

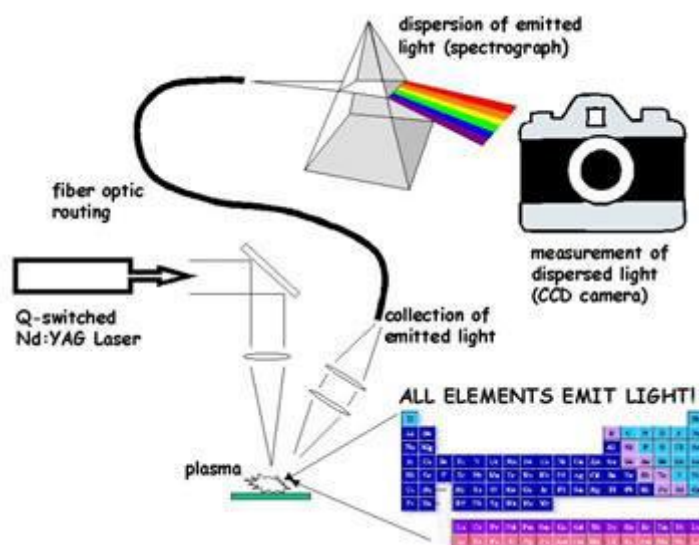


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

Εργαστήριο Φυσικοχημείας Ι

[Υπόδειγμα Εργαστηριακής Αναφοράς]

Φασματοσκοπία Εκπομπής Πλάσματος Επαγόμενου από Λείζερ



Φασματοσκοπία Εκπομπής Πλάσματος Επαγόμενου από Λείζερ

Κωνσταντίνος Μαρματάκης ^α, Δημήτριος Άγγλος ^{α,β}

^α Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης
ΤΘ 2208, GR 710 03 Ηράκλειο, Ελλάδα

^β Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λείζερ, Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας (ΙΗΔΛ-ΙΤΕ)
ΤΘ 1385, GR 711 10 Ηράκλειο, Ελλάδα
E-mail: anglos@uoc.gr

Περίληψη

Στην εργασία αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα συστηματικής πειραματικής μελέτης, που διεξήχθη με στόχο τη διερεύνηση των χαρακτηριστικών της οπτικής εκπομπής πλάσματος, το οποίο δημιουργείται στην επιφάνεια στερεών υλικών κατά την ακτινοβολία αυτών με παλμικό λέιζερ. Η τεχνική, που χρησιμοποιήθηκε ονομάζεται φασματοσκοπία εκπομπής πλάσματος επαγόμενου από λέιζερ (Laser Induced Plasma Spectroscopy, LIPS ή Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS). Στις πειραματικές μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε πηγή λέιζερ, Q-Switched Nd:YAG, που εκπέμπει παλμούς ακτινοβολίας χρονοδιάρκειας 10 ns και μήκους κύματος $\lambda=1064$ nm. Εστίαση της ακτινοβολίας του λέιζερ στην επιφάνεια του στερεού οδηγεί σε φωτοαποδόμηση (laser ablation) του υλικού και δημιουργία πλάσματος όταν η ροή ενέργειας παλμού υπερβαίνει ένα τυπικό κατώφλι της τάξεως 10 J/cm^2 , που αντιστοιχεί σε πυκνότητα ισχύος 1 GW/cm^2 . Για την ανάλυση της εκπεμπόμενης από το πλάσμα ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε φασματογράφος περίθλασης τύπου Czerny-Turner με διακριτική ικανότητα 0,1 nm, ενώ για την καταγραφή χρησιμοποιήθηκε ανιχνευτής ICCD (intensified charge coupled device). Στο πλαίσιο της εργασίας καταγράφηκαν φάσματα εκπομπής πλάσματος από στόχο μαγνησίου και έγινε πλήρης ταυτοποίηση των γραμμών εκπομπής από άτομα και ιόντα μαγνησίου (Mg, Mg⁺) στο πλάσμα. Επίσης μελετήθηκε η χρονική εξέλιξη της εκπομπής του πλάσματος μέσω της καταγραφής φασμάτων εκπομπής από άτομα και ιόντα ασβεστίου (Ca, Ca⁺) σε διαφορετικές χρονικές στιγμές μετά την άφιξη του παλμού λέιζερ στην επιφάνεια του δείγματος ανθρακικού ασβεστίου (CaCO₃). Περαιτέρω χαρακτηρισμός του πλάσματος πραγματοποιήθηκε μέσω μετρήσεων της θερμοκρασίας του με τη μέθοδο της καμπύλης Boltzmann σε φάσματα που καταγράφηκαν κατά τη φωτοαποδόμηση δείγματος μολύβδου (Pb).

1.0. Εισαγωγή

Η φασματοσκοπία εκπομπής πλάσματος επαγόμενου από λέιζερ (Laser Induced Plasma Spectroscopy, LIPS ή Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS) αποτελεί μία τεχνική διαγνωστικού και αναλυτικού χαρακτήρα. Βασίζεται στην καταγραφή και φασματική ανάλυση της ακτινοβολίας, που εκπέμπεται από το πλάσμα, το οποίο παράγεται ως αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της ακτινοβολίας από ένα παλμικό λέιζερ με την ύλη. Δημιουργία πλάσματος παρατηρείται εφόσον η ροή ενέργειας του παλμού του λέιζερ (F) υπερβαίνει μια τιμή κατωφλίου ($F > F_{\text{threshold}}$) χαρακτηριστική για κάθε υλικό, η οποία αναφέρεται και ως κατώφλι οπτικής διάσπασης/κατάρρευσης (optical breakdown). Μετά το πέρας της αλληλεπίδρασης του παλμού λέιζερ με το υλικό, πραγματοποιείται καταγραφή και φασματική ανάλυση της οπτικής εκπομπής του πλάσματος. Τα φάσματα LIBS είναι κατ' ουσίαν φάσματα εκπομπής από ουδέτερα και ιοντισμένα άτομα και οι παρατηρούμενες χαρακτηριστικές κορυφές επιτρέπουν την ανίχνευση, ταυτοποίηση και ποσοτικό προσδιορισμό των στοιχείων που περιέχονται στο πλάσμα. Θεωρώντας ότι η σύσταση του πλάσματος αντιπροσωπεύει τη στοιχειομετρία του δείγματος, που αναλύεται, η τεχνική παρέχει τη δυνατότητα για ταχεία ποιοτική και ποσοτική ανάλυση υλικών σε στερεή, υγρή ή αέρια μορφή. Σημειώνεται ότι σε πειραματικό επίπεδο η χρήση της τεχνικής είναι εφικτή με μικρού μεγέθους φορητή οργανολογία οπότε προσφέρει εναλλακτικές λύσεις σε αναλυτικές και διαγνωστικές εφαρμογές εκτός εργαστηρίου.

Το φαινόμενο της φωτο-επαγόμενης κατάρρευσης από λέιζερ (Laser Induced Breakdown) παρατηρήθηκε σχεδόν ταυτόχρονα με την ανακάλυψη του λέιζερ, το 1963 [1]. Η πρώτη αναφορά για την δημιουργία πλάσματος από λέιζερ έγινε από τους Brech και Cross [2], ενώ στην συνέχεια το 1964 οι Maker, Terhune και Savage [3] ανέφεραν την πρώτη παρατήρηση διάσπασης/κατάρρευσης αερίου με οπτικό τρόπο. Την ίδια χρονιά οι Runge, Minck και Bryan [4] δημοσίευσαν μια εργασία που αναφερόταν στην δημιουργία πλάσματος πάνω σε μεταλλικό δείγμα με χρήση ενός παλμικού λέιζερ Ruby ($\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$), ενώ το 1966, οι Young, Hercher και Yu [5] περιέγραψαν τα χαρακτηριστικά πλάσματος επαγόμενου από λέιζερ στον αέρα. Η εφαρμογή της τεχνικής LIBS σε στερεά, υγρά και αέρια δείγματα αποτελεί πεδίο έρευνας πολλών ερευνητικών ομάδων από το 1970. Σημειώνεται ότι σημαντικά επιτεύγματα τεχνολογικού επιπέδου όπως ανάπτυξη αξιόπιστων λέιζερ και ευαίσθητων ανιχνευτών έχει οδηγήσει αντίστοιχα σε σημαντική πρόοδο της τεχνικής κατά την τελευταία εικοσαετία με αποκορύφωμα της χρήση της σε μελέτες πετρωμάτων στην επιφάνεια του πλανήτη Άρη από τον Αύγουστο του 2012. [6, 7]

Σε ένα τυπικό πείραμα LIBS, μια δέσμη παλμικού 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 των 10^9 W/cm^2 . Αυτό οδηγεί, μέσα από μια σειρά διεργασιών, σε αποδόμηση του υλικού (laser ablation) και παραγωγή πλάσματος. Το πλάσμα αποτελείται από ένα σύνολο ατόμων, ιόντων και ελεύθερων ηλεκτρονίων και είναι ηλεκτρικά ουδέτερο στο σύνολό του. Χαρακτηρίζεται από υψηλή θερμοκρασία και ηλεκτρονιακή πυκνότητα, με τυπικές τιμές αντίστοιχα στην περιοχή 10000-50000 K και 1×10^{18} - 1×10^{23} ηλεκτρόνια/cm³. Ο σχηματισμός του πλάσματος διακρίνεται από μια έντονη, ορατή λάμψη καθώς επίσης και από ένα ηχητικό σήμα λόγω του ωστικού κύματος (shock wave) που παράγεται από την ταχεία εκτόνωση του υλικού από την επιφάνεια και αλληλεπίδραση του με τον περιβάλλοντα αέρα. Κατά την αποδιέγερση του, το πλάσμα εκπέμπει ακτινοβολία η οποία είναι χαρακτηριστική των στοιχείων από τα οποία αποτελείται.

Ο σχηματισμός του πλάσματος συμβαίνει μόνο όταν η προσπίπτουσα ενέργεια της ακτινοβολίας του λέιζερ υπερβαίνει κάποια συγκεκριμένη τιμή. Η ελάχιστη πυκνότητα ενέργειας που χρειάζεται για τον σχηματισμό του πλάσματος ονομάζεται κατώφλι κατάρρευσης (breakdown threshold) και εξαρτάται από το μήκος κύματος και τη χρονοδιάρκεια του παλμού λέιζερ, και το υλικό του δείγματος και το περιβάλλον. [1]

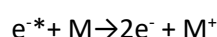
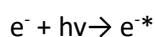
1.1.0. Πλάσμα

Το πλάσμα είναι μια τοπική κατανομή ατόμων, μορίων, ιόντων και ελεύθερων ηλεκτρονίων, ηλεκτρικά ουδέτερη στο σύνολο της που μπορεί να θεωρηθεί και ως ένα ιοντισμένο αέριο. Παράγεται μέσω τριών βασικών μηχανισμών: α) θερμική κατάρρευση (thermal breakdown), β) ηλεκτροστατική κατάρρευση (electrostatic breakdown) και γ) διηλεκτρική κατάρρευση (dielectric breakdown). Θερμική κατάρρευση συμβαίνει στον ήλιο όπου η θερμοκρασία των εκατομμυρίων βαθμών Kelvin προκαλεί τήξη της ύλης, εξάτμιση της και ιοντισμό της μέσω θερμικά επαγόμενων κρούσεων. Ηλεκτροστατική κατάρρευση πραγματοποιείται σε ηλεκτρική εκκένωση (π.χ ηλεκτρικός σπινθήρας, κεραυνός) στην οποία πλάσμα παράγεται παρουσία ισχυρού ηλεκτρικού πεδίου μέσω χιονοστιβάδας ηλεκτρονίων. Διηλεκτρική κατάρρευση προκαλείται μέσω της απορρόφησης ενέργειας υπό μορφή ακτινοβολίας λέιζερ οδηγεί σε σημαντική διέγερση του υλικού και ιοντισμό του μέσω μη γραμμικών διεργασιών (π.χ. πολυ-φωτονικός ιοντισμός) και κατ επέκταση στην δημιουργία πλάσματος. Οι κύριες παράμετροι, που χαρακτηρίζουν το πλάσμα είναι η θερμοκρασία και ο βαθμός

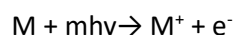
ιοντισμού. Σε ένα ασθενώς ιοντισμένο πλάσμα ο λόγος των ελεύθερων ηλεκτρονίων προς τα υπόλοιπα είδη που αποτελούν το πλάσμα είναι μικρότερος του 10 %.

1.1.1. Δημιουργία πλάσματος

Για τη δημιουργία πλάσματος απαιτείται συνήθως ροή ισχύος μεγαλύτερη από 1×10^9 W/cm². Η διαδικασία ξεκινά με την απορρόφηση ενός ποσοστού της προσπίπτουσας δέσμης του λέιζερ (διάρκειας παλμού: ~ 10 ns) από το δείγμα. Η απορρόφηση της ενέργειας της δέσμης λέιζερ, οδηγεί στην παραγωγή ελεύθερων ηλεκτρονίων στο υλικό. Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια απορροφούν πρόσθετη ενέργεια από τη δέσμη λέιζερ (αντίστροφο φαινόμενο Bremsstrahlung), και επιταχυνόμενα συγκρούονται με άτομα και μόρια του δείγματος και προκαλούν περαιτέρω παραγωγή ηλεκτρονίων και ιόντων. Αυτή η διαδικασία παραγωγής πλάσματος ονομάζεται μηχανισμός χιονοστιβάδας (avalanche ionization).



Επίσης υπάρχει πιθανότητα πολυφωτονικής διέγερσης του υλικού οπότε μέσω μη γραμμικών φαινομένων έχουμε ιοντισμό και κατάρρευση του υλικού. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται πολυφωτονικός ιοντισμός.



1.1.2. Ιδιότητες και χαρακτηριστικά του πλάσματος

Τοπική θερμοδυναμική ισορροπία

Η συνθήκη της τοπικής θερμοδυναμικής ισορροπίας προβλέπει ότι υπάρχει μια κατάσταση ισορροπίας σε μια μικρή περιοχή του χώρου (όγκος πλάσματος) η οποία δύναται να διαφέρει από αυτή σε μια γειτονική περιοχή. Τοπική θερμοδυναμική ισορροπία υφίσταται μετά από έναν αριθμό κρούσεων μεταξύ των σωματιδίων του πλάσματος (κυρίως των ηλεκτρονίων με τα υπόλοιπα άτομα, ιόντα και μόρια) που έχει ως αποτέλεσμα την κατανομή της ενέργειας σε όλη την έκταση του πλάσματος. Ακόμη και σε αυτήν την περίπτωση δεν είναι όλα τα είδη (άτομα, ιόντα) που περιέχονται στο πλάσμα σε θερμοδυναμική ισορροπία. Διαφορετικού μεγέθους είδη έρχονται μετά από διαφορετικούς χρόνους σε θερμοδυναμική ισορροπία και αυτό γιατί η ενέργεια κατά την σύγκρουση των διαφόρων ειδών κατανέμεται καλύτερα όταν αυτά έχουν παραπλήσιες τιμές μάζας.

Προσδιορισμός θερμοκρασίας

Ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας του πλάσματος πραγματοποιείται μέσω της μεθόδου διαγραμμάτων Boltzmann [8,9]. Για ένα σύστημα που βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία η ακόλουθη σχέση περιγράφει την ένταση I της εκπομπής μιας φασματικής γραμμής από το ενεργειακό επίπεδο (κατάσταση) k στο ενεργειακό επίπεδο (κατάσταση) i .

$$\lambda I = F_{\text{exp}} N \left(\frac{A_{ki} g_k}{U(t)} \right) e^{-\frac{E_k}{k_B T}} \quad (1)$$

λ : μήκος κύματος της γραμμής εκπομπής, A_{ki} : ο συντελεστής Einstein για την μετάβαση, g_k : εκφυλισμός της κατάστασης k , E_k : ενέργεια της κατάστασης k , $U(T)$: συνάρτηση επιμερισμού του συστήματος (ατόμου ή ιόντος), N : αριθμητική πυκνότητα των ειδών που βρίσκονται σε μια ιονισμένη κατάσταση, T : θερμοκρασία του πλάσματος, F_{exp} : πειραματική παράμετρος, που εξαρτάται από το σύστημα συλλογής, φασματικής ανάλυσης και ανίχνευσης της οπτικής εκπομπής.

Λογαριθμώντας την εξίσωση (1) προκύπτει :

$$\ln \left(\frac{\lambda I}{A_{ki} g_k} \right) = -\frac{E_k}{k_B T} + \ln \left(\frac{F_{\text{exp}} N}{U(t)} \right) \quad (2)$$

Γραφική παράσταση του $\ln(\lambda I/A_{ki}g_k)$ συναρτήσει του E_k/k_B οδηγεί σε ευθεία με κλίση $-(1/T)$. Για τον ακριβέστερο προσδιορισμό της θερμοκρασίας είναι απαραίτητη η χρήση ατομικών γραμμών των οποίων η διεγερμένη κατάσταση καλύπτει ένα ευρύ φάσμα τιμών.

Ηλεκτρονική πυκνότητα

Η ηλεκτρονική πυκνότητα του πλάσματος υπολογίζεται μέσω της διαπλάτυνσης των γραμμών εκπομπής των ατόμων/ιόντων η οποία προκαλείται λόγω του φαινομένου Stark (επίδραση ηλεκτρικού πεδίου στα ενεργειακά επίπεδα). Υψηλή ηλεκτρονική πυκνότητα στο πλάσμα έχει ως αποτέλεσμα έντονη διαπλάτυνση των φασματικών γραμμών.

1.2.0. Προφίλ ατομικών γραμμών

Οι ατομικές γραμμές εκπομπής αντιστοιχούν σε μεταβάσεις μεταξύ δύο καλά καθορισμένων ενεργειακών επιπέδων των ατόμων. Θεωρητικώς αναμένεται το φασματικό εύρος τους να είναι απειροστά μικρό αλλά στην πραγματικότητα οι ατομικές γραμμές εμφανίζουν πεπερασμένο εύρος το οποίο οφείλεται σε μιά σειρά παραγόντων (εσωτερικών και εξωτερικών του ατόμου) οι οποίοι περιγράφονται περιληπτικά στη συνέχεια.

Φυσική διαπλάτωση

Ακόμη και όταν εξαλειφθούν όλοι οι εξωτερικοί παράγοντες που οδηγούν σε διαπλάτωση, οι ατομικές φασματικές γραμμές δεν εμφανίζονται απειροστά στενές και αυτό αναφέρεται ως φυσική διαπλάτωση. Αυτό ερμηνεύεται από τη λύση της χρονοεξαρτώμενης εξίσωσης Schrödinger, η οποία δηλώνει ότι δεν είναι δυνατό να προσδιοριστεί με απόλυτη βεβαιότητα η ενέργεια ενός συστήματος που μεταβάλλεται με τον χρόνο. Έτσι μιά διεγερμένη ατομική κατάσταση χαρακτηρίζεται από μιά πεπερασμένη τιμή του χρόνου ζωής (της τάξεως 10^{-9} s) και σύμφωνα με την αρχή απροσδιοριστίας του Heisenberg ($\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar/2$) αναμένεται αντίστοιχη απροσδιοριστία στην ενέργεια της κατάστασης που έχει ως αποτέλεσμα την διαπλάτωση της κορυφής. Η διαπλάτωση αυτή υφίστανται πάντα και για τον λόγο αυτό ονομάστηκε φυσική διαπλάτωση ή διαπλάτωση χρόνου ζωής (natural / life-time broadening).

Διαπλάτωση Doppler

Το φαινόμενο Doppler είναι η φαινομενική μεταβολή του μήκους κύματος (άρα και της συχνότητας) ενός κύματος το οποίο αντιλαμβάνεται ένας παρατηρητής όταν η πηγή εκπομπής του βρίσκεται σε σχετική κίνηση ως προς τον αυτόν. Με δεδομένη την συνεχή και τυχαία κίνηση ενός συνόλου ατόμων (π.χ. σε ένα ιδανικό αέριο) αναμένεται η παρατήρηση της εκπομπής με ένα σταθερό ανιχνευτή να εμπεριέχει την επίδραση του φαινομένου Doppler. Η κατανομή των ταχυτήτων ενός αερίου περιγράφεται από τη σχέση Maxwell και εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Κατα συνέπεια η φασματική διαπλάτωση Doppler εξαρτάται από την θερμοκρασία σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση:

$$\delta\nu = \frac{2\nu}{c} \sqrt{\frac{2k_B T \ln 2}{m}} \quad (3)$$

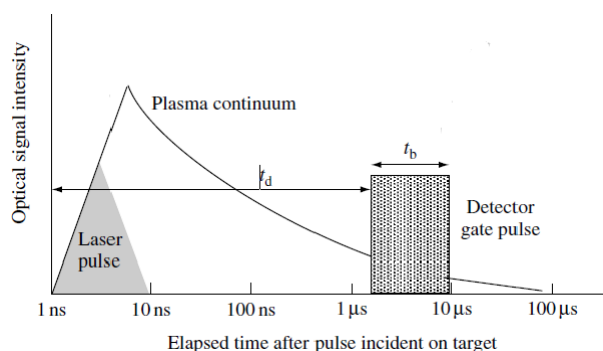
$\delta\nu$: εύρος φάσματος στο ήμισυ του μεγίστου (FWHM : full width at half-maximum), ν : συχνότητα, c : ταχύτητα του φωτός, k_B : σταθερά Boltzmann, T : θερμοκρασία, m : μάζα.

Διαπλάτωση Stark

Η παρουσία των ελευθέρων ηλεκτρονίων του πλάσματος γύρω από τα άτομα δημιουργεί συνεχώς μεταβαλλόμενες ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις οι οποίες διαταράσσουν την ατομική δυναμική ενέργεια και εν τέλει τη συνολική ενέργεια κάθε κατάστασης ενός ατόμου. Η αλληλεπίδραση αυτή ονομάζεται φαινόμενο Stark και οδηγεί στην αντίστοιχη διαπλάτωση Stark. Λόγω της υψηλής ηλεκτρονιακής πυκνότητας το φαινόμενο Stark αποτελεί το κύριο αίτιο διαπλάτωσης των ατομικών γραμμών εκπομπής σε πλάσμα.

1.3.0. Χρονική εξέλιξη πλάσματος

Το πλάσμα δημιουργείται θερμαίνεται και αυξάνει κατά τη διάρκεια του παλμού του λέιζερ καθώς υπάρχει συνεχής προσφορά ενέργειας προς το υλικό και το παραγόμενο πλάσμα. Μετά το τέλος του παλμού ($t > 10-20$ ns) το πλάσμα εισέρχεται σε μια διαδικασία εκτόνωσης και βαθμιαίας ψύξης λόγω αποβολής ενέργειας προς το περιβάλλον μέσω κρούσεων και της έντονης εκπομπής ακτινοβολίας, η οποία η οποία εξασθενεί με την πάροδο του χρόνου όπως παριστάνεται διαγραμματικά στη Εικόνα 1.



Εικόνα 1. Σχηματική απεικόνιση της χρονικής εξέλιξης της εκπομπής πλάσματος.[1]

Κατά την διαδικασία της εκτόνωσης η θερμοκρασία και η ηλεκτρονική πυκνότητα του πλάσματος συνεχώς μειώνονται. Η εκπεμπόμενη ακτινοβολία περιλαμβάνει την ακτινοβολία συνεχούς (continuum emission) που οφείλεται στην απότομη επιβράδυνση των ελεύθερων ηλεκτρονίων λόγω κρούσεων με άτομα και ιόντα στο πλάσμα αλλά και τις χαρακτηριστικές γραμμές εκπομπής από τα διεγερμένα άτομα ή ιόντα. Η ακτινοβολία συνεχούς εκπομπής θεωρείται ως ακτινοβολία υποβάθρου καθώς δεν δίδει αναλυτική πληροφορία υπό μορφή χαρακτηριστικών γραμμών εκπομπής, παρέχει όμως πληροφορίες σχετικά με την θερμοκρασία των ηλεκτρονίων στο πλάσμα.

Λόγω της υψηλής έντασης της ακτινοβολίας συνεχούς κατά τη διάρκεια της ακτινοβόλησης του υλικού και για μικρό χρόνο μετά το πέρας αυτής, η καταγραφή των φασμάτων LIBS πραγματοποιείται με χρονική καθυστέρηση σε σχέση με την άφιξη του παλμού λέιζερ στο στόχο. Κατ'αυτόν τον τρόπο η ακτινοβολία συνεχούς έχει εξασθενήσει και οξείες γραμμές ατομικής εκπομπής επικρατούν στο φάσμα LIBS. Η χρονική διάρκεια από την στιγμή άφιξης του παλμού λέιζερ στο δείγμα μέχρι τη στιγμή έναρξης της καταγραφής της εκπομπής συμβολίζεται με t_d και ονομάζεται χρόνος καθυστέρησης (delay time). Επίσης το χρονικό διάστημα εντός του οποίου πραγματοποιείται η καταγραφή της εκπομπής συμβολίζεται με t_g και ονομάζεται χρόνος συλλογής ή χρόνος ολοκλήρωσης (gate / integration time). Αξιόπιστες και επαναλήψιμες μετρήσεις απαιτούν ακριβή προσδιορισμό των παραμέτρων

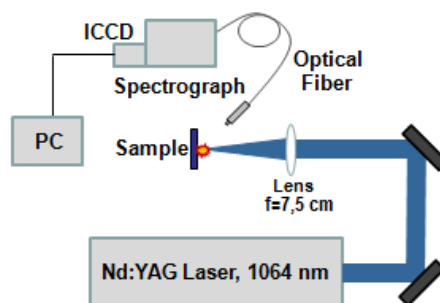
χρονισμού για την καταγραφή του σήματος. Με δεδομένο ότι η τυπική χρονοδιάρκεια του πλάσματος σε πειράματα LIBS κυμαίνεται από 0.2-10 μs , βέλτιστες μετρήσεις λαμβάνονται για $\tau_d > 0.5 \mu\text{s}$ και $\tau_g \sim 1-2 \mu\text{s}$. Σε αυτές τις συνθήκες η διαπλάτυση Stark είναι σχετικά μικρή ενώ το πλάσμα διατηρείται σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας. Σε περίπτωση μετρήσεων χρονικής εξέλιξης της εκπομπής η καταγραφή των φασμάτων πρέπει να πραγματοποιείται εντός στενών χρονικών ορίων $\tau_g \sim 50-100 \text{ ns}$ έτσι ώστε να επιτυγχάνεται σαφής διαφοροποίηση της εκπομπής με την πάροδο του χρόνου.

2.0. Πειραματική διάταξη

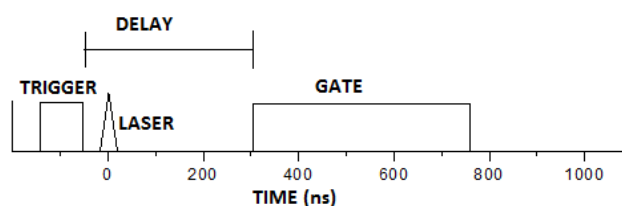
Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιείται για τη διεξαγωγή μετρήσεων LIBS είναι σχετικά απλή (Εικόνα 2). Αποτελείται από ένα παλμικό λέιζερ, Q-Switched $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ (Neodymium: Yttrium Aluminum Garnet), που εκπέμπει στα 1064 nm παλμούς διάρκειας 10 ns. Κατάλληλα οπτικά χρησιμοποιούνται για την κατεύθυνση και εστίαση της δέσμης στην επιφάνεια του δείγματος. Για τη συλλογή της εκπομπής χρησιμοποιείται οπτική ίνα διαμέτρου πυρήνα 400 μm , η οποία μεταφέρει την ακτινοβολία σε φασματογράφο φράγματος περίθλασης τύπου Czerny-Turner εφοδιασμένο με ανιχνευτή τύπου ICCD (Intensified Charge Coupled Device), όπου πραγματοποιείται η ανάλυση και καταγραφή του φάσματος με τη βοήθεια. Για έλεγχο των παραμέτρων χρονισμού κατά τη λήψη του φάσματος LIBS χρησιμοποιείται παλμογεννήτρια, που συγχρονίζει κατάλληλα τον ανιχνευτή με το λέιζερ. Η διάταξη ελέγχεται μέσω υπολογιστή.

Συγχρονισμός λέιζερ ανιχνευτή

Στην Εικόνα 3 παρουσιάζεται σχηματικά το διάγραμμα συγχρονισμού του λέιζερ με τον ανιχνευτή. Για το σκοπό αυτό είναι απαραίτητη η χρήση κατάλληλου σήματος σκανδαλισμού (trigger) το οποίο καθορίζει την χρονική στιγμή μηδέν, $t_0=0$. Συνήθως το σήμα σκανδαλισμού παράγεται με τη βοήθεια φωτοδιόδου ταχείας απόκρισης, η οποία παρακολουθεί την εκπομπή του παλμού λέιζερ και συνδεδεμένη με την παλμογεννήτρια παρέχει την πληροφορία για τη χρονική στιγμή $t_0=0$. Στη συνέχεια η παλμογεννήτρια αποστέλλει κατάλληλο παλμό (τύπου TTL) που ενεργοποιεί τον ανιχνευτή προσδιορίζοντας τόσο την τιμή του χρόνου καθυστέρησης ($t_0+ t_d$) όσο και το χρονικό εύρος συλλογής του σήματος εκπομπής. Σημειώνεται ότι μερικά συστήματα λέιζερ παρέχουν κατάλληλο ηλεκτρικό σήμα από τη μονάδα ελέγχου τους, το οποίο είναι ήδη συγχρονισμένο με τον οπτικό παλμό και χρησιμοποιείται ως σήμα trigger. Παράλληλα υπάρχει δυνατότητα ενεργοποίησης του λέιζερ μέσω του λογισμικού που ελέγχει τη λειτουργία του ανιχνευτή.



Εικόνα 2. Σχηματικό διάγραμμα της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για την λήψη των φασμάτων LIBS.



Εικόνα 3. Διάγραμμα συγχρονισμού λέιζερ ανιχνευτή.

Πειραματική διαδικασία

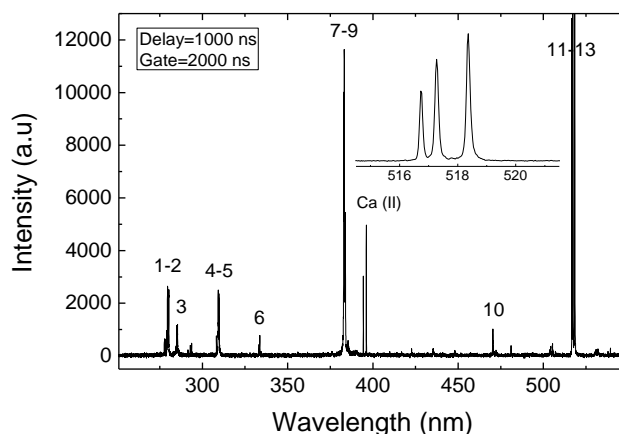
Στο πλαίσιο της μελέτης πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις LIBS σε μιά σειρά δειγμάτων: μεταλλικό μαγνήσιο (Mg), ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3) και μεταλλικό μόλυβδο (Pb). Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε ειδική βάση και ρυθμίστηκε η απόστασή τους από τον φακό εστίασης στα 7,5 cm. Τα φάσματα LIBS λήφθηκαν σε διαφορετικούς χρόνους καθυστέρησης t_d : 0-2000 ns, με χρόνους συλλογής t_g : 200-2000 ns. Η ενέργεια της δέσμης λέιζερ ρυθμίστηκε στα 24 mJ/παλμό. Κάθε φάσμα αποτελεί το άθροισμα δέκα (10) φασμάτων που έχουν ληφθεί με 10 διαδοχικούς παλμούς λέιζερ.

Η συλλογή των πειραματικών δεδομένων πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο προπτυχιακών εργαστηριακών ασκήσεων του μαθήματος XHM-425 : Εργαστήρια Λέιζερ-Εφαρμογές στη Χημεία [10].

3.0. Αποτελέσματα

3.1. Φάσμα LIBS Μαγνησίου (Mg).

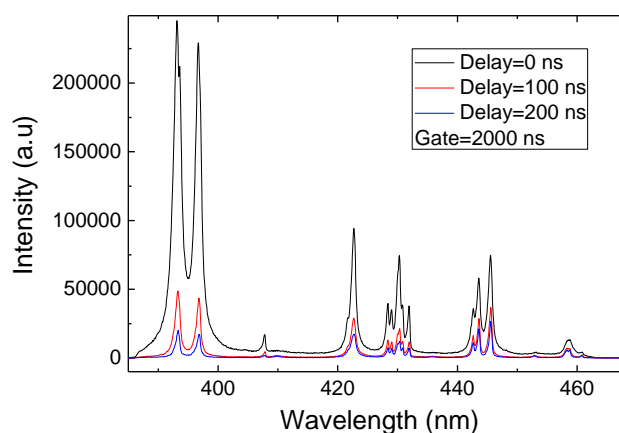
Στο Διάγραμμα 1 παρατίθεται το φάσμα εκπομπής του μαγνησίου στη φασματική περιοχή 250-550 nm, στο οποίο είναι εμφανείς διακριτές γραμμές εκπομπής, οι οποίες παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 1. Το φάσμα έχει ληφθεί από δείγμα μεταλλικού Mg. Σημειώνεται ότι στο φάσμα εμφανίζονται και ιοντικές γραμμές εκπομπής από το Ca. Η παρουσία του Ca αποδίδεται σε επιφανειακή μόλυνση του δείγματος.



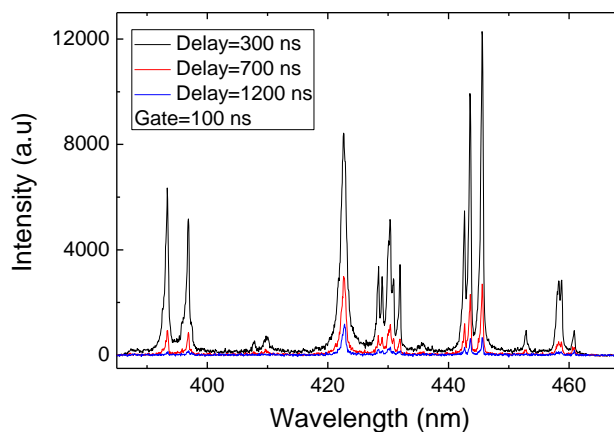
Διάγραμμα 1. Φάσμα LIBS μαγνησίου (Mg)

3.2. Φάσματα LIBS ασβεστίου (Ca)

Στα Διαγράμματα 2 και 3 παρουσιάζονται φάσματα LIBS, στην περιοχή 385-465 nm, τα οποία λήφθηκαν κατα τη φωτοαποδόμηση δείγματος CaCO_3 και απεικονίζουν τη χρονική εξέλιξη της εκπομπής του πλάσματος. Τα φάσματα αντιπροσωπεύουν διαφορετικές μετρήσεις, στις οποίες ο χρόνος καθυστέρησης, τ_d , μεταβάλλεται προοδευτικά από 0 – 1200 ns ενώ ο χρόνος συλλογής, τ_g , παραμένει σταθερός στα 100 ns. Κατ' αυτόν τον τρόπο καθένα από τα διαδοχικά φάσματα αποδίδει ένα χρονικώς ισοδύναμο «στιγμιότυπο» της εξέλιξης της εκπομπής στο πλάσμα. Είναι εμφανές ότι η εκπομπή μειώνεται προοδευτικά με το χρόνο καθώς το αρχικά θερμό πλάσμα εκτονώνεται και ψύχεται (άρα και αποδιεγείρεται).



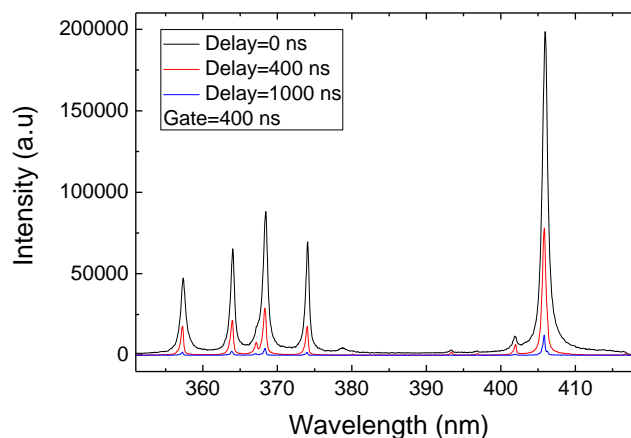
Διάγραμμα 2. Χρονική εξέλιξη εκπομπής Ca για $\tau_d=0-300$ ns.



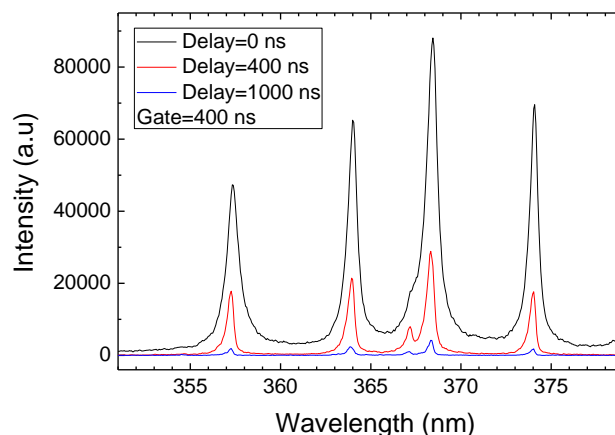
Διάγραμμα 3. Χρονική εξέλιξη εκπομπής Ca για $\tau_d=700-1200$ ns.

3.3. Φάσματα LIBS μολύβδου (Pb)

Στο Διάγραμμα 4 παρουσιάζονται φάσματα εκπομπής του μολύβδου στην περιοχή 350-420 nm, που έχουν ληφθεί κατά την ακτινοβόληση μεταλλικού δείγματος μολύβδου (σε λεπτομέρεια στην περιοχή 355-378 nm στο Διάγραμμα 5). Οι γραμμές εκπομπής προέρχονται από διεγερμένες καταστάσεις του ατόμου του Pb που καλύπτουν μια σχετικά ευρεία περιοχή τιμών ενέργειας, E_k , (Πίνακας 3) και προσφέρονται για τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας του πλάσματος.



Διάγραμμα 4. Φάσματα LIBS Pb σε διαφορετικές χρονικές στιγμές.



Διάγραμμα 5. Φάσμα εκπομπής Pb σε διαφορετικές χρονικές στιγμές στην περιοχή 355-380 nm.

4.0. Ανάλυση αποτελεσμάτων

Μελέτη και ερμηνεία των φασμάτων LIBS του μαγνησίου

Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται και ταυτοποιούνται μέσω της βάσης δεδομένων του NIST [11] όλες οι γραμμές εκπομπής, που καταγράφηκαν στο φάσμα LIBS του Mg (Διάγραμμα 1). Καταγράφεται το μήκος κύματος εκπομπής, λ , και επισημαίνονται τα ενεργειακά επίπεδα (E_k , E_i) μεταξύ των οποίων λαμβάνουν χώρα οι μεταβάσεις καθώς και οι αντίστοιχοι φασματοσκοπικοί όροι, ^{2S+1}L , ενώ σημειώνεται και η ηλεκτρονιακή διάταξη σε κάθε περίπτωση.

Πίνακας 1. Ατομικές γραμμές Mg, ενεργειακά επίπεδα, φασματ. Όροι

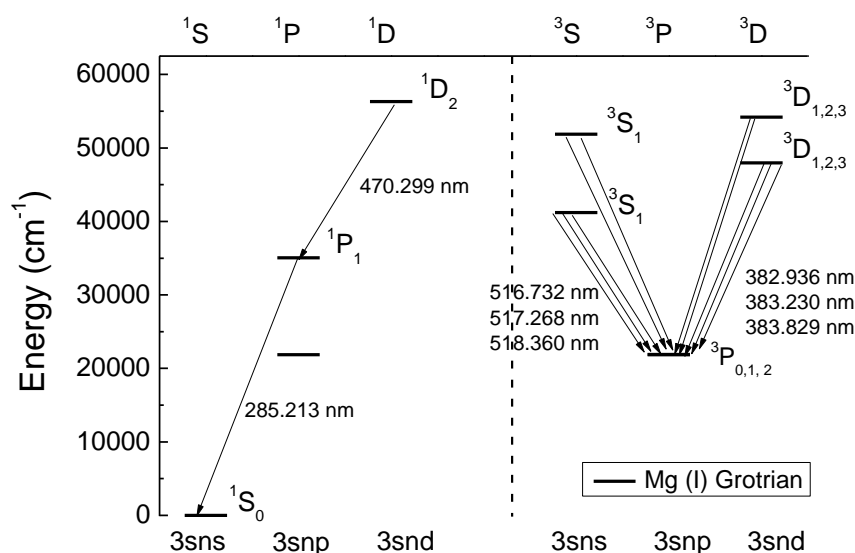
λ (nm) ^a	E_k (cm ⁻¹) ^b /Φασμ. όρος	E_i (cm ⁻¹) ^b /Φασμ. όρος
279,553 (Mg II)	35760,88 $2p^63p^1$ ($^2P_{3/2}$)	0 $2p^63s^1$ ($^2S_{1/2}$)
280,270 (Mg II)	35669,31 $2p^63p^1$ ($^2P_{1/2}$)	0 $2p^63s^1$ ($^2S_{1/2}$)
285,213 (Mg I)	35051,264 $3s3p^1$ (1P_1)	0 $2p^63s^2$ (1S_0)
309,298 (Mg I)	54192,294 $3s^14d^1$ (3D_2)	21870,464 $3s^13p^1$ (3P_1)
309,689 (Mg I)	54192,256 $3s^14d^1$ (3D_3)	21911,178 $3s^13p^1$ (3P_2)
333,667 (Mg I)	51872,526 $3s^15s^1$ (3S_1)	21911,178 $3s^13p^1$ (3P_2)
382,936 (Mg I)	47957,058 $3s^13d^1$ (3D_1)	21850,405 $3s^13p^1$ (3P_0)
383,230 (Mg I)	47957,027 $3s^13d^1$ (3D_2)	21870,464 $3s^13p^1$ (3P_1)

383,829 (Mg I)	47957,045 $3s^13d^1 (^3D_3)$	21911,178 $3s^13p^1(^3P_2)$
470,299 (Mg I)	56308,381 $3s^15d^1 (^1D_2)$	35051,264 $3s^13p^1 (^1P_1)$
516,732 (Mg I)	41197,403 $3s^14s^1 (^3S_1)$	21850,405 $3s^13p^1 (^3P_0)$
517,268 (Mg I)	41197,403 $3s^14s^1 (^3S_1)$	21870,464 $3s^13p^1 (^3P_1)$
518,360 (Mg I)	41197,403 $3s^14s^1 (^3S_1)$	21911,178 $3s^13p^1 (^3P_2)$

α Mg I (ουδέτερο άτομο), Mg II (ατομικό ιόν Mg^+)

β.. E_k , E_i : αρχικό και τελικό επίπεδο της μετάβασης αντίστοιχα

Με βάση τα στοιχεία του Πίνακα 1 καταρτίστηκε το διάγραμμα Grottrian του Mg I (Διάγραμμα 6).



Διάγραμμα 6. Ενεργειακό διάγραμμα Grottrian του Mg I (υποδεικνύονται οι μεταβάσεις, που παρατηρήθηκαν πειραματικά).

Μελέτη χρονικής εξέλιξης της εκπομπής του πλάσματος σε φάσματα LIBS του ασβεστίου

Στον Πίνακα 2 παρατίθενται οι ατομικές γραμμές εκπομπής του ασβεστίου, που εμφανίζονται στα φάσματα LIBS των διαγραμμάτων 2 και 3. Επίσης γίνεται επισήμανση των ενεργειακών επιπέδων της ηλεκτρονιακής διάταξης που αντιστοιχούν και των φασματοσκοπικών όρων.

Πίνακας 2. Ατομικές γραμμές Ca, ενεργειακά επίπεδα, φασματοσκοπικοί όροι

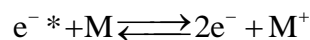
λ (nm) ^α	E_k (cm ⁻¹) ^β /Φασμ. όρος	E_i (cm ⁻¹) ^β /Φασμ. Όρος
393,366 (Ca II)	25414,40 3p ⁶ 4p ¹ (² P _{3/2})	0 3p ⁶ 4s ¹ (² S _{1/2})
396,847 (Ca II)	25191,51 3p ⁶ 4p ¹ (² P _{1/2})	0 3p ⁶ 4s ¹ (² S _{1/2})
422,673 (Ca I)	23652,304 3p ⁶ 4s ¹ 4p ¹ (¹ P ₁)	0 3p ⁶ 4s ² (¹ S ₀)
428,301 (Ca I)	38551,558 3p ⁶ 4p ² (³ P ₂)	15210,063 3p ⁶ 4s ¹ 4p ¹ (³ P ₁)
428,936 (Ca I)	38464,808 3p ⁶ 4p ² (³ P ₁)	15157,901 3p ⁶ 4s ¹ 4p ¹ (³ P ₀)
429,899 (Ca I)	38464,808 3p ⁶ 4p ² (³ P ₁)	15210,063 3p ⁶ 4s ¹ 4p ¹ (³ P ₁)
430,253 (Ca I)	38551,558 3p ⁶ 4p ² (³ P ₂)	15315,943 3p ⁶ 4s ¹ 4p ¹ (³ P ₂)
430,774 (Ca I)	38417,543 3p ⁶ 4p ² (³ P ₀)	15210,063 3p ⁶ 4s ¹ 4p ¹ (³ P ₁)
431,865 (Ca I)	38464,808 3p ⁶ 4p ² (³ P ₁)	15315,943 3p ⁶ 4s ¹ 4p ¹ (³ P ₂)
442,544 (Ca I)	37748,197 3p ⁶ 4s ¹ 4d ¹ (³ D ₁)	15157,901 3p ⁶ 4s ¹ 4p ¹ (³ P ₀)
443,496 (Ca I)	37751,867 3p ⁶ 4s ¹ 4d ¹ (³ D ₂)	15210,063 3p ⁶ 4s ¹ 4p ¹ (³ P ₁)
445,478 (Ca I)	37757,449 3p ⁶ 4s ¹ 4d ¹ (³ D ₃)	15315,943 3p ⁶ 4s ¹ 4p ¹ (³ P ₂)
445,589 (Ca I)	37751,867 3p ⁶ 4s ¹ 4d ¹ (³ D ₂)	15315,943 3p ⁶ 4s ¹ 4p ¹ (³ P ₂)
445,661 (Ca I)	37748,197 3p ⁶ 4s ¹ 4d ¹ (³ D ₁)	15315,943 3p ⁶ 4s ¹ 4p ¹ (³ P ₂)

α Ca I (ουδέτερο άτομο), Ca II (ατομικό ιόν Ca⁺)

β..E_k , E_i : αρχικό και τελικό επίπεδο της μετάβασης αντίστοιχα

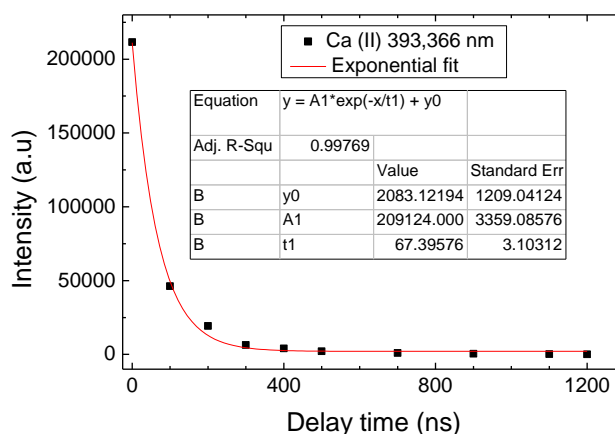
Κύριος στόχος των μετρήσεων LIBS με το δείγμα CaCO₃ είναι η μελέτη της χρονικής εξέλιξης της εκπομπής του Ca στο πλάσμα και η διερεύνηση φυσικών διεργασιών, που λαμβάνουν χώρα κατά την εκτόνωση αυτού. Στο ασβέστιο παρατηρούνται ισχυρές φασματικές γραμμές, οι οποίες αντιστοιχούν σε μεταβάσεις του ουδέτερου ατόμου και του απλά φορτισμένου ιόντος και επιτρέπουν τη διεξαγωγή συγκριτικών μελετών της συμπεριφοράς ουδέτερων και ιόντων στο πλάσμα. Στα διαγράμματα 7 και 8 παρουσιάζεται η μεταβολή της έντασης σε δύο από τις γραμμές εκπομπής του ασβεστίου, και αντιστοιχούν στην εκπομπή του ουδέτερου ατόμου (Ca I) στα 422,673 nm και του μονοφορτισμένου ατομικού ιόντος

(Ca II ή Ca⁺) στα 393,366 nm. Σημαντική συνεισφορά από ιόντα παρατηρείται στα αρχικά στάδια της εκπομπής όταν δηλαδή η κινητική ενέργεια των ελεύθερων ηλεκτρονίων είναι υψηλή και προκαλεί σε σημαντικό βαθμό ιοντισμό των ατόμων μέσω κρούσεων. Στο πλάσμα διατηρείται ισορροπία η οποία αποδίδεται με το σχήμα :

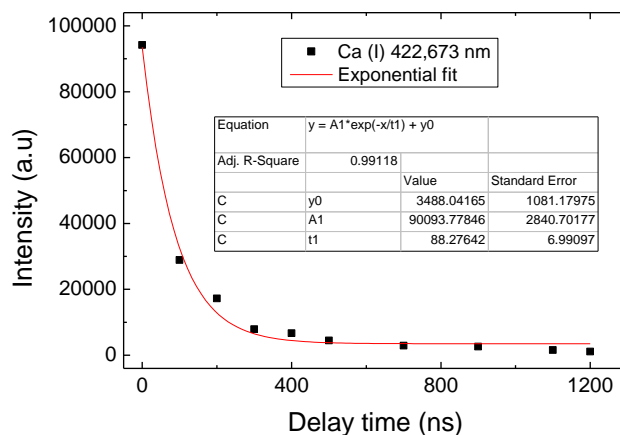


Η ισορροπία αυτή δηλώνει ότι κατά την εκτόνωση και, συνεπώς ψύξη, του πλάσματος η βαθμιαία ελάττωση της κινητικής ενέργειας των ελεύθερων ηλεκτρονίων οδηγεί σε μετατόπιση της ισορροπίας προς τα αριστερά, δηλαδή τα ελεύθερα ηλεκτρόνια επανασυνδέονται με τα ατομικά ιόντα και σχηματίζουν διεγερμένα ουδέτερα άτομα τα οποία εκπέμπουν χαρακτηριστική ακτινοβολία (ατομικές γραμμές). Περαιτέρω ψύξη οδηγεί και σε σημαντική μείωση των διεγερμένων ατόμων και αντίστοιχα σε μείωση της εκπομπής από το πλάσμα.

Εάν θεωρήσουμε ότι η ανωτέρω αντίδραση ακολουθεί κινητική 1^{ης} τάξης (αυτό αποτελεί μια μάλλον δραστική προσέγγιση) τότε είναι εφικτή η εκτίμηση του χρόνου ζωής του πλάσματος στο οποίο αναμένεται τα ουδέτερα να «επιβιώνουν» επί μακρότερο χρόνο σε σχέση με τα ιόντα. Στα Διαγράμματα 7 και 8 παρουσιάζεται η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων (χρονική εξέλιξη της έντασης εκπομπής) σε απλή εκθετική συνάρτηση $f(t) = I_0 e^{-t/\tau}$, όπου τ ο χρόνος ζωής του ιόντος ή ατόμου στο πλάσμα.



Διάγραμμα 7. Χρονική εξέλιξη εκπομπής της ιοντικής γραμμής του ασβεστίου στα 393,366 nm.



Διάγραμμα 8. Χρονική εξέλιξη εκπομπής της γραμμής του ουδέτερου ατόμου του ασβεστίου στα 422,673 nm.

Από την ανάλυση των δεδομένα στα Διαγράμματα 7 και 8 επιβεβαιώνεται ο μικρότερος χρόνος παρουσίας των ιόντων στο πλάσμα σε σχέση με τα ουδέτερα (περίπου 70 ns και περίπου 90 ns). Παράλληλα είναι εμφανές ότι αν και η ένταση της εκπομπή ακτινοβολίας μειώνεται, φασματικές γραμμές παρατηρούνται ακόμη και για χρονικές στιγμές $t > 1 \mu\text{s}$. Η παρατήρησ αυτή υποδηλώνει ότι η απλή εκθετική μείωση είναι μόνο μια προσέγγιση της σύνθετης εικόνας των χημικών και φωτοφυσικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στο πλάσμα.

Προσδιορισμός θερμοκρασίας πλάσματος

Ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας του πλάσματος πραγματοποιήθηκε με βάση τα φασματικά δεδομένα που λήφθηκαν από το μεταλλικό δείγμα μολύβδου. Οι τιμές ενέργειας των διεγερμένων καταστάσεων, E_k , στη φασματική περιοχή που μελετήθηκε καλύπτουν ένα εύρος ενεργειών από 35000 cm^{-1} έως 50000 cm^{-1} και επιτρέπουν σχετικά αξιόπιστη εκτίμηση της θερμοκρασίας του πλάσματος. Στον Πίνακα 3 παρατίθενται οι ατομικές γραμμές που παρατηρούνται στο φάσμα και τα αντίστοιχα ενεργειακά επίπεδα ενώ στο Διάγραμμα 9 παρατίθεται το σχετικό ενεργειακό διάγραμμα Grottrian.

Είναι αξιοσημείωτο ότι στο φάσμα LIBS του μολύβδου παρατηρούνται μεταβάσεις, (367,149 nm, $^1D_2 \leftarrow ^3P_1$ και 373,994 nm, $^1D_2 \leftarrow ^3P_2$) οι οποίες παραβιάζουν τον κανόνα επιλογής $\Delta S=0$. Δεδομένου του υψηλού ατομικού αριθμού του Pb, το πρότυπο σύζευξης L-S (Russel-Saunders) δεν είναι πλέον ακριβές οπότε και ο κβαντικός αριθμός S παύει να περιγράφει αξιόπιστα τις ατομικές καταστάσεις (δηλ. δεν είναι πλέον «καλός» κβαντικός αριθμός). Η πραγματική εικόνα του ατόμου περιγράφεται εν μέρει από το πρότυπο σύζευξης jj. [12] Παρά το γεγονός αυτό, για λόγους εύκολης αντιστοίχισης με το σχήμα L-S,

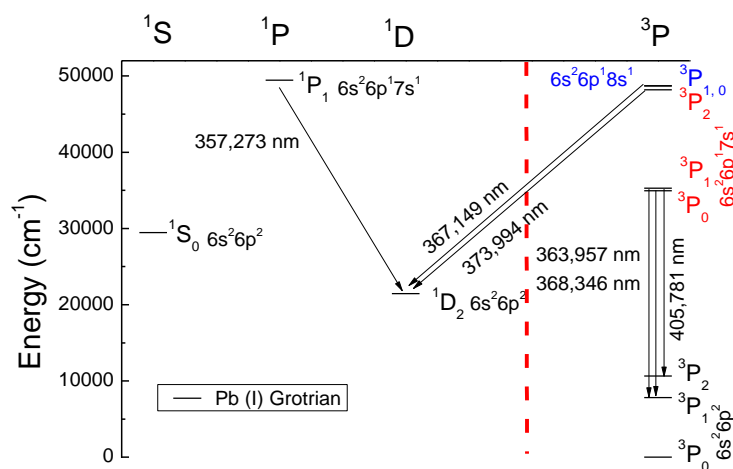
ακόμη και σε βαρέα άτομα διατηρούμε το συμβολισμό $^{2S+1}L_J$ για τους φασματοσκοπικούς όρους.

Πίνακας 3. Ατομικές γραμμές Pb, ενεργειακά επίπεδα, φασματ. όροι

λ (nm) ^α	E_k (cm ⁻¹) ^β /Φασμ. όρος	E_i (cm ⁻¹) ^β /Φασμ. Όρος
357,273 (Pb I)	49439,616	21457,798
	$6p^1 7s^1$ (1P_1)	$6p^2$ (1D_2)
363,957 (Pb I)	35287,224	7819,263
	$6p^1 7s^1$ (3P_1)	$6p^2$ (3P_1)
367,149 (Pb I)	48686,934	21457,798
	$7p^1 8s^1$ (3P_1)	$6p^2$ (1D_2)
368,346 (Pb I)	34959,908	7819,263
	$6p^1 7s^1$ (3P_0)	$6p^2$ (3P_1)
373,994 (Pb I)	48188,63	21457,798
	$6p^1 7s^1$ (3P_2)	$6p^2$ (1D_2)
405,781 (Pb I)	35287,224	10650,327
	$6p^1 7s^1$ (3P_1)	$6p^2$ (3P_2)

α Pb I (ουδέτερο άτομο)

β.. E_k , E_i : αρχικό και τελικό επίπεδο της μετάβασης αντίστοιχα



Διάγραμμα 9. Ενεργειακό διάγραμμα Grotrian του Pb I. (υποδεικνύονται μεταβάσεις, που παρατηρήθηκαν πειραματικά).

Στον Πίνακα 4 παρατίθενται οι ατομικές παράμετροι των γραμμών εκπομπής, που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας του πλάσματος με βάση τη μέθοδο διαγραμμάτων Boltzmann (Εξίσωση 2).

Πίνακας 4. Παράμετροι των ενεργειακών καταστάσεων

λ (nm)	J_k^α	g_k^β	A_{ki} ($\times 10^7$ s ⁻¹)	Ενέργεια, E_k (cm ⁻¹)
----------------	--------------	-------------	--	-------------------------------------

357,327	1	3	9,9	49439,616
363,996	1	3	3,4	35287,224
368,442	0	1	15,0	34959,908
374,086	2	5	7,3	48188,63
405,951	1	3	8,9	35287,224

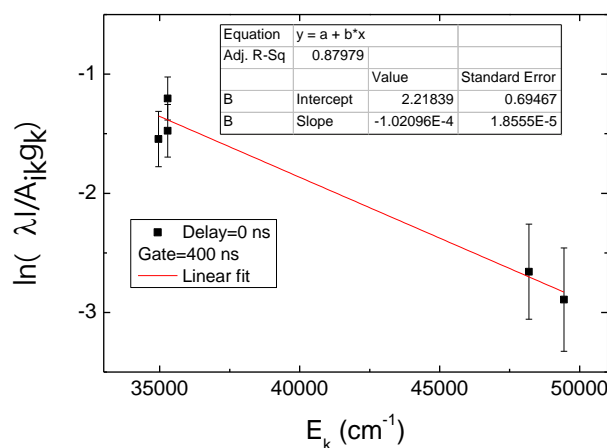
α J_k : κβαντικός αριθμός ολικής στροφορμής του επιπέδου k
 β.. $g_k=2J_k+1$

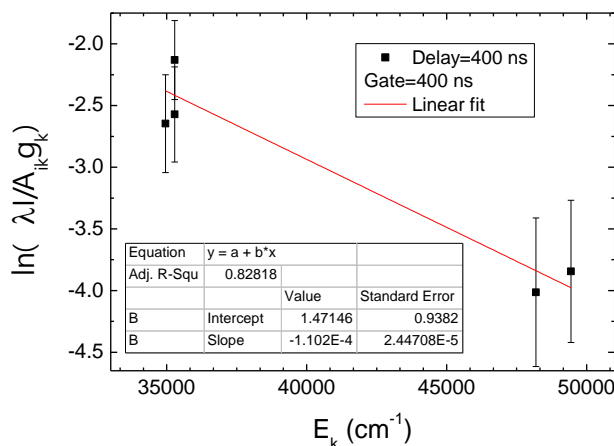
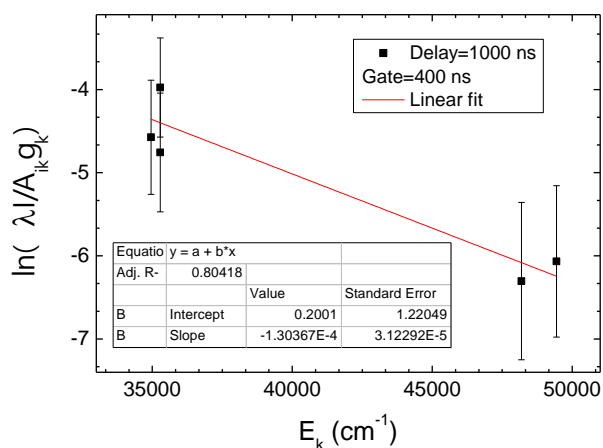
Στον Πίνακα 5 παρουσιάζονται τα δεδομένα (I) από τα φάσματα και με βάση τις παραμέτρους από τον Πίνακα 4 υπολογίζεται η ποσότητα $\ln(I/A_{ki}g_k)$. Γραφική παράσταση αυτής της ποσότητας ως προς την τιμή ενέργειας της άνω στάθμης της μετάβασης, E_k , σύμφωνα με τη σχέση (2), αποτελεί το διάγραμμα Boltzmann μέσω του οποίου προσδιορίζεται η θερμοκρασία στο πλάσμα.

Πίνακας 5. Δεδομένα και υπολογισμοί για τα διαγράμματα Boltzmann

λ (nm)	I	$\ln(\lambda I/A_{ki}g_k)$	τ_D
357,327	46100	-2,892023139	0 ns
363,996	64080	-1,475451757	
368,442	86900	-1,544347364	
374,086	68400	-2,65779409	
405,951	197300	-1,204046062	
357,327	17799	-3,843693813	400 ns
363,996	21420	-2,571258995	
368,442	28867	-2,646406322	
374,086	17630	-4,013564919	
405,951	78083	-2,130999111	
357,327	1927	-6,066871699	1000 ns
363,996	2407	-4,757202901	
368,442	4197	-4,574735412	
374,086	1785	-6,3037485	
405,951	12348	-3,975277368	

Από τα Διαγράμματα 10, 11 και 12 πραγματοποιείται ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας για κάθε τιμή του χρόνου καθυστέρησης (τ_d). Η θερμοκρασία του πλάσματος υπολογίζεται από την κλίση της ευθείας η οποία προκύπτει από προσαρμογή στα δεδομένα της σχέσης (2) και ισούται με $b=1/Tk_B$. Η θερμοκρασία του πλάσματος για $\tau_d=0$ ns υπολογίζεται σε 14000 ± 1000 K, για $\tau_d=400$ ns η θερμοκρασία υπολογίζεται 13400 ± 1000 K ενώ για $\tau_d=1000$ ns η θερμοκρασία υπολογίζεται 11000 ± 1600 K.

Διάγραμμα 10. Διάγραμμα Boltzmann σε $\tau_d = 0$ ns.

Διάγραμμα 11. Διάγραμμα Boltzmann σε $\tau_d = 400$ nsΔιάγραμμα 12. Διάγραμμα Boltzmann σε $\tau_d = 1000$ ns

Τα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν την αναμενόμενη μείωση της θερμοκρασίας στο πλάσμα με το χρόνο. Σημειώνεται επίσης ότι και το σφάλμα εμφανίζεται να αυξάνει για τις μετρήσεις που αφορούν σε $\tau_d = 1000$ ns και αυτό αποδίδεται στην αντίστοιχη μείωση της έντασης I (όπως απεικονίζεται και στο Διάγραμμα 5) γεγονός, που εισάγει αβεβαιότητα στη μέτρηση.

5.0. Συμπεράσματα, Σχόλια

Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στο πλαίσιο της άσκησης επέτρεψαν την εξοικείωση με μια σύγχρονη τεχνική φασματοσκοπίας λέιζερ (LIBS) με εφαρμογές στην ανάλυση υλικών αλλά και στη μελέτη του πλάσματος που παράγεται κατά την ακτινοβολία υλικών με παλμικό λέιζερ. Ειδικότερα η παρούσα μελέτη επέτρεψε την κατανόηση της λειτουργίας της πειραματικής διάταξης (λέιζερ, οπτικά, φασματογράφος περιθλαστικού φράγματος ανιχνευτής ICCD) και τη λήψη φασμάτων LIBS από διάφορα

υλικά. Σε κάθε μέτρηση πραγματοποιήθηκε πλήρης μελέτη και χαρακτηρισμός των φασματικών γραμμών όσον αφορά στο μήκος κύματος εκπομπής λ αλλά και τα ενεργειακά επίπεδα που εμπλέκονται στις μεταβάσεις που παρατηρήθηκαν. Έγινε χαρακτηρισμός της χρονικής εξέλιξης της εκπομπής πλάσματος που δημιουργήθηκε κατά την ακτινοβολήση στερεού ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3) με λέιζερ. Υπό τις συνθήκες του πειράματος μετρήθηκε χρόνος εκπομπής του πλάσματος της τάξεως των 50-100 ns με βάση τις γραμμές ατομικής και ιοντικής εκπομπής του Ca, υποθέτοντας ότι η μείωση της εκπομπής περιγράφεται με απλή εκθετική συνάρτηση. Επίσης μετρήθηκε η θερμοκρασία του πλάσματος και η χρονική εξέλιξη αυτής με βάση φάσματα LIBS που λήφθηκαν από δείγμα Pb, σύμφωνα με της καμπύλης Boltzmann. Οι μετρήσεις δείχνουν ότι η θερμοκρασία σε πλάσμα το οποίο είναι χρήσιμο για αναλυτικές εφαρμογές (δηλ. παρουσιάζει οξείες, διακριτές και σχετικά έντονες ατομικές γραμμές) κυμαίνεται στην περιοχή 10000-15000 K.

Βιβλιογραφία

- [1] Handbook of Laser Induced Breakdown Spectroscopy. D. A. Cremers and L. J. Radziemski, Wiley, West Sussex 2006.
- [2] F. Brech, L. Cross, "Optical microemission stimulated by a ruby laser", *Appl. Spectrosc.* **16**, 59 (1962).
- [3] P.D. Maker, R.W. Terhune and C.M. Savage, "Optical third harmonic generation", *Proc. 3rd Inter. Conf. Quantum Electr.*, Paris, Columbia University Press, New York, vol 2, 1559 (1964).
- [4] E.F. Runge, R.W. Minck, F.R. Bryan, "Spectrochemical analysis using a pulsed laser source", *Spectrochim. Acta* **20**, 733 (1964).
- [5] M. Young, M. Hercher, C.-Y. Yu, "Some characteristics of laser-induced air sparks", *J. Appl. Phys.* **37**, 4938 (1966).
- [6] http://www.nasa.gov/mission_pages/msl/index.html; <http://www.msl-chemcam.com>
<http://msl-scicorner.jpl.nasa.gov/Instruments/ChemCam/>
- [7] R. C. Wiens et al, "Pre-flight calibration and initial data processing for the ChemCam laser-induced breakdown spectroscopy instrument on the Mars Science Laboratory rover", *Spectrochim. Acta Part B* **82**, 1–27, (2013); S. Maurice et al, "The ChemCam Instrument Suite on the Mars Science Laboratory (MSL) Rover: Science Objectives and Mast Unit Description", *Space Science Reviews*, **170**, 95-166 (2012)
- [8] W. Lochte-Holtgreven, Evaluation of Plasma Parameters, p 178-182, W. Lochte-Holtgreven (Ed), *Plasma Diagnostics*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1968).
- [9] V. Piñon, D. Anglos, "Optical emission studies of plasma induced by single and double femtosecond laser pulses", *Spectrochim. Acta Part B* **64**, 950–960, (2009)

- [10] Κ. Καρίκης, Α. Μίχογλου, Ι.Μ. Τσαγρή, “Laser-Induced Breakdown Spectroscopy-Φασματοσκοπία Πλάσματος Laser”, Εργαστηριακή Αναφορά για το μάθημα ΧΗΜ-425, Μάϊος 2011; Α. Γιακουμάκη, Κ. Μαρματάκης, Β. Πετράκης “Ατομική και Μοριακή Εκπομπή από Πλάσμα Επαγόμενο από Laser” Εργαστηριακή Αναφορά για το μάθημα ΧΗΜ-425, Μάϊος 2012
- [11] *NIST Atomic spectra database* : http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html
- [12] P.W. Atkins, ‘Φυσικοχημεία, Τόμος ΙΙ’, Πανεπ. Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο 2009.