كلية الكوت الجامعة

مركز البحوث والدراسات والنشر

ISBN: 978-9922-612-16-4

بناء منظومة تحليل طيفي للبلازما المحتثة بالليزر وتطبيقاتها

تأليف

أ. م. د. طالب زيدان الموسوي

اصدارات كلية الكوت الجامعة

مركز البحوث والدراسات والنشر

الطبعة الثانية

٢٠٢٣م

منشورات
دار الشباب للطباعة والنشر

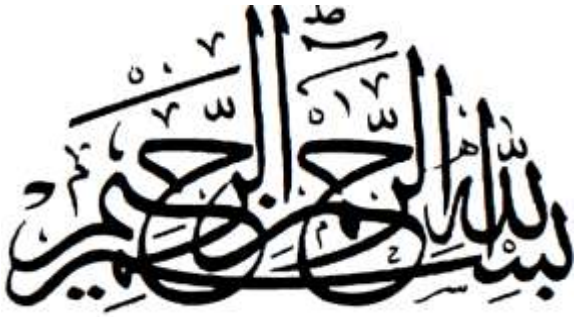
العراق / بغداد

جميع الحقوق محفوظة

مطبعة الرماد 07902823204

اصدارات
كلية الكوت الجامعة
مركز البحوث والدراسات والنشر

رقم الايداع في دار الكتب والوثائق ببغداد
٣٠٣ لسنة ٢٠١٨م



(قَالُواْ سُبْحَانَكَ لاَ عِلْمَ لَنَا إِلاَّ مَا عَلَّمْتَنَا إِنَّكَ أَنتَ الْعَلِيمُ الْحَكِيمُ).

(سورة البقرة/ الآية ٣٢)

الإهــداء

إلى الأسوة الحسنة التي أرسلها الله رحمةً للعالمين صاحب الخلق العظـيم والمقام الكريم سيد الكائنات الرسول النبي الأمي محمد(ﷺ) أيمـــاناً وأتباعاً والى ال بيته الاطهار(عليهم السلام) واصحابة المنتجبين الاخيار(رضي الله عنهم) .

وإلى وأرض الأنبياء والمرسلين الطاهرين وطني الـعراق العظيم تعظيماً وتبجيلاً.

وإليكم يا شهداء العراق يا مـن قـدمتم دمـاءكـــم الزكيـة بصدور ملـؤهـا الأيمان بالله وحـــب الـوطن ثمنـاً للمجـد وفـاءاً وعرفـاناً.

وإلـــى والــديَّ العزيــزين طيــب الله ثراهمــا وأخوتـــي وأخواتـي وزوجاتي واولادي .

وإلى كل من يفيد من هذا البحث ، أقدم جهدي المتواضـع هذا.

الفصل الأول
المقدمة واستعراض
البحوث السابقة

في هذا الفصل نعرض نظرة شاملة عن تقنية التحليل الطيفي الانهياري المستحث بواسطة الليزر (LIBS) بما في ذلك مبادئ العمل والأجهزة المستخدمة وتطبيقاته العملية وتقديم نظرة عامة عن الـ (LIBS) في مفاهيم التحليل الطيفي للبلازما المحتثة بالليزر، وكذلك عرض للبحوث المنشورة في هذا المجال والتي توضح تطورات التي حصلت لهذه المنظومة من بداية نشأتها الى تطوراتها في السنوات الاخيرة.

مقدمة عامة:

يسمى التحليل الطيفي المستحث بواسطة الليزر ايضا بالتحليل الطيفي للبلازما المحتثة بالليزر (**L**aser-**I**nduced **P**lasma **S**pectrometry - **LIPS**) أو التحليل الطيفي لقدح الليزر (**L**aser **S**park **S**pectrometry - **LSS**) وهو مجموعة من تقنيات تحليل متعددة العناصر تقوم على أساس التحليل الطيفي للأنبعاث الذري (**Atomic Emission Spectroscopy - AES**) ، حيث تستخدم نبضة ليزر عالية القدرة لتبخير (**Vaporization**)، تذرية (**Atomization**) ، وتهييج (**Excitation**) الهدف لغرض توليد بلازما مايكروية ذات درجة حرارة عالية على سطح الهدف [١].

على مر السنين، طورت الكيمياء التحليلية الكثير من التقنيات والأدوات. بعض هذه الأدوات والتقنيات ذات طبيعة نوعية لتحديد نوع تواجد العناصر والمركبات في المادة ، وهناك طرق أخرى ذات طبيعة كمية حيث تقوم بقياس مقدار تواجد عنصر أو أكثر في المادة. وفي هذه التقنيات فان علم التحليل الكيميائي يعتمد على تهيج العينة أو المادة بواسطة الضوء أو الكهرباء أو المجال المغناطيسي ليحدث تغير في العينة فتكشف عن المركبات الكيميائية المكونة لها ، مثل تقنية مطياف

الكتلة **(Mass Spectrometry)** وهي من التقنيات المعتمدة (فمثلا اذا أراد عالم بيولوجي ان يعرف ما المادة السامة الملوثة لنوع من السمك، فانه سيأخذ عينة من الأغشية العضلية للسمكة ويقوم بتحليلها في سائل يعمل على إذابتها. بعد ذلك يتم إدخال المحلول الناتج في جهاز مطياف الكتلة حيث تبدأ عملية التحليل بقذف المحلول بالإلكترونات لتحويل الذرات والجزيئات في العينة إلى أجسام مشحونة تعرف باسم الايونات **(Ions)** . يقوم البيولوجي باستخدام مجال كهربائي أو مجال مغناطيسي لفصل الايونات المختلفة بناء على كتلها أو مقدار شحنتها، وبهذا يستطيع أن يكشف المادة السامة الملوثة للسمك مثل مادة **(DDT)** وهي مادة سمية تستخدم في عمليات الصيد الغير قانوني للأسماك تسبب مخاطر تسمم للأنسان [٢].

في السنوات الأخيرة استخدم الليزر لتهيج المادة وأصبح الاعتماد على الليزر كأداة تحليلية من الأدوات التي لا يمكن الاستغناء عنها. وكل التقنيات التحليلية التي تستخدم الليزر تصنف إلى مجموعتين الأولى تعرف باسم طريقة الكشف الضوئية والثانية تعرف باسم طريقة الكشف غير الضوئية [٣].

يعتمد مبدأ عمل طريقة التقنيات التحليلية غير ضوئية عن طريق تمييز العناصر المختلفة من الموجة الصوتية المتولدة. هذه التقنية تعرف باسم (Photoacoustic Pulsed-Laser) أي الفوتون الصوتي الناتج عن نبضة الليزر والتي تعمل بتوجيه الليزر على العينة. وعندما تمتص العينة الطاقة من الليزر، ترتفع درجة حرارتها وتتمدد، مما يتسبب عن ذلك إحداث أمواج ضغط صوتي (Acoustic Pressure Wave). يستخدم متحسس كهرو-أجهادي (Transducer) انضغاطي

يعمل على تحويل الاهتزازات الميكانيكية إلى نبضات كهربائية يتم تحليلها حاسوبيا فيما بعد لغرض التعرف على المكونات [4]. ومن طرق التحليل الغير ضوئية الاخرى المطياف الأيوني الحركي (Ion Mobility Spectrometer) الذي يعرف بالاختصار (IMS)، حيث يستخدم الليزر في هذه التقنية لانتزاع قطع او أجزاء صغيرة من سطح العينة قبل أن تحدث له تأين. الايونات التي تنتج بسبب نبضات الليزر في العينة تدخل في بخار غازي يتدفق بسرعة كبيرة. يقوم الباحثون بقياس سرعة حركة الايونات في الغاز، والتي تتأثر بحجم وشكل الايونات [5].

اما تقنيات الكشف الضوئية التي تعرف باسم التحليل الطيفي بالليزر (Laser Spectroscopy) فان التحليل الطيفي يعمل على استحثاث العينة ثم تحليلها للحصول على الطيف الكهرومغناطيسي الناتج عن الانبعاث الإشعاعي أو الامتصاص الإشعاعي. حيث يعتبر علم الطيف من الأدوات التحليلية الهامة وهنالك عدة انواع من التحليل الطيفي باستخدام الليزر:

١) مطيافية رامان (Raman Spectroscopy) :

هذه التسمية تعود إلى مكتشفها العالم الهندي (C.V. Raman) الذي قام بقياس التشتت الناتج عن ضوء أحادي اللون عندما يسقط على العينة. الضوء الأحادي اللون ناتج عن ليزر ايونات الارجون تم توجيهه بواسطة مرايا وعدسات ليسقط بشكل مركز على العينة. معظم أشعة الليزر ترتد عن العينة وتتشتت عند نفس الطول الموجي لضوء الليزر ولكن بعض أشعة الضوء تتشتت عند أطوال موجية مختلفة. وهذا بسبب تفاعل أشعة الليزر بالحركة الاهتزازية للجزئيات المكونة للعينة (Phonons)هذه الاهتزازات تجعل فوتونات الليزر تكتسب أو تفقد

طاقة. الانزياح في الطاقة يعطي معلومات عن أنماط الاهتزازات في العينة [٣].

٢) مطيافية الفلورة (Fluorescence Spectroscopy):

تعود تسمية الفلورة (Fluorescence) تعود إلى الإشعاع المرئي المنبعث من بعض المواد بسبب سقوط إشعاع ذو طول موجي اقصر من الطول الموجي المنبعث على المادة. في الفلورة المستحثة بواسطة الليزر (Laser Induce Fluorescence – LIF)، حيث يتم تسليط أشعة الليزر النيتروجين أو ليزر الصبغات العضوية على العينة. فيتم إثارة الكترونات العينة لمدارات ذات طاقة عالية. وبعد مرور فترة زمنية قصيرة في حدود بضعة نانوثانية تعود الالكترونات إلى مستويات الطاقة الأرضية. وتفقد هذه الالكترونات طاقة يشعها في صورة فوتونات عند أطوال موجية أطول من الطول الموجي لليزر. وذلك لان مستويات الطاقة للذرات والجزئيات مميزة لذا فان الطيف الوميضي الناتج يكون منفصل ويعطي بصمة محددة للتعرف على العينة التي أنتجته [٥].

٣) المطيافات البصرية البلازمية المقرونة بالحث بواسطة التذرية الليزرية

Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy - LA-ICP-OES :

في هذه التقنية يتم توليد البلازما من خلال جهاز يدعى شعلة البلازما (plasma torch) الذي يكون من ثلاثة أنابيب من السليكا متحدة المركز محاطة بملف معدني .عندما يمر التيار الكهربائي خلال الملف يتولد مجال مغناطيسي يعمل على توليد تيار الكهربائي في الغاز (عادة ما يكون الاركون) يعمل على اثارة ذرات الاركون ويحوله الى بلازما، وتخرج البلازما من فوهة جهاز شعلة البلازما. ويمكن استخدام

هذا الجهاز في تحليل العينة. وفي الجهاز (ICP–OES) الذي يستخدم الليزر، يستخدم ليزرالنديميوم – ياك (Nd:YAG) لتبخير أو انتزاع أو قطع جسيمات دقيقة (Ablate) من سطح العينة. وبعد ذلك تمرر الجسيمات المنتزعة في شعلة البلازما لتتحول إلى الحالة المثارة ثم تبعث ضوء. يمكن تحليله للتعرف على طبيعة هذه الجسيمات العناصر المكونة لها [٣].

٤)التحليل الطيفي الانهياري المستحث بواسطة الليزر

Laser–Induced Breakdown Spectroscopy – LIBS

يتم في هذه الطريقة تبخير العناصر التي تتضمنها العينة وتحفز بواسطة نبضة ليزر ذات قدرة عالية وتكوين البلازما الساخنة والتي تولد الطيف الذري الايوني الذي هو سمة من سمات التركيب العنصري للهدف، حيث ان لكل عنصر خطوط انبعاثات فريدة من نوعها تعمل كـ "بصمة" للعنصر. وبعد ايجاد الطيف، يستخدم الطول الموجي لخط الانبعاثات للتعرف على وجود العناصر بعد طرح الخلفية الاشعاعية المصاحبة لخط الانبعاث المختار لتحديد العنصر في تركيب العينة[٥].

أن التقنيات الطيفية الذرية التقليدية مثل التذرية بواسطة الليزر المصحوب بانبعاث طيفي من البلازما الناتجة (LA–ICP–OES) و مطيافية الكتلة (ICP–MS) والتحليل الطيفي للأمتصاص الذري (AAS) يكون فيها الاداء التحليلي ممتاز لكن العينات فيها تتعرض لضرر كبير اوتدمر بالأضافة لكونها خطرة بيئيا، حيث تتطلب استخدام مواد كيميائية خطرة الي جانب كونها تحتاج وقت طويل نسبيا. وبالمقارنة مع تلك الطرق تمتاز تقنية (LIBS) بأنها تحوي العديد من المزايا مثل

بساطة وصغر بنية التجربة، سهولة تحضير العينه، حيث ان عملية تحليل سطح العينة ستكون بأقل ضرر على المادة، وكذلك امكانية فحص العينات عن بعد خاصة في المناطق الخطرة أو التي يصعب الوصول إليها، الى غيرها من الأستخدامات الأخرى [٦].

نظرا لمزايا (LIBS) فقد تطورت التقنية بشكل سريع منذ اختراعها في ستينيات القرن الماضي وتم استخدامه بنجاح في كل من التحليل الكمي والتحليل النوعي في مختلف المجالات، بما في ذلك الرصد البيئي (Hahn and Lunde [٧]،. Samek et al [٨]، Hettinger et al. [٩])، والرصد الصناعي (Grant et al.) [١٠]، Kraushaar et al. [١١]،. Garcíaet al [١٢])، واستكشاف الفضاء (Radziemski and Cremers [١٣])، وتحليل مختلف المواد مثل تحديد الاصباغ المستعملة في الاعمال الفنية المرسومة (Anglos et al.) [١٤])، والحفريات الاثرية (Melessanak et al [١٥])، والبيولوجية (Labbé et al. [١٦])، والجيولوجية (Anzano et al. [١٧])، والمواد الزراعية (Vadillo et al.) [١٨]، Sirven et al [١٩]،. Kaiser et al [٢٠]،) .

وعلى الرغم من أن تقنية (LIBS)لها مزايا هائلة بالمقارنة مع التقنيات الطيفية الأخرى، الا ان لها حدود أيضا. على سبيل المثال ، شدة اشارة غير مستقرة ، المحدودية العالية للكشف (LOD) ، تكرارية النتائج، الخ. كما درست العديد من البحوث العوامل البيئية ومعايير الأجهزة التي تؤثر على كفاءة التحليل لمنظومات الـ (LIBS)، والحلول المستخدمة لتقليل وحل المشاكل التي تتضمن تطبيقات المرحلة الدورية ، معدل اطلاقات الليزر المتراكمة ، ومقدار تجانس العينات.وفي

المحصلة، فان طيف (LISB) يحتوي على معلومات واسعة، ومعقدة تصف التركيب العنصري للهدف، فاذا ما تم تحليل الطيف بدقة وكفاءه، عندها يمكن استخدامه في التحليل الكمي لتركيب العناصر للهدف [٢١].

أن هذا البحث يتكون من جزئين:

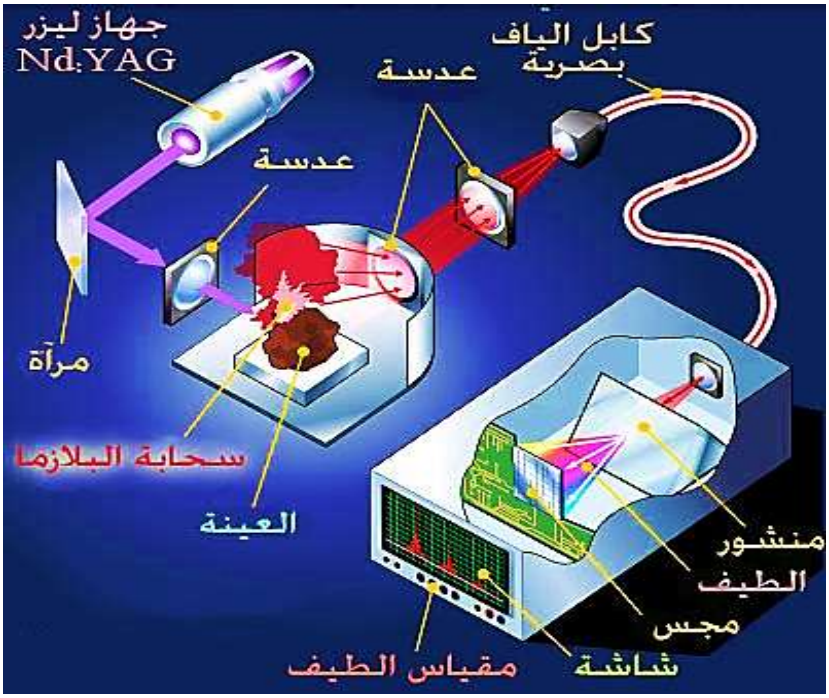
١. **الجزء الأول:** توظيف منظومة البلازما المحتثة بالليزر لغرض تحليل وتحديد خطوط الأنبعاث الطيفي الأمتصاصي لعناصر نقية والتي تتواجد في التربة العراقية والتي تعتمد لتحديد البنية التركيبية للقطع الأثرية الموجود في العراق.
٢. **الجزء الثاني:** توظيف تقنية التحليل الطيفي للبلازما المحتثة بالليزر لغرض تحديد نسبة الكاربون المشع(^{14}C) الى العنصر الرئيسي كاربون (^{12}C) من خلال احتساب عرض الفاصلة الترددية بين فرق الانبعاثات للكاربون والكاربون المشع، ومن معرفة النسبة المئوية يمكن تحديد عمر المادة الأثرية التي تحتوي بقايا مواد عضوية والتي تتكون بصورة اساسية من مركبات الكاربون.

المبادئ الاساس لتقنية التحليل الطيفي الانهياري المستحث بواسطة الليزر:

في تقنية الـ (LIBS) يستعمل ليزر نبضي عالي القدرة لتوليد للبلازما المحتثة بالليزر (LIP) على سطح العينة الصلبة في الفراغ أو في المحيط الغازي الذي يكون فيها الضغط القياسي يتراوح من (١mp الى ١٠٠٠mp). الاطياف المنبعثة من المناطق المحفزة تكون معظمها ذرات وايونات ذات شحنات واطئة ، وتستخدم لتطوير المعلومات التحليلية النوعية والكمية [٢٢].

تتألف عملية التحليل بواسطة تقنية الـ (LIBS) من أربعة أجزاء أساسية وهي على النحو الموضح في الشكل (١-١) وكمايلي [٢١]:

١. الجزء الرئيسي هو الليزر، ويستخدم (LIBS) ليزرالنديميوم–ياك (Nd:YAG) الذي طوله الموجي (١٠٦٤ nm)، ولكن تجدر الإشارة إلى أن أنواع أخرى من الليزر يمكن استخدامها أيضا. يعمل الليزر بنظام النبضات كل نبضة تصل إلى العينة يكون لها زمن يتراوح من (5 ns إلى ٢٠ ns).



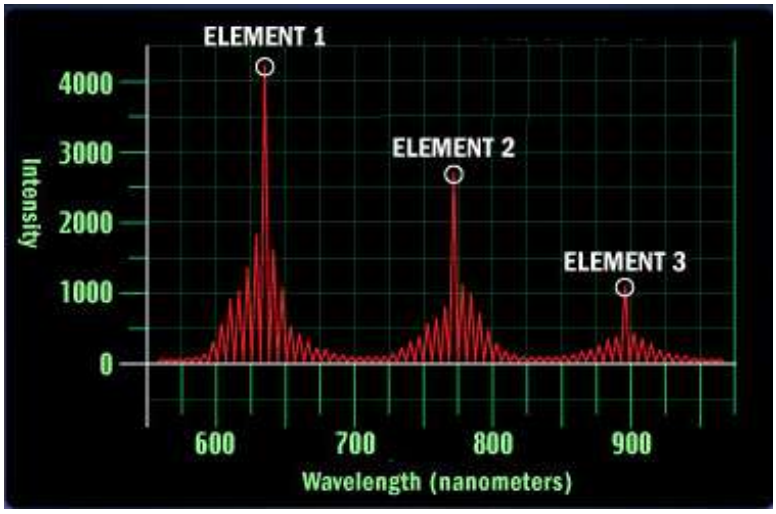
الشكل (١–١): التحليل الطيفي الانهياري المستحث بواسطة الليزر [٢٢].

٢. يمر شعاع الليزر عبر عدسة تقوم بتجميع طاقة الليزر على العينة. بعض الأنظمة تعمل في المختبر مثبتة على منضدة خاصة تحتوي على العينة داخل مفرغة هواء. ولكن بعض الأنظمة الأخرى تكون محمولة ويمكن نقلها إلى المكان الذي فيه العينة المراد فحصها. وعلى كل الأحوال فانه كلما كان تركيز أشعة الليزر اكبر كلما كانت الطاقة اللازمة لانتزاع الجسيمات

من سطح العينة اقل. كل نبضة من نبضات الليزر تحمل طاقة في حدود (١٠ mj إلى ١٠٠ mj). وهذه الطاقة كافية لانتزاع بعض جسيمات المادة. وهذه الجسيمات تكون متأينة وتكون ما يعرف باسم سحابة البلازما (Plasma Plume).

٣. تتمدد سحابة البلازما المكونة من الغاز المتأين وخلال فترة زمنية في حدود ميكروثانية تبدأ الذرات في الاسترخاء وتنتقل إلى المدارات الأرضية مطلقة فوتونات ضوئية تعرف باسم طيف الانبعاث (Spectral Emission). تسقط هذه الفوتونات الضوئية على عدسات تجمعها وتركزها على نظام من الألياف البصرية (Fiber Optic)، يقوم نظام الألياف البصرية بنقل الضوء إلى المطياف.

٤. يحتوي المطياف على موشور، يعمل على تشتيت الضوء حسب طوله الموجي وتقوم كاميرا خاصة بتسجيل الطيف لمزيد من الدارسة والتحليل. وبدارسة نوع الأطوال الموجية للضوء المنبعث ومقدار شدتها ، ويمكن التعرف على العناصر الموجودة في العينة ومقدار تركيزها، كما في الشكل (١-٢).



الشكل (١-٢): الطيف الناتج من التحليل الطيفي الانهياري المستحث بواسطة الليزر [٢٢].

يعمل الـ (LIBS) بتركيز شعاع الليزر على منطقة صغيرة على سطح العينه المراد تحليلها . عندما يتم اطلاق نبضة الليزر على الهدف تتأين كمية صغيرة جدا من المادة والتي تمتص بسرعة طاقة الليزر لتشكيل عمود البلازما بدرجات حرارة تتراوح عادة من (١٠٠٠ K) الى (١٠٠٠,٠٠٠ K) . بالنسبة للبلازما الـ (LIBS) ، فأن درجة الحرارة تكون غالبا ضمن المدى من (10000 K) الى (٢٠٠٠٠ K). في مثل هكذا درجات حرارة ، تتفكك المواد المذابة (تتحلل) الى ايونات محفزة و أصناف ذرية. وفي نفس الوقت، تنبعث من البلازما طيف متصل لا يحتوي على أي خطوط طيفية وبهذا فأنها لا تقدم اي معلومات مفيدة عن ماهية الذرة أو نوعية الجزيئة. على أية حال، خلال فترة زمنية قليلة تتسع البلازما بسرعة عالية ومن ثم تبرد، هذه العملية تعتمد على خصائص نبضة الليزر المحفزة للمادة وتكوين خاصية البلازما المراد تحليلها [٢٣].

الأعمال والدراسات السابقة:

دراسة تاريخية موجزة:

مع اختراع ليزر الياقوت (Ruby laser) عام ١٩٦٠، لوحظ وجود البلازما المحتثة بالليزر. وفي المراحل الاولى من تطوير تقنية الليزر تم أستخدام الليزر كمصدر لفصل نظائر العناصر. في عام ١٩٦٣، قام كل من (Debras-Gudon) و (Liodec) باجراء اول تجربة أستخدام الليزر في مجال تحليل العناصر، حيث استخدم لتحليل التركيب الكيميائي للأسطح، والذي يمكن اعتباره تاريخ نشأة تقنية التحليل الطيفي المستحث بواسطة الليزر (LIBS) [٢٤].

اجريت العديد من تجارب الـ (LIBS) على الاسطح الصلبة، في الغازات والسوائل وكان لمتطلبات الدراسات لاستخدام الـ (LIBS) في دراسة مختلف المواد دور كبير في تطوير ادوات خاصة لتستخدم مع الـ (LIBS). تضمنت التطويرات الأولية القشط (الإزالة) بالليزر (Laser Ablation) والتهيج العرضي (Cross-Excitation) مع الشرارة الأعتيادية (مثل الناتجة من الاقطاب). فقد لوحظ ان الشرارة يمكن أن تلوث وتعقد التحليل من خلال ادخال مادة القطب، لذلك طورت طريقة التهيج لعرضي بدون اقطاب (Cross-Excitation by Electrode-Less) مثل، البلازما بالتقارن الحثي (Inductively -Coupled Plasma). وعلى الرغم من ان هذه الاجهزة يمكن لها التعامل مع العينات غير الموصلة (Non-Conducting Samples) الا أنها لا تضاهي دقة وكفاءة اجهزة التحليل الطيفي المعتمدة على الشرارة التقليدية [٢٤].

في بدايات سبعينيات القرن الماضي، بعد أن اصبحت ادوات الـ (LIBS) الاكثر تطور متاحة، تطور التحليل الطيفي بالتمييز الزمني

(Spectroscopic Time-Resolved Analysis) للبلازما المحتثة بالليزر لمراقبة تشكل البلازما وساعد على التمييز فرق بين الخلفية المتصلة عن الطيف الخطي. كما سُخرت ايضاً أنظمة كشف مختلفة للحصول على تمييز الاطياف اللحظية (Temporally Resolved Spectra) .وبتطور الكواشف، أنتقلت الطرق المفضلة لقياسات الـ (Time-Reolved LIBS) الى كاشف إقران الشحنة (Charge Coupled Detectors-CCD) وكاشف إقران الشحنة المكثفة (Intensified Charge Coupled Detectors – ICCD). ومن هذه الدراسات الأولية المبتكرة على انظمة التصوير والتسجيل للأطياف هي ماقام به كل من الباحثين: Schroeder et al [٢٥]، و Menzies et al سنة [٢٦]، و Koppel et al سنة [٢٧]، و Brunol et al [٢٨].

امتدت دراسات التمييز الزمني لبلازما الليزر (Time-Resolved Laser Plasma) الى الثمانيات القرن الماضي وتوسعت مجالات البحث نتيجة لتوسع ادراك فوائد بلازما الليزر واصبح اكثر وضوحا نتيجة ان الليزر ومكونات الـ (LIBS) أصبحت اصغر حجما واسهل استعمالا. خلال هذه الفترة، استخدم الـ (LIBS) في العديد من المجالات مثل: تشكل البلازما [٢٩]، تأثير المصفوفة الفيزيائية والكميائية على تحليل العناصر [٣٠]، البلازما في الماء [٣١]، استخدامات تقنية الـ (LIBS) في تحليل الهباء الجوى (Aerosols) [٣٢] وغيرها.

أن التقدم في كل من الاجهزة وفهم مبادئ وتقنيات بلازما الليزر جعلت الـ (LIBS) اكثر قدرة على مواجهة العديد من المشاكل مثل

الكشف عن الغبار السام في الهواء وعلى المرشحات [٣٣]، الكشف عن الغازات الخطرة [٣٤]، الكشف عن الهباء الجوي [٣٦]، والسوائل [٣٧].

ركزت دراسات أخرى على تشخيص وتحسين البلازما من أواخر الثمانينات وحتى أوائل التسعينات. حيث تم وصف خصائص ليزر البلازما المحتثة وتحديد معايير البلازما مثل درجة حرارة الالكترون والكثافة ومن قبل باحثين مختلفين امثال (Essien and Rodziemski) في عام ١٩٨٨ [٣٧]، و (Grand et al) في عام ١٩٩٠ [٣٨]، و (Sabsabi) في عام ١٩٩٥[٣٩]. وأجريت محاولات أيضا لتعزيز انبعاث البلازما عن طريق المجال المغناطيسي[٤٠]، أو حقل كهربائي [٤١].

من التسعينات وحتى عام ٢٠٠٠، تطورت الدراسات والبحوث في تقنيات الـ (LIBS) في مجال تطبيقاته ومفاهيمه الاساسية بسرعة وأستمرت التحسينات على تحليل الـ (LIBS) الكمي. وقد تحسن الـ (LIBS) الكمي في تحليل الهباء الجوي [٤٢]، الاعمال الفنية [٤٣]، الخامات [٤٤] وايضا التحكم بمنظومة الـ (LIBS) عن بعد [٤٥].

أن تقنية التحكم بمنظومة الـ (LIBS) عن بعد بدأت في الثمانينات، وتطورت بسرعة منذ تسعينات القرن الماضي، وشملت مواضيع متعددة مثل تحليل العناصر عن بعد [٤٦]، متحسسات الالياف البصرية في التطبيقات عن بعد [٤٧]. ان استخدام الـ (LIBS) لتحليل السطوح الهلالية (اسطح الكواكب) تم لأول مرة من قبل (Blacic et al) [٤٨] و (Kane et al) [٤٩]. وقدمت سلسلة من الاعمال بواسطة (Knight et al) [٥٠] و(Wiens et al) [٥١] مساهمات أضافية لاستكشاف وتحليل الكواكب بمساعدة الـ (LIBS).

نبذة عن الدراسات الحديثة:

منذ أول اجتماع دولي على تقنية الـ (LIBS) والذي عقد في عام ٢٠٠٠ في بيزا، ايطاليا مرورا بأخر ندوة حديثة (Euro-Mediterranean) عن الـ (LIBS). فقد تطورت تقنية الـ (LIBS) بشكل تدريجي الى قوة تحليلية قوية ومتعددة الاستعمال. ويمكن ملاحظة اثر تطوره ونضوجه بصورة واضحة بأستخدامه في علم تحليل الطبقات الجيولوجية لكوكب المريخ في مهمة عام ٢٠٠٩. تضمنت المجالات الجديدة في الدراسة زيادة الاكتشافات التحليلية في المنطقة الطيفية فوق البنفسجية الفراغية، وفي التطبيقات الحيوية على أسنان الانسان، العظام والنسيج، التخطيط والتصوير السطحي (المسح بأستخدام الـ (LIBS))، أجهزة القياس المستخدمة في الأغراض التسويقية، وغيرها [23].

ان ثلث الدراسات الحديثة لتقنية الـ (LIBS)، ركزت على دراسة بالمبادئ الاساسيات والنظريات (بما في ذلك دراسات النمذجة والمعايرة). وكان هناك تركيز عملي على تقنية النبضة المزدوجة (Double Pulse DP -) تتضمن: (DP-LIBS). أستخدام نبضة ليزر الفيمتو-ثانية (Femto-Second Laser) من قبل (Pinon) من اسبانيا [52]، تقنية الـ (LIBS) ذات الدقة العالية للياقوت الازرق بأستعمال الـ النبضة المزدوجة في الفيمتو-ثانية (Femto Second Double Pulse) من قبل (Baument) من المانيا [53]، تحسين كفاءة الأنبعاث باستخدام نبضة ليزر ثنائي أوكسيد الكاربون الأني مع ليزر الانديك من قبل (Waterbury) من الولايات المتحدة [٥٤]، الدراسة الاساسية لتأثير الـ (DP-LIPS) من قبل (Giacomo) من ايطاليا [55].

تهدف التقنيات الاخرى ايضا الى تحسين كفاءة مطيافية الأنحلال (Breakdown Based Spectroscopy) التي تتضمن: الأنحلال بالسلك المحتث (filament–induced breakdown) على الأغشية العضوية الرقيقة من قبل (Baudelet) من الولايات المتحدة [٢٢]، تحسين الموجات الصغرى للشرارة المحتثة (Spark–Induced Breakdown) من قبل (Kaneko) [٢٣] من اليابان، وتحسين الموجات الصغرى بمساعدة الليزر للـ (LIBS) من قبل (Efthimion) من الولايات المتحدة [56]. بالأضافة الى دراسات النماذج التي هدفت لتوفير مفاهيم أعمق لعملية تشكل البلازما، ومنها الدراسة المتعلقة بالأنبعاث بالخطوط المتعدد (Multiple Emission Line) من قبل (Mungas) من الولايات المتحدة [٥٧]، أو التحليل متعدد العناصر (Multi–Element Analysis) من قبل (Death) من أستراليا [٥٨].

زيادة قدرة تحليل الـ (LIBS) من اجل الحصول على القدرة الاعلى في الأداء و تحليل أكثر من متغير أحصائي ، استخدمت في العديد من التطبيقات مثل ، تحليل العناصر المتعددة من خلال اندماج الـ (LIBS) و(Chemometrics) أدت الى توسيع مقدرة الـ (LIBS) التحليلة. حيث توسع تحليل المنظومة هنا ليشمل العينات مثل الخامات المعدنية، ماء البحر، البخاخات أو العينات الصلبة المغطاة بقطرات الماء، العينات الحيوية والعضوية و التحاليل الجيوكميائية الاخرى. وكتحسين اضافي بعد بذل جهود لتحديث وتطوير مطياف (LIBS) عن طريق دمج الـ (LIBS) مع مطيافية رامان (Raman Spectroscopy) أو مطيافة الأنحلال المحتث بالشرارة (Breakdown Spectroscopy–SIBS Spark–Induced)، او مطيافية

الفلورة المحتثة بالليزر (laser Induced Fluorescence–LIF)، مطياف ليزر التذرية الحثي المدمج مع كتلة البلازما(Laser Ablation Inductively Coupled Plasma–Mass Spectroscopy–LAICP–MS) وتحسين الرنين [23].

اما في مجال دراسة مجالات ومزايا استخدام تقنية الـ (LIBS) والعوامل المؤثرة على كفائتها، قام (Winefordner et al.) [59]، بعمل دراسة عن مزايا ومدى ملائمة تقنية الـ (LIBS) في تحليل العناصر بالمقارنة مع العديد من طرق قياس الطيف الذري الاخرى. حيث وضع في الحسبان العديد من العوامل التي يمكن ان تؤثر مثل طاقة الكشف، الانتقائية، احتمالية تعدد العناصر، الكلفة، مجالات التطبيق.

قدم (Song) [٦٠] ، وصفا لأحدث التطورات على أجهزة الـ(LIBS). كما وتضمنت الدراسة أنظمة الليزر اكزايمر، ثنائي أوكسيد الكاربون، نديوم–ياك (Nd:YAG) وأدائها لقياسات الـ (LIBS). كما وصف الباحث العديد من الطرق الجديدة بما في ذلك النبضة المزدوجة (UV) بالمقارنة مع LIBS، متعدد الالياف، الاجتثاث بالرنين، بالاشتراك مع تقنيات الفلورة المحتثة بالليزر (LIF)، وأعتبر مطياف الـ (Echelle Spectroscopy) ايضا مزيج من شحنات مختلفة مقرونة بالأجهزه أو (CCDs).

ومنذ عام ٢٠١٠ هناك تأكيد متزايد على اهمية طرح الـ (LIBS) تجارياً وايجاد تطبيقات مبتكرة مثل منظومة الـ (LIBS) المتنقلة، والتي يخدم توفيرها المجالات الأمنية وفي الأدلة الجنائية وغيرها من التطبيقات الاخرى .

نستنتج من هذه الدراسات ، أن الـ (LIBS) طور ليكون طريقة تحليلة فريدة ومتعددة الاستعمال. حيث استمرت الدراسات بالتركيز على توسيع القابلية التحليلية للـ (LIBS) وذلك عن طريق أما بتحسين اجراء الـ (LIBS) أو بدمجه مع التقنيات الجديدة و المتطورة الاخرى. من ناحية أخرى، العديد من الدراسات الاولية في تاريخ الـ (LIBS) عادت للظهور بسبب الحاجات المتزايدة أو لتحسين القابليات الفعالة. ومن خلال هذه الدراسات يتبين ان تقنية الـ (LIBS) ستكون دائما اداة تحليلة قوية في مختلف المجالات.

تطبيقات تقنية التحليل الطيفي الانهياري المستحث بواسطة الليزر (LIBS) :

منذ أكتشاف الليزر في ستينيات القرن الماضي، طورت مختلف التقنيات الطيفية الجديدة بأستخدام الليزر. وبسبب الخصائص الفريدة لأشعة الليزر مقارنة بمصادر الضوء الاعتيادية كألاتجاهية، التماسك، الطاقة العالية، الشعاع النبضي وأُحادية اللون. وبسبب تلك الخصائص الفريدة لليزر فقد استحدثت العديد من المجالات الجديدة في تطبيقات التحليل الطيفي الحديث وأعتبرالليزر أداة أساسية في التقنيات الطيفية الحديثة.

لتقنية الـ (LIBS) تطبيقات كثيرة في مجالات الكيمياء التحليلية، تحليل العناصر، تحليل المنتجات، وتطبيقات أخرى في مجالات طرق التحليل الطيفي الشائعة. في المجالات الصناعية، يستخدم الـ (LIBS) لتحليل السبائك ويعتبر الـ (LIBS) من الطرق المفضلة لأن هذه التقنية يمكن ان تطبق مباشرة على العينة الصلبة دون الحاجة لعمليات تحضير ومعالجة العينة، مما يوفر في الوقت وتكاليف التشغيل. وتعتبرالسبيكة

الاكثر أهمية هي سبيكة الفولاذ بسبب تطبيقاته الصناعية الواسعة، لذلك فأن كشف العناصر هو أحد التطبيقات الرئيسية لـ (LIBS) في الدراسات الفولاذية . حيث تتكون سبيكة الفولاذ بصورة أساسية من الحديد، مع نسبة كاربون تتراوح ما بين (0.1%) (1.17%) ويعتبر الكاربون المادة المشابه الاقل تكلفة لأضافتها مع الحديد، على سبيل المثال، محتوى الكاربون في السبائك التي تستعمل لصناعة أجسام السيارات ومشعات التدفئة المركزية يجب أن لا تتجاوز عن(0.3%) والذي يعرف بالفولاذ المخفض الكاربون، أما في صناعة الجسور والسفن فأن السبائك المستعلة تحتوي على تركيز متوسط للكاربون بنسبة تتراوح ما بين 0.3% و (0.7%). وبالاضافة الى ذلك، يوجد الفولاذ عالي الكاربون والذي يحتوي على نسب كاربون تتراوح من الـ(0.7%) وترتفع الى حوالي الـ (1.3%) تستعمل ادوات القطع المختلفة بسبب صلابتها. وهناك عناصر أخرى مثل الالمنيوم، أحادي أوكسيد الكاربون، النحاس، المغنسيوم، الموليبيدنيوم، النيكل، السيلكون، القصدير، التيتانيوم، الفانديوم، تضاف كعوامل لزيادة الصلابة لتمنع تفكك النظام الشبكي البلوري لذرة الحديد. كل هذه العناصر لها تأثير كبير على التركيبة والخواص الفيزيائية لسبائك الكاربون فولاذ، فالدقة العالية للتركيب الكميائي للفولاذ مطلوبة للمهام العديدة المرتبطة بسيطرة العمليات في صناعة الفولاذ. ومن خلال الدراسات التي اجريت تم تحسين كفاءة الكشف لتقنية الـ(LIBS) لإعطاء افضل نتائج في الكشف عن نسب العناصر وتم تحديد نسب العناصر المختلفة في الفولاذ بنسبة اجزاء في المليون [61].

في مجالات الأثار والتحف الفنية، استخدمت تقنية ايضا الـ (LIBS) في المتاحف لدراسة اللوحات الفنية، حيث ان اغلب اللوحات الفنية الثمينة تعود للقرن السابع عشر، وبمرور السنين جرت عليها العديد من عمليات الصيانة والترميم على اللوحة مما أضاف طبقة جديدة قد تكون غير مرئية فوق الألوان الأصلية التي استخدمها الفنان. بالإضافة إلى ذلك فان التراب والدخان ممكن تكون قد التصقت بسطح اللوحة، مما سببت تعتيم بسيط للوحة جعلت من القطعة الفنية تبدو باهتة بدون رونق أو جاذبية. فقررت إدارة المتحف أن تقوم بتحليل هذه اللوحة لفهم ماذا حدث لها عبر السنوات الماضية وما هي المواد التي ترسبت فوق اللوحة. ان استخدام أي نوع من المواد الكيميائية كمنظفات لإزالة الطبقات التي ترسبت على اللوحة قد يصيب اللوحة بضرر بالغ حتى لو كان استخدام هذه المنظفات يتم بعناية فائقة فانه لا يمكن لا احد ان يعرف اذا كانت عملية التنظيف هذه لن تؤثر على الألوان الأصلية للوحة. ولكن باستخدام تقنية (LIBS) يمكن ان تتم عملية التنظيف بدون ان تمس الألوان الأصلية للوحة. حيث تؤخذ اللوحة الأصلية لجهاز الطيف المستحث بواسطة الليزر وتمسح كل سنتمتر فيها ليتم تحليله. وبقيام الليزر بانتزاع طبقات رقيقة من سطح اللوحة وبدارسة الطيف المنبعث من البلازما المتكونة نتيجة للانتزاع يمكن تحديد بدقة نوع الجزئيات الموجودة على اللوحة والتي يجب التخلص منها. على سبيل المثال، عندما نحلل مساحة من اللوحة ذات لون ابيض، فإننا نعرف نوع الأصباغ المختلفة المستخدمة فيها. فمثلا اذا احتوت هذه الأصباغ على عنصر الرصاص

وأخرى احتوت على عنصر التتانيوم. فان التيتانيوم لم يكون متوفر في الأسواق حتى العام ١٩٢٠ فنستطيع ان نعرف ان التيتانيوم جاء نتيجة عمليات الترميم التي قام بها فنيو المتحف أوقات سابقة. وليس هذا فحسب حيث يستطيع المختص ان يعرف أيضا بدقة سمك كل طبقة والطبقة التي تليها من خلال دراسة طيف الانبعاث وتحليله فاذا تغير الطيف يعرف انه انتقل لطبقة جديدة. في الواقع بدأ استخدام تقنية الطيف المستحث بواسطة الليزر (LIBS) على مساحات صغيرة من لوحات فنية ولكن في القريب العاجل سوف يصبح استخدام هذه التقنية وسيلة معتمدة لتحليل اللوحات الفنية واستعادتها إلى أصلها. وذلك من خلال إزالة الطبقات الغير مرغوب فيها طبقة طبقة حتى الوصول إلى الطبقة الأصلية للوحة الفنية [43].

وفي مجالات الفضاء تم استخدام نظام ليزري بتقنية (LIBS) في مشروع مختبر المريخ (Chem Cam Rock laser for the Mars Science Laboratory) من قبل مختبرات (Los Alamos National Laboratory's) حيث ثبت النظام على عربة فضائية تسير على كوكب المريخ. فعندما تنطلق نبضة ليزر على تربة المريخ فان ضوء الليزر المتشتت عن غبار تربة المريخ ينعكس ويلتقط بواسطة أجهزة خاصة مثبتة على العربة الفضائية يمكنها من معرفة التركيب الكيميائي للتربة [62].

في المجالات الطبية، أطباء الأسنان بدءوا باستخدام تقنية (LIBS) لتحديد العمق الذي يجب ان يصلوا له في تجويف السن. وفي مجالات البناء، تعتمد مختبرات ضبط الجودة على هذه التقنية في تحديد

مقدار العناصر المضافة إلى الألومنيوم المستخدم في البناء للتأكد من ان النسبة المطلوبة هي التي تم إضافتها للخليط. كما ان علماء الآثار والطب الشرعي يستخدموا هذه التقنية في عمليات التحليل للحصول على معلومات دقيقة. وفي المجال الأمني والعسكري، يمكن استخدام تقنية الـ (LIBS)في مجالات مختلفة مثل كشف المتفجرات، حيث يحمل نظام ليزر مكون من جهاز ليزر ومجس يقوم الجندي باستخدامه لتوجيه نبضات الليزر على أي أجسام مشبوهة في الطريق ليتعرف على المواد المتفجرة والألغام المزروعة من خلال انعكاس نبضات الليزر إلى المجس [٦٣].

وبسبب هذه الامكانيات، تعتبر تقنية الـ (LIBS) من التقنيات الواعدة التي يمكن الاعتماد عليها في مختلف التطبيقات.

الهدف من العمل:

تصميم وبناء منظومة تحليل طيفي بصري للبلازما المحتثة بالليزر عالي القدرة ، وتثبيت معلماتها التقنية لتكون منظومة متكاملة (وتطويرها كطريقة مبتكرة) لبناء بصمة طيفية تركيبية للتربة العراقية ، تستعمل هذه الطريقة المبتكرة لغرض تحديد تركيبة الأثار العراقية ، وتحديد اعمارها الأفتراضية من خلال مطابقة ، ومعايرة الأنبعاثات الطيفية للتربة ، ومكوناتها الأساس مع انبعاثات البلازما المتولدة من قصف قطع الأثار بحزمة ليزر ذات طاقة محسوبة لا تؤثر على هيكلها ، وتكوينها ، وبذلك يتم الحفاظ عليها من التلف ، وتوفير تقنية حديثة لغرض ارشفة المعلومات الاثارية ، و البيانات ، وتحديدها بدقة عالية ،

كما تستعمل لغرض الكشف عن اصالة القطع الأثرية ، وبيان حقبتها الزمنية ، ومكوناتها ، والأرض التي تواجدت عليها هذه الاثار من ثم معرفة هل هيه عراقية ام لا ، وبذلك يتم الحفاظ على الارث الحضاري للبلاد .

الفصل الثاني

الجزء النظري

المفهوم النظري لتقنية التحليل الطيفي الانهياري المستحث بواسطة الليزر (LIBS)

يتناول هذا الفصل المفهوم الفيزيائي للبلازما المحتثة بالليزر والمتضمنة العمليات الذرية المرتبطة بمطياف البلازما، يليه توضيح للمميزات التي تعتبر مهمة لقياس انبعاثات البلازما المحتثة بالليزر.

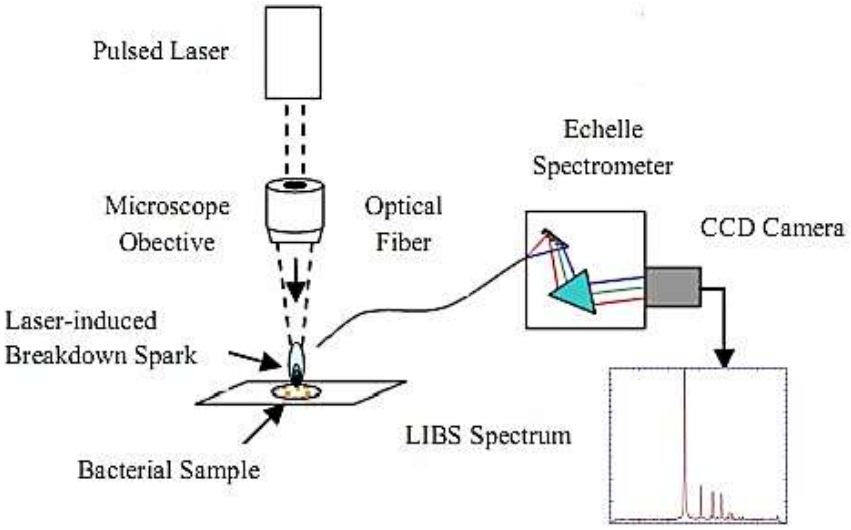
تقنية التحليل الطيفي الانهياري المستحث بواسطة الليزر (LIBS) :

مطيافية الانهيار المستحثة بالليزر (LIBS) هو تقنية الطيف الكيميائي والذي يستخدم نبضة ليزر مكثفة لتحديد التركيب العنصري للعينة والمقادير النسبية المكونة للهدف .

يوظف الـ (LIBS) نبضات ليزرية عالية القدرة في حدود عشرات الى مئات من الميغاواط لكل نبضة التي يتم تركيزها بصرياً (بواسطة عدسات)، من اجل توليد البلازما التي تبخر كمية صغيرة من مادة الهدف. تحتوي البلازما المتولدة على الذرات المثارة والايونات التي كانت موجودة في الهدف واحيانا الجزيئات التي شكلتها اعادة الترتيب من تلك الذرات. عندما تبرد البلازما، تفقد الذرات أو الايونات والجزيئات الطاقة عن طريق انبعاث عشوائي لفوتونات الطول الموجي البصري. وبالتالي التحليل الطيفي لضوء البلازما يبين العناصر الموجودة في المواد المستهدفة. التعرف التام على خطوط العديد من العناصر التي تشمل كل من الطول الموجي والشدة ضمن طيف الانبعاث ستشكل بصمة طيفية فريدة للهدف مثل عنصر الكاربون، النحاس، الذهب وغيرها [٦٣].

منظومة الـ (LIBS) النموذجية تتكون من ليزر نبضي (مثل ليزر نانو ثانية أو ليزر الفيمتو ثانية) ، والبصريات المستخدمة لتركيز شعاع الليزر على سطح العينة (مثل التربة والمواد المتفجرة، القديمة، وما الى ذلك)، وبعض الطرق البصرية لجمع الضوء الناتج اثناء عملية الـ (LIBS) (مثل: العدسات ، والمرايا ، أو الالياف البصرية) ، و مطياف

تحليل الضوء كما هو مبين في الشكل (٢-١). في الفصل الثالث سوف يتم ذكر الاعدادات التجريبية الرئيسية وتم كاتبة وصف مفصل للأجهزة والبصريات المستخدمة [٦٣].



الشكل (٢-١): مخطط منظومة الـ (LIBS) النموذجية [٦٣]

مبادئ تقنية التحليل الطيفي المستحث بواسطة الليزر (LIBS)

يمكن تلخيص العمليات الشاملة التي تحدث اثناء النانو ثانية للـ (LIBS) في الخطوات الاساسية يليها شرح بمزيد من التفاصيل [٦٤]:

١. ليزر ذو امد نبضة قصيرة (Short Pulse Duration) تسقط على المواد المستهدفة.
٢. الطاقة الساقطة ستتراكم في العينة، ونتيجة لذلك سوف تتبخر كمية صغيرة من العينة. وأن نبضة الليزر الواردة سوف تتفاعل ايضا مع عمود البخار لتوليد البلازما ذات درجة الحرارة العالية.
٣. تستخدم أحد البصريات (عدسة أو الالياف البصرية) لجمع الضوء وعنصر مطياف تشتيت (عادة نافذة مشبكة) يستخدم

لتفريق الضوء. ينشأ الضوء من انبعاث عفوي من الذرات الساخنة أو الايونات في البلازما.

٤. قمم الانبعاثات الذرية يتم تحليلها لتحديد المكونات العنصرية للعينات وتراكيزها النسبية.

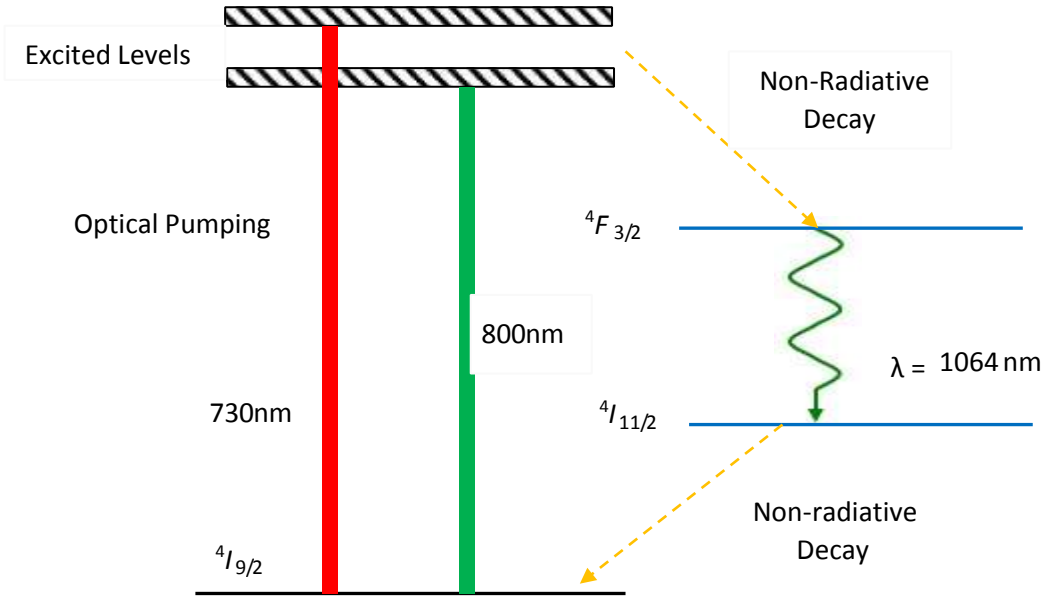
وفي ما يلي الخطوات الأربعة مع التفاصيل لإظهار كل العمليات الفيزيائية التي تحدث في الـ (LIBS):

مصدر الطاقة (Energy Source) :

تستخدم العديد من تطبيقات الـ (LIBS) ليزر نديميوم ياك (Nd:YAG) وهي مختصر (Neodymium Doped Yttrium Aluminum Garnet) النبضي مع طول موجي للأشعة تحت الحمراء بمقدار (١٠٦٤nm). وهذا الليزر هو النوع الاكثر شيوعا من ليزرات الحالة الصلبة ويستخدم على نطاق واسع الاستخدام ، وارخص ثمن ، و سهل الاستخدام ، ويمتلك طاقات ذات شدة عالية.

في ليزر نديميوم ياك، أيونات النيدميوم تضاف الى زجاج الـ (YAG) غير المتبلور حيث تعمل كوسط كسب. أن مستويات الطاقة في المستوى الثالث (Nd^{3+}) تنشأ نظام ليزر بمستوى رابع وتخطيط طاقته موضح في الشكل (٢-٢). حزمتي الضخ الرئيسيتين للأنديك تعمل عند أطوال موجية أقصر من (٩٠٠nm)، وتحديدا في المدى (730nm و٨٠٠ nm) . تقترن هذه الحزم بواسطة الانتقال السريع الغير مشع (Fast Nonradioactive Transition) الى مستوى الطاقة ($^4F_{3/2}$). عند هذه النقطة، مستوى($^4F_{3/2}$)غير المستقر (عمر ايوني طويل) سيشغل ونتيجة لذلك التوزيع العكسي (Population Inversion)

سيتحقق. بعد ذلك، تتولد انبعاث ليزر عن طريق الانتقال من($^4F_{3/2}$) الى ($^4I_{11/2}$) عند الطول الموجي (١٠٦٤ nm). وعلاوة على ذلك، فان مستوى ($^4I_{11/2}$) سيقترن ايضا بالانتقال السريع الغير مشع الى مستوى الطاقة الارضية ($^4I_{9/2}$) [٦٥].



الشكل (٢-٢): مخطط مستويات الطاقة لليزر نديميوم ياك [٦٥]

ليزر نديميوم ياك ممكن استخدامه في الأطوال الموجية التوافقية الثانية والثالثة (Second and Third Harmonic Wavelengths) للطول الموجي (λ=532nm) عند (SHG) التوافق الثاني ويكون في مدى (الانبعاث المرئي) و الطول الموجي (λ= ٣٥٥nm) عند(THG) التوافق الثالث ويكون في مدى (انبعاث الاشعة فوق البنفسجية) على التوالي. هذه التوافقيات يمكن أن تتولد عن طريق ادخال البلورة البصرية غير الخطية في مسار شعاع الليزر (١٠٦٤nm). وعلاوة على ذلك، هذه الليزرات يمكن تشغيلها في موجة مستمرة (CW) أو وضع النبضات

(Pulse). في حالة ليزر الموجة المستمرة (CW laser) ، تدفق الطاقة يكون بسلاسة وبشكل مستمر مع مرور الوقت. أما الليزر النبضي (Pulsed Laser) فيمكن الحصول عليه عن طريق ادخال جهاز كهربائي–بصري (بعبارة اخرى المستقطب) داخل تجويف الليزر على وجه التحديد بين الوسط الفعال والمرآة الخلفية، للسيطرة عندما يحدث الانبعاث المستحث. في هذا الوضع، الخرج الليزري يحدث في سلسلة نبضات طاقة قصيرة جدا (بحدود نانو ثانيه) التي يتم ضغطها الى حزم مركزة. من ناحية اخرى، تجارب الـ (LIBS) الحالية يتم تنفيذها باستخدام ليزرات الفيمتو ثانية أيضا [٦٥].

توزيع الكثافة المكانية (Spatial Intensity Distribution):

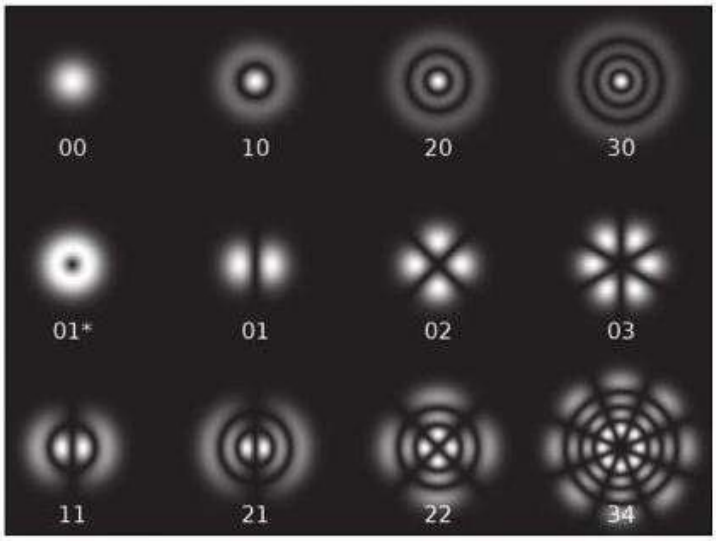
يمكن تعريف التشعيع (Irradiance) لحزمة الليزر على انها القدرة التي يحملها الشعاع عموديا على وحدة المساحة (W/m^2) . في تجربة الـ (LIBS) النموذجية، القدرة على تسليم طاقة الليزر الى موقع معين على المواد المستهدفة هي ذات أهمية كبيرة. لفعل هذا، من الضروري معرفة حجم البقعة التي يمكن أن تركز فيها الحزمة والطاقة التي تحتويها نبضة الليزر (عادة عشرات الى مئات ميغاواط لكل نبضة) [٦٦].

تتأثر قدرة تركيز بقعة الليزر بوضع حزمة الليزر، والتي يتم تحديدها من قبل تجويف بصري ليزري. التجويف البصري لليزر يتم تحديده من خلال ترصيف مرآتي النهايات. الانماط الثابتة من الموجات الكهرومغناطيسية التي تشكلت داخل هذا التجويف تدعى الانماط ، الليزرات لديها انماط طولية وعرضية. النمط العرضي لشعاع الليزر هو الوضع الذي يصف

توزيع حقل الشعاع في الفراغ في المستوى العمودي على اتجاه انتشار شعاع الليزر داخل التجويف البصري [٦٧].

ان نمط الكهرومغناطيسية العرضية (TEM_{00}) هو نمط ترتيب عرضي واطئ الرتبة، ولديه مقطع قطري كأوسي (Gaussian Radial Profile) ، كما ان لديه الحد الادنى من الانحراف (Beam Divergence) ويمكن تركيزه على أصغر بقعة ممكنة، ويحمل (٨٥%) من طاقة الليزر و لهذه الاسباب مجتمعة يعتبر النمط الافضل والأنسب للتطبيقات المختبرية ومنها ال (LIBS) . انماط الرتب العليا تكون اكبر في قيمة القطر، وبالتالي تعاني خسائر حيود أعلى ولأيمكن تركيزها بصورة فعالة ، ويوضح الشكل (٢-٣) انماط كثافة عرضية مختلفة كما تظهر في شعاع الليزر الناتج [٦٣].

في مختبرنا ، صمم الليزر الذي استخدمناه ليعمل في نمط (TEM_{00}). تم تحسين جودة النمط مع المسافة من تجويف الليزر.



الشكل (٢-٣): انماط كثافة عرضية مختلفة كما تظهر في شعاع الليزر [٦٣].

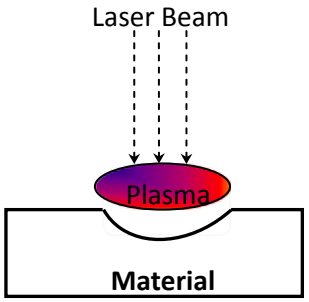
عمليات القشط الاساس (Fundamental Ablation Processes)

سيتم تقسيم عمليات التذرية التي يمكن ان تحدث في تجربة الـ (LIBS) النموذجية الى ثلاثة عمليات رئيسية هي : اولاً التفاعل الابتدائي لليزر مع المادة (Primary Laser–Matter Interaction) مثل (التسخين، و التبخر، و كسر الروابط) ، ثانياً تولد البلازما (Generating Plasma) ، ثالثاً تمدد وتبريد البلازما (Expansion and Cooling of Plasma).

تشكيل البلازما وظاهرة ما بعد الانهيار على الاهداف الصلبة

Plasma formation and post–breakdown phenomena on solid targets

عندما تركز ليزر نديميوم ياك النبضي (Pulsed Laser) الذي يعمل بطريقة مفتاح عامل النوعية (Q–switched) على الهدف الصلب مع طاقة كافية تتبخر كمية معينة من المواد وبالتالي يتم تشكيل البلازما على سطح الهدف ، القيم المسجلة تبين ان عتبة البلازما المحتثة بالانهيار الطيفي للهدف الصلب تقع بين (10^8 W/cm^2) و (10^{10} W/cm^2) ، تكون الطاقة العظمى لنبضة ليزر نديميوم ياك ما بين (٥٠٠ mj و٨٠٠ mj) ، ويعمل في طول موجي اساسي (١٠٦٤ nm) بمدة (٩ nm) ، يتم تركيزه بواسطة عدسة محدبة ، و كثافة القدرة المحسوبة مقاربة لـ (10^{12} W/cm^2) ، وهي أعلى بكثير من عتبة الانهيار [٦٨].



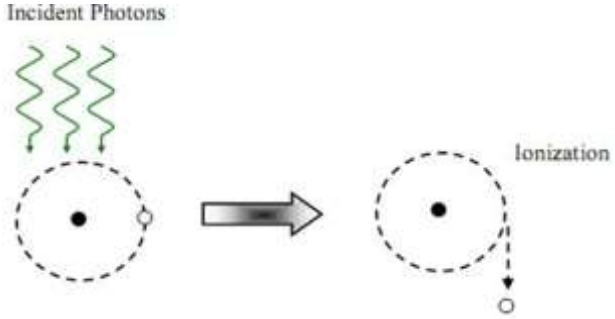
الشكل (٢-٤): مثال توضيحي على تولد البلازما المحتثة بالليزر [٦٨].

عندما يكون تشعع الليزر عالي بصورة كافية لبدء البلازما على سطح العينة ، بعض من نبضات الطاقة تسخن ، تذوب وتبخر المادة الى سحابة فوق سطح الهدف تقريبا في وقت واحد ، يتم انتاج بعض بذور الالكترونات (Seed Electrons) من خلال عملية واحدة أو اكثر (مثل التأين متعدد الفوتونات ، الليزر المساعد لامتصاص الفوتونات) لتشكيل بلازما متأينة كما موضح في الشكل (٢-٤) والشكل (٢-٥) ، والبذور الالكترونية تسمح بمزيد من الامتصاص لأشعة الليزر بواسطة عملية الاشعاع الانكباحي المعكوس (Inverse Bremsstrahlung) الذي يسبب بدوره زيادة التأين ، هذه العملية تتجدد وتؤدي الى التأين الانهياري بسبب ان زيادة معدل التأين يؤدي الى زيادة في أمتصاص ضوء الليزر والذي يؤدي بدوره الى زيادة في معدل التأين وهكذا. في نهاية المطاف ، تصبح البلازما معتمة لنبضة الليزر ويصبح السطح محمي منها . كثافة البلازما عندما تصبح معتمة لضوء الليزر الداخل توصف بأنها الكثافة الحرجة (قيمة الكثافة الحرجة للتردد الزاوي (ω)

للضوء الليزري) كما في الشكل (٢- ٦) ، ويمكن حسابها باستخدام المعادلة (2-1) [٦٩] .

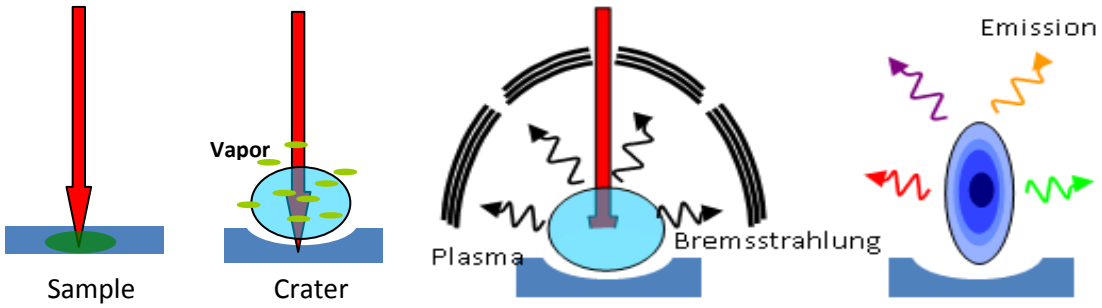
$$n_c = \frac{m_e \omega^2}{4\pi e^2} \cong \left(\frac{10^{21}\mu m}{\lambda^2}\right) /cm^3 \quad \text{.....(1 - 2)}$$

تعريف الرموز في المعادلة (٢-١)هو:(m_e : كتلة الالكترون ، ω : التردد الناتج من إشعاع الليزر حيث ان ($\omega = h\nu = h\, c/\lambda$) ، e : شحنة الالكترون ، λ : الطول الموجي لليزر ، c : سرعة الضوء في الفراغ ، h : ثابت بلانك) .



الشكل (٢-٥) : التأين بواسطة امتصاص الفوتونات المتعددة [٦٩]

الكثافة الحرجة للطول الموجي الاساسي (١٠٦٤nm) لليزر نديميوم ياك تقارب (10^{21} cm^{-3}) عندما تصل كثافة البلازما القيمة الحرجة ، ينعكس جزء كبير من الليزر الساقط بواسطة البلازما بالقرب منطقة الكثافة الحرجة ، في هذا المرحلة تبدأ البلازما في التمدد من نقطة بداية ، هذا التمدد يقلل من كثافة الالكترونات ، مرة أخرى اشعة الليزر قادرة على المرور من خلال البلازما وتسخين الهدف . وتستمر هذه العملية الدورية حتى انتهاء نبضة الليزر. بعد عملية الاثارة البلازما التي بدأت بنبضة الليزر تتوسع في الفراغ أو الجو المحيط . خلال تشكيل وتطور البلازما ، عمليات التأين و اعادة التركيب الانكباحية تؤثر على نقل الطاقة في البلازما [٧٠].



الشكل (٢-٦): عمليات الـ LIBS الرئيسية [٧٠]

العمليات الذرية في ليزر البلازما المحتثة

Atomic Processes in Laser Induced Plasmas:

العمليات الذرية هي الاليات التي تتحكم بانتقال الطاقة بين الانواع المختلفة في البلازما، وتعتمد اهمية هذه العمليات على التوزيع لمستويات الطاقة المختلفة ومراحل التأين في البلازما، وتعتمد مراحل التأين على درجة حرارة الالكترون وكثافة البلازما. يوفر تعريف كل عملية خلال تطور البلازما فهم أفضل لسلوك البلازما في ظل ظروف مختلفة. الاقسام الفرعية التالية تصف العمليات الذرية الاساسية الثلاثة التي تحدث في البلازما هي: انتقالات حرة – حرة (Free–Free)، و انتقالات حرة – مرتبطة (Free–Bound) ، و انتقالات مرتبطة – مرتبطة (Bound–Bound) [٧٢].

انتقالات حرة – حرة (Free–Free):

الانتقالات (حرة – حرة) هي العمليات التي تشترك فيها أثنان أو اكثر من الجزيئات في التفاعل وتظل بعد ذلك حرة . الاشعاع الانكباحي ينجم عن الاصطدامات بين الالكترونات الحرة ، الايونات ، أو الجسيمات المحايدة ، ويحدث بصورة اساسية خلال المراحل المبكرة من عمر بلازما الليزر عندما تكون الكثافة عالية . ويمكن تمثيلها بالمعادلة (٢–٢) في ادناه ، باستخدام رمز (X) ليمثل الأيون أو ذرة متعادلة ، و رمز (e* او e**) ليمثل الالكترون الحر، و رمز (γ) ليمثل الفوتون، أن الطاقة الحركية للإلكترون (e**) قبل الاصطدام هي اكبر من الطاقة الحركية للإلكترون (e*) بعد الاصطدام كما في المعادلة الاتية (٢–٢) ، [٧٢–٧٣].

$$X + e^{**} \rightarrow X + e^{*} + \gamma \quad \text{.....(2-2)}$$

ويطلق على العملية المعاكسة مصطلح اشعاع انكباحي عكسي (Bremsstrahlung inverse). ويمكن وصف هذا التفاعل بالمعادلة الاتية (٢–٣) ، [٧٢–٧٣].

$$X + e^{**} + \gamma \rightarrow X + e^{**} \quad \text{.....(3-2)}$$

في الاشعاع الانكباحي العكسي ، يمتص الالكترون الحر طاقة فوتون الليزر الثابتة من الايون القريب المجاور ، ويرتفع الى مستوى طاقة أعلى وبالتالي تزداد الطاقة الحركية ، وتعتبر هذه العملية الألية الاساسية لتسخين وتأين الليزر في عملية تشكيل بلازما الليزر، ويمكن القول انه المصدر الرئيسي للإلكترونات النشطة التي تأيين الهدف .

الانتقالات حرة – مرتبطة (Free–Bound) :

يمكن أن تحدث الانتقالات (حرة – مرتبطة) بإحدى هاتين الطريقتين : الأولى في التأين بتصادم الإلكترون (Electron Collisional Ionization) ، يصطدم الالكترون مع ذرة أو ايون، ونتيجة لذلك يتحرر الكترون اخر من الجسيم الام ، بينما يظل الالكترون المثار حر مع طاقة حركية اقل .ان اعادة تركيب ثلاثة اجسام (Three–Body Recombination) ، ينطوي على وقوع تصادم بين الالكترون والايون الناتج في القبض على الالكترون مع الطاقة الزائدة التي يمتصها الالكترون الحر الثاني الواقع على مقربة ، وكما في المعادلة الاتية (٢–٤) ، [٧٢].

$$X^{n+} + e^{**} \leftrightarrow X^{(n+1)+} + e^{*} + e^{*} \quad \text{.....(4–2)}$$

يحدث التأين الضوئي (Photoionization) عندما يمتص الفوتون طاقة اكبر من جهد التأين لذرة الهدف أو عندما يمتص الايون بواسطة الإلكترون . عندها سيمتلك الالكترون طاقة كافية للهروب من الذرة أو من الجهد الأيوني بطاقة معطاة بمعادلة العمليات الكهروضوئية المعتادة الاتية (٢–٥) ، [٧٢].

$$E = \frac{1}{2}mV^2 = h\nu - E_i \text{.....(5–2)}$$

حيث أن ($\frac{1}{2}mV^2$) هي الطاقة الحركية للإلكترون ، (h ν) طاقة الفوتون الساقط ، (E_i) جهد التأين للذرة /أيون ، و هذا (**التأثير الكهروضوئي الذري**) يمكن أن يمثل بالمعادلة (٢–٦) كالاتي.

$$X^{n+} + h\nu \leftrightarrow X^{(n+1)+} + e^{*} \text{ .....(6–2)}$$

لذلك انعكاس أو عملية اعادة التركيب الاشعاعي هي ببساطة القبض على الالكترون بواسطة ايون مع فائض الطاقة المنبعثة كالفوتون.

بشكل عام تحدث عمليات الانتقالات (حرة – مرتبطة) في الفترات الانتقالية من عمر البلازما عندما تنتقل من السيطرة المتسلسلة (Continuum–Dominated) الى السيطرة الخطية (Line– Dominated Radiation) للإشعاع [٧٣].

الانتقالات مرتبطة- مرتبطة (bound–bound) :

تعتبر الانتقالات (مرتبطة – مرتبطة) المسؤولة عن خط مميز للانبعاثات لمختلف الانواع الذرية في البلازما. تحدث بصورة رئيسية عندما يبرد الجزء الاكبر من البلازما كثيرا عن التشكيل الاولي، يستخدم خط من البلازما في الغالب لتشخيص البلازما وكذلك دراسات البلازما المحتثة بالليزر. هذه العمليات تتكون مرة اخرى من التفاعلات الاشعاعية أو التصادمية [٧٢].

في التفاعلات التصادمية ، يتصادم نوعان من الذرات مع بعضها البعض مع فقدان الطاقة الصافية من احد الذرات وكسبها من الطرف الاخر. ان تصادم (زوال الإثارة) (Collisional de Excitation) هي ببساطة معكوس هذه العملية ، الالكترون المثار ينزل الى مستوى طاقة أقل للذرة أو الايون مع فائض الطاقة المنقولة الى الجسيمات المتصادمة على شكل أثارة الى حالة طاقة أعلى ، وتظهر كلتا العمليتين على النحو الاتي المعادلة (٢–٧) ، [٧٢].

$$X^{*} + X' \leftrightarrow X + X'^{*} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (7-2)$$

ان عمليات (مرتبطة – مرتبطة إشعاعية) ، (Radiative Bound–Bound) هي مماثلة للحالة السابقة الا ان مصدر الطاقة للأثارة

هو الفوتون ، هذه العمليات الاشعاعية يمكن أن تظهر على النحو الاتي حسب المعادلة (٢-٨) .

$$X + h\nu \leftrightarrow X^* \quad \text{.....(8-2)}$$

في العمليات الانعكاسية ، ينبعث (فوتون) عندما (الذرة/أيون) تنزل الى حزمة الطاقة الاوطئ ، وهي مهمة بالنسبة لتطبيق التحليل الطيفي البلازما لان ناتج هذه العملية انتجت أطياف خط مميزة لكل عنصر استخدمت للتحليل الطيفي .

الخصائص العامة للبلازما :

البلازما هي حالة مميزة من حالات المادة يمكن وصفها بانها غاز متأين تكون فيه الالكترونات حرة وغير مرتبطة بالذرة او بالجزئي او هي مجموعة من الجسيمات المشحونة المتعادلة ، والتي تتألف من شحنات حرة موجبة و سالبة ، في البلازما المشحونة كليا او جزئيا ، فأن العدد الاجمالي من الجسيمات المشحونة الموجبة أو السالبة تتوازن ، بحيث تبقى البلازما متعادلة كهربائيا ، أن العلاقة بين كثافة عدد الالكترونات (n_e) والايونات المشحونة (n_z) توصف حسب المعادلة (٢-٩) كالاتي [٧١]:

$$n_e = \sum_z n_z z \quad \text{.....(9-2)}$$

حيث أن (z) حالة الشحن للأيون ، من هذا الوصف ، هو الجسيمات المشحونة التي تميز البلازما من الغازات العادية ، يتم تحديد خصائص البلازما من خلال الجسيمات المشحونة والتفاعل بينهما.

غشاء ديباي وتردد البلازما

Debye Sheath and Plasma Frequency:

غشاء (غمد) ديباي ويطلق عليه ايضاً تسمية الغشاء الكهربائي (الساكن) او (الالكتروستاتيكي) ، وهو عبارة عن طبقة من البلازما لها كثافة كبيرة من الأيونات (الشوارد) الموجبة ، بالتالي فلها شحنة موجبة فائضة ، تقوم بخلق توازن مع شحنة سالبة مقابلة على سطح مادة ما ، تكون على تماس معها ، و تقدر سماكة هذه الطبقة بعدة وحدات من أطوال ديباي تتغير قيمتها اعتماداً على الخصائص المتعددة للبلازما مثل درجة الحرارة ، والكثافة [٧٢].

يتكون غشاء ديباي في البلازما لأن الإلكترونات لديها عادة درجة حرارة مقاربة أو حتى أكثر من التي للأيونات ، بالإضافة إلى كونها أخف وزناً ، بالتالي فإن للإلكترونات سرعة أكبر من سرعة الأيونات بمعامل على الأقل من درجة ($\sqrt{m_i/m_e}$) هذا يؤدي لأن تقوم الإلكترونات بالهروب من البلازما على السطح الفاصل للمادة ، وبالتالي تشحن السطح بشحنة سالبة بالمقارنة مع البلازما بحد ذاتها.

ان الالكترونات في البلازما تنتج الحقول الكهربائية التي يمكن وصفها حسب قانون اوم، قوى كولوم ، بين الجسيمات المشحونة في هذا المجال قوية ، وطويلة المدى مقارنة مع الغاز العادي ، وبالتالي اذا تم تهجير الكترون ، او ايون من موضع اتزانه يمكن أن تؤثر ، أو تخلخل الالكترونات المجاورة ، او الايونات في المقابل يمكن إرجاع الجسيمات المشحونة بالاضطراب الى موقعها عندما يتم تهجير الالكترون من وضع التوازن في البلازما فأنها تتذبذب معا بصورة جماعية وبالتالي خلق حركة موجية الكترونية الامر نفسه ينطبق على

الايونات عندما تزاح من منطقة التوازن ، تتحرك أيضا بشكل جماعي وتؤدي الى موجات أيونية وبسبب أن الأيونات أضخم بكثير من الالكترونات ، فأن التردد الطبيعي للتذبذب للأيونات هو أقل بكثير من الالكترونات بسبب كبر كتلة الايون نسبة الى كتلة الالكترون وتفسير هذه العلاقة العكسية حسب الاتي : $\kappa =$, $\omega \propto \frac{1}{m}$ i.e.

($\omega = 2\Pi f = \sqrt{\frac{\kappa}{m}}$, Constant Spring)

حيث ان (في البلازما منخفضة الكثافة ، يمكن ان تكون ضمن الترددات الصوتية وبالتالي في بعض الاحيان تشير الى موجات ايونية صوتية في انتاج ليزر البلازما مع كثافة الكترونات عالية بمقدار($10^{21}cm^{-3}$) ، كما تهيمن على البلازما الظواهر الجماعية (Collective Phenomena).

تتفاعل الجسيمات المشحونة في البلازما مع جارتها مباشرة بقوة كولوم التي تكون في المسافات الكبيرة و تضعف قوة كولوم وتلغى في نهاية المطاف بواسطة انواع الشحنات المعاكسة المحيطة الاخرى ، المسافة التي تحدد المنطقة للتفاعل كولوم الفعال تعرف بطول ديباي(λ_D) التي تعطى بالمعادلة [٧٢] الاتية :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 kT}{n_e e^2}} \quad \text{.....(10-2)}$$

حيث ان:

(ε_o) ثابت العزل الكهربائي ، (κ) ثابت بولتزمان ، (T) درجة حرارة البلازما ، (ne) كثافة الالكترونات.

في البلازما التي تهيمن عليها الظواهر الجماعية ، البعد الفيزيائي للبلازما (L) يجب أن يكون على المستوى الكلي مقارنة مع طول ديباي حسب المعادلة (٢-١١) [٧٤].

$L >> \lambda_D$ .....(11-2)

عندما يتم ازاحة الالكترونات في مثل هذه البلازما بشكل جماعي من الايونات الموجبة ، تستقطب البلازما وتميل الالكترونات الى التحرك مرة اخرى الى وضعها الاصلي المتوازن ، يشار الى التذبذبات الناتجة من الالكترونات في البلازما على انها تذبذب البلازما ، وتردد هذه الحركة المتذبذبة يطلق عليها تردد البلازما (ω_p) والذي يعطى بالمعادلة (٢-١٢) الاتية [٧٤].

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \varepsilon_0}} \quad \text{.....(12-2)}$$

حيث أن: (ε_o) ثابت الكهربائية ، (m_e) كتلة الالكترون ، (n_e) كثافة الالكترونات ، (e) شحنة الالكترون ، وان ترددات التذبذبات الايونية يمكن وصفها وحسابها بنفس الطريقة عن طريق استبدال كتلة الالكترون (m_e) بكتلة الايون (m_i) في المعادلة (2-12).

ان تردد البلازما يحدد مدى استجابة البلازما الى مصدر الاشعاع الكهرومغناطيسي الوارد مثل شعاع الليزر. باعتبار ان الموجة الساقطة لها تردد (ω) ، عندما تكون مطابقة لخصائص التردد للبلازما فان الطاقة المنقولة من الموجات الكهرومغناطيسية الى البلازما سيتم تحسينها بشكل كبير بسبب تفاعل الرنين بينهما. وبالنظر الى ان التردد (ω) يعتمد على ثابت الانتشار ($k = 2\pi/\lambda$) للموجات الكهرومغناطيسية القادمة فان حساب التردد يكون من خلال المعادلة (٢-١٣) الاتية [٧٢].

$\omega^2 = \omega_p^2 + c^2k^2$ .....(13-2)

حيث أن:(ω_p) هو تردد البلازما و (c) هي سرعة الضوء.

ان تردد البلازما (ω_p) يختلف مع كثافة الالكترونات (n_e) ، فعندما ($\omega > \omega_p$) ، فأن (k) هو عدد حقيقي والموجة تنتشر خلال البلازما ، وعندما ($\omega < \omega_p$) ، فأن (k) هو عدد تخيلي والموجة لا تنفذ أما ان تنعكس أو تمتص ، وعندما ($\omega = \omega_p$) ، فأن الموجة تنعكس وفي هذه الحالة تدعى كثافة الالكترونات (n_e) بالكثافة الحرجة ، في هذه المرحلة ، باعتبار أن ($\omega = 2\pi f = 2\pi (c/\lambda)$)، فأن مصدر الإشعاع في النطاق الموجي للأشعة فوق البنفسجية (UV) سوف تخترق البلازما الكثيفة إلى حد أكبر من ذلك في النطاق الموجي للأشعة المرئية وتحت الحمراء (VIS-IR) ، ولهذا السبب في كثير من الأحيان يتم استخدام مصادر الأشعة السينية لفحص ليزر البلازما المحتثة.

توازن الديناميكية الحرارية في البلازما

Thermodynamic Equilibrium in Plasma:

في مضمون الديناميكية الحرارية المثالية ، ان خصائص البلازما مثل درجة الحرارة ، الكثافة ، والتكوين (عندما توجد عناصر محددة) يمكن أن توصف بشكل كامل من قبل عدد محدد من متغيرات الديناميكية الحرارية ، هذه الديناميكية الحرارية المتزنة وصفت من قبل الباحثين كارول وكيندي (Carroll and Kennedy) [٧٥].

معايير النظام ليكون في حالة اتزان حراري هي [٧٦]:

a) أن جميع الجزيئات بما في ذلك الالكترونات والايونات والانواع المحايدة تخضع لتوزيع سرعة ماكسويل (Maxwell Velocity Distribution).

b) أن كثافة التوزيع (Population Distributions) في اي مستوى لأي ذرة أو أيون يتم وصفها من خلال معادلة بولتزمان (Boltzmann Formula).

c) ان العلاقة بين عدد الايونات في المستوى (z) والعدد في المستوى($z-1$) تعطى بمعادلة ساها (Saha Equation).

d) أن توزيع كثافة الاشعاع في التجويف يعطى بمعادلة بلانك (Planck Formula).

في التطبيق العملي ، التوازن الحراري نادراً ما يكون كاملاً ، لذلك يتم استخدام تقدير تقريبي يدعى بالتوازن الحراري الموضعي (Local Thermodynamic Equilibrium) ومختصره (LTE) ، ولا يتطلب سوى أن يكون التوازن موجود في مناطق صغيرة في البلازما على الرغم من أن كل حالة توازن محلية قد تختلف من منطقة الى أخرى، عندما تحدث الاصطدامات في البلازما ، فأن الجسيمات الثقيلة (الايونات والذرات) وجزيئات الضوء (الالكترونات) هم الاكثر عرضة لتحقيق التوازن بشكل منفصل حيث الطاقة من المرجح ان يتم توزيعها بتساوي أكثر بين الجزيئات المتصادمة ذات الكتل المتماثلة [٧٧].

التوازن الحراري الموضعي (LTE) أو القريب من التوازن الحراري الموضعي (near–LTE) في البلازما المختبرية يمكن أن يتحقق بعدد كاف من الاصطدامات التي تحدث بين الالكترونات والايونات ، بالتالي من المرجح أن يتحقق في كثافة الإلكترونات العالية حيث يكون معدل

الاشعاع أصغر بكثير من معدل التصادم ، أن كثافة الالكترونات اللازمة لـ (LTE) لتمسك البلازما تم أقترحها من قبل الباحث (McWhirter) لتكون وفق المعادلة (٢-١٤)الاتية [٧٨].

$$n_e \geq 1.6 \times 10^{12} T_e^{1/2} \chi^3 cm^{-3} \quad \text{.....(14-2)}$$

حيث أن (T_e) هي درجة حرارة الالكترون مقاسة بـ (K) ، و (χ) هي طاقة الاثارة الكامنة (Excitation Energy Potential) للانتقالات او خط الانبعاثات المطابقة ضمن الدراسة مقاسة بالـ (eV)، قدم الباحث (Griem) [71] مثالاً عن بلازما الهيدروجين حيث أقترح تحليله أن لدرجه حرارة (1 eV) والتي هي تقريبا بحدود (١١٠٠٠ K) ضمن الضغط الجوي ، وبكثافة الإلكترون بمقدار(10^{17} cm^{-3}) اكدت أن الـ (LTE) سيكون سائداً، وهذا يعني ان الـ (LTE) يمكن أن يتحقق في بلازما الـ (LIBS) التي تم انشاؤها بواسطة اشعاع اكبر من (10^8 W/cm^2).

تحليل البلازما الطيفي الكمي

Quantitative Plasma Spectroscopy

أن ليزرات النبضة العالية لها القدرة على انتاج البلازما الساخنة الكثيفة التي يمكن أن تولد الانبعاثات في نطاق الطول الموجي الفوق البنفسجي الفراغي(VUV) من (٣٥ nm الى ٢٠٠ nm) للتحليل الطيفي، يتوزع الضوء المنبعث من البلازما بواسطه محزز الحيود (Diffraction Grati)، بحيث أن الفوتونات ذات الترددات المختلفة ستسقط على الكاشف الضوئي الحساس (جهاز اقتران الشحنة (Charge-Coupled-Device) أو ما يرمز له بالـ (CCD) كمصفوفة من طاقات الضوء المنبعث ، يتم

معايرة توزيع الطيف الناتجة منها ورسمها ككثافة (تعداد) ضد الطول الموجي (nm) [٧٦].

غالبا ما يتكون الطيف من عدد من الخطوط الطيفية المميزة لذرة او ايون معين ، هذه الخطوط تشير الى وجود أنواع الجسيمات وكثافتها وترتبط بكثافة العدد للأنواع المناظرة في حين أن كثافة العدد لمستويات الشحن المحددة تعتمد في المقابل على درجة حرارة البلازما ، وعلى الرغم من أن كثافة خط الانبعاثات يمكن أن تكون ذات صلة بكثافة العدد للانبعاثات الموجودة في البلازما ان الاشعاع المار خلال البلازما يمكن ان يتشتت يمتص أو يتأثر بعوامل اخرى ، سيؤدي الى شدة قياسات مختلفة في الكاشف ، ولهذا السبب لا يتم حساب مصدر الإشعاع فقط ، وانما ايضاً يتم حساب انتقال الاشعاع من خلال البلازما ايضاً لأي تحليل لخط الطيف للبلازما المحتثة بالليزر [٧٢].

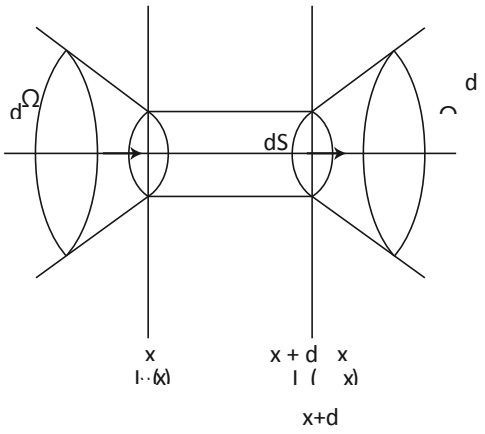
المعالجات الاتية تتبع معادلة (Corney) وتوضح العلاقة بين شدة الخطوط الطيفية وشروط البلازما [٧٩]. أن تغير الشدة ($I_\omega(x)$) لحزمة الأشعة تقريبا يقتصر على الزاوية الصلبة ($d\Omega$) عندما ينتشر باتجاه (X−0) خلال غاز من الذرات المثارة كما موضح في المخطط في الشكل (٢−٧).

يفترض أن يكون الاشعاع غير مستقطب وان يتم اختيار التردد الزاوي (ω) ليقع بالقرب من خط الامتصاص الذري (ω_{ki}) ، كما يؤخذ بنظر الاعتبار حجم العنصر الهندسي في اشتقاق معادلة النقل الاشعاعي لحزمة الضوء المحصورة في الزاوية الصلبة (dΩ) ، بعد ذلك تم تحديد معاملات انبعاث الغاز من قبل معاملات أينشتاين (A) و(B) ، (Einstein A and B Coefficients) المرتبطة مع انتقال

(k – i) ، يتم الحصول على معادلة التحويل عن طريق الاخذ بنظر الاعتبار التغير في الطاقة الاشعاعية الواردة في فترة التردد الزاوي ($d\omega$) كما يمر الشعاع خلال حجم العنصر الاسطواني بمقطع عرضي (dS) وطول (dx).

عندما ($dx \to 0$) سيكون لدينا المعادلة (٢–١٥) حسب الاتي [٧٢]:

$$[I_\omega(x+dx) - I_\omega(x)]dSd\omega d\Omega dt = \frac{dI_\omega}{dx}dxdSd\omega d\Omega dt \cdots (15\text{–}2)$$



الشكل (٢–٧) : أنتشار حزمة الشعاع المتوازي بأتجاه (٠–X) خلا غاز من الذرات المثارة

أن الطاقة الممتصة (E_{abs}) من قبل الشعاع عندما يمر من خلال حجم عنصري تحسب من خلال ضرب طاقة فوتون واحد في عدد الانتقالات التصاعدية التي تحدث خلال فترة زمنية (dt) اذا كانت هناك عدد من الذرات (N_i) خلال وحدة الحجم في مستوى الطاقة الاقل (i) كما مبين في المعادلة (2–16) الاتية :

$$E_{abs} = \hbar\omega N_i dxdSB_{ik}^I g(\omega)d\omega\frac{d\Omega}{4\pi}I_\omega(x)dt \cdots\cdots (16\text{–}2)$$

وقد تم ادخال عامل شكل الخط (Line Shape Factor $g(\omega)$) لوصف استجابة الترددات الذرية و شكل الخط ، مصطلح ($d\Omega/4\pi$) يأخذ في نظر الاعتبار حقيقة أننا نفكر في التحولات الناجمة عن شعاع موازي للإشعاع محصورة في الزاوية الصلبة ($d\ \Omega$) ، الذرات في المستوى المحفز (k) تعطي طاقة للإشعاع من قبل كل من الانبعاث الذاتي والمستحث للإشعاع في الزاوية الصلبة ($d\Omega$) وتردد الفترة ($d\omega$)، وان الطاقة المنبعثة (E_{emit}) خلال الفاصل الزمني(dt) تحسب من خلال المعادلة (٢-١٧) الاتية [٧٢].

$$E_{emit} = \hbar\omega N_k dx dS A_{ki} g(\omega) d\omega \frac{d\Omega}{4\pi} dt + \hbar\omega N_k dx dS B^I_{ki} g(\omega) d\omega \frac{d\Omega}{4\pi} I_\omega(x) dt \quad \text{.....(17-2)}$$

بتعويض المعادلة (2-16) والمعادلة (2-17) في المعادلة (2-15) ، تصبح معادلة نقل الاشعاع (2-18) حسب الاتي :

$$\frac{dI_\omega}{dx} = \frac{\hbar\omega}{4\pi}[A_{ki}N_k + (B^I_{ki}N_k - B^I_{ik}N_i)I_\omega]g(\omega) \quad \text{.....(18-2)}$$

بما أن ($g_iB_{ik}^{/} = g_kB_{ki}^{/}$) ، لذا يمكن كتابة معادلة نقل الاشعاع بإيجاز اكبر وحسب المعادلة (2-19) على النحو الاتي :

$$\frac{dI_\omega}{dx} = \epsilon_\omega - \kappa_\omega I_\omega \quad \text{.....(19-2)}$$

حيث أن (ε_ω) و(κ_ω) معاملات الانبعاث ومعاملات الامتصاص للحجم على التوالي ، والتي تعرف بالمعادلات (2-20) و (2-21) الاتية [٧٦]:

$$\epsilon_\omega = \frac{\hbar\omega}{4\pi} A_{ki} N_k g(\omega) \quad \text{.....(20-2)}$$

$$\kappa_\omega = \frac{\hbar\omega}{4\pi} B^I_{ik} N_i \left(1 - \frac{g_i N_k}{g_k N_i}\right) g(\omega) \quad \text{.....(21-2)}$$

وبمجرد ان يتم تحديد معاملات الانبعاث و الامتصاص للغاز المتهيج كدالة للتردد والموقع، وان معادلة الانتقال (٢-١٩) من حيث المبدأ ممكن ان تحل للحصول على الكثافة. في العملي هذه المعادلة صعبة في الحل لأغلب الحالات ولكنها ممكنه في بعض الحالات البسيطة.

في الحالة الحالية ، الليزر يركز بصورة نقطية (Point-Focused) بواسطة عدسة كروية على السطح المستوي ، ويمكن اعتبار البلازما المحتثة بالليزر مصدر تحفيز منتظم . في هذا السياق نحن نفترض أن معاملات انبعاث الضوء أو الامتصاص لا تعتمد على (x) ، مثل الكثافة الذرية (N_k) و (N_i) وعامل شكل الخط ($g(\omega)$) هي قيم ثابتة. في هذه الحالة معادلة الانتقال (٢-١٩) تحل من قبل ضرب عامل ($exp(\kappa_\omega x)$) ، وتعطى بالمعادلة (2-22) [٨٠].

$$\frac{d}{dx}[I_\omega exp(\kappa_\omega x)] = \epsilon_\omega exp(\kappa_\omega x) \quad \text{.....(22-2)}$$

اذا اعتبر الغاز المتهيج على شكل محدد بالمستويات ($x = 0$) و($x = L$) ، شدة الاشعاع في التردد الزاوي (ω) سيتم امتصاصها عند القوة ($x = L$) وتعطى بالمعادلة (2-23) .

$$I_\omega(L) = I_\omega(0) exp(-\kappa_\omega L) + \frac{\epsilon_\omega}{\kappa_\omega}[1 - exp(-\kappa_\omega L)] \quad \text{.....(23-2)}$$

حيث ان : ($I_\omega(0)$) هو شدة الاشعاع على العينة عند ($x = 0$).
وتمثل نسبة ($S_\omega=\epsilon_\omega/\kappa_\omega$) في معادلة (٢-٢٣) دالة المصدر (Source Function) ، اما المقدار ($\tau\ (L) = \kappa_\omega L$) تعرف باسم السمك البصري للمصدر(الذي يحدد المقدار الذي يوهن الشعاع الموازي بشدة ($I_\omega(0)$) عندما يمر عبر الوسط). عندما يكون معامل الامتصاص عبارة عن دالة للموقع ، التعبير الاكثر عمومية للسمك البصري هو في المعادلة (2-24) [٧٢].

$$\tau_\omega(z) = \int_0^z \kappa_\omega(z')dz \quad .....(24-2)$$

حيث أن ($z = L - x$) يقاس من المستوي ($x = L$) الى الوسط . وفي هذه الحالة من الاصح أن يسمى ($\tau_\omega(z)$) بالعمق البصري . المسافة (z) عندما ($\tau_\omega(z) \approx 1$) تمثل العمق الفعال داخل العينة الذي تنبعث منه الضوء للتردد ($\omega/2\pi$).

وتقسم المصادر البصرية الى قسمين رئيسيين (المصادر الرقيقة بصرياً ، والمصادر السميكة بصرياً) ، والتي يتم توضيحها حسب الاتي [٨١].

المصادر الرقيقة بصرياً (Optically Thin Sources) ($\tau_\omega(L)$ <<1) :

للتحقق من شدة الاشعاع المنبعث من عمود منتظم مثار من الغاز بطول (L)، وضعنا شدة الحدث (incident intensity)($I_\omega(0) = 0$) وبهذا تصبح المعادلة (٢-٢٣) بشكل اخر حسب المعادلة (2-25) الاتية [٨١] و [٧٢].

$$I_\omega(L) = \frac{\epsilon_\omega}{\kappa_\omega}[1 - exp(-\kappa_\omega L)] \quad \text{.....(25-2)}$$

في البلازما الرقيقة بصرياً ، العمق البصري الفعال صغير جداً ($\tau_\omega(L)$ = $\kappa_\omega L << 1$). وبتوسيع العامل الاسي في المعادلة (٢-٢٥) سيكون لدينا المعادلة (2-26) الاتية :

$$I_\omega(L) \approx \epsilon_\omega L = \frac{\hbar\omega}{4\pi} A_{ki} N_k g(\omega) L \quad \text{.....(26-2)}$$

في هذه الحالة ، فأن الشدة ستتناسب مع كثافة الذرات المحفزة (N_k) ، الى الاحتمالية العشوائية لانتقال الانبعاثات (A_{ki}) ، وطول الغاز المثار (L) . وان التوزيع الطيفي للأشعة المنبعثة يطابق ملف الخط الجوهري ($g(\omega)$). قياس شدة الخطوط الطيفية المنبعثة من المصادر الرقيقة بصرياً هو الاساس لاثنين من التقنيات المستخدمة على نطاق واسع في التحليل الطبقي الكيميائي للمعادن ل حساب قوى التذبذب للذرة والتحولات الجزيئية.

المصادر السميكة بصريا (Optically Thick Sources) ($\tau_\omega(L) >> 1$) :

في حالة الخطوط الطيفية التي تنتهي بالمستوى الارضي ، متبدلة الاستقرار، او الرنين للذرة عندها نموذج المصدر البصري الرقيق أن ($\tau_\omega(L) << 1$) لم يعد صالحاً. التجمعات الضخمة تتجمع في هذه المستويات في التفريغ كهربائي للغاز، وبالتالي الاشعاعات المنبعثة لديها احتمالية كبيرة من أن يتم اعادة امتصاصها قبل ان تغادر المصدر [٧٢] و [٨١].

عندما يكون العمق البصري في مرتبة من أو اكبر من الواحد ، الـ (κ'_ω) و(κ_ω) فـي المعادلـة (٢.٢٥) يمكـن تعويضـها بـالعلاقتين (٢-٢٠) و (٢-٢١).

واخيرا كثافة الانبعاث تعطى بالمعادلة (2-27) الاتية [٧٢]:

$$I_\omega(L) = \frac{\hbar\omega^3}{4\pi^3 c^2} \frac{1 - exp(-\kappa_\omega L)}{(N_i g_k / N_k g_i) - 1} \quad \text{.....(27-2)}$$

كلما تزداد كثافة عدد الذرات أو طول البلازما هناك نسب ابتدائية تـزداد فـي شـدة الانبعـاث ($I_\omega(L)$) . علـى ايـة حـال ، عنـدما العمـق البصري ($\kappa_\omega L$) لرتبة الواحد ، فأن الامتصاص الذاتي يصبح ملموساً وتزداد الكثافة ببطيء اكثر. وفي نفس الوقت مظهر الاشعاع المنبعث يصبح اوسع وتبدأ بعدها بالتسطح. وبالتالي الامتصاص الذاتي يميل الى مستوى خارج فرق الشدة بين الخطوط الطيفية. الامتصاص الذاتي يمكن ان يشوه توزيع الشدة المتوقعة على الخطوط الطيفية الدقيقة وشديدة الدقة ، وبالنتيجـة عنـدما ($\kappa_\omega L >> 1$)، فـأن الامتصـاص الـذاتي المـؤدي الـى التوازن بين الاشعاع وعمليات الاصطدام يكون مسؤول عن تهييج الذرات في البلازما [٨١].

اذا كانت الكثافة الإلكترونية للمستويات (k) و(i) يتم الاحتفاظ بها في التوازن الحراري عند درجة حرارة الالكترون (T_e) ، لذا فأن قياس الشدة المحددة يتم حسابها باستعمال ($\kappa_\omega L >> 1$) في المعادلة (٢.٢٧) ، والمعبر عنه من خلال توزيع الجسم الاسود (Black Body Distribution) ، وبالتالي قياس الكثافة المطلقة للخط البصري الكثيف سيمكن من تحديد درجة الحرارة الفعالة للنظام [٧٢].

تحليل كفاءة منظومة (Analytical Figures of Merit) :

واحد من أهم المعلمات في التحليل الطيفي التحليلي هو حد الكشف (Limit of Detection) ومختصره (LOD) . يتم تعريفه بأنه (اصغر قياس يمكن الكشف عنده بدرجة معقولة من الاعتمادية لأجراء تحليلي معين) .من قبل الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية (IUPAC) يعتمد الـ (LOD) على التوزيع الاحصائي من نقاط البيانات في الطيف باستخدام توزيع كاوس (Gauss Distribution) والذي يعطى بالمعادلة (2-28) التالية [٨٢].

$$P(x;\mu,\sigma) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2} \quad \text{.....(28-2)}$$

وهي دالة تصف احصاءات الاحداث أو البيانات التي تحدث ضمن فترة يحددها الانحراف المعياري (σ) والقيمة المتوسطة (μ) من البيانات، من حيث التحليل الطيفي الكمي ، و التعبير العام لتوزيع كاوس (Gauss Distribution) من خلال عملية تكامل والتكامل يقرب للواحد المعادلة (2-29) الاتية [٧٢] .

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P(x,\mu,\sigma)dx = 1 \quad \text{.....(29-2)}$$

عندما تتغير حدود التكامل الى قيم (σ) ، فأنها تعطي احتمالية لوجود نقطة بيانات تقع ضمن حدود التكامل ، وبالتالي فأن احتمالية وجود نقطة بيانات تقع خارج منطقة التكامل هي $1 - P(-\sigma \leq x \leq)$ (σ) ، اذا كان الانحراف المعياري والمتوسط محسوب من الاشارة الخلفية في الطيف ، هناك احتمالية وجود نقطة بيانات تقع خارج التوزيع

الطبيعي يمكن تقديره ، في حدود الاعتمادية المعلنة التي وضعتها ( ) IUPAC لتحليلها بشكل خاص في مصفوفة هي (3σ) ، تعطي مستوى اعتماد (٩٩.٨٧ %)أن النقطة ليست جزءاً من الخلفية ، وهذا يعني أن اقل كمية من المادة التي يمكن تميزها من غياب تلك المادة (قيمة فارغة) ضمن مستوى اعتماد (٩٩.٨٧ %) هو [٧٢].

$$x_L = \mu + 3\sigma \quad \text{.....(30-2)}$$

لمنحني المعايرة النموذجية ، يتم رسم الكثافة أو نسبة الخط مقابل تركيز مادة التحليل ويمكن بعد ذلك احتساب الحد من الكشف على النحو التالي المعادلة (2-31) [٨٣].

$$L.O.D. = \frac{3\sigma_B}{S} \quad \text{.....(31-2)}$$

حيث ان (σ_B) هو الانحراف المعياري لخلفية العنصر من الطيف بأقل تركيز تحليلي ، (S) الميل لمنحني المعايرة. ويبرر هذا على افتراض انه في منحنى المعايرة مع ميل (S) ، اي قيمة (x) (تركيز العنصر) يمكن حسابها بتقسيم الكثافة على الميل عند نقطة معينة .

$$y/(\frac{y}{x}) = x \quad \text{.....(32-2)}$$

عندما يتم تعويض قيمة ($3\sigma_B$) لشدة الخط التحليلي ، يتم حساب حد الكشف.

حساب كثافة الطاقة :

ان حساب كثافة القدرة لليزر مهمة لغرض بيان كفايتها للحث على التأين ، والتي يمكن ان تؤدي الى تكوين البلازما ، ولحساب كثافة الليزر يتم قياس طاقة الليزر (بالجول) ، ثم يتم تقسيم هذا الاخير بواسطة مدة النبضة (بالثانية) لحساب ذروة الطاقة ، ثم سيتم تقسيم ذروة الطاقة

المحسوبة على حجم البقعة (مساحة الليزر النبضي على العينة) لقياس كثافة الطاقة ، كما هو مبين في المعادلة (2-33) ادناه [٨٥].

$$Power\ density\ (irradiance\ (I)) = \frac{P}{A} \quad \ldots\ldots(33-2)$$

حيث أن: (P) هو ذروة القدرة ، و (A) هي مساحة بقعة الليزر.

لحساب ذروة الطاقة تتم من المعادلة (2-34) الاتية [٨٥].

$$P\ (w) = \frac{E}{tp} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ (34-2)$$

حيث أن: (P) هو ذروة الطاقة ، (E) هو معدل الطاقة ، (t_p) هو زمن النبضة.

ولحساب مساحة شعاع الليزر يتم من خلال المعادلة (2-35) الاتية .

$$A\ (cm^2) = \left[\frac{D}{2}\right]^2 \times \pi \quad \ldots\ldots\ldots\ldots(35-2)$$

حيث أن: (A) هي مساحة شعاع الليزر، و (D) هو قطر البقعة.

في حال استخدام العدسات لتركيز شعاع الليزر فأن نصف قطر البقعة هو نصف قطر شعاع الليزر بعد العدسة ، ويتم حسابها من المعادلة (2-36) الاتية [٨٥].

$$D° = 1.27 \times f \times \lambda \ / \ D \quad \ldots\ldots\ldots\ldots(36-2)$$

حيث أن : (D°) هو قطر شعاع الليزر بعد العدسة ، (D) هو قطر شعاع الليزر قبل العدسة ، (f) هو البعد البؤري (Focal Length) ، (λ) الطول الموجي ، ($4/\Pi$ = 1.27) وهي تمثل قيمة حيود الاشعة (Ray Diffraction) عند العدسات) .

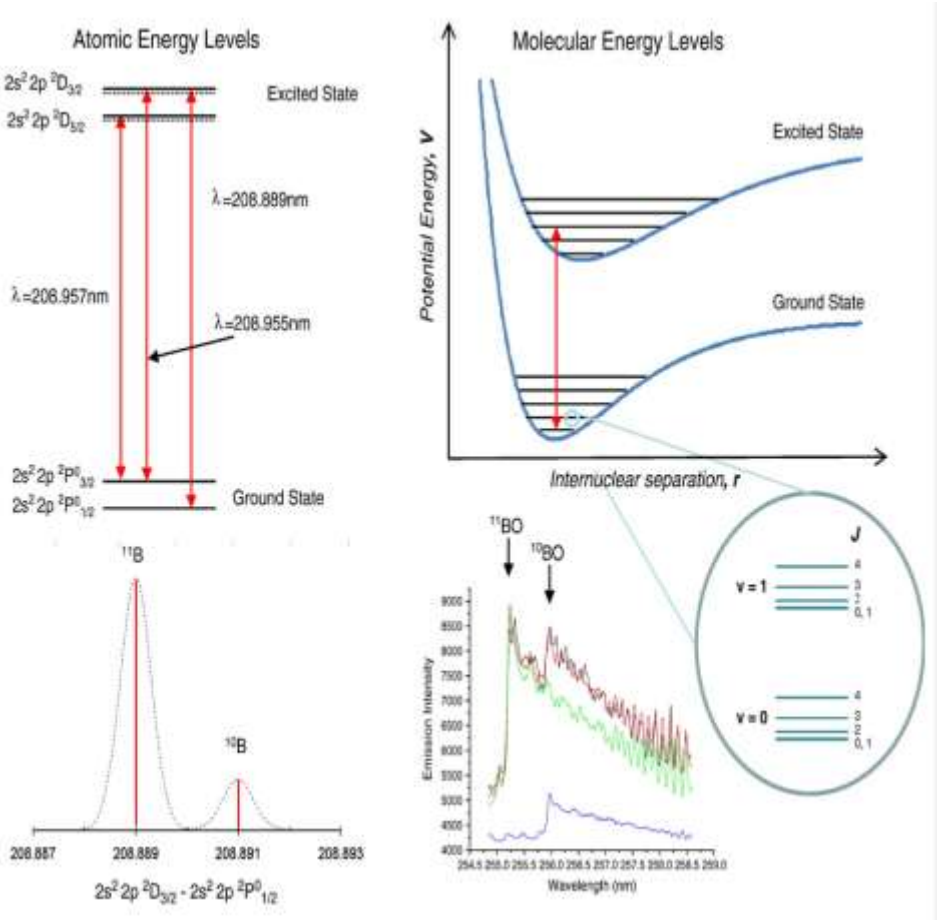
تحليل العناصر بمطيافية الانهيار المستحثة بالليزر(LIBS) :

توفر مطيافية الانهيار المستحثة بالليزر (LIBS) خصائص مثالية لتحليل العناصر في الوقت الحقيقي وتحت الضغط الجوي . اجريت العديد من الدراسات لتحليل النظائر لكن في الضغط المنخفض فقط (ما عدا في قياس نسبة الديوتريوم/ الهيدروجين) ، حيث ان الضغط المنخفض كان ضروري لتقليل التصادم ، وتوسع دوبلر وستارك (Stark and Doppler Broadening) للخطوط الطيفية ، وان عرض الخط يجب ان يكون أضيق من الانزياح النظري (Isotope Shift) ، و الانزياح الطيفي (Spectral Lines) هو انزياح الأطياف الذرية عندما يتبادل نظير نووي مع نظير آخر ، أما في البنية فائقة الدقة فإن الانزياح يحدث في مركز ثقل الأطياف ، هناك نوعان من الآثار التي تساهم في الانزياح (الاول هو الفرق بين كتلة نظير الذرة والوزن الذري ، والثاني الفرق بين حجم نظير الذرة والوزن الذري الذي (له أهمية كبيرة في نظائر العناصر الثقيلة) [٨٦].

ان توسع الخطوط الطيفية لليزر المولد البلازما هي معرفة بكونها تحدد من خلال تأثير ستارك ، في كثافة عدد الكتروني مقداره تقريبا ($1017\ cm^3$) ، فان عرض خطوط الطيف الذرية النموذجية يكون تقريبا (0.01 nm) ، على سيبل المثال على انزياح الأطياف الذرية ، فان عنصر اليورانيوم (U^{235}) و (U^{238}) عنده ازاحة مقدارها (٠.٠٢٥ nm) في خطوط اشعاعهم الخاصة الايونية عند (٤٢٤nm – ٤١٢nm) و (٤٢٤ nm – ٤٣٧nm) ، وان لنظائر البلوتونيوم المشعة (Pu^{239}) و(Pu^{240}) ، لديها ازاحة ممكن ان تكون رتب من القيم اكبر من الاطياف الذرية شكل (٢–٨) و شكل (٢–٩)

يبين تحولات النظائر الجزيئية مقابل الذرية للعناصر المختلفة ، والجدول (٢-١) يبين فروقات التغير في تحولات النظائر الجزيئية . [٨٧].

من الشكل (٢-٨) [88] ، الجزء اليسار من المخطط يظهر التركيب الرفيع لمستويات ($2s^2 2p^2 D_{5/2,3/2}$) لنظير البورون (^{11}B) (الخط الصلب) ، وتمثل الخطوط المسرعة مستويات (^{10}B) ، اتجاهات مستوى الطاقة (^{10}B) يتحول بالاعتماد على مستويات (^{11}B) ، القياسات لتحول النظائر (^{11}B) و(^{10}B) لهذا الانتقال هو($0.046\ cm^{-1}$) أو ($0.0002\ nm$) ، ان تأثير النظائر المشعة الصافي للمستوى الارضي هو صفر وجهد التأين له نفس القيمة للنظيرين المشعين ، والتي هي رتب متعددة لمقدار أصغر من قياس تحول النظائر لأحادي اوكسيد الكاربون . التحول المقاس لأوكسيد البورون (BO) هو ($113\ cm^{-1}$) او ($0.073\ nm$) للانتقال ($B^2\Sigma^+(v=0) \rightarrow X^2\Sigma^+ (v=2)$) [٨٩].



الشكل (٢-٨): مخطط طاقة $2s^2 2p^2 P^0_{1/2,3/2} \leftarrow 2s^2 2p^2 D_{5/2,3/2}$، انتقالات الالكترونات لذرة البورون تظهر على اليسار [٨٩].

تعتمد نويات النظائر المشعة الذرية على الانتقالات البيانات في الشكل (٢-٨) تمثل خطوط بارزة تستعمل في تحليل الانبعاث الطيفي . ان طيف الجزيئة الاهتزازي – الإلكتروني (Vibrionic) ، بعبارة ادق (دوراني ، اهتزازي ، والكتروني) متمثلة في المعادلة (2-37) تبعث

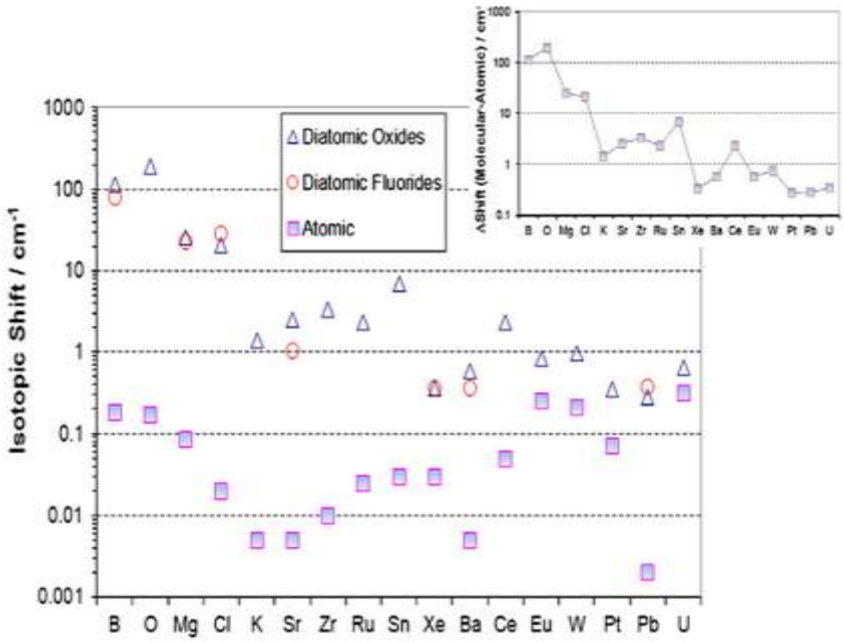
أطـوال موجيـة تعتمـد علـى الطاقـة الدورانيـة والاهتزازيـة بـين حـالتين الكترونيتين مختلفتين الشكل (٢-٨) [٨٩].

$$\upsilon = T' - T'' = (T'_e - T''_e) + (G'_v - G''_v) + (F'_J - F''_J) \quad \ldots\ldots(37-2)$$

حيـث أن: الاشـارة المفـردة تـدل علـى الحالـة العليـا ، والاشـارة المزدوجـة تـدل علـى الحالـة الأوطـأ ، (T_e) الطاقـة الالكترونيـة، (G_v) الطاقة الاهتزازية ، (F_J) الطاقة الدورانية .

ان تـأثير اختلافات الكتلـة بين النظـائر لوحظت فـي المقام الاول في الفترات (G_v) و(F_J) لانتقالات الجزيئة (الالكترونية – الاهتزازية)، اما بالنسبة للطاقات الالكترونية (T_e) فأن تأثير الكتلة هو اصغر بكثير، بنـاء علـى ذلـك التحـولات الجزيئيـة تنطـوي علـى تغيـر فـي مسـتويات الاهتزازات، والدوران ، ويمكن ان تظهر بشكل ملحوظ تحولات نظـائر اكبـر مـن التحـولات الذريـة التـي تكـون الكترونيـة بحتـة فـي طبيعتهـا (الشـكل ٢-٩) تحـولات النظـائر الكبيـرة تعتبـر مـن ابسـط القياسـات [٩٠].

ان قياسـات نسـبة النظـائر مـن الاطيـاف الجزيئيـة هـي مفيـدة لعناصر الشكل (٢-٩) التي تكتسب أهمية خاصة لعلوم الحياة العضوية البيولوجية ، و للعناصر الثقيلة ،ان تأثير النظائر الجزيئي هو الاصغر لأنه يصغر مع انخفاض الكتلة التي تشكلها الجزيئة و على ذلك خطوط الاهتزازات ، والدوران فـي الجزيئـات الثقيلـة اقرب ممـا كانـت عليـه فـي الجزيئات الخفيفة .



الشكل (٢ – ٩): تحولات النظائر الجزيئية مقابل الذرية للعناصر المختلفة [٩٠].

جدول (٢ – ١) : فروقات التغير في تحولات النظائر الجزيئية [٨٩].

Element	Isotope pair	Vibration band	Diatomic oxide shift (cm^{-1})	Diatomic fluoride shift (cm^{-1})
Boron	^{10}B, ^{11}B	(0–2)	113.505	79.344
Oxygen	^{16}O, ^{18}O	(0–2)	193.480	
Magnesium	^{24}Mg, ^{26}Mg	(1–0)	25.382	22.861
Chlorine	^{35}Cl, ^{37}Cl	(0–2)	21.013	29.030
Potassium	^{39}K, ^{41}K	(0–1)	1.413	
Strontium	^{86}Sr, ^{88}Sr	(0–1)	2.520	1.050
Zirconium	^{90}Zr, ^{94}Zr	(0–1)	3.291	
Ruthenium	^{102}Ru, ^{104}Ru	(0–1)	2.300	
Tin	^{116}Sn, ^{120}Sn	(0–2)	7.004	
Xenon	^{129}Xe, ^{132}Xe	(0–1)		0.362
Barium	^{137}Ba, ^{138}Ba	(0–1)	0.588	0.363
Cerium	^{140}Ce, ^{142}Ce	(0–1)	2.367	
Europium	^{151}Eu, ^{153}Eu	(1–0)	0.834	
Tungsten	^{182}W, ^{184}W	(0–1)	0.959	
Platinum	^{194}Pt, ^{195}Pt	(0–1)	0.346	
Lead	^{206}Pb, ^{208}Pb	(0–1)	0.285	0.380
Uranium	^{235}U, ^{238}U	(1–0)	0.657	

ان فرق طاقة الانبعاث للنظائر في الاطياف الجزيئية المقاسة يمكن ملاحظتها في كل من اطياف الحزم الجزيئية (للحالة الاهتزازية ، والدورانية).

للكشف عن النظائر، يمكننا استخدام معادلة حساب فرق الطاقة للأطياف (الاهتزازية – الدورانية) لطيف العنصر وطيف نظيره المعادلة (2–38) ، ويمكن التعبير عنها على النحو التالي [٨٩] و [91]:

$$\Delta\nu = (1-\rho)\left[\omega'_e\left(v' + \frac{1}{2}\right) - \omega''_e\left(v'' + \frac{1}{2}\right)\right] \qquad \text{.....(2–38)}$$
$$-\left(1-\rho^2\right)\left[\omega'_e x'_e\left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 - \omega''_e x''_e\left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2\right]$$

حيث ان: $\rho = \sqrt{\mu / \mu_i}$, هي معادلة حساب الكتلة المكافئة للعنصر او نظيره.

وفقا للمعادلة (2–38) ، الفرق الطيفي للنظائر يكون كبيراً اذا كان الفرق بين اعداد الكم الاهتزازية (Δv) كبيرة ، تكون الانتقالات ل (Δv) الاكبر وشدة الانبعاثات يمكن استخدامها للكشف عن نوع النظير.

الانتقالات الذرية (Atomic Transitions):

الذرة أو الايون المعزول في بعض الحالات المتهيجة تهدأ تلقائياً بالانتقال الى حالة أوطأ بمرحلة واحدة او بمرحلتين ، وهكذا تعود في النهاية الى الحالة الارضية في الطيف الذري ، كل انتقال يقابله امتصاص ، أو انبعاث الطاقة ، وهو مسؤول عن وجود الخط الطيفي، ميكانيكا الكم هي وسيلة لحساب احتمالية حصول هذه الانتقالات عمر الحالات المثارة تعتمد على حالة توافق الدالة الموجية للمستويين العالي ،

و الواطئ ، وحساب الانتقال التلقائي بين حالتين يتطلب أن تكون دالة الموجه للحالتين معروفاً [٩٢].

تصنف الانتقالات الاشعاعية الممكنة الى نوعين أما ممنوع ، أو مسموح ، اعتماداً على قابلية توافق الدالة الموجية للمستويين في بعض الحالات على سبيل المثال، عندما تكون كل من الحالات الاولية والنهائية لأجمالي الزخم الزاوي يساوي صفر، يمكن أن يكون هناك انتقال فوتون واحد بين المستويات في اي نوع الانتقالات تخضع لبعض القيود، المعروفة باسم قواعد الاختيار (SelectionRules) أن قيمة الزخم الزاوي (J) للذرة يمكن تتغير بين (٠-١) ، واذا كانت (L) و(S) معروفة جيداً داخل الذرة ، يقتصر التغيير في (L) بين (٠ أو ±١) بينما (S) لا يمكن أن تتغير على الاطلاق حيث ان (J = L+S) وهو ترابط مغزلي مداري ، وان الوقت اللازم للانتقال المسموح يختلف مع مكعب الطول الموجي للفوتون ، الانتقال الذي ينبعث فوتون من الضوء المرئي (الطول الموجي حوالي ٥٠٠ nm) وقت الانبعاثات المميزة هو (١٠ nm -١nm) [٩٢].

الانتقالات غير المسموح بها تسير ببطيء مقارنة بالانتقالات الغير مسموحة بها ، وينتج عن ذلك خطوط انبعاثات ضعيفة نسبياً للذرات في حوالي الثلث الاول من الجدول الدوري ، قواعد الاختيار (L وS) تزود معايير مفيدة لتحديد الخطوط الطيفية غير المعروفة في الذرات الثقيلة ، و التفاعلات المغناطيسية الكبيرة بين الالكترونات تتسبب في أن تكون (L و S) محددة بشكل واضح ، قواعد الاختيار (Selection Rules) هذه هي الاقل استعمالاً ، احياناً يتم العثور على حالات محفزة التي لها عمر أطول بكثير من المتوسط لأن كل

الانتقالات الممكنة لمستويات الطاقة الواطئة هي انتقالات غير مسموح بها ، ويطلق على هذه المستويات متبدلة الاستقرار(Metastable) ويمكن أن يكون لها عمر زمني يتجاوز الدقائق [٩٣].

الاطياف الجزيئية (Molecular Spectrum):

الجزيئة هي مجموعة من الانوية الذرية موجبة الشحنة محاطة بسحابة من الالكترونات سالبة الشحنة ، ان استقرارها ناتج من توازن النوى والالكترونات ، تتحدد سمات الجزيء من خلال اجمالي الطاقة الناتجة من هذه القوى المتفاعلة ، وقد تم التعرف على جزيئة (C_2) في تشكيلة واسعة من الاجسام الفلكية مثل الشمس ، و نجوم النوع الأخير (Late –Type Stars) ، الغيوم الجزيئية بين النجوم ، والمذنبات [٩٤] وان جزيئة (C_2)أصبحت ايضاً موضوع مختبري شامل ، أن كثافة الانبعاثات الجزيئية (I) هي دالة لدرجة الحرارة (T) المعادلة (2–39) الاتية تبين ذلك [89].

$$I = C_{em} \frac{q_{v'v''} S_{J'J''}}{Qv'} \upsilon^4 e^{-E/kT} \qquad \text{.....(39–2)}$$

حيث أن: (C_{em}) معامل الانبعاث ،و ($q_{v'v''}$) عامل فرانك–كوندون، و(J′J″) هو عامل (Hönl –London Factor) ، و (Q v′) هي دالة التقسيم ، و(ν) هو تردد ضوء الانبعاثات الضوئية ، (E) هو الطاقة العليا ،(k) ثابت بولتزمان.

عنصر الكاربون ونظائره The Element Carbon and Isotobes

أن عنصر الكاربون هو العنصر السادس من الجدول الدوري ، وبنفس الوقت يعتبر من اهمها ، الكاربون هو العنصر السابع عشر من عناصر الوفرة في الارض ، يقع حتى بعد الباريوم والكبريت للمقارنة ، و العنصر الثاني الاكثر شيوعاً هو السليكون حوالي (١٣٠٠) أضعاف وفره الكاربون ولايزال الاخير ضروري في تركيب كل المواد العضوية . ان دوره المركزي مقدر له بالأخص بسبب موقعه المتوسط في الجدول الدوري والقدرة المرتبطة به لتشكيل المواد المستقرة بالتفاعل العناصر الفلزية (Electropositive) ، او اللافلزية (Electronegative) [٩٥].

النظائر هي اشكال لنفس العنصر الذي تختلف في عدد النيوترونات في النواة ، النيوترونات الاضافية في نواة العنصر بصورة عامة تدل على الاختلافات الكيميائية الخفية الاختلافات الصغيرة تبقي النظائر متطابقة تقريباً في عالم المواد الكيميائية ، الاختلافات الحقيقة بين العناصر تكمن في عدد البروتونات والالكترونات ، وهي من حيث البنية ذرات تحتوي على نفس العدد من البروتونات ولكن بعدد مختلف من النيوترونات في النوى . هناك نوعان من الانواع الاساسية من النظائر، المستقرة ، وغير المستقرة (المشعة) . النظائر المستقرة لا تخضع للاضمحلال الاشعاعي .

نظراً لموقع الكاربون المتوسط في الجدول الدوري ، يتفاعل مع الاوكسجين وكذلك مع الهيدروجين وهنا تتخذ عدد تأكسد من (+٤ الى −٤) . و الميثان (CH_4) ، وثاني اوكسيد الكاربون (CO_2) . اول اوكسيد الكاربون (CO) ، وثاني اوكسيد الكاربون (CO_2) ، على التوالي ، يتم الحصول عليها من تفاعل الكاربون مع الماء ، أو

الاوكسجين عند درجة حرارة عالية بما فيه الكفاية ، ويحدد مدى الاخيرة مسار رد الفعل فضلاً عن القيم الحالية للأوكسجين ، أو بخار الماء ، المحتوى الحراري المختلف من خطوات الاكسدة يمكن تفسيرها من خلال كسر الاصرة اللازمة كرد فعل من الـ (C) الصلب لإعطاء (CO) ، و لا تحتاج هذه العملية طاقة في تحويل الـ(CO) الى (CO_2) [٩٦].

الكاربون (C) له (١٥) نظير معروف من (^{8}C) الى (^{22}C) اثنان من نظائر الكاربون هي مستقرة وهما نظير (^{12}C) ونظير (^{13}C). النظير المشع الاطول عمراً هو(^{14}C) ، حيث يبلغ نصف عمره (٥٧٣٠ سنة) . وهو نظير الكاربون الوحيد الذي وجد في الطبيعة بكميات ضئيلة تشكل عن طريق التفاعل : ($^{14}N + {}^{1}n \rightarrow {}^{14}C + {}^{1}H$) ، النظير المشع الاصطناعي الاقل استقراريه هو (^{11}C) الذي لديه نصف عمر مقداره (٢٠.٣٣٤ دقيقة) . و النظائر المشعة الاخرى لها نصف عمر اقل من (٢٠ ثانية) ، و معظمها اقل من (٢٠٠ ملي ثانية) . اقل نظير مستقر هو(^{8}C) .

يتم توظيف الجزء الاكبر من الكاربون في صناعة الصلب أن احتراق المواد الخام من الاحفوريات يولد اكبر جزء من الكاربون في الغلاف الجوي ، ولكن الى جانب ذلك هناك العديد من اشكال الكاربون مثل الغرافيت والماس ويتحول الكاربون الى ماس تحت درجة حرارة عالية وضغط كبير ، وان عدد مركبات الكاربون اكثر من عشرة ملايين مركب، ويستخدم في الصناعة ، و اللدائن ، والمطاط ، والزراعة ، و الصناعات النفطية ، وفي الطب . وفرة عنصر الكاربون في الطبيعة تسيطر عليها العمليات البيولوجية والفيزيائية، مثل التمثيل الضوئي ، وتوازن رد الفعل في حالة النظائر المستقرة من الكاربون (^{12}C و^{14}C) له اهمية كبيرة في

تحديد عمر المواد مثل تحديد عمر الأثار عن طريق حساب نسبة اضمحلال نظير الكاربون في وحدة الزمن [٩٧].

حساب عمر القطع الاثرية (Calculate the Age of Artifacts)

يتم حساب عمر الأثار (t) بالاستناد على حساب نسبة نظير الكربون (^{14}C) الى عنصر الكاربون (^{12}C) بالاستناد الى معادلة حساب العمر (2−40) ، ان نظير الكاربون (^{14}C) الذي له عمر نصف بمقدار (٥٧٣٠ عام) ، اي امكانية قياس اعمار لغاية (٦٠٠٠٠ عام) وهي كافية جداً لقياس عمر الاثار العراقية ، حيث تم احتساب مقدار الاتساع في الحزمة الطيفية المنبعثة ، وتحديد موقع الانبعاث الخاص بالكاربون المشع ، واحتساب نسبته الى خط الانبعاث الرئيسي للكاربون المستقر ، تم أجراء الحسابات ومنها حساب ثابت التحلل ($\mathcal{A}$) وحسب الاتي [٩٨].

$$t = \frac{1}{\mathcal{A}} \ln(1 + \frac{D}{P}) \quad \text{.....(2-40)}$$

حيث ان : (D) تركيز نضير الكاربون المشع.

(P) تركيز عنصر الكاربون .

ولحساب ثابت التحلل ($\mathcal{A}$) يتم ذلك من خلال المعادلة الاتية (2−41) الاتي :

$$\mathcal{A} = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}} \quad \text{.....(2-41)}$$

ومن هذه المعادلة فان قيمة ثابت التحلل لعنصر الكاربون هي:

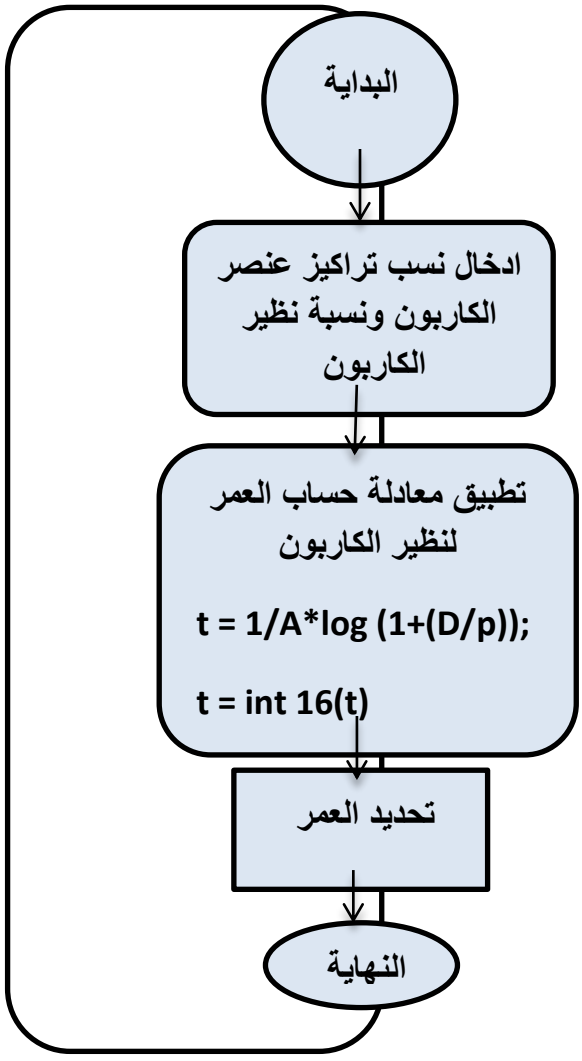
$$\mathcal{A} = 1.216 * 10^{-4}$$

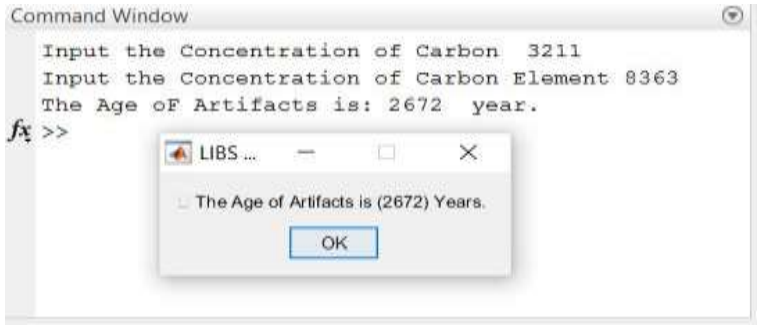
في هذا البحث يتم احتساب مقدار القدرة الاشعاعية الانبعاثية لخط الكاربون ومقارنته مع القدرة الاشعاعية الانبعاثية لخط النضير لبيان عمر القطع الاثرية العراقية المراد احتساب العمر لها من خلال برنامجي

حاسوب خاصين تم اعدادهما لهذا الغرض باستخدام برنامج الماتلاب (MATLAB) الاول لتحليل نسب نضير الكاربون الى نسبة الكاربون وقياس تراكيزها والثاني لقياس العمر كما موضحة في كل من : الشكل (٢-١٠) يبن صورة برنامج حساب عمر القطع الأثرية ومخطط خوارزمية العمل وجزأ برمجي خاص بعملية حساب العمر، و الشكل (٢-١١) يبين الجزء البرمجي الخاص بعملية المطابقة للعناصر بالاستناد الى خوارزمية الذكاء الصناعي ، و الشكل (٢-١٢) مخطط يبين خوارزميات البرمجة الخاص بعملية المطابقة للعناصر .

الشكل (٢-١٠) يبن صورة برنامج حساب عمر القطع الأثرية ومخطط خوارزمية العمل وجزأ برمجي خاص بعملية حساب العمر

```
A=1.216*10^(-4);

C = 'Input the
Concentration of Carbon ';

D = input(C);

Ci = 'Input the
Concentration of Carbon
Element ';

P = input(Ci);

t=1/A * log(1+(D/P));

t=int16(t);

CreateStruct.Interpreter =
'tex';

CreateStruct.WindowStyle =
'modal';

fprintf('The Age oF
Artifacts is: %d
year.\n',t);

h=msgbox(sprintf('%s The
Age of Artifacts is (%d)
Years.',D,t), 'LIBS Age
```

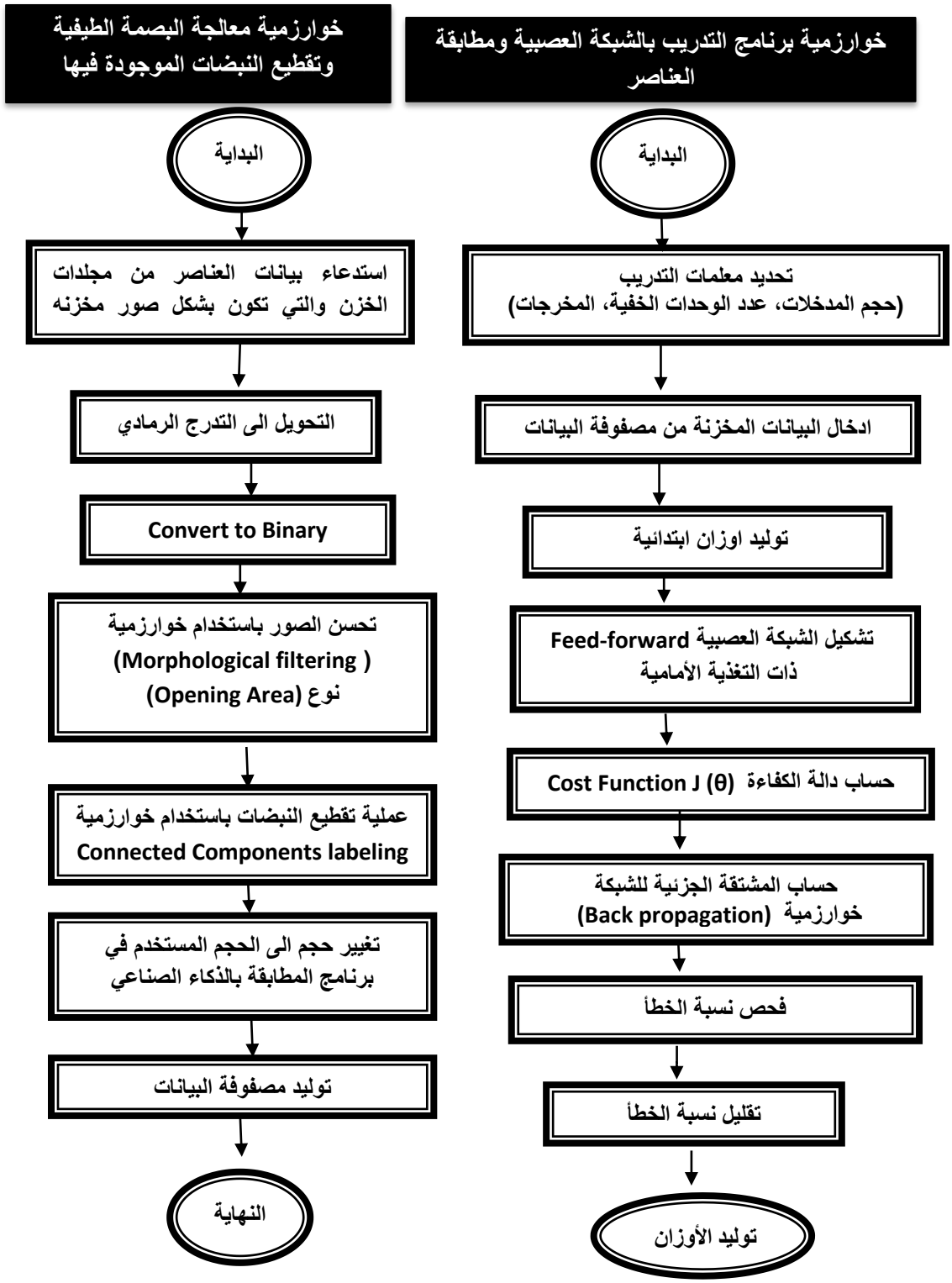




الشكل (٢-١١) الجزء البرمجي الخاص بعملية المطابقة للعناصر بالاستناد الى خوارزمية الذكاء الصناعي .

```
%% Setup the parameters you will use for this
exercise

global input_layer_size; global hidden_layer_size;
global num_labels; global ImageMatrix;global y

input_layer_size  = ٢٥٦*٢٥٦; % xdim x ydim of Input
Images

hidden_layer_size = 43700;   % number of hidden units

num_labels = 3;              % number of output labels

% Load Training Data

load('AllImages.mat'); load('Outputlabels.mat');

m = size(ImageMatrix, 1);

% Randomly select 100 data points to display

sel = randperm(size(ImageMatrix, 1));

sel = sel(1:100);

 initial_Theta1 =
randInitializeWeights(input_layer_size,
hidden_layer_size);

initial_Theta2 =
randInitializeWeights(hidden_layer_size, num_labels);

% Unroll parameters

initial_nn_params = [initial_Theta1(:) ;
initial_Theta2(:)];

Part 3: Training NN

options = optimset('MaxIter', 100);

% regularization co efficient

lambda = 1;

costFunction = @(p)
nnCostFunction(p,input_layer_size,
```

مخطط يبين خوارزميات البرمجة الخاص بعملية المطابقة للعناصر الشكل(٢-١٢)



الفصل الثالث
الجزء العملي

هذا الفصل سيتناول الإعدادات اللازمة لنصب الأجهزة وبناء منظومة دراسة البلازما المحتثة بالليزر والتي تشمل قياس قدرة شعاع الليزر، طاقة الشعاع، قطر الشعاع وكثافة التوزيع المطلوبة للمقطع العرضي للشعاع.

الإعدادات المختبرية :

اعدادات التجربة المختبرية للتقنية الـ (LIBS) المستخدمة في هذه الاطروحة هي من خلال استخدام ليزر احادي النبضة تحت ظروف بيئية ثابتة ، مثل درجة الحرارة كانت (٢٥ درجة مئوية) ، و (ضغط ١ ملي بار) ، فضلاً عن ان الإضاءة ، والالوان المحيطة تم تثبيتها خلال فترة الاختبار والقياسات كافة .

التحضيرات المختبرية المستخدمة في هذ البحث تتكون من الاجهزة والمواد الاتية :

- ليزر نديميوم ياك ذو الطول الموجي (1064nm) ، و أمد نبضة (9 ns) ، و ذو طاقة بحدود (1 J – 0 J) ، و من النوع النبضي ، و ذو تردد متغير (١Hz – ٦Hz) ، حيث تم استخدام ليزر نديميوم ياك لفصل جزء من مادة الهدف وتوليد بلازما.
- استخدام البصريات (عدسات او الياف بصرية) لجمع ونقل الضوء ، حيث تم تركيز شعاع الليزر باستخدام عدسة لامة نوع (كوارتز – سليكا) ببعد بؤري (١٠cm) على سطح العينة الموضوعة على منصة متحركة ذات ارتفاع متغير.
- استخدام نظام التحليل الطيفي لتحليل نبضات الانبعاث الذري الناتجة عنها ، وتحديد العناصر المكونة للعينة ، وتراكيزها

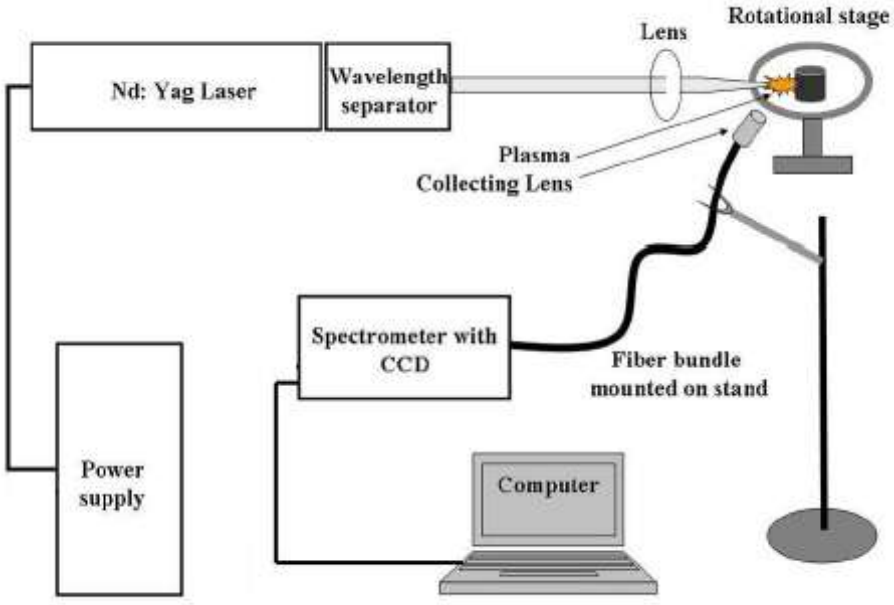
النسبية ، يتم ذلك من خلال جمع الانبعاثات الضوئية من البلازما وتوجيهها الى المطياف .

- جهاز حاسوب للتحكم في كل من الليزر و الكاشف وكذلك لخزن الطيف الناتج ، واعطاء المعلومات التحليلية للخطوط الطيفية التي تم رصدها من خلال برامج تم اعدادها لهذا الغرض بوساطة برنامج الماتلاب (MATLAB).
- اليف البصري (Optical Fiber) من النوع متعدد النمط (Multi –Mode) ، مصنع من مادة اوكسيد السليكون ، ذو طول (1m) ، وقطر (200 µm) يوضع على مسافة نحو (١.٠ cm الى ١.٥ cm) عن البلازما ، و بزاوية (^{o} ٤٥) من شعاع الليزر.
- تركب عدسة صغيرة ذات بعد بؤري (١٠ cm) في طرف حزمة الالياف ، وان الاشارة الطيفية المستطارة من المطياف ترسل تلقائياً الى كاشف اقتران الشحنة (CCD) ، المدمج مع المحلل الطيفي والذي يحول الاشارة الطيفية الى اشارة رقمية ، وهو ذو حساسية عالية ، و زمن استجابة بمقدار (30µs) ، يعمل ضمن المدى الطيفي (200 nm –1100 nm) .

مطيافية الـ(LIBS) :

من جهاز تحليل الطيف الناتج من عملية توليد البلازما الـ (LIBS) يمكننا تحديد الخطوط الطيفية الناتجة ، وضمن مدى يتراوح من (٢٠٠nm الى ١١٠٠ nm) ، يتم التحكم بعملية الضبط بصورة كاملة عن طريق برنامج بالحاسوب يسيطر على المحلل الطيفي ومتحسس اقتران الشحنة (CCD) ، و تسجل شدة الضوء كدالة للطول

الموجي ، وتكون السيطرة على منظومة الـ (LIBS) بواسطة الحاسوب من خلال برمجيات معدة لهذا الغرض تم اعدادها مسبقاً ، الشكل (٣-١) يبين مخطط لنظام الـ (LIBS) يصف المكونات الرئيسية لإعدادات المنظومة .



الشكل (٣-١): مخطط المكونات الرئيسية لمنظومة الـ (LIBS) [28]

منظومة الليزر (نديميوم ياك – Nd:YAG) :

في هذا الجزء سيتم توضيح نوع الليزر المستخدم في اغلب تطبيقات الـ (LIBS) وتوضيح مرحلة تشغيله الكاملة وبنيته ومميزاته.

يتم استخدام ليزر نديميوم ياك ذو الطول الموجي (1064nm) في منطقة الاشعة تحت الحمراء القريبة في اغلب تطبيقات (LIBS) ، وذلك لإمكانية توليد قدرة عالية منه ، بحيث يكون كافي ليسبب الانهيار في المواد ، ثم بعد ذلك توليد البلازما ، وتحفيز الأيونات والالكترونات

على الانبعاثات ، ان الدوائر الكهربائية وجميع الاجزاء المستخدمة في هذا العمل هي متوفرة وغير مكلفة نسبياً ، بالإضافة الى ان الليزر المستخدم يمكن ان يتكيف وفقاً لمتطلبات المستخدم ، كما يمكن استخدامه في مجالات اخرى مختلفة ، وهو ذو عمر تشغيلي يمكن الاعتماد علية ، وسهولة نقلة كما يمتاز بإمكانية توليد توافقيات اعلى منه وهي (توليد التوافقية الثانية (SHG) للطول الموجي (532nm) في المنطقة المرئية (الخضراء) ، وتوليد التوافقية الثالثة (THG) للطول الموجي (355nm) في منطقة الاشعة فوق البنفسجية على التوالي ويتم ذلك من خلال استخدام بلورات لا خطية وهي (KTP) و (LBO) و (BBO) ، وهي بلورات ذات قابلية على تدوير مستوى الاستقطاب ولها نشاط بصري ونحصل منها على نتائج لا خطية .

ان ليزر نديميوم ياك المستخدم في هذا العمل هوه من النوع النبضي ويعمل بمفتاح عامل النوعية السلبي (Passive Q-Switching)، يتكون الليزر من وسط فعال ، ومرنان يبعث نبضة لضوء الليزر كل مرة يومض بها المصباح الوميضي ، مدة النبضة تكون طويلة ، بنفس مدة المصباح الوميضي وذروة الطاقة له تكون واطئة . عند اضافة (Q-Switch) الى المرنان لتقصير النبضة ، فأن ذورة الطاقة لليزر الناتج سترتفع بشكل كبير ، طاقة نبضة الليزر التي تستلم هي بمقدار (٣٣٤.٧ mj) عند الطول الموجي (١٠٦٤ nm) ، خلال مدة نبضة (٩ ns) و معدل تكرار (٦ Hz) .

يتم تركيز شعاع الليزر باستخدام عدسة التركيز ذات بعد بؤري (١٠ cm) ، كما في الشكل (٣-٢) يوضح اعدادات منظومة الـ (LIBS) مختبرياً .

الشكل (٣-٢) يوضح اعدادات منظومة الـ (LIBS) مختبرياً .

قياس قطر شعاع الليزر:

لقياس قطر شعاع الليزر تم استخدام ورقة كاربون وضربت بواسطة ليزر نديميوم ياك بطاقة (١٢٠mj) ، وذات طول موجي (١٠٦٤nm). ومن ثم تم قياس قطر الاثر الناتج من ضرب شعاع الليزر لورقة الكاربون بواسطة مسطرة ، وكان مقدار قطر الأثر المقاس هو(٥ mm) ، بعد ذلك تم قياس قطر حزمة الليزر بعد استخدام عدسة ذات بعد بؤري (١٠٠ mm) بواسطة ميكروسكوب متحرك وكانت نتيجة قياس قطر الاثر على ورقة الكاربون هي (٠.٢ mm) ان سبب استخدام عدسة ذات بعد بؤري (١٠٠ mm) هو لتقليل حجم بقعة شعاع الليزر (Spot Laser Beam) ، وبالتالي تؤدي الى زيادة كثافة قدرة الليزر، وبذلك عملية تكوين التأين تكون اسهل واسرع .

قياس استقراريه الليزر :

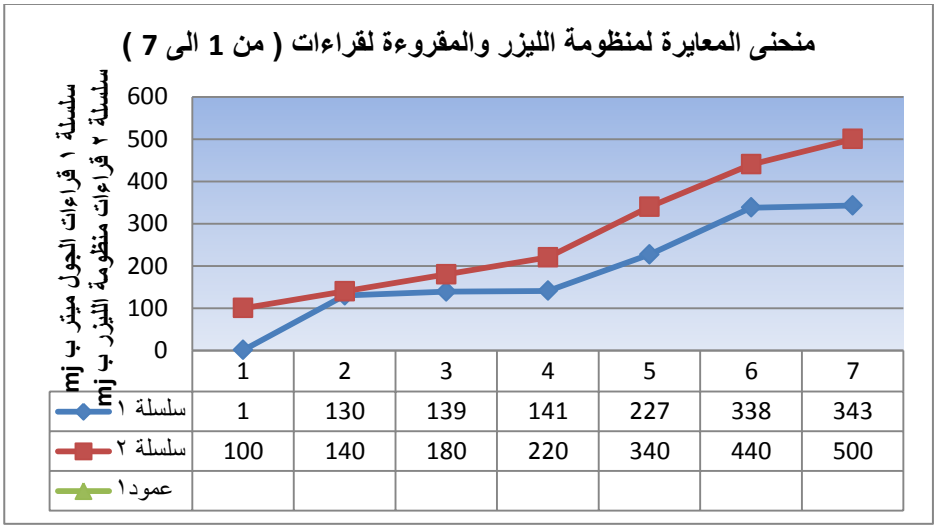
قبل بدء التجربة من الضروري اولاً قياس استقراريه الليزر، والتي يمكن حسابها من خلال حساب الطاقة الخارجة من منظومة الليزر، ويمكن تحقيق ذلك من خلال اخذ قراءات مختلفة لطاقة الليزر عند نقاط زمنية محددة ، ونتيجة لذلك فأن النتائج ستكون قريبة جداً من الواقع بسبب تقليل الاخطاء قدر الامكان .

معايرة النظام :

باستخدام جهاز (الجول- ميتر) ، تم قياس طاقة الليزر الناتجة في مدى يتراوح من (١٠٠ mj الى ٥٠٠ mj) ، وكما في الجدول (٣-١) الذي يبين قراءات الطاقة المدخلة للنظام والمقروءة ب جهاز (الجول- ميتر) لقراءات عدد سبعة ، و الشكل (٣-٣) الذي يمثل منحنى المعايرة لمنظومة الليزر والمقروءة بوحدات (mj) .

جدول (٣-١):قراءات الطاقة المدخلة للنظام والمقروءة ب جهاز (الجول- ميتر).

رقم القراءة	قراءة (منظومة الليزر) (mj)	قراءة (جهاز جول – ميتر) (mj)
١	100	1
٢	140	130
٣	180	139
٤	220	١٤١
٥	340	٢٢٧
٦	440	٣٣٨
٧	500	٣٤٣



الشكل (٣-٣): منحنى المعايرة لمنظومة الليزر والمقروءة بوحدات (mj)

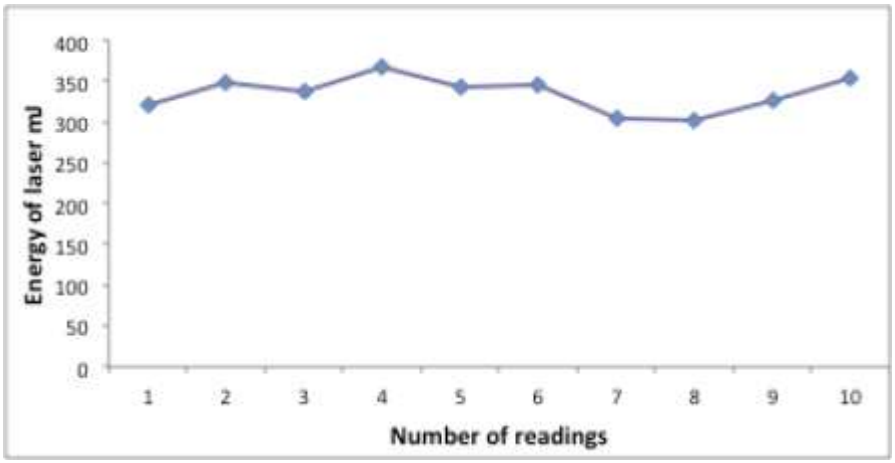
حساب معدل الطاقة عمليا :

باستخدام جهاز (الجول- ميتر) أخذت عشرة نبضات من الليزر عند (mj ٥٠٠) في زمن (1s) ، واظهرت القراءات مخارج متعددة وهذا يعني أن الليزر غير مستقر نسبياً .كما هو مبين في الجدول (٣-٢) استقراريه الليزر عند (mj500) .

جدول (٣-٢): استقراريه الليزر عند (mj ٥٠٠)

النبضات	القراءات بوحدات (mJ)
1	322
2	347
3	337
4	365
5	345
6	344
7	304
8	303
9	326
10	354

ومن هذه القراءات تم حساب معدل الطاقة لعشر قراءات والذي كان يساوي (mj ٣٣٤.٧) ، الشكل (٣-٤) يبين منحنى المعايرة لقراءات الطاقة.



الشكل (٣-٤): منحنى المعايرة لقراءات الطاقة

حساب كثافة الطاقة عمليا :

يتم ذلك بتطبيق معادلات حساب كثافة الطاقة المذكورة في الفصل الثاني وحسب الاتي :

من قياس حجم بقعة لشعاع الليزر، وجدنا قطر شعاع الليزر قبل العدسة(**D**) و (٥ mm) لذلك يمكن أن يحسب قطر الشعاع بعد العدسة (**D°**) باستخدام المعادلة (٢ - ٣٦):

$$D° = 1.27\times10\times10^{-7}\times1064 \,/\, 5\times10^{-1}$$

$$D° = 2.7 \times 10^{-3}\ cm$$

ولحساب مساحة بقعة الليزر(**A**) تستخدم المعادلة (٢ -٣٦):

$$A = \pi \times \left(\frac{2.7\times 10^{-3}}{2}\right)^2$$

$$A = 5.72 \times10^{-6}\ cm^2$$

من المعادلة (٢ -٣٤) ، تكون لدينا (القدرة ***P*** = معدل الطاقة / زمن النبضة) .

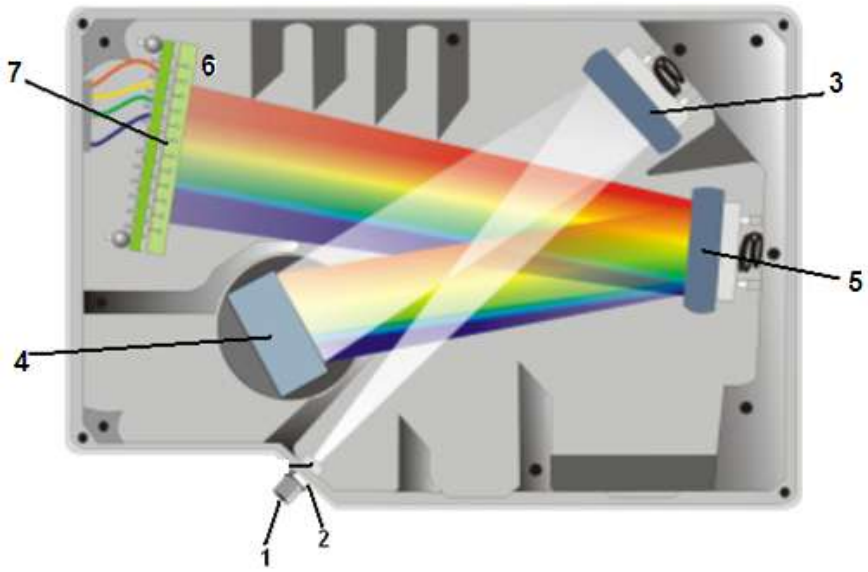
$$P = \left(\frac{334.7\ mJ}{9\ ns}\right)^2 = 37 \times10^{6}\ J/s = 37\ MW$$

وبتطبيق المعادلة (٢ – ٣٣) ، فأن (كثافة الطاقة I = القدرة / المساحة)

$$I = \left(\frac{37\ MW}{5.72\times10^{-6}\ cm^2}\right) = 6.4\times10^{6}\ MW/\ cm^2$$

نظام تحليل انبعاثات البلازما :

يتكون نظام التحليل بتقنية الـ (LIBS) من (مطياف ، والياف بصرية). وفيما يلي رسم بياني لتتبع شعاع الليزر خلال القاعدة البصرية للمطياف في *الشكل (٣–٥) يبين حركة الضوء خلال القاعدة البصرية للمطياف* ، القاعدة البصرية و جميع المكونات ثابتة *[٩٨]*.



الشكل (٣– ٤) : حركة الضوء خلال القاعدة البصرية للمطياف [٩٨]

وفيما يلي توصيف لمكونات المطياف الداخلية المبينة بالشكل (٣–٥) : حسب المؤشر (من رقم (١) الى رقم (٧)) :

١. **موصل (SMA)** : يثبت الالياف الداخلة الى المطياف ، حيث يدخل الضوء من الالياف الداخلة الى القاعدة البصرية عن طريق هذا الموصل.

٢. **الشق** : يقع خلف موصل الـ **(SMA)** ، حيث ان التحكم بحجم الفتحة ينظم كمية الضوء الداخل للقاعدة البصرية و بالتالي يسيطر على دقة الطيف.

٣. **مرآة الموازاة** : تقوم بتركيز الضوء الداخل للقاعدة البصرية نحو مشبك المطياف ، حيث يمر الضوء عبر موصل (SMA) ، ثم الشق ، والمرشح ، ومن ثم ينعكس عبر مرآة الموازاة على المشبك.

٤. **المحزز** : يحيد الضوء من مرآة الموازاة ويوجه الضوء المحيود على مرآة التركيز و المشبك يتوفر بكثافات اخاديد مختلفة ، مما يسمح بتحديد تغطية الطول الموجي والدقة في المطياف .

٥. **مرآة التركيز**: تستقبل الضوء المنعكس من المحزز وتركز الضوء على الكاشف (CCD) (بالاعتماد على مواصفات المطياف).

٦. **مكونات اختيارية التي تسمح بربط كاشف الـ (CCD)** : تقوم بتركيز الضوء من الشق الطويل الى اقصر عناصر كاشف الـ (CCD) . ان مجموعة عدسات الكشف (L2– Detector Collection Lens) يجب ان تستخدم مع الشقوق كبيرة الحجم أو في التطبيقات ذات مستويات الطاقة المنخفضة. كما انه يحسن الكفاءة من خلال الحد من اثار استطارة الضوء (Scattering of Light) .

٧. **كاشف اقران الشحنة (CCD)** : يجمع الضوء المستلم من مرآة التركيز أو (L_2– Detector Collection Lens) ويحول

الاشارة الضوئية الى اشارة رقمية لكل بكسل في كاشف(CCD) وهو يستجيب لطول موجة الضوء الذي يضربه بسرعة عالية ، ويقوم بأنشاء استجابة رقمية مقابلة ، بعدها ينقل المطياف الاشارة الرقمية الى تطبيق البرنامج (OOIBase32– Spectrometer Operating Software) من شركة (اوشن) للبصريات (Ocean Optic, Inc) ، ومن ثم يتم تحليلها بواسطة برنامج كومبيوتر [27].

المواد المستخدمة للتحليل :

في البداية استعملنا سبعة عناصر نقية بنسبة (٩٩ %) تم اختيارها بدون تحديد لغرض ايجاد بصمة طيفية للعناصر الداخلة في تكوين التربة و في ما بعد كمعايير لتحليل الأثار وهي كل من **(الكاربون ، والسيلكون ، والنحاس ، والالمنيوم ، والذهب ، والفضة ، والبلاتينيوم)** وأيضاً من اجل معايرة المنظومة من خلالها ومطابقة النتائج التي حصلنا عليها مع قاعدة بيانات معتدة في المعهد الوطني للمعايير والتكنولوجيا (الولايات المتحدة الامريكية – وزارة التجارة) ، National Institute of Standards and Technology – NIST بعد ذلك تم اخذ البصمة الطيفية لنموذجين من التربة العراقية (الاول من الفرات الأوسط – من ضفاف نهر الفرات في كربلاء المقدسة – ، و الثاني من وسط العراق – من ضفاف نهر دجلة في محافظة واسط) لمعرفة العناصر المتواجدة في التربة العراقية ، وبيان جزء من البصمة الطيفية للتربة العراقية ، واخيراً تم قياس البصمة الطيفية لأربعة نماذج من الاثار العراقية وقياس عمر نظير الكاربون فيها لمعرفة العمر الافتراضي لها بالاعتماد على برامج حاسوب معدة لهذا الغرض في تحليل النتائج ومطابقتها مع اطياف الـ (NIST) المعتمدة كمقياس عالمي قياسي واخيراً من خلال البرنامج الرياضي لحساب عمر الاثار العراقية هدف

بحثنا هذا ، وهي تعد طريقة مبتكرة لقياس مكونات الاثار وقياس عمرها في نفس الوقت من خلال التحليل والمطابقة والبرمجيات .

نتائج قياس العناصر النقية المعتمدة في هذا البحث :

تم اجراء التحليل الطيفي البصري لانبعاثات العناصر النقية السبعة المختارة وهي (الكاربون ، والسيلكون ، و النحاس ، والالمنيوم ، والذهب ، والفضة ، و البلاتينيوم) ضمن المدى الطيفي (٢٠٠ nm الى ١٠٠٠ nm) ، وبقابلية تفريق طيفية (١ nm) ، وبالضخ البصري للطول الموجي (١٠٦٤ nm) بليزر النديوم ياك النبضي عالي القدرة ظهرت انتقالات طيفية للبلازما المحتثة بالليزر في الأشكال المؤشرة ازاء كل عنصر من عناصر الاختبار النقية الاتية :

١- **عنصر الكاربون (^{12}C)** : الشكل (٣-٦) يبين انتقالات عنصر الكاربون النقي.

٢- **عنصر السيلكون (^{14}Si)** : الشكل (٣-٧) يبين انتقالات عنصر السيلكون النقي .

٣- **عنصر النحاس (^{29}Cu)** : الشكل (٣-٨) يبين انتقالات عنصر النحاس النقي .

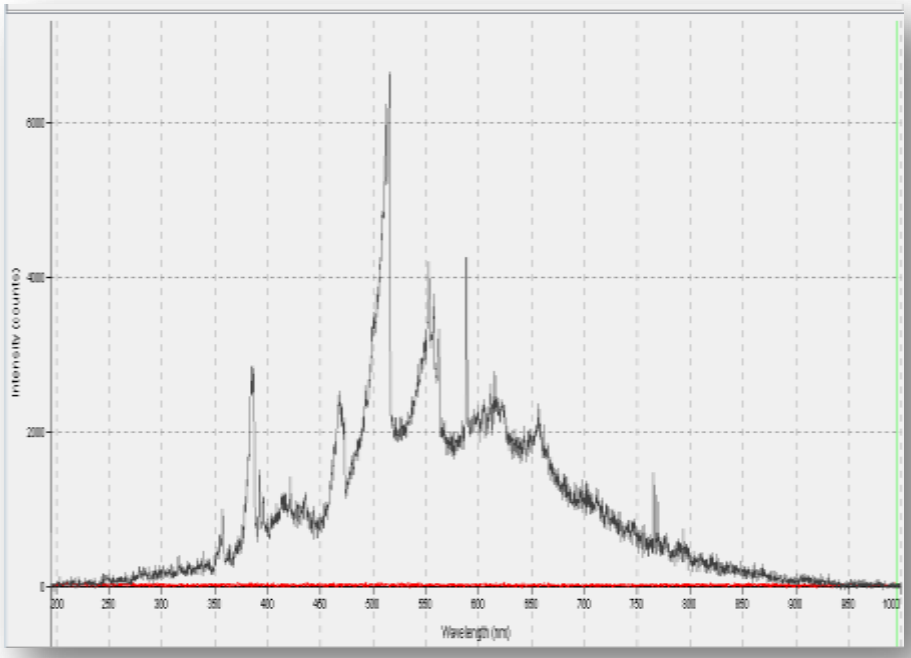
٤- **عنصر الألمنيوم (^{13}Al)** : الشكل (٣-٩) يبين انتقالات عنصر الالمنيوم النقي .

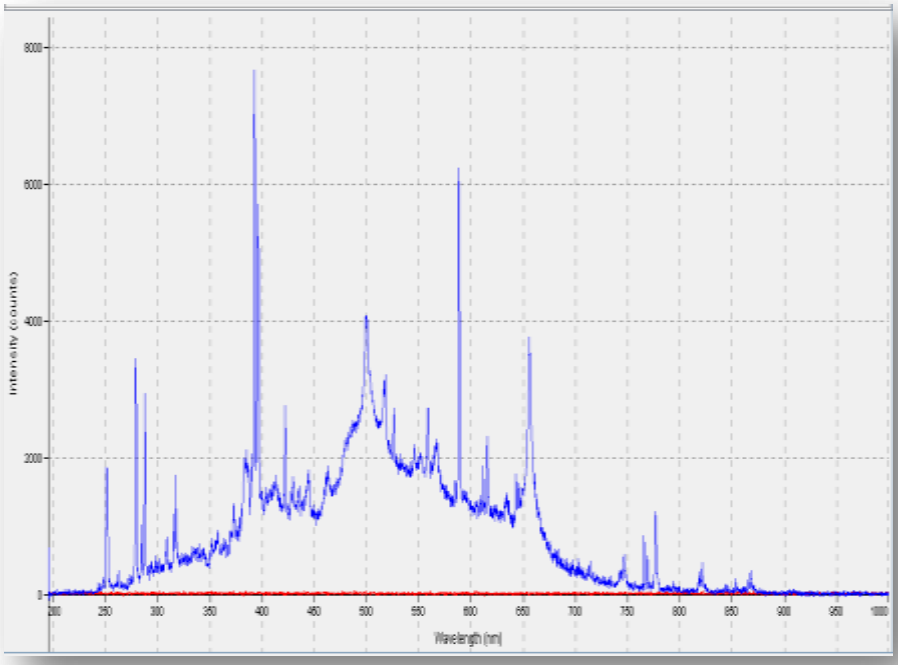
٥- **عنصر الذهب (^{79}Au)** : الشكل (٣-١٠) يبين انتقالات عنصر الذهب النقي .

٦- **عنصر الفضة (^{47}Ag)** : الشكل (٣-١١) يبين النقالات عنصر الفضة النقي .

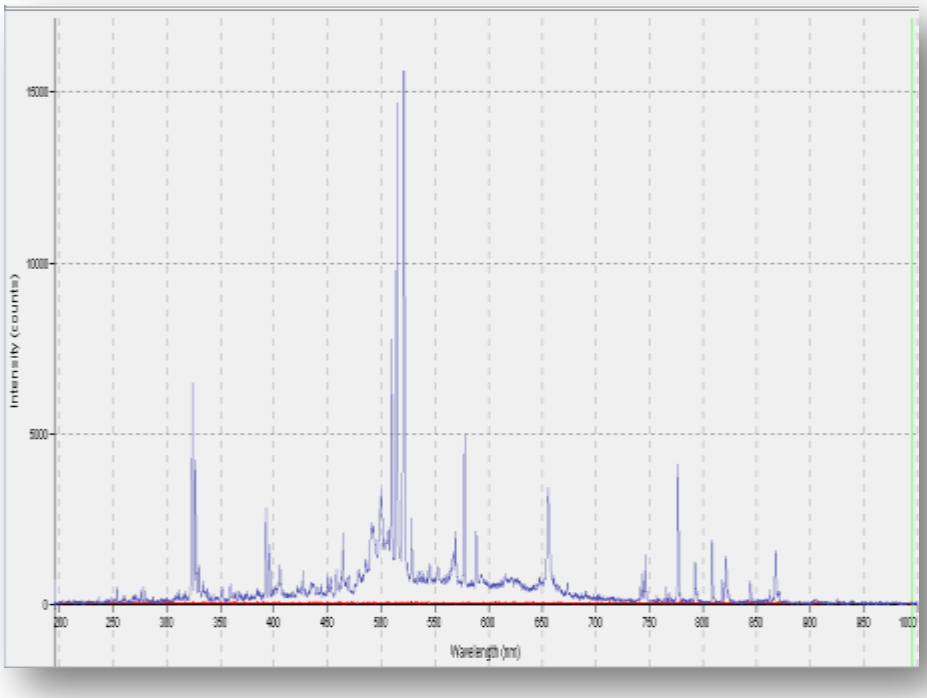
٧- **عنصر البلاتينيوم (^{78}Pt)** : الشكل (٣-١٢) يبين النقالات عنصر البلاتينويوم النقي .

الشكل (٣-٦): انتقالات عنصر الكاربون النقي (C^{12}).

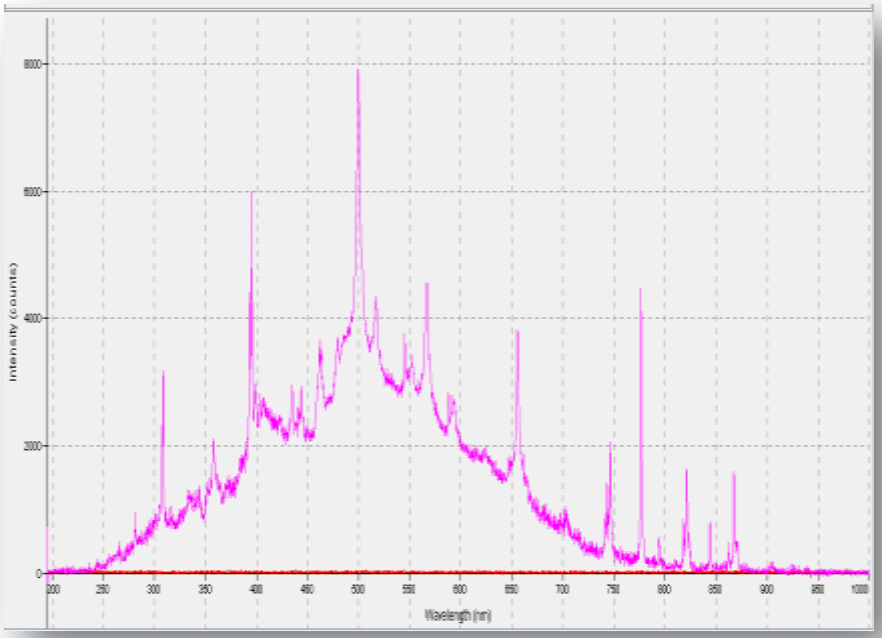




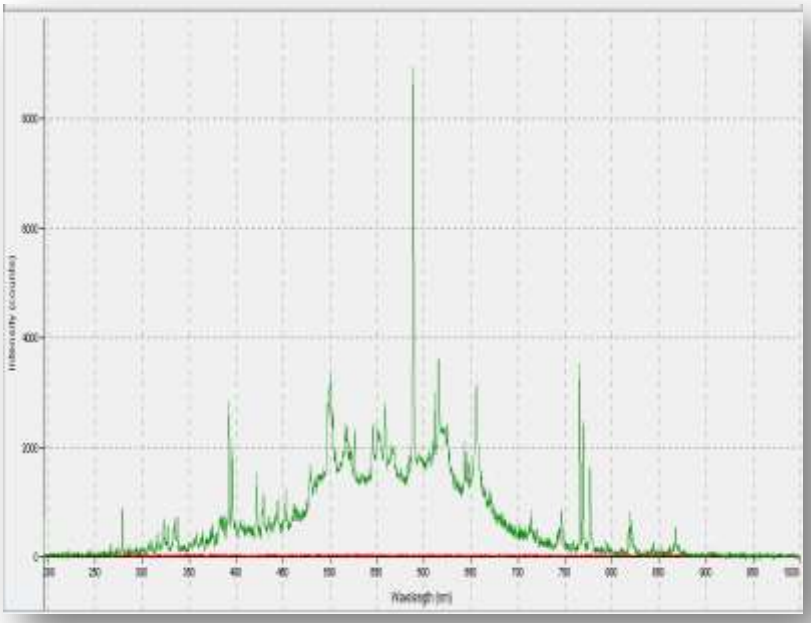
الشكل (٣-٧): انتقالات عنصر السيلكون النقي (Si^{14}) .



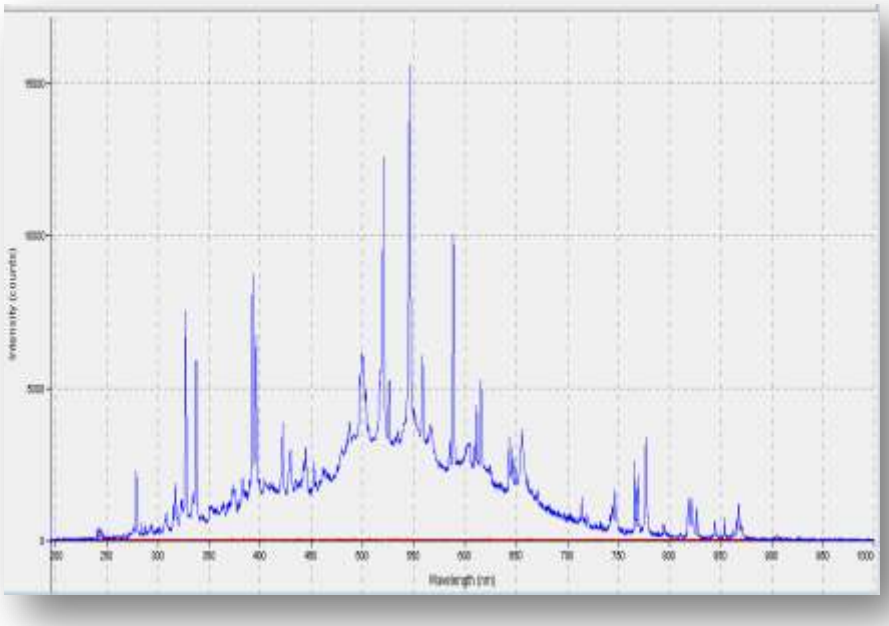
الشكل (٣-٨): انتقالات عنصر النحاس النقي (^{29}Cu) .



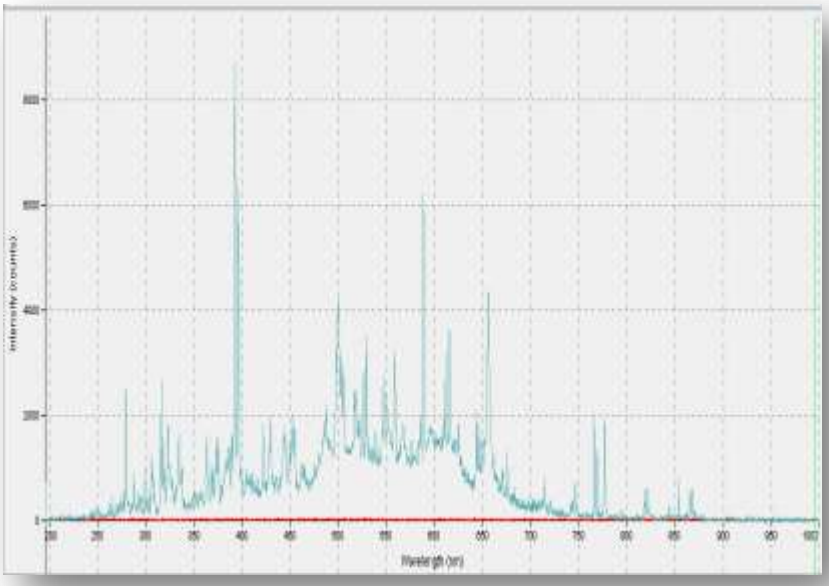
الشكل (٣-٩): انتقالات عنصر الألمنيوم النقي (^{13}Al) .



الشكل (٣-١٠): انتقالات عنصر الذهب النقي (Au^{79}) .



الشكل (٣-١١): انتقالات عنصر الفضة النقي (Ag^{47}) .



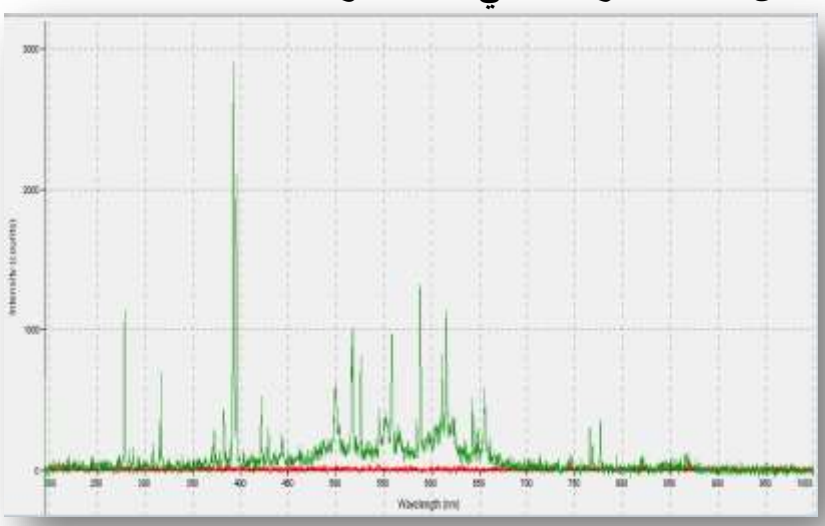
الشكل (٣-١٢): انتقالات عنصر البلاتنيوم (Pt^{78}) .

نتائج قياس نموذجين من التربة العراقية الحالية :

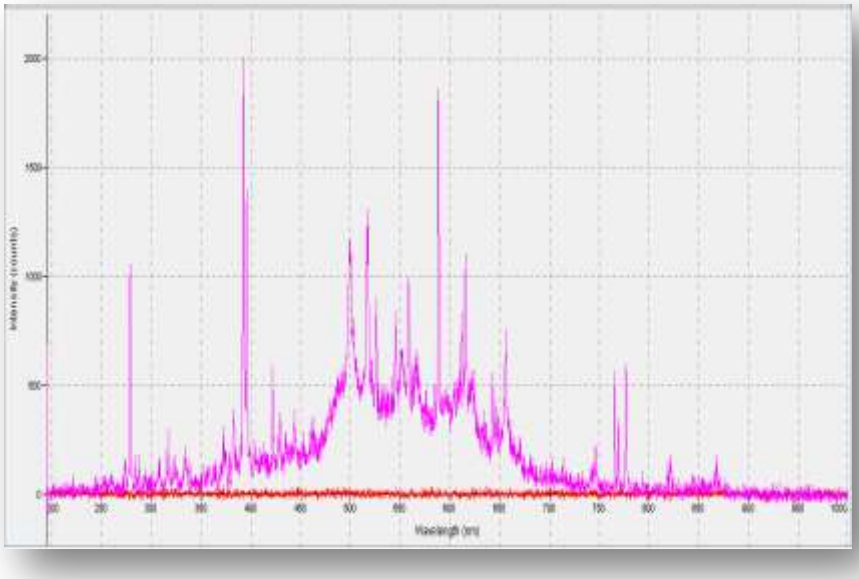
تم فحص نموذجين من التربة العراقية الحالية ، (الاول من الفرات الأوسط – من ضفاف نهر الفرات في كربلاء المقدسة –، و الثاني من وسط العراق – من ضفاف نهر دجلة في محافظة واسط) لمعرفة العناصر المتواجدة في التربة العراقية ، تم اجراء التحليل الطيفي البصري لانبعاثات العناصر المتواجدة في التربة العراقية ، ضمن المدى الطيفي (200 nm الى 1000 nm) ، وبقابلية تفريق طيفية (1nm)، وبالضخ البصري للطول الموجي (1064 nm) بليزر النديوم ياك النبضي عالي القدرة ظهرت انتقالات طيفية للبلازما المحتثة بالليزر في الأشكال المؤشرة ازاء كل نموذج في الاشكال ادناه :

١. الشكل (٣-١٣) :انتقالات النموذج الاول من الفرات الأوسط – من ضفاف نهر الفرات في كربلاء المقدسة .

٢. الشكل (٣-١٤) :انتقالات النموذج الثاني من وسط العراق – من ضفاف نهر دجلة في محافظة واسط .



الشكل (٣-١٣) :انتقالات النموذج الاول من الفرات الأوسط – من ضفاف نهر الفرا في كربلاء المقدسة .



الشكل (٣-١٤) :انتقالات النموذج الثاني من وسط العراق – من ضفاف نهر دجلة في محافظة واسط .

نتائج فحص نماذج الاثار العراقية :

تم فحص نماذج من قطع اثار عراقية لأربعة قطع ، و من حقب تاريخية مختلفة ، والتي تم استعارتها من الهيئة العامة للأثار والتراث/ دائرة المتاحف العامة / المتحف الوطني العراقي ، وهي (قطعة من الفخار المزجج الاثرية ، وقطعة من الفخار الاثرية و عليها نقوش غائرة، قطعة من الزجاج الملون الأثرية ، و قطعة من الخشب الأثرية) كما تبين صورها في الاشكال (٣-١٥) و(٣-١٧) و(٣-١٩) و (٣-٢١) على التوالي ، تم اجراء التحليل الطيفي البصري لانبعاثات العناصر المتواجدة فيها بالاعتماد على نفس المعلمات التشغيلية للقياسات السابقة التي هي ضمن المدى الطيفي (200 nm الى ١٠٠٠ nm) ، وبقابلية تفريق طيفية (1nm) ، وبالضخ البصري للطول الموجي (1064 nm) بليزر النديوم ياك النبضي عالي القدرة ، وقد ظهرت انتقالات طيفية للبلازما المحتثة بالليزر في الأشكال المؤشرة للعينات الاثرية ازاء كل نموذج في ادناه :

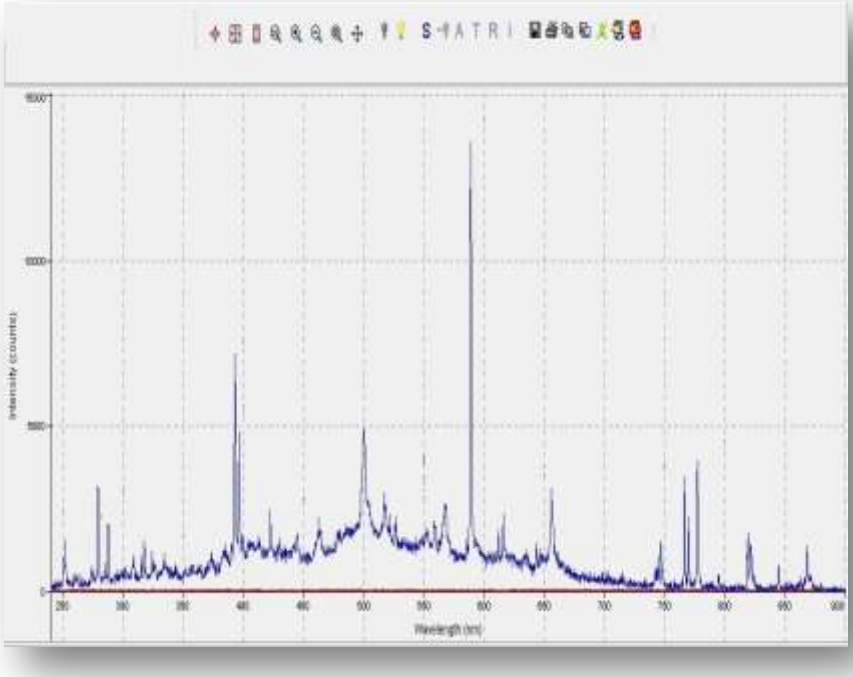
١- الشكل (٣-١٦): الانتقالات الطيفية في قطعة الفخار المزجج الاثرية .

٢- الشكل (٣-١٨): الانتقالات الطيفية في قطعة من الفخار الاثرية و عليها نقوش غائرة .

٣- الشكل (٣-٢٠) : الانتقالات الطيفية في قطعة الزجاج الملون الأثرية.

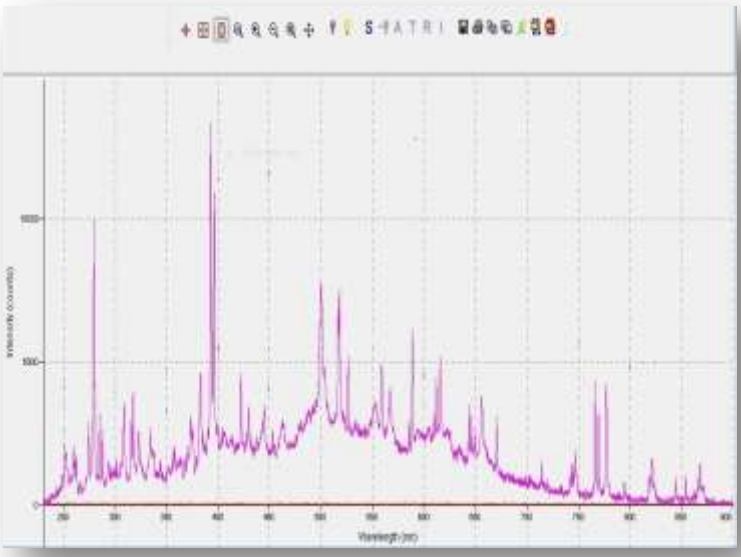
٤- الشكل (٣-٢٢): الانتقالات الطيفية في قطعة من الخشب الأثرية .

الشكل (٣-١٥): صورة لقطعة الفخار المزجج الأثرية .



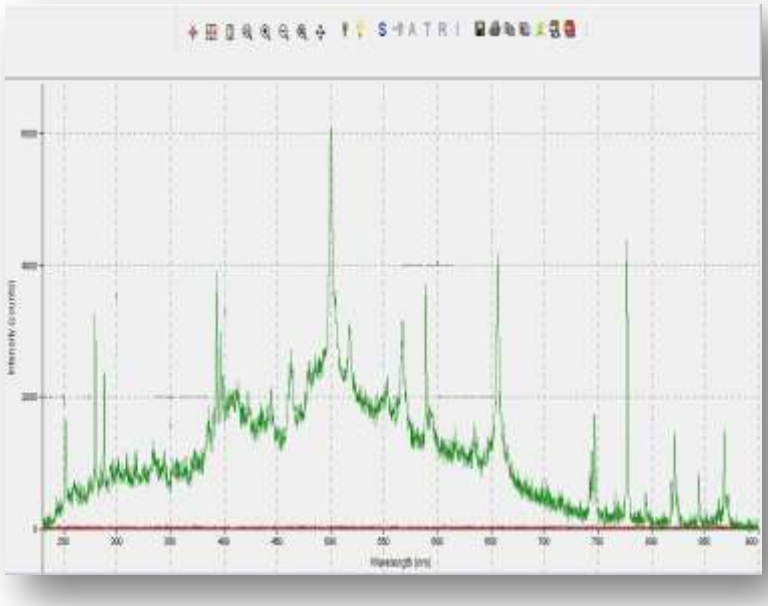
الشكل (٣-١٦): الانتقالات الطيفية في قطعة الفخار المزجج الاثرية.

الشكل (٣-١٧):صورة قطعة من الفخار الاثرية و عليها نقوش غائرة.



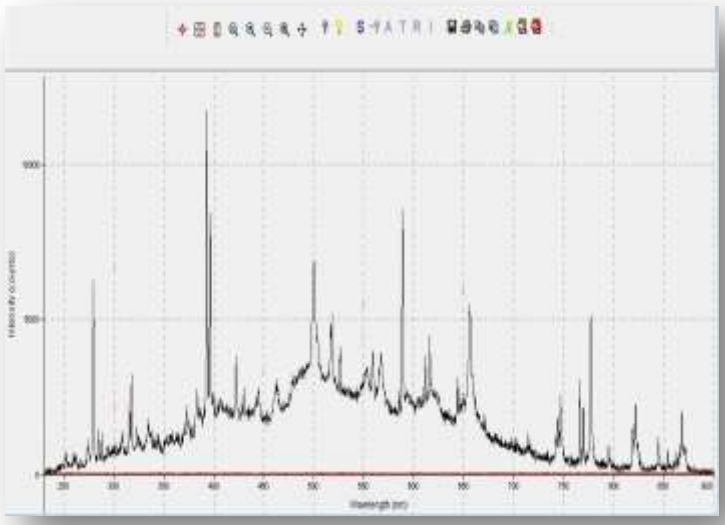
الشكل (٣-١٨): الانتقالات الطيفية في قطعة الفخار الأثرية و عليها نقوش غائرة .

الشكل (٣-١٩):صورة قطعة من الزجاج الملون الأثرية.



الشكل (٣-٢٠): الانتقالات الطيفية في قطعة الزجاج الملون الأثرية.

الشكل (٣-٢١):صورة قطعة من الخشب الأثرية.



الشكل (٣-٢٢): الانتقالات الطيفية في قطعة من الخشب الأثرية .

الفصل الرابع
تحليل ومناقشة النتائج

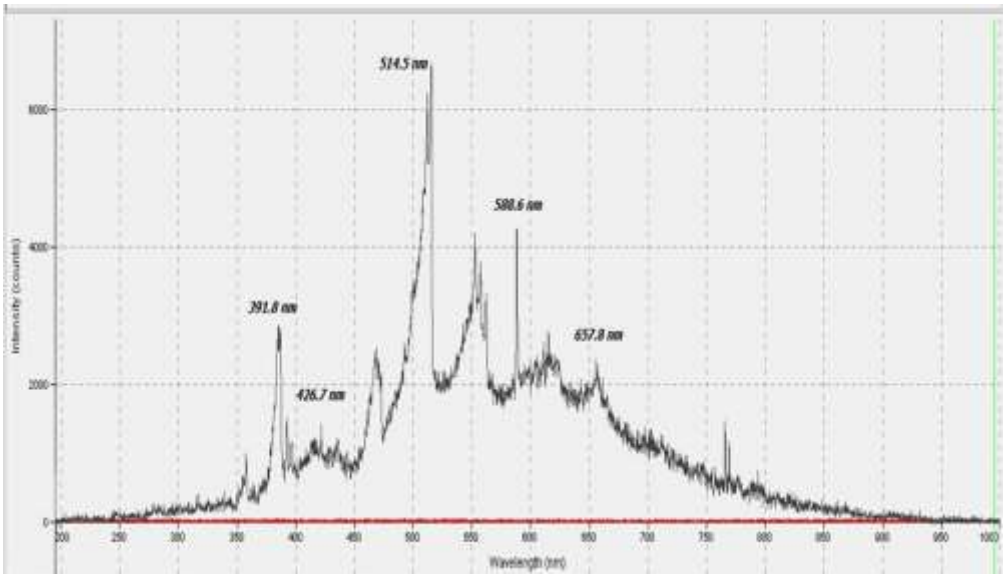
في هذا الفصل يتم عرض النتائج التي تم الحصول عليها وعرض تحليلها لغرض بيان قابلية منظومة التحليل الطيفي للبلازما المحتثة بالليزر في تحليل الاثار لغرض بيان العمر والبنية التركيبية لها.

نتائج تحليل العناصر النقية المعتمدة :

تم اجراء مقارنة للانبعاثات الطيفية الخاصة بعناصر نقية تم اختيارها لا على التعيين وهي تعتبر دلالات لغرض وضع خريطة طيفية للتربة العراقية . كانت الانبعاثات الطيفية عديدة وتم فصلها من خلال المقارنة مع المرجع العالمي للانبعاثات الطيفية (NIST) ، من خلال تحليل الطيف البصري لانبعاثات الكربون النقي ضمن المدى الطيفي (٢٠٠ nm الى ١٠٠٠nm) وبقابلية تفريق طيفية (١nm) وبالضخ البصري (١٠٦٤nm) بليزر النديوم ياك النبضي عالي القدرة ، وكانت النتائج كما يلي :

٨- عنصر الكاربون النقي C^{12}:

ظهرت خمسة خطوط طيفية واضحة المعالم توضح الانتقالات الطيفية للبلازما المحتثة بالليزر حسب الشكل (٤-١) والنتائج المبينة في الجدول (٤-١).



الشكل (٤-١): التحليل الطيفي لانتقالات عنصر الكربون النقي C^{12}

جدول (٤-١): انتقالات الكربون النقي

تسلسل الانتقال	الطول الموجي (nm)
١	٣٩١,٨
٢	٤٢٦,٧
٣	٥١٤,٥
٤	٥٨٨,٦
٥	٦٥٧,٨

٩- عنصر السيلكون Si^{14}:

ظهرت سبع خطوط طيفية واضحة المعالم توضح الانتقالات الطيفية للبلازما المحتثة بالليزر حسب الشكل (٤-٢) والنتائج المبينة في الجدول (٤-٢).

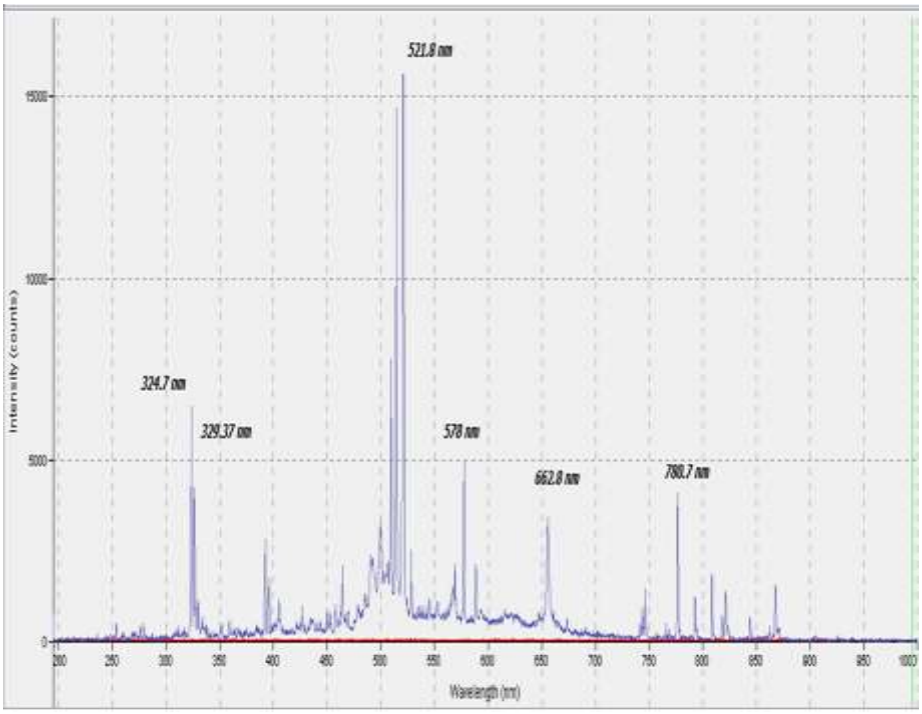
الشكل (٤-٢): التحليل الطيفي لانتقالات عنصر السيليكون النقي Si

جدول (٤-٢): انتقالات عنصر السيليكون النقي

تسلسل الانتقال	الطول الموجي (nm)
١	٢٥١,٨
٢	٢٦٣,١
٣	٢٨٨,١
٤	٣٨٠,٥
٥	٣٩٠,٥
٦	٥٠٤,١
٧	٥٦٨,٥

١٠- عنصر النحاس ^{29}Cu:

ظهرت ستة خطوط طيفية واضحة المعالم توضح الانتقالات الطيفية للبلازما المحتثة بالليزر حسب الشكل (٤-٣) والنتائج المبينة في الجدول (٤-٣).



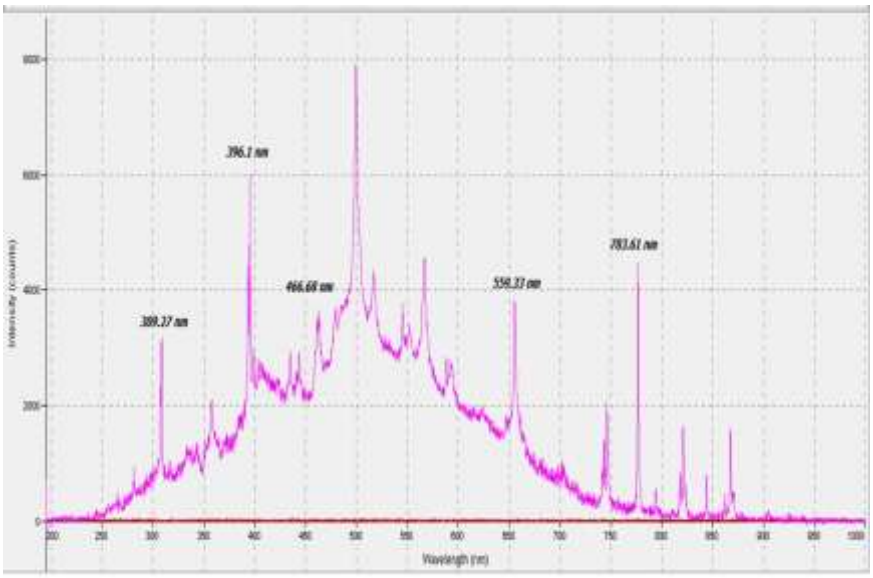
الشكل (٤-٣): التحليل الطيفي لانتقالات عنصر النحاس النقي ^{29}Cu

جدول (٤-٣): انتقالات عنصر النحاس النقي

تسلسل الانتقال	الطول الموجي (nm)
١	٣٢٤,٧
٢	٣٢٩,٣٧
٣	٥٢١,٨
٤	٥٧٨,٠
٥	٦٦٢,٨
٦	٧٨٠,٧

١١- عنصر الألمنيوم Al^{13}:

ظهرت خمس خطوط طيفية واضحة المعالم توضح الانتقالات الطيفية للبلازما المحتثة بالليزر حسب الشكل (٤-٤) والنتائج المبينة في الجدول (٤-٤).



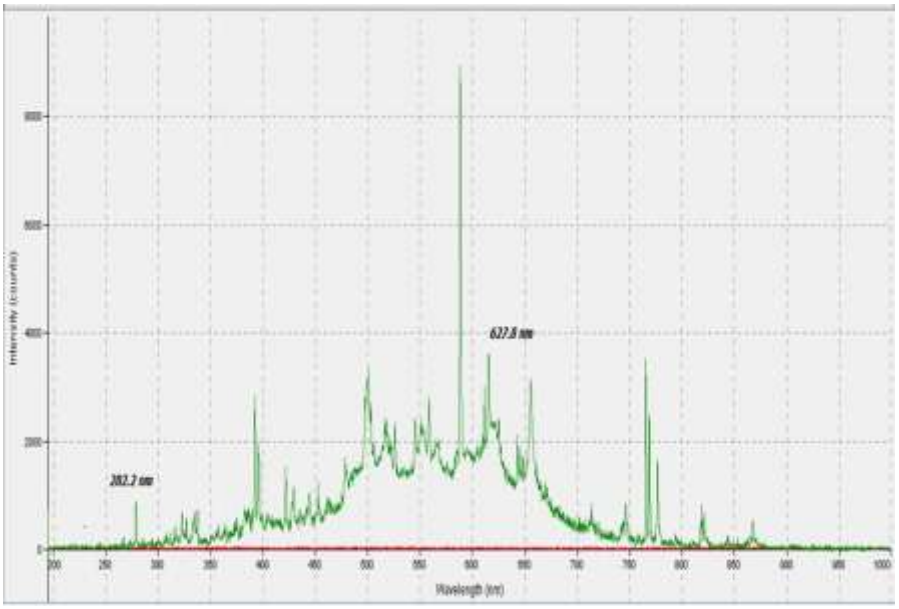
الشكل (٤-٤): التحليل الطيفي لانتقالات عنصر الألمنيوم النقي Al^{13}

جدول (٤-٤): انتقالات عنصر الألمنيوم النقي

تسلسل الانتقال	الطول الموجي (nm)
١	٣٠٩,٢٧
٢	٣٩٦,١
٣	٤٦٦,٦٨
٤	٥٥٩,٣٣
٥	٧٨٣,٦١

١٢- عنصر الذهب Au^{79}:

ظهرا خطين طيفيين واضحي المعالم توضح الانتقالات الطيفية للبلازما المحتثة بالليزر حسب الشكل (٤-٥) والنتائج المبينة في الجدول (٤-٥).



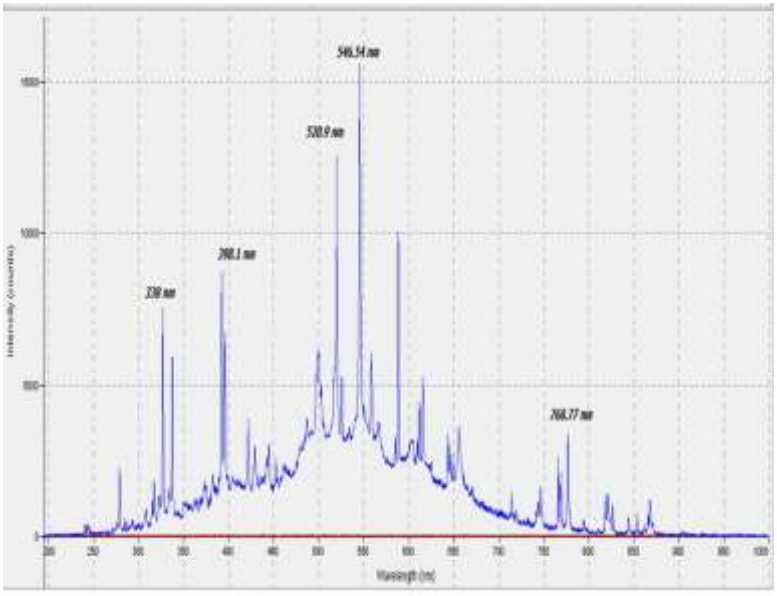
الشكل (٤-٥): التحليل الطيفي لانتقالات عنصر الذهب النقي Au^{79}

جدول (٤-٥): انتقالات عنصر الذهب النقي

تسلسل الانتقال	الطول الموجي (nm)
١	٢٨٢,٢
٢	٦٢٧,٨

١٣- عنصر الفضة ^{47}Ag:

ظهرت خمس خطوط طيفية واضحة المعالم توضح الانتقالات الطيفية للبلازما المحتثة بالليزر حسب الشكل (٤-٦) والنتائج المبينة في الجدول (٤-٦).



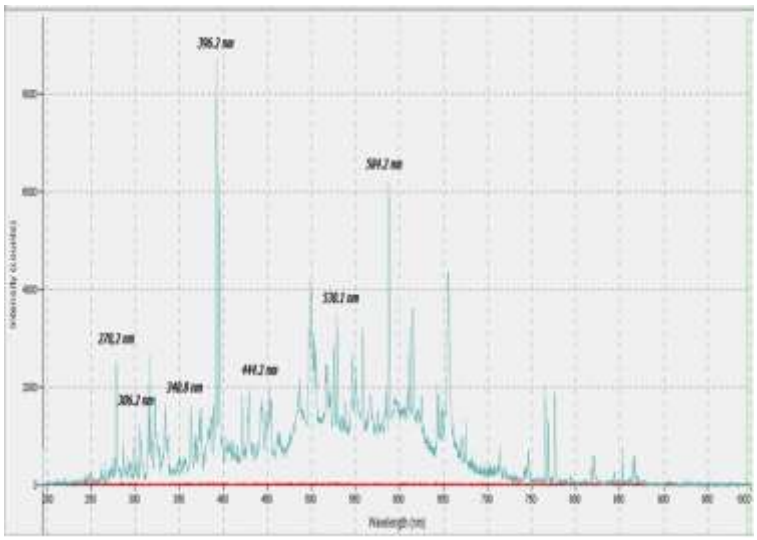
الشكل (٤-٦): التحليل الطيفي لانتقالات عنصر الفضة النقي ^{47}Ag

جدول (٤-٦): انتقالات عنصر الفضة النقي

تسلسل الانتقال	الطول الموجي (nm)
١	٣٣٨,٠
٢	٣٩٨,١
٣	٥٢٠,٩
٤	٥٤٦,٥٤
٥	٧٦٨,٧٧

١٤- عنصر البلاتينيوم ^{78}Pt:

ظهرت سبع خطوط طيفية واضحة المعالم توضح الانتقالات الطيفية للبلازما المحتثة بالليزر حسب الشكل (٤-٧) والنتائج المبينة في الجدول (٤-٧).



الشكل (٤-٧): التحليل الطيفي لانتقالات عنصر البلاتينيوم النقي ^{78}Pt

جدول (٤-٧): انتقالات عنصر البلاتينيوم النقي

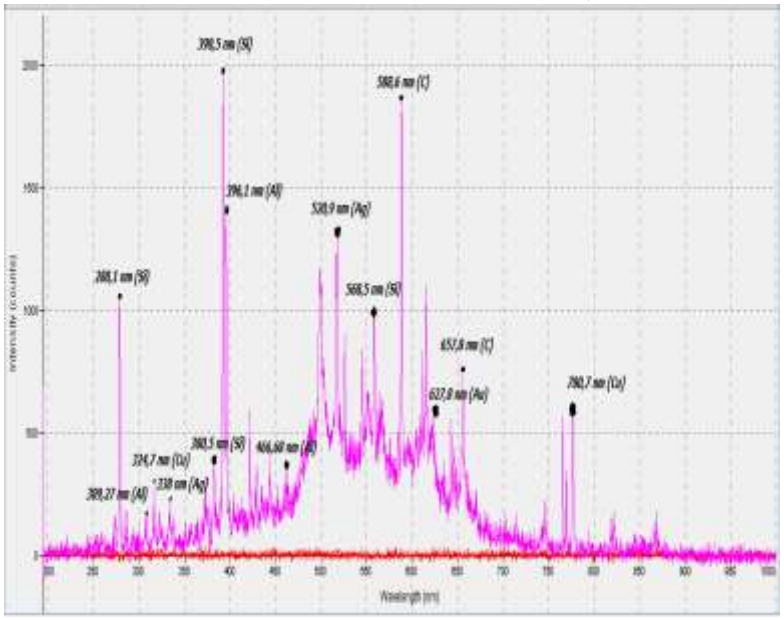
تسلسل الانتقال	الطول الموجي (nm)
١	٢٧٠,٢
٢	٣٠٦,٢
٣	٣٤٠,٨
٤	٣٩٦,٢
٥	٤٤٤,٢
٦	٥٣٠,١
٧	٥٨٤,٢

نتائج تحليل نموذجين من التربة العراقية :

تم فحص نماذج من التربة العراقية حيث تم اخذ البصمة الطيفية لنموذجين من التربة العراقية (الاول من الفرات الأوسط – من ضفاف نهر الفرات في كربلاء المقدسة ، و الثاني من وسط العراق – من ضفاف نهر دجلة في محافظة واسط) لمعرفة العناصر المتواجدة في التربة العراقية ، تتميز الارض العراقية باختلاف تركيبتها الجيولوجية حيث تحوي على ارض صخرية وهي على الاكثر ذات عمر طويل وارض رسوبية ناتجة عن عمليات التعرية للمناخ والطبيعة بهذه الارض تقسيم ارض ذات عمر جيولوجي قديم وتشمل الارض الجبلية والرملية وتشمل الارض ضمن السهل الرسوبي جديد التكوين ، والذي يتعرض بصورة مستمرة الى عوامل تعرية وتغير في التركيب الجيولوجي تم اختيار عينة من أتربه مجاورة لمجرى نهري الفرات ودجلة ، وبالتالي فهي نسيج لمجموعة من المكونات الجيولوجية المرافقة لعملية التعرية لمجرى الانهار ضمن المناطق الجبلية ذات العمر الطويل والتي تحوي البصمة الحقيقية التاريخية للأرض العراقية والتي كانت الوسط لنمو وتكون معظم الحضارات وبيان جزء من البصمة الطيفية للتربة العراقية بما ان الانبعاثات الطيفية عديدة فقد تم فصلها من خلال المقارنة مع المرجع العالمي للانبعاثات الطيفية (**NIST**) وبرنامج معد لهذا الغرض ، من خلال تحليل الطيف البصري لانبعاثات العناصر المتواجدة في التربة العراقية ضمن المدى الطيفي (200 nm الى 1000 nm) وبقابلية تفريق طيفية(1 nm) وبالضخ النبضي (1064 nm) بليزر النديوم ياك عالي القدرة وكان تحليل النتائج كما يلي :

١-التربة العراقية الحالية النموذج الاول من الفرات الأوسط – من ضفاف نهر الفرات في كربلاء المقدسة :

يظهر الشكل رقم (٨-٤) العناصر الرئيسة موضوع بحثنا والتي تم تحليل انبعاثات الرئيسية عند تصميم وبناء المنظومة حيث تم مطابقة الانبعاثات الانية المتولدة من هذه العينة و تسقطها بصورة مباشرة بواسطة برنامج معايرة رقمي يقوم ذاتياً بتصحيح القراءات ومطابقتها وتحديد مكونات هذه العينة ، ، ظهرت عدة خطوط طيفية واضحة المعالم وعند اجراء التحليل الطيفي والمطابقة مع العناصر النقية، اظهرت وجود عناصر (الكاربون ،و السيلكون ،و النحاس ،و الألمنيوم ،و الذهب ، والفضة) والتي تمثلت بخطوط انبعاث مختلفة الشدة والتي تبين اختلاف في تراكيزها، كما لوحظ عدم وجود عنصر البلاتينيوم في التربة العراقية الحالية وكما مبين في الجدول (٤-٨).



الشكل (٤-٨): التحليل الطيفي للتربة العراقية الحالية- الفرات الاوسط- النموذج الاول .

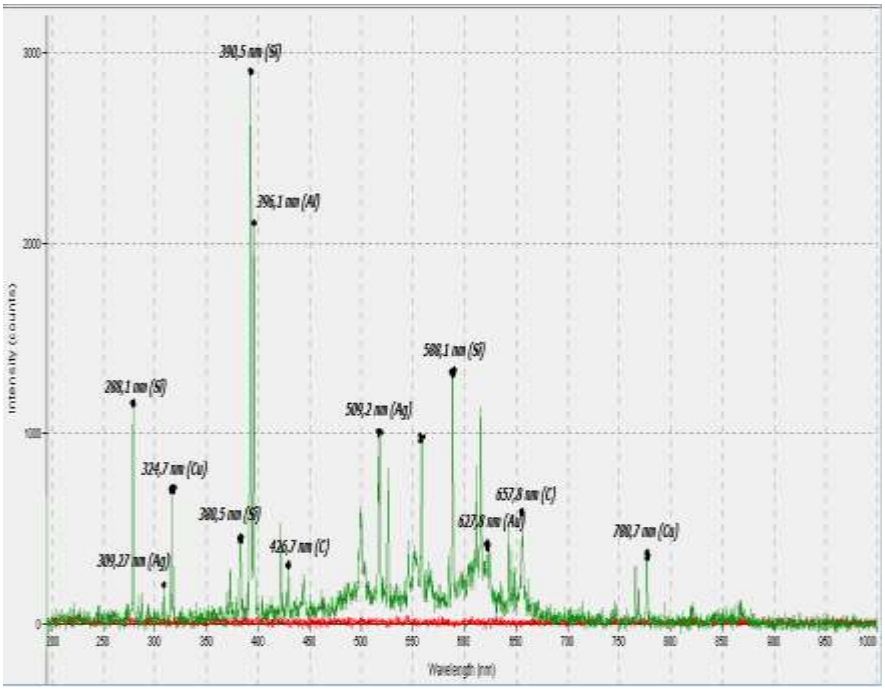
جدول (٤-٨): انتقالات العناصر الموجودة في التربة العراقية – النموذج الاول .

تسلسل الانتقال	الطول الموجي (nm)	العنصر المطابق
١	٢٨٨,١	السيلكون
٢	٣٠٩,٢٧	الألمنيوم
٣	٣٢٤,٧	النحاس
٤	٣٣٨	الفضة
٥	٣٨٠,٥	السيلكون
٦	٣٩٠,٥	السيلكون
٧	٣٩٦,١	الألومينيوم
٨	٤٦٦,٦٨	الألومينيوم
٩	٥٢٠,٩	الفضة
١٠	٥٦٨,٥	السيلكون
١١	٥٨٨,٦	الكاربون
١٢	٦٢٧,٨	الذهب
١٣	٦٥٧,٨	الكاربون
١٤	٧٨٠,٧	النحاس

٢-التربة العراقية الحالية النموذج الثاني من وسط العراق – من ضفاف نهر دجلة في محافظة واسط :

كان الجزء الثاني هو تحليل نموذج ثاني لتربة هذه الارض متمازج ومداخل في التركيب الجيولوجي حيث تم استحصال عينة من تربة وسط العراق من ضفاف نهر دجلة محافظة واسط ، اظهر تحليل النتائج

وجـود عناصـر (الكـاربون ،و السـيلكون ،و النحـاس ،و الألمنيـوم ،و الذهب ، والفضة) والتي تمثلت بخطوط انبعاث مختلفة الشدة والتي تبين اختلاف في تراكيزها ، كما لوحظ عدم وجود عنصر البلاتينيوم في التربة لهذا النموذج كما في الشكل (٤-٩) الذي يوضح الخطوط الطيفية للمواد والنتائج المبينة في الجدول (٤-٩).



الشكل (٤-٩): التحليل الطيفي للتربة العراقية الحالية – وسط العراق – النموذج الثاني

جدول (٤-٩): مواقع انتقالات العناصر الموجودة في التربة العراقية الحالية - النموذج الثاني

تسلسل الانتقال	الطول الموجي (نانو ميتر)	العنصر المطابق
١	٢٨٨,١	السليكون
٢	٣٠٩,٢٧	الألمنيوم
٣	٣٢٤,٧	النحاس
٤	٣٨٠,٥	السيلكون
٥	٣٩٠,٥	السليكون
٦	٣٩٦,١	الألومينيوم
٧	٤٢٦,٧	الكربون
٨	٥٠٩,٢	الفضة
٩	٥٨٨,١	السليكون
١٠	٦٢٧,٨	الذهب
١١	٦٥٧,٨	الكاربون
١٢	٧٨٠,٧	النحاس

□

تحليل نتائج فحص التربة العراقية الحالية للنموذجين الاول والثاني :

تبين نتائج تحليل الطيف البصري تطابق تركيبي نوعي وليس كمي كون هذه الارض تتعرض وباستمرار لحالات من التغير الجيولوجي التركيبي لمكوناتها بفعل العوامل والمتغيرات المذكورة سابقاً، وقد اظهرت الارض العراقية تطابق جيداً من حيث تواجد (السليكون ، والذهب ، و الفضة ، و الالمنيوم ، و النحاس ، والكاربون) في النموذجين حيث سيتم اعتبارها العناصر الرئيسة المكونة لخريطة البصمة التكوينية للتربة العراقية و زيادة اي عناصر اخرى او نقصانها يؤدي الى اختلاف لسبب ما حسب طبيعة وجيولوجية المنطقة ، ركز العمل كونه جديد ويضع الخطوة الاولى في مجال تطبيق طيفية البلازما وتوظيفها في تحليل نوعي كان التركيز على اختيار وترشيح عناصر محددة هي القاعدة الاساس لوضع وتوصيف هذه الخريطة الطيفية كمرحلة ثانية من البحث وصولا الى فحص نماذج وعينات اثرية عراقية متنوعة من المتحف الوطني العراقي ، دائرة المتاحف العامة ، من اجل مطابقة تحليل ومطابقة نتائج الفحص والقياس وصلاً الى معرفة البنية التركيبية لهذه الاثار .

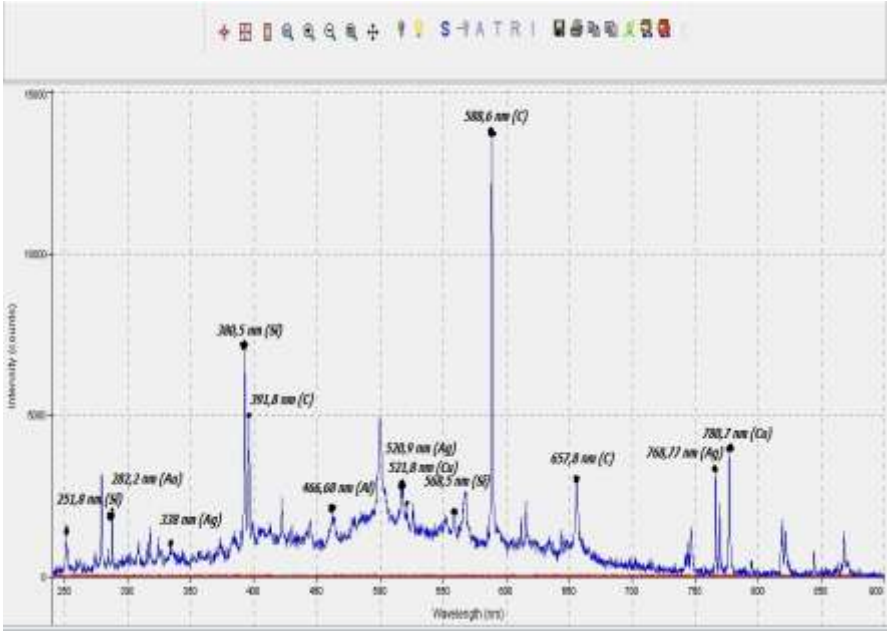
نتائج تحليل الاثار العراقية :

تم فحص نماذج من قطع الاثار العراقية والتي تشمل عدة انواع ومن حقب تاريخية مختلفة والتي تم استعارتها من المتحف الوطني العراقي دائرة المتاحف العامة بالاعتماد على نفس المعلمات التشغيلية السابقة والتي هي كانت في المدى الطيفي(٢٠٠ nm الى ١٠٠٠ nm) وبقابلية تفريق طيفية (١nm) وبالضخ البصري (١٠٦٤nm) بليزر النديوم ياك بقدرة (٣٤٠ mj) وبتردد (١ Hz) وبزمن قياس بلغ دقيقة

وخمسة وثلاثون ثانية (minute ١:٣٥) بين نبضة واخرى والذي تم فيه اجراء الفحص التحليلي لنماذج الأثار والتي كانت كالتالي :

٥- **قطعة من الفخار المزجج الاثرية :**

من خلال تحليل الطيف البصري لانبعاثات العناصر المتواجدة في قطعة من الفخار المزجج الأثرية ضمن ظهرت عدة خطوط طيفية واضحة المعالم وعند اجراء التحليل الطيفي والمطابقة مع قاعدة البيانات و من خلال البرنامج الحسابي المعد لذلك ، اظهرت وجود عناصر (الكاربون ،و السليكون ،و النحاس ، و الألمنيوم ،و الذهب ، والفضة) والتي تمثلت بخطوط انبعاث مختلفة الشدة والتي تبين اختلاف في تراكيزها ، كما لوحظ عدم وجود عنصر البلاتينيوم فيها كما في الشكل (٤-١٠) الذي يوضح الخطوط الطيفية للمواد والنتائج المبينة في الجدول (٤-١٠).



الشكل (٤-١٠): التحليل الطيفي لقطعة الفخار المزجج الأثرية

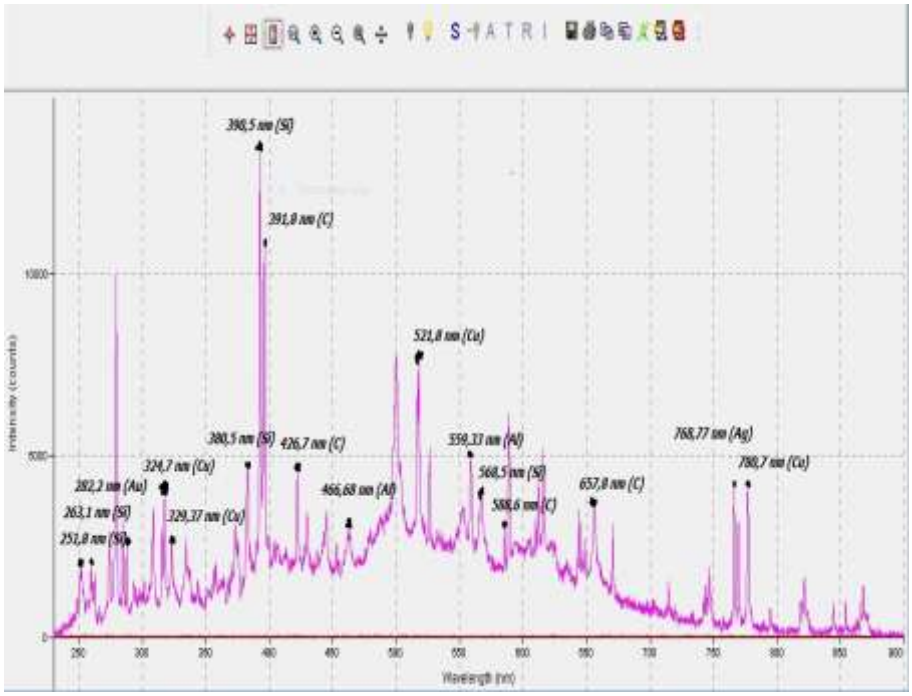
جدول (٤-١٠): انتقالات العناصر الموجودة في قطعة الفخار المزجج الأثرية

تسلسل الانتقال	الطول الموجي (nm)	العنصر المطابق
١	٢٥١,٨	السليكون
٢	٢٨٢,٢	الذهب
٣	٣٣٨	الفضة
٤	٣٨٠,٥	السليكون
٥	٣٩١,٨	الكاربون
٦	٤٦٦,٦٨	الألومينيوم
٧	٥٢٠,٩	الفضة
٨	٥٢١,٨	النحاس
٩	٥٦٨,٥	السليكون
١٠	٥٨٨,٦	الكاربون
١١	٦٥٧,٨	الكاربون
١٢	٧٦٨,٧٧	الفضة
١٣	٧٨٠,٧	النحاس

٦- قطعة من الفخار الاثرية عليها نقوش غائرة:

من خلال تحليل الطيف البصري لانبعاثات العناصر المتواجدة في قطعة الفخار الاثرية عليها نقوش غائرة ، ظهرت عدة خطوط طيفية واضحة المعالم وعند اجراء التحليل الطيفي والمطابقة مع قاعدة البيانات و من خلال البرنامج الحسابي المعد لذلك ، اظهرت وجود عناصر (الكاربون ،و السيلكون ،و النحاس ،و الألمنيوم ،و الذهب ، والفضة)

والتـي تمثلـت بخطـوط انبعـاث مختلفـة الشـدة والتـي تبـين اخـتلاف فـي تراكيزها ، كما لوحظ عدم وجود عنصر البلاتينيوم فيها كما في الشكل (٤-١١) الذي يوضح الخطوط الطيفية للمواد والنتائج المبينة في الجدول (٤-١١).



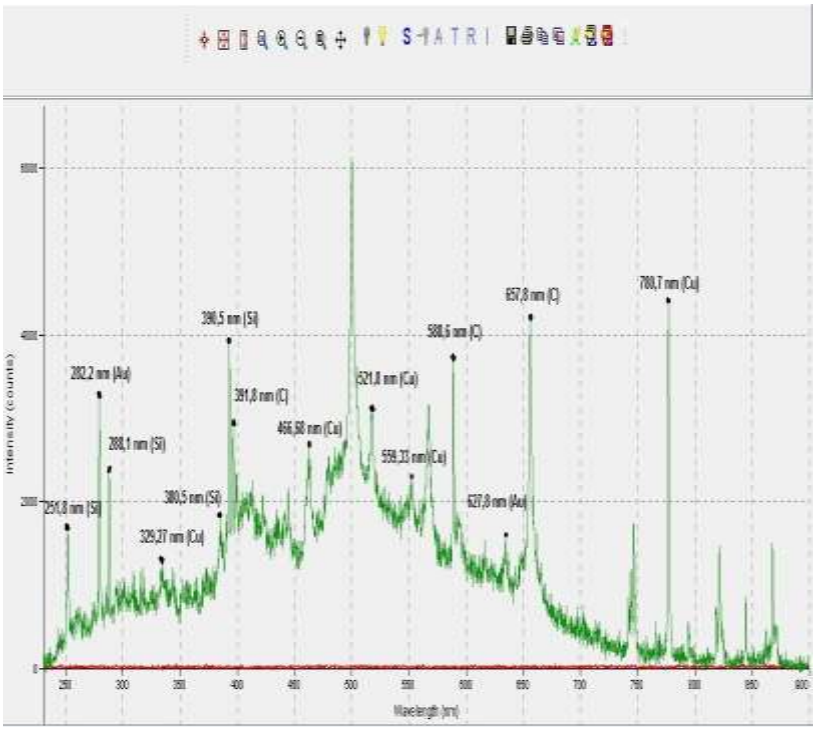
الشكل (٤-١١): التحليل الطيفي لقطعة الفخار الاثرية عليها نقوش غائرة.

جدول (٤-١١): انتقالات العناصر الموجودة في قطعة الفخار الاثرية عليها نقوش غائرة

تسلسل الانتقال	الطول الموجي (nm)	العنصر المطابق
١	٢٥١,٨	السليكون
٢	٢٦٣,١	السليكون
٣	٢٨٢,٢	الذهب
٤	٣٢٤,٧	النحاس
٥	٣٢٩,٣٧	النحاس
٦	٣٨٠,٥	السليكون
٧	٣٩٠,٥	السليكون
٨	٣٩١,٨	الكاربون
٩	٤٢٦,٧	الكربون
١٠	٤٦٦,٦٨	الألومينيوم
١١	٥٢١,٨	النحاس
١٢	٥٥٩,٣٣	الألومينيوم
١٣	٥٦٨,٥	السيلكون
١٤	٥٨٨,٦	الكاربون
١٥	٦٥٧,٨	الكاربون
١٦	٧٦٨,٧٧	الفضة
١٧	٧٨٠,٧	النحاس

٧- قطعة من الزجاج الملون الاثرية :

من خلال تحليل الطيف البصري لانبعاثات العناصر المتواجدة في قطعة من الزجاج الملون الأثرية ، ظهرت عدة خطوط طيفية واضحة المعالم وعند اجراء التحليل الطيفي والمطابقة مع قاعدة البيانات و من خلال البرنامج الحسابي المعد لذلك ، اظهرت وجود عناصر (الكاربون ،و السيلكون ،و النحاس ،و الألمنيوم ، والذهب ، والفضة) والتي تمثلت بخطوط انبعاث مختلفة الشدة والتي تبين اختلاف في تراكيزها، كما لوحظ عدم وجود عنصر البلاتينيوم فيها كما في الشكل (٤-١٢) الذي يوضح الخطوط الطيفية للمواد والنتائج المبينة في الجدول (٤-١٢).



الشكل (٤-١٢): التحليل الطيفي لقطعة من الزجاج الملون الأثرية.

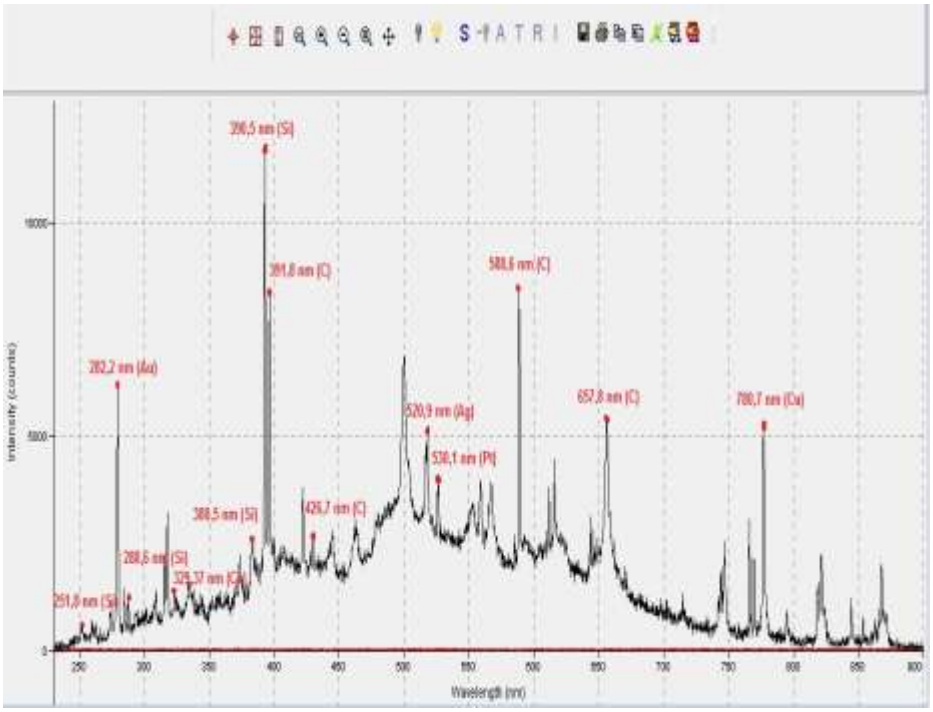
جدول (٤-١٢): انتقالات العناصر الموجودة في قطعة الزجاج الملون الأثرية

تسلسل الانتقال	الطول الموجي (nm)	العنصر المطابق
١	٢٥١,٨	السليكون
٢	٢٨٢,٢	الذهب
٣	٢٨٨,١	السليكون
٤	٣٢٩,٢٧	النحاس
٥	٣٨٠,٥	السليكون
٦	٣٩٠,٥	السليكون
٧	٣٩١,٨	الكاربون
٨	٤٦٦,٦٨	الألومينيوم
٩	٥٢١,٨	النحاس
١٠	٥٥٩,٣٣	الألومينيوم
١١	٥٨٨,٦	الكاربون
١٢	٦٢٧,٨	الذهب
١٣	٦٥٧,٨	الكاربون
١٤	٧٨٠,٧	النحاس

٨- قطعة من الخشب الاثرية :

من خلال تحليل الطيف البصري لانبعاثات العناصر المتواجدة في قطعة من الخشب الأثرية ، ظهرت عدة خطوط طيفية واضحة المعالم وعند اجراء التحليل الطيفي والمطابقة مع قاعدة البيانات و من خلال البرنامج الحسابي المعد لذلك ، اظهرت وجود العناصر الاتية (الكاربون

،و السليكون ،و النحاس ،و الألمنيوم ،و الذهب ، والفضة) والتي تمثلت بخطوط انبعاث مختلفة الشدة والتي تبين اختلاف في تراكيزها ، كما لوحظ عدم وجود عنصر البلاتينيوم ، وهنا في هذه العينة تم ملاحظة وجود عنصر البلوتونيوم فيها كما في الشكل (٤-١٣) الذي يوضح الخطوط الطيفية للمواد والنتائج المبينة في الجدول (٤-١٣).



الشكل (٤-١٣): التحليل الطيفي لقطعة من الخشب الأثرية

جدول (٤-١٣): انتقالات العناصر الموجودة في قطعة من الخشب الأثرية

تسلسل الانتقال	الطول الموجي (nm)	العنصر المطابق
١	٢٥١,٨	السيلكون
٢	٢٨٢,٢	الذهب
٣	٢٨٨,١	السيلكون
٤	٣٢٩,٣٧	النحاس
٥	٣٨٠,٥	السيلكون
٦	٣٩٠,٥	السيلكون
٧	٣٩١,٨	الكاربون
٨	٤٢٦,٧	الكربون
٩	٥٢٠,٩	الفضة
١٠	٥٣٠,١	البلوتونيوم
١١	٥٢١,٨	النحاس
١٢	٥٨٨,٦	الكاربون
١٣	٦٥٧,٨	الكاربون
١٤	٧٨٠,٧	النحاس

حساب عمر الاثار العراقية :

بالاستناد الى المعادلتين (٢-٤٠) و (٢-٤١) يتم حساب عمر الاثار من خلال نسب نضير الكاربون المشع حيث تم احتساب مقدار القدرة الاشعاعية الانبعاثية لخط الكاربون ومقارنته مع القدرة الاشعاعية الانبعاثية لخط النضير لبيان عمر القطع الاثرية التي تم الكشف عنها باستخدام البرمجيات الخاصة المعدة لهذا البحث والتي كانت كالاتي :

١. قطعة من الفخار الاثرية عليها نقوش غائرة:

تم الحصول على قطعة من الفخار المزجج من المتحف الوطني العراقي تعود الى سلالة بابل الثامنة ذات عمر تقديري (٩٨٧ – ٩٧٢) قبل الميلاد (حسب تقديرات الخبراء في الهيئة العامة للأثار والتراث – دائرة المتاحف العامة– المتحف الوطني العراقي) المضمن في الملحق رقم (١) . أي ان عمر الأثار عند اجراء البحث هو ضمن الفترة (٢٩٨٨ سنة الى ٣٠٠٣ سنة). وعند اجراء التحليل الطيفي لانبعاثات عنصر الكاربون ونظيره كان تركيز النضير الى تركيز العنصر ضمن خط الانبعاث الاعظم عند الطول الموجي (٣٩١,٨ nm) هو (١١١٧٤/٤٨٩٥) ، من تطبيق المعادلة الخاصة بحساب عمر العينة من خلال برنامج رياضي اعد لهذا الغرض فأن العمر لها بمقدار (٢٩٩٤ سنة).

٢. قطعة من الفخار المزجج الاثرية :

تم الحصول على قطعة من الفخار المزجج الاثرية من المتحف الوطني العراقي تعود الى العصر البابلي الوسيط ذات عمر تقديري (١٤٧٠–١٤٨٥) قبل الميلاد (حسب تقديرات الخبراء في الهيئة العامة للأثار والتراث – دائرة المتاحف العامة– المتحف الوطني العراقي) المضمن في الملحق رقم (٢) . أي ان عمر الأثار عند اجراء البحث هو ضمن الفترة (من سنة ٣٤٨٦ الى ٣٥٠١ سنة). وعند اجراء التحليل الطيفي لانبعاثات عنصر الكاربون ونظيره كان تركيز النضير الى تركيز العنصر ضمن خط الانبعاث الاعظم عند الطول الموجي (٥٨٨,٦nm) هو (١٣٣١٧/٧٠٧٨) ، من تطبيق المعادلة الخاصة بحساب عمر العينة من خلال برنامج رياضي اعد لهذا الغرض فأن العمر لها بمقدار (٣٤٩٧ سنة).

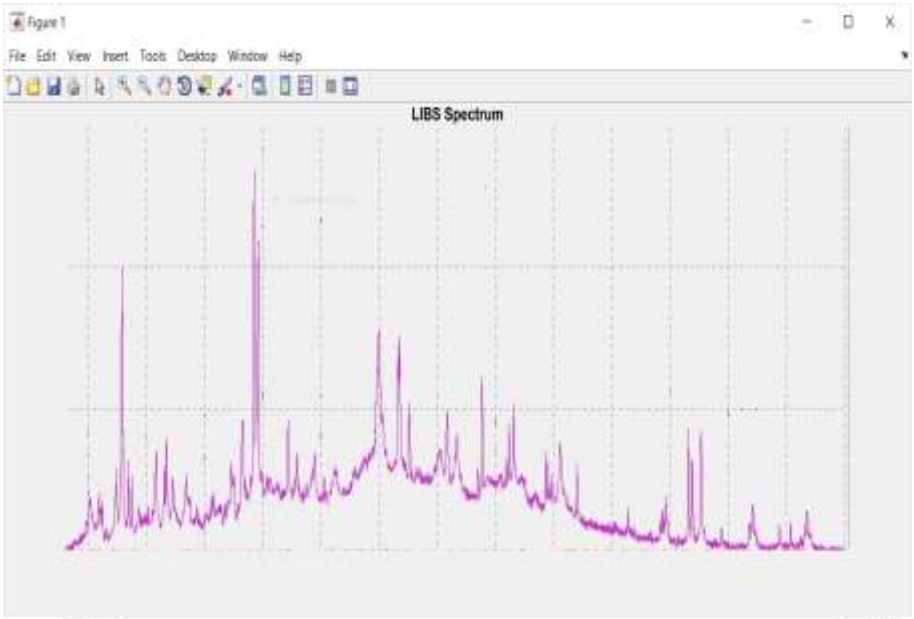
٣.قطعة من الزجاج الملون الاثرية :

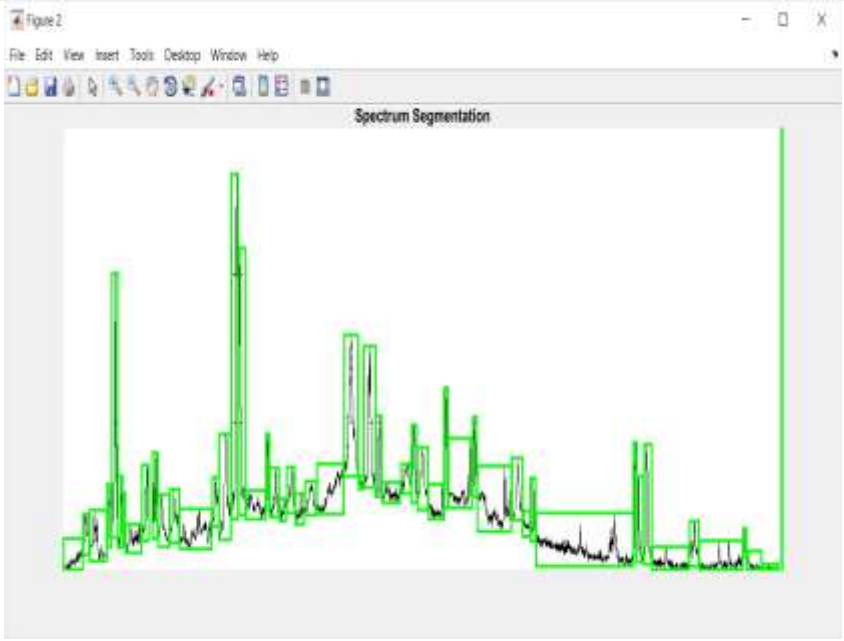
تم الحصول على قطعة من الزجاج الملون الاثرية من المتحف الوطني العراقي تعود الى سلالة بابل الثامنة او العصر الأشوري الحديث ذات عمر تقديري (٨٣٨-٨٥٣) قبل الميلاد (حسب تقديرات الخبراء في الهيئة العامة للأثار والتراث – دائرة المتاحف العامة – المتحف الوطني العراقي) المضمن في الملحق رقم (٣). أي ان عمر الأثار عند اجراء البحث هو ضمن الفترة (٢٨٥٤ سنة الى ٢٨٦٩ سنة). وعند اجراء التحليل الطيفي لانبعاثات عنصر الكاربون ونظيره كان تركيز النضير الى تركيز العنصر ضمن خط الانبعاث الاعظم عند الطول الموجي (٦٥٧,٨nm) هو بمقدار (٤١٨٧\١٧٣٧) ، من تطبيق المعادلة الخاصة بحساب عمر العينة من خلال برنامج رياضي اعد لهذا الغرض فأن العمر لها بمقدار (٢٨٦٨ سنة).

٤. قطعة من الخشب الاثرية :

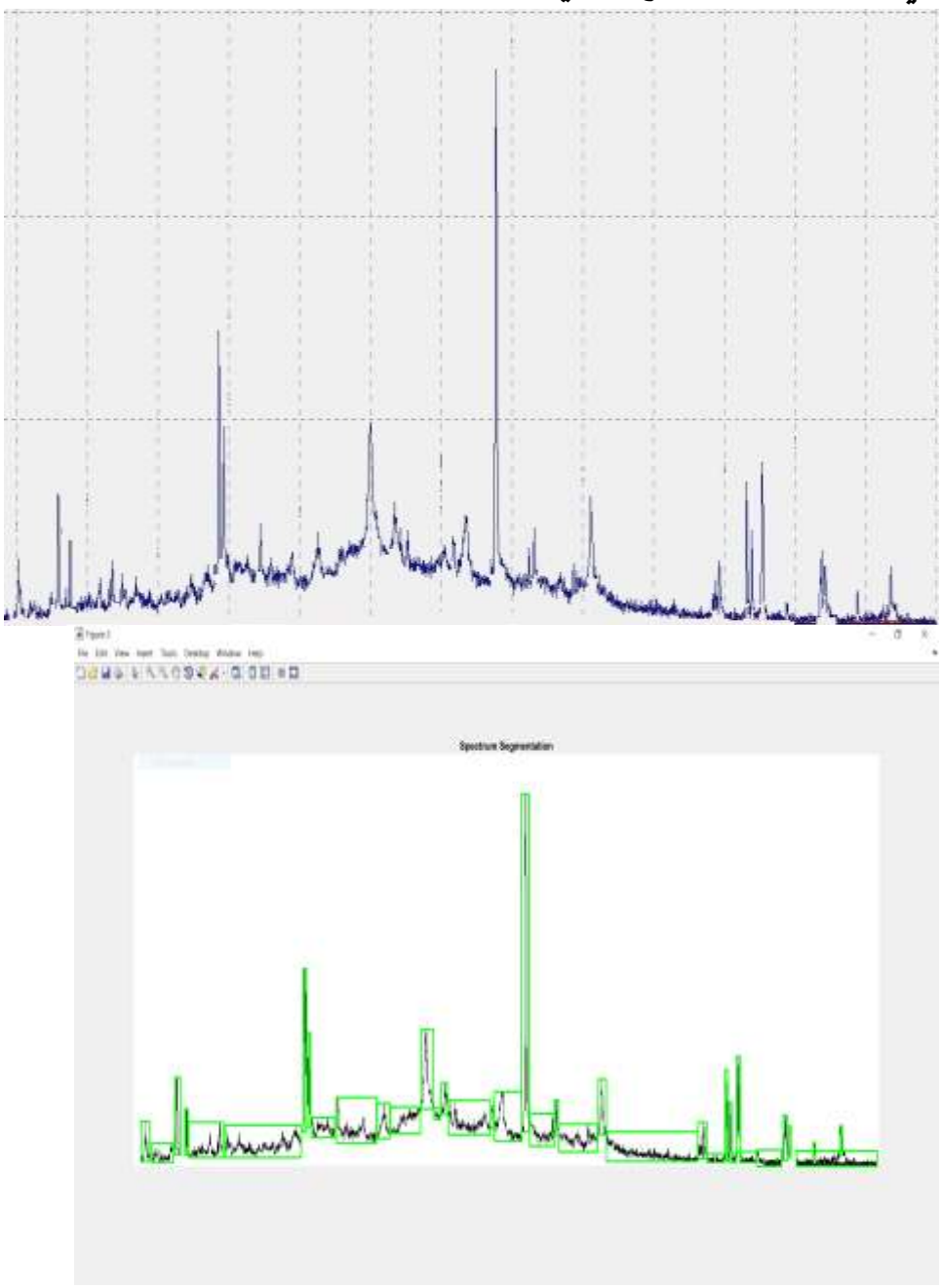
تم الحصول على قطعة من الخشب الاثرية من المتحف الوطني العراقي تعود الى العصر الأشوري الحديث ذات عمر تقديري (٦٥٧ – ٦٧٢) قبل الميلاد ، (حسب تقديرات الخبراء في الهيئة العامة للأثار والتراث – دائرة المتاحف العامة – المتحف الوطني العراقي) المضمن في الملحق رقم (٤) ، في هذا النموذج تركيز النضير الى تركيز العنصر ضمن خط الانبعاث الاعظم عند الطول الموجي (٣٩١,٨ nm) هو بمقدار (٨٣٦٣\٣٢١١) ، من تطبيق المعادلة الخاصة بحساب عمر العينة من خلال برنامج رياضي اعد لهذا الغرض فأن العمر لها بمقدار (٢٦٧٩ سنة).

شكل (٤-١٤) عملية المعالجة والتقطيع لطيف العناصر المتواجده في قطعة الفخار الاثرية عليها نقوش غائرة .

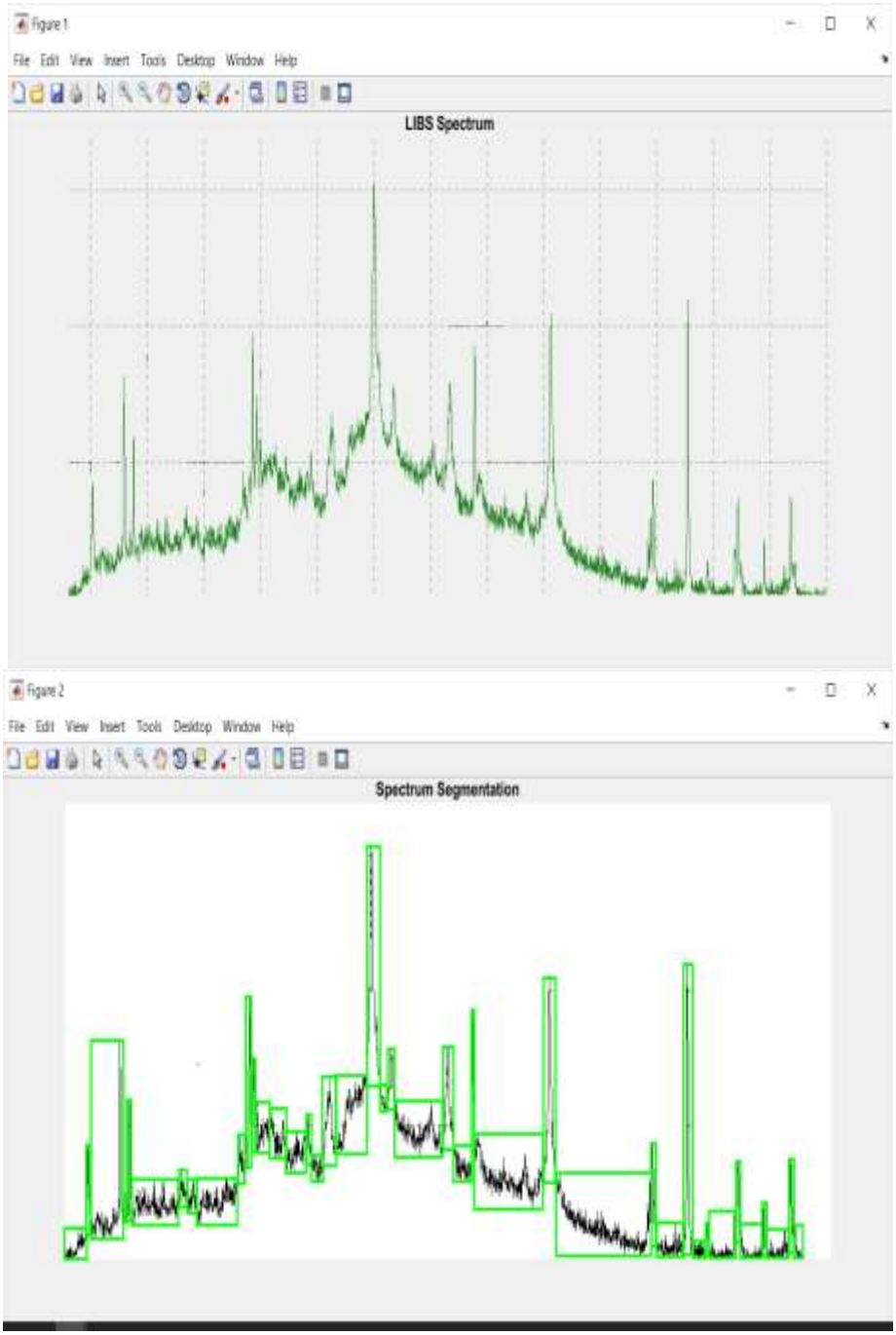




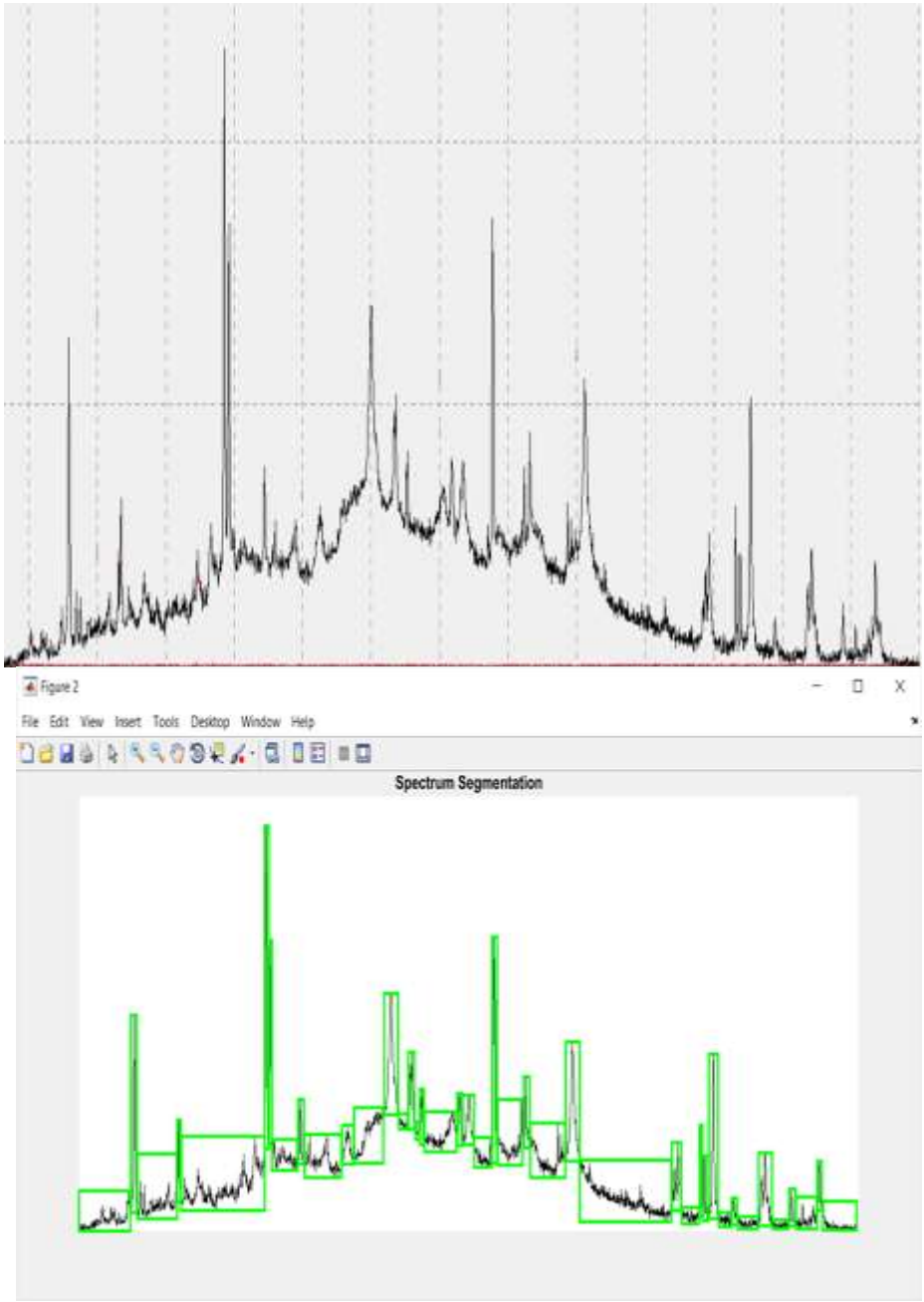
شكل (٤ -١٥) عملية المعالجة والتقطيع لطيف العناصر المتواجده في قطعة الفخار المزجج الأثرية .



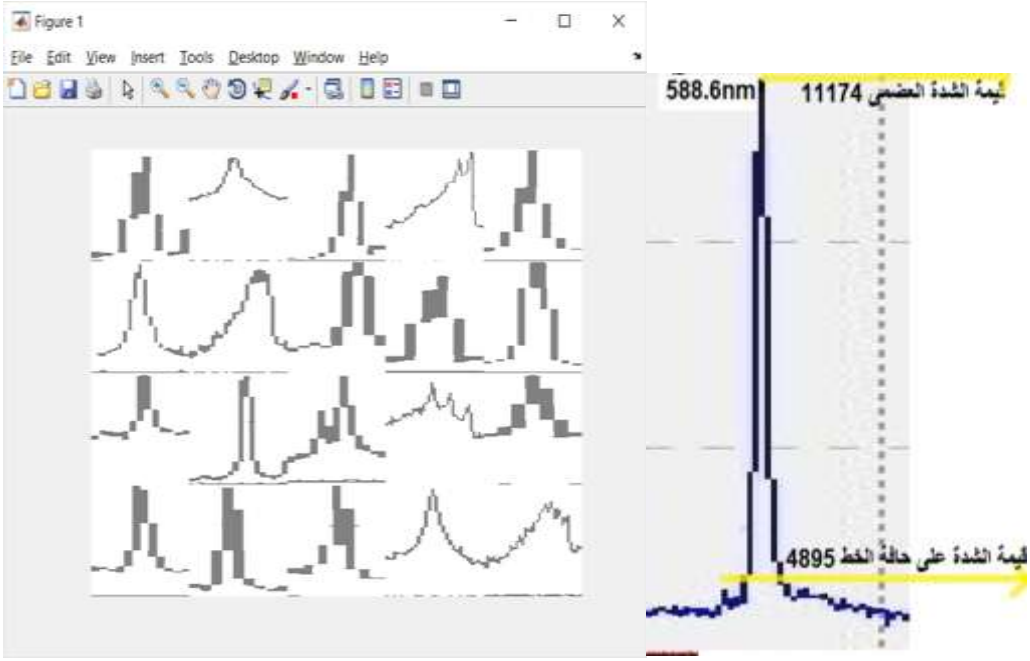
الشكل (٤-١٦) عملية المعالجة والتقطيع لطيف العناصر في قطعة الزجاج الملون الأثرية .



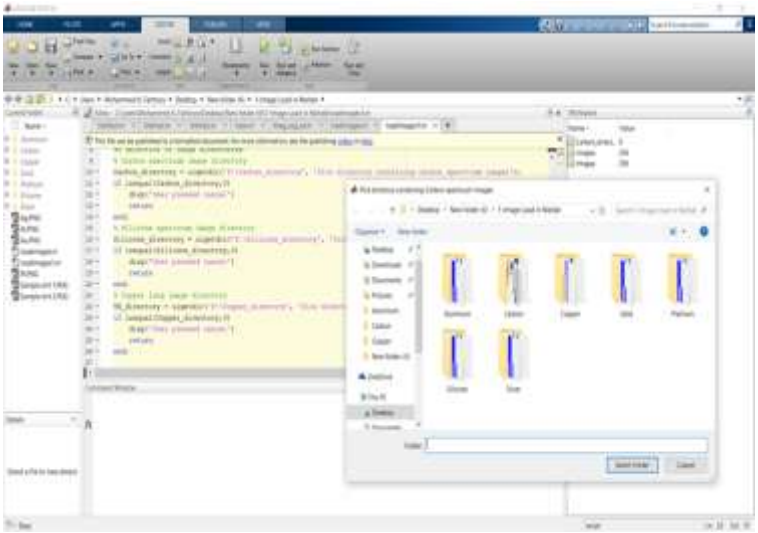
الشكل (٤-١٧) عملية المعالجة والتقطيع لطيف العناصر المتواجدة في قطعة الخشب الأثرية



الشكل (٤-١٨) عينات من خطوط الانبعاث التي تم تدريبها ضمن الشبكة العصبية وحساب قيمة نظير الكاربون الى الكاربون المستقر .



الشكل (٤-١٩) برنامج تمييز العناصر من البصمات الطيفية .



الخـــــاتمة

هذا الفصل يحوي على الاستنتاجات العملية لتطبيق وتوظيف هذه التقنية في مجال متابعة وتقييم الأثار وتحديد أعمارها وبالتالي بيان قيمتها الأثرية، في الجزء الثاني يتم التطرق الى المقترحات التي تم استنتاجها من خلال خطوات العمل والصعوبات المرافقة لها، حيث بالإمكان تطبيق هذه المقترحات كأعمال مستقبلية ومشاريع دراسات عليا لتطوير هذه المنظومة وتوظيفها لقياسات اخرى واستعمالها كتقنية جديدة في القياس والفحص والكشف .

الاستنتاجات:

١. بينت هذه التقنية القدرة العالية على تحليل نسب وتراكيز عناصر قليلة جداً، وبذلك هي جيدة في تحديد ورسم بصمة طيفية متكاملة لأي قطعة اثرية وبناء قاعدة بيانات متكاملة ورصينة لأغراض المعايرة، عليه فأن زيادة قدرة التحليل هي عامل اساس في نجاح هذه التقنية.

٢. وجد أن استقراريه الليزر النسبية المستخدم هي عامل أساس في دقة القراءة حيث بزيادة او نقصان كثافة القدرة لليزر يؤدي الى زيادة او نقصان في حجم كتلة البلازما المتولدة وبالتالي زيادة القدرة الأنبعاثية والتي ستعطي تصور بزيادة او نقصان المادة المراد تحديد تركيزها عند الطول الموجي المحدد.

٣. ان القيم الناتجة من قياس منظومة (LIBS) لأعمار الأثار هي مقاربة لتقديرات الهيئة العامة للتراث والأثار/دائرة المتاحف العامة وحسب ما مبين في الملاحق (١، ٢، ٣، ٤) وكتاب استعارة الاثار من المتحف العراقي الملحق رقم (٥) .

٤. للحصول على افضل النتائج بناء قاعدة بيانات واسعة وكبيرة تحوي على جميع الانتقالات الطيفية للعناصر وضمن مديات محددة.
٥. تطوير لمنظومة البصرية وبالأخص منظومة تحليل الطيف والكشف عنه لكي تحوي مدى يشمل كافة مديات الانبعاثات البصرية التي تشمل (UV – Vis – NIR) والتي ستكون شاملة وواسعة تحوي كل الانبعاثات لجميع العناصر.
٦. استجابة الكاشف الطيفية كانت عامل أساس في كشف التراكيز الدقيقة لذلك فأن توظيف الكواشف بدقة واستجابة عالية عامل مهم لتطوير المنظومة.

الأعمال المستقبلية:

١. تصميم منظومات بصرية ذات قدرة تحليل عالية باستخدام كاشف ذو قدرة تحليل عالية و حساسية سريعة لتطوير المنظومة.
٢. استخدام منظومة ليزرية ذات استقراريه عالية ، وتطوير برنامج رياضي لغرض احتساب ومعايرة الطاقات المستخدمة اخذين بنظر الاعتبار تذبذب طاقة الخرج لليزر.
٣. بناء قاعدة بيانات ضخمة تشمل اغلب العناصر من خلال فحص العينات النقية بتقنية الـ (LIBS) لغرض توظيفها في تحليل الطيف للتطبيقات المختلفة.
٤. تطوير المنظومة لغرض الكشف عن بعد واستخدامها في التطبيقات العسكرية ومكافحة الإرهاب من خلال تحديد العناصر والمكونات الداخلة في تصنيع المواد المتفجرة.

٥. تصميم برنامج رياضي في الحاسوب يحوي على قواعد بينات متكاملة يقوم بعملية تحديد العناصر من خلال التطابق النوعي بين البيانات المستخلصة والبيانات المخزونة وبالتالي تحديد العنصر، مع امكانية تحديد عمر الأثار بشكل مباشر .

٦. استخدام ليزر فمتو ثانية (fs) لغرض الحصول على نتائج لمديات اوسع واكثر دقة .

٧. دمج تقنية ال (LIBS) مع تقنيات اخرى مثل تقنية النانو تكنولوجي .

المصادر

1- Cremers D.A., Radziemski L.J. and Loree T.R., "***Spectrochemical analysis of liquids using the laser spark***", Applied Spectroscopy, Vol.38, Issues 5, pp.721-729, 1984.

2- Scott E. V. B., "***An Introduction to Mass Spectrometry*** Widener University, Department of Chemistry, 1998.

3- John F. R., ***"Industrial Applications of Lasers"***, Book, 2nd edition, Academic Press, ISBN: 97800805086034, 1997.

4- Markusev D. D., Terzic M., P. Vujkovic C., Jovanovic-Kurepa J., ***"Applications of Photonic Technology: Pulsed Laser Photoacoustic Spectroscopy of Gases"***, Book, Springer Science+Business Media New York, Part III, pp.241-244, ISBN: 978-1-4757-9247-8, 1995.

5- Helko B., Gary A. E., ***"Ion Mobility Spectrometry: Principles and Applications"***, Applied Spectroscopy Reviews, Taylor & Francis Group, LLC, ISSN: 1520-569X, 41: pp323–375, 2006.

6- Xiandeng H. and Bradley T. J., ***"Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry"***, Encyclopedia of Analytical Chemistry R.A. Meyers, John Wiley & Sons Ltd, pp. 9468–9485, 2000.

7- Hahn D.W. and Lunden M.M., ***"Detection and analysis of aerosol particles by laserinduced breakdown spectroscopy".*** Aerosol Science and Technology, Vol.33, pp.30-48, 2000.

8- Samek, O., Beddows D.C.S., Kaiser J., Kukhlevsy S.V., Liška M., Telle H.H. and Young J., ***"Application of laser-induced breakdown spectroscopy to in situ analysis of liquid samples"***, Optical Engineering, Vol.39, Issue 8, pp.2248-2262, 2000.

9- Hettinger B., Hohreiter V., Swingle M. and Hahn D.W., ***"Laser-induced breakdown spectroscopy for ambient air particulate monitoring: correlation of total and speciated aerosol particle counts"***, Applied Spectroscopy, Vol.60, Issue 3, pp.237-245, 2006.

10- Grant, K.J., Paul G.L. and O'Neill J.A. ***"Quantitative elemental analysis of iron ore by laser-induced breakdown spectroscopy", Applied Spectroscopy***", Vol.45, Issue 4, pp.701-705, 1991.
11- Kraushaar M., Noll R. and Schmitz H.U., ***"Slag analysis with laser induced breakdown spectrometry"***, Applied Spectroscopy, Vol.57, Issue 10, pp.1282-1287, 2003.
12- García P.L., Vadillo J.M. and Laserna J.J., ***"Real-time monitoring of high-temperature corrosion in stainless steels by open-path laser-induced plasma spectrometry"***, Applied Spectroscopy, Vol.58, Issue 11, pp.1347-1352, 2004.
13- Radziemski L.J. and Loree T.R., ***"Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: TimeResolved Spectrochemical Applications", Plasma Chemistry and Plasma Processing"***, Vol.1, Issue 3, pp.281-293, 1981.
14- Anglos D., Couris S. and Fotakis C., ***"Laser diagnostics of painted artworks: laser induced breakdown spectroscopy in pigment identification"***, Applied Spectroscopy, Vol.51, Issue 7, pp.1025-1030, 1997.
15- Melessanaki K., Mateo M., Ferrence S.C., Betancourt P.P. and Anglos D., ***"Theapplication of LIBS for the analysis of archaeological ceramic and metal artifacts"***, AppliedSurface Science, pp.197-198: 156-163, 2002.
16- Labbé N., Swamidoss I.M., André N., Martin M.Z., Young T.M. and Rials T.G., ***"Extraction of information from laser-induced breakdown spectroscopy spectral data bymultivariate analysis"***, Applied optics, Vol.47, Issue 31, pp.158-165, 2008.
17- Anzano J.M., Villoria M.A., Ruíz-Medina A. and Lasheras R.J., ***"Laser-induced breakdown spectroscopy for quantitative spectrochemical analysis of geological materials: Effects of the matrix and simultaneous determination"***, Analytical Chimica Acta, Vol.575 Issue 2, pp.230-235, 2006.
18- Vadillo, J.M., Cardell K., Cremers D.A. and Laserna J.J., ***"Rapid screening method forheavy metals in contaminated soils using LIBS"***, Quimica Analytica, Vol.18, pp.169-174, 1999.

19- Sirven, J.B., Bousquet B., Canioni L., Sarger L., Tellier S., Potin-Gautier M. and Hecho I.L., ***"Qualitative and quantitative investigation of chromium-pollluted soils by laser-induced breakdown spectroscopy combined with neural networks analysis"***, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 385: 256-262, 2006.

20- Kaiser J., Samek O., Reale L., Liška M., Malina R., Ritucci A., Poma A., Tucci A., Flora F., Lai A., Mancini L., Tromba G., Zanini F., Faenov A., Pikuz T. and Cinque G., ***"Monitoring of the heavy-metal hyperaccumulation in vegetal tissues by X-ray radiography and by femto-second laser induced breakdown spectroscopy"***, Microscopy Research and Technique Vol.70, pp.147-153, 2007.

21- Sergio M., Umberto P., ***"Laser Induced Breakdown Spectroscopy: Theory and Applications"***, Book, Springer Series in Optical Sciences, Springer, Vol.182, ISBN: 9783642450853, 2014.

22- Andrzej W. M., Vincenzo P., Israel S., ***"Laser Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications"***, Cambridge University Press, ISBN: 9780511541261, August 2009.

23- DAVID A. C., ***"Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy"***, Book, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Ltd, ISBN: 9781119971122, 2013.

24- Yuan L., ***"Development of Laser Spectroscopy for Elemental and Molecular analysis"***, PHD thesis, College of Optics and Photonics, University of Central Florida, 2013.

25- Schroeder WW, Van Niekerk JJ, Dicks L., Strasheim A., and Piepen H., ***"A new electronic time resolution system for direct reading spectrometers and some applications in the diagnosis of spark and laser radiations"***, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, Vol.26, Issue 6, pp.331–336, 1971.

26- Menzies R., ***"Laser heterodyne detection techniques"***, Laser Monitoring of the Atmosphere", pp.297–353, 1976.

27- Koppel L.N., ***"Active-recording x-ray crystal spectrometer for laser-induced plasmas"***, Review of Scientific Instruments, Vol.47, Issue 9, pp.1109–1112, 1976.
28- Brunol J., Sauneuf R., and Gex JP, ***"Micro coded aperture imaging applied to laser plasma diagnosis"***, Optics Communications, Vol.31, Issue 2, pp.129–134, 1979.
29- Fujimoto JG, Lin WZ, Ippen EP, Puliafito CA, and Steinert RF, ***"Time-resolved studies of ND:Yag laser-induced breakdown: Plasma formation, acoustic wave generation, and cavitation"***, Investigative ophthalmology & visual science, Vol.26, Issue12, pp.1771, 1985.
30- Marich K.W., Carr P.W., Treytl W.J., and Glick D., ***"Effect of matrix material on laser-induced elemental spectral emission"***, Analytical Chemistry, Vol.42, Issue14, pp.1775–1779, 1970.

31- Teslenko VS., ***"Investigation of photoacoustic and photo-hydrodynamic parameters of laser breakdown in liquids"***, Soviet Journal of Quantum Electronics, Vol.7, pp.981, 1977.
32- Radziemski L.J., Loree T.R., Cremers D.A., and Hoffman N.M., ***"Time-resolved laser-induced breakdown spectrometry of aerosols"***, Analytical Chemistry, Vol.55, Issue 8, pp.1246–1252, 1983.
33- Girault C., Damiani D., Aubreton J., and Catherinot A., ***"Time-resolved spectroscopic study of the krf laser-induced plasma plume created above an ybacuo superconducting target"***, applied physics letters, Vol.55, Issue 2, pp.182–184, 1989.
34- Cremers D.A. and Radziemski L.J., ***"Direct detection of beryllium on filters using the laser spark"***, Applied spectroscopy, Vol.39, Issue 1, pp.57–63, 1985.
35- Cremers D.A. and Radziemski L.J., ***"Detection of chlorine and fluorine in air by laser-induced breakdown spectrometry***", Analytical Chemistry, Vol.55, Issue 8, pp.1252–1256, 1983.
36- Wachter J.R. and Cremers D.A., ***"Determination of uranium in solution using laser-induced breakdown***

spectroscopy". Applied spectroscopy, Vol.41, Issue 6, pp.1042–1048, 1987.

37- Essien M., Radziemski L.J., and Sneddon J., ***"Detection of cadmium, lead and zinc in aerosols by laser-induced breakdown spectrometry"***, J. Anal. At. Spectrom, Vol.3, issue 7, pp.985–988, 1988.

38- Grant K.J. and Paul G.L., ***"Electron temperature and density profiles of excimer laser-induced plasmas"***, Applied spectroscopy, Vol.44, Issue 8, pp.1349–1354, 1990.

39- Sabsabi M. and Cielo P., ***"Quantitative analysis of aluminum alloys by laser induced breakdown spectroscopy and plasma characterization"***, Applied spectroscopy, 49(4):499–507, 1995.

40- Mason K.J. and Goldberg J.M., ***"Characterization of a laser plasma in a pulsed magnetic field. part i: Spatially resolved emission studies"***. Applied spectroscopy, Vol.453):370–379, 1991.

41- Winstead CB, He KX, Grantier D., Hammond T., and Gole JL, ***"Electric field-enhanced laser-induced plasma spectroscopy of jet-cooled silicon trimer"***, Chemical physics letters, vol.181, Issue2-3, pp.222–231, 1991.

42- Carranza J.E. and Hahn D.W., ***"Assessment of the upper particle size limit for quantitative analysis of aerosols using laser-induced breakdown spectroscopy"***, Analytical chemistry, Vol.74, Issue 21, pp.5450–5454, 2002.

43- Colao F., Fantoni R., Lazic V., and Spizzichino V., ***"Laser-induced breakdown spectroscopy for semi-quantitative and quantitative analyses of artworks–application on multi-layered ceramics and copper based alloys",*** Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, Vol.57, Issue 7, pp.1219–1234, 2002.

44- Rosenwasser S., Asimellis G., Bromley B., Hazlett R., Martin J., Pearce T., and Zigler A., ***"Development of a method for automated ,quantitative analysis of ores using libs"***, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, Vol.56, Issue 6, pp.707–714, 2001.

45- Davies CM, Telle HH, Montgomery DJ, and Corbett RE, ***"Quantitative analysis using remote laser-induced***

breakdown spectroscopy (libs)", Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, Vol.50, Issue 9, pp.1059–1075, 1995.

46- Cremers DA, Barefield JE, and Koskelo AC, ***"Remote elemental analysis by laser-induced breakdown spectroscopy using a fiber-optic cable",*** Applied spectroscopy, Vol.49, Issue 6, pp.857–860, 1995.

47- Marquardt B.J., Goode S.R., and Angel S.M., ***"In situ determination of lead in paint by laser-induced breakdown spectroscopy using a fiber-optic probe"***, Analytical Chemistry, Vol.68, Issue 6, pp.977–981, 1996.

48- Blacic JD, Pettit DR, Cremers DA, and Roessler N., ***"Laser-induced breakdown spectroscopy for remote elemental analysis of planetary surfaces"***, Technical report, Los Alamos National Lab., NM, United States, 1992.

49- Kane KY and Cremers DA, ***"Remote elemental analysis of planetary surfaces using laser-induced breakdown spectroscopy"***, In Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts, volume 23, page 651, 1992.

50- Knight A. K., Scherbarth N. L., Cremers D. A., and Ferris M. J., ***"Characterization of laser-induced breakdown spectroscopy (libs) for application to space exploration"***, Applied Spectroscopy, Vol.54, issue 3, pp.331–340, 2000.

51- Wiens R. C., Arvidson R. E., Cremers D. A., Ferris M. J., J.D. Blacic, F.P. Seelos IV, and Deal K.S., ***"Combined remote mineralogical and elemental identification from rovers: Field and laboratory tests using reflectance and laser-induced breakdown spectroscopy"***, Journal of geophysical research, 107(E11):8003, 2002.

52- Goujon J., Giakoumaki A., Pinon V., Musset O., Anglos, D., Georgiou, E., Boquillon J.P., ***"A Compact and Portable Laser-induced Breakdown Spectroscopy Instrument for Single and Double Pulse Applications. Spectrochim",*** Acta B, Vol.63, pp.1091-1096, 2008.

53- Assion A., Wollenhaupt M., Haag L., Mayorov F., Sarpe-Tudoran C., Winter M., Kutschera U., and Baumert T., ***"Femtosecond laser-induced-breakdown spectrometry for Ca2+ analysis of biological samples with high spatial***

resolution", Applied Physics, B, Vol.77, pp.391-397, 2003.

54- Dennis K. K., Susan D. A., Robert D. W., Chris S., and Edwin L. D., ***"Enhancement of Nd:YAG LIBS emission of a remote target using a simultaneous CO2 laser pulse"***, Optics Express Vol.15, Issue 20, pp.12905-12915, doi: 10.1364/OE.15.012905, 2007.

55- De Giacomo A., Dell'Aglio M., Bruno D., Gaudiuso R., De Pascale O., ***"Experimental and theoretical comparison of single-pulse and double-pulse laser induced breakdown spectroscopy on metallic samples"***, Spectrochimica Acta Part B 63, Elsevier B.V., doi: 10.1016/j.sab.2008.05.002, 2008.

56- Efthimion P. C., ***"Advances in Laser Assisted Microwave Plasma Spectroscopy (LAMPS)"***, OSA Technical Digest, Optical Society of America, ATu1A.2 doi:10.1364/AIO.2012.ATu1A.2.

57- Mungas G., Drumheller E., and Fisher T., ***"Multiple Emission Line Elemental Analysis of LIBS Plasmas for Improved Measurement Accuracy"***, Laser Applications to Chemical, Security, and Environmental Analysis, Technical Digest (Optical Society of America), paper WA3, (2006).

58- Death DL, Yaroshchyk P., Eberhardt JE, Spencer S, McEwan A, Sharp V, Catanzano A, Milinkovic D, Williams A, Rainey S, Roberts G, Giang P, and Broadley C, ***"Application of Laser Induced Breakdown Spectroscopy for in situ multi-element analysis of mineral ores"***, Conference on Lasers and Electro-Optics/Pacific Rim, Sydney Australia, ISBN: 978-0-9775657-7-1, 2011.

59- Winefordner J. D., Gornushkin I. B., Correll T., Gibb E., B.W. Smith, and Omenetto N., ***"Comparing several atomic spectrometric methods to the super stars: special emphasis on laser induced breakdown spectrometry, libs, a future super star"***. J. Anal. At. Spectrom., Vol.19, Issue 9, pp.1061–1083, 2004.

60- Song K., Lee Y.I., and Sneddon J., ***"Recent developments in instrumentation for laser induced breakdown***

spectroscopy", Applied Spectroscopy Reviews, Vol.37, Issue 1, pp.89–117, 2002.

61- Sturm V., Peter L., and Noll R., ***"Liquid Steel Analysis with Laser-Induced Breakdown Spectrometry in the Vacuum Ultraviolet"***, Applied Spectroscopy Vol.54, Issue 9, pp.1275-1278, 2000.

62- NASA, ***"Chemistry & Camera (ChemCam)"***, Los Alamos National Laboratory (LANL) and the Centre d'Etude Spatiale des Rayonnements (CESR), with major contributions from JPL, Ocean Optics Inc., and the Commissariat a l'Energie Atomique, Source link "http://mars.nasa.gov/ msl/mission/instruments/spectrometers/chemcam/", 2014.

63- Qassem I. M., ***"Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): An Innovative Tool for Studying Bacteria"***, PHD thesis, Wayne State University, 2011.

64- Celio P., Juliana C., Lucas M. C. S., Fabiano B. G., ***"Laser Induced Breakdown Spectroscopy"***, Journal of the Brazilian Chemical Society, ISSN 1678-4790, 2007.

65- Giorgio S. S., ***"Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) applied to terrestrial and extraterrestrial analogue geomaterials with emphasis to minerals and rocks"***, Earth-Science Reviews, Elsevier B.V, Vol.139, pp.231-267, 2014.

66- Paulo J. S. B., ***"Virtual Modelling and Rapid Manufacturing: Advanced Research in Virtual and Rapid Prototyping"***, Book, CRC Press, 2nd Int. Conf. on Advanced Research in Virtual and Rapid Prototyping, ISBN: 9780415390620, 2005.

67- Arthur G., Leno S. P., Chandrasekhar R., ***"Fundamentals of Photonics"***, Scientific and Technological Education in Photonics (STEP), University of Central Florida, 2003.

68- Clayton S. C. Y., Brown E., Uwe H., Sudhir B. T., Alan C. S., and Snyder A. P., ***"Mid-Infrared Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Emissions from Alkali Metal Halides"***, Applied Spectroscopy Vol.62, Issue 6, pp.714-716, 2008.

69- Reinhard N., ***"Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications"***, Springer Verlag Berlin Heidelberg, DOI 10.1007/978-3-642-20668-9, 2012.

70- Myriam B., ***"Laser-induced plasma on polymeric materials and applications for the discrimination and identification of plastics"***, PHD Thesis, Universit´e Claude Bernard, 2010.

71- Griem. H. R., ***"Principles of plasma spectroscopy"***, Proceedings of the Physical Society, 2005.

72- Jiang XI, ***"Dual-Pulse Laser Induced Breakdown Spectroscopy in the Vacuum Ultraviolet with Ambient Gas: Spectroscopic Analysis and Optimization of Limit of Detection of Carbon and Sulfur in Steel"***, the School of Physical Sciences and Technology, Faculty of Science and Health, Dublin City University, 2012.

73- Hughes T. P, ***"Plasmas and laser light"***, Wiley, ISBN-13: 978-0470420355, 1975.

74- Khater M., ***"Spectroscopic investigations of laser-produced steel plasmas in the vacuum ultraviolet"***, PhD thesis, Dublin City University, Dublin, Ireland, 2001.

75- Carroll P. K. and Kennedy E. T., ***"Laser-produced plasmas"***, Contemporary Physics, 22(1):61–96, 1981.

76- Harilal. S. S., ***"Optical Emission Diagnostics of Laser Produced Plasma from Graphite and $Yba_2cu_3O_7$"***, PhD Thesis, Laser Division, International School of Photonics, Cochin University of Science and Technology, 1996.

77- Cooper J., ***"Plasma spectroscopy"***, Iopscience, Plasma Physics Group, Imperial College, London, Reports on Progress in Physics, Volume 29, Part I, 1966.

78- Sobol E. N., ***"Phase Transformations and Ablation in Laser-Treated Solids"***, Book, John Wiley and sons, New York, ISBN: 0471598992 9780471598992, 1994.

79- Corney A., ***"Atomic and Laser Spectroscopy"***, Book, Oxford Classic Texts in the Physical Sciences, ISBN: 9780199211456, 2006.

80- Justin P., Michael W., ***"Phase Transformations and Ablation in Laser-Treated Solids"***, Book, Brigham Young University, ISBN: 9781312929272, 2015.

81- Hale B., ***"Radiative Transfe"***, Astronomy Methods, A Physical Approach to Astronomical Observations, Section 11.5 and Problem 11.51, pp.365-375, 377.

82- Christian B. H., Niina S. K., Jussi R., Jussi T., Satu O., Katariina RT, Ralf M., Sarah H., and Riitta L. K., ***"FT-IR-cPAS New Photoacoustic Measurement Technique for Analysis of Hot Gases: A Case Study on VOCs"***, Sensors (Basel, Switzerland), Vol.11, No.5, doi: 10.3390/s110505270, 2011.

83- Mani D. R., Susan E. A., and Steven A. C., ***"Statistical Characterization of Multiple-Reaction Monitoring Mass Spectrometry (MRM-MS) Assays for Quantitative Proteomics"***, BMC Bioinformatics, Vol.13, doi: 10.1186/1471-2105-13-S16-S9, 2012.

84- Christian B. H., Niina S. K., Jussi R., Jussi T., Satu O., Katariina RT, Ralf M., Sarah H., and Riitta L. K., ***"FT-IR-cPAS New Photoacoustic Measurement Technique for Analysis of Hot Gases: A Case Study on VOCs"***, Sensors (Basel, Switzerland), Vol.11, No.5, doi: 10.3390/s110505270, 2011.

85- David C. G., Bin H., Anthony J. A., Timothy A. L. and Klaus K., ***"Manufacturing Process for Polymeric Stents"***, United States Patent Application Publication, Pub. No.: US 2007/0283552 A1, 2007.

86- Mercadier L., Hermann J., Grisolia C., and Semerok A., ***"Plume segregation observed in hydrogen and deuterium containing plasmas produced by laser ablation of carbon fiber tiles from a fusion reactor"***, Spectrochim. Acta Part B 65, pp.٧٢٠–٧١٥ , 2010.

87- Smith C. A., Martinez M. A., Veirs D. K., and Cremers D. A. ***"Pu-239/Pu-240 isotope ratios determined using high resolution emission spectroscopy in a laser-induced plasma"***, Spectrochim. Acta Part B 57, pp.929–937, 2002.

88- Edian B., Olme A., Herzberga G., and Johns J. W. C., ***"Ionization potential of boron, and the isotopic and fine structure of $2s2p^2\ ^2D$"***, J. Opt. Soc. Am., Vol.60, pp.889, 1970.

89- Richard E. R., Alexander A. B., Xianglei M., Christopher P. M., Dale L. P., Osman S., ***"Laser Ablation Molecular***

Isotopic Spectrometry", Elsevier B.V., Spectrochimica Acta Part B66, pp.99–104. 2011.

90- Stern R. C., Snavely B. B., ***"The Laser Isotope Separation Program at Lawrence Livermore Laboratory"***, Ann. NY Acad. Sci. 267, 71–79. 1976.

91- Herzberg G., ***"Molecular spectra and molecular structure"***, Spectra of Diatomic Molecules, 2nd Ed., Van Nostrand Reinhold, New York, 1950.

92- Peter W. A., and Ronald S. F., ***"Molecular Quantum Mechanics"***, Book, Oxford University Press; 5 edition, ISBN: 978-0199541423, 2010.

93- Henrik H., ***"Anomalous spectral lines in space and laboratory plasmas"***, PhD Thesis, Atomic Astrophysics, Lund Observatory, Lund University, Sweden, 2003.

94- David R. K., ***"General Ch Organic Chemistry"***, Book, 2nd edition, John Wiley & Sons, ISBN: 978-1118454312, 2013.

95- Anke K., ***"Carbon Materials and Nanotechnology"***, Book, John Wiley & Sons, ISBN: 978-3-527-62961-9, 2010.

96- Fry B., ***"Stable Isotope Ecology"***, Book, Springer-Verlag New York, ISBN: 978-0-387-33745-6, 2006.

97- Paul E. A., Melillo J., Coleman D. C., and Fry B., ***"Carbon Isotope Techniques"***, Book, Academic Press, ISBN: 9780080500744, 1st Edition, 1991.

98- Ocean Optics Comp., ***"HR4000 high-resolution spectrometer"***, Link: http://oceanoptics.com//wp-content/uploads /HR 4000 _ Product_Sheet.pdf, 1991.

الفهرس

الموضوع	الصفحة
الفصل الاول	٧
مقدمـة عامـة	٩
المبادئ الاسياسية لتقنية التحليل الطيفي الانهياري المستحث بواسطة الليزر	١٥
الأعمال والدراسات السابقة	١٩
دراسة تاريخية موجزة	١٩
نبذة عن الدراسات الحديثة	٢٢
تطبيقات تقنية التحليل الطيفي الانهياري المستحث بواسطة الليزر	٢٥
الهدف من العمل	٢٩
الفصل الثاني	٣١
تقنية التحليل الطيفي الانهياري المستحث بواسطة الليزر	٣٣
مبادئ تقنية التحليل الطيفي الانهياري المستحث بواسطة الليزر	٣٤
مصدر الطاقة	٣٥
توزيع الكثافة المكانية	٣٧
عمليات القشط الاساس	٣٩
تشكيل البلازما وظاهرة ما بعد الانهيار على الاهداف الصلبة	٣٩
العمليات الذرية في ليزر البلازما المحتثة	٤٢
انتقالات حرة – حرة	٤٣
الأنتقالات حرة – مرتبطة	٤٤
الأنتقالات مرتبطة–مرتبطة	٤٥
الخصائص العامة للبلازما	٤٦
غشاء ديباي وتردد البلازما	٤٧

الموضوع	الصفحة
توازن الديناميكية الحرارية في البلازما	٥٠
تحليل البلازما الطيفي الكمي	٥٢
المصادر السميكة بصرياً	٥٨
تحليل كفاءة منظومة	٦٠
حساب كثافة الطاقة	٦١
تحليل العناصر بمطيافية الانهيار المستحثة بالليزر	٦٣
الأنتقالات الذرية	٦٨
الاطياف الجزيئية	٧٠
عنصر الكاربون ونظائره	٧١
حساب عمرالقطع الاثرية	٧٣
الفصل الثالث	٧٩
الأعدادات المختبرية	٨١
مطيافية الـ (LIBS)	٨٢
منظومة الليزر (الانديك)	٨٣
قياس قطر شعاع الليزر	٨٥
قياس استقرارية الليزر	٨٦
معايرة النظام	٨٦
حساب معدل الطاقة عملياً	٨٨
حساب كثافة الطاقة	٨٩
نظام تحليل انبعاثات البلازما	٩٠
المواد المستخدمة للتحليل	٩٢
نتائج قياس العناصر النقية المعتمدة	٩٣
نتائج قياس نموذجين من التربة العراقية	٩٧

الموضوع	الصفحة
الفصل الرابع	١٠٥
نتائج تحليل العناصر النقية المعتمدة	١٠٧
نتائج تحليل نموذجين من التربة العراقية	١١٥
نتائج تحليل الاثار العراقية	١٢٠
حساب عمر الاثار العراقية	١٢٨
الخاتمة	١٣٧
الاستنتاجات	١٣٩
الاعمال المستقبلية	١٤٠
المصادر	١٤٣
الفهرس	١٥٥