

Φασματοσκοπία με τη χρήση Λέιζερ (2)

Δημήτριος Άγγλος

Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης και ΙΗΔΛ-ΙΤΕ

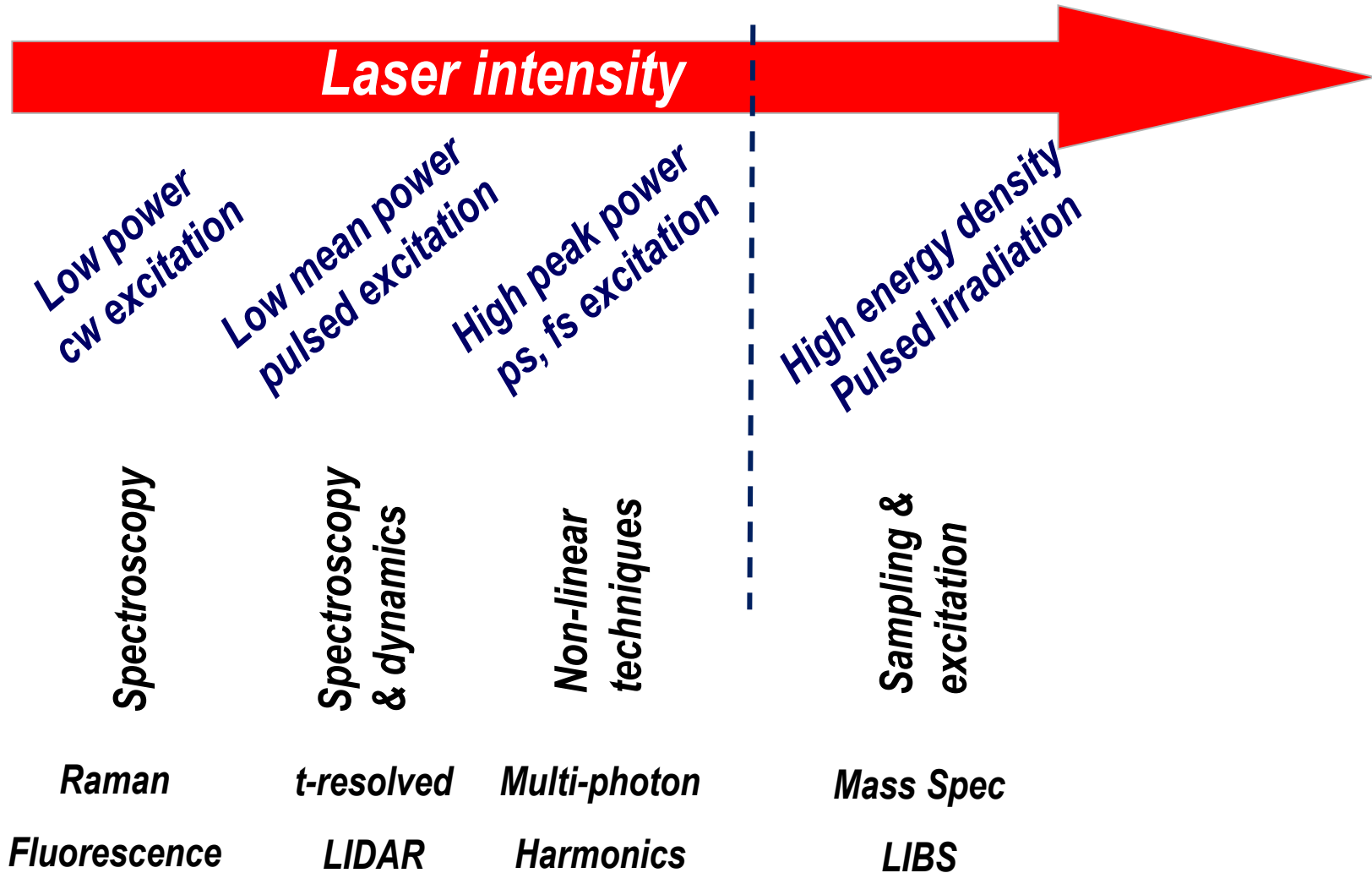
anglos@iesl.forth.gr; anglos@chemistry.uoc.gr

Περίγραμμα μαθήματος

- Εισαγωγικά, Εφαρμογές στον πλανήτη Άρη
- Φασματοσκοπία LIBS
- Εφαρμογές στο πεδίο της Πολιτισμικής Κληρονομιάς
- Φορητή οργανολογία

Φασματοσκοπία Λείζερ

Θεώρηση από τη σκοπιά του λέιζερ και των χαρακτηριστικών του



NASA's Mars Science Laboratory

Launch : 26/11/2011

Landing : 06/08/2012

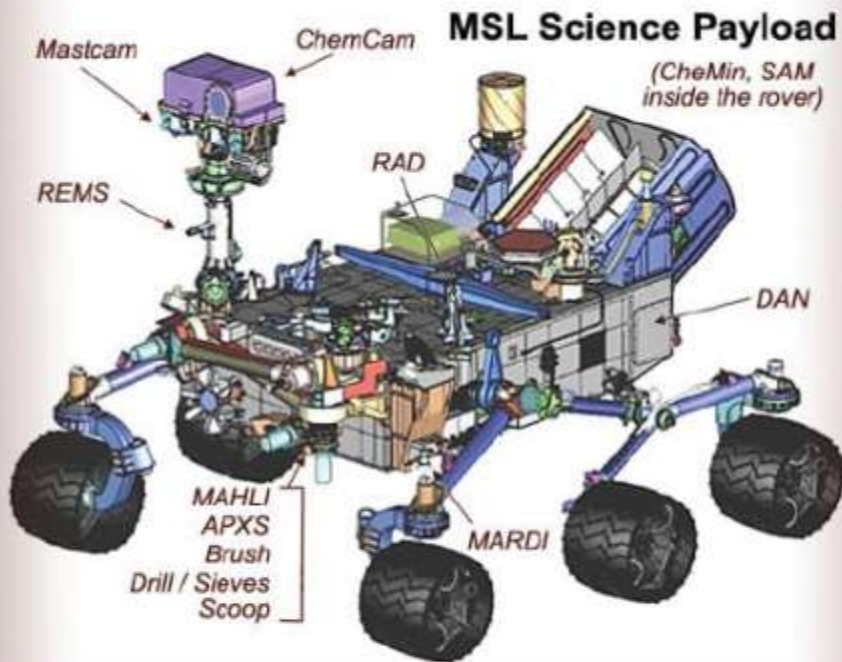


Curiosity Rover



NASA's Mars Science Laboratory

Curiosity Rover + Science Payload



Courtesy of NASA/JPL-Caltech

Mastcam is a high-definition imager

ChemCam is the Chemistry and Camera instrument

RAD is the Radiation Assessment Detector instrument

CheMin is the Chemistry and Mineralogy instrument

SAM is the Sample Analysis at Mars instrument

DAN is the Dynamic Albedo of Neutrons instrument

MARDI is the Mars Descent Imager instrument

MAHLI is the Mars Hand Lens Imager instrument

APXS is the Alpha Particle X-ray Spectrometer instrument

The brush, drill, sieves and scoop are tools on the rover's robotic arm

REMS is the Rover Environmental Monitoring Station

http://www.nasa.gov/mission_pages/msl/index.html

NASA's Mars Science Laboratory

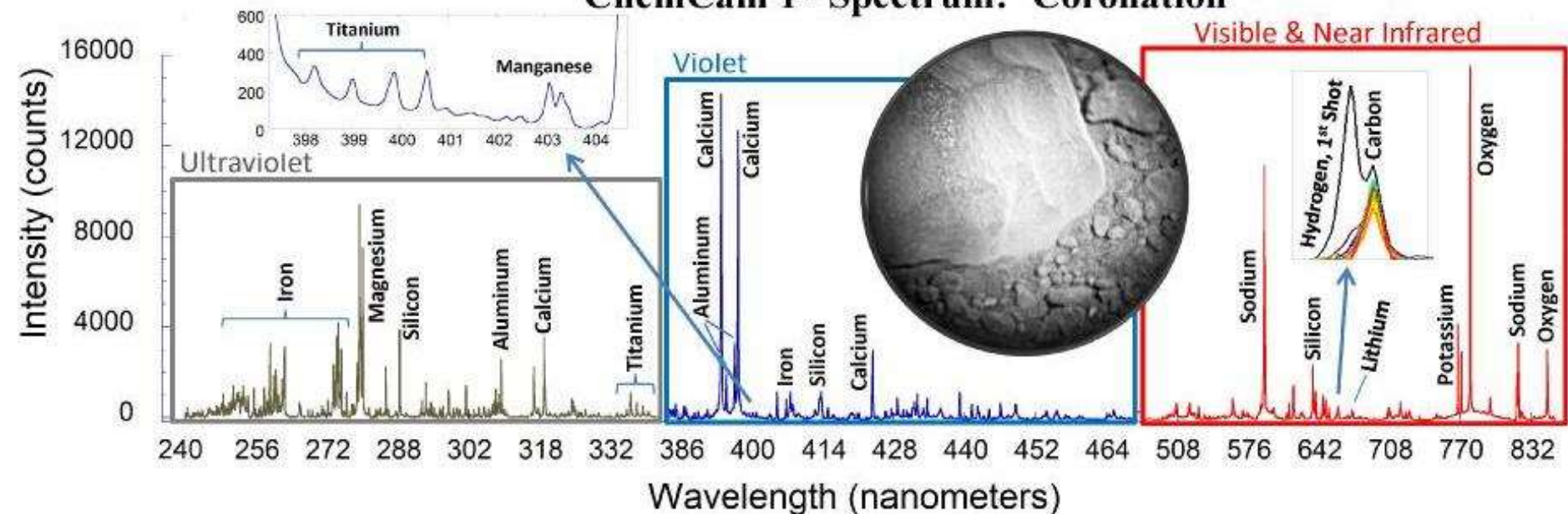
CHEMCAM = LIBS + camera(s)

<http://www.msl-chemcam.com/>, <http://msl-scicorner.jpl.nasa.gov/Instruments/ChemCam/>

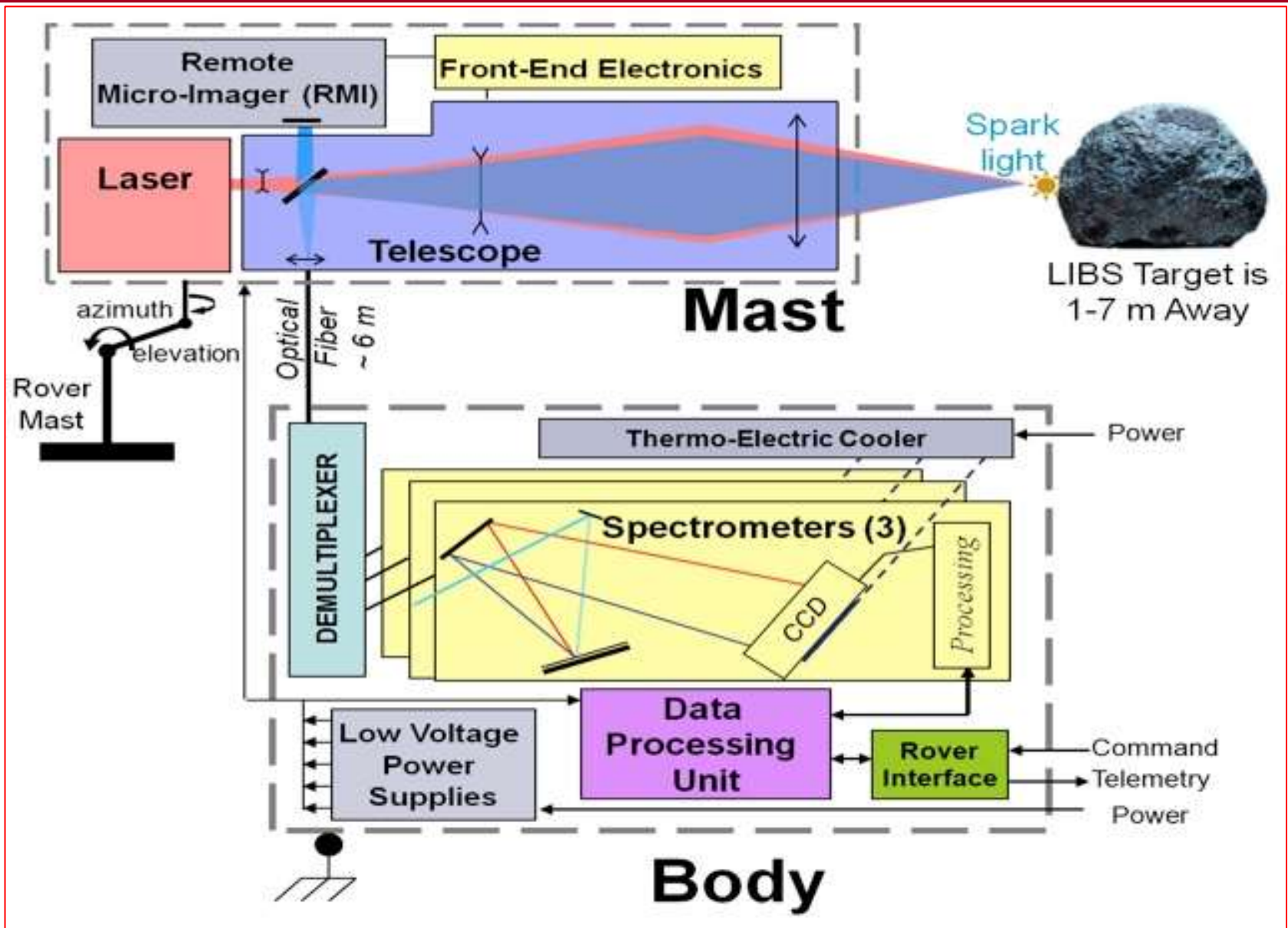


- (1) Centre National d'Etudes Spatiales, CNES, Toulouse (FRANCE)
- (2) Los Alamos National Laboratory, LANL, MS-D466, Los Alamos, NM 87545 (USA)
- (3) Institut de Recherche en Astrophysique et Planetologie, IRAP, CNRS, Toulouse (FRANCE)
- (4) Jet Propulsion Laboratory, JPL, Pasadena, CA (USA)
- (5) ALTEN Sud Ouest, Toulouse (FRANCE)

ChemCam 1st Spectrum: 'Coronation'

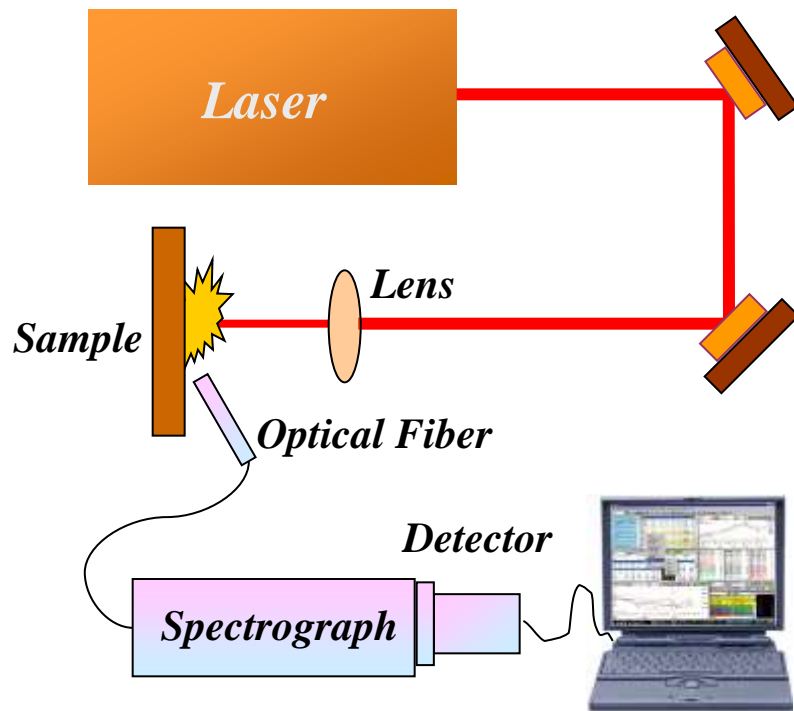


NASA's Mars Science Laboratory

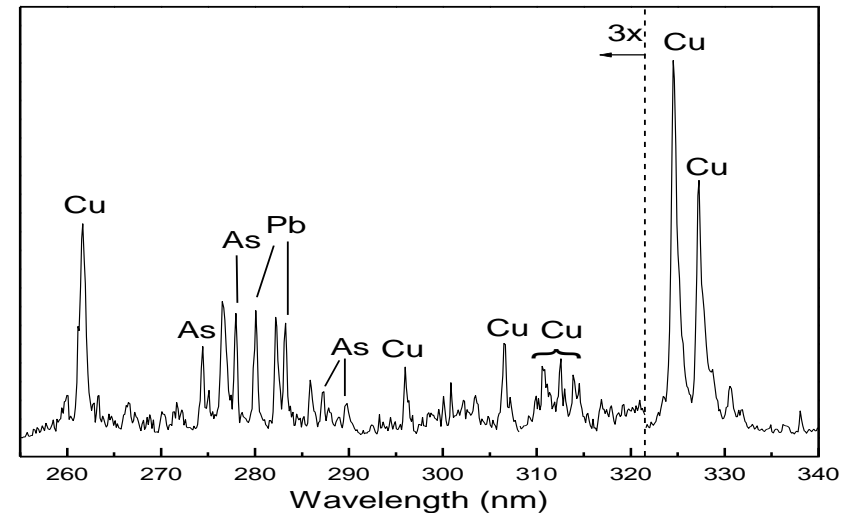


LIBS : Βασικές αρχές της τεχνικής

Laser-Induced Breakdown (Plasma) Spectroscopy



Λέιζερ + αντικείμενο / επιφάνεια



$$I_{\omega}^{ik} = N \frac{h\omega}{8\pi^2} \frac{g_i A_{ik} e^{-(E_i/k_B T_e)}}{Z(T_e)}$$

λ_i ⇒ Ταυτότητα στοιχείων

$I(\lambda_i)$ ⇒ Ποσότητα

LIBS : Βασικές αρχές της τεχνικής

Παλμικό λέιζερ + Ύλη



Ablation – Διέγερση – Δημιουργία πλάσματος



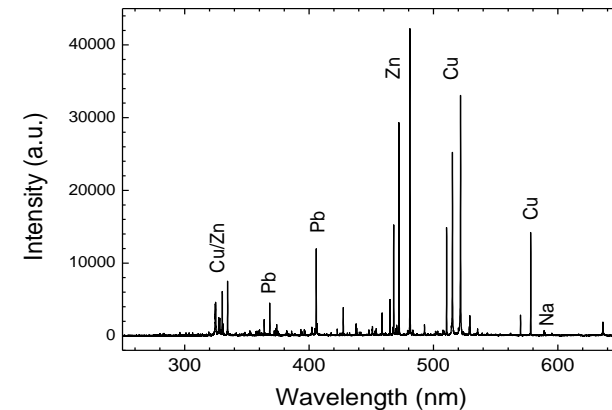
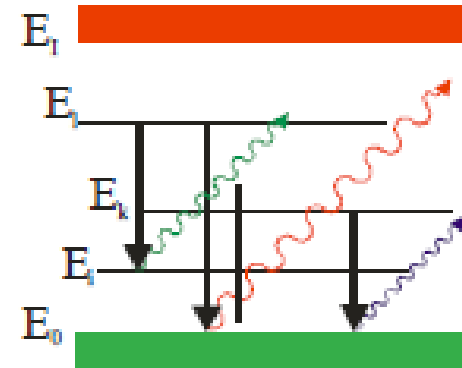
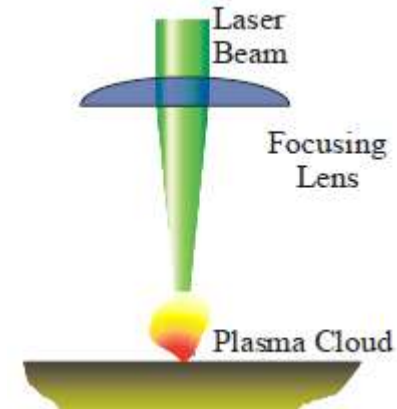
Εκπομπή από το πλάσμα



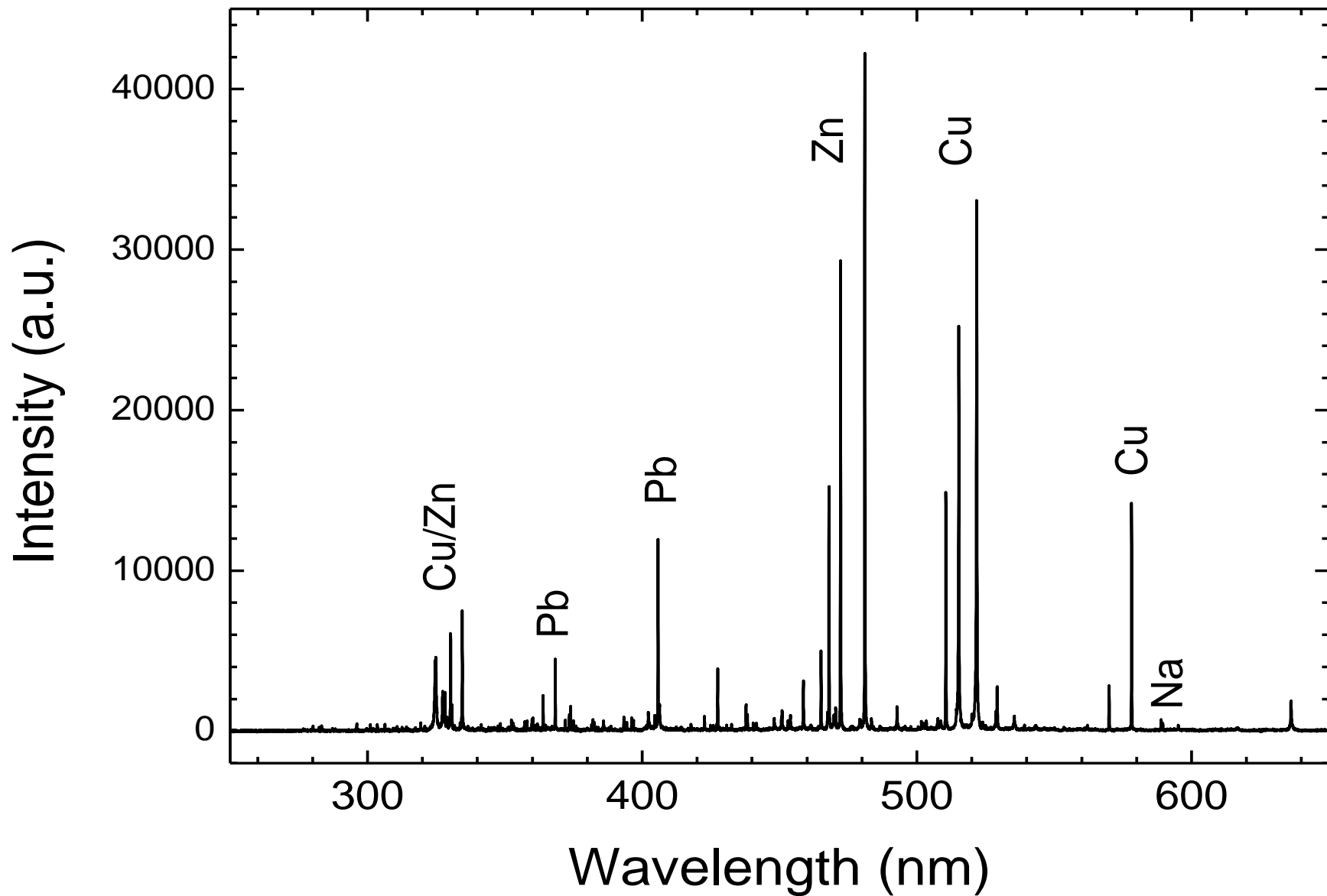
Φάσμα LIBS (ατομική εκπομπή)



Χημική πληροφορία
(ατομική σύσταση)



Φάσμα LIBS (Cu, Zn, Pb)



LIBS - Τεχνικά στοιχεία

Παλμοί λέιζερ κατά την
ανάλυση LIBS



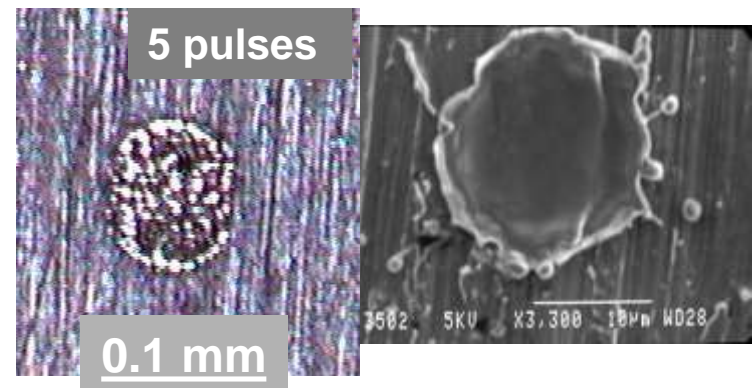
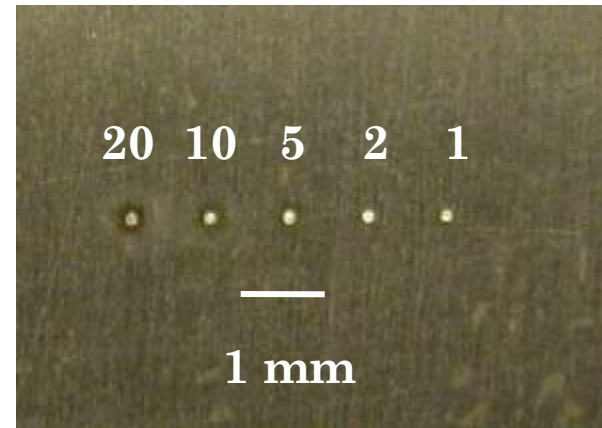
Διάρκεια παλμού λέιζερ

10 δισ-εκατομμυριοστά του sec

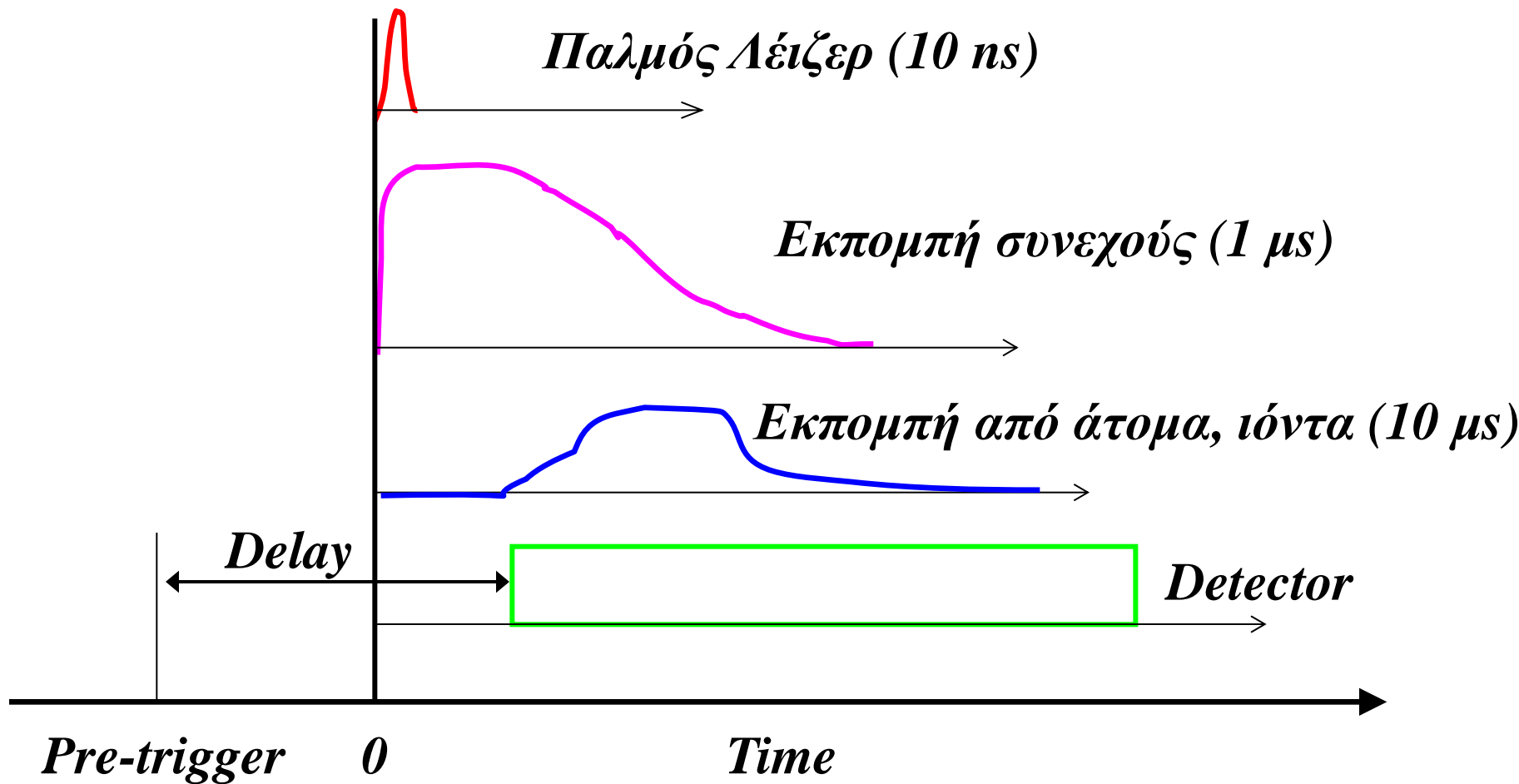
Εκπομπή πλάσματος

10 εκατομμυριοστά του sec

Αποτύπωμα δέσμης στην
επιφάνεια μετάλλου



Instrument synchronization



Γιατί LIBS ?

Αναλυτικά χαρακτηριστικά

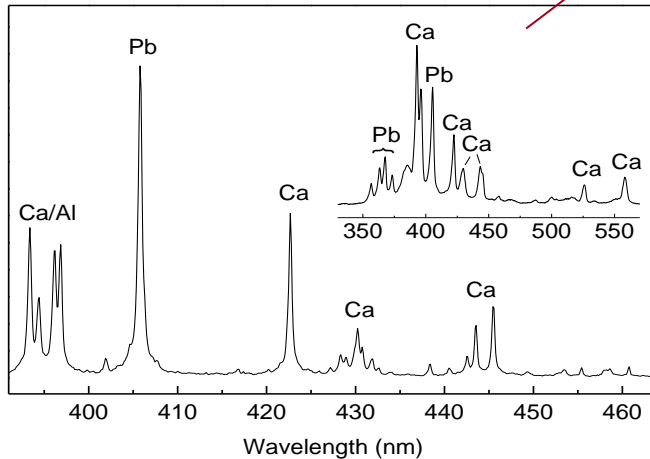
- Εφαρμογή in-situ (χωρίς δειγματοληψία ή προετοιμασία δείγματος)
- Ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση
- Ευαισθησία, επιλεκτικότητα
- Ταχύτητα στην ανάλυση
- Υψηλή χωρική ανάλυση, Διαστρωματική ανάλυση
- Μικρο-καταστρεπτική
- Μεταφερόμενη – φορητή οργανολογία
- Επιτόπιες μελέτες

Ανάλυση χρωστικών με την τεχνική LIBS



$\lambda_{laser} = 1064 \text{ nm}$

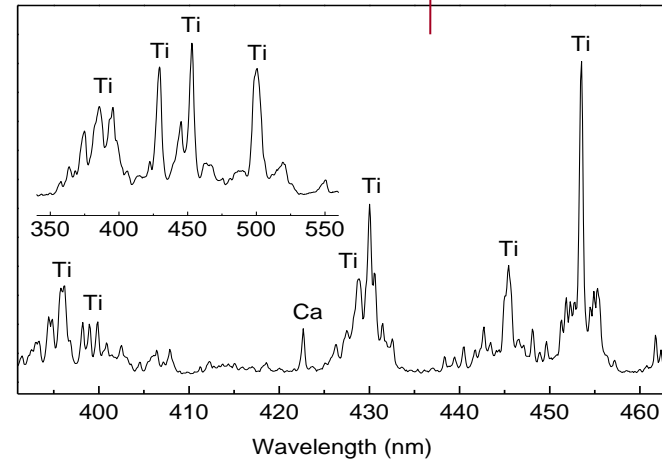
Αυθεντικό



Αυθεντική χρωστική

Λευκό του μολύβδου ($\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$)

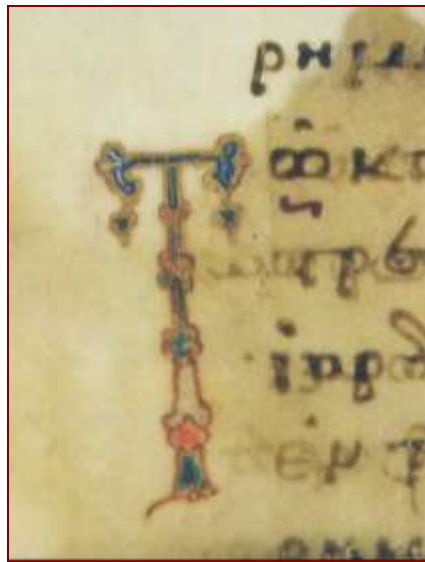
Συντήρηση



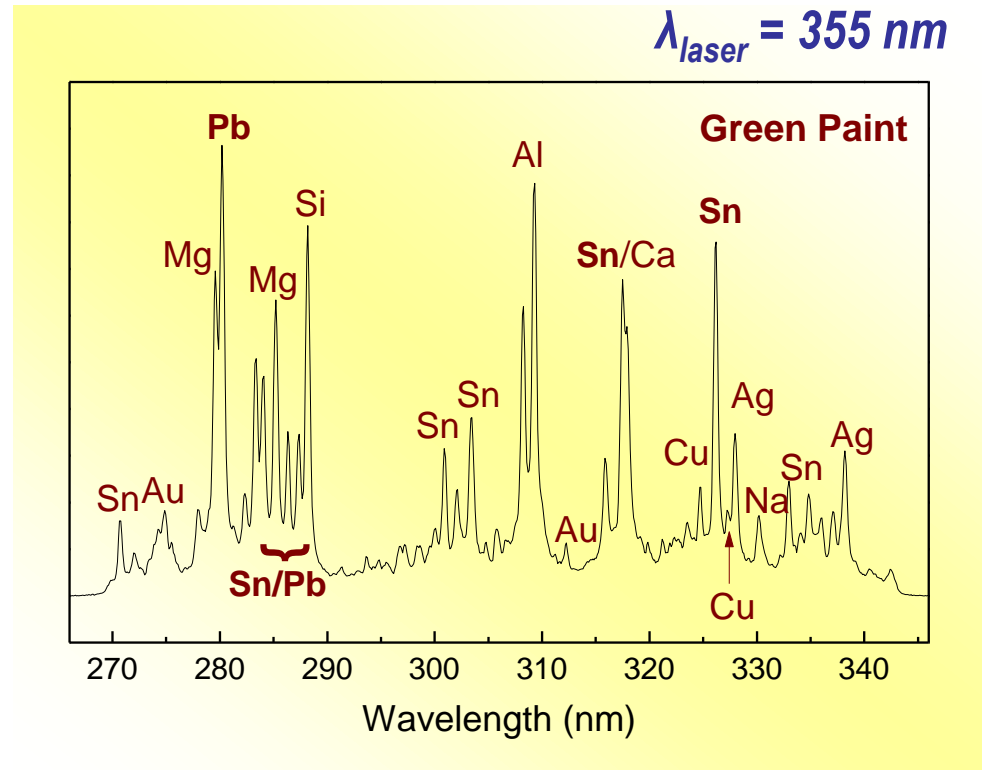
Μεταγενέστερη συντήρηση

Λευκό του τιτανίου (TiO_2)

Ανάλυση χρωστικών σε βυζαντινό χειρόγραφο



(MIET)



Χρωστικές

- Πράσινο χρώμα : $Pb, Sn \rightarrow$ lead tin yellow $[Pb_2SnO_4]$
 $Al, Si, Na \rightarrow$ ultramarine blue $[Na_7Al_6Si_6O_{24}S_3]$
- Λευκό χρώμα : $Pb \rightarrow$ lead white $[Pb(OH)_2 \cdot 2PbCO_3]$
- Κόκκινο χρώμα : $Hg \rightarrow$ vermilion $[HgS]$
- Χρυσόχρωμα : $Au, Ag, Cu \rightarrow$ gold – silver – copper alloy

Ανάλυση LIBS σε ζωγραφικό πίνακα του Greco

“Η βάπτιση” (1566 or 1567)

Τέμπερα σε ξύλο (28×18 cm²)



Blue

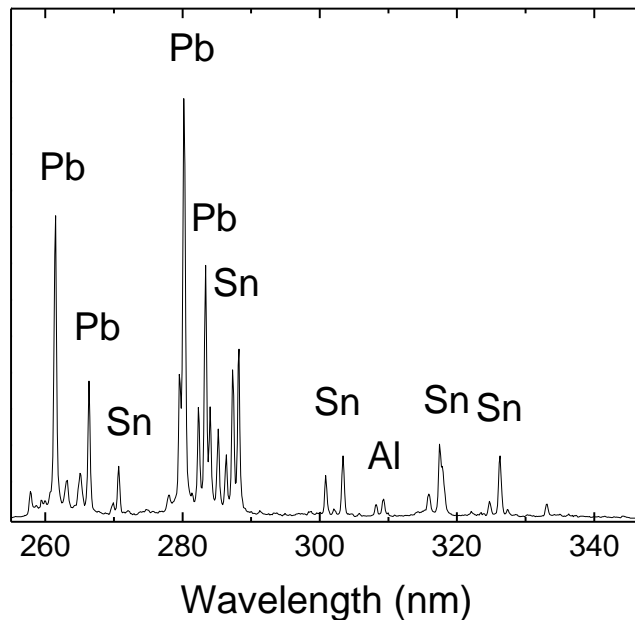
Yellow

Green

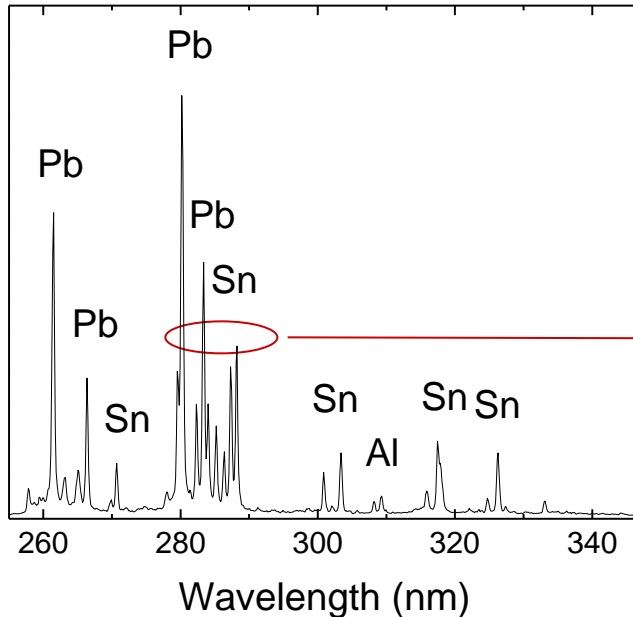
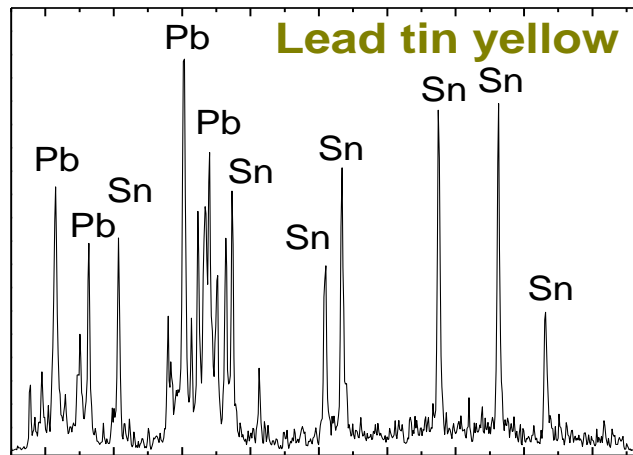
Ιστορικό Μουσείο, Ηράκλειο

Ανάλυση LIBS σε ζωγραφικό πίνακα του Greco

Yellow paint : Pb, Sn



Ανάλυση LIBS σε ζωγραφικό πίνακα του Greco

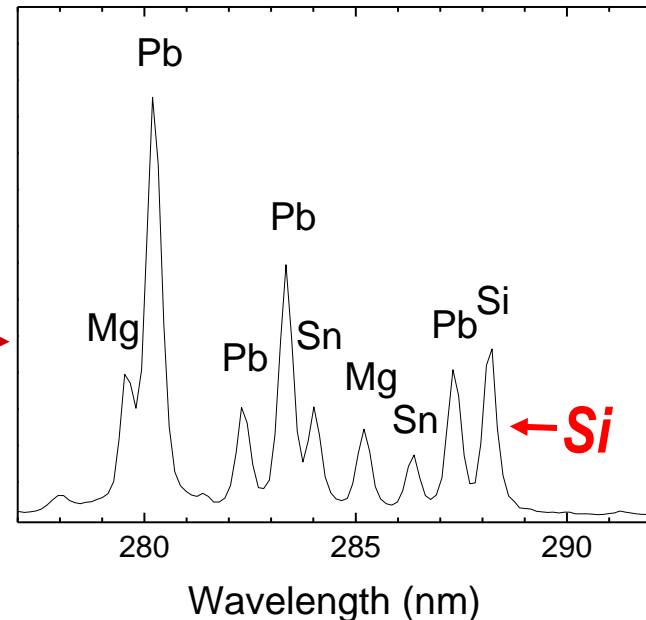


Yellow paint : Pb, Sn, Si

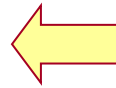
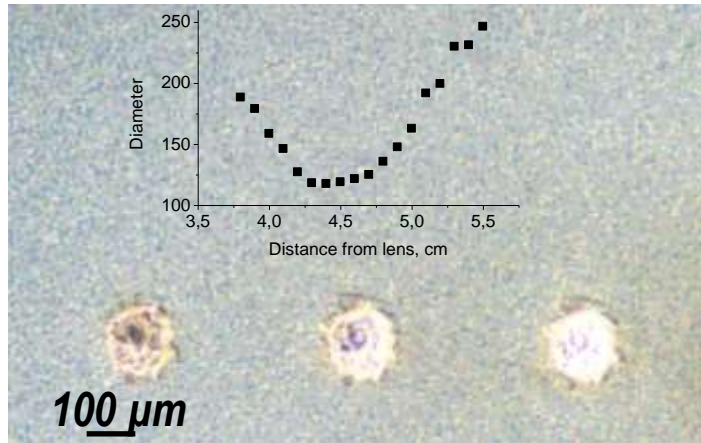
~~✓ lead tin yellow type I [Pb_2SnO_4]~~

✓ lead white [$Pb(OH)_2 \cdot 2PbCO_3$]

✓ lead tin yellow type II [$PbSn_{(1-x)}Si_xO_3$]



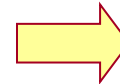
Επιδράσεις στην επιφάνεια



Μελέτη σχηματισμού κρατήρα
Βελτιστοποίηση ανάλυσης

*Σχηματισμός κρατήρα σε διαστρωματική
ανάλυση LIBS*

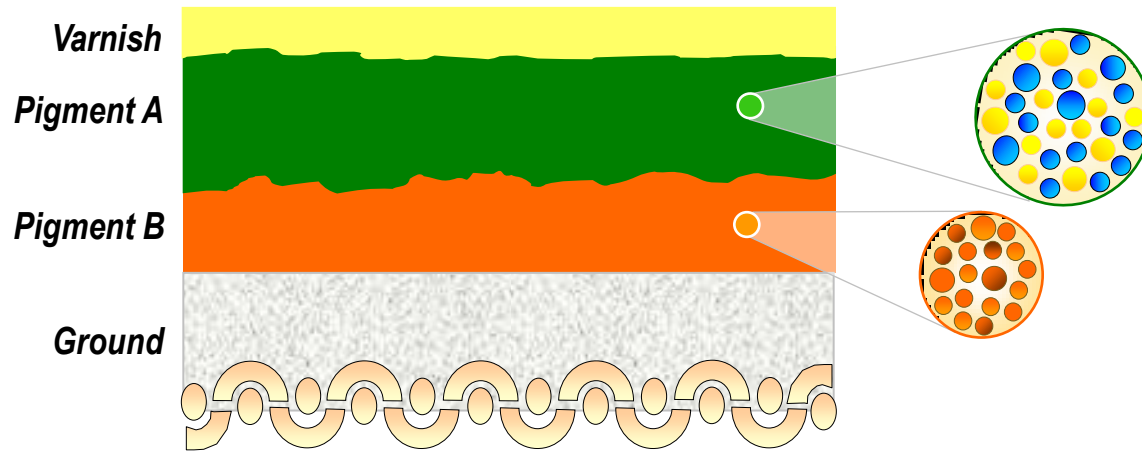
50 παλμοί λέιζερ (355nm, 10ns)



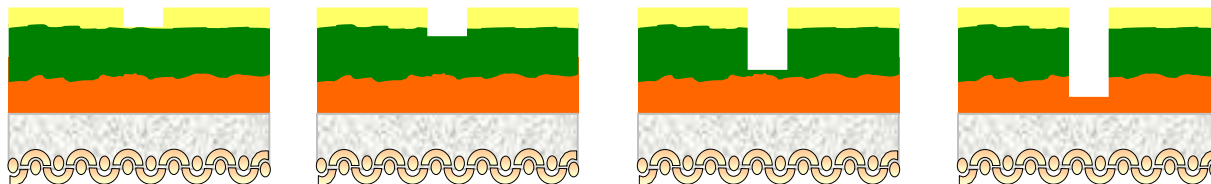
❖ *LIBS microscopy for
fine feature analysis*

❖ *Femtosecond LIBS*

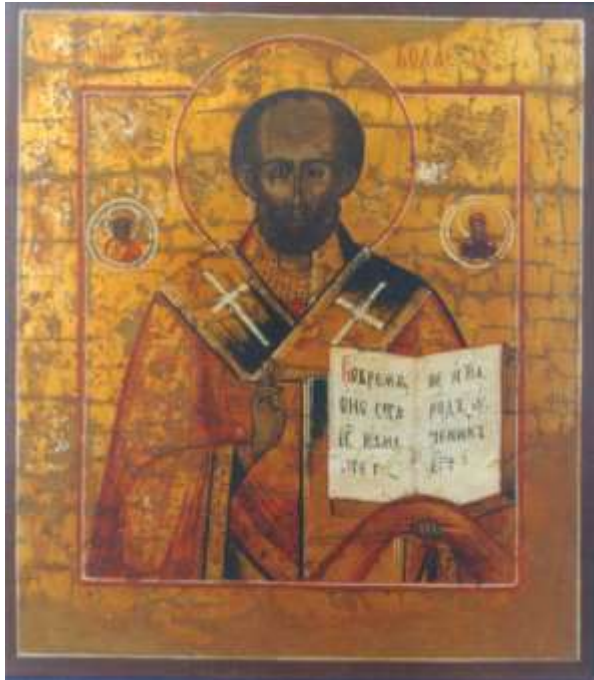
Στρωματογραφική ανάλυση με την τεχνική LIBS



Διαδοχικοί παλμοί οδηγούν στην αποτύπωση του στοιχειακού προφίλ στα διαδοχικά στρώματα υλικού



Ανάλυση χρωστικών με τις τεχνικές LIBS, LIF, Raman



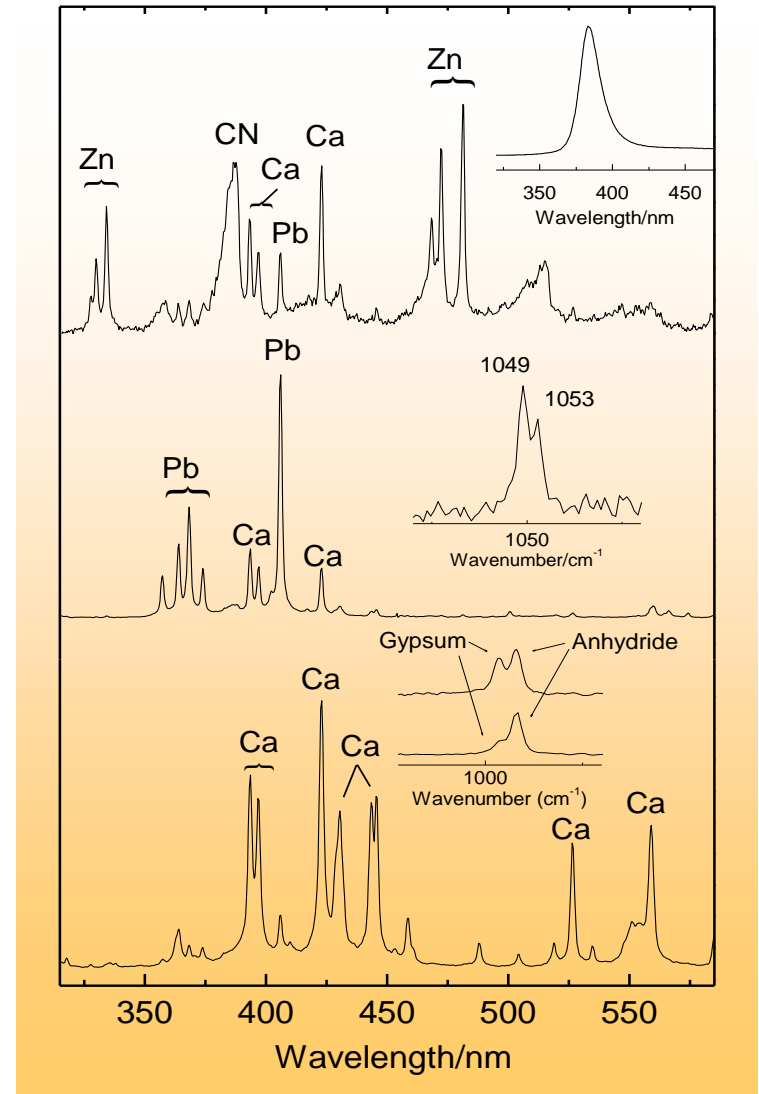
Προσδιορισμός χρωστικών και
διαστρωματική ανάλυση σε εικόνα του
19ου αιώνα.

LIBS, LIF, Raman

Επιζωγράφηση
 ZnO

Αυθεντικό
 $Pb(OH)_2 \cdot 2PbCO_3$

Προετοιμασία
 $CaSO_4$

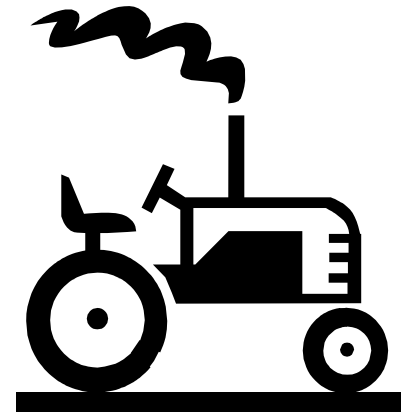


Φορητή (μεταφερόμενη) διάταξη LIB S

Ανάγκη για φορητότητα



- *Immovable artwork*
- *Large monuments*
- *Where fast response is needed*
- *When fast decision-making is needed*
- *Field surveys*
- *Economical alternative to large equipment*
- *Able to serve many users at many places*
- *User friendly*



Ανάπτυξη αναλυτικής συσκευής LIBS

Τυπική εργαστηριακή διάταξη LIBS



Στόχος 1

- *Εργαστηριακό πρωτότυπο*
- *Test-drive*

Εργαστηριακό πρωτότυπο σύστημα LIBS



Στόχος 2

- Ολοκλήρωση επι μέρους στοιχείων
- Εύχρηστη, απλή αναλυτική συσκευή

LM_{NTI} : Αναλυτική συσκευή LIBS



Σε συνεργασία με το INSTAP



*Αναλυτικό σύστημα LIBS για το
χαρακτηρισμό αρχαιολογικών
αντικειμένων και υλικών με βάση τη
στοιχειακή τους σύσταση*



LMNTI : Αναλυτική συσκευή LIBS

Στοιχεία συστήματος

- ✓ *Nd:YAG laser (1064nm, 10ns)*
- ✓ *Grating spectrograph (res. 0.2nm)*
- ✓ *ICCD detector*
- ✓ *Optical fiber; Optics*
- ✓ *Viewing camera*
- ✓ *Computer*

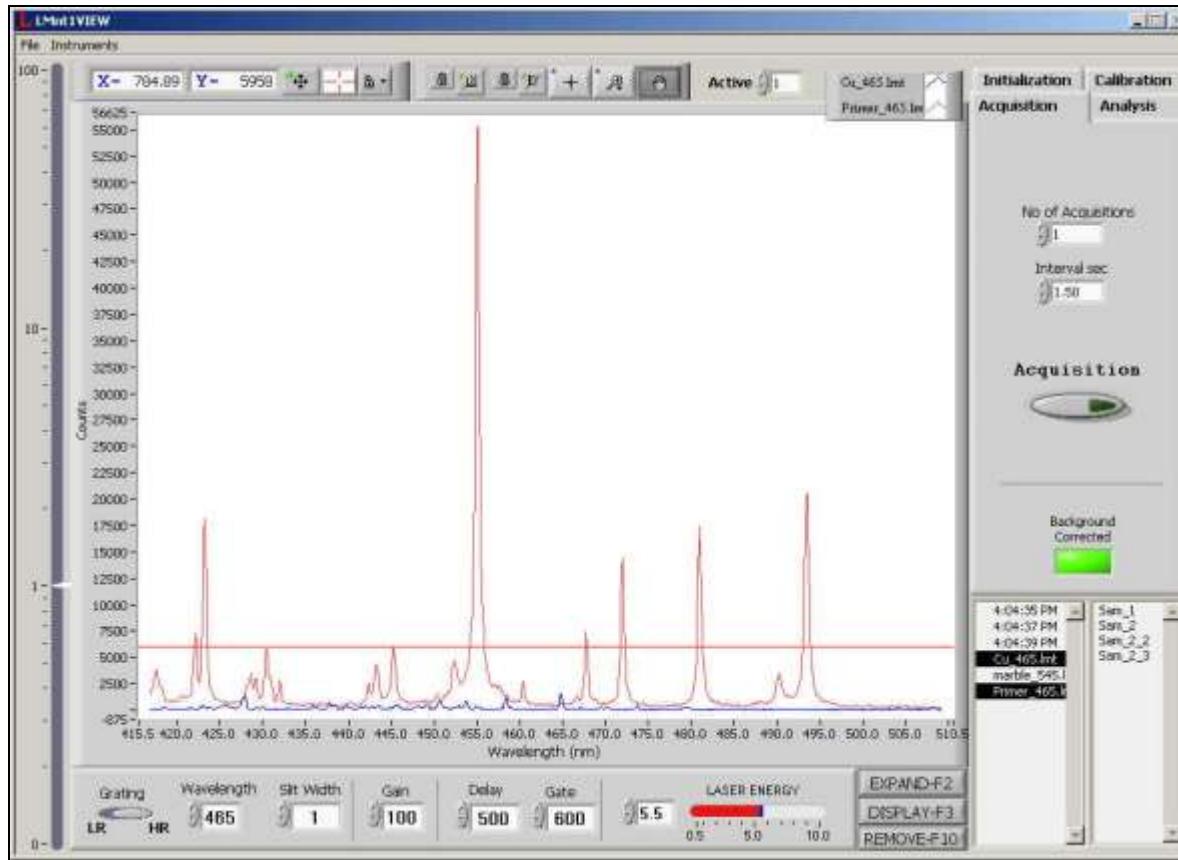


*Απλή λειτουργία και ανάλυση
δεδομένων μέσω ενιαίου λογισμικού*



LM_{NTI} : Αναλυτική συσκευή LIBS

Λειτουργία συστήματος και ανάλυση δεδομένων



- Initialization
- Calibration
- Acquisition
- Data analysis

Το LMNTI στο εργαστήριο συντήρησης του INSTAP

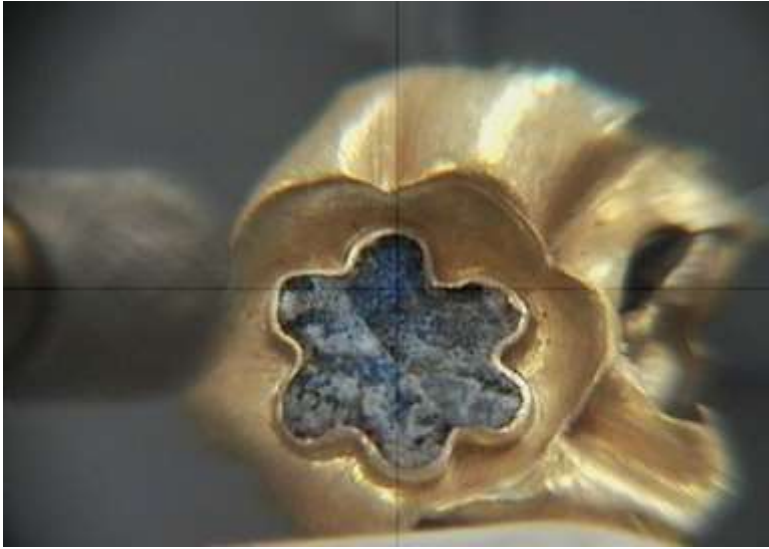


LM_{NTI} : Αναλυτική συσκευή LIBS

Οπτικό τμήμα της συσκευής (Λέιζερ και οπτικά)



LMNTI Επιλογή σημείου ανάλυσης μέσω κάμερας

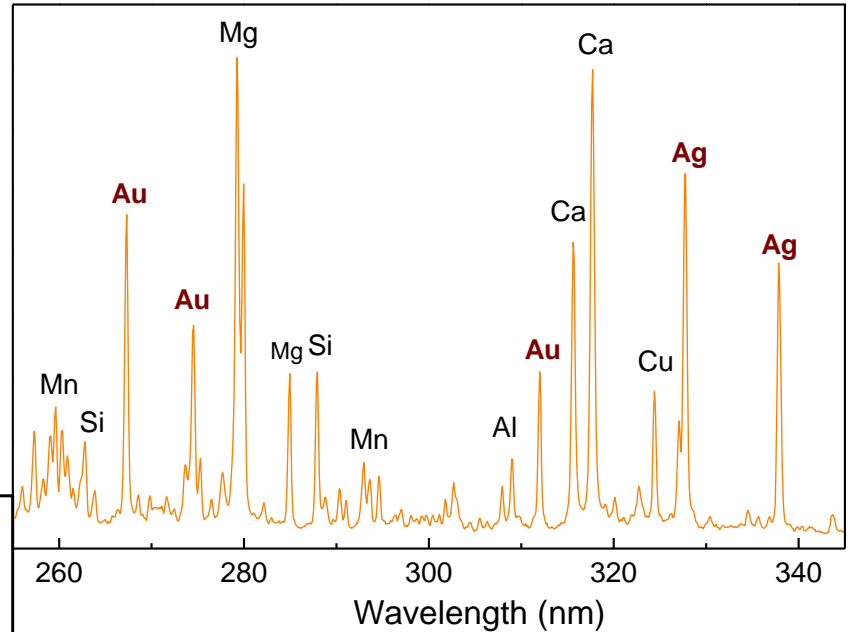
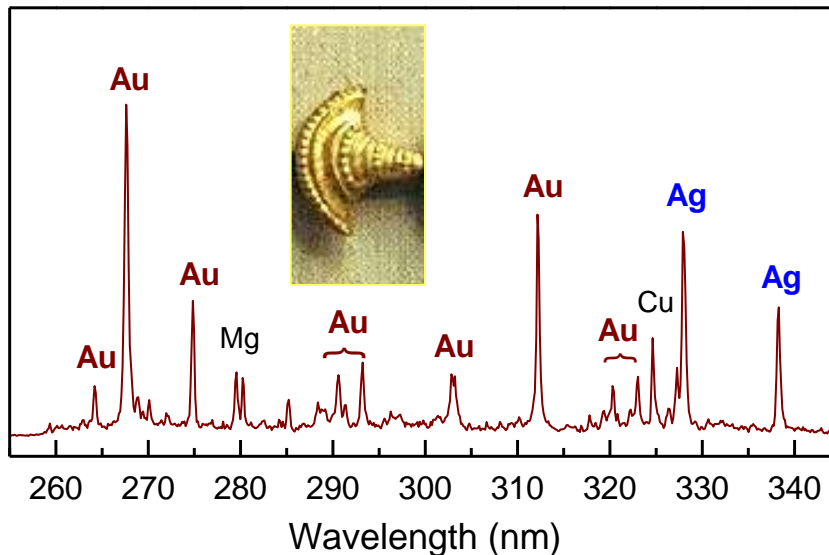


Ανάλυση μινωικών κοσμημάτων με τη συσκευή LMNTI

Επίχρυσο αντικείμενο από φαγεντιανή

Ποιοτική και ημι-ποσοτική
ανάλυση LIBS κραμάτων ευγενών
μετάλλων (Au-Ag-Cu) σε μινωικά
κοσμήματα

Χρυσό κόσμημα



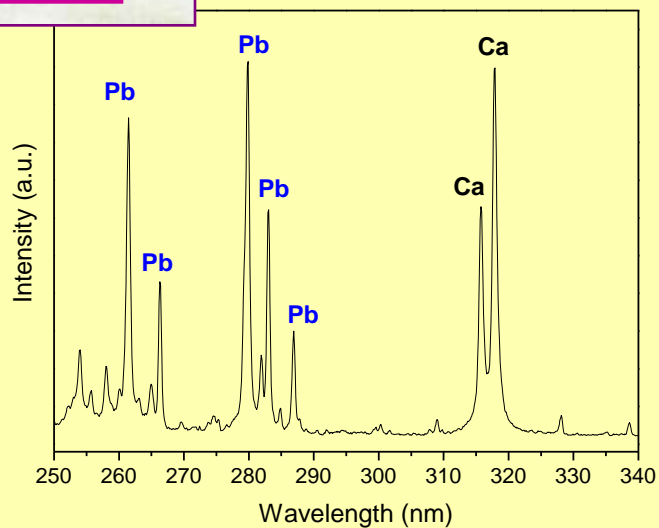
Ποσοτική ανάλυση εφικτή με τη μέθοδο
(Calibration Free-LIBS)

M. Corsi et.al. Eur. Phys. J. D 13, 373 (2001)

Ανάλυση ανασκαφικών ευρημάτων με τη συσκευή LMNTI

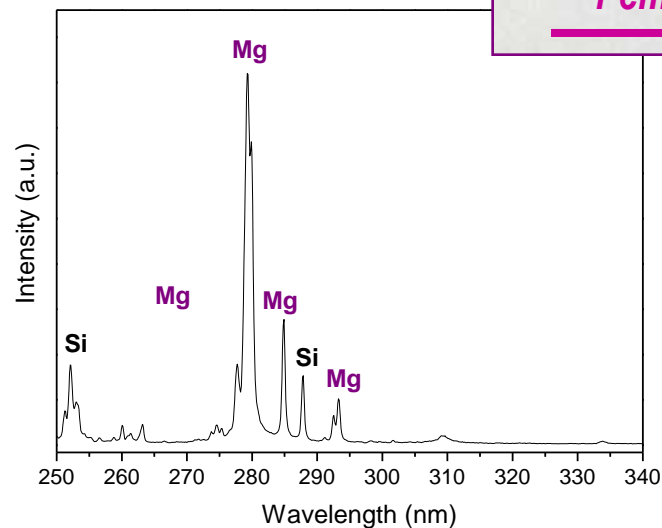
➤ Πρώτη ύλη : Φαγεντιανή ??

Pb + Ca + Fe → Lead Bead



Είναι βασάλτης ?

Mg + Si → Serpentine



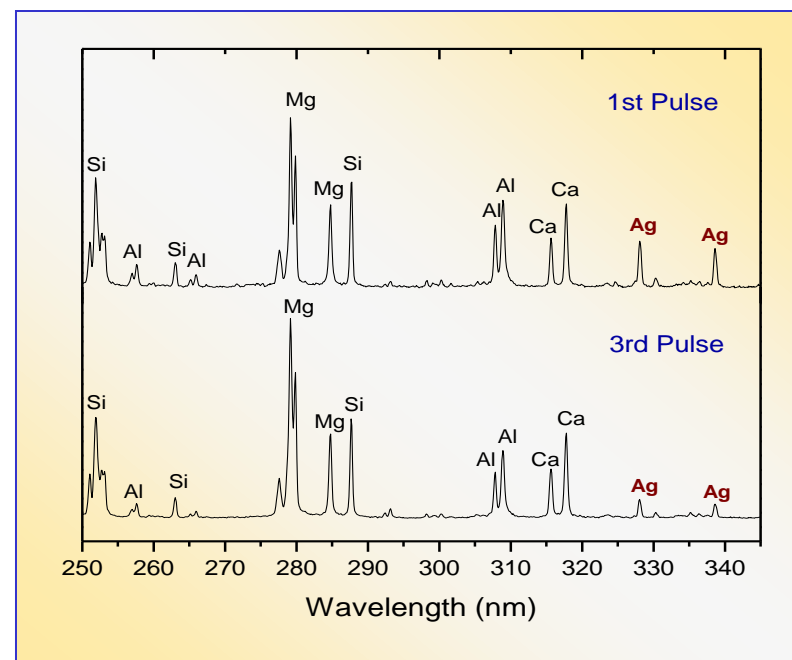
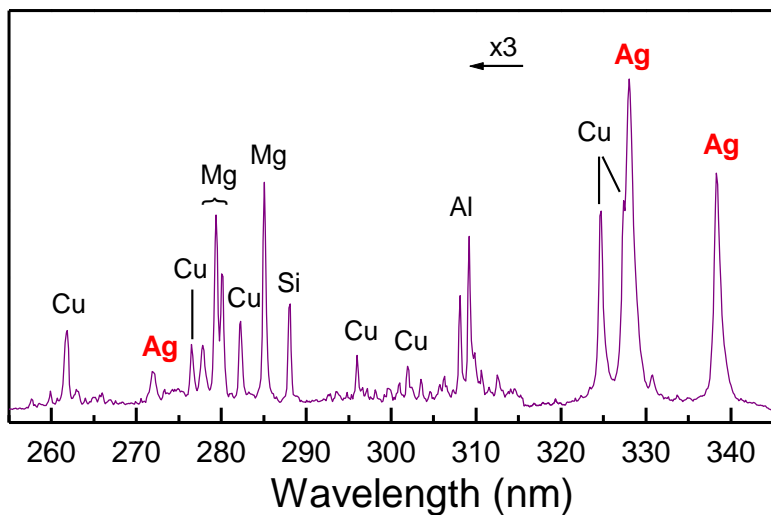
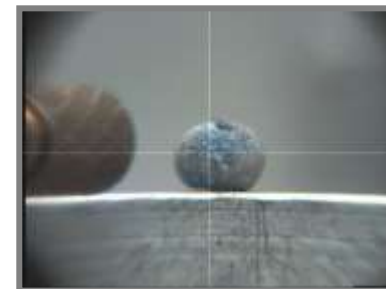
Χαρακτηρισμός επικαλύψεων αργύρου

Rivet from Minoan dagger



Detection of Ag is straightforward revealing the presence of decorative silver coating even in artifacts with heavy surface corrosion

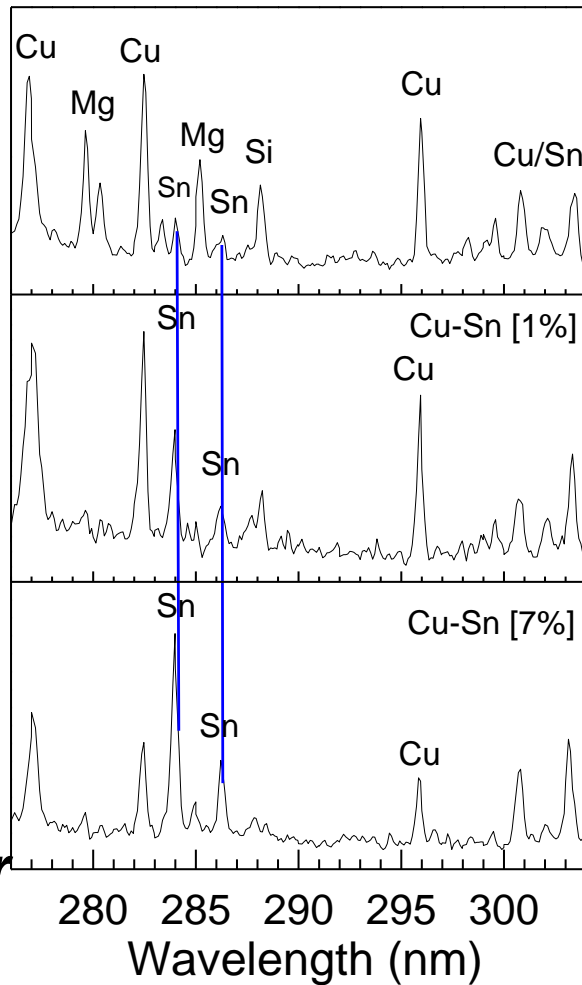
Silver decorated glass



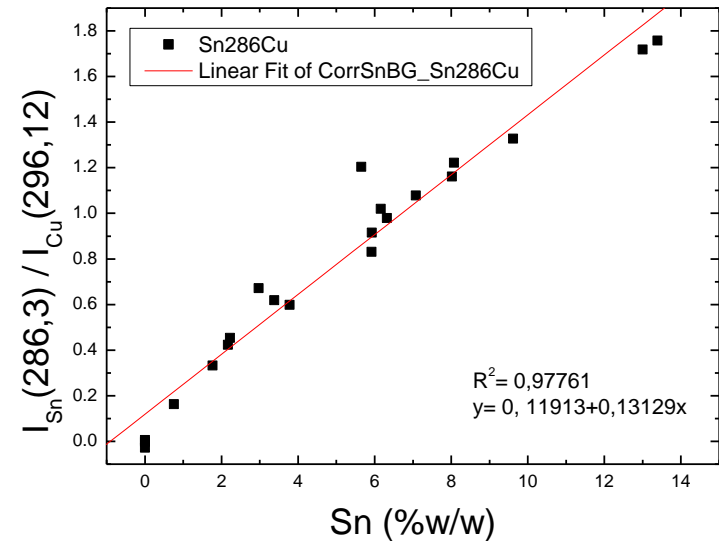
LMNTI : Ποσοτική ανάλυση αντικειμένων



**Small dagger
[HNM 11879]**

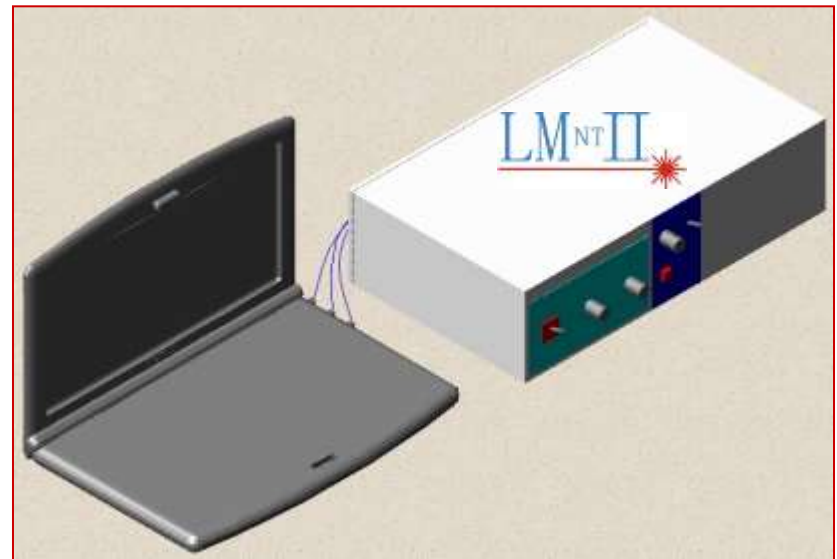
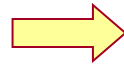


- **Quantitative determination of Sn in bronze through proper calibration of the instrument with reference bronze samples**
- **Sn content found : < 0.5%**



Arch. Museum, Agios Nikolaos, Greece

Στόχος : Φορητή αναλυτική συσκευή LIBS



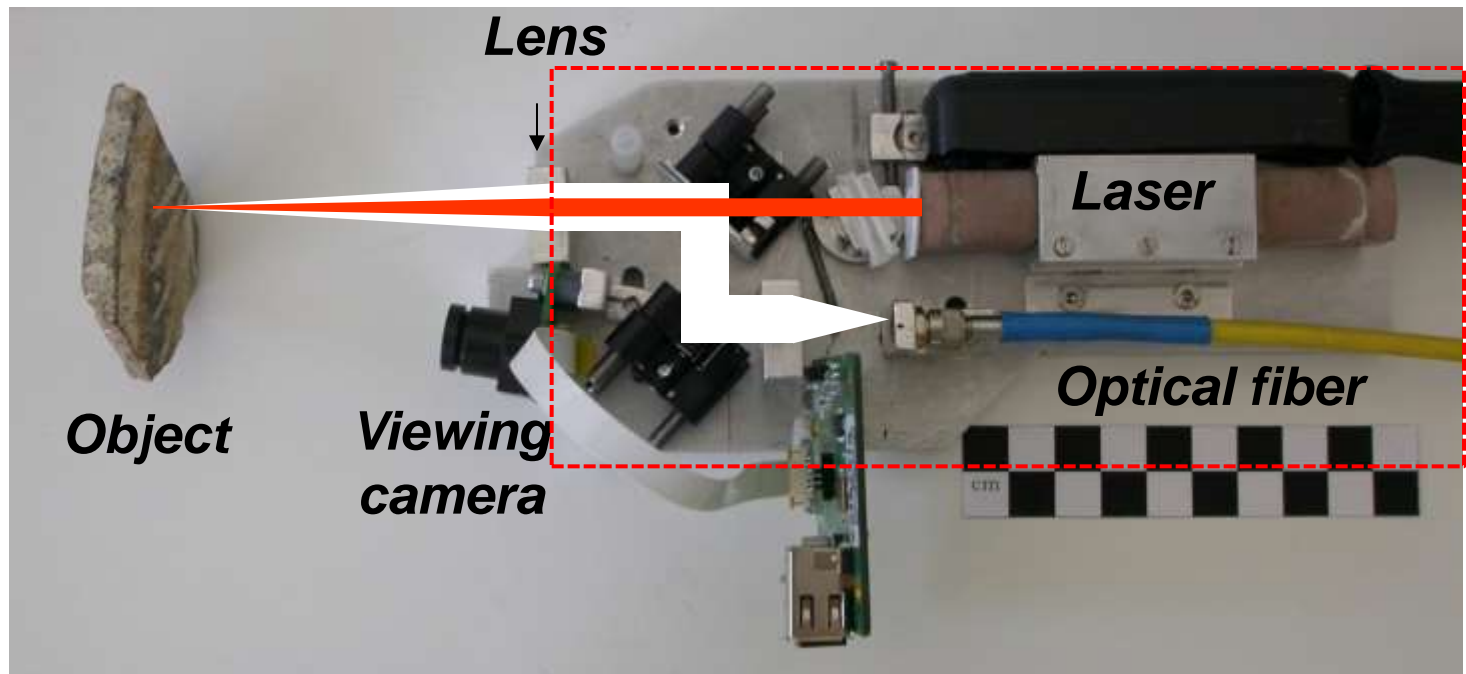
LMNTII Φορητή αναλυτική συσκευή LIBS



LMNTII Φορητή αναλυτική συσκευή LIBS



LMNTII Φορητή αναλυτική συσκευή LIBS



LMNTII Φορητή αναλυτική συσκευή LIBS

*Αρχαιολογικό Μουσείο, Αρχαία Μεσσήνη (09/2006)
Αναλύσεις αρχαιολογικών κραμάτων χαλκού*



*EC PROMET project
September 2006*

Ανάλυση LIBS με το σύστημα LMNTII



Εθνικό Μουσείο Δαμασκού, Οκτώβριος 2007

PROMET (ΙΠΦ-Δημόκριτος, ΙΗΔΛ-ΙΤΕ, ΤΕΙ)

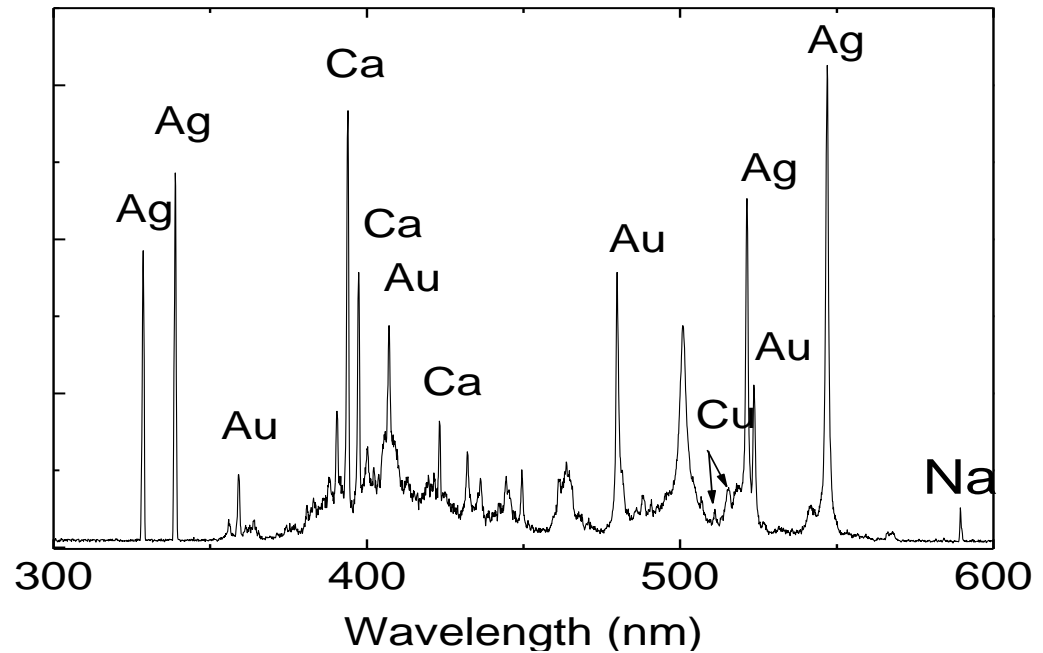
Ανάλυση LIBS με το σύστημα LMNTII

Mari, SYRIA



*Anzo God
Early Bronze Age (3000 BC)*

Gold alloy (Au-Ag-Cu)



Εθνικό Μουσείο Δαμασκού, Οκτώβριος 2007

PROMET (ΙΠΦ-Δημόκριτος, ΙΗΔΛ-ΙΤΕ, ΤΕΙ)

Ανάλυση LIBS με το σύστημα LMNTII

*Αρχαιολογικό Μουσείο, Αρχαία Κόρινθος (09/2010)
Αναλύσεις φραγκικών νομισμάτων*



Ανάλυση LIBS με το σύστημα LMNTII

Ιστορικό Μουσείο Κρήτης, Ηράκλειο, 07-2014

