded bronzes by means of the

- combined use of GDOES and SEM-EDS, *Surface and Interface Analysis* 34 2002, 337-342
16. L. Caneve, F. Colao, R. Fantoni, V. Spizzichino, Laser ablation of copper based alloys by single and double pulse laser induced breakdown spectroscopy, *Applied Physics A* 85 2007 151-157
 17. J.A. Pérez-Serradilla, A. Jurado-López, L. de Castro, M.D. 2007. Complementarity of XRFS and LIBS for corrosion studies, *Talanta* 71, 97-102
 18. R.A. Multari, L.E. Foster, D.A. Cremers, M.J. Ferris, Effect of sampling geometry on elemental emissions in laser-induced breakdown spectroscopy, *Appl. Spectr.* 50 1996, 1483-1499
 19. W.T. Chan, R.E. Russo, Study of laser-material interactions using inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry *Spectroch Acta.* 46B 1991, 1471-1486
 20. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, Fundamentals and Applications*, Edited by A. W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter, Cambridge University Press 2006 UK
 21. N.D. Meeks, Tin-rich surfaces on bronze – some experimental and archaeological considerations, *Archaeometry* 28 1986, 133-162
 22. V. Kantarelou, A. G. Karydas, D. Sokaras, C. Zarkadas, V. Argyropoulos, M. Giannoulaki, C. Degrigny, S. Golfomitsou, L. Mahfood, M. Azar, A. Almansour, A. Arafat, A. Giakoumaki, D. Anglos, Development of micro-XRF applications for the characterization of the surface on museum metal artefacts, Poster presentation (P57) in 5th Symposium of the Hellenic Archaeometry Society, Athens, Greece (8- 10 October 2008)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

**ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΩΝ
ΤΕΧΝΙΚΩΝ LIBS – RAMAN ΣΕ ΥΒΡΙΔΙΚΗ**

ΔΙΑΤΑΞΗ

6.1. Συνδυασμός LIBS και Raman

Ο συνδυασμός αναλυτικών τεχνικών σε μια και μόνη πειραματική διάταξη για τον χαρακτηρισμό ενός υλικού είναι αρκετά δημοφιλής. Με τον τρόπο αυτό συνδυάζονται τα πλεονεκτήματα της κάθε τεχνικής και προκύπτει ένα σύστημα περισσότερο ολοκληρωμένο που παρέχει συμπληρωματική πληροφορία. Ιδιαίτερα για το χώρο της αρχαιομετρίας και της τέχνης, η ανάλυση υλικού στο ίδιο σημείο του αντικειμένου αποτελεί πλεονέκτημα σε σύγκριση με τη χρήση δύο διαφορετικών πειραματικών διατάξεων, καθώς μειώνει την αλλοίωση που υφίσταται αυτό και ελαχιστοποιεί τη μετακίνησή του από τη μια διάταξη στην άλλη.

Απώτερος σκοπός της έρευνας που περιγράφεται στο παρόν κεφάλαιο είναι η ανάπτυξη υβριδικής φασματοσκοπικής διάταξης λέιζερ, με συνδυασμό των τεχνικών LIBS και Raman, η οποία θα χρησιμοποιείται για την ανάλυση υλικών σε αρχαιολογικά αντικείμενα και έργα τέχνης. Ο συνδυασμός των δύο αυτών τεχνικών επιλέχθηκε με γνώμονα την αναλυτική πληροφορία που λαμβάνεται από κάθε μία: η φασματοσκοπία LIBS διεξάγει στοιχειακή, ενώ η φασματοσκοπία Raman μοριακή ανάλυση. Αρκετές δημοσιεύσεις έχουν αποδείξει τη συμπληρωματικότητα των τεχνικών LIBS και Raman στην περίπτωση ανάλυσης χρωστικών σε ζωγραφικά έργα τέχνης, όπου χρησιμοποιούνται ξεχωριστές πειραματικές διατάξεις [1,1,3]. Ένα παράδειγμα που αποδεικνύει τη συμπληρωματικότητα των δύο τεχνικών είναι η προσπάθεια διαχωρισμού μεταξύ ασβεστίτη (CaCO_3) και γύψου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Η ανάλυση με LIBS αναμένεται να δώσει ένα φάσμα πλούσιο σε Ca κατά την ανάλυση των δύο υλικών. Αν και ο C (από το CaCO_3) είναι δυνατόν να ανιχνευτεί, η παρουσία του σε πολλές περιπτώσεις είναι πιθανόν να προέρχεται από πηγές επιφανειακής ρύπανσης, ενώ το S (από το $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) δεν είναι εύκολα ανιχνεύσιμο. Η ανάλυση με Raman είναι σε θέση να ταυτοποιήσει ευθέως την ύπαρξη της μιας ή της άλλης ένωσης μέσω του προσδιορισμού των χαρακτηριστικών συχνοτήτων δόνησης του κάθε μορίου. Επιπλέον, στην ανάλυση αρχαιολογικών μετάλλων με παρουσία προϊόντων διάβρωσης, ο χαρακτηρισμός των αντικειμένων γίνεται μέσω της ανάλυσης LIBS ώστε να ταυτοποιηθεί το είδος του μετάλλου και μέσω της ανάλυσης Raman για το χαρακτηρισμό των προϊόντων διάβρωσης. Επίσης, η στρωματογραφική ανάλυση που επιτυγχάνεται με τη φασματοσκοπία LIBS είναι δυνατόν να αποδειχθεί πολύ χρήσιμη. Καθώς κάθε παλμός λέιζερ, που χρησιμοποιείται για την ανάλυση LIBS, απομακρύνει επιφανειακό στρώμα του αντικειμένου (της τάξης των λίγων nm μέχρι και δεκάδων μm, ανάλογα με το υλικό) αποκαλύπτεται το υποκείμενο στρώμα. Στο υποκείμενο στρώμα κατόπιν είναι δυνατόν να γίνει και πάλι ανάλυση LIBS στέλνοντας και άλλον/άλλους παλμούς λέιζερ. Σε μια υβριδική διάταξη δύναται να γίνει ταυτόχρονα και ανάλυση με τη φασματοσκοπία Raman σε κάθε ένα από τα αποκαλυπτόμενα στρώματα.

Βέβαια, τα επιφανειακά στρώματα αποκαλύπτονται πολλές φορές μηχανικά αλλά ο τρόπος αυτός δεν είναι αρκετά ελεγχόμενος, όπως είναι η δέσμη ενός λέιζερ. Από όλα τα παραπάνω, αποδεικνύεται η ανάγκη δημιουργίας μιας υβριδικής πειραματικής διάταξης η οποία θα ενσωματώνει τις δύο τεχνικές.

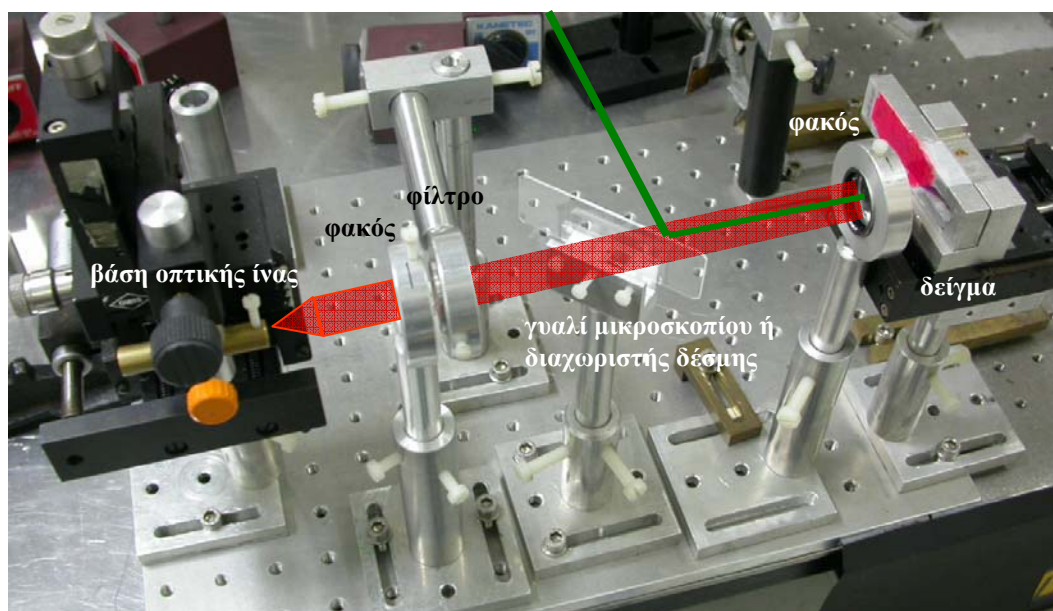
Το σύστημα που αναπτύχθηκε και περιγράφεται στη συνέχεια είναι ένα μόνο φασματοφωτόμετρο διττής χρήσης, που επιτρέπει την ανάλυση της επιφάνειας του αντικειμένου είτε με βάση τη σκέδαση Raman είτε την οπτική εκπομπή από το πλάσμα που επάγεται από λέιζερ (LIBS). Με τη χρήση ενός μόνο παλμικού λέιζερ, που λειτουργεί στο ίδιο μήκος κύματος και για τις δύο αναλυτικές τεχνικές, χρησιμοποιούνται τα ίδια οπτικά (όπως κάτοπτρα και φακοί), οπότε μειώνεται σε μεγάλο βαθμό ο όγκος της διάταξης. Ταυτόχρονα, η χρήση ίδιου ανιχνευτικού συστήματος, αποσκοπεί με τη σειρά της στην απλοποίηση του συστήματος. Η μόνη ρύθμιση που γίνεται ουσιαστικά για τη μετάβαση από τη μία φασματοσκοπία στην άλλη είναι η μεταβολή της ενέργειας του παλμού/παλμών του λέιζερ σε τιμές χαμηλότερες ή υψηλότερες από τις τιμές κατωφλίου δημιουργίας πλάσματος. Συγκεκριμένα, όταν η διάταξη λειτουργεί με σκοπό την ανάλυση Raman, η δέσμη του λέιζερ που ακτινοβολεί το αντικείμενο είναι χαμηλής έντασης, και η σκέδαση Raman συλλέγεται μέσω οπτικής ίνας στο φασματογράφο και στη συνέχεια προβάλλεται σε κατάλληλο ανιχνευτή, καταγράφοντας το φάσμα Raman. Όταν δε, λειτουργεί για την ανάλυση LIBS, η δέσμη χαρακτηρίζεται από υψηλή ενέργεια παλμού, οπότε ένας παλμός αρκεί ώστε να δημιουργηθεί το πλάσμα και να ληφθεί η αναλυτική πληροφορία που χρειάζεται. Η υβριδική πειραματική διάταξη είναι δυνατόν στο μέλλον να ενταχθεί σε φορητή διάταξη ώστε να μεταφέρεται σε μουσεία ή εργαστήρια συντήρησης.

Αυτή η αναλυτική προσέγγιση έχει ήδη αναφερθεί από κάποιες ερευνητικές ομάδες, δεν έχει όμως εφαρμοστεί μέχρι σήμερα για την ανάλυση έργων τέχνης. Για παράδειγμα, έχει γίνει ανάλυση ορυκτών από μακρινές αποστάσεις κυρίως για τη χρήση τους σε διαστημικές αποστολές [4,5,6,9] καθώς και για την ανάλυση περιβαλλοντικών/βιολογικών δειγμάτων [7,8].

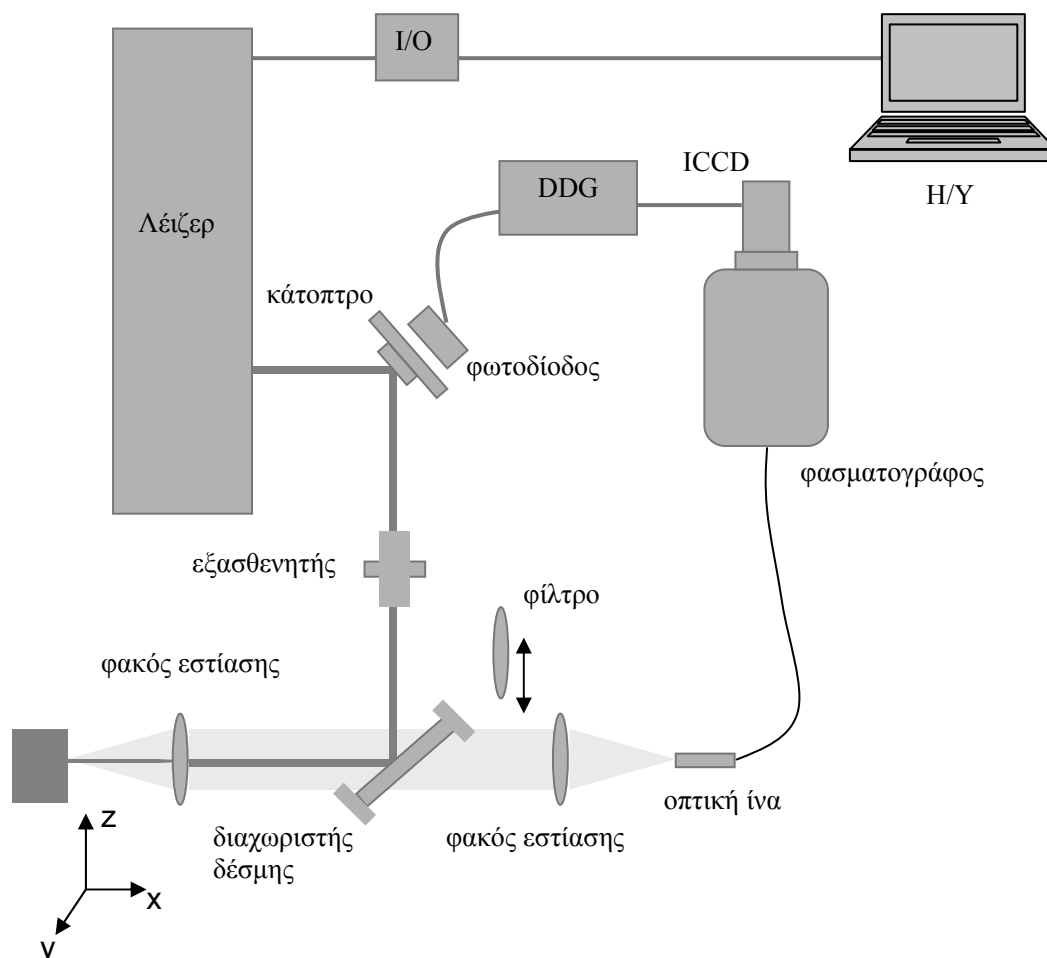
6.2. Υβριδική διάταξη LIBS-Raman

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιείται, φαίνεται στην Εικόνα 6.1 και αποδίδεται διαγραμματικά στο Σχήμα 6.1. Η δέσμη του παλμικού λέιζερ κατευθύνεται μέσω των κατόπτρων στο δείγμα και εστιαζόμενη με τη βοήθεια επιπεδόκυρτου φακού από τη γυμνή πυριτία με $f = +30\text{mm}$. Αν πρόκειται να πραγματοποιηθεί ανάλυση Raman, τότε η ενέργεια ρυθμίζεται σε χαμηλά επίπεδα (10 - 1000 μJ) με τη βοήθεια του εξασθενητή. Ο χρόνος έκθεσης του υλικού προς ανάλυση στην ακτινοβολία (που είναι και ο χρόνος συλλογής σκεδαζόμενης ακτινοβολίας Raman) καθορίζεται μέσω του H/Y . Τυπικές τιμές χρόνου

συλλογής είναι 1,5-2 min. Τα φωτόνια που σκεδάζονται κατά Raman συλλέγονται με γεωμετρία 180°, δηλαδή παραλληλίζονται μέσω του φακού εστίασης (που εστιάζει τη δέσμη του λέιζερ στο δείγμα) και συλλέγονται πίσω από τον διαχωριστή δέσμης με τη βοήθεια οπτικής ίνας, αφού πρώτα εστιαστούν με τη βοήθεια επιπεδόκυρτου φακού εστίασης από τηγμένη πυριτία με $f = +50\text{mm}$. Ο διαχωριστής δέσμης, πίσω από τον οποίο συλλέγεται η οπισθοσκεδαζόμενη ακτινοβολία Raman, πρέπει να ανακλά μήκη κύματος όσο το δυνατόν πλησιέστερα στο μήκος κύματος του λέιζερ, έτσι ώστε να είναι εφικτή η καταγραφή του σήματος αντιστοιχεί σε συχνότητες κοντά στη γραμμή Rayleigh. Επίσης, ο διαχωριστής δέσμης ανακλά το 50 % της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Πολλές φορές όμως, είναι επιθυμητό να ανακλάται μικρότερο ποσοστό της δέσμης του λέιζερ, ώστε να φτάνει στο δείγμα μικρότερης ενέργειας παλμός και να αποφεύγεται η αποδόμηση, και παράλληλα να διέρχεται μέσα από το διαχωριστή δέσμης το μεγαλύτερο δυνατό ποσοστό της οπισθοσκεδαζόμενης ακτινοβολίας Raman. Για το σκοπό αυτό, σε μερικές περιπτώσεις αντί διαχωριστή δέσμης, χρησιμοποιήθηκε ένα απλό γυάλινο πλακίδιο μικροσκοπίου, το οποίο επιτρέπει τη διέλευση σε ποσοστό πάνω από το 90% της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ενώ ανακλά λιγότερο από 10%. Αφού το σήμα οδηγηθεί στο φασματογράφο (TRIAX-320, ISA) και αναλυθεί στα επιμέρους μήκη κύματος (φράγμα περίθλασης: 600gr/mm με ανάλυση 0,4nm ή 20 cm^{-1}) απεικονίζεται είτε στον ανιχνευτή ICCD (DH520-18F, Andor Technology, συνεχής λειτουργία) είτε στον ανιχνευτή CCD (DV 434, Andor Technology).



Εικόνα 6.1: Η πειραματική διάταξη σε φωτογραφία. Με την πράσινη ευθεία αναπαρίσταται η διαδρομή του λέιζερ, ενώ με την κόκκινη το σήμα από τη σκέδαση Raman



Σχήμα 6.1: Πειραματική διάταξη υβριδικού συστήματος LIBS-Raman

Αν πρόκειται για ανάλυση LIBS, τότε η διαδικασία είναι παρόμοια. Όμως, η ενέργεια παλμού ρυθμίζεται σε υψηλότερες τιμές, ώστε να είναι αρκετή για να αποδομήσει το υλικό προς ανάλυση και να οδηγήσει σε δημιουργία πλάσματος. Όλα τα οπτικά στοιχεία είναι κοινά με αυτά που περιγράφησαν στην προηγούμενη παράγραφο. Η συλλογή της εκπομπής πλάσματος είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί είτε όπως στην περίπτωση της ανάλυσης Raman (γεωμετρία 180°) είτε να τοποθετηθεί μια δεύτερη οπτική ίνα στο πλάι του δείγματος, υπό γωνία 45° ως προς την κατεύθυνση της δέσμης του λέιζερ και σε απόσταση από το δείγμα 10-15 mm. Η διαδικασία για την ανάλυση LIBS είναι ίδια με αυτήν που περιγράφηκε στο αντίστοιχο κεφάλαιο (Παράγραφος 3.1.5). Αφού η ακτινοβολία εκπομπής πλάσματος αναλυθεί στο φασματογράφο, το σήμα απεικονίζεται στον ανιχνευτή ICCD, ο οποίος επιτελεί τη χρονική ανάλυση του σήματος, ενώ τυπικές τιμές υστέρησης τ_d και χρονικού παραθύρου τ_g είναι αντίστοιχα 100-300 ns και 500-800 ns. Επίσης σε κάποιες περιπτώσεις για την καταγραφή του σήματος χρησιμοποιείται ο ανιχνευτής CCD.

6.3. Διέγερση σε μήκος κύματος 532 nm

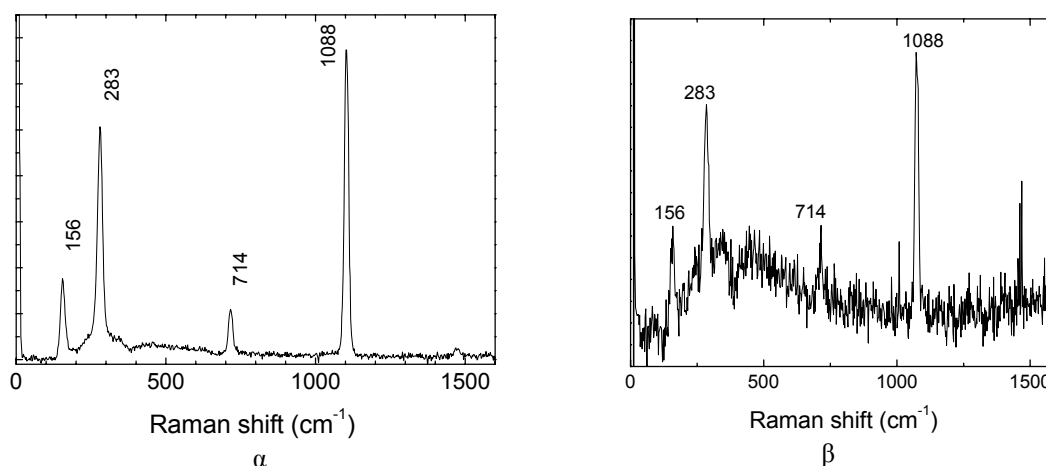
Ως πρώτη προσέγγιση αποφασίστηκε η χρήση ενός παλμικού λέιζερ στερεάς κατάστασης Nd:YAG. Το σκεπτικό ήταν, πως τα λέιζερ αυτού του τύπου είναι αρκετά εύχρηστα, ευρείας χρήσης και είναι δυνατόν να έχουν αρκετά μικρό μέγεθος, ώστε αργότερα να ενταχθούν σε φορητές διατάξεις. Το επόμενο βήμα ήταν η επιλογή του μήκους κύματος, ει δυνατόν κοινού και για τις δύο αναλύσεις (LIBS και Raman). Όσον αφορά στο LIBS το πλάσμα είναι δυνατόν να δημιουργηθεί σε ένα υλικό σχετικά εύκολα με όλα τα μήκη κύματος, ανάλογα βέβαια και από το βαθμό απορρόφησης της ακτινοβολίας από αυτό. Έτσι από την πλευρά της φασματοσκοπίας LIBS, δεν υπήρχε ιδιαίτερος περιορισμός, τουλάχιστον για τα υλικά που μελετήσαμε. Η ανάλυση Raman είναι δυνατόν να γίνει και πάλι σε όλα τα πιθανά μήκη κύματος, υπάρχουν όμως κάποιοι περιορισμοί. Αν μεν η διέγερση γίνει στη θεμελιώδη συχνότητα (1064 nm), τότε υπάρχουν σημαντικοί τεχνολογικοί περιορισμοί, λόγω της χαμηλής απόκρισης του διαθέσιμου φασματογράφου και του ICCD στο υπέρυθρο (η απόδοση της φωτοκαθόδου μειώνεται). Αν η διέγερση πραγματοποιηθεί στην τρίτη αρμονική (355 nm) υπάρχει μεγάλη πιθανότητα ταυτόχρονης επαγωγής φθορισμού είτε από υλικά που συνυπάρχουν με το εξεταζόμενο υλικό (π.χ. βερνίκια, συνδετικά μέσα, κ.α) είτε από το ίδιο το υλικό που θα υπερκαλύπτει το σήμα Raman. Έτσι αποφασίστηκε η διέγερση ενός υλικού για παραγωγή σκεδαζόμενης ακτινοβολίας Raman να γίνει στο ορατό μήκος κύματος (532 nm). Άλλωστε, ένας σημαντικός όγκος αναλυτικών μελετών με φασματοσκοπία Raman κάνει χρήση πηγών διέγερσης που εκπέμπουν στα 514,5 nm (λέιζερ Ar^+) 532 nm (Nd:YAG).

6.3.1. Φάσματα Raman με παλμική πηγή διέγερσης

Μια βασική παράμετρος που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη όταν γίνεται ανάλυση Raman με παλμικό λέιζερ είναι η προστασία του δείγματος από την εναπόθεση υψηλής ενέργειας σε αυτό, που είναι πιθανό να οδηγήσει στη θερμική καταστροφή του (φυσική ή χημική αλλοίωση) ή ακόμα και στην αποδόμηση του υλικού. Συνεπώς, πρέπει να χρησιμοποιούνται χαμηλές τιμές ενέργειας, της τάξης των 10-100 μJ για τα υλικά που εξετάζονται. Παράλληλα, πρέπει το υλικό να διεγείρεται με ικανό αριθμό φωτονίων, ώστε να παράγεται αντίστοιχος αριθμός σκεδαζόμενων φωτονίων Raman. Για τους παραπάνω λόγους, αλλά και για την αύξηση του λόγου S/N, χρησιμοποιούνται συνήθως 100– 1000 παλμοί με ρυθμό επανάληψης στα 10 Hz (χρόνος συλλογής: 10–100 s). Όσον αφορά στα δείγματα που αναλύθηκαν, είναι πρότυπα δείγματα χρωστικών.

Ένα χαρακτηριστικό φάσμα Raman που συλλέχθηκε από πρότυπη χρωστική ανθρακικό ασβέστιο ($CaCO_3$), υπό μορφή πεπιεσμένου δισκίου, φαίνεται στο Σχήμα 6.2α. Η ενέργεια παλμού είναι 1 mJ. Διακρίνονται οι βασικοί, ενεργοί τρόποι δόνησης Raman του ασβεστίτη, που είναι στα 156, 283, 714 και 1088 cm^{-1} . Συγκεκριμένα, η κορυφή στα 1088 cm^{-1} οφείλεται

σε ν_1 συμμετρική έκταση CO_3 , η 714 cm^{-1} σε ν_4 συμμετρική παραμόρφωση και η 283 και 156 cm^{-1} σε ταλάντωση του πλέγματος $\text{T}(\text{Ca}, \text{CO}_3)$. Οι ίδιες κορυφές παρατηρούνται και σε δείγμα μαρμάρου ($E= 0,6 \text{ mJ}$), όπου ο ασβεστίτης είναι το βασικό συστατικό του, παρόλο που η ένταση των κορυφών είναι σημαντικά ασθενέστερη (Σχήμα 6.2β). Η μειωμένη ένταση του σήματος οφείλεται κυρίως στο ότι το μάρμαρο έχει μεγάλη ανακλαστικότητα στο ορατό μήκος κύματος ($\sim R= 45\%$) [10].



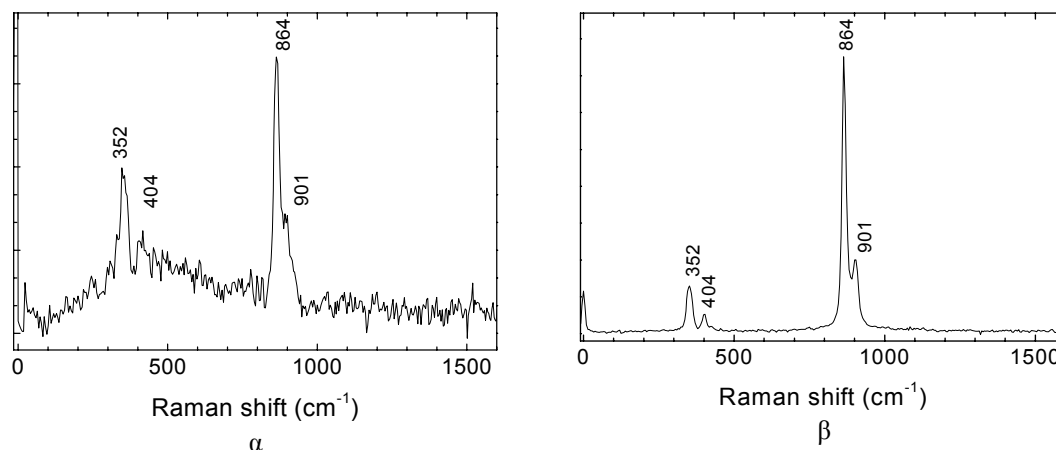
Σχήμα 6.2: Φάσμα Raman α) πρότυπης χρωστικής ανθρακικού ασβεστίου και β) μαρμάρου, που διακρίνονται οι χαρακτηριστικές μπάντες του ασβεστίτη

Μια σειρά χρωστικών αναλύθηκε με το παλμικό λέιζερ για να διαπιστωθεί αν ήταν δυνατόν να ταυτοποιηθούν. Στον Πίνακα 6.1. στο τέλος του κεφαλαίου συλλέγονται τα αποτελέσματα από όλες τις χρωστικές που αναλύθηκαν με το παλμικό λέιζερ. Επίσης, τα ίδια υλικά αναλύθηκαν με λέιζερ συνεχούς λειτουργίας και συγκεκριμένα ιόντων Ar^+ ($\lambda= 514.5 \text{ nm}$) για λόγους σύγκρισης.

Ένα παράδειγμα φαίνεται το Σχήμα 6.3α. Το χρωμικό βάριο (BaCrO_4), γνωστό και σαν κίτρινο του βαρίου αλλά και το χρωμικό στρόντιο (SrCrO_4) ή αλλιώς κίτρινο του στρόντιου, ανιχνεύθηκαν και καταγράφηκαν. Στο BaCrO_4 διακρίνονται οι τρόποι έκτασης της χρωμικής ρίζας στα 864 και 901 cm^{-1} , η συμμετρική κάμψη στα 352 cm^{-1} και η αντι-συμμετρική κάμψη στα 404 cm^{-1} .

Η ενέργεια του παλμού ήταν $0,1-1 \text{ mJ}$ ανά παλμό και ο χρόνος συλλογής $t= 200 \text{ sec}$. Για λόγους σύγκρισης παρατίθεται το φάσμα του χρωμικού βαρίου που λήφθηκε με την ίδια πειραματική διάταξη, αλλά με λέιζερ συνεχούς λειτουργίας και συγκεκριμένα ιόντων Ar^+ και μήκους κύματος 514.5 nm (Σχήμα 6.3β) (χρόνος συλλογής: 80 sec , ισχύς: 10mW). Αν συγκριθεί ο λόγος S/N των φασμάτων που συλλέχθηκαν για την ίδια χρωστική με τα δύο συστήματα λέιζερ (ιόντων Ar^+ και Nd:YAG στα 532 nm), διαπιστώνεται, ότι για το λέιζερ συνεχούς λειτουργίας Ar^+ είναι περίπου $S/N= 300$ και για το παλμικό Nd:YAG είναι $S/N=$

12. Αυτή η διαφορά οφείλεται στο συνολικό αριθμό φωτονίων που διεγείρουν το υλικό. Ενδεικτικά, σε 1 sec ο χρόνος διέγερσης του αντικειμένου είναι, στην περίπτωση του συνεχούς λέιζερ 1 sec και η ενέργεια 10mJ και στην περίπτωση του παλμικού Nd:YAG ($\tau=15$ ns και ρυθμός επανάληψης λέιζερ 10Hz) είναι 150 ns και η ενέργεια 0,5 mJ.

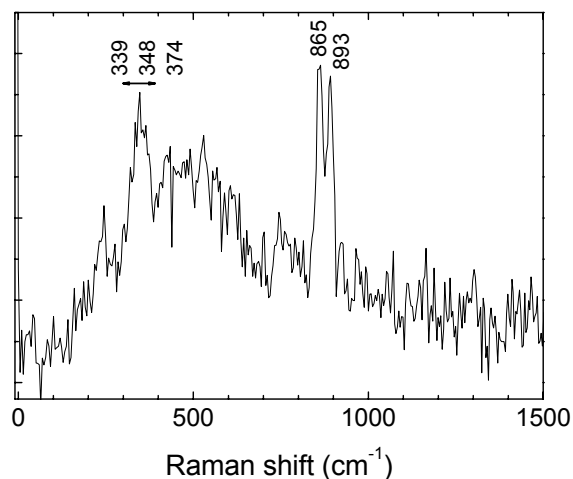


Σχήμα 6.3: Φάσμα Raman της κίτρινης χρωστικής, BaCrO_4 , α) με παλμικό λέιζερ ($\lambda_{\text{exc}}=532$ nm) και β) με συνεχές λέιζερ ($\lambda_{\text{exc}}=514.5$ nm). Ανιχνευτικό σύστημα: ICCD

Οι ρυθμοί ταλάντωσης που αντιστοιχούν σε έκταση της χρωμικής ρίζας στα 864 και 901 cm^{-1} , καθώς και ο ρυθμός συμμετρικής κάμψης στα 352 cm^{-1} φαίνονται καθαρά και στα δύο φάσματα, ενώ ο ρυθμός αντι-συμμετρικής κάμψης στα 404 cm^{-1} μόλις που διακρίνεται στο φάσμα με την παλμική πηγή διέγερσης παρόλο που φαίνεται καθαρά στο φάσμα Raman που προκύπτει από τη συνεχή πηγή διέγερσης.

Το φάσμα του κίτρινου του στροντίου (Σχήμα 6.4) αποτελεί μια καλή ένδειξη της φασματικής ανάλυσης που επιτυγχάνεται με το φράγμα περίθλασης $N_g=600$ gr/mm που χρησιμοποιήθηκε. Διακρίνονται δύο βασικές κορυφές του τρόπου έκτασης της χρωμικής ρίζας στα 865 και 893 cm^{-1} [11] που στην ουσία αντιστοιχούν στις κορυφές 859, 867 cm^{-1} και 890, 895 cm^{-1} αντίστοιχα [11,12]. Δύο ακόμα αναμενόμενες κορυφές στα 917 και 931 cm^{-1} ήταν πολύ ασθενείς και δεν έδωσαν ανιχνεύσιμο σήμα. Επίσης, μια σειρά από ασθενείς κορυφές, που αντιστοιχούν σε τρόπους κάμψης στα 339, 348 και 374 cm^{-1} δεν ήταν δυνατό να αναλυθούν κατάλληλα και έτσι είχαν τη μορφή μιας ευρείας φασματικής μπάντας. Είναι φυσικά δυνατόν να επιτευχθεί καλύτερη φασματική ανάλυση αν χρησιμοποιηθεί ένα από τα φράγματα περίθλασης με μεγαλύτερη ανάλυση, τότε όμως το εύρος της φασματικής περιοχής μειώνεται σημαντικά.

Άλλες χρωστικές που οδήγησαν στη λήψη ικανοποιητικών φασμάτων ήταν ο γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), κίτρινο του χρωμίου (PbCrO_4), λιθοπόνιο ($\text{ZnS} \cdot \text{BaSO}_4$) και λευκό του ψευδαργύρου (ZnO).

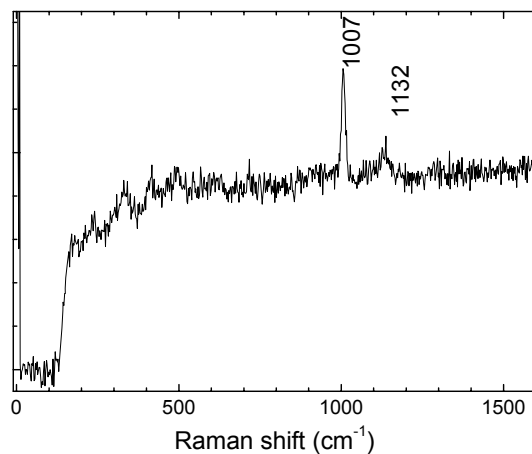


Σχήμα 6.4: Φάσμα Raman της κίτρινης χρωστικής SrCrO_4 $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$, ανιχνευτικό σύστημα ICCD

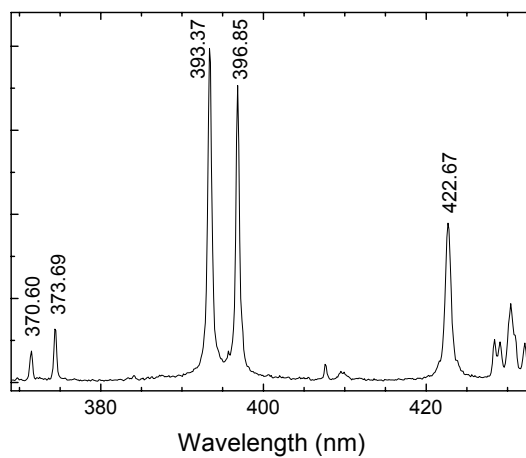
Η δυσκολία στη λήψη φασμάτων από περισσότερες χρωστικές έγκειται κυρίως στο γεγονός του περιορισμένου αριθμού φωτονίων που διεγείρουν το υλικό. Επιπλέον, όταν επιχειρήθηκε να αναλυθούν υλικά από πραγματικά έργα τέχνης, τα οποία περιέχουν και οργανικά συνδετικά μέσα, παρατηρήθηκε σημαντική εκπομπή φθορισμού. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα την επισκίαση του σήματος Raman, το οποίο έχει ούτως ή άλλως χαμηλή ένταση. Αυτό οφείλεται στο ότι το συγκεκριμένο μήκος κύματος διέγερσης ($\lambda = 532 \text{ nm}$), που απορροφάται από τις οργανικές ουσίες που είναι παρούσες στο υλικό επάγει εκπομπή από φθορισμό. Για την αντιμετώπιση του φαινομένου, συνήθως χρησιμοποιείται πηγή διέγερσης στο ερυθρό τμήμα του φάσματος, όπου οι οργανικές ενώσεις απορροφούν ασθενέστερα ή καθόλου.

6.3.2. Συνδυασμός LIBS και Raman με την υβριδική διάταξη

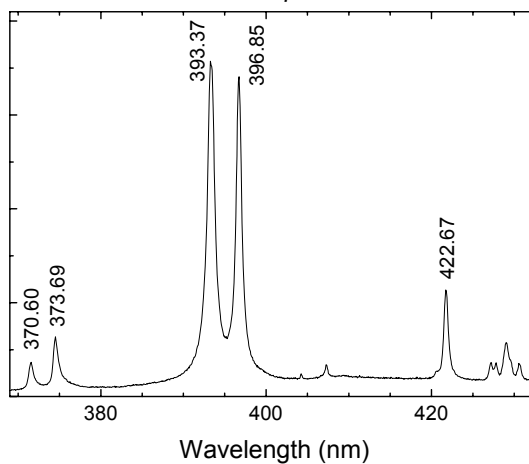
Αφού έγινε η βελτιστοποίηση των συνθηκών διέγερσης, συλλογής και λήψης ενός φάσματος Raman με παλμική πηγή διέγερσης, ερευνήθηκε η ικανότητα του συστήματος να καταγράφει τόσο φάσματα Raman όσο και LIBS από το ίδιο δείγμα, αναλύοντας το ίδιο σημείο της επιφάνειάς του. Για το σκοπό αυτό εξετάστηκε ένα δείγμα γύψου, λαμβάνοντας μια σειρά φασμάτων με την εναλλαγή μεταξύ Raman και LIBS. Αρχικά, το δείγμα εκτίθεται στη δέσμη του λέιζερ, της οποίας η ενέργεια περιορίζεται σε χαμηλά επίπεδα της τάξης των $E = 0.01\text{--}0.1 \text{ mJ}$. Η ενέργεια αυτή αντιστοιχεί σε πυκνότητα ενέργειας στην επιφάνεια του δείγματος της τάξης των $F = 0.03\text{--}0.3 \text{ J/cm}^2$, που είναι αρκετά χαμηλότερη από το κατώφλι αποδόμησης του εξεταζόμενου υλικού ($F_{\text{th}} = 0.86\text{--}1.4 \text{ J/cm}^2$) [13]. Το φάσμα Raman από το δείγμα του γύψου συλλέχθηκε (Σχήμα 6.5α) μετά από την ακτινοβόλησή του με 1000 παλμούς και με ρυθμό επανάληψης 10 Hz. Παρατηρούνται οι χαρακτηριστικοί ρυθμοί δόνησης που αντιστοιχούν σε ν_1 συμμετρική έκταση στα 1008 cm^{-1} και σε εκτός φάσης έκταση στα 1132 cm^{-1} της θεικής ρίζας. [15]



α



β



γ

Σχήμα 6.5: Φάσματα που ελήφθησαν με την υβριδική διάταξη από δείγμα γύψου: α) φάσμα Raman, β) φάσμα LIBS με χρονική ανάλυση, χρησιμοποιώντας ICCD, $\tau_d=300$ ns $\tau_g=800$ ns και γ) φάσμα LIBS χωρίς χρονική ανάλυση, με ανιχνευτή CCD, $\lambda_{exc}=532$ nm

Κατόπιν, η ενέργεια της δέσμης ρυθμίστηκε σε $E=2-4$ mJ ($F=6-12$ J/cm²) και ένας και μόνο παλμός ακτινοβόλησε το δείγμα, οδηγώντας σε σχηματισμό μικροπλάσματος. Καταγράφοντας την εκπομπή του πλάσματος που παράγεται (Σχήμα 6.5β), φαίνονται οι

χαρακτηριστικές γραμμές ατομικής εκπομπής των διεγερμένων ιόντων του ασβεστίου (370.60, 373.69, 393.37 και 396.85 nm) και των διεγερμένων ουδετέρων (422.67 nm, 428.30–431.86 nm). Αυτή η εναλλαγή επαναλήφθηκε τέσσερις φορές και καταγράφηκαν ζεύγη παρόμοιων φασμάτων Raman και LIBS από το ίδιο σημείο της επιφάνειας του υλικού. Το φάσμα LIBS που φαίνεται στο Σχήμα 6.5β αναπαριστάνει την εκπομπή πλάσματος που καταγράφεται με τη βοήθεια ενός ανιχνευτή ICCD με κατάλληλη χρονική ανάλυση, ώστε να εξαλειφθεί η συμβολή από τους αρχικούς χρόνους της εκπομπής, στους οποίους η υψηλή ηλεκτρονική πυκνότητα οδηγεί στη διαπλάτυνση των ατομικών γραμμών. Το φάσμα στο Σχήμα 6.5γ αναπαριστά τη χρονικά ολοκληρωμένη εκπομπή που καταγράφεται με τη βοήθεια CCD και για το λόγο αυτό οι ατομικές γραμμές είναι διευρυμένες (διεύρυνση κατά Stark). Παρόλα αυτά, είναι εφικτή η αξιόπιστη ταυτοποίηση των ατομικών γραμμών. Αυτό οφείλεται στη σχετικά χαμηλή πυκνότητα ενέργειας που χρησιμοποιείται στις μετρήσεις LIBS που οδηγεί σε πλάσμα σχετικά χαμηλότερης θερμοκρασίας και ηλεκτρονικής πυκνότητας με μειωμένη εκπομπή συνεχούς υποβάθρου και περιορισμένη διεύρυνση των γραμμών σε σχέση με τα συνηθισμένα πειράματα LIBS στα οποία εφαρμόζονται υψηλότερες πυκνότητες ενέργειας. Η ίδια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και στα υπόλοιπα δείγματα που εξετάστηκαν. Αυτή η συμπεριφορά είναι δυνατόν να αποδειχθεί αρκετά σημαντική από τεχνική άποψη, γιατί αποδεικνύει ότι η χρήση ενός απλού ανιχνευτή CCD (μη ενισχυμένου) ακόμα και για την ανάλυση LIBS είναι δυνατή με την προτεινόμενη υβριδική διάταξη LIBS-Raman, αφού οδηγεί σε μειωμένο κόστος.

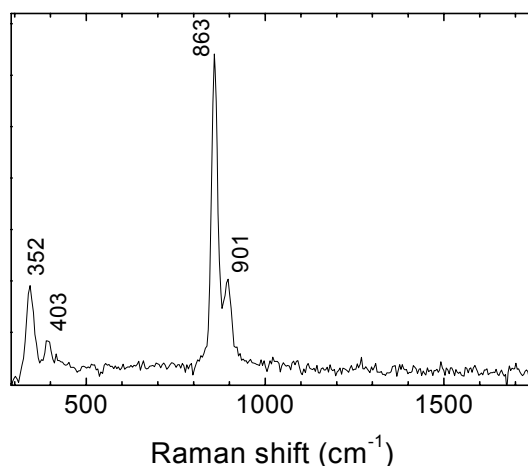
Η δυνατότητα καταγραφής των εναλλασσόμενων φασμάτων Raman και LIBS είναι πολύ σημαντική γιατί είναι δυνατόν να μελετηθεί η στρωματογραφική σύσταση ενός αντικειμένου, αναλύοντας στο ίδιο σημείο και με τις δύο τεχνικές. Παράλληλα, και ακριβώς λόγω του γεγονότος ότι η τεχνική LIBS έχει μικρο-καταστρεπτική φύση, με κάθε παλμό μια μικροσκοπική στοιβάδα του υλικού αποδομείται και απομακρύνεται αποκαλύπτοντας μια νέα επιφάνεια στην οποία διεξάγεται μέτρηση Raman. Αυτό επαναλαμβάνεται με κάθε κύκλο εναλλαγής Raman και LIBS.

Αποδείχτηκε ότι είναι δυνατόν να συλλεχθούν φάσματα Raman και LIBS με την υβριδική πειραματική διάταξη από πρότυπα δείγματα χρωστικών. Δεν ήταν όμως δυνατόν να συλλεχθούν φάσματα από πραγματικά αντικείμενα που μελετήθηκαν, δηλαδή χρωστικές που υπήρχαν σε εικόνες ή άλλα αντικείμενα. Οι λόγοι για αυτό πιθανόν να είναι οι εξής: ο ρυθμός επανάληψης του λέιζερ (10 Hz) που είναι αρκετά μικρός ώστε να μην επιτρέπει τη διέγερση με επαρκή πληθυσμό φωτονίων στο δείγμα σε σχετικά μικρό χρονικό διάστημα, συγκρίσιμο με τους αντίστοιχους χρόνους συλλογής όταν χρησιμοποιείται συνεχές λέιζερ, το μήκος κύματος που επάγει φθορισμό όταν μαζί με τις χρωστικές συνυπάρχουν οργανικά υλικά, όπως βερνίκια ή συνδετικά μέσα, καθώς και ο κίνδυνος καταστροφής του δείγματος με την εναπόθεση στο δείγμα υψηλότερης ενέργειας από το κατώφλι αποδόμησης. Αποφασίστηκε

λοιπόν να δοκιμαστούν δύο άλλα είδη λέιζερ: ένα παλμικό σε παραπλήσιο μήκος κύματος αλλά με πολύ υψηλότερο ρυθμό επανάληψης (1 kHz) ώστε να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα του χαμηλού αριθμού φωτονίων που εναποτίθενται στο χρόνο στο δείγμα, και ένα παλμικό λέιζερ με μήκος κύματος χαμηλότερης συχνότητας, δηλαδή πιο κοντά στο υπέρυθρο (π.χ. 630 nm), ώστε να αντιμετωπιστεί ο ανεπιθύμητος φθορισμός.

6.4. Διέγερση με λέιζερ υψηλού ρυθμού επανάληψης (1 kHz)

Το λέιζερ που επελέγη είναι ένα παλμικό λέιζερ Nd:YLF με ακτινοβολία μήκους κύματος 527 nm (Παράγραφος 3.1.2). Η μέγιστη ενέργεια που εφαρμόστηκε ήταν 70 mW. Η συχνότητα του λέιζερ είναι 1kHz με $\tau = 500$ ns στο 1kHz. Η πειραματική διάταξη είναι ακριβώς η ίδια με αυτή που περιγράφηκε στην Παράγραφο 6.2. Ο ανιχνευτής είναι ICCD, που λειτουργεί με συνεχή τρόπο. Στο Σχήμα 6.6 απεικονίζεται ένα φάσμα Raman, το οποίο λήφθηκε με $E = 12$ μ J (12mW σε 1 kHz) και χρόνο συλλογής 50 sec.



Σχήμα 6.6: Φάσμα Raman της κίτρινης χρωστικής BaCrO₄, που καταγράφεται ύστερα από ανάλυση με το παλμικό λέιζερ Nd:YLF, $\lambda_{exc} = 527$ nm ανιχνευτής: ICCD

Αν συγκριθεί το φάσμα αυτό με τα φάσματα που συλλέχθηκαν για την ίδια χρωστική με τα άλλα δύο συστήματα λέιζερ (ιόντων Ar⁺ και Nd:YAG στα 532 nm) που φαίνονται στο Σχήμα 6.3, διαπιστώνεται, ότι με το Nd:YLF ο λόγος σήματος προς θόρυβο για το παλμικό Nd:YLF είναι $S/N = 42$. Αυτό σημαίνει βελτίωση του λόγου σήματος προς θόρυβο σε σχέση με το παλμικό λέιζερ Nd:YAG (που είναι $S/N \sim 12$). Αυτή η βελτίωση είναι αναμενόμενη, αν υπολογιστεί το χρονικό διάστημα κατά το οποίο διεγείρεται το δείγμα και η ενέργεια που εναποτίθεται σε αυτό σε κάθε μια από τις προαναφερθείσες περιπτώσεις. Ενδεικτικά, σε 1 sec ο χρόνος διέγερσης του αντικειμένου είναι στην περίπτωση του παλμικού Nd:YLF είναι 0,5

ms και η ενέργεια 12mJ, δηλαδή επιτυγχάνονται χρόνοι διέγερσης πλησιέστεροι με τους αντίστοιχους χρόνους διέγερσης ενός συνεχούς λέιζερ (δες παράγραφο 6.3.1).

Στον Πίνακα 6.1 φαίνονται οι πρότυπες χρωστικές που ταυτοποιήθηκαν με ανάλυση Raman. Όμως, δεν κατέστη και πάλι δυνατόν να ανιχνευτούν χρωστικές από κάποιο πραγματικό αντικείμενο. Επομένως, παρά τη βελτίωση του λόγου S/N των φασμάτων σε σχέση με το παλμικό λέιζερ Nd:YAG, αφού ο χρόνος έκθεσης του δείγματος αυξήθηκε σημαντικά, το μήκος κύματος αποτελεί τον κύριο ανασταλτικό παράγοντα που εμποδίζει τη λήψη φάσματος Raman από τα πραγματικά αντικείμενα που μελετήθηκαν.

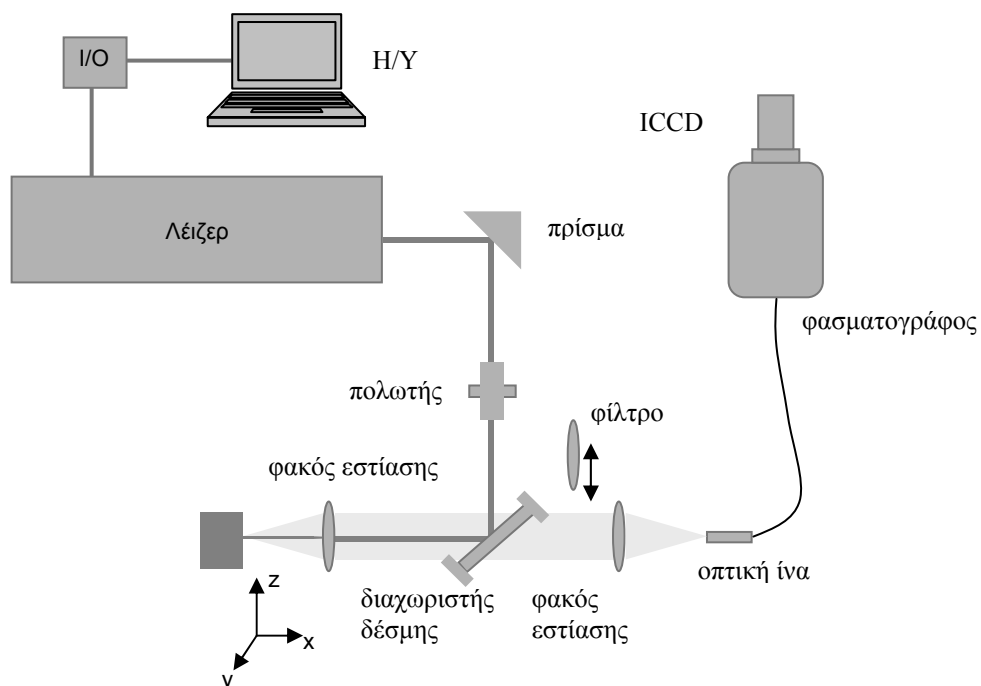
6.5. Διέγερση σε μήκος κύματος 630 nm

6.5.1. Φάσματα Raman πρότυπων δειγμάτων

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στο Σχήμα 6.7 και είναι στην ουσία ίδια με αυτήν που περιγράφηκε στο πειραματικό μέρος. Το μόνο που αλλάζει είναι κάποια οπτικά στοιχεία, όπως το κάτοπτρο, που αντικαθίσταται με ένα UVFS πρίσμα κάμψης 90°-90°, και το φίλτρο αποβολής σκέδασης Rayleigh, που σε αυτή τη διάταξη απορρίπτει μήκη κύματος κάτω από τα 633 nm (αυτό το μήκος κύματος είναι εμπορικά διαθέσιμο, γιατί προορίζεται για τα συνεχή λέιζερ He:Ne). Επίσης η θέση του εξασθενητή έχει αντικατασταθεί από έναν πολωτή, ο οποίος αφήνοντας να περάσει μόνο η μια κατάσταση πόλωσης, μειώνει την ενέργεια του λέιζερ στα επιθυμητά επίπεδα.

Η διαδικασία είναι ίδια με αυτή που έχει ήδη περιγραφεί. Στο παρόν σύστημα χρησιμοποιήθηκαν τρία διαφορετικά ανιχνευτικά συστήματα: ο φασματογράφος Triax-320 σε συνδυασμό με το ICCD, αλλά και με το CCD και ο φασματογράφος Ocean Optics (Παράγραφος 3.3). Αυτό το σύστημα λέιζερ είναι δυνατόν να λειτουργήσει σε οποιοδήποτε μήκος κύματος επιλεγεί για το σχεδιασμό του πειράματος. Επιλέγεται μήκος κύματος $\lambda = 630$ nm, που είναι παραπλήσιο με το μήκος κύματος ενός συνεχούς λέιζερ He:Ne. Τα λέιζερ αυτά χρησιμοποιούνται ευρέως σε αναλύσεις Raman.

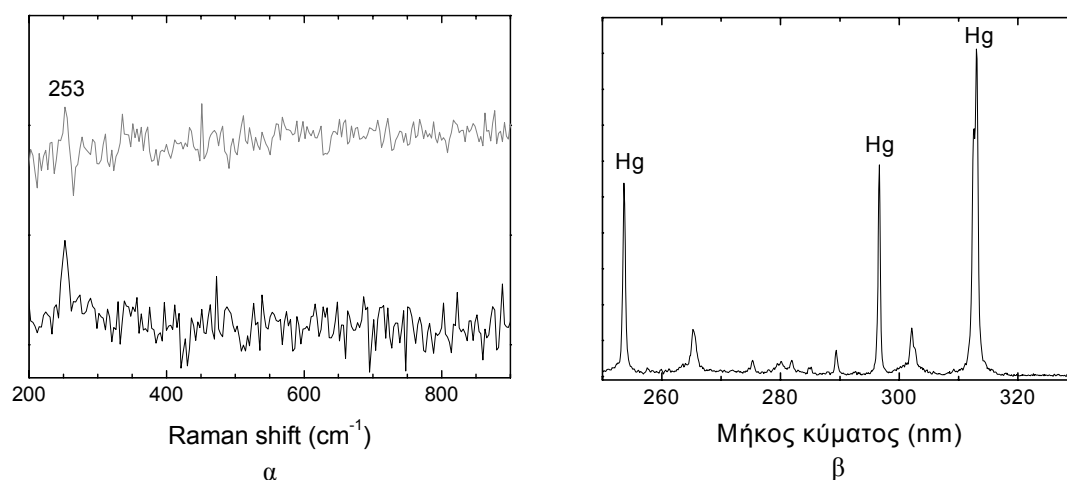
Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων, διαπιστώθηκε ότι το δείγμα ακόμα και για τιμές ενέργειας της τάξης των $E = 50$ μ J (πάνω στο δείγμα), για πρότυπα δείγματα, όπως HgS, οδηγούσε σε αποδόμηση. Ήταν συνεπώς προτιμότερο να τοποθετείται το δείγμα απεστιασμένο, μετακινώντας το σε απόσταση εργασίας μικρότερη από την εστιακή απόσταση του φακού ($wd = f - (1-2 \text{ mm})$) ώστε η πυκνότητα ενέργειας να μειωθεί. Με ενέργεια να φτάνει στο δείγμα της τάξης του $E = 1,5$ mJ, συλλέχθηκε σήμα Raman από αρκετά πρότυπα δείγματα χρωστικών. Οι χρωστικές που αναλύθηκαν φαίνονται στον Πίνακα 6.1.



Σχήμα 6.7: Η πειραματική διάταξη, όπως τροποποιήθηκε για το σύστημα MOPO

6.5.2. Φάσματα Raman πραγματικών αντικειμένων

Με τη χρήση του παλμικού λέιζερ στα 630 nm, είναι εφικτή, για πρώτη φορά, η καταγραφή σήματος Raman από πραγματικά αντικείμενα. Ένα από αυτά είναι ένα ξυλόγλυπτο (Βυζαντινό και Χριστιανικό Μουσείο Αθηνών- ΒΧΜ) επιζωγραφισμένο με διάφορα χρώματα (Εικόνα 6.2α). Στο συγκεκριμένο αντικείμενο, αναλύθηκε η κόκκινη χρωστική και ταυτοποιήθηκε ο τρόπος έκτασης του δεσμού Hg-S της κιννάβαρης στους 253 cm^{-1} (HgS), όπως διακρίνεται στο Σχήμα 6.8α. Παράλληλα, η ανάλυση με την τεχνική LIBS οδήγησε στην καταγραφή των χαρακτηριστικών ατομικών γραμμών εκπομπής του Hg (Σχήμα 6.8β).



Σχήμα 6.8: α) Φάσμα Raman από την κόκκινη χρωστική του επιζωγραφισμένου ξυλόγλυπτου (γκρι φάσμα). Υπερτίθεται το φάσμα από την πρότυπη χρωστική της κιννάβαρης (μαύρο φάσμα) και β) φάσμα LIBS της ίδιας χρωστικής, $\lambda_{exc} = 630\text{ nm}$, ανιχνευτής: ICCD



α



β



γ

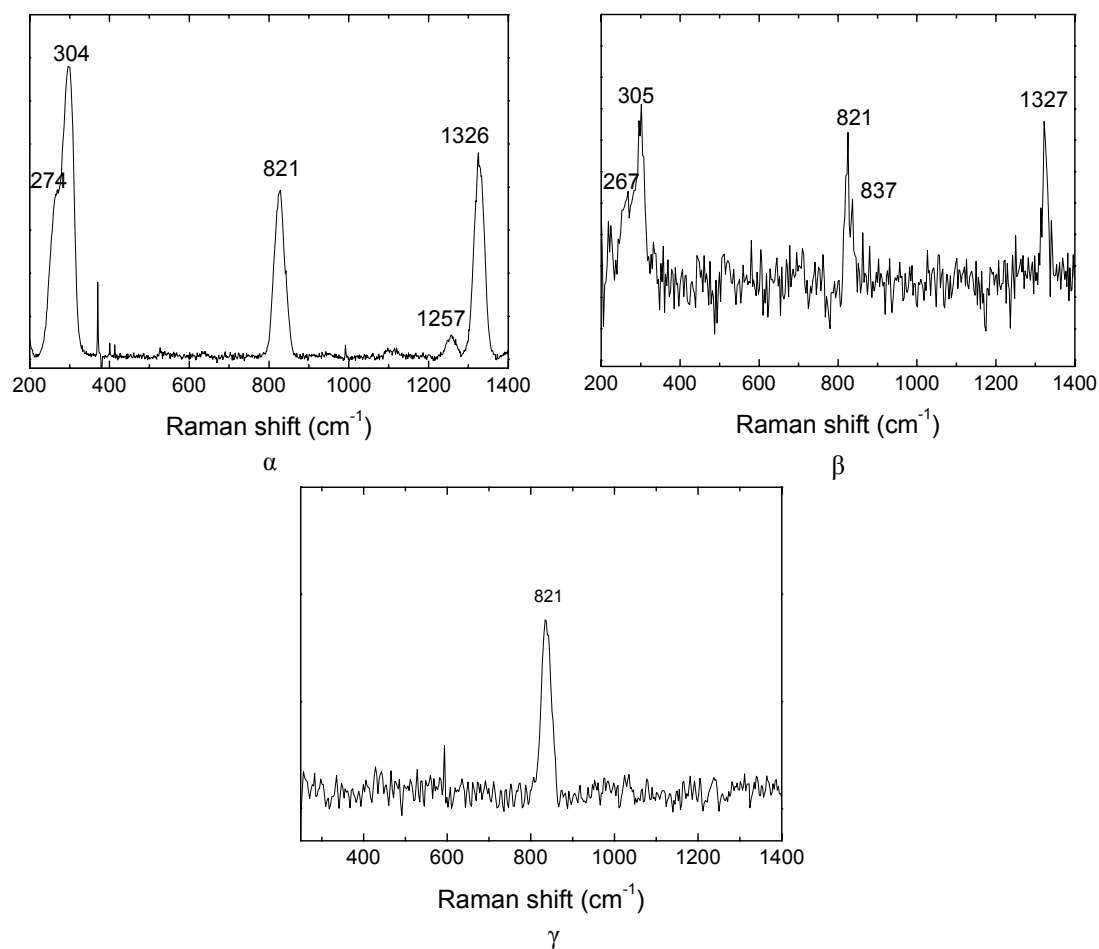


δ

Εικόνα 6.2: Τα πραγματικά αντικείμενα που αναλύθηκαν: α) ξυλόγλυπτο του ΒΧΜ επιζωγραφισμένο με πληθώρα χρωστικών, β) κεραμικό από την Κνωσό (Κ19), γ) εικόνα «Αγία Τριάδα» και δ) εικόνα «Ευαγγελισμός», $\lambda_{exc} = 630 \text{ nm}$

Τα μέχρι τώρα φάσματα καταγράφηκαν με τη βοήθεια ενός ICCD. Επειδή, όπως φάνηκε από τα πειράματα της Παραγράφου 6.3.2, η απόδοση του ανιχνευτή CCD (DV 434, Andor Technology) στην καταγραφή φασμάτων Raman είναι υψηλότερη από ότι του ανιχνευτή ICCD, κρίθηκε σκόπιμο να χρησιμοποιηθεί ο ανιχνευτής CCD και στην περίπτωση χρήσης του παλμικού λέιζερ στα 630 nm. Στο Σχήμα 6.9 παρατίθενται δύο φάσματα καταγεγραμμένα με τα δύο διαφορετικά ανιχνευτικά συστήματα και τις ίδιες συνθήκες. Αν υπολογιστεί ο λόγος S/N για τα δύο συστήματα προκύπτει ότι για το ICCD είναι $S/N_{ICCD} = 12$, ενώ για το CCD είναι $S/N_{CCD} = 87$. Ο λόγος για αυτή τη μεγάλη διαφορά είναι, ότι το CCD εμφανίζει υψηλότερη ευαισθησία στο ορατό και εγγύς υπέρυθρο μήκος κύματος σε σχέση με το εν λόγω ICCD (Κεφάλαιο 3). Επίσης, είναι περισσότερο αποτελεσματική η ψύξη του συγκεκριμένου ανιχνευτή (CCD: $-60 \text{ }^\circ\text{C}$, ICCD: $0 \text{ }^\circ\text{C}$) με αποτέλεσμα να είναι μειωμένος ο

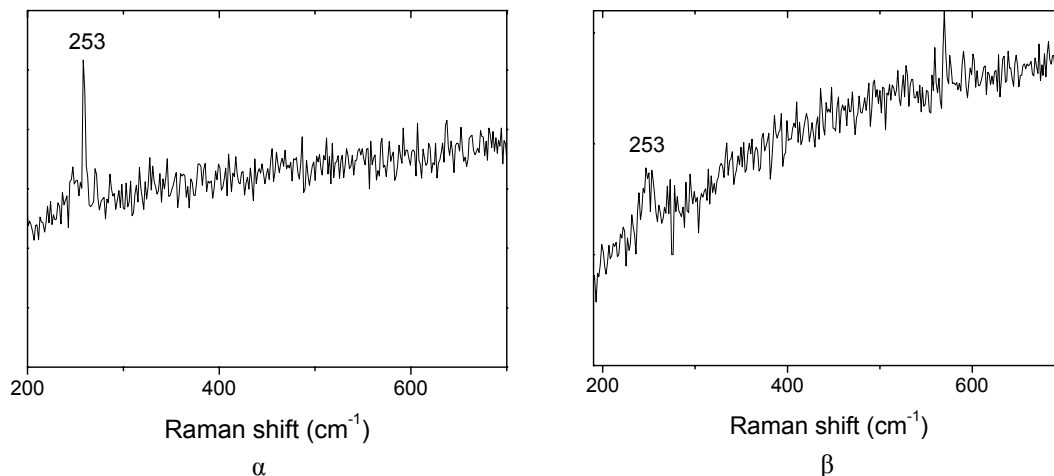
θόρυβος των φασμάτων (dark counts). Στο Σχήμα 6.9γ παρατίθεται το φάσμα της ίδιας χρωστικής καταγεγραμμένο με ένα διαφορετικό ανιχνευτικό σύστημα, το φασματοφωτόμετρο της Ocean Optics (δες 3.3.4). Στο φάσμα αυτό ο λόγος $S/N=22$. Η απόδοση του τελευταίου συστήματος είναι καλύτερη μεν από του ανιχνευτή ICCD αλλά υποδεέστερη του ανιχνευτή CCD, καθώς το σύστημα αυτό δεν εμφανίζει ικανοποιητική απόδοση για μήκη κύματος υψηλότερα από $\lambda=630$ nm, ενώ δεν παρέχεται η δυνατότητα ψύξης.



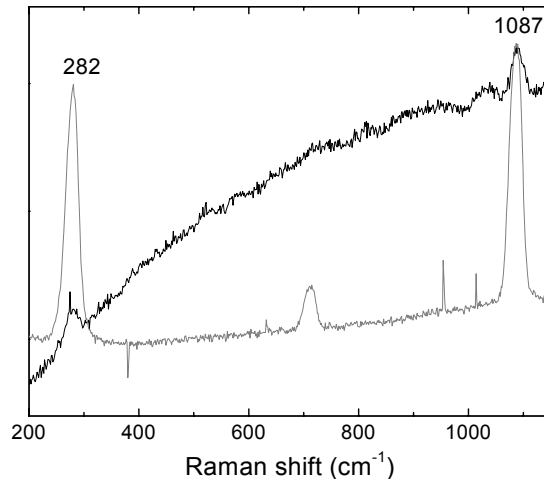
Σχήμα 6.9: Φάσματα Raman της χρωστικής κίτρινο του κοβαλτίου με α) ICCD και β) CCD (Andor) γ) CCD (Ocean Optics), $\lambda_{\text{exc}}=630$ nm ανιχνευτής: CCD

Λόγω τελικά της υψηλότερης απόδοσης του ανιχνευτή CCD στο ορατό μήκος κύματος, κατέστη δυνατό να ληφθεί σήμα Raman από ένα πλήθος πραγματικών αντικειμένων. Αναλύθηκαν συγκεκριμένα, δύο εικόνες και ένα επιζωγραφισμένο κεραμικό από την Κνωσό. Η μία εικόνα είναι η Αγία Τριάδα (Εικόνα 6.1γ) και η άλλη ο Ευαγγελισμός (Εικόνα 6.1δ), που προέρχονται και οι δύο από ιδιωτικές συλλογές. Ο Ευαγγελισμός είναι ζωγραφισμένος με δυτική τεχνοτροπία και χρονολογείται στις αρχές του 1800, ενώ έχει αναλυθεί ήδη με ξεχωριστές διατάξεις LIBS και Raman [1]. Το κεραμικό K19, χρονολογείται από την Μέση

Μινωική Περίοδο ΙΒ (περίπου 1800 π.Χ.) και βρέθηκε στην Κνωσό. Ήταν επιζωγραφισμένο με λευκή, κόκκινη και μαύρη χρωστική [14]. Στις δύο εικόνες ταυτοποιήθηκε η κιννάβαρη σαν κόκκινη χρωστική (Σχήματα 6.10α και 6.10β). Στο κεραμικό η λευκή χρωστική ταυτοποιήθηκε ως ανθρακικό ασβέστιο CaCO_3 (Σχήμα 6.11).



Σχήμα 6.10: Φάσμα Raman της κόκκινης χρωστικής α) από την εικόνα «Αγία Τριάδα» και β) από την εικόνα «Ευαγγελισμός». Και στις δύο περιπτώσεις ανιχνεύεται η κορυφή σε $\lambda = 253 \text{ cm}^{-1}$ και ταυτοποιείται ως κιννάβαρη, $\lambda_{\text{exc}} = 630 \text{ nm}$, ανιχνευτής: CCD



Σχήμα 6.11: Φάσμα Raman της λευκής χρωστικής του κεραμικού από την Κνωσό, όπου ταυτοποιείται ανθρακικό ασβέστιο (μαύρο χρώμα) και της πρότυπης χρωστικής CaCO_3 (γκρι χρώμα), $\lambda_{\text{exc}} = 630 \text{ nm}$, ανιχνευτής: CCD

Πίνακας 6.1: Παράθεση των αποτελεσμάτων των αναλύσεων Raman για τις χρωστικές που μελετήθηκαν με τα διαφορετικά συστήματα λέιζερ που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία

ΧΡΩΣΤΙΚΗ	Cw λέιζερ (514.5nm) cm ⁻¹	Παλμικό λέιζερ (532nm, 10 Hz) cm ⁻¹	Παλμικό λέιζερ (527nm, 1 kHz) cm ⁻¹	Παλμικό λέιζερ (630nm, 10 Hz) cm ⁻¹
Λευκές χρωστικές				
Pb(OH) ₂ · 2PbCO ₃	418, 1050	x	1050	681, 1051
ZnO	331, 383, 438	331, 383, 438	438	438
ZnS + BaSO ₄	988	x	-	348, 453, 988
CaSO ₄ · 2H ₂ O	1007	1007, 1132	493, 670, 1007	415, 493, 619, 670, 1007, 1132
CaCO ₃	156, 283, 714, 1088	156, 283, 714, 1088	691, 1086	283, 714, 1088
TiO ₂	-	-	447, 609	447, 609
Κόκκινες χρωστικές				
As ₄ S ₄	142, 171, 182, 220, 327, 342, 354, 367	x	-	-
HgS	252, 343	-	-	253
Μπλε χρωστικές				
Na ₃ Ca(Al ₃ Si ₃ O ₁₂)S	548, 1096	x	-	548, 812
2CuCO ₃ · Cu(OH) ₂ ≥95%, SiO ₂ ≅5%	250, 403	x	-	-
Κίτρινες χρωστικές				
PbCrO ₄ ή PbCrO ₄ · x PbSO ₄	147, 361, 841	358, 841	361, 842	361, 842
K ₃ (Co(NO ₂) ₆) · xH ₂ O	179, 274, 304, 821, 836, 1326, 1398	304, 821, 1326	820, 1322	274, 304, 821, 1257, 1326
SrCrO ₄	339, 348, 374 (ευρύ), 865, 893	339, 348, 374, 865, 893	339, 348, 374, 865, 893	339, 348, 374, 431, 863, 893
BaCrO ₄	352, 404, 864, 901	352, 403, 864, 901	352, 403, 864, 901	352, 403, 864, 901
PbO (ορθορομβικό)	143, 289, 385	x	-	285
Pb ₃ (SbO ₄) ₂ ή Pb ₂ Sb ₂ O ₇	140, 329, 448	x	-	329
Pb ₂ SnO ₄ (type I)	129, 196, 275, 379, 457, 525	x	-	-
CdS	-	-	611	304
Πράσινες χρωστικές				
Cu ₂ (CO ₃)(OH) ₂	155, 178, 217, 354, 433, 1051	x	354, 432	-
Άλλα υλικά				
S ₈	153.8, 219.1, 473.2	153.8, 219.1, 473.2	472	164, 227, 482

BaSO ₄	988	-	453, 630, 988	454, 619, 633, 989, 1087, 1105, 1142
Pb ₃ O ₄	-	-	-	226, 313, 389, 548

- -: δεν έχει μελετηθεί αν ανιχνεύεται σήμα Raman
- x: δεν ανιχνεύεται σήμα Raman

6.6. Σύνοψη

Με την παρούσα εργασία αποδείχθηκε η δυνατότητα συνδυασμού δύο φασματοσκοπικών τεχνικών, LIBS και Raman, σε μια πειραματική διάταξη και περιγράφηκαν οι βασικές αρχές, τα τμήματα και ο τρόπος λειτουργίας μιας υβριδικής αναλυτικής μονάδας που διεξάγει ταυτόχρονα φασματοσκοπικές μετρήσεις με LIBS και Raman σε χρωστικές ζωγραφικών έργων και άλλων αντικειμένων.

Αποδεικνύεται η επιτυχία εφαρμογής της διάταξης για την απόκτηση συμπληρωματικής αναλυτικής πληροφορίας (μοριακή: Raman, στοιχειακή: LIBS) από πρότυπα δείγματα χρωστικών με μήκος κύματος στο ορατό (532 nm). Όμως, όταν επιχειρείται να αναλυθεί ένα πραγματικό αντικείμενο, η εκπομπή φθορισμού που επάγεται ταυτόχρονα με τη σκέδαση Raman, υπερσιχθεί του πιο αδύναμου σήματος Raman και εμποδίζει την καταγραφή φασμάτων Raman. Παράλληλα, η μειωμένη συχνότητα λειτουργίας του λέιζερ (10 Hz) αποτελεί ανασταλτικό παράγοντα στην απόκτηση φασμάτων. Κατ' αρχήν, η επιλογή ενός λέιζερ με μεγαλύτερο ρυθμό επανάληψης και παραπλήσιο μήκος κύματος ($\lambda = 527$ nm) οδήγησε στην αύξηση του λόγου S/N των σημάτων Raman, αλλά και πάλι δεν ήταν εφικτή η ανάλυση πραγματικών ζωγραφικών αντικειμένων, λόγω του φθορισμού. Για το λόγο αυτό, επιλέχθηκε η χρήση ενός λέιζερ στο ερυθρό ($\lambda = 630$ nm), στο οποίο ήταν εφικτή η επαγωγή σήματος Raman όχι μόνο από πρότυπα δείγματα χρωστικών, αλλά και από χρωστικές υπάρχουσες σε πραγματικά έργα τέχνης και αρχαιολογικά αντικείμενα. Παράλληλα, μελετήθηκε η χρήση διαφορετικών τύπων ανιχνευτικών συστημάτων και αποδείχθηκε ότι είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί ένας ανιχνευτής CCD έναντι ενός ICCD, και για τις δύο φασματοσκοπίες, μειώνοντας με τον τρόπο αυτό το κόστος της υβριδικής πειραματικής διάταξης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. D. Anglos, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in art and archaeology, *Appl. Spectrosc.* 55, 2001, 186A
2. L. Burgio, R.J.H. Clark, T. Stratoudaki, D. Anglos, M. Doulgeridis, Pigment identification in painted artworks: A dual analytical approach employing Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and Raman Microscopy, *Appl. Spectrosc.* 54, 2000, 463
3. M. Bicchieri, M. Nardone, P.A. Russo, A. Sodo, M. Corsi, G. Cristoforetti, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, Characterization of azurite and lazurite based pigments by laser induced breakdown spectroscopy and micro-Raman spectroscopy, *Spectrochim. Acta B* 56 2001, 915
4. B.J. Marquardt, D.N. Stratis, D.A. Cremers, S.M. Angel, Novel probe for Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and Raman measurements using an imaging optical fiber, *Appl. Spectrosc.* 52 1998, 1148
5. S.K. Sharma, P.G. Lucey, M. Ghosh, H.W. Hubble, K.A. Horton, Stand-off Raman spectroscopic detection of minerals on planetary surfaces *Spectrochim. Acta A* 59 2003, 2391
6. R.C. Wiens, S.K. Sharma, J. Thompson, A. Misra, P.G. Lucey, Joint analyses by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and Raman spectroscopy at stand-off distances, *Spectrochim. Acta A* 61 2005, 2324
7. M.Z. Martin, S.D. Wullschlegler, C.T. Garten Jr., A.V. Palumbo, J.G. Smith, Elemental analysis of environmental and biological samples using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and pulsed Raman Spectroscopy, *J. Dispers. Sci. Technol.* 25 2004, 687
8. A. R. Boyain-Goitia, D. C. S. Beddows, B. C. Griffiths, and H. H. Telle, Single-pollen analysis by laser-induced breakdown spectroscopy and Raman microscopy, *Applied Optics* 42 2003, 6119-32
9. R. Bruder, V. Detalle, C. Coupry, An example of the complementarity of laser-induced breakdown spectroscopy and Raman microscopy for wall painting pigments analysis, *J. Raman Spec.* 38 2007, 909-915
10. T. Sasamori, Y. Emori, Laboratory measurement of diffuse spectral reflectance and transmittance of some natural objects in the near-infrared, *Arch. Met. Geoph. Biokl., Ser. B*, 19 1971, 133-148
11. M. Castillejo, M. Martin, M. Oujja, D. Silva, R. Torres, A. Manousaki, V. Zafiropulos, O. F. van den Brink, R. M. A. Heeren, R. Teule, A. Silva, H. Gouveia H, Analytical study of the chemical and physical changes induced by KrF laser cleaning of tempera paints, *Anal. Chem.* 74, 4662 (2002)
12. I. M. Bell, R. J. H. Clark, P. J. Gibbs, Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments (pre- \approx 1850 AD), *Spectrochim. Acta A* 53 1997, 2159
13. L. Bartoli, P. Pouli, C. Fotakis, S. Siano, R. Salimbeni, Characterization of stone cleaning by Nd:YAG lasers with different pulse duration, *Laser Chemistry*, Volume 2006, Article ID 81750, 6 pages
14. K. Melessanaki, M. Mateo, S. C. Ferrence, P. P. Betancourt, D. Anglos, The application of LIBS for the analysis of archaeological ceramic and metal artefacts, *Applied Surface Science* 197-198 2002 156-163
15. J. T. Kloprogge, R. L. Frost Raman microscopy at 77 K of natural gypsum $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *J. of Materials Science Letters* 19 2000 229-231

ΣΥΝΟΨΗ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Στόχος της παρούσας εργασίας, ήταν η ανάπτυξη οργανολογίας αλλά και μεθοδολογίας για τη βελτιστοποίηση της ανάλυσης υλικών σε έργα τέχνης και αρχαιολογικά αντικείμενα. Η βασική φασματοσκοπική τεχνική που χρησιμοποιήθηκε, η φασματοσκοπία πλάσματος επαγόμενου από λέιζερ, LIBS, διαθέτει χαρακτηριστικά που είναι ιδιαίτερος επιθυμητά στις συγκεκριμένες εφαρμογές, όπως είναι η μη καταστρεπτικότητα, η εφαρμογή in situ, η ευκολία στη χρήση και η απουσία δειγματοληψίας ή προετοιμασίας δείγματος. Με τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν αποδεικνύεται η δυνατότητα της τεχνικής να ενσωματωθεί σε ευέλικτες διατάξεις. Η φορητή διάταξη LIBS, LMNTII, που αναπτύχθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας είναι ένα τέτοιο παράδειγμα. Η ευκολία μεταφοράς και άμεσης χρήσης του συστήματος σε περιβάλλον μουσείων και εργαστηρίων συντήρησης είναι δυνατόν να αποδειχθεί ζωτικής σημασίας για αντικείμενα που χρήζουν άμεσων επεμβάσεων αποκατάστασης, καθώς η διάταξη δίνει άμεση ποιοτική και ημι-ποσοτική πληροφορία για ένα ευρύ φάσμα υλικών. Συγκεκριμένα, η φορητή διάταξη αξιολογήθηκε και αποδείχθηκε η δυνατότητα στρωματογραφικής ανάλυσης σε κράματα και μέταλλα και στα προϊόντα διάβρωσής τους, καθώς και σε χρωστικές σε ζωγραφικά έργα τέχνης.

Επιπλέον, η υβριδική πειραματική διάταξη με τη χρήση δύο φασματοσκοπικών τεχνικών LIBS και Raman που αναπτύχθηκε είναι δυνατόν να αναλύσει πλήθος υλικών, μεταξύ άλλων και χρωστικών σε έργα τέχνης. Η συνδυασμένη χρήση των δύο αυτών αναλυτικών τεχνικών γίνεται σε μία διάταξη, με κοινό λέιζερ, ανιχνευτικό σύστημα και οπτικά. Μελετήθηκαν διαφορετικά συστήματα λέιζερ και ανιχνευτικές διατάξεις, ώστε να επιλεγούν τα κατάλληλα και να ενσωματωθούν στην πειραματική διάταξη. Καθώς η ατομική και μοριακή ανάλυση πραγματοποιείται ταυτόχρονα σε ένα και μόνο σημείο του αντικειμένου, μειώνεται η επέμβαση στο αντικείμενο. Επίσης, τόσο το κόστος όσο και η διάρκεια ανάλυσης είναι μειωμένα σε σχέση με τη χρήση δύο ξεχωριστών πειραματικών διατάξεων.

Πέρα από τα προτερήματα, η τεχνική LIBS, που εφαρμόζεται σαν αναλυτική τεχνική στο σύνολο της παρούσας εργασίας, εμφανίζει κάποια μειονεκτήματα, όπως είναι σε πολλές περιπτώσεις η αδυναμία ποσοτικής ανάλυσης. Για το λόγο αυτό, ένα μεγάλο τμήμα της εργασίας αφιερώθηκε στην ανάπτυξη μεθοδολογίας για την αξιόπιστη ποσοτική ανάλυση κραμάτων χαλκού που η σύστασή τους προσομοιάζει αρχαιολογικά αντικείμενα. Για το σκοπό αυτό, μελετήθηκαν παράμετροι όπως το ενεργειακό κατώφλι δημιουργίας πλάσματος, η ελάχιστη ενέργεια κατά την οποία επιτυγχάνεται τοπική θερμοδυναμική ισορροπία και ο ρυθμός αποδόμησης για ένα πλήθος διαφορετικών μετάλλων και κραμάτων. Οι καμπύλες βαθμονόμησης που καταρτίστηκαν με τη χρήση των βέλτιστων πειραματικών συνθηκών αποδείχθηκε πως είναι δυνατόν να εφαρμοστούν ταυτόχρονα για διμερή, τριμερή και

τετραμερή κράματα χαλκού. Το γεγονός αυτό είναι πολύ σημαντικό, καθώς δεν απαιτείται η κατάρτιση διαφορετικών καμπύλων βαθμονόμησης για διαφορετικής μήτρας κράματα. Οι εφαρμογές ποσοτικής ανάλυσης σε κράματα χαλκού (ιστορικά αντικείμενα και αντικείμενα που προσομοιάζουν τη σύσταση αρχαιολογικών) απέδειξαν τη δυνατότητα της τεχνικής για τον ακριβή υπολογισμό της σύστασης τους στην πλειοψηφία των περιπτώσεων. Σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρήθηκε απόκλιση της προσδιορισμένης συγκέντρωσης από την ονομαστική, γεγονός που πρέπει να διερευνηθεί περισσότερο. Πιθανοί λόγοι για την απόκλιση είναι ο διαφορετικός τρόπος παρασκευής μεταξύ των πρότυπων και των ιστορικών κραμάτων και η ύπαρξη προϊόντων διάβρωσης στην επιφάνεια των ιστορικών κραμάτων, η οποία είναι δυνατόν να επάγει διαφορετική ένταση στην εκπομπή ακτινοβολίας πλάσματος και να επηρεάσει με μη ελεγχόμενο τρόπο τα ποσοτικά αποτελέσματα. Συνεπώς, μια μελέτη των κραμάτων με διαφορετικό τρόπο παρασκευής και των προϊόντων διάβρωσης σε συνθήκες αποδόμησης είναι δυνατόν να απαντήσει στα παραπάνω ερωτήματα.

Πιστεύουμε, πως στα πλαίσια της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκε μια ολοκληρωμένη μελέτη, τόσο με την ανάπτυξη πρωτότυπων φασματοσκοπικών διατάξεων όσο και με την προτεινόμενη μεθοδολογία για περισσότερο αξιόπιστα ποσοτικά αποτελέσματα με την τεχνική LIBS. Σε κάθε περίπτωση, υπάρχουν περιθώρια βελτίωσης, που είναι δυνατόν να αποτελέσουν το αντικείμενο μελλοντικών μελετών, όπως η μελέτη προϊόντων διάβρωσης και η αλληλεπίδρασή τους με λέιζερ κατά την αποδόμηση, ο ακριβής προσδιορισμός του πάχους των διαβρωμένων στρωμάτων, αλλά και η επέκταση εφαρμογών των διατάξεων σε άλλα αρχαιολογικά υλικά, όπως στην ανάλυση ύαλων και κεραμικών. Κύριος γνώμονας είναι και παραμένει η κατανόηση των ανθρώπινων έργων και δημιουργημάτων με επιστημονικές προσεγγίσεις.