

## Φασματοόμετρο Raman

Η λήψη των φασμάτων Raman πραγματοποιήθηκε σε φορητό μικρο-φασματοόμετρο Raman (HE 785 JYH / Jobin Yvon, Horiba) το οποίο αποτελεί μονάδα του εργαστηριακού εξοπλισμού (Brambilla et al, 2013) που χρησιμοποιείται τόσο σε μετρήσεις εντός εργαστηρίου όσο και σε μετρήσεις σε αρχαιολογικούς/ιστορικούς χώρους και μουσεία (Flouda et al., 2020; Papliaka et al., 2016).

Το σύστημα Raman αποτελείται από τα ακόλουθα βασικά τμήματα:

**i)** Διοδικό λέιζερ συνεχούς λειτουργίας (cw laser) που εκπέμπει ακτινοβολία σε μήκος κύματος  $\lambda_{exc} = 785 \text{ nm}$  και αποτελεί την πηγή διέγερσης, μαζί με το σύστημα τροφοδοσίας του (Roithner Lasertechnik RLTMFC-785D 1 - 450 mW).

**ii)** Οπτική κεφαλή (optical probe head) η οποία περιέχει τα κατάλληλα οπτικά για την κατεύθυνση της δέσμης του λέιζερ προς το δείγμα, την εστίασή της στην επιφάνεια του δείγματος και την συλλογή της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας και μεταφορά της προς το φασματοόμετρο. Επίσης η κεφαλή διαθέτει κάμερα παρατήρησης της επιφάνειας του δείγματος,

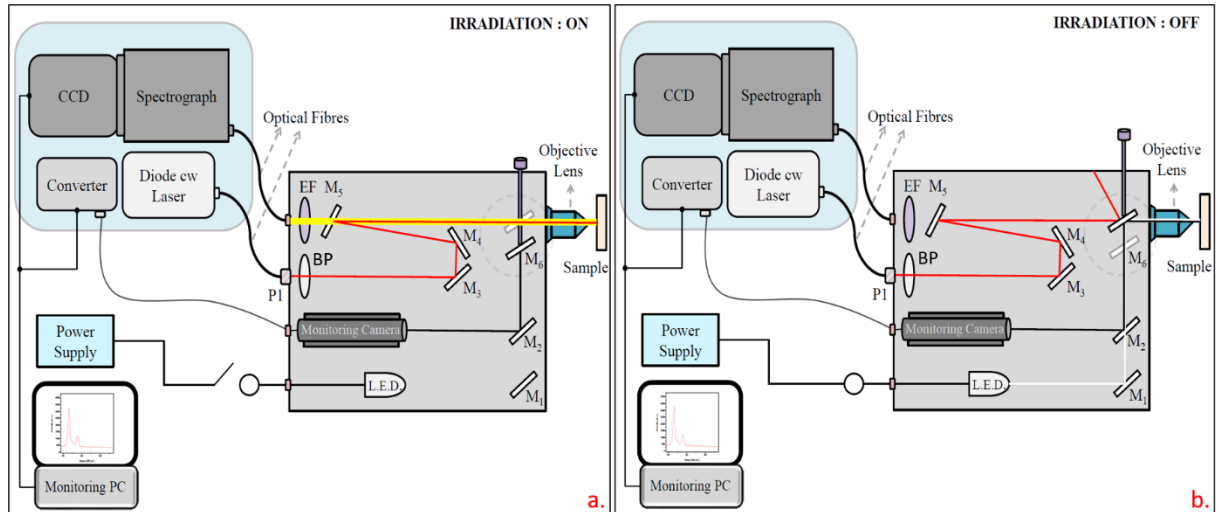
**iii)** Φασματοόμετρο (Exemplar Plus, BWTEK) βασιζόμενο σε φασματογράφο τύπου Czerny-Turner για την ανάλυση της συλλεγόμενης ακτινοβολίας σκέδασης στην έξοδο του οποίου είναι προσαρμοσμένος θερμοηλεκτρικός ψυχόμενος ανιχνευτής τύπου back-thinned CCD (Charge-Coupled Device) με ενεργό επιφάνεια  $1024 \times 256$  εικονοστοιχείων (pixels) για την καταγραφή του οπτικού σήματος.

Η μεταφορά της ακτινοβολίας από την πηγή λέιζερ προς την οπτική κεφαλή του συστήματος, καθώς και της συλλεγόμενης ακτινοβολίας σκέδασης από την κεφαλή προς το φασματοόμετρο πραγματοποιείται με τη χρήση δύο οπτικών ινών (διάμετρος  $100 \mu\text{m}$ , μήκος  $1 \text{ m}$ ). Η κεφαλή του συστήματος είναι προσαρμοσμένη σε μικρομετρική βάση που επιτρέπει κινήσεις στους άξονες  $x$ ,  $y$ ,  $z$  με ακρίβεια μικρομέτρων. Στη συνέχεια περιγράφεται αναλυτικά, η πορεία της δέσμης, καθώς και τα οπτικά στο εσωτερικό της κεφαλής του συστήματος.

Κατά τη διαδικασία ακτινοβόλησης του δείγματος (Σχήμα 3.1.α), μονοχρωματική ακτινοβολία στα  $785 \text{ nm}$  εστιάζεται στην είσοδο της οπτικής ίνας και μέσω αυτής οδηγείται από την πηγή laser προς την κεφαλή του συστήματος. Το άκρο της ίνας προσαρμόζεται στην κεφαλή και στο σημείο εισόδου ευρίσκεται εξάρτημα (P1) υποδοχής οπτικών φίλτρων τα οποία έχουν διαφορετικές τιμές οπτικής πυκνότητας παρέχοντας δυνατότητας επιλεκτικής μείωσης της ισχύος της δέσμης, για το συγκεκριμένο μήκος κύματος. Στη συνέχεια η δέσμη διέρχεται μέσω φίλτρου διέλευσης ζώνης (bandpass (BP) filter) το οποίο εξασφαλίζει τη μονοχρωματικότητα της διεγείρουσας δέσμης όντας διαπερατό μόνο σε ένα στενό εύρος

συχνοτήτων γύρω από την κύρια συχνότητα εκπομπής του λέιζερ. Με τον τρόπο αυτό αποκόπτεται παράσιτη ακτινοβολία χαμηλής έντασης σε  $\lambda > 785 \text{ nm}$  η οποία παράγεται από το λέιζερ και μπορεί να παρεμποδίσει δραστικά την καταγραφή του ασθενούς σήματος Raman. Στην συνέχεια, η δέσμη κατευθύνεται με τη βοήθεια των κατόπτρων  $M_3$ ,  $M_4$  και  $M_5$  σε ένα αντικειμενικό φακό 20x και εστιάζεται στην επιφάνεια του δείγματος, περίπου σε απόσταση 2 cm από το άκρο του φακού. Με την βοήθεια του ίδιου φακού συλλέγεται η οπισθοσκεδαζόμενη ακτινοβολία, από την επιφάνεια του δείγματος, οδηγείται στο εσωτερικό της κεφαλής και στην έξοδο προς το φασματόμετρο. Πριν την έξοδό της η οπισθοσκεδαζόμενη ακτινοβολία συναντά φίλτρο αποκοπής (EF, Edge Filter) το οποίο απορρίπτει την ισχυρή ακτινοβολία Rayleigh στα 785 nm, εμποδίζοντας κατ' αυτόν τον τρόπο την είσοδο της στο φασματόμετρο. Σημειώνεται ότι το φίλτρο EF ταυτίζεται με το κάτοπτρο  $M_5$  καθώς η απόρριψη της ακτινοβολίας στα 785 nm βασίζεται στην υψηλή ανακλαστικότητα του φίλτρου. Η διερχόμενη ακτινοβολία σκέδασης Raman εστιάζεται στην οπτική ίνα και μεταφέρεται μέσω αυτής στην είσοδο του φασματομέτρου, όπου αναλύεται φασματικά και καταγράφεται από τον ανιχνευτή ο οποίος ελέγχεται από H/Y μέσω του προγράμματος Labspec το οποίο αποτελεί και τη διασύνδεση του φασματομέτρου με το χρήστη. Το φασματικό εύρος που καλύπτει το σύστημα είναι  $100 - 3300 \text{ cm}^{-1}$  και η φασματική ανάλυση είναι κατά μέσο όρο  $8 \text{ cm}^{-1}$ . Η σχισμή εισόδου στο φασματογράφο είναι  $25 \text{ }\mu\text{m}$  και το φράγμα περίθλασής του έχει 600 lines/mm. Τα καταγραφόμενα φάσματα Raman εμφανίζονται στην οθόνη του H/Y και μέσω του προγράμματος Labspec είναι εφικτή η αποθήκευση των δεδομένων.

Επιπλέον, το σύστημα διαθέτει κάμερα παρατήρησης της επιφάνειας του δείγματος η οποία επιτρέπει ταυτόχρονα τον έλεγχο της εστίασης στην επιφάνεια με τη βοήθεια της μικρομετρικής βάσης μετακίνησης. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.1.β. με τη βοήθεια μοχλού είναι δυνατή η μετακίνηση του φίλτρου  $M_6$  ώστε να εμποδίζεται η πορεία της δέσμης του λέιζερ ενώ παράλληλα καθίσταται εφικτός ο φωτισμός της επιφάνειας του δείγματος με λυχνία L.E.D (Light Emitting Diode). Η ακτινοβολία της λυχνίας οδηγείται με τη βοήθεια των κατόπτρων  $M_1$  και  $M_6$  στην επιφάνεια του δείγματος και το ανακλώμενο φως οδηγείται με τη βοήθεια των κατόπτρων  $M_6$  και  $M_2$  στην είσοδο της κάμερας. Η εικόνα εμφανίζεται στην οθόνη του H/Y. Με τη δεδομένη μεγέθυνση (φακός 20x) η καταγραφόμενη περιοχή στην επιφάνεια του δείγματος έχει διαστάσεις  $250 \text{ }\mu\text{m} \times 200 \text{ }\mu\text{m}$ .



**Σχήμα 3.1.** Σχηματική απεικόνιση του φασματοφωτομέτρου Raman JYH όπου αναπαρίστανται τα κύρια τμήματα του συστήματος, οπτική κεφαλή, λέιζερ και τροφοδοτικό, φασματογράφος, H/Y, και υποδεικνύεται **α)** η πορεία της δέσμης του λέιζερ (κόκκινο) προς την επιφάνεια του δείγματος καθώς και της οπισθοσκεδαζόμενης ακτινοβολίας (κίτρινο) και **β)** η αλλαγή της πορείας της δέσμης του λέιζερ με τη βοήθεια του κατόπτρου  $M_6$  επιτρέποντας την ακτινοβολή του δείγματος με τη λυχνία L.E.D. και την παρατήρηση της επιφάνειάς του με την κάμερα του συστήματος.