

مقدمه‌ای بر تکنیک LIBS

LIBS مخفف کلمه انگلیسی Laser Induced Breakdown Spectroscopy به معنای اسپکتروسکوپی فروشکست القاییده لیزری می‌باشد. طیف‌سنجی فروشکست القاییده لیزری، شاخه‌ای از اسپکتروسکوپی گسیل اتمی (AES) می‌باشد که به منظور تعیین همزمان ترکیبات عنصری نمونه مورد آنالیز در ابتدای قرن بیستم معرفی شده است. با گذشت زمان، مطالعات آزمایشگاهی بسیاری با این روش صورت پذیرفت به طوری که در دو دهه‌ی اخیر پیشرفت قابل ملاحظه‌ای در این تکنیک حاصل شده است [۱].

اصول و مبانی روش LIBS

اصول تکنیک LIBS بدین صورت است که در ابتدا یک لیزر پالسی با انرژی نسبتاً پایین از مرتبه ده‌ها تا چند صد میلی‌ژول توسط لنزی بر روی نمونه مورد آنالیز متمرکز می‌گردد. سپس با جذب پرتو فرودی توسط ماده هدف، انرژی لیزر به نمونه منتقل می‌شود. انتقال انرژی می‌تواند به دو صورت گرمایی و غیرگرمایی وابسته به مشخصه نمونه مورد آنالیز و شرایط آزمایشگاهی صورت پذیرد [۲]. در نتیجه کندوسوز لیزری، ذراتی به شکل الکترون، یون، اتم، مولکول و خوشه^۱ از ماده هدف جدا می‌شوند. در ادامه با جذب نور لیزر توسط این ذرات جدا شده از سطح نمونه، پلاسما تولید می‌شود. در پلاسما اتم‌ها و یون‌ها در حالت برانگیخته واقع شده‌اند و تابش طیفی مشخصه‌شان را گسیل می‌نمایند. طول‌موج‌های نور تابشی پلاسما محدوده طیفی وسیعی را از بازه فرابنفش تا مادون‌قرمز دربرمی‌گیرند [۳]. این تابش توسط یک طیف‌سنج بطور طیفی تفکیک می‌گردد و در پایان نیز یک آشکارساز طیف‌های گسیلی را ثبت می‌نماید. این طیف‌ها جهت کسب اطلاعات کمی و کیفی از نمونه مورد آنالیز بکار گرفته می‌شوند. به دلیل نقش پلاسما در این روش، گاهی به این تکنیک "طیف‌سنجی پلاسمای لیزری" نیز گفته می‌شود.

¹ Cluster

مقایسه‌ای ما بین تکنیک LIBS با سایر روش‌های اسپکتروسکوپی لیزری

از آنجا که ذرات پلاسما از ماده‌برداری ماده هدف حاصل شده‌اند، طیف‌های مشاهده شده نمادی از اجزای سازنده نمونه هدف می‌باشند. هر عنصر، طیف اتمی منحصر بفرد خودش را دارا می‌باشد. از اینرو طیف‌ها اثرانگشتی از ذرات اتمی در حال گسیل می‌باشد که این انحصار، پایه و اساس شکل‌گیری علم طیف‌سنجی می‌باشد. مقایسه‌ای ما بین ویژگی اسپکتروسکوپی تکنیک LIBS با مشخصه‌های سایر روش‌های اسپکتروسکوپی لیزری در جدول ۱ ارائه شده است [۳].

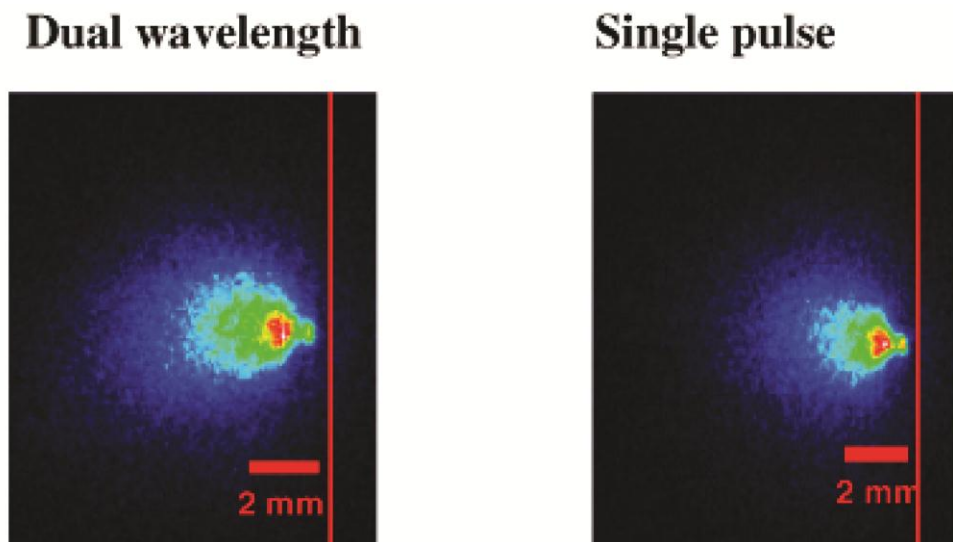
جدول ۱. مقایسه‌ای مابین روش‌های مختلف اسپکتروسکوپی لیزری با ارائه کمیات اندازه‌گیری شده [۳].

| Method | LIBS | LIF | Raman | CARS | LAS |
|---|-----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|--|
| λ_{exc} (nm) | 266, 532, 1,064 | 200–800; 337 | 347, 694; 488, 515, 532; 266 | 532, 607–609 | 760, 1,570, 1,800; 3,160–3,670; 10,600 |
| $\Delta\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) | 1 | 0.5; 1.2 | <1 | 0.8; 180 | <0.05 |
| t_{exc} (ns) | 5–100 | 10–cw | 10–cw | 10 | 6–cw |
| I (W/cm ²) | 10 ⁸ –10 ¹¹ | 10 ³ –10 ⁶ | 10 ³ –10 ⁶ | 10 ⁹ –10 ¹¹ | |
| Measuring species | g, l, s, atoms | g, l, atoms, molecules | g, l, s, molecules | g, l, s, molecules | g, molecules |
| Measuring quantity | c_i | c_i | c_i, T | T, c_i | c_i |
| Measuring range | >1 μ g/g | >0.01 μ g/g | >10 μ g/g, 300–3,500 K | 300–3,500 K, 1 mbar–100 bar | >1 ng/g |
| Measuring distance (mm) | 10–1,500 | 10–1,000 | 10–1,000 | 50–1,000 | 500–4,000 |
| Spatial resolution | >1 μ m | >1 μ m | >1 μ m | >1 mm ³ | ./. |
| Minimum measuring time | ~10 μ s | <10 μ s | ~10 ns | ~10 ns | ~100 ms |

LIBS: اسپکتروسکوپی فروشکست القایده لیزری، LIF: فلورسنس القایده لیزری، CARS: اسپکتروسکوپی رامان آنتی-استوکس همدوس، LAS: اسپکتروسکوپی جذب لیزری، λ_{exc} : طول موج لیزر جهت ایجاد برانگیختگی، $\Delta\tilde{\nu}$: پهنای باند لیزر، t_{exc} : طول پالس پرتو لیزر، I : شدت در محل برهم‌کنش، g : گاز، l : مایع، s : جامد، c_i : غلظت نمونه نام، T : دما، cw : موج پیوسته.

تحولات تابش‌های پلاسمای القاییده لیزری

بطور کلی نوع تابش‌های پلاسمای در طول عمر گسیل آن با گذشت زمان تغییر می‌کند. به‌گونه‌ای که طی زمان‌های اولیه تابش (به عنوان مثال چندین نانوثانیه بعد از تابش لیزر)، پلاسمای داغ و چگال می‌باشد و تابش شدید پیوسته قسمت اصلی طیف را تشکیل می‌دهد. با گذشت زمان، پلاسمای انبساط می‌یابد و با کاهش دما، الکترون‌ها و یون‌ها بازترکیب می‌شوند و چگالی‌هایشان کاهش می‌یابد. در نتیجه تابش پیوسته به سرعت کاهش می‌یابد و خطوط طیفی بر روی تابش پیوسته ظاهر می‌شوند. با گذشت زمان، میزان تابش طیفی بر تابش پیوسته غلبه می‌کند. از آنجا که تابش طیفی حاوی اطلاعات اصلی در مورد ترکیبات نمونه است، نیاز است از تابش پیوسته تفکیک گردد. از اینرو در مطالعات تجربی LIBS، آزمایشات متعددی انجام می‌گیرد تا زمان تأخیر بهینه (از مرتبه نانوثانیه تا میکروثانیه) و مکان بهینه که در آن نسبت تابش طیفی به تابش پیوسته ماکزیمم است، بدست آید. در شکل ۱ تصویری از تابش‌های گسیل شده از پلاسمای، برای حالت‌های تک‌پالسی و دوپالسی لیزر ارائه شده است.

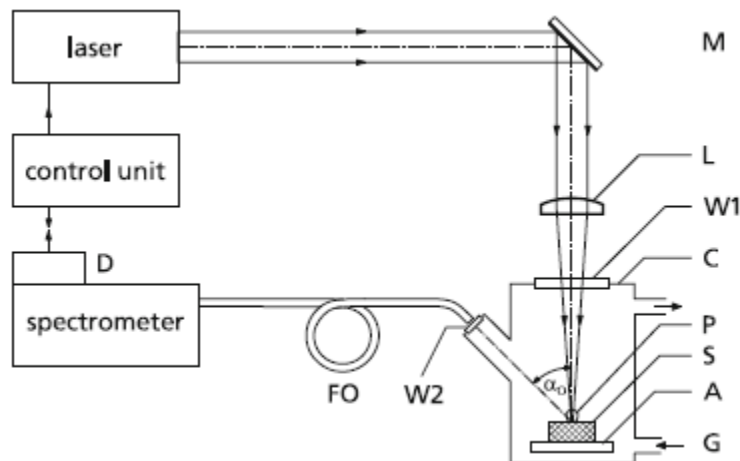


شکل ۱. تابش‌های پلاسمای LIBS برای حالت‌های تک‌پالسی و دوپالسی.

تجهیزات مورد نیاز و چیدمان آزمایشگاهی روش LIBS

ابزار و تجهیزات معمول برای انجام طیف‌سنجی پلاسمای فروشکست القای لیزری عبارت‌اند از: لیزر، قطعات اپتیکی از قبیل آینه و عدسی، منشور، واحد کنترل، طیف‌سنج¹ و آشکارساز. نمایی از چیدمان ساده آزمایشگاهی این نوع طیف‌سنجی در شکل ۲ ارائه گردیده است. در این چیدمان، آینه M، پالس لیزر فرودی را به سمت لنز متمرکز کننده L هدایت می‌نماید. نمونه موردآنالیز S، در محفظه‌ی گاز C نگهداری می‌شود. پرتو لیزر، بطور متداول به صورت عمود بر سطح نمونه تابیده می‌شود. تابش متمرکز لیزر، پلاسمای P را بر سطح نمونه تولید می‌نماید. تابش این پلازما در جهت زاویه α_0 با پرتو لیزر فرودی جمع می‌گردد. تابش مشاهده شده از طریق فیبر اپتیکی FO به یک اسپکترومتر منتقل می‌گردد و در اسپکترومتر از لحاظ طول‌موجی تفکیک شده و به سیگنال الکتریکی برگردانده می‌شود.

دریچه ورودی گاز G، نوع گاز محفظه، فشار گاز و آهنگ تبادل گاز را تنظیم می‌نماید. تیغه انتقال A با جابجا نمودن نمونه، هر بار مکان جدیدی از هدف را تحت تابش لیزر قرار می‌دهد. واحد کنترل، لیزر را راه-اندازی می‌کند و سیگنال‌های آشکارساز را می‌خواند. این واحد به تنظیمات تأخیر زمانی بین زمان تشکیل پلازما و زمان ثبت نورگیری تابش در زمان بهینه می‌پردازد.

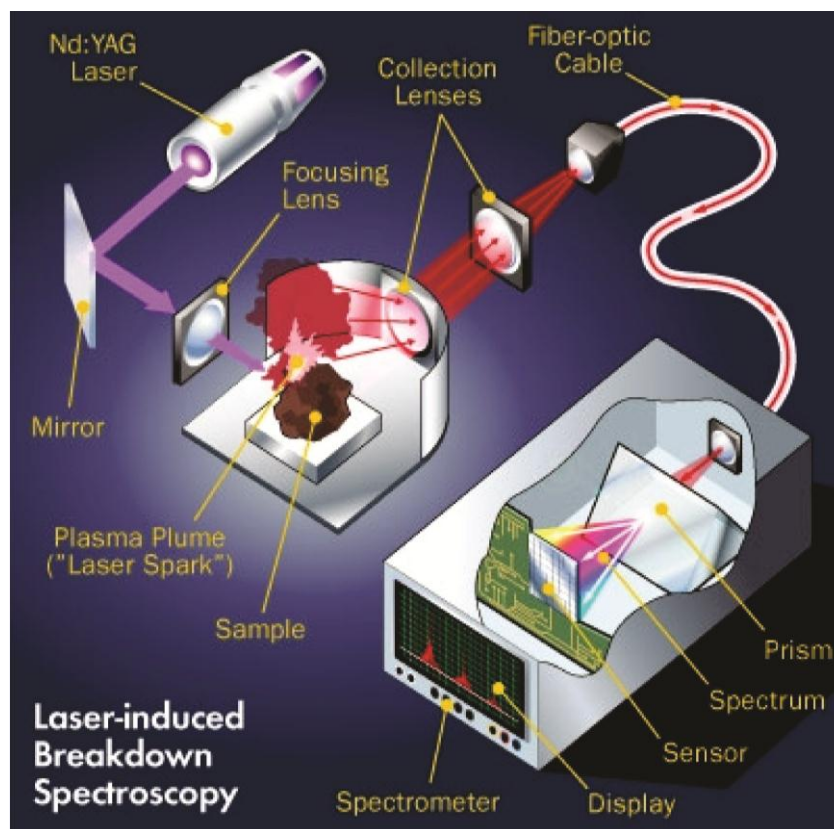


¹ Spectrometer

شکل ۲. چیدمان اسپکتروسکوپی فروشکست القایده لیزری. $M =$ آینه، $L =$ عدسی متمرکز کننده، $W_1 =$ پنجره تابش دهی نمونه، $C =$ محفظه نگهدارنده گاز، $P =$ پلاسمای القایده لیزری، $S =$ نمونه، $A =$ تیغه انتقال XYZ ، $G =$ ورودی گاز، $\alpha_0 =$ زاویه مشاهده، $W_2 =$ پنجره اندازه‌گیری تابش، $FO =$ فیبر اپتیکی و $D =$ آشکارساز.

جهت وضوح بیشتر، شکل ۳ تصویری از چیدمان و تجهیزات بکارگرفته شده را در یک آزمایش ساده

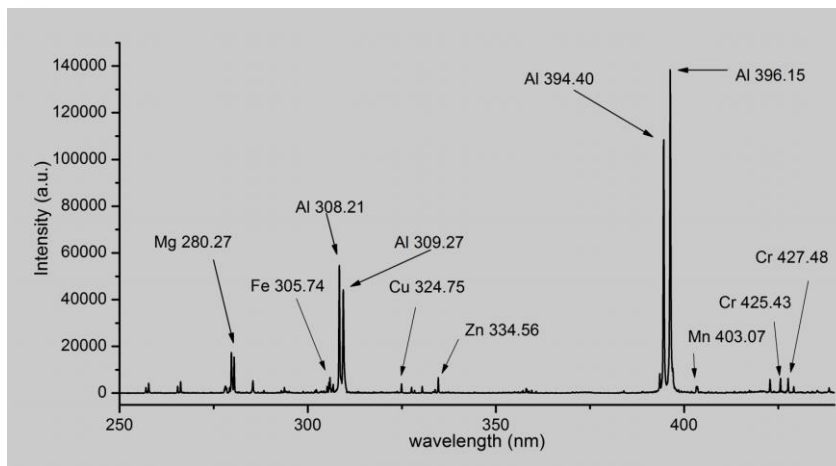
LIBS نشان می‌دهد.



شکل ۳. تصویری از چیدمان و تجهیزات آزمایش LIBS.

شکل ۴ نمونه‌ای از طیف ثبت شده توسط اسپکترومتر را به منظور تفکیک عنصری هدف آلومینیومی نشان

می‌دهد.



شکل ۴. طیف آنالیز شده توسط تکنیک LIBS حاصل شده از تابش دهی نمونه آلومینیومی.

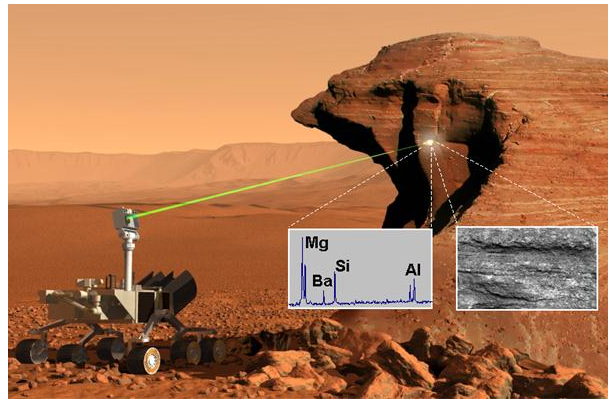
کاربردها و مزایای تکنیک LIBS

از مزایای تکنیک LIBS در مقایسه با سایر روش‌ها می‌توان به موارد ذیل اشاره نمود:

- تکنیک LIBS می‌تواند هر سه فاز از ماده را بدون در نظر گرفتن شرایط فیزیکی آن اعم از جامد، مایع و گاز را آنالیز نماید [۴].
- در این روش، نمونه مورد آنالیز نیازی به آماده‌سازی قبلی جهت انجام آزمایش ندارد.
- آنالیز از راه دور از دیگر قابلیت این تکنیک می‌باشد که در نمونه‌های سمی، مواد انفجاری و در اکتشافات فضایی کاربرد فراوان دارد.
- این روش می‌تواند بطور آبی نمونه را آنالیز نماید و در کمتر از یک ثانیه خطرناک و یا سمی بودن نمونه را تنها با یک پالس لیزر پیش‌بینی نماید.
- LIBS می‌تواند در شرایط جوی گوناگون اعم از اتمسفر زمین، فضای خلاء، اعماق اقیانوس و جو ماوراء کره خاکی به آنالیز نمونه‌ها بپردازد.

در مجموع امروزه تکنیک LIBS بطور گسترده‌ای در صنعت، زمین‌شناسی، علوم فضایی، نظامی، پزشکی، هنر، باستان‌شناسی و علوم گیاهی مورد مطالعه قرار گرفته شده است [۵]. روند روبه رشد این تکنیک در سال-

های اخیر منجر به ساخت دستگاه‌های فشرده شده و قابل حمل LIBS^۱ جهت تسریع آنالیزها شده است. همچنین در سال ۲۰۱۲ دستگاهی به نام ChemCam^۲ توسط ناسا که مرکب از دستگاه آنالیزگر LIBS به همراه سیستم تصویربرداری می‌باشد جهت مطالعه سنگ‌ها و خاک مریخ به فضا ارسال شده است. نمونه‌هایی از کاربرد تکنیک LIBS در اشکال ۵، ۶ و ۷ ارائه شده است.



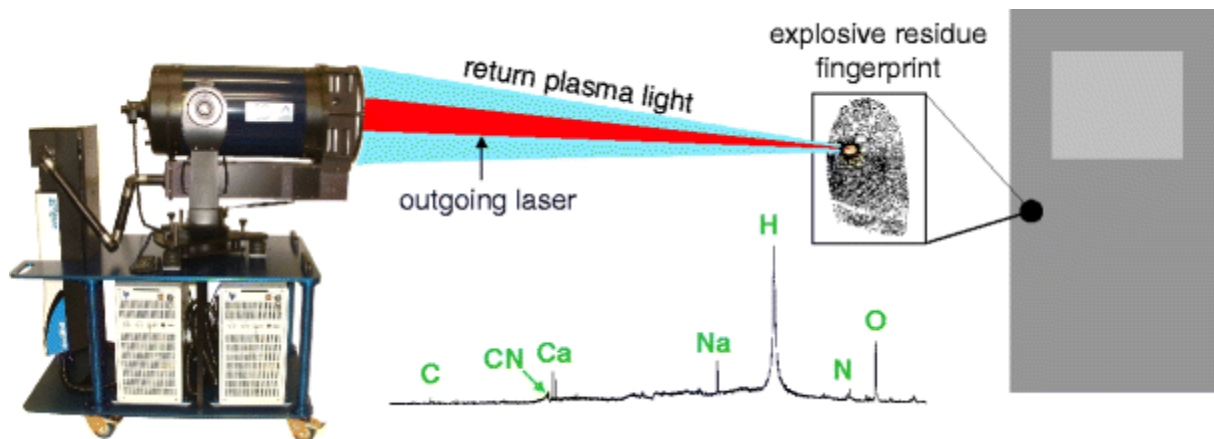
شکل ۵. نمایی از دستگاه ChemCam جهت آنالیز جو مریخ.



شکل ۶. تصویری از انجام آزمایش بر روی نمونه‌های زمین‌شناسی با دستگاه LIBS قابل حمل.

^۱ Portable LIBS

^۲ Chemistry and Camera



شکل ۷. استفاده از تکنیک LIBS به منظور آشکارسازی طیف مواد منفجره باقی مانده در اثر انگشت افراد.

مراجع

- [۱] D. A. Cremers, L. J. Radziemski, J. Wiley, in: Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, John Wiley and Sons Ltd, England, 2006.
- [۲] I. B. Gornushkin, U. Panne, Radiative models of laser-induced plasma and pump-probe diagnostics relevant to laser-induced breakdown spectroscopy, Spectrochimica Acta Part B, 65 345-359, 2010.
- [۳] R. Noll, Laser-induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications, Springer, 2012.
- [۴] J. P. Singh, in: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, First ed., Elsevier Science, Amsterdam, 2007.
- [۵] A.W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamentals and Applications, Cambridge Univ Pr, 2006.