

Título em Português: Espectroscopia de Plasma Induzido por Laser (LIBS) no regime de femtossegundos

Título em Inglês: Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) with femtosecond pulses

Autor: Pedro Kleinschmitt Krause

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



Espectroscopia de Plasma Induzido por Laser (LIBS) no regime de femtossegundos

Pedro Kleinschmitt Krause

Leonardo De Boni

Instituto de Física de São Carlos/Universidade de São Paulo

pedro.krause@usp.br

Objetivos

O presente trabalho visa aprimorar o sistema de espectroscopia de plasma induzido por laser (LIBS) presente no laboratório de fotônica do Instituto de Física de São Carlos, utilizado para a detecção de elementos em amostras por meio de pulsos de laser de femtossegundos.

Em primeira instância, objetiva-se a automatização do sistema a partir do desenvolvimento de uma interface gráfica ao usuário que permita a comunicação com os motores de passo, utilizados para manter a focalização do laser ao movimentar a amostra, e o espectrômetro, para a coleta do espectro emitido pelo plasma.

O projeto visa também a implementação de opções de tratamento dos dados espectrais coletados, assim como o desenvolvimento de um algoritmo de detecção de elementos a partir do espectro, para a determinação da composição de amostras. Esses recursos são incorporados à interface gráfica para processamento e análise em tempo real da emissão do plasma.

Métodos e Procedimentos

O desenvolvimento do programa se deu por meio da linguagem Python [2], utilizando a biblioteca *CustomTkinter* para criar a interface gráfica, que permite a interação acessível do

usuário com as funções de comunicação com os dispositivos.

O controle dos motores de passo foi implementado utilizando a biblioteca oficial *nidaqmx* da National Instruments (NI). Isso permite estabelecer trajetórias arbitrárias para a movimentação da amostra, possibilitando uma varredura eficaz de sua superfície pelo laser.

Para controle do espectrômetro, utilizou-se a implementação em Python da biblioteca oficial *Seabreeze* da Ocean Optics, permitindo a coleta ajustável de espectro. Associado à essa coleta, implementou-se, com a biblioteca *Scipy* e *Numpy*, o tratamento simultâneo dos dados espectrais, como por exemplo a suavização pelo filtro de Savitzky-Golay, que aumenta a razão sinal-ruído e preserva os picos de emissão. Além disso, com a biblioteca *Matplotlib*, implementou-se a visualização simultânea do espectro e da intensidade de luz captada para facilitar o posicionamento do espectrômetro.

O algoritmo de detecção de elementos baseia-se na comparação com espectros de emissão atômica conhecidos, obtidos da base de dados do National Institute of Standards and Technology (NIST) [3]. O algoritmo seleciona as linhas de emissão (pares de comprimento de onda e intensidade) e gera o espectro esperado de cada elemento utilizando a técnica

de estimativa de densidade por Kernel [4]. Nessa abordagem, cada linha de emissão é associada a um kernel gaussiano, e a soma destes resulta no espectro final.

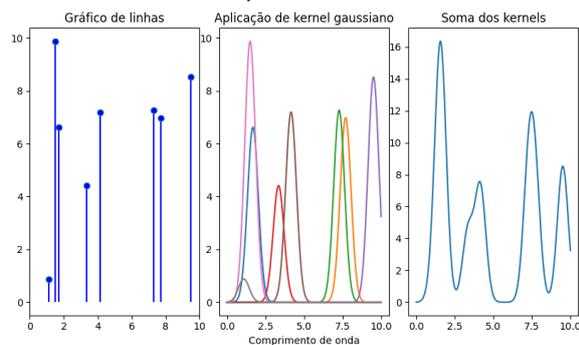


Figura 1: Ilustração da estimação de densidade por Kernel

O espectro gerado de cada elemento é comparado ao obtido experimentalmente, a partir do coeficiente de determinação (R^2) entre ambas as curvas ajustadas. Dessa forma, os elementos com maior coerência aos dados experimentais são identificados como os mais prováveis na amostra.

Resultados

O projeto resultou na criação de uma interface gráfica funcional e de fácil uso para controle e automatização do sistema LIBS. A interface oferece abas e seções que facilitam o ajuste e posicionamento dos motores de passo e do espectrômetro, bem como a coleta do espectro de luz. Além disso, permite o processamento, tratamento e análise dos espectros em tempo real, utilizando de forma otimizada as bibliotecas implementadas.



Figura 2: Tela principal do programa desenvolvido

Além disso, a detecção de elementos se demonstrou efetiva, ao corretamente identificar a presença de cobre, ferro e chumbo em diferentes espectros de amostras do laboratório de fotônica obtidos pela LIBS.

Conclusões

A partir da criação de um programa que possibilita o controle dos diferentes dispositivos necessários para a realização da técnica LIBS, e que proporciona a sua análise em tempo real, aprimorou-se sua utilização no laboratório para análises com maior eficiência.

Futuramente, serão feitos refinamentos e ajustes da detecção de elementos para lidar de forma ainda mais eficaz com a diversidade de dados experimentais que podem ser apresentados pela técnica. Além disso, a implementação do programa permite a flexível adição de novas funcionalidades, tais como novos dispositivos que serão incorporados ao sistema de LIBS para a melhor análise de amostras em etapas futuras do projeto.

Agradecimentos

A realização desse projeto foi possível graças ao apoio e suporte do Grupo de Fotônica do Instituto de Física de São Carlos e ao CNPq como agência de fomento.

Referências

- [1] MIZIOLEK, A.; PALLESCHI, V.; SCHECHTER, I. (Eds.) *Laser induced breakdown spectroscopy*. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.
- [2] LANGTANGEN, Hans Petter. **A Primer on Scientific Programming with Python**. 5. ed. New York: Springer, 2016. DOI 10.1007/978-3-662-49887-3.
- [3] KRAMIDA, Alexander *et al.* **NIST Atomic Spectra Database: NIST Standard Reference Database 78**. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.18434/T4W30F>. Acesso em: 11 jul. 2024.
- [4] WAND, Matt P.; JONES, Chris M.. **Kernel Smoothing**. [S. L.]: Chapman & Hall/Crc, 1995.

Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) with femtosecond pulses

Pedro Kleinschmitt Krause

Leonardo De Boni

São Carlos Institute of Physics/University of São Paulo

pedro.krause@usp.br

Objectives

The present work aims to improve the laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) system in the photonics laboratory of the São Carlos Institute of Physics, used for detecting elements in samples through femtosecond laser pulses.

Primarily, the objective is to automate the system by developing a graphical user interface that allows communication with the stepper motors, used to maintain the laser focused while moving the sample, and the spectrometer, for collecting the spectrum emitted by the plasma.

The project also aims to implement options for processing the collected spectral data, as well as developing an algorithm for detecting elements from the spectrum, to determine the composition of samples. These features are incorporated into the graphical interface for real-time processing and analysis of plasma emission.

Materials and Methods

The program was developed using Python [2], utilizing the *CustomTkinter* library to create the graphical interface, which allows accessible user interaction with device communication functions.

Stepper motor control was implemented using the official National Instruments (NI) *nidaqmx* library. This allows establishing arbitrary trajectories for sample movement, enabling effective scanning of its surface by the laser.

For spectrometer control, the Python implementation of Ocean Optics' official *Seabreeze* library was used, allowing adjustable spectrum collection. Associated with this collection, simultaneous processing of spectral data was implemented using the *Scipy* and *Numpy* libraries, such as smoothing by the Savitzky-Golay filter, which increases the signal-to-noise ratio and preserves emission peaks. Additionally, using the *Matplotlib* library, simultaneous visualization of the spectrum and captured light intensity was implemented to facilitate spectrometer positioning.

The element detection algorithm is based on comparison with known atomic emission spectra, obtained from the National Institute of Standards and Technology (NIST) database [3]. The algorithm selects emission lines (wavelength and intensity pairs) and generates the expected spectrum of each element using the Kernel density estimation technique [4]. In this approach, each emission line is associated with a Gaussian kernel, and the sum of these results in the final spectrum.

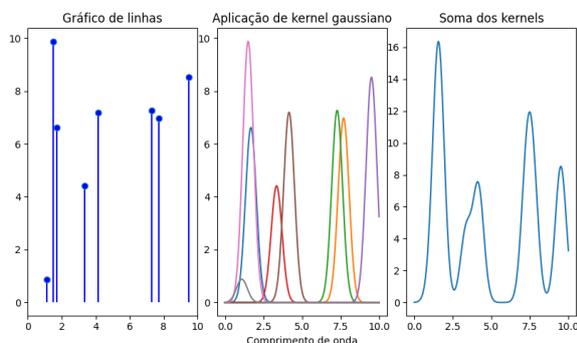


Figure 1: Illustration of Kernel density estimation

The generated spectrum of each element is compared to the experimentally obtained one, based on the coefficient of determination (R^2) between both fitted curves. Thus, the elements with greater consistency to the experimental data are identified as the most likely in the sample.

Results

The project resulted in the creation of a functional and user-friendly graphical interface for controlling and automating the LIBS system. The interface offers tabs and sections that facilitate the adjustment and positioning of stepper motors and the spectrometer, as well as light spectrum collection. Additionally, it allows real-time processing, treatment, and analysis of spectra, using the implemented libraries in an optimized manner.

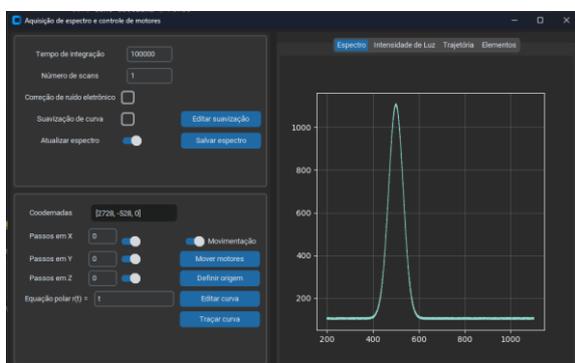


Figure 2: Main screen of the developed program

Furthermore, element detection proved effective, correctly identifying the presence of copper, iron, and lead in different spectra of samples from the photonics laboratory obtained by LIBS.

Conclusions

By creating a program that enables control of the different devices necessary for performing the LIBS technique, and which provides real-time analysis, its use in the laboratory for more efficient analyses was improved.

In the future, refinements and adjustments to element detection will be made to deal even more effectively with the diversity of experimental data that can be presented by the technique. Additionally, the program implementation allows for flexible addition of new functionalities, such as new devices that will be incorporated into the LIBS system for better sample analysis in future stages of the project.

Acknowledgements

The realization of this project was made possible thanks to the support of the Photonics Group of the São Carlos Institute of Physics and CNPq as a funding agency.

References

- [1] MIZIOLEK, A.; PALLESCHI, V.; SCHECHTER, I. (Eds.) *Laser induced breakdown spectroscopy*. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.
- [2] LANGTANGEN, Hans Petter. **A Primer on Scientific Programming with Python**. 5. ed. New York: Springer, 2016. DOI 10.1007/978-3-662-49887-3.
- [3] KRAMIDA, Alexander *et al.* **NIST Atomic Spectra Database**: NIST Standard Reference Database 78. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.18434/T4W30F>. Acesso em: 11 jul. 2024.
- [4] WAND, Matt P.; JONES, Chris M.. **Kernel Smoothing**. [S. L.]: Chapman & Hall/Crc, 1995.