بیستمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و ششمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۸ تا ۱۰ بهمن ماه۱۳۹۲ - دانشگاه صنعتی شیراز

طیف‌سنجی همزمان رامان و LIBS با یک پالس لیزر و یک سیستم آشکارسازی مشترک

فاطمه مطرودی و سید حسن توسلی

پژوهشکده لیزر و پلاسما، دانشگاه شهید بهشتی، تهران

چکیده – در این تحقیق چیدمانی طراحی شد تا با کانونی شدن جزیی یک پالس هارمونیک دوم لیزر *Nd:YAG* بر روی نمونه، گسیل پراکندگی رامان و گسیل اتمی و یونی پلاسما ازنمونه با یک تک پالس لیزر ایجاد شود و تابش‌های حاصل شده با استفاده از یک طیف-سنج اشل و آشکارساز *ICCD*، ثبت شود. در انرژی‌های پایین لیزر، طیف‌ها، تنها سیگنال رامان را نشان می‌دهند ولی با افزایش انرژی بالاتر از حد فروشکست برای نمونه جامد (کلسیت) سیگنال‌های *LIBS* نیز ظاهر می‌شوند. در طیف‌های حاصل، خطوط اصلی تابشی کلسیم اثر خود وارونگی شدیدی نشان می‌دهند.

کلید واژه- طیف‌سنجی رامان، LIBS، طیف‌سنجی همزمان، اثر خود جذبی.

Simultaneous LIBS and Raman spectroscopy by a single laser pulse and a common detection system

Fatima Matroodi and Seyed Hassan Tavassoli

Laser and Plasma Research Institute, Shahid Beheshti University G. C., Evin, Tehran, Iran

Abstract- In this paper, a set-up for simultaneous recording Raman and LIBS, has been designed. By partially focusing the laser pulse on the sample surface, Raman scattering and atomic and ionic emissions from the plasma created on the sample were collected and recorded by an Echelle spectrograph and an ICCD detector. For low laser energy, only Raman signal appears. By increasing the laser energy above the breakdown threshold, LIBS signal is detected. Recorded spectra show a large self-reversal in main calcium lines positions.

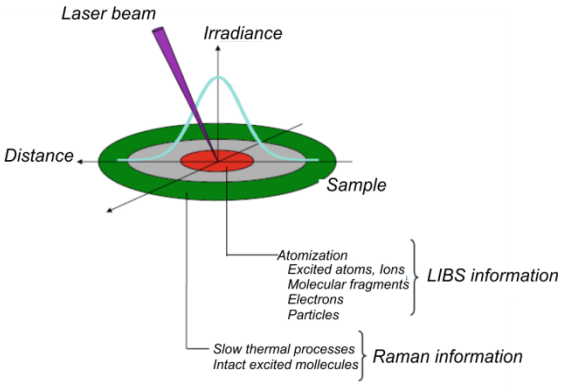
Keywords: Raman spectroscopy, LIBS, simultaneous spectroscopy, self-absorption effect.

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-06]

۱- مقدمه

طیف‌سنجی رامان، طیف‌سنجی ارتعاشی بر مبنای اثر رامان است. اثر رامان، پراکندگی ناکشسان تابش الکترومغناطیسی در اثر گذارهای چرخشی و ارتعاشی در مولکول‌هاست و مشخصه آن تغییر انرژی فوتون‌های باریکه پراکنده شده نسبت به باریکه فرودی است. اختلاف طول‌موج بین نور فرودی و نور پراکنده به ارتعاشات مولکولی مربوط است و "اثرانگشت شیمیایی" منحصربه‌فرد نمونه به حساب می‌آید و می‌تواند در تشخیص ترکیبات مولکولی، روی یک سطح، درون یک مایع یا در هوا استفاده شود.[۱] طیف‌سنجی رامان توانایی شناسایی عناصر ماده را ندارد. در مقابل طیف‌سنجی LIBS با شکستن ساختار ماده، عناصر را حتی عناصر کمیاب درون نمونه را می‌تواند آشکار کند. با ترکیب این دو تکنیک می‌توان ترکیب مولکولی و ساختار ماده و همچنین ناخالصی‌های عنصری نمونه را در کنار هم بدست آورد.

در طراحی آزمایش همزمان دو تکنیک طیف‌سنجی رامان و LIBS توجه به نکات زیر ضروری است. در طیف‌سنجی رامان معمولا باریکه لیزر بر نمونه کانونی نمی‌شود و اندازه‌گیری رامان می‌تواند بدون بر جای گذاشتن هیچ‌گونه اثر و تغییری بر نمونه انجام شود. اما روش LIBS نیاز به چگالی توان لیزری بالاتر از $1GW/cm^2$ برای شکستن مولکول‌ها و برانگیخته کردن اتم‌ها برای تولید پلاسما دارد. همچنین زمان بهینه برای جمع‌آوری سیگنال‌های LIBS و رامان متفاوت است. پراکندگی رامان یک اثر آنی است و نمونه تنها در بازه زمانیی که با لیزر برهم‌کنش دارد، سیگنال رامان را گسیل می‌کند. اما در تکنیک LIBS جمع‌آوری بهتر سیگنال، نیاز به اعمال تاخیر زمانی دارد. زیرا پس از برهم‌کنش نمونه و لیزر و تشکیل پلاسما، تابش‌های غالب پلاسما در زمان‌های اولیه، تابش ترمزی الکترون‌های گرم در پلاسما و تابش‌های بازترکیب الکترون‌های آزاد با یون‌ها هستند که تابش‌های پیوستار و فاقد اطلاعات خاصی از عناصر نمونه می‌باشند . اما پس از گذشت حدود یک میکروثانیه، این تابش‌ها کمتر می‌شوند و خطوط گسیلی یونی و اتمی غالب می‌شوند. با بررسی شدت و طول‌موج این خطوط، نوع عناصر موجود در نمونه و فراوانی آنها بدست می‌آید.



شکل ۱: اساس جمع‌آوری همزمان اطلاعات رامان و LIBS با استفاده از یک پالس لیزر[۲]

موروس[1] و همکارانش در راستای ثبت همزمان طیف‌های رامان و LIBS مواد منفجره، از یک لیزر پالسی Nd:YAG در طول‌موج ۵۳۲ نانومتر و دو سیستم آشکارسازی (اسپکتروگراف اشل و ICCD) مجزا برای هر یک از طیف‌های رامان و LIBS استفاده کردند. در این آزمایش طیف‌ها با یک پالس بدست می‌آید. همان‌طور که شکل (۱) نشان می‌دهد، مرکز پالس باعث کندگی در نمونه و القای LIBS می‌شود و بخشی از لیزر که در محیط لکه لیزر قرار دارد طیف رامان را فراهم می‌کند.[۲]

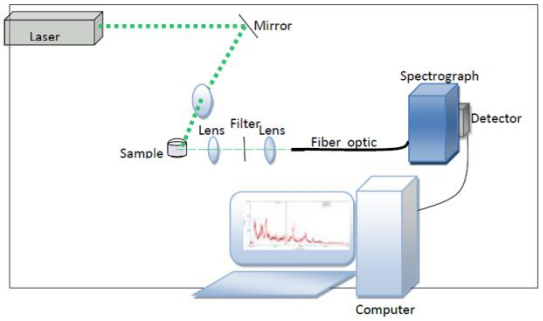
در این تحقیق، طیف‌های رامان و LIBS به طور همزمان و توسط یک پالس هارمونیک دوم لیزر Nd:YAG بدست می‌آید و یک طیف‌سنج و یک آشکارساز کار ثبت همزمان هر دو طیف را انجام می‌دهند. طیف‌های حاصل و ویژگی‌های آنها در اینجا مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۲- چیدمان تجربی

چیدمان تجربی به‌کار رفته در این آزمایش در شکل (۲) به طور شماتیک نمایش داده شده است. هارمونیک دوم لیزر Nd:YAG با طول‌موج ۵۳۲ نانومتر و پهنای پالس ۸ نانوثانیه پس از انعکاس از آینه و عبور از عدسی با فاصله کانونی ۱۵cm با نمونه برهم‌کنش می‌کند. گسیل‌های حاصل از این برهم‌کنش توسط سیستم اپتیکی متشکل

[1] Moros et al.

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-06]



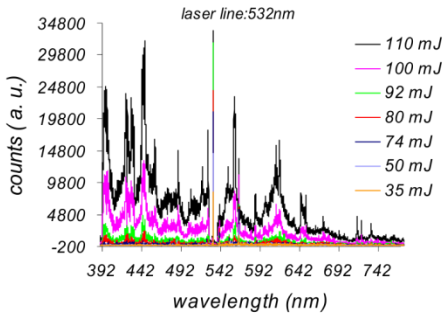
شکل ۲: چیدمان آزمایش ترکیب همزمان طیف‌سنجی‌های همزمان رامان و LIBS

از عدسی‌ها، فیلتر و فیبر نوری به طیف‌سنج اشل هدایت می‌شود. بازه زمانی لازم جهت جمع‌آوری طیف‌ها و زمان شروع آن در آشکارساز ICCD به‌وسیله دستگاه تاخیرساز کنترل می‌شود. آشکارساز گسیل‌های نوری نمونه را از لحظه برخورد لیزر به نمونه تا ۵ میکروثانیه بعد از آن جمع‌آوری و تقویت می‌کند.

نمونه مورد بررسی در این آزمایش یک نمونه دستی کانی کلسیت است که منشا آن شهرستان محلات استان اراک است. کلسیت، کربنات کلسیم با فرمول شیمیایی $CaCO_3$ است و طیف رامان کاملا شناخته شده‌ای دارد. دو قله اصلی طیف رامان کلسیت، $1085\ cm^{-1}$ ناشی از مد ارتعاشی متقارن گروه کربنات و $279\ cm^{-1}$ ناشی از ارتعاش شبکه بلوری هستند.

۳- نتایج و بحث

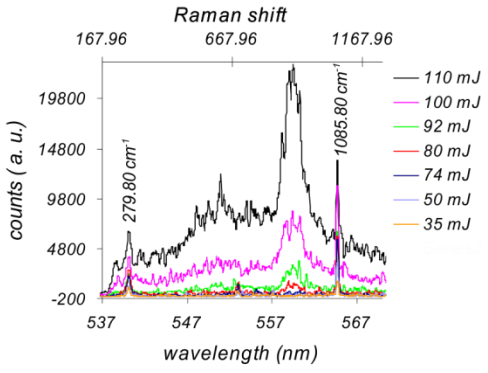
شکل (۳) طیف حاصل از این آزمایش را نشان می‌دهد. در طیف حاصل از پالس با انرژی ۳۵mJ تنها طیف رامان دیده شد. چون انرژی لیزر بر نمونه پایین‌تر از آستانه لازم جهت فروشکست نمونه است، طیف LIBS در اینجا غایب است. با افزایش انرژی لیزر، انرژی در مرکز لکه لیزر روی سطح نمونه به آستانه فروشکست می‌رسد و تشکیل پلاسما و گسیل ناشی از آن اتفاق می‌افتد. ناحیه اطراف مرکز لکه باعث برانگیختن سیگنال رامان می‌شود و به این ترتیب با یک پالس هر دو سیگنال بدست می‌آید. سیگنال رامان در همه طیف‌های ثبت شده، شدت بالایی دارد. همان‌طور که شکل (۴) نشان می‌دهد، قوی‌ترین باند



شکل ۳: طیف‌های ترکیب همزمان رامان و LIBS بدست آمده برای انرژی‌های پالسی ۱۱۰-۳۵ mJ.

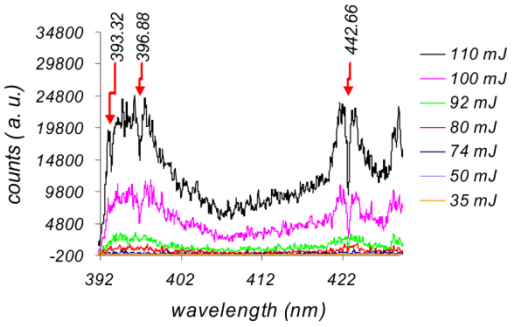
رامان در طیف کلسیت، مربوط به مد کششی متقارن گروه CO_3 است که در طیف‌ها با عدد موج $1085.8\ cm^{-1}$ مشخص شده است. مد $279.8 cm^{-1}$ نیز ناشی از ارتعاش خارجی گروه CO_3 همراه با نوسانات انتقالی است (حرکت انتقالی نسبی بین کاتیون و گروه آنیونی).[۳]

طیف زمینه پیوستار ناشی از تابش‌های ترمزی و بازترکیب در پلاسما، با افزایش انرژی، شدت بیشتری پیدا می‌کند. علیرغم حضور این طیف‌های زمینه، خطوط تابشی کلسیم که عنصر غالب در ترکیب نمونه مورد آزمایش است به خوبی دیده می‌شوند (۴۴۳.۵۳، ۴۳۱.۸۶، ۴۴۵.۶، ۴۵۸.۵۸، ۴۸۷.۸۴، ۵۵۸.۱۸، ۵۵۹.۴۵، ۵۶۰.۲۶، ۵۸۵.۷۴، ۶۱۰.۲۲، ۶۱۲.۲۰، ۶۱۶.۲۲، ۶۴۶.۲۶، ۶۴۹.۳۸، ۷۱۴.۶۸، ۷۲۰.۱۲ و ۷۳۲.۵۲ نانومتر). سه



شکل ۴: طیف ترکیب همزمان رامان و LIBS کلسیت. دو قله اصلی طیف رامان مشخص شده‌اند.سایر خطوط مربوط به طیف LIBS نمونه هستند.

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-06]



شکل ۵: ناحیه طیفی (۳۹۲-۴۲۹ nm) از طیف ترکیب رامان و LIBS کلسیت. خود-وارونی شدیدی در محل خطوط ۳۹۳.۳۲، ۳۹۶.۸۸ و ۴۲۲.۶۶ نانومتر کلسیم را نشان می‌دهد.

خطی که معمولا بیشترین شدت را در طیف LIBS کلسیم دارند، ۳۹۳.۳۲، ۳۹۶.۸۸ و ۴۲۲.۶۶ نانومتر هستند که در طیف‌های بدست آمده از این آزمایش، اثر خودجذبی[۲] شدیدی نشان می‌دهند و به شکل دره‌هایی در طیف دیده می‌شوند (شکل (۵)). می‌دانیم که در پلاسماهای با چگالی بالا، پلاسما تابش خود را جذب می-کند. جذب باعث پهن‌شدگی خط طیفی و در نتیجه تغییر پروفایل خط می‌شود. در پلاسماهایی که به‌وسیله لیزر تولید می‌شوند، از مرکز به سمت خارج پلاسما، کاهش دما صورت می‌گیرد. زمانی که نور پلاسما از این نواحی سردتر عبور می‌کند، اثر خود وارونگی[۳] اتفاق می‌افتد. خطوطی که دچار این اثر می‌شوند یک فرورفتگی در مرکز پروفایلشان دیده می‌شود. با افزایش فشار گاز محیط یا تابندگی لیزر، خودجذبی افزایش می‌یابد.[۴] همچنین خودجذبی، اغلب برای خطوطی که تراز پایین آنها تراز پایه یا نزدیک به تراز پایه باشد و احتمال گذار بین دو تراز مربوط به آن بزرگ باشد، اتفاق می‌افتد. مشخصات طیف-سنجی سه خط اصلی کلسیم در جدول (۱) آمده است. همان‌طور که دیده می‌شود، تراز پایین هر سه خط، تراز پایه است و اندازه احتمال گذار بین دو تراز درگیر در این تابش‌ها مقدار بزرگی است. به همین دلیل اثر خود وارونگی در این خطوط قابل توجه شده است.

جدول ۱: مشخصات طیفی سه خط اصلی کلسیم

تراز بالا	تراز پایین	احتمال گذار (10^{8} s^{-1})	طول موج (nm)
4p 25414.4 cm^{-1}	4s 0 cm^{-1}	۱.۳۵	۳۹۶.۸۸
4p 25191.51 cm^{-1}	4s 0 cm^{-1}	۱.۳۲	۳۹۳.۳۲
4s 4p 23652.3cm^{-1}	$4s^2$ 0 cm^{-1}	۲.۲	۴۲۲.۶۶

۴- نتیجه‌گیری

آزمایش همزمان طیف-سنجی‌های رامان و LIBS با یک پالس هارمونیک دوم لیزر Nd:YAG و انرژی‌های مختلف روی نمونه دستی کانی کلسیت انجام شد و طیف‌های بدست آمده، سیگنال‌های هر دو تکنیک را نشان دادند. طیف زمینه بدلیل تابش‌های پیوستار و عدم اعمال تاخیر زمانی در ثبت طیف‌ها دیده می‌شود. سه خط پر شدت طیف LIBS کلسیم که گذار به تراز پایه هستند، دچار اثر خود وارونگی شدیدی شده‌اند. اما خطوط دیگر کلسیم به صورت قله‌هایی در طیف دیده می‌شوند و طیف همزمان بدست آمده، اطلاعات مولکولی (از طیف رامان) و اطلاعات عنصری (از طیف LIBS) نمونه را شامل می-شود.

مراجع

[1] K. A. Esmonde-White, "RAMAN SPECTROSCOPY DETECTION OF MOLECULAR CHANGES ASSOCIATED WITH OSTEOARTHRITIS," (The University of Michigan, 2009).
[2] J. Moros, J. Lorenzo, and J. Laserna, "Standoff detection of explosives: critical comparison for ensuing options on Raman spectroscopy–LIBS sensor fusion," Analytical and bioanalytical chemistry **400**,p. 3353-3365 (2011).
[3] A. A. I. Buzgar N., Buzatu A. , "Romanian Database of Raman Spectroscopy http://rdrs.uaic.ro)," (2009).
[4] S. Hafeez, "Characteristics of laser-ablated plasma from Ca, Sr, Ba and Cu targets" , (Quaid-i-Azam University, Islamabad, 2010).

[2] Self-absorption
[3] Self-reversal

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-06]