

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00353

(22) Data de depozit: 23/06/2020

(41) Data publicării cererii:  
29/03/2024 BOPI nr. 3/2024

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
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

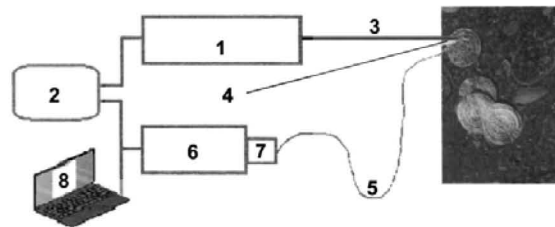
(54) PROCEDEU DE ANALIZĂ LIBS IN SITU A COMPOZIȚIEI  
CHIMICE A OBIECTELOR SUBMERSATE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu și un dispozitiv de analiză a obiectelor submersate folosind tehnica LIBS (LAsEr Induced Breakdown Spectroscopy) în regim dublu puls. Procedeu de analiză și caracterizare stratigrafică a suprafețelor, conform invenției, constă în aplicarea unui tren de 2 pulsuri laser emise de un laser YAG:Nd, la o frecvență de 20Hz, într-un punct de interes de pe suprafața unui obiect ce se află submersat într-un lichid, la o fluență suficient de mare astfel încât primul puls laser va crea o bulă de aer pe suprafața investigată, iar cel de-al doilea puls va crea un mic nor de plasmă ce conține elementele chimice componente, în formă atomică sau ionică. Informația spectrală din norul de plasmă este colectată în condiții de echilibru termodinamic local de către o fibră optică și transmisă către un spectrometru. Liniile spectrale pot fi vizualizate și analizate în timp real folosind un software dedicat. Dispozitivul de analiză, conform invenției, este format dintr-un sistem de iradiere constând dintr-un laser (1) cu mediu activ solid, în regim Q-switched, cu lungimi de undă în domeniile spectrale VSI-NIR și dintr-un sistem (3) de focalizare cu distanță focală variabilă și dintr-un sistem de detecție și achiziție cuprinzând: un colector

(5) optic subacvatic, un spectrometru (6), un detector (7) CCD sau ICCD și un computer (8) cu un software dedicat pentru vizualizarea și analiza în timp real a spectrelor obținute.

Revendicări: 2  
Figuri: 1



## PROCEDEU DE ANALIZA LIBS *in situ* A COMPOZITIEI CHIMICE A OBIECTELOR SUBMERSATE

### Descriere

Tehnica LIBS este o tehnica microdestructiva ce se bazează pe analiza emisiei liniilor atomice a materialul iradiat. Emisia liniilor atomice se produce în urma focalizării radiației laser pe suprafața materialului, ne oferă informații clare și concise pentru identificarea elementelor - în stare atomică sau ionică.

Dacă intensitatea ajunge la o valoare critică, numărul electronilor energetici care pot ioniza atomi/molecule crește, având ca rezultat o ionizare în avalanșă a norului de plasmă - *breakdown*. O dată ce s-a format plasma aceasta ajunge - în limite spațio-temporare de observare - la *Echilibru Termic Local*. În acest caz, efectul re-absorbției se poate neglija (din punct de vedere optic, plasma este foarte subțire), iar intensitatea liniilor spectrale care corespund tranziției nivelelor energetice  $E_k$  și  $E_i$  pentru un material specific poate fi descrisă de următoarea relație:

$$I_{\alpha} = C_{\alpha} \cdot \frac{g_k \cdot A_{ki}}{U_{\alpha}(T)} \cdot \exp\left(-\frac{E_k}{k_B \cdot T}\right)$$

unde  $T$  este temperatura plasmei,  $U_{\alpha}(T)$  este funcția de partiție,  $k_B$  este constanta lui Boltzmann,  $A_{ki}$  este probabilitatea tranziției între nivelele  $i$  și  $k$ ,  $g_k$  este gradul degenerării nivelului  $k$ , și  $C_{\alpha}$  este concentrația elementului chimic prezent în plasmă.

Metoda LIBS  $dp^l$  implementează un al doilea laser în sistemul LIBS clasic, sincronizând iradierea acestuia cu primul cu ajutorul unui generator de impulsuri. Intensitatea liniilor spectrale crește până 20-30 de ori. La nivelul tehnicii, se cunoaște, la nivel national (brevetat tot de către INOE), dispozitivul, procedeul de analiza a compoziției chimice și stratigrafice a compoziției chimice a straturilor superficiale ale operelor de artă, folosind tehnica LIBS<sup>2</sup>, care prezintă dezavantajul că nu poate fi folosit pentru obiecte submersate. Iar la nivel international, se cunoaște din documentul CN101493416A<sup>3</sup>, dispozitivul și metoda combinate Raman/LIBS de detecție spectrografică subacvatică, care prezintă dezavantajul că folosește un spectrometru cu domeniu mai îngust de detecție și cu rezoluție mai scăzută.

Pentru a obține informații spectrale cu tehnica LIBS pe obiecte submersate este necesară focalizarea a două pulsuri laser (de ordinul ns) cu o fluență destul de mare pentru a triggera o ionizare în avalanșă, care va genera un mic nor de plasmă. Primul puls va avea ca efect încălzirea

<sup>1</sup> Striber J, *dp LIBS (double pulsed laser induced breakdown spectroscopy) technique for the quality and quantity analysis of chemical structure of object surface layer*, INOE 2000 Inst Nat Cerc Dezvoltare Optoe, RO126237-A2, Derwent primary accession number: 2011-e85144

<sup>2</sup> Angheluta M L, Radvan R, Savastru R, Simileanu M, Striber J, *Optoelectronic device/mounting and process for the stratigraphical analysis of the chemical composition of art objects surface layers material by LIBS technique* RO125260-A2; RO125260-B1, INOE 2000 Inst Nat Cerc Dezvoltare Optoe, Derwent Primary Accession Number: 2010-J6007

<sup>3</sup> *Underwater laser Raman spectrum/Laser-induced Breakdown Spectroscopy combined detection device and method*, CN101493416A, 2009, 郑荣儿郭金家吴江来李颖

rapidă a lichidului, urmată de o expansiune explozivă și formarea unei bule de gaz, numită bulă de cavitație, iar cel de-al doilea puls laser (trimis cu un delay de ordinul ns) excită plasma în interiorul bulei, fiind observată o emisie spectrală relativ intensă și îngustă. Semnalul LIBS maxim este obținut dacă al doilea puls atinge suprafața când bula de gaz este la expansiune maximă.

Montajul optoelectronic pentru analiza LIBS a compoziției chimice a obiectelor submersate este format din:

- Sistemul de iradiere: laser cu mediu activ solid, în regim Q-switched, cu lungimi de undă în domeniile spectrale VIS-NIR și sistem de focalizare cu distanța focală variabilă
- Sistemul de detecție și achiziție: colector optic subacvatic (fibra optică cu colector optic încorporat), spectrometru (*rezoluție spectrală*  $< 0.1 \text{ nm}$ ), CCD sau ICCD (eficiența cuantică  $> 30\%$ , trigerarea externă, rezoluția temporară a delay-ului și a gate-ului  $< 1 \text{ ns}$ ), software pentru achiziție datelor

Se prezintă în continuare elementele componente ale acestui montaj, conform cu *Figura 1*:

- *Sursa de iradiere* [1] – laser cu YAG:Nd, lungimi de undă: 1064 nm, 532 nm sau 355 nm, energie maximă: 300 mJ la 1064 nm, 180 mJ la 532 nm, 75 mJ la 355 nm, durata pulsului 3 - 5 ns frecvența 1-20 Hz.
- *Generator de pulsuri TTL* [2] - ce controlează timpii de trigerare pentru cele două pulsuri și cel al spectrometrului pentru a colecta informația spectrală în momentul în care plasma se află în condiții de LTE
- *Sistem de focalizare* [3] – focalizează fascicolul laser pe punctul de interes
- *Sistem de iluminare și vizualizare* [4] de tip fibroscop
- *Colector optic subacvatic* [5] – colectează informația spectrală emisă și o transmite către spectrometru
- *Spectrometru* [6] – domeniu spectral între 170 nm și 1100 nm cu o rezoluție de 0.05 nm la 200 nm și 0.25 nm la 1000 nm.
- *ICCD* [7] – un detector având avantajul de a intensifica semnale optice și în același timp setării unui timp de expunere a detecției cu mare rezoluție: 25 ps pentru timpuri între 0 ns – 25 s. Senzorul are 1024x1024 pixeli, detectând un domeniu spectral de 265-740 nm.
- *Computer cu software dedicat* [8] – pentru vizualizarea și analiza în timp real a spectrelor obținute.

**Problema tehnică** pe care o rezolvă invenția constă în posibilitatea de a identifica în timp real, *in situ*, compoziția chimică a obiectelor submersate, fără a necesita prelevare de probe sau extragerea acestora din mediul de conservare. Acest procedeu se adresează cu precădere domeniului conservării patrimoniului cultural – obiecte arheologice, oferind o soluție ideală de analiză a compoziției elementale fără a induce stres sau modificarea condițiilor de conservare. Este bine

cunoscut ca in cazul obiectelor arheologice ce au fost submersate o perioada mare de timp, in momentul in care acestea sunt extrase in mediul atmosferic, are loc o degradare accelerata datorata in mare parte proceselor oxidative si evaporarii apei.

Inventia prezinta urmatoarele avantaje:

- Permite ionizarea in avalansa a straturilor superficiale ale obiectelor aflate in mediu acvatic si colectarea emisiei acestora, in forma ionica sau atomica, in vederea determinarii compozitiei chimice si a stratigrafiei obiectului investigat.

- Permite detectia semnalului intr-un domeniu mai larg de lungimi de unda, intre 170 si 1100 nm, cu rezolutie de detctie mai mare, de 0.05 nm, deci identificarea a unei game mai mari de elemente chimice, printr-un LOD crescut.

## PROCEDEU DE ANALIZA LIBS *in situ* A COMPOZITIEI CHIMICE A OBIECTELOR SUBMERSATE

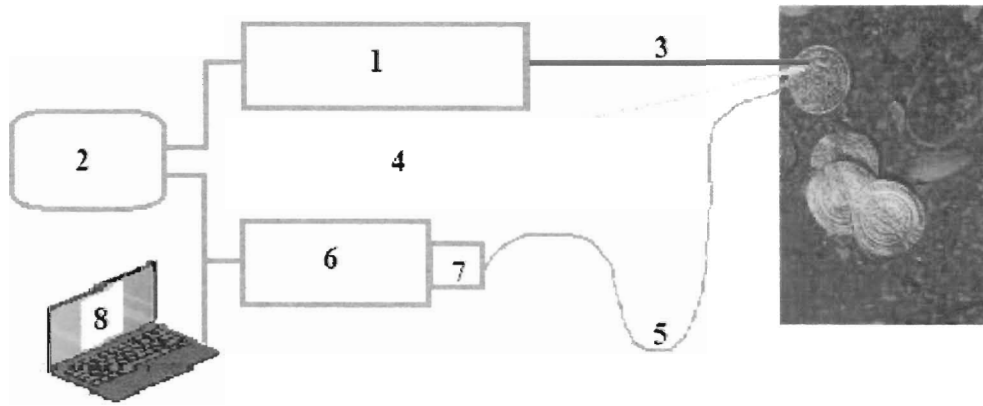
### Revendicari

1. Dispozitiv optoelectronic pentru analiza LIBS a compozitiei chimice a obiectelor submersate, **caracterizat prin faptul ca** este format din sursa de iradiere (laser YAG:Nd, in regim de puls, la lungimea de unda de 1064, 532 sau 355 nm), generator de pulsuri de tip TTL, sistem de focalizare, sistem de iluminare si vizualizare de tip fibroscop, sistem de colectare si transmitere a informatiei spectrale (fibra optica subacvatica) si spectrometru UV-NIR cu ICCD.

2. Procedeu de analiza a compozitie chimice a obiectelor submersate, **caracterizat prin** aplicarea unui tren de 2 pulsuri laser, emise de laser cu YAG:Nd, intr-un punct de interes de pe suprafata unui obiect ce se afla submersat intr-un lichid, la o fluenta suficient de mare astfel incat primul puls laser va crea o bula de aer pe suprafata investigata, iar cel de-al doilea puls va crea un mic nor de plasma ce contine elementele chimice componente, in forma atomica sau ionica.

## PROCEDEU DE ANALIZA LIBS *in situ* A COMPOZITIEI CHIMICE A OBIECTELOR SUBMERSATE

### Desene



**Figura 1:** Dispozitivul experimental

1. Sursa de iradiere
2. Generator de pulsuri TTL
3. Sistem de focalizare
4. Sistem de iluminare si vizualizare de tip fibroscop
5. Colector optic subacvatic
6. Spectrometru
7. ICCD
8. Computer cu software dedicat.