Título em Português:	Automação e reestruturação de uma linha experimental de Espectroscopia de Plasma Induzido por Laser (LIBS) com pulsos de femtossegundos
Título em Inglês:	Automation and restructuring of an experimental line of Laser Induced Plasma Spectroscopy (LIBS) with femtosecond pulses
Autor:	Eduardo Fonseca Rabelo
Instituição:	Universidade de São Paulo
Unidade:	Instituto de Física de São Carlos
Orientador:	Leonardo De Boni
Área de Pesquisa / SubÁrea:	Física da Matéria Condensada
Agência Financiadora:	CNPq - PIBIC

Automação e reestruturação de uma linha experimental de Espectroscopia de Plasma Induzido por Laser (LIBS) com pulsos de femtossegundos

Eduardo Fonseca Rabelo

Rafael de. Queiroz. Garcia

Leonardo De Boni

Instituto de Física de São Carlos – Universidade de São Paulo

eduardofonsecar@usp.br

Objetivos

Reestruturar e aprimorar a técnica de espectroscopia de emissão de plasma induzido por laser (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy* ou LIBS) do Grupo de Fotônica do Instituto de Física de São Carlos. O atual projeto visa a melhoria em aquisição de sinal atuando em duas frentes distintas. A primeira focada em instrumentação e processos mecânicos que possibilitam a utilização da técnica em laboratório. A segunda tem ênfase computacional focada na aquisição de espectros de plasma de materiais e automatização de processos para análise. Além disso, o projeto visou o estudo e análise de diferentes ligas metálicas conhecidas para verificar os possíveis avanços da reestruturação, além de analisar a composição química de uma amostra de coral marinho, visto seu papel como bioindicador natural.

Métodos e Procedimentos

A montagem da técnica consiste em um pulso de laser com largura temporal na ordem de femtossegundos focalizado sobre uma amostra, (veja Figura 1). Nesse contexto, a ablação do material gerada pelo pulso laser forma pequenas crateras na superfície do material similares a micro explosões. A partir disso, foi necessário controlar a posição da bandeja afim de minimizar possíveis danos ao material.

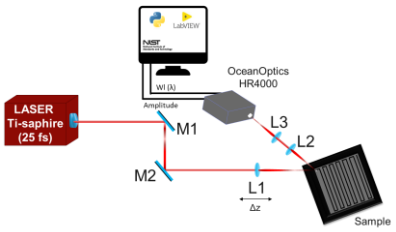

Figura 1: Configuração experimental utilizada em laboratório.

O controle da posição da amostra (varredura) foi feito utilizando o Software Labview, assim como a aquisição do espectro de emissão de plasma com um espectrômetro da *Ocean Optics* (HR4000). A interface de controle torna possível trabalhar com ambos os mecanismos simultaneamente, permitindo a melhora das aquisições em tempo real.

Partindo para a análise de dados, o método utilizado foi chamado de "*Boxcar Averages*" responsável por fazer uma suavização de possíveis ruídos no espectro de emissão e em seguida separar pelo número de picos característicos de cada amostra.

Uma vez conhecido os picos e os respectivos comprimentos de onda, as amostras são classificadas através de uma comparação com o banco de dados da *National Institute of*

Standarts and Technology (NIST). A classificação é feita através de uma varredura e comparação com os elementos já classificados. Isso é feito através de uma rotina em Python, retornando os possíveis materiais que compõem a amostra, com suas linhas de emissão espectrais, que tende a necessitar de uma pequena análise fina íons viáveis.

Resultados

Duas amostras metálicas e uma inorgânica foram analisadas utilizando a técnica de LIBS e fazendo um cruzamento dos espectros obtidos com a base de dados do NIST. Na Figura 2, é possível analisar de forma satisfatória a existência de linhas de emissão das duas amostras.

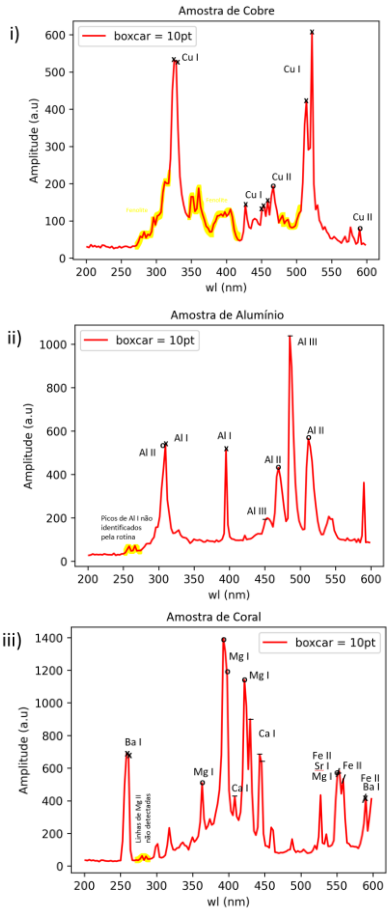

Figura 2: i) Espectro de emissão do Cobre
ii) Espectro de emissão do alumínio
iii) Espectro de emissão de espécie desconhecida de coral.

Finalmente, uma espécie de coral foi analisada para a determinação da composição do mesmo e teste da técnica de LIBS. Com os dados obtidos e classificados pela rotina de análise, foi visto que o coral é composto majoritariamente por Ca e Mg. Além disso, foi possível determinar outros elementos que compõem o mesmo, como algumas linhas características de Fe, Ba e Sr (Figura 2-iii). Sendo esse último elemento um substituto do Ca com o passar dos anos.

Conclusões

Visando o objetivo de verificar os avanços de análise espectrométrica de amostras, foi possível desenvolver analises que se aproximam da literatura. Entretanto, nem todas as porções de estudo conseguem ter 100% de pureza, por isso, algumas linhas desconhecidas ainda podem ser encontradas mesmo sendo analisadas com auxilio do banco de dados. E finalmente, em alguns casos o estudo desacompanhado do método boxcar pode ser mais vantajoso visto que algumas regiões espectrais acabam não sendo analisadas como nas zonas em amarelo das figuras 2-ii e 3 e possíveis problemas de analise são projetadas para correção na extensão do período de iniciação científica do autor.

Referências

[1] E. L. Gurevich; R. Hergenr¨oder. Femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy: Physics, applications, and perspective. Applied Spectroscopy, 61(10):233A-242A, 2007

[2] Bassel, L., Motto-Ros, V., Trichard, F., Pelascini, F., Ammari, F., Chapoulie, R., … Bousquet, B. (2016). *Laser-induced breakdown spectroscopy for elemental characterization of calcitic alterations on cave walls. Environmental Science and Pollution Research, 24(3), 2197–2204.* doi:10.1007/s11356-016-7468-5.

Automation and restructuring of an experimental line of Laser Induced Plasma Spectroscopy (LIBS) with femtosecond pulses

Eduardo Fonseca Rabelo

Rafael de Queiroz Garcia

Leonardo De Boni

São Carlos Institute of Physics/University of São Paulo

eduardofonsecar@usp.br

Objectives

Restructure and improve the Laser-Induced Breakdown Spectroscopy technique (LIBS) of the Photonics Group of the São Carlos Institute of Physics. The current project aims to improve signal acquisition by acting on two distinct fronts. The first focused on the instrumentation and mechanical processes that enable the use of the technique in the laboratory. The second has a computational emphasis focused on acquiring plasma spectra of materials and automating processes for analysis. Furthermore, the project aimed to study and analyze different known metallic alloys to verify possible advances in restructuring, in addition to analyzing the chemical composition of a sample of marine coral, given its role as a natural bioindicator.

Materials and Methods

The technique consists of focusing on a sample of a pulsed laser with a temporal width of the order of femtoseconds (see Figure 1). In this context, the ablation of the material generated by the laser pulses forms small craters on the surface of the material similar to micro explosions. From then on, it was necessary to control the position of the tray to minimize possible damage to the material.

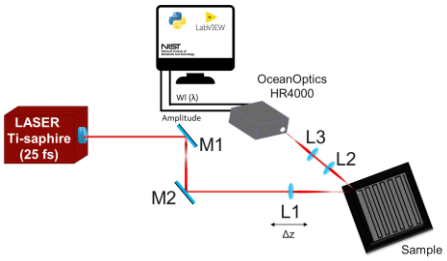

Figure 1: Experimental setup used in the laboratory.

Sample position control (scanning) was done using Labview Software, as well as the acquisition of the plasma emission spectrum with an Ocean Optics spectrometer (HR4000). The control interface makes it possible to work with both mechanisms simultaneously, allowing for improved acquisitions in real time.

Moving on to data analysis, the method used was called “Boxcar Averages”, responsible for smoothing possible noise in the emission spectrum and then separating it by the number of peaks characteristic of each sample.

Once the peaks and their respective wavelengths are known, the samples are classified by comparison with the National Institute of Standards and Technology (NIST) database. The cataloging is done through scanning and comparison with the elements already classified. This is done through a Python routine, returning the possible materials that make up the sample, with their spectral

emission lines, which tends to require a small fine analysis of viable ions.

Results

Two metallic and one inorganic sample were analyzed using the LIBS technique and crossing the spectra obtained with the NIST database. In Figure 2, it is possible to satisfactorily analyze the existence of emission lines of the two samples.

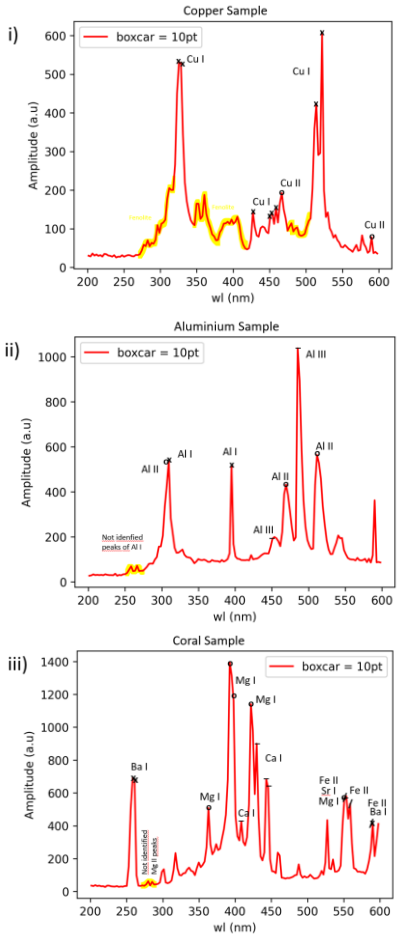

Figure 2: i) Copper emission spectrum
ii) Aluminum emission spectrum
iii) Emission spectrum of a species of coral.

Finally, a species of coral was analyzed to determine its composition and test the LIBS technique. With the data obtained and classified by the analysis routine, it was found that the coral is mainly composed of Ca and Mg. Furthermore, it was possible to determine other elements that make it up, such as some characteristic lines of Fe, Ba, and Sr (Figure 2-iii). This last element is a replacement for Ca over the years.

Conclusions

Aiming to verify advances in the spectrometric analysis of samples, it was possible to develop analyzes close to the literature. However, not all portions of the study can be 100% pure, so some unknown lines can still be found even when analyzed with the help of the database. And finally, in some cases the unattended study of the boxcar method may be more advantageous since some spectral regions end up not being analyzed as in the yellow areas of figures 2-ii and 3, and possible analysis problems are designed to correct the extension of the period of the author's scientific initiation.

References

[1] E. L. Gurevich; R. Hergenroder. Femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy: Physics, applications, and perspective. Applied Spectroscopy, 61(10):233A-242A, 2007

[2] Bassel, L., Motto-Ros, V., Trichard, F., Pelascini, F., Ammari, F., Chapoulie, R., … Bousquet, B. (2016). *Laser-induced breakdown spectroscopy for elemental characterization of calcitic alterations on cave walls. Environmental Science and Pollution Research, 24(3), 2197–2204.* doi:10.1007/s11356-016-7468-5