



بیست و ششمین کنفرانس اپتیک و
فوتونیک ایران و دوازدهمین کنفرانس
مهندسی و فناوری فوتونیک ایران،
دانشگاه خوارزمی،
تهران، ایران.
۱۶-۱۵ بهمن ۱۳۹۸



آنالیز و مقایسه‌ی LIBS روی نمونه مس در جو شبیه سازی شده مریخ و زمین

مژگان زارعی فرانی ، پرویز پروین* ، شیرین غلامی، زهرا زارع، امیر جعفرقلی

دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)

[*parvin@aut.ac.ir](mailto:parvin@aut.ac.ir)

چکیده - در این مقاله سعی شده است با استفاده از روش طیف سنجی فروشکست القایی لیزری (LIBS) طیف نمونه خالص مس درون محفظه ی خلاء در اتمسفر شبیه سازی شده ی مریخ و زمین در فشار هایی در بازه ی فشار هوا در محیط آزمایشگاهی تا فشار نزدیک به جو مریخ مورد بررسی و مقایسه قرار گیرد. در فشار جو مریخ شدت طیف های گسیلی از پلاسمای حاصل از نمونه مس بیشتر از شدت طیف های گسیلی در جو زمین مشاهده گردید. هم چنین تغییرات پارامترهای پلاسمای حاصل از نمونه به طور کمی از نظر شدت، دما ، چگالی الکترونی و درجه یونش نیز بررسی گردید. در فشار حدود ۱۰ میلی بار که فشار نوعی مریخ است در تپ لیزری ۱۰۰ میلی ژول قله های یونی به وضوح در طیف مشاهده می شوند در حالیکه درجه یونش نیز بالا است.

کلید واژه- LIBS ، پارامترهای پلاسمای، جو شبیه سازی شده گازی مریخ و زمین.

LIBS analysis and comparison of the copper sample in the simulated Mars and Earth gaseous atmosphere

Mozhgan Zarei Farani, *Parvis Parvin, Shirin Gholami, Zahra Zare, Amir Jafargholi

Department of physics , Amirkabir University of Technology(Tehran Polytechnic)

[*parvin@aut.ac.ir](mailto:parvin@aut.ac.ir)

Abstract- In this paper, we have attempted using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) of pure copper as target inside a vacuum chamber under simulated Mars and Earth atmospheres at pressures ranging from laboratory pressure to near atmospheric pressure. At Martian atmospheric pressure, the emission spectra of plasma derived from copper sample were higher than those of Earth's atmosphere. Also, the changes in plasma parameters of the sample were quantitatively investigated in terms of intensity, temperature, electron density and ionization degree and the results are plotted in graphs. At pressure 10 mbar that is Mars typical pressure **and with 100 mJ laser tap its observed ionize peaks in spectrum when ionization degree is high.**

Keywords: LIBS, Plasma parameters, Simulated Mars and Earth gaseous atmosphere.

۱. مقدمه

بیناب نگاری روشکست القایی لیزری (LIBS)، اخیراً به عنوان روشی سریع و مناسب برای تعیین کمی و کیفی ترکیبات تشکیل دهنده ی مواد در فاز گاز، مایع و جامد مورد توجه قرار گرفته است. در این روش پرتو لیزر روی سطح کانونی شده و پلاسما ایجاد می شود. عناصر مختلف در پلاسما طول موج های مختلفی را تابش می کنند که با طیف سنجی این تابش می توان به صورت هم زمان و یک پارچه به اطلاعاتی از ترکیب مواد در نمونه و مقدار آن پی برد. امکان سنجش از راه دور این روش را از سایر روش های متداول در شناسایی مواد بویژه ناخالصی های موجود در ماده متمایز ساخته است. استفاده از روش LIBS در فشارها و ترکیبات جوی غیر از زمین در سال های اخیر به منظور آنالیز خاک یا زمین شناسی سیاره ای که اطلاعاتی راجع به تاریخچه سیاره (از نظر شرایط حیات و یا وجود معادن طلا، آهن، مس و ...) در اختیار قرار می دهد، مورد علاقه واقع شده است. جو مریخ اتمسفری با فشار تقریباً ۵ تا ۷ Torr (7-10 mbar) دارد و از ۹۵% ~ CO₂ تشکیل شده است.

کولاو و همکاران در سال ۲۰۰۴ کاربرد لیبس در پوسته شبیه سازی شده مریخ و پارامترهای بهینه آزمایشگاهی در هوا و جو کربن دی اکسید را بررسی کردند. [۲]. **Milos Momcilovic** در سال ۲۰۱۹ اثر گاز زمینه در دمای برانگیختگی و چگالی عددی الکترونی پلاسمای سنگ بازال القا شده توسط تابش لیزر ۱۰،۶ میکرونی را مطالعه کرد [۳]. **هاشمی** و همکاران در سال ۲۰۱۴ افزایش گسیل مشخصه در جو رادون با استفاده از لیبس روی هدف های فلزی چون مس، روی و سرب را بررسی کردند [۴].

در این آزمایش به طور میانگین فشار هوای اتمسفر آزمایشگاه حدود ۸۰۰ میلی بار در نظر گرفته شده است. ابتدا طیف مشخصه ی LIBS حاصل از پلاسمای یک نمونه خالص مس در اتمسفر زمین شناسایی گردید. سپس طیف LIBS نمونه در شرایط جو مریخ نیز بدست آمد و از نظر شدت با هم مقایسه گردیدند. بعد از آن با تغییر فشار گاز

های محیطی (هوا و مریخ)، تغییرات کمی پارامتر های پلاسما هم چون شدت، دمای الکترونی، چگالی الکترونی و درجه یونیزاسیون در فرم نمودارهایی بررسی شد.

۲. تئوری آزمایش و شناسایی عناصر

با دانستن این نکته که نمونه خالص مس است و با استفاده از داده های سایت NIST خطوط مشخصه نمونه مس در اتمسفر هوا شناسایی شد.

محاسبه دما و چگالی الکترونی

اگر در پلاسما تعادل ترمودینامیکی موضعی برقرار باشد، برای محاسبه دمای الکترونی گونه های برانگیخته می توان از فرمول بولتزمن استفاده کرد:

$$\ln\left(\frac{I_{ij}\lambda}{g_i A_{ij}}\right) = \ln\left(\frac{n^s}{U^e(T_e)}\right) - \left(\frac{E_i}{kT_e}\right) \quad (1)$$

به طوری که I_{ij} ، A_{ij} ، g_i و E_i به ترتیب شدت، احتمال گذار، واگنی ترازهای اتمی، دمای الکترونی پلاسما به کلون و انرژی برانگیختگی یک تراز مشخص است. می توان دمای پلاسما را بدون نیاز به دانستن n^s یا $U^s(T)$ و تنها با استفاده از شیب این منحنی $\left(\frac{-1}{kT_e}\right)$ را بدست آورد. چگالی عددی الکترونی بر حسب پهن شدگی استارک خطوط هیدروژن گونه:

$$N_e = 8.02 \times 10^{12} \left(\frac{\Delta\lambda_s}{\alpha_{1/2}}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (2)$$

به طوری که $\Delta\lambda_s$ پهن شدگی استارک بر حسب انگستروم و $\alpha_{1/2}$ طول موج کاهش یافته است که تابعی از چگالی الکترونی N_e و دمای الکترونی T_e است که برای H_α در مرجع لیست شده است [۵، ۱].

محاسبه درجه یونیزاسیون

با استفاده از معادله ساحا میتوان درجه یونیزاسیون پلاسما را یافت. معادله ساحا برابر است با:

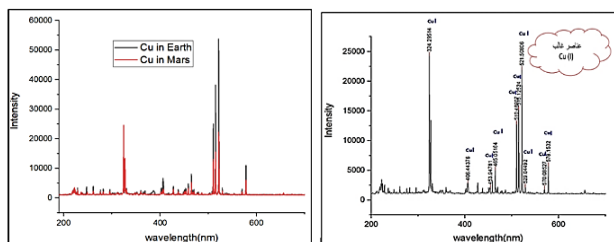
$$\frac{n_e n_i}{n_0} = g_i g_e (2\pi k m_e T_e)^{3/2} \frac{e^{-E_i/kT_e}}{g_0 h^3} \quad (3)$$

به طوری که m_e جرم الکترون، K ثابت بولتزمن، g_0 واگنی ترازهای اتمی، g_e واگنی ترازهای الکترونی، g_i واگنی ترازهای یونی، E_i انرژی یونیزاسیون، h ثابت پلانک، n_e

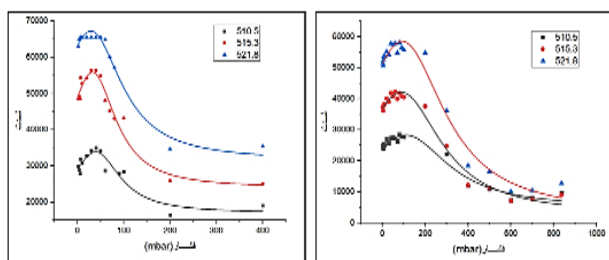
(حدود ۸۰۰ میلی بار) تکرار شده و نتایج طیف LIBS در هر بار ثبت گردید.

۴. نتایج و بحث

در شکل ۳ پیک عناصر مربوط به مس در اتمسفر هوا شناسایی شدند. در شکل ۲ به طور کلی و از نظر کیفی، شدت در جو زمین بیشتر از جو مریخ مشاهده گردید.



شکل ۲: طیف LIBS نمونه Cu در اتمسفر زمین (هوا) و گاز شبیه سازی شده مریخ. شکل ۳: شناسایی عناصر مربوط به خطوط مشخصه نمونه خالص مس.



شکل ۴: تغییرات شدت گسیلی خطوط مشخصه مس در هوا. شکل ۵: تغییرات شدت گسیلی خطوط مشخصه مس در گاز شبیه سازی شده مریخ.

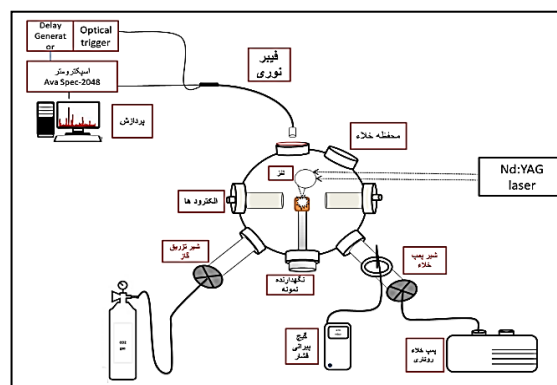
نمودارهای تغییرات شدت برحسب فشار برای سه خط مشخصه از مس Cu(I) یعنی ۵۱۰،۵، ۵۱۵،۳، ۵۲۱،۸ در گازهای هوا و مریخ در شکل های ۴ و ۵ ترسیم گردیدند. با افزایش اولیه ی فشار تا یک مقدار معین، شدت خطوط گسیلی به علت افزایش چگالی الکترونی و همچنین برخورد های تابشی افزایش می یابد، در حالی که بعد از آن فشار معین با افزایش بیشتر فشار به دلیل افزایش برخوردهای غیر تابشی، شدت ها کاهش می یابند.

نمودارهای تغییرات دما برحسب فشار برای چهار خط مشخصه از مس Cu(I) یعنی ۵۱۰،۵، ۵۱۵،۳، ۴۶۵،۱ و ۵۷۸،۱ در گازهای هوا و مریخ در شکل های ۶ و ۷ ترسیم گردیدند. همان گونه که در شکل ها نمایان است در هوا در اطراف ۱۰۰ میلی بار یک بیشینه دما اتفاق می افتد در حالی

چگالی الکترونی، n_0 چگالی عددی خنثی اتمی، n_i چگالی عددی یونی است [۶].

۳. روش تجربی

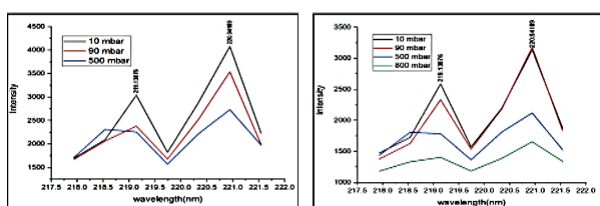
در چیدمان شکل ۱ از لیزر نئودیمیم یوگ (Nd:YAG) سوئیچ Q، با انرژی پالس 100 mJ، پهنای پالس 10 ns، نرخ تکرار 5 Hz به عنوان چشمه همدوس در طول موج 1064 nm برای ایجاد پلاسما و لنز کانونی کننده به شعاع کانونی 10 cm، محفظه کنترل شده، فشارسنج دیجیتالی با دقت 1 mbar، سیستم خلاء شامل پمپ خلاء روتاری (10^{-3} mbar)، کپسول گاز شبیه سازی شده مریخ، شیرهای سوزنی برای کنترل خلاء محفظه و تزریق گاز ورودی در آن استفاده شده است.



شکل ۱: چیدمان آزمایشگاهی مورد استفاده.

پس از خلاء سازی اولیه ی محفظه تا فشار 10^{-3} mbar، محفظه توسط کپسول گاز مریخ شبیه سازی شده که بیشتر آن شامل CO2 است تا فشار اتمسفر در آزمایشگاه حدود 800 mbar پر می شود. از بالای محفظه در جهت عمود بر نمونه، باریکه ی لیزر توسط لنز روی سطح نمونه کانونی شده و ایجاد میکروپلاسما می کند. توسط طیف سنج، طیف ثبت می گردد. سپس آزمایش این بار برای اتمسفر زمین (هوا) آزمایشگاه تکرار شده و نتایج طیف ثبت می گردد.

به منظور مشاهده ی تاثیر فشار و نوع گاز جو محیطی بر پارامترهای ذکر شده ی پلاسما، آزمایشات فوق در دو محیط هوا و مریخ با تغییر فشار در بازه ی از فشار های پایین (حدود ۱۰ میلی بار) تا نزدیک به فشار اتمسفر آزمایشگاه



شکل ۱۲: وجود قله های یونی در فشار های کم در محیط هوا.

شکل ۱۳: وجود قله های یونی در فشار های کم در محیط گاز شبیه سازی شده مریخ.

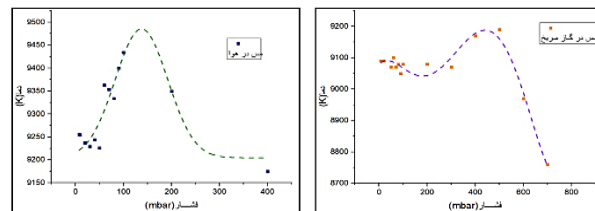
۵. نتیجه گیری

در شکل های مربوط به شدت و دما رقابت بین فروافت تابشی و غیر تابشی مشهود است. در واقع با افزایش فشار تا یک مقدار معین جمعیت گونه ها افزایش یافته که باعث بیشتر شدن نرخ فروافت تابشی شده و در نتیجه شدت و دما در هر دو محیط نیز افزایش می یابد؛ اما پس از آن با افزایش بیشتر فشار به دلیل حضور بیشینه چگالی گونه ها به دلیل افزایش نرخ برخورد، فروافت غیر تابشی افزایش می یابد و شدت و دما کاهش یافته و چگالی الکترونی تقریباً ثابت باقی می ماند. همچنین با افزایش فشار درجه یونیزاسیون کاهش می یابد در حالی که در فشار های پایین (نزدیک به ۱۰ میلی بار) بیشینه درجه یونیزاسیون ظاهر می گردد. در نتیجه در فشار های پایین با وجود چگالی الکترونی کمتر شاهد حضور قله های یونی هستیم.

مراجع

۱. Cremers, D.A. and L.J. Radziemski, Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy 2006 John Wiley & Sons. Ltd.
۲. Colao, F., et al., LIBS application for analyses of martian crust analogues: search for the optimal experimental parameters in air and CO₂ atmosphere. Applied Physics A, 2004. 79(1): p. 143-152.
۳. Momcilovic, M., et al., The Effect of Background Gas on the Excitation Temperature and Electron Number Density of Basalt Plasma Induced by 10.6 Micron Laser Radiation. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2019: p. 1-16.
۴. Hashemi, M., et al., Characteristic emission enhancement in the atmosphere with Rn trace using metal assisted LIBS. AIP Advances, 2014. 4(6): p. 067121.
۵. Moosakhani, A., et al., Effect of hydrocarbon molecular decomposition on palladium-assisted laser-induced plasma ablation. Applied optics, 2017. 56(11): p. E64-E71.
۶. Ghasemi, F., et al., Laser induced breakdown spectroscopy for the diagnosis of several malignant tissue samples. J. Laser Appl, 2017. 29: p. 042005.

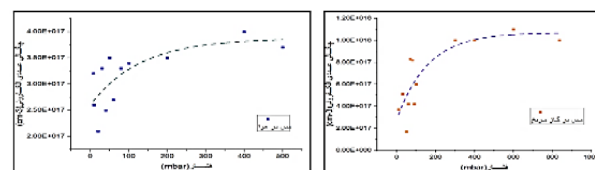
که در گاز مریخ در اطراف ۶۰۰ میلی بار یک بیشینه در دما ظاهر گشته و پس از آن دما با افزایش بیشتر فشار، کاهش می یابد.



شکل ۶: تغییرات دما بر حسب فشار پلاسما القایی مس در هوا.

شکل ۷: تغییرات دما بر حسب فشار پلاسما القایی مس در گاز شبیه سازی شده مریخ.

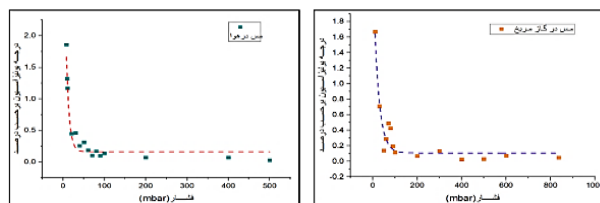
نمودارهای تغییرات چگالی الکترونی بر حسب فشار در محیط های هوا و مریخ در شکل های ۸ و ۹ ترسیم شدند. با افزایش فشار، چگالی عددی الکترونی افزایش یافته و در فشار های نزدیک به اتمسفر در هر دو محیط تقریباً ثابت باقی می ماند.



شکل ۸: تغییرات چگالی عددی الکترونی بر حسب فشار پلاسما القایی مس در هوا.

شکل ۹: تغییرات چگالی عددی الکترونی بر حسب فشار پلاسما القایی مس در گاز شبیه سازی شده مریخ.

نمودارهای تغییرات درجه یونیزاسیون بر حسب فشار در محیط های هوا و مریخ در شکل های ۱۰ و ۱۱ ترسیم شدند. در فشار های کم (نزدیک به ۱۰ میلی بار) بیشینه درجه یونش را داریم که این انتظار را فراهم می کند که بتوانیم حداقل حضور پیک های یونی را مشاهده کنیم که در شکل های ۱۲ و ۱۳ دو پیک یونی مس (Cu(I) در ۲۱۹٫۱ و ۲۲۰٫۹ نانومتر در محیط های هوا و مریخ مشاهده گردیدند.



شکل ۱۰: تغییرات درجه یونش بر حسب فشار پلاسما القایی مس در هوا.

شکل ۱۱: تغییرات درجه یونش بر حسب فشار پلاسما القایی مس در گاز شبیه سازی شده مریخ.