



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2019 00638**

(22) Data de depozit: **09/10/2019**

(41) Data publicării cererii:
29/04/2021 BOPI nr. **4/2021**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
OPTOELECTRONICĂ - INOE 2000,
STR.ATOMIȘTILOR NR.409, MĂGURELE,
IF, RO**

(72) Inventatori:
• **DINU MONICA, STR. ÎNFRĂȚIRII, NR.4,
AP.1, P, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **RĂDVAN ROXANA, STR.BABA NOVAC,
NR.17, BL.G13, SC.1, AP.20, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **RATOIU LUCIAN CRISTIAN,
STR.GIACOMO PUCCINI, NR.7, ET.2, AP.5,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **METODĂ COMPLEXĂ DE IDENTIFICARE, CARACTERIZARE
ȘI CARTARE A MATERIALELOR POLICROME MULTISTRAT,
DE LA NIVEL MACROSCOPIC LA NIVEL MICROSCOPIC**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de identificare, caracterizare și cartare a materialelor policrome multistrat, de la nivel macroscopic la nivel microscopic, în vederea conservării și/sau prezervării patrimoniului cultural tangibil. Metoda conform invenției constă în asocierea unor tehnici complementare pentru obținerea unui pachet de date spectrale și imagistice care creează în timp real un profil al obiectului de patrimoniu de inves-

tigat, și anume: imagistica hiperspectrală de ordin macroscopic, analiza hiperspectrală pixel cu pixel, spectroscopie Raman de ordinul micronilor și spectroscopie LIBS microscopică ce oferă pachetului de date o componentă stratigrafică.

Revendicări: 1
Figuri: 2



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2019 00638
Data depozit	09-10-2019

Descrierea invenției

Titlu:

Metodă complexă de identificare, caracterizare și cartare a materialelor policrome multistrat, de la nivel macroscopic la nivel microscopic

Precizarea domeniului de aplicare

Invenția se referă la o metodă complexă de tip „profiler” pentru identificarea, diagnosticarea și cartarea materialelor, pornind de la scară macroscopică până la scară micrometrică, în vederea conservării și/sau preservării patrimoniului cultural tangibil. Dezvoltarea unui instrument unic care combină spectroscopia Raman și LIBS cu tehnica hiperspectrală este de mare interes pentru studiul patrimoniului cultural, dar și pentru studii geologice, identificarea explozibililor, misiuni NASA, cercetări oceanice etc.

Prezentarea stadiului tehnicii la nivel mondial

La nivel internațional există Comitetul Tehnic TC 346 din cadrul CEN (Comitetul European pentru standardizare) care cuprinde mai multe grupuri de lucru – WG -, responsabile cu elaborarea standardelor în domeniul patrimoniului cultural, iar la nivel național există Comitetul Tehnic 380 – Conservarea bunurilor culturale.

În literatura de specialitate există următoarele abordări referitoare la includerea Raman și LIBS într-un singur instrument: două surse laser diferite (laser cw - Raman, laser pulsant - LIBS) [31, 32, 33, 34], același sistem laser cu energia pulsului variabilă (energie scăzută pentru Raman; energie mare pentru LIBS) [13, 35, 36, 37]; sistem laser cu un singur puls, cu diferențierea spectrelor Raman sau spațială [21].

Dreyer și colab. [36] a construit un micro-LIBS și un spectrometru Raman care utilizează același laser în regim de puls, Nd:YLF.

Moros și colab. [13, 21] au integrat Raman și LIBS într-un singur instrument pentru detectarea la distanță a explozibililor, folosind a doua armonica a unui laser în regim de puls YAG:Nd.

Recent, Abedin și colab. [38] a dezvoltat un spectrometru combinat LIBS, LIF și Raman instalat pe o platformă robotizată ca un sistem prototip pentru viitoarele campanii de teren planetare de către NASA.

Sharma et.al au sugerat măsurători simultane LIBS și Raman folosind un singur puls laser. [37, 39]. Sistemul compact construit a fost capabil să detecteze spectre Raman și LIBS la o distanță de 9 m, dar calitatea spectrelor a fost prea mică pentru măsurători analitice semnificative. Mai târziu, același grup a dezvoltat un instrument Raman / LIBS combinat bazat pe a doua armonica (532) a laserului YAG:Nd [22].

Recent, Choi și colab. [40] a sugerat doar focalizarea părții centrale a fasciculului laser extins pentru a induce plasmă și a detecta spectre LIBS, în timp ce zona radială a fost utilizată pentru măsurători Raman. Dezavantajele descrise anterior au fost parțial rezolvate, dar metodele sunt aplicate în locuri distincte.

Nu se cunoaște niciun brevet privind coroborarea și aplicarea simultană a RAMAN, LIBS și hiperspectral în vederea obținerii unui pachet de analize complexe de tip „profiler”.

Problema tehnică rezolvată

Metoda propusă rezolvă două mari probleme tehnice:

1. *Imposibilitatea de aliniere la ordin micrometric a sistemelor de achiziție pentru obținerea unui „profil” 3D al materialelor constituate: Atât RAMAN, cât și LIBS, necesită utilizarea unui fascicul laser de*

ordinul micrometrilor. Metoda „Profiler” permite triggerarea cvasi-simultană a acestora (la o diferență de ordinul ns), exact în același punct, cu precizie micrometrică. Analiza imagistică hiperspectrală ne oferă inițial imagistică la nivel macroscopic, permițând apoi investigații spectrale pixel cu pixel, exact în același punct în care a fost triggerat laserul pentru LIBS și RAMAN. Pentru o cazuistică complexă ce implică suprafețe policrome multistrat (tablouri, obiecte ceramice, picturi murale etc.). Metoda „Profiler” reprezintă singura modalitate de a obține informații 3D despre compoziția chimică și distribuția elementelor pe suprafață cu precizie micrometrică.

2. *Imposibilitatea de a caracteriza/identifica toate componente chimice prezente, în special în cazul materialelor policrome multistrat:* Fiecare din cele trei tehnici selectate ne oferă rezultate bune pe o anumită categorie de materiale, abordând un domeniu spectral distinct, iar asocierea lor ne permite investigarea unei game largi de materiale complexe, așa cum este cazul în domeniul patrimoniului cultural.

Expunerea invenției:

Prezenta invenție propune o metodă de asociere inovativă a unor tehnici complementare pentru obținerea unui pachet complex de date spectrale și imagistice: analiza Hiperspectrală, RAMAN și LIBS. Pachetul de analize creează în timp real un „profil” al obiectului de patrimoniu investigat, pornind de la 2D: imagistică hiperspectrală de ordin macroscopic, analiză hiperspectrală pixel cu pixel, RAMAN de ordinul micronilor, și ajungând la 3D microscopic prin LIBS ce oferă pachetului de date o componentă stratigrafică. LIBS oferă date spectrale stratigrafice, avansând puls cu puls în profunzimea straturilor, dar triggerarea înălțuită a sistemelor complementare introduse de metoda „profiler” ne oferă pachetul complex de date de analiză hiperspectrală+RAMAN+LIBS aferent micronilor ablați, pentru fiecare puls LIBS în parte.

Spectroscopia Raman și spectroscopia LIBS sunt două tehnici populare în aplicațiile moderne de chimie analitică datorită caracteristicilor lor unice pentru analiza expresă a oricărui tip de material, în orice mediu și se bazează pe interacțiunea laser-materie. LIBS este o tehnică analitică sensibilă la cuantificarea elementelor ușoare și grele, dar nu poate furniza informații despre identificarea amestecului de materiale polimorfe sau cristale, iar Raman poate distinge cu ușurință acești polimorfi datorită diferenței dintre structurile lor cristaline. Pe de altă parte, interpretarea spectrelor Raman este o sarcină dificilă pentru analiza amestecurilor minerale naturale, interpretarea spectrelor Raman fiind simplificată semnificativ atunci când este cunoscută compoziția elementară (implicit prin tehnica LIBS).

Tehnicile de spectroscopie LIBS și Raman sunt tehnici complementare ce utilizează echipamente similare pentru inducerea și detectarea spectrelor, ceea ce face posibilă construirea unui montaj complet și versatil. În general, într-un instrument Raman, laserele cu undă continuă pot fi folosite în mod eficient dacă emisiile externe (de exemplu, lumina solară, iluminarea încăperii etc.) sunt relativ slabe sau cumva atenuate de carcasa instrumentului. Influența emisiilor străine poate fi suprimată în mod eficient prin utilizarea spectroscopiei Raman cu impulsuri. Lungimea de undă optimă a laserului pentru instrumentul Raman / LIBS combinat trebuie să se potrivească ambelor tehnici, iar prezenta metodă „profiler” utilizează a doua armonică a unui laser cu YAG: Nd în regim de puls 532 nm. Având în vedere că atât rezoluția spectrală, cât și domeniul spectral sunt aproximativ similare pentru măsurătorile Raman și LIBS, „Profilerul” va utiliza un singur spectrometru cu camera ICCD pentru achiziția cvasi-simultană a spectrelor RAMAN și LIBS. Triggerarea laserelor și a spectrometrului se va face extern printr-un generator de impulsuri, ce permite setarea delay-urilor, frecvenței și timingului de achiziție.

În *Figura 1* este prezentat schematic setup-ul utilizat de metoda „Profiler” format din:

- Sursa de excitare L: laser cu YAG:Nd în regim de puls cu o durată a pulsului de 10 ns, lungimea de undă 532 nm, frecvența 1-20 Hz

- Sistem de focalizare L_1 : lentile bi-convexe cu distanța focală de 20 cm, ce permit focalizarea fasciculului laser la arii de ordinul zecilor de micrometri
- Colector optic pentru LIBS, C1
- Sistemul de colectare a împrăștierei RAMAN, C2, este poziționat la un unghi de 45° față de suprafața probei și este format din două lentile convexe între care este amplasat un filtru 532 nm, L_r pentru ecranarea razelor împrăștierei Rayleigh. Acest sistem este de tip flip-on și poate fi activat pentru măsurătorile Raman.
- Spectrometru și camera ICCD, S, domeniul spectral: 250–850 nm, cu rezoluție spectrală de 0.05 nm
- Senzor hiperspectral, H: domeniul spectral: 1.0–2.5 μm , 384 Spatial Pixels, 288 benzi
- Rack mobil x-y-z pentru alinierea și focalizarea LIBS, Raman, analiza hiperspectrală pe suprafața de interes.

În *Figura 2* sunt prezentate etapele de realizare ale metodei "Profiler":

- *Etapa 1:* Calibrarea spectrometrului (lungime de undă și intensitate)
- *Etapa 2:* Stabilirea geometriei de achiziție în funcție de dimensiunea și tipul obiectului de investigat și selectarea componentelor optice necesare.
- *Etapa 3:* Imagistică hiperspectrală preliminară pentru stabilirea punctelor de interes
- *Etapa 4:* Focalizarea laserului și alinierea sistemelor de colectare LIBS/RAMAN
- *Etapa 5:* Focalizarea sistemului hiperspectral pentru achiziția datelor spectrale
- *Etapa 6:* Setarea parametrilor de triggerare pentru generatorul de pulsuri și de achiziție pentru spectrograful + ICCD
- *Etapa 7:* Înregistrarea cvasi-simultană a datelor
- *Etapa 8:* Prelucrarea datelor și crearea profilului elementar și molecular al obiectului investigat.

Prezentarea avantajelor

- Metoda nu necesită prelevare de probe
- Metoda nu induce modificări chimice materialelor investigate
- Metoda nu induce reziduuri
- Metoda rapidă, cu rezultate în timp real
- Analiza fizico-chimică complexă, în special pentru materialele policrome multistrat
- Analize obținute prin focusarea a trei tehnici complementare în același punct
- Precizie micrometrică
- Caracterizarea și cartarea materialelor compozite neomogene
- Stratigrafie RAMAN (prin LIBS)
- Pachet de analiza 2D sau 3D, de tip „Profiler”

Prezentarea unui exemplu de realizare: caracterizarea fizico-chimică a unui tablou

Se efectuează calibrarea lungimii de undă și a intensității spectrometrului folosind lămpile dedicate: D și HgAr. Se înregistrează spectrele pentru fiecare lampă în parte și apoi, în cazul în care există shifturi, se face corecția. Se poziționează tabloul în lanțul de analiză, se stabilește geometria de achiziție în mod vertical, fiind vorba de un tablou. Focalizarea LIBS se va face folosind un sistem de două lentile cu distanța focală de 20 cm, iar pentru Raman se va activa sistemul de filtrare a razelor Rayleigh, achiziția făcându-se în configurația la unghi de 45° de grade. Pentru colectarea semnalului optic se va utiliza un colector optic conectat la o fibră optică, în acest caz. Delay: 3 μs , gate: 6-8 μs , delay-ul dintre cele două pulsuri: 6 ms. Achiziția LIBS se va face folosind opțiunea single pulse, iar cea Raman folosind opțiunea Raman Shift. Sistemul hiperspectral va fi triggerat pentru înregistrarea datelor imagistice. Se face o analiză imagistică în timp real în urma căreia se stabilesc zonele și punctele critice ce implică analiza detaliată, selectând coordonatele x,y,z din cubul datelor

hiperspectrale achiziționate. Se focalizează *Profilerul* pe punctele critice identificate, unul cate unul. Se achiziționează datele LIBS/RAMAN aferente coordonatelor x,y,z ale cubului de date hiperspectrale. Se înregistrează cvasi-simultan datele, fără prelevare de probe, cu o precizie micrometrică a punctului investigat. Fiind un tablou, deci suprafață policromă multistrat, se alternează în același punct analizele RAMAN/LIBS de 10 ori pentru a obține informații stratigrafice. Datele spectrale sunt prelucrate folosind un program dedicat de analiză spectrală realizat în Labview, ce folosește informațiile NIST. Se creează profilul 3D elementar și molecular al tabloului analizat și se identifica depunerile aderente, pigmentii, liantii, natura substratului și chiar picturi originale ascunse.

Bibliografie

1. European recommendation for the conservation and restoration of Cultural Heritage / 27.04.2009, Strasbourg,
http://www.coe.int/t/dg4/cultureheritage/heritage/Source/CDPATEP/Plenary_Session/CDPATEP_2009_17_EN.pdf
2. 22.Sharma SK, Misra A, Lucey P, Lentz RC. A combined remote Raman and LIBS instrument for characterizing minerals with 532 nm laser excitation. *Spectrochim Acta – Part A Mol Biomol Spectrosc.* 2009;73:468–76.
31. Westlake P, Siozos P, Philippidis A, Apostolaki C, Derham B, Terlix A, et al. Studying pigments on painted plaster in Minoan, Roman and Early Byzantine Crete. A multi-analytical technique approach. *Anal Bioanal Chem.* 2012;402:1413–32.
32. Bazalgette Courrèges-Lacoste G, Ahlers B, Pérez FR. Combined Raman spectrometer/laser-induced breakdown spectrometer for the next ESA mission to Mars. *Spectrochim Acta – Part A Mol Biomol Spectrosc.* 2007;68:1023–8.
33. Hoehse M, Mory D, Florek S, Weritz F, Gornushkin I, Panne U. A combined laser-induced breakdown and Raman spectroscopy Echelle system for elemental and molecular microanalysis. *Spectrochim Acta – Part B At Spectrosc.* 2009;64:1219–27.
34. Matroodi F, Tavassoli SH. Experimental investigation on concurrent laser-induced breakdown spectroscopy Raman spectroscopy. *Appl Opt.* 2015;54:400–7.
35. Giakoumaki A, Osticioli I, Anglos D. Spectroscopic analysis using a hybrid LIBS-Raman system. *Appl Phys A.* 2006;83:537–41.
36. Dreyer BC, Mungas SG, Thanh P, Radziszewski GJ. Study of submJ- excited laser-induced plasma combined with Raman spectroscopy under Mars atmosphere-simulated conditions. *Spectrochim. Acta Part B At Spectrosc.* 2007;62.
37. Clegg SM, Wiens R, Misra AK, Sharma SK, Lambert J, Bender S, Newell R, Nowak-Lovato K, Smrekar S, Dyar MD, Maurice S. Planetary geochemical investigations using Raman and laserinduced breakdown spectroscopy. *Appl Spectrosc.* 2014;68:925–36.
38. Abedin MN, Bradley AT, Sharma SK, Misra AK, Lucey PG, McKay CP, et al. Mineralogy and astrobiology detection using laser remote sensing instrument. *Appl Opt.* 2015;54:7598–611.
39. Sharma SK, Misra AK, Lucey PG, Wiens RC, Clegg SM. Combined remote LIBS and Raman spectroscopy at 8.6 m of sulfur-containing minerals, and minerals coated with hematite or covered with basaltic dust. *Spectrochim Acta – Part A Mol Biomol Spectrosc.* 2007;68:1036–45.
40. Choi S-J, Choi J-J, Yoh JJ. Advancing the experimental design for simultaneous acquisition of laser induced plasma and Raman signals using a single pulse. *Spectrochim Acta – Part B At Spectrosc.* 2016;123:1–5.

Revendicări

1. *Metodă complexă de identificare, caracterizare și cartare a obiectelor policrome multistrat, de la nivel macroscopic la nivel microscopic caracterizată prin aceea că* permite achiziționarea unui pachet de date complex, în timp real, fără prelevare de probe, cvasi-simultan, urmand succesiunea de etape descrise în cererea de brevet și prezentate schematic în Figura 2/Desen, și anume: Calibrarea spectrometrului (lungime de undă și intensitate); Stabilirea geometriei de achiziție în funcție de dimensiunea și tipul obiectului de investigat și selectarea componentelor optice necesare; Imagistică hiperspectrală preliminară pentru stabilirea punctelor de interes; Focalizarea laserului și alinierea sistemelor de colectare LIBS/RAMAN; Focalizarea sistemului hiperspectral pentru achiziția datelor spectrale; Setarea parametrilor de triggerare pentru generatorul de pulsuri și de achiziție pentru spectrograful + ICCD; Înregistrarea cvasi-simultana a datelor; Prelucrarea datelor și crearea profilului elementar și molecular al obiectului investigat.

Desene

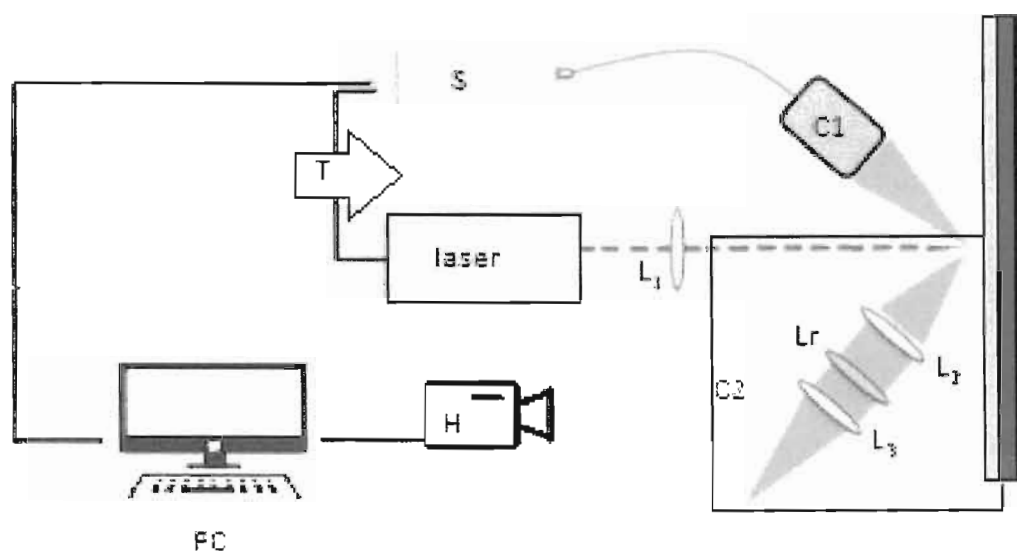


Figura 1: Setup-ul experimental hibrid pentru metoda "Profiler"

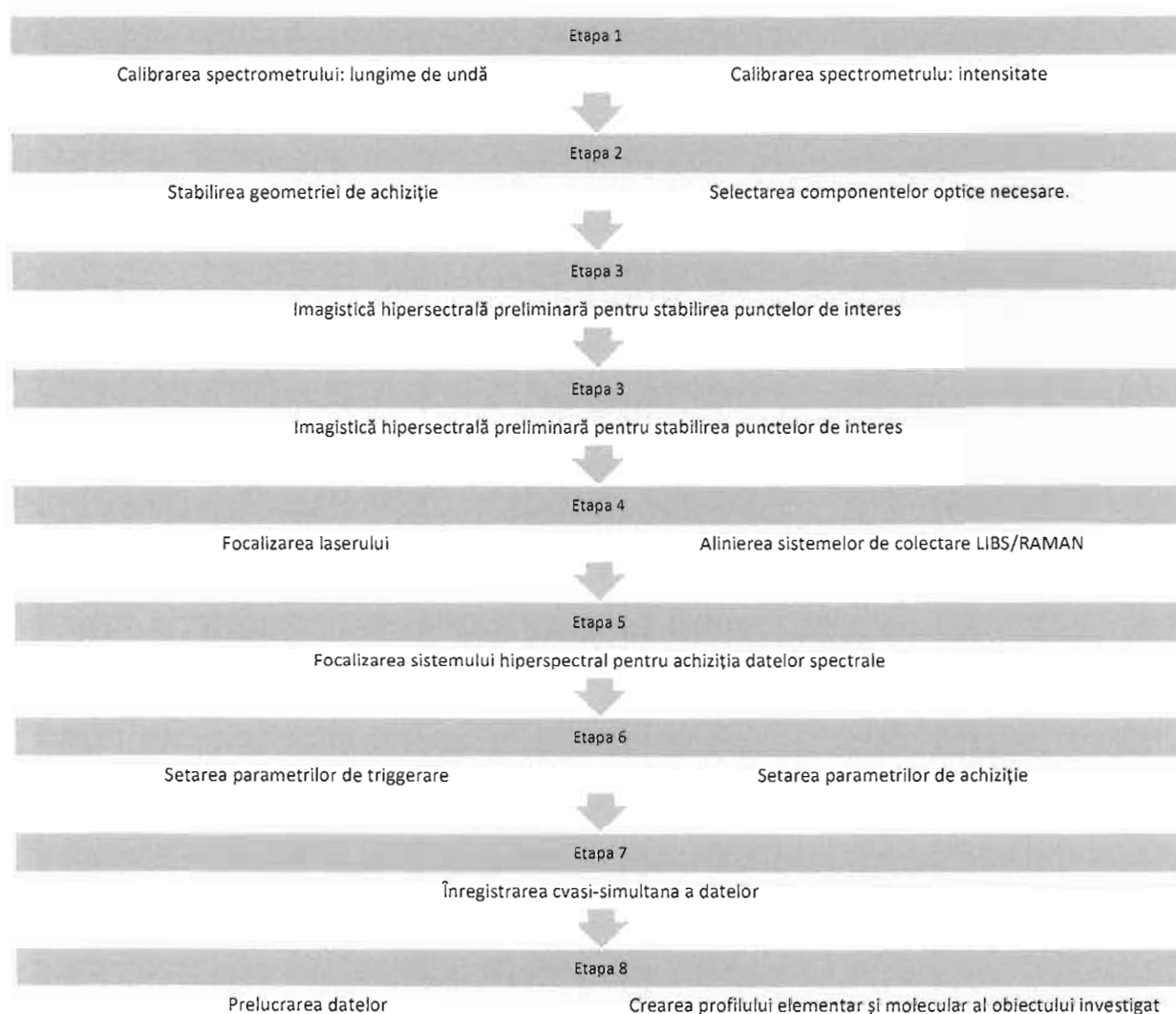


Figura 2: Etapele metodei propuse