

UNIVERSITATEA „ALEXANDRU IOAN CUZA” DIN IAȘI

FACULTATEA DE FIZICĂ

ȘCOALA DOCTORALĂ DE FIZICĂ

Contribuții experimentale și teoretice privind studiul unor clase speciale de geomateriale

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Conducător de doctorat:

Prof. Univ. Dr. Maricel Agop

Student doctorand:

Enescu Florin

2022

CUPRINS

INTRODUCERE	5
Capitolul I. Metode de diagnoză implicate în cercetare: Spectroscopia de emisie optică prin ablație laser. Tehnici de analiză complementare. Spectroscopia gamma de foarte slabă intensitate	7
I.1. Spectroscopia optică de emisie asupra plasmelor obținute prin ablație LASER (LIBS)	7
I.2. Metodele de spectroscopie complementare LIBS pentru studiul geomaterialelor	8
I.2.1. Microscopia optică în lumină polarizată.....	8
I.2.2. Spectroscopia prin difracția radiațiilor X (XRD).....	9
I.2.4. Spectroscopia prin analiza cu raze X cu dispersie energetică (EDX) 9	
I.3. Spectroscopia nucleară de foarte slabă intensitate	10
Capitolul II. Studiu privind plumele de plasmă produse de ablația laser pe ținte din geomateriale	14
II.2. Geomateriale și metode de analiză.....	15
II.3. Rezultate și discuții	15
II.3.2. <i>Investigații optice ale plasmelor produse de laser</i>	17
II.5. Concluzii	20
Capitolul III. Comportamente de tip Lorenz în dinamica plasmei produse de laser.....	23
III.2. Modelarea matematică.....	23
III.3. Modelarea plasmei.....	24
III.4. Confirmarea experimentală	26

III.5. Concluzii.....	27
CAPITOLUL IV. INVESTIGAȚII REZOLVATE SPAȚIO-TEMPORAL PE PLASME PRODUSE DE PULSURI LASER DE NS ASUPRA UNOR DIFERITE PROBE GEOLOGICE.....	30
IV.2. Probe și metode de analiză	30
IV.3. Rezultate și discuții.....	30
IV.5. Concluzii	34
Capitolul V. Studiu comparativ de ablație între minerale și roci.....	37
V.1. Introducere	37
V.2. Analize XRD și de microscopie optică pentru confirmarea / identificarea mineralelor din probe.....	38
V.4. Investigații optice și spectrale pe geomateriale dependente de intensitatea pulsului laser.....	39
V.6. Concluzii.....	40
Capitolul VI. Analiză de spectroscopie optică de emisie și spectroscopie nucleară de foarte joasă intensitate pentru roci care provin de la nivelul Laboratoriu Subteraneo de Canfranc (LSC) și suprafața muntelui deasupra LSC	41
VI.1. Introducere.....	41
VI.2. Descrierea eșantionului	41
VI.3. Metodologie.....	42
VI.4. Rezultate	42
VI.5. Discuții	42
VI.7. Concluzii	45
VII. Concluzii	46

INTRODUCERE

Teza de doctorat cuprinde o cercetare sistematică care pornește de la investigații asupra unor geomateriale prin tehnici de suprafață de tip microscopie optică confocală, difracție cu raze X, microscopie electronică, tehnici care sunt complementare tehnicii de investigare prin imagieria și spectroscopia de emisie ale plumelor obținute prin ablația cu laser (care este principala metodă de investigare în această lucrare), urmată de o investigare a emisiilor nucleare prin analiza radiațiilor gamma de foarte slabă intensitate din geomateriale specifice (roci de la nivelul și deasupra unui laborator subteran care afectează calitatea măsurătorilor fie prin prezența unor urme de materiale radioactive naturale, fie prin izotopi obținuți prin procesul de spalație – iradierea solară și cosmică a rocilor).

Capitolul 1 conține descrierea metodelor de analiză implicate în cele 5 studii: metoda Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), metoda imagisticii plumelor de ablație cu laser, caracteristici generale ale metodelor complementare prin microscopie confocală și în lumină dublu polarizată, Energy Dispersive X-Ray Analysis (EDX) și X-ray Diffraction Analysis (XRD), și, ultima metodă, High-Resolution Gamma – Ray Spectroscopy with High Purity Germanium detectors.

Capitolul 2 conține un studiu asupra a patru roci provenite din diferite părți ale Emisferei Nordice (Petra din Iordania, Collarada și Anayet din Munții Pirinei - Spania, și Bowen Island din Canada). Studiul include analize de imagistică a plumelor obținute prin ablație și analize complementare obținute prin microscopie optică, XRD și EDX. Rezultatele au fost modelate conform teoriei fractale.

Capitolul 3 conține un studiu teoretic de modelare fractală a evoluției plumelor de ablație, urmat de un experiment asupra unui geomaterial mai simplu structural decât o rocă, adică a unui mineral – calcopirita.

Ca urmare a concluziilor obținute în primele studii, și anume dificultatea analizelor datorată complexității rocilor, acestea fiind formate din granule din mai multe minerale, mineralele fiind și ele formate din mai mulți compuși ionici sau molecule, s-a ajuns la concluzia că focalizarea cercetării trebuie să vină dinspre simplu spre complex, adică să se facă un studiu pe minerale. Capitolul 4 conține un studiu amplu asupra a zece minerale, care a implicat analize imagistice și spectrometrice asupra plasmelor de ablație obținute prin LIBS, plus analiza complementară XRD pentru confirmarea identității geomaterialelor.

Studiile realizate în cadrul capitolelor 2, 3 și 4 au fost publicate sub formă de articole în jurnale științifice de specialitate, procesul de review ne-a ajutat la direcționarea studiilor.

Capitolul 5 conține un studiu comparativ între două minerale larg răspândite în natură (calcit și cuarț) și o rocă formată natural din aceste minerale. Ca variabile

independente s-au considerat natura probei (tipul de mineral sau rocă) și puterea pulsului laser în procesul de ablație. Ca variabile dependente au fost considerate proprietăți ale plumelor de ablație ca vitezele lor, temperatura și densitatea electronilor în plumă, etc.

Capitolul 6 conține un studiu a două roci specifice locației Laboratorului Subteran de la Canfranc, Spania, laborator unde se studiază procese gamma emise de foarte slabă intensitate. O rocă a fost colectată de la nivelul tunelului unde se află laboratorul, cealaltă de la suprafață, exact deasupra laboratorului. Interesul a fost compararea influenței radioactivității care apare natural prin dezintegrarea elementelor natural radioactive prezente în roci și prin activarea radioactivă prin procesul de spalație. Aceste radiații, pe lângă cele date în principal de Radonul din aer, au influență asupra zgomotului radioactiv din jurul detectoarelor, influențând spectrele obținute. Cele două roci au fost și ele supuse unei analize prin spectroscopie optică de emisie, pentru a vedea dacă urmele de elemente radioactive pot fi depistate prin LIBS.

Teza se încheie cu o secțiune de Concluzii, urmată de lista contribuțiilor științifice ale autorului.

Teza de doctorat a fost realizată în cadrul Laboratorului de Optică Atmosferică și Spectroscopie Laser de la Facultatea de Fizică a Universității Alexandru Ioan Cuza din Iași, în perioada octombrie 2017 – septembrie 2019, Laboratorului Subteran de la Canfranc, Spania în perioada mai 2019 – august 2019, și Institutului de Fizică a Ionului și Fizică Aplicată din Innsbruck, Austria în perioada septembrie 2019 – decembrie 2021.

Doresc să îi adresez mulțumiri domnului Profesor univ. dr. Maricel Agop, conducătorul prezentei lucrări de doctorat, atât pentru îndrumarea și susținerea științifică cât și morală pe parcursul desfășurării acestui doctorat și a celui anterior.

De asemenea doresc să aduc mulțumiri și domnilor conferențiar univ. dr. Dan-Gheorghe Dimitriu și profesor univ. dr. Silviu Gurlui de la Facultatea de Fizică a Universității “Alexandru Ioan Cuza” din Iași, prof. dr. Roman Schrittwieser, dr. Codrina Ioniță Schrittwieser de la Institutul de Fizică al Ionului și Fizică Aplicată a Universității din Innsbruck și dr. Iulian Cătălin Bandac de la Laboratorul Subteran din Canfranc pentru susținerea din timpul anilor de doctorat.

Doresc să adresez mulțumiri tuturor celor cu care am colaborat, pe parcursul experimentelor desfășurate în cadrul tezei, din următoarele instituții:

- Departamentului de Geologie din cadrul Universității Babeș-Bolyai din Cluj-Napoca,
- Departamentului de Știința Materialelor din cadrul Universității Tehnice Iași,
- Laboratorului Subteran din Canfranc,
- Institutului de Fizică al Ionului și Fizică Aplicată a Universității din Innsbruck.

Capitolul I. Metode de diagnoză implicate în cercetare: Spectroscopia de emisie optică prin ablație laser. Tehnici de analiză complementare.

Spectroscopia gamma de foarte slabă intensitate

I.1. Spectroscopia optică de emisie asupra plasmelor obținute prin ablație LASER (LIBS)

Pulsul laser focalizat pe țintă produce o ablație a materialului de la suprafața țintei. Acel material – ca greutate fiind de ordinul picogramelor și a nanogramelor – este disociat și ionizat în plasmă. În timpul răcirii plasma generează emisii de fotoni atât de la ioni cât și de la atomii excitați. Aceste linii de emisie sunt colectate cu un detector CCD și citite, apoi înregistrate de un spectrometru. O bandă largă de linii de emisie sunt captate pe o plajă de lungimi de undă începând de la 200 către 965 nm. Această plajă este locul unde toate elementele au linii de emisie, și, ca rezultat, spectrul LIBS conține informații despre compoziția completă a probei [9]. Reprezentarea schematică a unui sistem LIBS este prezentată în Fig. I.1.

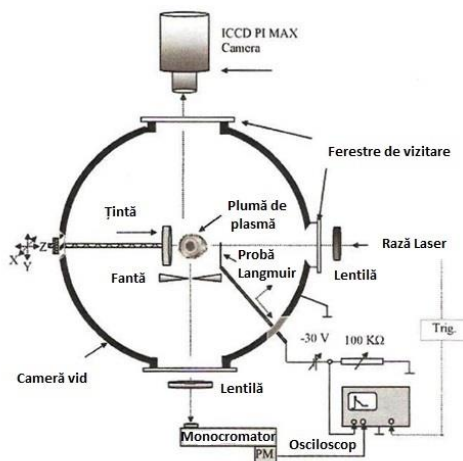


Figura I.1.(a) Schema unei instalații LIBS [14]

Pulsul laser, atunci când este focalizat pe o probă, vaporizează o mică cantitate de probă. Parte din ea este disociată, legăturile chimice sunt rupte și apare o microplasmă de temperaturi înalte [10]. LIBS utilizează de regulă un laser de tip Nd:YAG, care operează la 1064 nm sau la una din armonicele sale, pulsurile fiind cu o durată de ordinul femto sau nanosecundelor. Ablația unei cantități mai mici de un miligram apare prin mecanismele termice și nontermice, vaporizată și disociată într-o plasmă de înaltă temperatură care se răcește și dă linii de emisie (Figura I.2).

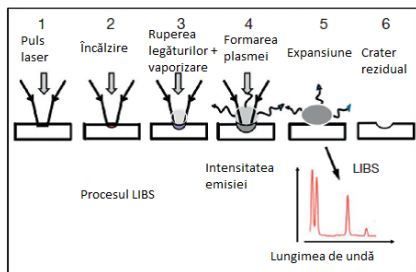


Figura I.2. Procesul LIBS în șase pași [10]

I.2. Metodele de spectroscopie complementare LIBS pentru studiul geomaterialelor

I.2.1. Microscopia optică în lumină polarizată

Ochii, cunoștințele și experiența geologului rămân necesare pentru distincția dintre anumite tipuri de minerale, probabilitatea ca un element sau compus să fie mai prezent decât celălalt în condițiile semnalării unor spectre care dau date asemănătoare. Geologii folosesc microscopice optice în lumină polarizată și cataloage pentru comparații și identificări de specii de minerale care compun un geomaterial. Contrastul se poate mări prin iradierea țintei cu lumina polarizată, astfel se îmbunătățește calitatea imaginii la materialele birefringente. Proprietatea de birefringență apare doar la materialele anizotrope deci pentru această tehnică investigativă sunt indicate materiale care își modifică indicele de refracție cu orientarea luminii incidente față de axele cristalografice. Materialele anizotrope au o plajă de indici de refracție care depind atât de direcția de propagare a luminii, cât și de coordonatele planurilor vibraționale. Și mai important este că materialele anizotrope împart lumina în două componente ortogonale, iar din interferența acestora se pot extrage informații privind natura materialelor respective [29].

Microscopia optică este o tehnică rapidă care ajută la identificarea mineralelor din roci și oferă o idee generală despre eterogenitatea pe suprafața probei, un factor care trebuie considerat atunci când se urmărește analiza prin tehnica LIBS. Rezultatul unei investigații prin această tehnică este prezentat în figura I.8.

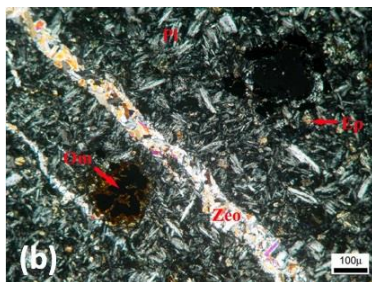


Figura I.8 – Microscopie optică în lumină polarizată pentru o Spilită (Zeo = zeolit, Pl = plagioclase, Om = mineral opac, Ep = epidot

I.2.2. Spectroscopia prin difracția radiațiilor X (XRD)

XRD este o tehnică analitică de analiză rapidă utilizată pentru determinarea fazei unui probe cristaline și dă informații despre mărimea granulelor. Materialul de analizat este sfărâmat fin până se obține o pudră omogenizată, astfel se determină o medie a concentrației materialului. Metoda de analiză folosește interferența constructivă a razelor X monocromatice cu proba cristalină. Generarea razelor X se face de către un tub catodic, apoi acestea sunt filtrate pentru a obține o radiație monocromatică, focalizată și direcționată pe probă. Interacțiunea dintre razele de incidență X și probă produce interferență când se respectă legea lui Bragg ($n\lambda = 2d \sin \theta$). După expunerea la mai multe unghiuri 2θ se identifică materialul, existând baze de date pentru spațierea $2d$ specifică unui anume tip de material [30].

Geomaterialele conțin de regulă combinații de minerale dintre care unele sunt cristaline, altele opace; se pot identifica cele cristaline. Rezultatele unor studii XRD pe o rocă vulcanică sunt date în figura I.9.

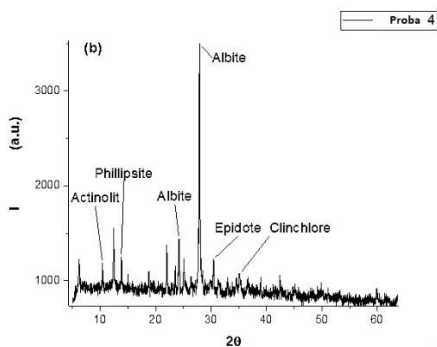


Figura I.9 Diffractogramă cu raze X pentru o probă de rocă vulcanică Bazalt (Spilită). Minerale: albite (plagioclase feldspar), epidote, clinchlore, actinolite, phillipsite.

Confirmările prezenței mineralelor identificate anterior prin microscopie cu lumină polarizată permit înțelegerea interacțiunilor dintre raza laser și țintă și ne arată cum procesul de ablație este afectat de prezența unui mare număr de minerale în rocă. Tehnicile de spectroscopie LIBS sunt legate de puterea de emisie în vizibil a plumei de plasmă de ablație. Ca urmare, starea suprafeței poate influența rezultatele acestor tehnici de investigare.

I.2.4. Spectroscopia prin analiza cu raze X cu dispersie energetică (EDX)

Această tehnică spectroscopică este una analitică folosită pentru caracterizarea chimică și analiza elementală a unei probe. Fiecare element are o structură atomică unică care interacționează într-un anume fel cu radiația X, aceasta

excitând atomul, trimițând electroni de pe nivelele inferioare pe niveluri superioare. Golul lăsat este umplut de un alt electron și diferența de energie este eliberată ca energie de raze X. Numărul și energia emisă de specimen poate fi măsurată cu un spectrometru cu dispersie energetică de unde, și prin comparație cu o bază de date, se poate afla elementul care a emis [32].

LIBS ca tehnică lucrează numai cu specii individuale (elemente) care sunt văzute în stări excitate în pluma de plasmă formată după ablația laser. Pentru o bună corelare a identificării elementale este nevoie de o concentrație a elementelor din probă. Măsurările EDX pot da această informație, astfel că se pot corela rezultatele identificărilor elementale de la LIBS cu cele de la EDX. Singura limitare a EDX este că nu poate identifica elemente ușoare deoarece acestea au electronii de pe straturile inferioare fie liberi, fie puși în comun cu alte elemente. Aici LIBS-ul poate interveni, metoda putând identifica aceste elemente, dovedindu-se astfel complementaritatea tehnicii LIBS.

Table I.1. Rezultatele măsurătorilor EDX arătând compoziția elementală pentru diverse roci

Proba 1		Proba 4		Proba 5		Proba 9	
element	at %	element	at %	element	at %	element	at %
Si	19.14	Si	21.97	Ca	31.85	Ca	24.62
Ca	5.78	Fe	6.50	Fe	1.33	Si	17.98
C	1.74	Al	9.31	C	0.27	Al	2.84
Al	2.14	Mg	5.03	Si	1.00	Mg	0.93
Ti	0.23	Ba	0.68	Al	0.61	K	4.39
Fe	0.68	Ca	2.04	Mn	0.67	Fe	0.81
Mg	0.53	K	1.63	K	1.47	C	0.34
O	69.71	Na	0.73	O	62.77	O	48.06
		Cl	0.58				
		P	1.05				
		C	1.13				
		O	49.27				

I.3. Spectroscopia nucleară de foarte slabă intensitate

În prezentul studiu ne vom ocupa doar de spectroscopia gamma pentru materialele radioactive care apar natural (NORM). În compoziția geomaterialelor pot exista urme de elemente radioactive care, prin dezintegrare, duc la familii întregi de radionuclide specifice; astfel există seria uraniului, actiniului, thoriului, și există izotopi radioactivi care apar prin procesul de spalare – ^7Be și ^{40}K .

Detectorul folosit pentru spectroscopia gamma a fost, pentru acest studiu, detectorul cu cristal de germaniu de înaltă puritate. Fotonul de înaltă energie trece prin cristal și ionizează atomii de semiconductor, producând perechi de electroni și goluri care călătoresc spre electrozi, unde se transformă în pulsuri contorizabile într-un

circuit extern. În laboratorul subteran de la Canfranc, detectoarele cu germaniu sunt permanent răcite cu azot lichid, și, pentru a fi izolate de zgomotul exterior, pe lângă faptul că laboratorul se află la 880 m rocă adâncime, sunt înconjurate de un ecran făcut din lingouri de cupru și apoi din plumb.

Deoarece radiațiile sunt energetice, dar de foarte slabă intensitate, măsurătorile durează relativ mult, probele de roci fiind ținute între două și trei săptămâni închise în detector. Contorzizarea se face funcție de energiile fotonilor, spectrul de raze gamma arătând ca în Fig. I.11:

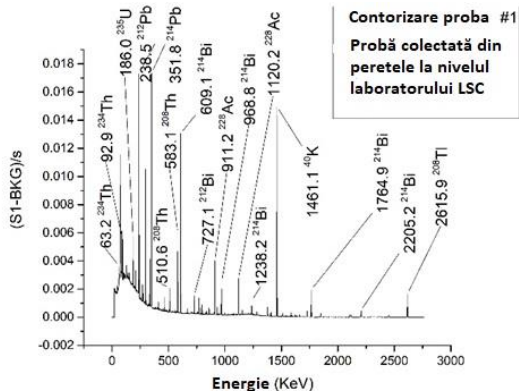


Figura I.11. Spectrul gamma pentru o probă de rocă

Parametrii care trebuie calculați pentru spectroscopia gamma sunt eficiența, care se calculează funcție de geometria detectorului prin modelare Monte Carlo în programul GEANT4, și aria sumată a peak-urilor detectate de cristalul de Germaniu, scăzând influența radiațiilor Compton. Ecuația activității este dată mai jos:

$$R = A/(\varepsilon mr) [Bq/kg], \quad (1.3)$$

unde A reprezintă aria peak-urilor, ε reprezintă eficiența detectorului, r reprezintă probabilitatea de emisie gamma a nuclidelor iar m reprezintă masa probei analizate.

Referințe

- [1] Nesse, W.D., *Introduction to Mineralogy*. Oxford University Press, New York, 2000.
- [2] Pasero, M., "The New IMA List of Minerals – A Work in Progress". IMA – CNMNC (Commission on New Minerals Nomenclature and Classification), 2017.

- [3] Liebau, F., *Structural chemistry of silicates: structure, bonding, and classification*. SpringerScience & Business Media, Berlin – New York, 2012.
- [4] Senesi, G.S. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) applied to terrestrial and extraterrestrial analogue geomaterials with emphasis to minerals and rocks, *Earth-Science Rev.*, 2014, 139, 231-267.
- [5] Radziemski, L.J.; Cremers, D.A., *Handbook of laser induced breakdown spectroscopy*, John Wiley & Sons, Hoboken, United States, 2006.
- [6] Davari, S.A.; Hu, S.; Mukherjee, D. Calibration-free quantitative analysis of elemental ratios in intermetallic nanoalloys and nanocomposites using Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). *Talanta*, 2017,164, 330-340.
- [7] Hahn, D.W.; Omenetto, N. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part I: Review of Basic Diagnostics and Plasma–Particle Interactions: Still-Challenging Issues Within the Analytical Plasma Community. *Appl. Spectrosc.* 2010, 64, 335–366.
- [8] Xu, T.; Liu, J.; Shi, Q.; Y. He.; Niu, G.; Duan, Y. Multi-elemental surface mapping and analysis of carbonaceous shale by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part B - At. Spectrosc.* 2016, 115, 31–39.
- [9] Xie, S.; Xu, T.; Han, X.; Lin, Q.; Duan, Y. Accuracy improvement of quantitative LIBS analysis using wavelet threshold de-noising. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2017, 32 629–637.
- [10] El Haddad, J.; Canioni, L.; Bousquet, B. Good practices in LIBS analysis: Review and advices. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 2014, 101, 171–182.
- [11] Eppler, A.S.; Cremers, D.A.; Hickmott, D.D.; Ferris, M.J.; Koskelo, A.C. Matrix effects in the detection of Pb and Ba in soils using laser-induced breakdown spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* 1996, 50, 1175–1181.
- [12] Sanghapi, H.K.; Jain, J.; Bol'Shakov, A.; Lopano, C.; McIntyre, D.; Russo, R. Determination of elemental composition of shale rocks by laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 2016, 122 9–14.
- [13] Barker, M.; Rayens, W. Partial least squares for discrimination, *J. Chemom.* 2003, 17 166–173.
- [14] Harmon, R.S.; Remus, J.; McMillan, N.J.; McManus, C. L. ;Collins, J. ;Gottfried, L.;DeLucia, F.C.; Miziolek, A.W. “LIBS analysis of geomaterials: geochemical fingerprinting for the rapid analysis and discrimination of minerals”, *Applied Geochemistry*. 2009, 24, 1125-1141.

- [15] Harmon, R.S.; Russo, R.E.; Hark, R.R. Applications of laser-induced breakdown spectroscopy for geochemical and environmental analysis: A comprehensive review. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 2013, 87, 11–26.
- [16] Dyar, M.D.; Carmosino, M.L.; Breves, E.A.; Ozanne, M.V.; Clegg, S.M.; Wiens, R.C. Comparison of partial least squares and lasso regression techniques as applied to laser-induced breakdown spectroscopy of geological samples. *Spectrochim. Acta-Part B At. Spectrosc.* 2012, 70, 51–67.
- [17] González, R.; Lucena, P.; Tobaría, L.M.; Laserna, J.J. Standoff LIBS detection of explosive residues behind a barrier. *J. Anal. At. Spectrom.* 2009, 24, 1123–1126.
- [18] Phipps, C.R. *Laser Ablation and its Applications*, Springer Series in Optical Sciences; Springer US: Boston, MA, 2007; Vol. 129; ISBN 978-0-387-30452-6.
- [19] Autrique, D.; Clair, G.; L’Hermite, D.; Alexiades, V.; Bogaerts, A.; Rethfeld, B. The role of mass removal mechanisms in the onset of ns-laser induced plasma formation. *J. Appl. Phys.* 2013, 114, 023301.
- [20] Toftmann, B.; Schou, J. Time-resolved and integrated angular distributions of plume ions from silver at low and medium laser fluence. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 2013, 112, 197–202.
- [21] Irimiciuc, S.; Boidin, R.; Bulai, G.; Gurlui, S.; Nemeç, P.; Nazabal, V.; Focsa, C. Laser ablation of (GeSe₂)_{100-x}(Sb₂Se₃)_x chalcogenide glasses: Influence of the target composition on the plasma plume dynamics. *Appl. Surf. Sci.* 2017, 418, 594–600.
- [22] Irimiciuc, S.A.; Mihaila, I.; Agop, M. Experimental and theoretical aspects of a laser produced plasma. *Phys. Plasmas* 2014, 21, 093509.
- [23] Irimiciuc, S.A.; Bulai, G.; Gurlui, S.; Agop, M. On the separation of particle flow during pulse laser deposition of heterogeneous materials - A multi-fractal approach. *Powder Technol.* 2018, 339, 273–280.
- [24] Anisimov, S.I.; Luk’yanchuk, B.S. Selected problems of laser ablation theory. *Physics-Usppekhi* 2002, 45, 293–324.
- [25] Bulgakova, N.M.; Stoian, R.; Rosenfeld, A.; Hertel, I. V.; Marine, W.; Campbell, E.E.B. A general continuum approach to describe fast electronic transport in pulsed laser irradiated materials: The problem of Coulomb explosion. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 2005, 81, 345–356.

- [26] Kelly, R.; Miotello, A. On the role of thermal processes in sputtering and composition changes due to ions or laser pulses. *Nucl. Instruments Methods Phys. B* 1998, 141, 49–60.
- [27] Bulgakova N.M., Stoian R., Rosenfeld A., Hertel I.V. Continuum Models of Ultrashort Pulsed Laser Ablation. In: *Laser-Surface Interactions for New Materials Production*, Miotello A., Ossi P. (eds); Springer Series in Materials Science, Springer, Berlin, Heidelberg 2010, vol 130., pp. 81–97.
- [28] Autrique, D.; Chen, Z.; Alexiades, V.; Bogaerts, A.; Rethfeld, B. A multiphase model for pulsed ns-laser ablation of copper in an ambient gas. *AIP Conf. Proc.* 2012, 1464, 648–659.
- [29] Irimiciuc, S.; Bulai, G.; Agop, M.; Gurlui, S. Influence of laser-produced plasma parameters on the deposition process: in situ space- and time-resolved optical emission spectroscopy and fractal modeling approach. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 2018, 615, 1-14.
- [30] Irimiciuc, S.A.; Gurlui, S.; Nica, P.; Focsa, C.; Agop, M. A compact non-differential approach for modeling laser ablation plasma dynamics. *J. Appl. Phys.* 2017, 121, 083301.
- [31] Merches, I.; Agop, M. *Differentiability and Fractality in Dynamics of Physical Systems*; World Scientific, 2015; ISBN 978-981-4678-38-4.

Capitolul II. Studiu privind plumele de plasmă produse de ablația laser pe ținte din geomateriale

Acest capitol conține rezultatele originale publicate în articolul denumit “Investigations of Laser Produced Plasmas Generated by Laser Ablation on Geomaterials. Experimental and Theoretical Aspects”, articol publicat în *Symmetry* 2019, 11, 1391; doi:10.3390/sym11111391 [37], impact factor: 2.143 (2018).

Mai multe tehnici de investigare a suprafeței, cum ar fi difracția cu raze X (XRD), EDX și microscopia optică, au fost utilizate pentru a descrie conținutul de minerale din mai multe geomateriale. Pentru studiul plasmei generate la interacțiunea geomaterial – laser a fost folosită spectroscopia de emisie optică. Viteza și temperatura plasmei au fost interpretate relativ la structura morfologică a geomaterialelor și la natura mineralelor care compun probele. Corelații s-au descoperit între temperaturile de excitație ale speciilor atomice și ionice din plumele de ablație și prezența calcitului în probe. A fost construit un model matematic, model care descrie dinamica în plasmă prin diverse procedee matematice operaționale: împărțirea plasmei de ablație în structuri multiple prin analiza fractală și sincronizarea structurilor de plasmă prin invarianța grupului de tip SL (2R) iar, pentru un caz particular, printr-o auto-modulare transformări de tip Stoler. Transformările de tip Stoler fiind în general implicate în

crearea sarcinii și procese de anihilare, invarianța grupului de tip SL (2R) devine de o importanță majoră în descrierea dinamicii plasmei de ablație.

II.2. Geomateriale și metode de analiză

Proba 1 – roca a fost colectat din Petra, Iordania [1], coordonate: 30°20'11.8"N 35°25'59.3"E. Proba 2 - a fost colectată din insula Bowen, British Columbia, Canada (42° 46'50.9"N 0°27'22.7"W). Eșantionul # 3 - proba a fost colectată dintr-o formațiune roșiatică de lângă Piscul Anayet [3], 2575 m, Pirinei, Spania (42°46'50.9"N 0°27'22.7"W). Eșantionul nr. 4 – proba a fost colectată din vârful Piscului Collarada, 2886 m, Pirinei, Spania (42°42'51,88"N, 0°28'14,81"W

II.3. Rezultate și discuții

Au fost luate în considerare o serie de tehnici de suprafață complementare pentru identificarea mineralelor găsite în cele patru probe. O tehnică de analiză rapidă este microscopia optică în lumină polarizată, tehnică care poate fi utilizată pentru identificarea mineralelor individuale ale rocilor și care oferă date despre eterogenitatea suprafeței, unul dintre principalii factori care sunt necesari să fie luați în considerare înainte de implementarea unei tehnici LIBS. Rezultatele investigațiilor sunt prezentate în Figura II.2.a – d.

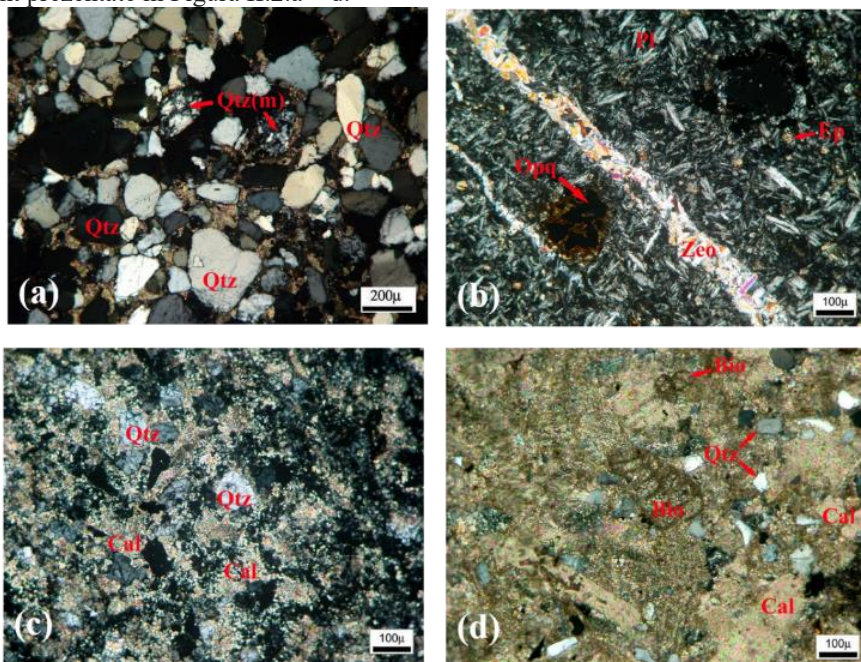


Figura II.2. Imagini de microscopie polarizată a probelor investigate. Legendă: Bio-bioclast; Cal - calcit; Ep - epidot; Opq - mineral opac; Pl — plagioclază; Qtz - cuarț;

Qtz (m) - cuarț metamorfic; Zeo - zeoliți. (a) Eșantionul nr. 1 - Cuarț gresie, (b) Eșantionul nr. 2 - Spilitul, (c) Eșantionul nr. 3 - Gresie, (d) Eșantionul nr. 4 - Calcar extraclastic bioclastic) [37].

Proba 1 (Figura II.2a) este identificat ca o rocă sedimentară [16] - gresie de cuarț - care conține boabe de dimensiuni de nisip (0.063-2 mm). Granulele de cuarț (SiO_2) pot fi din monocristal sau policristaline (de exemplu din o rocă metamorfică - cuarțit). Granulele sunt moderat rotunjite. Cimentul din carbonat (calcit — CaCO_3) umple spațiile dintre granulele de cuarț. Se poate observa o anumită colorare cu limonit ($\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$), care provoacă culoarea roșiatică a rocii, imaginea fiind completată cu unele urme de Kaolinită ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) observate numai pe XRD (Figura II.3a).

Proba 2 (Figura II.2b) este o spilită (rocă bazaltică), extrudată de tip vulcanic. Spilita este o rocă magmatică care este produsă fie când lava bazaltică reacționează cu apa din ocean, fie când se formează prin alterare hidrotermală atunci când apa de mare circulă printre roci vulcanice fierbinți. Văzută la microscop, roca eșantionului pare compusă din fenocristale de plagioclază și urme de piroxen foarte rare într-o masă holocristalină de sol cu granulație fină, formată din plagioclase, epidot ($\text{Ca}_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$), minerale opace și oxizi sau hidroxizi de fier. Se observă diferite tipuri de alterare: feldspatul primar a fost transformat în albită ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$); piroxenii și plagioclasele au fost înlocuite cu minerale ca epidotul și zoisitul (în secțiuni subțiri, se pot observa zone de epidot / zoisit înconjurate de o masă microlitică formată din aceleași minerale); ca rezultat al alterării, dintre mineralele secundare frecvente ar putea fi cloritul ($\text{Mg}_5\text{Al}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_8$) și oxizii / hidroxizii de fier (hematit, limonit). În secțiuni subțiri au putut fi observate cavități umplute cu minerale secundare (probabil zeoliți, phillipsite $[(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})_{1-2}(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$). Actinolitul ($\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$) este un mineral secundar cu granulație fină ca produs de alterare a piroxenului, a fost observat numai la XRD, Figura II.3b.

Proba 3 (Figura II.2c) este o gresie ce conține granule de cuarț detrital (SiO_2) înglobate într-o matrice de carbonați și oxizi de fier / hidroxizi. Datorită compoziției și a culorii sale roșu-marou, proba poate fi o gresie formată într-un mediu continental. Analiza de difracție cu raze X a arătat prezența în principal a cuarțului și calcitului (CaCO_3), și a unor urme de kaolinit ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$), muscovit ($\text{KA l}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$) și clinochlor ($\text{Mg}_5\text{Al}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_8$) (Figura II.3c).

Proba 4 (Figura II.2d) este identificată ca fiind un calcar bioclastic extraclastic și ar putea fi descrisă ca o piatră bioclastică granulată. Extraclastele sunt reprezentate de cuarț unghiular - ușor rotunjit și ortoclasă (KAlSi_3O_8 — feldspat de potasiu, Figura II.2d), cu un ciment micritico-microsparitic (cristalele de calcit sunt cu dimensiunea de 5-10 μm). Resturile fosile constau în principal din fragmente de foraminifere (bentică și planctonică).

II.3.2. Investigații optice ale plasmelor produse de laser

Imaginile plasmelor produse cu laser au fost înregistrate la fluența laser constantă (19 J/cm^2), la diferite momente de timp, pentru estimarea vitezei de expansiune, (Figura II.4). Pluma de plasmă își mărește volumul în timpul expansiunii, iar centrul de masă, estimat ca fiind acolo unde apare zona maximă a intensității emisiilor, se deplasează spre distanțe mai mari odată cu modificarea timpului de înregistrare. Analizele referitoare la expansiunea plumei au arătat că viteza lor de expansiune este constantă pe parcursul întregii vieți a plumei.

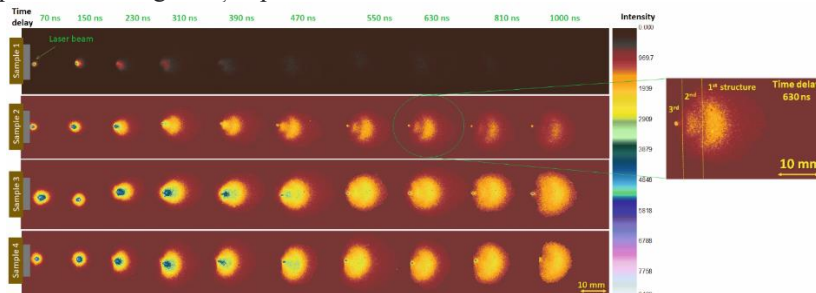


Figura II.4. Imaginile camerei ICCD, pe durata a $1 \mu\text{s}$, a plumei generate de ablația cu laser de nanosecunde pe probele de geomateriale și un detaliu al unei plasme cu trei structuri (insertie) [37].

Secțiunea transversală pe direcția de expansiune a imaginilor înregistrate (Figura II.5) arată în mod clar prezența a două maxime care au fost atribuite a două structuri de plasmă [17]. În literatura de specialitate se regăesc ca structură rapidă (sau „prima structură”) și structură lentă (sau „a doua structură”) după diferența dintre vitezele de expansiune [15]. Structurile de plasmă se extind cu viteze constante, dar diferite.

Pentru cea de-a doua structură, pentru ablația laser cu pulsuri de nanosecunde, emisiile sunt amplificate prin absorbția pulsului laser de către norul expulzat de particule.

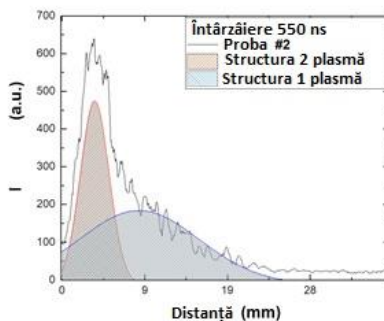


Figura II.5. Secțiunea transversală a imaginii ICCD colectată la 550 ns din plumele produse de laser (LPP) generate pe proba 2.

Cele mai mari valori ale vitezei de expansiune ale primei și celei de a doua structuri de plasmă au fost găsite pentru plasma generată pe proba 2 (Figura II.6), care nu conține aproape deloc calcit. Cea mai mică viteză a fost observată pentru plumele de plasmă de la proba 3 – cea care conține concentrații mici de cuarț.

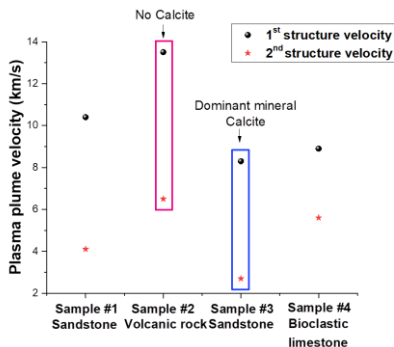


Figura II.6. Viteza structurii de plasmă pentru eșantioanele # 1, # 2, # 3 și # 4 și dependența lor de abundența structurii calcitului

O posibilă explicație pentru acest comportament poate rezulta prin analiza transferului de energie în timpul interacțiunii laser - țintă. Pentru probele în care sunt prezente legături C = O sau Ca-O, legături mai puternice energetice, mai mult din energia laser incidentă este folosită pentru ruperea legăturii, energia rămasă ducând la plume relativ mai lente decât în cazul ruperii unor legături mai slabe energetice. Acesta este cazul probelor 1, 3 și 4. Diferențele pot fi văzute ca o semnătură petrografică a naturii probelor investigate: proba 2 face parte din familia rocilor magmatice, în timp ce restul probelor aparțin familiei rocilor sedimentare - eșantionul 1 și 3 sunt gresii, în timp ce eșantionul 4 este un calcar bioclastic.

Spectroscopia de emisie optică prin LIBS [23] ajută la identificarea elementală din particulele ejectate prin utilizarea specializată a bazei de date NIST [24] după identificarea lungimii de undă a fotonilor emiși la căderea între nivelurile energetice. Profilul vârfurilor și intensitatea relativă a liniilor spectrale oferă informații despre interacțiunile între particulele ablate (lărgirea Stark [25]) și energia internă a plasmei (prin temperatura și densitatea electronilor). Sub echilibru termic local (LTE), intensitatea liniei din LIBS depinde de concentrația neutrilor și a speciilor primar ionizate, ceea ce ne permite să comparăm calitativ cele două tehnici.

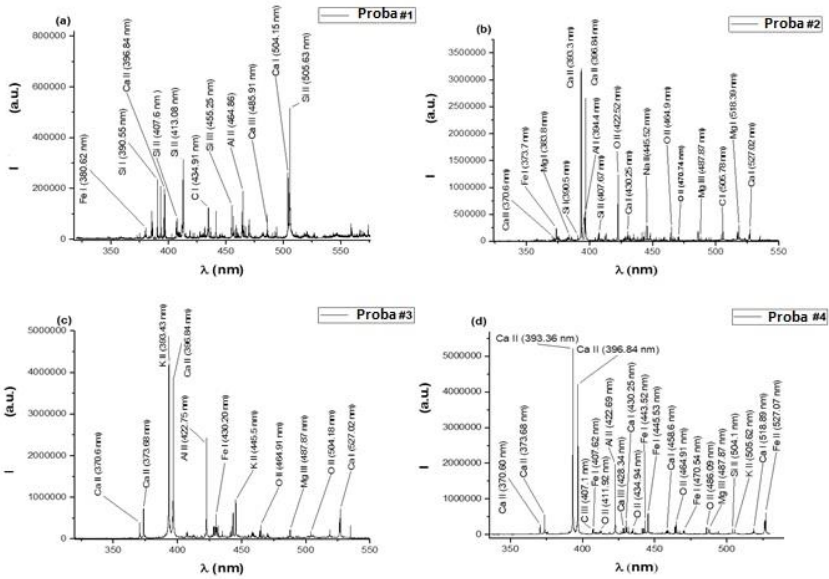


Figura II.7. Spectrele de emisie globale colectate la 1 mm de la țintă cu o lățime a porții de 2 μ s, întârziere a porții de 100 ns și o fluență laser de 19 J/cm² din toate eşantioanele investigate (proba 1 (a), proba 2 (b) proba 3 (c), proba 4 (d)). Metoda graficului Boltzmann reprezintă funcția logaritmică a intensității liniei față de energia nivelului superior:

$$\ln\left(\frac{I_{ki}\lambda}{g_k A_{ki}}\right) = \ln\left(N_0 \frac{hc}{4\pi Z(T)}\right) - \frac{E_k}{k_b T_e} \quad (2.3)$$

Panta acestei reprezentări va da temperatura de excitație și liniaritatea acesteia sau abaterea de la acesta poate fi considerată ca o indicație a validității LTE (un exemplu poate fi văzut în Figura II.8).

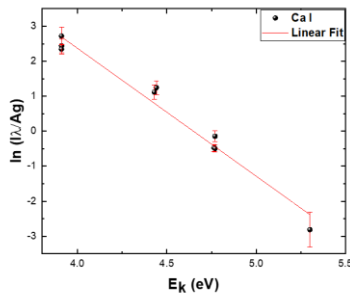


Figura II.8. Diagrama reprezentativă a graficului Boltzmann pentru atomii de Ca, reprezentând plasma generată pe eşantionul nr. 2.

Valorile pentru temperatura de excitație se găsesc într-un interval de 0-1 eV pentru specii de neutri (Ca în proba 1 - 6264 K, proba 2 - 9976 K, proba 3 - 6496 K și proba 4 - 5800 K) și cu aproape un ordin de mărime mai mare pentru specii de ioni (Ca în proba 1 - 39440 K, proba 2 - 15080 K, proba 3 - 32480 K și proba 4 - 41760 K). Discrepanțele au fost raportate anterior în [30] și sunt legate de încălzirea diferențială a plumei când în țintă intră pulsul laser.

II.5. Concluzii

Au fost investigate diverse eşantioane din diferite medii geomorfologice colectate din emisfera nordică. Au fost folosite analiza XRD și microscopia optică pentru identificarea mineralelor prezente în roci, iar măsurătorile EDX au relevat compoziția elementală a probelor.

Dinamica plumei de plasmă produse de laser pe cele patru ținte a fost investigată cu ajutorul spectroscopiei de emisie optică și imagisticii rapide cu cameră ICCD. Pentru trei mostre, imaginile au arătat împărțirea norului ejectat în trei structuri distincte. Spectroscopia de emisie optică a permis identificarea elementelor din țintă și s-au confirmat rezultatele obținute de XRD și EDX. A fost folosită ecuația Saha-Eggert pentru a determina densitatea electronilor iar criteriul McWhirter a fost utilizat pentru verificarea îndeplinirii condițiilor de echilibru termodinamic local. Plasmele analizate au prezentat densități de electroni peste pragul LTE. Metoda graficului Boltzmann a fost folosită pentru determinarea temperaturilor de excitație. S-au găsit diferențe importante între valorile fiecărei specii și ionii ei corespunzători, rezultatul fiind discutat în contextul încălzirii selective a plumei de către pulsul de ablație laser.

Valorile structurilor de plasmă globale și cele ale temperaturilor individuale ale speciilor au fost conectate de prezența calcitului în probe. Alte aspecte s-au găsit ca influente, precum că porozitatea țintei joacă un rol mai mic în dinamica plumei de plasmă. Plumele cu viteze mari au prezentat o concentrație scăzută de calcit în timp ce rocile sedimentare au prezentat plume cu temperaturi ridicate de excitație și expansiuni cu viteze reduse, conform cu efectele unei ablații puternic termalizate.

Pentru a descrie dinamica structurilor din plasma de ablație a fost dezvoltat un model matematic folosind diverse proceduri operaționale: prin intermediul analizei fractale s-a modelat structurarea multiplă a plumei de ablație iar prin invarianța grupului SL (2R) și, într-un caz particular prin auto-modulare sub formă de transformări de tip Stoler, s-au modelat sincronizările entităților plumei de ablație. Modelul demonstrează că nu doar amplitudinile, ci și fazele din perspectiva omografică sunt afectate în timpul fenomenelor de sincronizare. O auto-modulație printr-o transformare de tip Stoler a fost inițiată funcționalizând procesele de creare / anihilare a sarcinii.

Referințe

1. Waltham, T. The sandstone fantasy of Petra. *Geol. Today* **1994**, *10*, 105–111.

2. Makhlof, I.M.; Abed, A.M. Depositional facies and environments in the Umm Ishrin Sandstone Formation, Dead Sea area, Jordan. *Sediment. Geol.* **1991**, *71*, 177–187.
3. Migoñ, P.; Goudie, A. Sandstone geomorphology of south-west Jordan, Middle East. *Quaest. Geogr.* **2014**, *33*, 123–130.
4. Amireh, B.S. Mineral composition of the Cambrian-Cretaceous Nubian Series of Jordan: Provenance, tectonic setting and climatological implications. *Sediment. Geol.* **1991**, *71*, 99–119.
5. Leitch, H.C.B. Contributions to the geology of Bowen Island. PhD Thesis, University of British Columbia, Kelowna, BC, Canada, 1947.
6. Boyle, D.R.; Turner, R.J.W.; Hall, G.E.M. Anomalous arsenic concentrations in groundwaters of an island community, Bowen Island, British Columbia. *Environ. Geochem. Health* **1998**, *20*, 199–212.
7. Friedman, R.M.; Monger, J.W.H.; Tipper, H.W. Age of the Bowen Island Group, southwestern Coast Mountains, British Columbia. *Can. J. Earth Sci.* **1990**, *27*, 1456–1461.
8. Valero Garcés, B.L.; Aguilar, J.G. Shallow carbonate lacustrine facies models in the Permian of the aragonbearn basin (Western Spanish-French Pyrenees). *Carbonates Evaporites* **1992**, *7*, 94–107.
9. Sibuet, J.C.; Srivastava, S.P.; Spakman, W. Pyrenean orogeny and plate kinematics. *J. Geophys. Res.* **2004**, *109*, B08104.
10. Dunham, R.J. Classification of Carbonate Rocks According to Depositional Textures, in Classification of Carbonate Rocks—A Symposium, Ed. W.E. Ham, American Association of Petroleum Geologists, Vancouver. **1962**, *38*, 108–121.
11. Roigé, M.; Gómez-Gras, D.; Remacha, E.; Daza, R.; Boya, S. Tectonic control on sediment sources in the Jaca basin (Middle and Upper Eocene of the South-Central Pyrenees). *C. R. Geosci.* **2016**, *348*, 236–245.
12. Rodríguez, L.; Cuevas, J.; Tubía, J.M. Structural Evolution of the Sierras Interiores (Aragón and Tena Valleys, South Pyrenean Zone): Tectonic Implications. *J. Geol.* **2014**, *122*, 99–111.
13. Irimiciuc, S.; Bulai, G.; Agop, M.; Gurlui, S. Influence of laser-produced plasma parameters on the deposition process: In situ space- and time-resolved optical emission spectroscopy and fractal modeling approach. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2018**, *124*, 615.
14. Irimiciuc, S.A.; Mihaila, I.; Agop, M. Experimental and theoretical aspects of a laser produced plasma. *Phys. Plasmas* **2014**, *21*, 93509.
15. Irimiciuc, S.; Boidin, R.; Bulai, G.; Gurlui, S.; Nemec, P.; Nazabal, V.; Focsa, C. Laser ablation of (GeSe₂)_{100-x}(Sb₂Se₃)_x chalcogenide glasses: Influence of the target composition on the plasma plume dynamics. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *418*, 594–600.
16. Poretzky, A.A.; Geohegan, D.B.; Haufler, R.E.; Hettich, R.L.; Zheng, X.Y.; Compton, R.N. Laser ablation of graphite in different buffer gases. *AIP Conf. Proc.* **1993**, *288*, 365–374.

17. Amoruso, S.; Armenante, M.; Bruzzese, R.; Spinelli, N.; Velotta, R.; Wang, X. Emission of prompt electrons during excimer laser ablation of aluminum targets. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 7–9.
18. Amoruso, S.; Unitá, I.; Fische, S.; Federico, N.; Angelo, M.S.; Cintia, V.; Napoli, I.; Toftmann, B.; Schou, J. Thermalization of a UV laser ablation plume in a background gas: From a directed to a diffusionlike flow. *Phys. Rev. E* **2004**, *69*, 56403.
19. Harilal, S.S.; Bindhu, C.V.; Tillack, M.S.; Najmabadi, F.; Gaeris, A.C. Plume splitting and sharpening in laser-produced aluminium plasma. *J. Phys. D Appl. Phys.* **2002**, *35*, 2935–2938.
20. Harilal, S.S.; Bindhu, C.V.; Tillack, M.S.; Najmabadi, F.; Gaeris, A.C. Internal structure and expansion dynamics of laser ablation plumes into ambient gases. *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 2380–2388.
21. Chen, Z.; Bogaerts, A. Laser ablation of Cu and plume expansion into 1 atm ambient gas. *J Appl. Phys.* **2005**, *97*, 063305.
22. O'Mahony, D.; Lunney, J.; Dumont, T.; Canulescu, S.; Lippert, T.; Wokaun, A. Laser-produced plasma ion characteristics in laser ablation of lithium manganate. *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *254*, 811–815.
23. Ershov-Pavlov, E.A.; Katsalap, K.Y.; Stepanov, K.L.; Stankevich, Y.A. Time-space distribution of laser induced plasma parameters and its influence on emission spectra of the laser plumes. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **2008**, *63*, 1024–1037.
24. Kramida, A.; Ralchenko, Y.; Reader, J. NIST ASD Team, NIST Atomic Spectra Database Lines Form, NIST At. Spectra Database (Ver. 5.2). 2014. Available online: <http://physics.nist.gov/asd> (accessed on 9.10.2018).
25. Rao, K.H.; Smijesh, N.; Nivas, J.J.; Philip, R. Ultrafast laser produced zinc plasma: Stark broadening of emission lines in nitrogen ambient. *Phys. Plasmas* **2016**, *23*, 43503.
26. Aguilera, J.A.; Aragón, C. Multi-element Saha-Boltzmann and Boltzmann plots in laser-induced plasmas. *Spectrochim. Acta-Part B At. Spectrosc.* **2007**, *62*, 378–385.
27. Irimiciuc, S.A.; Gurlui, S.; Agop, M. Particle distribution in transient plasmas generated by ns-laser ablation on ternary metallic alloys. *Appl. Phys. B* **2019**, *125*, 190.
28. Irimiciuc, S.A.; Bulai, G.; Gurlui, S.; Agop, M. On the separation of particle flow during pulse laser deposition of heterogeneous materials—A multi-fractal approach. *Powder Tech.* **2018**, *339*, 273–280.
29. Lee, Y.I.; Sawan, S.P.; Thiem, T.L.; Teng, Y.Y.; Sneddon, J. Interaction of a laser beam with metals. Part II: Space-resolved studies of laser-ablated plasma emission. *Appl. Spec.* **1992**, *46*, 436–441.
30. Milan, M.; Laserna, J.J. Diagnostics of silicon plasmas produced by visible nanosecond laser ablation. *Spectrochim. Acta-Part B At. Spectrosc.* **2001**, *56*, 275–288.

31. Irimiciuc, S.A.; Gurlui, S.; Nica, P.; Focsa, C.; Agop, M. A compact non-differential approach for modeling laser ablation plasma dynamics. *J. Appl. Phys.* **2017**, *12*, 083301.
32. Irimiciuc, S.A.; Agop, M.; Nica, P.; Gurlui, S.; Mihaileanu, D.; Toma, S.; Focsa, C. Dispersive effects in laser ablation plasmas. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2014**, *53*, 116202.
33. Merches, I.; Agop, M. *Differentiability and Fractality in Dynamics of Physical Systems*; World Scientific: Singapore, 2015.
34. Mandelbrot, B. *The Fractal Geometry of Nature*; WH Freeman Publisher, New York, NY, USA, 1993.
35. Nottale, L. *Scale Relativity and Fractal Space-Time: An Approach to Unifying Relativity and Quantum Mechanics*; Imperial College Press: London, UK, **2011**.
36. Agop, M.; Merches, I. *Operational Procedures Describing Physical Systems*; CRC Press, Taylor and Francis Group: London, UK, **2019**.
37. Enescu, F., Irimiciuc, S.A., Cimpoesu, N., Bedeleian, H., Bulai, G., Gurlui, S. and Agop, M., 2019. Investigations of Laser Produced Plasmas Generated by Laser Ablation on Geomaterials. Experimental and Theoretical Aspects. *Symmetry*, 11(11), p.1391. Impact Factor: 2.143 (2018)

Capitolul III. Comportamente de tip Lorenz în dinamica plasmei produse de laser

În cele ce urmează este dezvoltat un nou model teoretic pe structura de bază a unui sistem clasic Lorenz însă transpusă într-un spațiu fractal. În acest context, variabilele Lorenz vor funcționa simultan pe două varietăți, producând două grupuri de transformare: unul corespunzător transformării coordonatelor spațiale și altul corespunzător transformării rezoluției de scară. Deoarece aceste grupuri sunt izomorfe, devin funcționale anumite tipuri de izometrii. Mai departe, sistemul Lorenz a fost adaptat pentru a descrie într-o paradigmă fractală dinamica particulelor expulzate ca urmare a interacțiunii radiației laser cu ținta. Simulările s-au focalizat pe dinamica particulelor încărcate electric și au arătat prezența oscilațiilor de curent, o distribuție heterogenă a vitezei și o multi-structurare la diferite scări de interacțiune. Predicțiile teoretice au fost comparate cu datele experimentale obținute cu tehnici de diagnoză neinvazive, datele experimentale confirmând scenariul cu mai multe structuri de plasmă și comportamentul oscilator prezis de modelul matematic.

III.2. Modelarea matematică

Pentru descrierea dinamicii nediferențiale a unui sistem de tip Lorenz respectând însă procedurile matematice standard, este necesar să se introducă dependențe de rezoluția de scară atât a variabilelor ce descriu ce descriu sistemul Lorenz, cât și a ecuațiilor diferențiale care descriu dinamicile acestuia. Variabilele ce descriu un sistem de tip Lorenz dintr-o perspectivă nediferențială, depind atât de rezoluția de scară, cât și de coordonatele spațiu-timp. Astfel, în loc să se opereze, de exemplu cu o singură variabilă descrisă de o funcție nediferențială, se operează numai cu aproximațiile ale

acestei funcții obținute prin medierea acesteia la diferite rezoluții de scară. Acest tip de funcție specială va acționa ca limita unei familii de funcții care sunt nediferențiabile pentru rezoluții de scară zero și diferențiabile pentru rezoluții de scară diferite de zero (funcții fractale).

Acest mod de a descrie dinamica nediferențială a unui sistem de tip Lorenz duce la generarea unei noi geometrii a mișcării și a unei noi clase de modele de tip Lorenz (sisteme Lorenz fractale / multifractale). În conformitate cu o astfel de descriere, legile mișcării vor rămâne invariante nu numai în raport cu transformările de coordonate spațiale și temporale ci și în raport cu transformările scalei de rezoluție.

III.3. Modelarea plasmei

Fenomenele precum plasma produsă cu laser pot fi reprezentate fractal simplificat, deoarece reprezentarea limitează comportamentele complexe utilizând un număr redus de parametri. În figura III.1b este reprezentată distribuția particulelor cu rezoluția de scară pentru diferite momente de timp. Odată cu evoluția plasmei, se observă prezența mai multor zone de distribuție centrate în jurul rezoluțiilor de scară mici ($s < 0.3$) și mari ($0.4 < s < 1$). Acest fapt arată că primele particule expulzate ($\Delta T = 40$) sunt definite numai printr-o rezoluție de scară, caracteristică mecanismului de explozie Coulomb. Atunci când mecanismul termic este dominant, după o perioadă mai lungă de timp, se văd distribuții multiple centrate pe valori mai mari ale rezoluțiilor de scară. Similările de față surprind ejecția unei serii de particule cu diferite energii cinetice și fractalizări. Se poate defini o rezoluție de scară pentru fiecare dintre mecanismele de ejectare, anume: ~ 0.2 pentru explozia Coulomb, ~ 0.6 pentru fierberea explozivă și ~ 1 pentru îndepărtarea structurilor complexe. Astfel se asigură o acoperire largă a modelului teoretic, depășind scala temporală Coulomb, până la scenariul de ejecție prin fierbere explozivă, ejectarea clusterelor și a structurilor mai complexe.

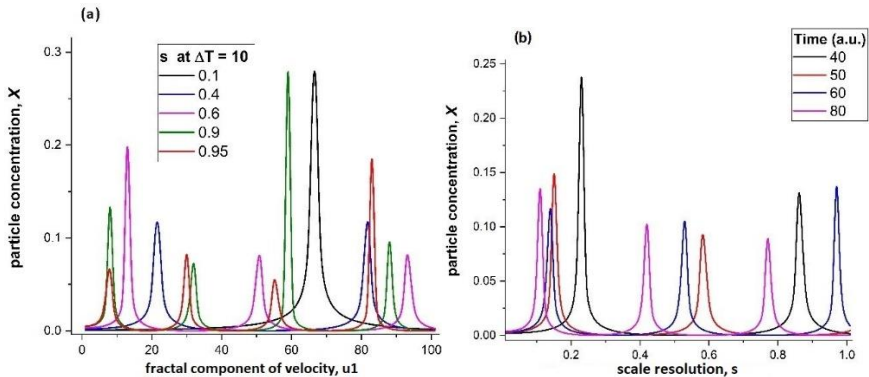


Figura III.1. (a) Distribuția vitezei particulelor pentru diferite rezoluții de scară, (b) distribuția particulelor cu distribuția rezoluției de scară la diferite momente din timp

În figura III.2 (a) am reprezentat fluctuațiile densității de sarcină induse de unele dezechilibre față de volumul plasmei (ξ). Se poate observa o separare a sarcinilor, pentru scurte momente de timp. Distribuția obținută în spațiul fractal seamănă cu cea a stratului dublu în cazul fizicii clasice a plasmei [14]. Odată cu trecerea timpului, distribuția de strat dublu se deplasează spre distanțe mai mari și, pentru momente mai lungi de timp, apare o distribuție secundară. Comportamentul este în conformitate cu scenariul tranzitoriu cu strat dublu publicat de Bulgakova [16]. Separarea sarcinilor ce are loc în timpul exploziei Coulomb va acționa ca o forță motrice în spatele expansiunii particulelor. În timpul expansiunii particulelor se va forma un strat dublu care va duce la o accelerație a ionilor și o decelerare a electronilor. Acest schimb va induce unele oscilații ale curentului [17] cu frecvența în funcție de natura materialului și, astfel, de fractalitatea acestuia. Formarea celei de-a doua structuri de plasmă, care se extinde cu o viteză mai mică și descrisă ca având o temperatură diferită [18], va duce la formarea unui strat dublu între structura lentă și structura rapidă [16]. Acest fenomen este prezentat în figura III.2a, unde se poate vedea, mai târziu în timpul de evoluție, apariția unei a doua semnături a stratului dublu în distribuția particulelor încărcate. Intensitatea funcției reprezentate în figura III.2a crește în timp și se poate vedea că se formează un alt strat dublu mai intens, la un timp de expansiune mai lung, unde formarea unei a doua structuri de plasmă devine vizibilă. Rezultatul era de așteptat, pentru că multiplele structuri formate în cadrul volumului plasmei au suferit o expansiune temporală și spațială. În figura III.2b este reprezentată, pentru diferite rezoluții de scară, evoluția curentului particulelor în timp. Se observă că particulele prezintă o dinamică oscilatorie, așa cum a fost raportată în [19] și dovedită experimental în [20] și [21]. Frecvența se modifică odată cu scala, deci deducem că fiecare componentă a plasmei ar putea prezenta un comportament oscilatoriu diferit, dependent de caracteristicile stratului dublu format în zona de separare a structurilor.

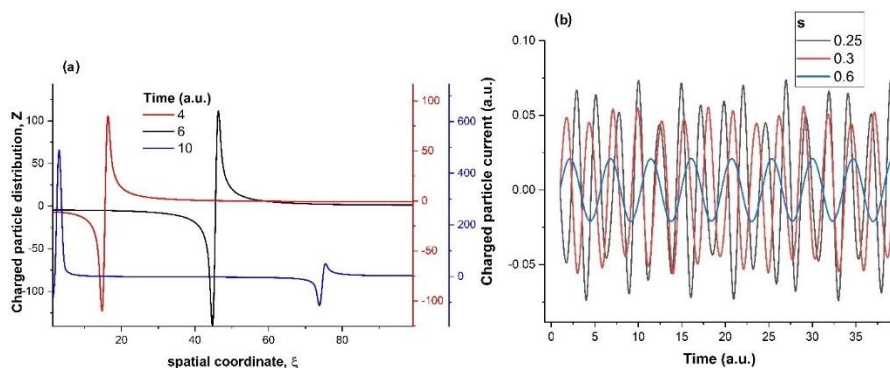


Figura III.2. (a) Distribuția particulelor încărcate la diferite momente din timp, (b) curentul particulelor încărcate indus de curentul de fluctuație la rezoluția de scară

III.4. Confirmarea experimentală

Pentru verificarea ipotezelor teoretice de mai sus dacă au sau nu o corespondență experimentală s-a investigat, cu ajutorul imagierii rapide cu camera ICCD și a spectroscopiei de emisie optică rezolvate spațial și temporal, o plumă de plasmă generată de un fascicul laser de ordinul ns pe o probă de mineral de calcopirită. Experimentele au fost făcute în condiții externe stabile (presiunea de 10^{-2} Torr și fluentă laser 5 J/cm^2). Alegerea mineralului vine din compoziția sa simplă: CuFeS_2 , având elemente cu proprietăți fizice diferite (Cu, Fe și S). Aceste elemente permit o prezentare bună a unor fenomene ca: oscilațiile ionice, despărțirea plumelor și separarea particulelor. Detalii despre configurația experimentală pot fi găsite în [1,8]. În figura III.3a este reprezentată distribuția spațială a regiunii spectrale 420-430 nm la o întârziere de 650 ns. Această regiune este semnificativă pentru plasmăle prezente produse de laser, deoarece conține toate elementele care compun proba (Cu I-II, Fe I-II și S II). Se observă că liniile de emisie ionică pot fi găsite numai pentru distanțe mari, în timp ce la atomi liniile de emisie încep și se termină la distanțe mai mici.

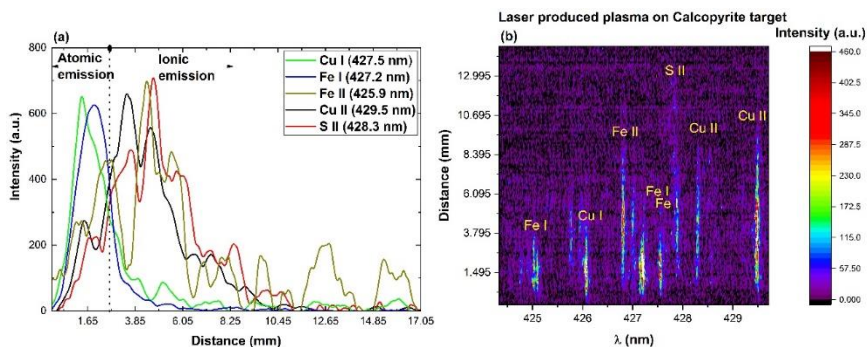


Figura III.3. (a) Maparea spațială a emisiilor de Cu, S și Fe după 650 ns, (b) reprezentare bidimensională de emisie atomică și ionică

Prima structură conține ioni în principal și este indusă în timpul exploziei Coulomb. A doua structură conține specii atomice evacuate de mecanismul termic, care necesită un timp de incubare mai lung (până la câteva ns), afișând astfel o viteză mai mică. A treia structură conține grupuri sau nanostructuri ejectate direct din țintă și are viteza semnificativ mai mică (întâlnită în general de ordinul a sute de m/s).

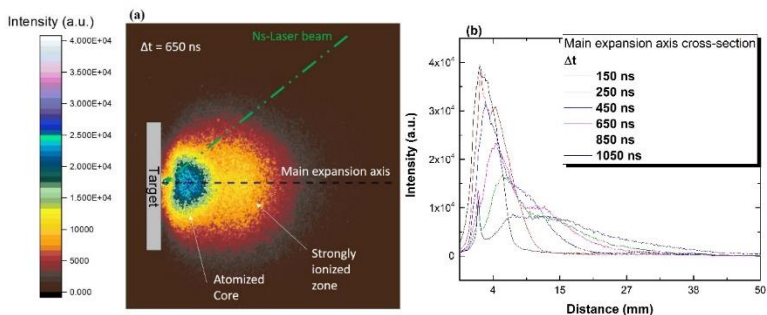


Figura III.4. (a) Imagine rapidă a camerei ICCD a unei LPP de calcopirită colectată după 650 ns, (b) secțiune transversală pentru o serie de imagini extrase la diferite întârzieri.

Datele experimentale culese dintr-o plasmă generată prin ablație cu un fascicul laser de ns pe mineralul calcopirită confirmă proiecțiile teoretice prezentate în secțiunea III.3. Separarea componentelor plasmei pe baza proprietăților lor interioare reflectă separarea pe baza rezoluției de scară a fiecărui tip de mecanism de ablație și a prezenței multiplelor distribuții pe reprezentarea rezoluției de scară. Un rezultat important este predicția și confirmarea oscilațiilor ionice prin utilizarea tehnicilor invazive. Comportamentul oscilator împreună cu dinamica eterogenă a diferiților ioni este în concordanță cu imaginea descrisă de alte grupuri [16,29] și de grupul nostru în lucrări anterioare [1,9,27]. În capitolul de față, comportamentul oscilator și distribuția de tip strat dublu apar ca soluții naturale la paradigma inițială care a tradus sistemul complex Lorenz inițial de la laser la țintă și apoi la plasmă. În consecință, s-a reușit să se construiască un model teoretic solid, care poate conține setul de parametri pentru laser, țintă și prognoza dinamicii particulelor ejectate ca soluții la sistemul inițial.

III.5. Concluzii

Prin proiectarea unui sistem Lorenz diferențial pe un spațiu fractal a fost construit un sistem Lorenz nediferențial. Simulările au fost efectuate pentru o gamă largă de rezoluții de scară, și au arătat apariția distribuțiilor multiple centrate pe diferite viteze. Acestea au fost atribuite diverselor structuri de plasmă formate prin diferite mecanisme de ejecție. Au fost de asemenea prezise oscilațiile de curent ca urmare a apariției mai multor straturi duble în timpul expansiunii.

Simulările teoretice au fost puse în discuție împreună cu date experimentale extrase cu ajutorul imaginilor rapide ale camerei ICCD și spectroscopiei de emisie optică rezolvată spațio-temporal a unei plasme complexe generate de ablația ns-laser pe o țintă din mineralul calcopirită. Măsurătorile au dezvăluit un comportament oscilatoriu observat la emisia ionilor de S, Fe și Cu. A reieșit că ionii se extind cu diferite viteze specifice pentru fiecare specie prezentă în plasmă. Imagistica ICCD a dezvăluit împărțirea plumei în două structuri, rapidă și lentă, care se extind cu viteze

diferite. Valorile au fost găsite în concordanță cu cele ale speciilor individuale, ce au reieșit din rezolvarea măsurătorilor spectrale. Datele experimentale sunt în acord cu previziunile majore făcute de modelul teoretic bazat pe sistemul Lorenz.

Referințe

1. Phipps, C.R. *Laser Ablation and Its Applications*; Springer Series in Optical Sciences; Springer: Boston, MA, USA, **2007**; Volume 129, ISBN 978-0-387-30452-6.
2. Autrique, D.; Clair, G.; L'Hermite, D.; Alexiades, V.; Bogaerts, A.; Rethfeld, B. The role of mass removal mechanisms in the onset of ns-laser induced plasma formation. *J. Appl. Phys.* **2013**, *114*, 023301 [CrossRef]
3. Toftmann, B.; Schou, J. Time-resolved and integrated angular distributions of plume ions from silver at low and medium laser fluence. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2013**, *112*, 197–202. [CrossRef]
4. Geohagan, D.B.; Poretzky, A.A.; Duscher, G.; Pennycook, S.J. Time-resolved imaging of gas phase nanoparticle synthesis by laser ablation. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 2987. [CrossRef]
5. Irniciuc, S.A.; Mihaila, I.; Agop, M. Experimental and theoretical aspects of a laser produced plasma. *Phys. Plasmas* **2014**, *21*, 093509. [CrossRef]
6. Irniciuc, S.A.; Bulai, G.; Gurlui, S.; Agop, M. On the separation of particle flow during pulse laser deposition of heterogeneous materials—A multi-fractal approach. *Powder Technol.* **2018**, *339*, 273–280. [CrossRef]
7. Anisimov, S.I.; Luk'yanchuk, B.S. Selected problems of laser ablation theory. *Phys.-Uspekhi* **2002**, *45*, 293–324. [CrossRef].
8. Bulgakova, N.M.; Stoian, R.; Rosenfeld, A.; Hertel, I.V.; Marine, W.; Campbell, E.E.B. A general continuum approach to describe fast electronic transport in pulsed laser irradiated materials: The problem of Coulomb explosion. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2005**, *81*, 345–356. [CrossRef]
9. Kelly, R.; Miotello, A. On the role of thermal processes in sputtering and composition changes due to ions or laser pulses. *Nucl. Instrum. Methods Phys. B* **1998**, *141*, 49–60. [CrossRef]
10. Merches, I.; Agop, M. *Differentiability and Fractality in Dynamics of Physical Systems*; World Scientific: Singapore, **2015**; ISBN 978-981-4678-38-4.
11. Haken, H. *Synergetics*; Springer: Berlin, Germany, **1983**; ISBN 978-3-642-88338-5.
12. Arfken, G.; Weber, H.; Harris, F.E. *Mathematical Methods for Physicists*, 7th ed.; Academic Press: Cambridge, MA, USA, **2012**; ISBN 9780123846556.
13. Dachraoui, H.; Husinsky, W.; Betz, G. Ultra-short laser ablation of metals and semiconductors: Evidence of ultra-fast Coulomb explosion. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2006**, *83*, 333–336. [CrossRef]
14. Kelly, R.; Miotello, A. Comments on explosive mechanisms of laser sputtering. *Appl. Surf. Sci.* **1996**, *96–98*, 205–215. [CrossRef]
15. Merino, M.; Ahedo, E. Two-dimensional quasi-double-layers in two-electron-

- temperature, current-free plasmas. *Phys. Plasmas* **2013**, *20*, 023502. [CrossRef]
16. Bulgakov, V.; Bulgakova, N.M. Dynamics of laser-induced plume expansion into an ambient gas during film deposition. *J. Phys. D Appl. Phys.* **1999**, *28*, 1710–1718. [CrossRef]
17. Focsa, C.; Gurlui, S.; Nica, P.; Agop, M.; Ziskind, M. Plume splitting and oscillatory behavior in transient plasmas generated by high-fluence laser ablation in vacuum. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *424*, 299–309. [CrossRef]
18. Jiang, L.; Tsai, H.-L. A plasma model combined with an improved two-temperature equation for ultrafast laser ablation of dielectrics. *J. Appl. Phys.* **2008**, *104*, 093101. [CrossRef]
19. Eliezer, S. Double layers in laser-produced plasmas. *Phys. Rep.* **1989**, *172*, 339–407. [CrossRef]
20. Singh, S.C.; Fallon, C.; Hayden, P.; Mujawar, M.; Yeates, P.; Costello, J.T. Ion flux enhancements and oscillations in spatially confined laser produced aluminum plasmas. *Phys. Plasmas* **2014**, *21*, 093113. [CrossRef]
21. Borowitz, J.L.; Eliezer, S.; Gazit, Y.; Givon, M.; Jackel, S.; Ludmirsky, A.; Salzmann, D.; Yarkoni, E.; Zigler, A.; Arad, B. Temporally resolved target potential measurements in laser-target interactions. *J. Phys. D Appl. Phys.* **1987**, *20*, 210–214. [CrossRef]
22. Irimiciuc, S.; Boidin, R.; Bulai, G.; Gurlui, S.; Nemeč, P.; Nazabal, V.; Focsa, C. Laser ablation of $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ chalcogenide glasses: Influence of the target composition on the plasma plume dynamics. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *418*, 594–600. [CrossRef]
23. Stoian, R.; Ashkenasi, D.; Rosenfeld, A.; Campbell, E.E.B. Coulomb explosion in ultrashort pulsed laser ablation of Al_2O_3 . *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 13167–13173. [CrossRef]
24. Nica, P.; Agop, M.; Gurlui, S.; Focsa, C. Oscillatory Langmuir probe ion current in laser-produced plasma expansion. *EPL* **2010**, *89*, 65001. [CrossRef]
25. Ludmirsky, A.; Givon, M.; Eliezer, S.; Gazit, Y.; Jackel, S.; Krumbein, A.; Szichman, H. Electro-optical measurements of high potentials in laser produced plasmas with fast time resolution. *Laser Part. Beams* **1984**, *2*, 245–250. [CrossRef]
26. Ludmirsky, A.; Eliezer, S.; Arad, B.; Borowitz, A.; Gazit, Y.; Jackel, S.; Krumbein, A.D.; Salzmann, D.; Szichman, H. Experimental Evidence of Charge Separation (Double Layer) in Laser-Produced Plasmas. *IEEE Trans. Plasma Sci.* **1985**, *13*, 132–134. [CrossRef]
27. Irimiciuc, S.A.; Agop, M.; Nica, P.; Gurlui, S.; Mihaileanu, D.; Toma, S.; Focsa, C. Dispersive ejects in laser ablation plasmas. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2014**, *53*, 116202. [CrossRef]
28. Boulmer-Leborgne, C.; Benzerga, R.; Perrière, J. Nanoparticle Formation by Femtosecond Laser Ablation. *J. Appl. Phys D* **2007**, *40*, 125–140.
29. Babushok, V.I.; DeLucia, F.C.; Gottfried, J.L.; Munson, C.A.; Miziolek, A.W. Double pulse laser ablation and plasma: Laser induced breakdown spectroscopy signal enhancement. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **2006**, *61*, 999–1014.

[CrossRef]

30. Irimiciuc, S.A., Enescu, F., Agop, A. and Agop, M., 2019. Lorenz Type Behaviors in the Dynamics of Laser Produced Plasma. *Symmetry*, **2019**, 11(9), p.1135.

CAPITOLUL IV. INVESTIGAȚII REZOLVATE SPAȚIO-TEMPORAL PE PLASME PRODUSE DE PULSURI LASER DE NS ASUPRA UNOR DIFERITE PROBE GEOLOGICE

Rezultatele originale ale acestui studiu au fost publicate în articolul „Space- and time-resolved optical investigations on ns-laser produced plasmas on various geological samples”, publicat în *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Volume 170, August 2020, 105904, Impact Factor 3.086, [37]. Investigații teoretice și experimentale au fost efectuate pe plume de plasmă tranzitorii generate de ablația ns-laser pe zece probe de minerale. Spectroscopia de emisie optică rezolvată spațio-temporal și imagistica rapidă a camerei ICCD au fost implementate pentru a înțelege cinetica particulelor ablate și modul în care proprietățile fizice ale probelor pot fi reflectate de proprietățile plumei de plasmă rezultate. S-au găsit corelații între viteza plasmei globale și individuală și temperatura de topire a elementelor din geomateriale. Energia termică a plasmei, exprimată prin temperatura de excitație a particulelor ejectate, este corelată cu prezența unor mecanisme puternice de ejectare termică. Pentru înțelegerea legilor empirice globale, la interpretarea rezultatelor s-a implementat modelul fractal. Pentru a descrie plasmă produse cu laser, modelul reușește să simuleze corelațiile țintă-plasmă utilizând o abordare hidrodinamică multifractală și prin calibrarea în mod adecvat a modelului teoretic pe instrumentele empirice utilizate.

IV.2. Probe și metode de analiză

Pentru a găsi legi generale care ar putea conecta proprietățile plasmei de ablație laser cu cele ale mineralului, s-a ales investigarea unei game largi de probe de minerale. S-a început cu investigarea probelor simple, cum ar fi calcitul, cuarțul sau grafitul și s-a continuat cu probe complexe, cum ar fi spodumenul, turmalina, fluoritul, calcopirita, cromita, galena și celestina.

IV.3. Rezultate și discuții

Măsurătorile XRD au fost efectuate pe pulberi obținute din probele de minerale, structurile cristaline identificate fiind enumerate în tabelul 4.1. Analiza XRD confirmă apropierea de puritate a mineralelor, deoarece s-au identificat doar semnături dintr-un mineral special pentru fiecare spectru. Deoarece orice modificare a structurii sau compoziției eșantionului ar putea influența proprietățile LPP, apropierea de puritate a eșantioanelor este esențială în găsirea unor legi generale ce ar putea conecta mineralele la proprietățile plasmei produse cu laser (LPP) generate pe ele.

Tabelul 4.1. Minerale confirmate de baza de date XRD și indicativul acestora

Probe	Minerale confirmate din baza de date XRD
-------	------------------------------------------

Proba 01	PDF 01-071-3699 CaCO ₃ Calcit
Proba 02	PDF 01-070-7344 SiO ₂ Quartz
Proba 03	PDF 01-078-4715 (Na _{0.64} K _{0.01} Ca _{0.03});(Al _{0.88} Ti _{0.07} Fe _{1.71} Mn _{0.18} Zn _{0.03} Li _{0.11});(Al _{5.67} Fe _{0.28} Mg _{0.05}) ((Si _{5.76} Al _{0.24}) O ₁₈) (BO ₃) ₃ (OH) ₃ ((OH) _{0.85} F _{0.15}) Tourmalină
Proba 04	PDF 00-033-0786 LiAlSi ₂ O ₆ Spodumen
Proba 05	PDF 01-077-2245 CaF ₂ Fluorită
Proba 06	PDF 01-074-7819 Al _{0.523} Fe _{0.015} Mg _{0.036} Cr _{1.422} Ni _{0.002} Ti _{0.004} Cromit
Proba 07	PDF 00-037-0471 CuFeS ₂ Calcopirită
Proba 08	PDF 01-077-0244 PbS Galenă
Proba 09	PDF 01-074-2035 SrSO ₄ Celestină
Proba 10	PDF 00-025-0284 C Grafită

În figura IV.1 sunt reprezentate spectrele de emisie optică ale plasmelor induse de laser pe probele S4, S6, S8 și S9 în intervalul spectral de 350-650 nm.

Diferențe importante pot fi identificate în spectrele colectate, în timp ce eșantionul precum Cromit a prezentat o abundență mai mare în liniile de emisie, care ar putea fi văzută ca o semnătură a unei plasme puternic termalizate. Plasmele de spodumen sau galenă conțin specii în grade de ionizare mai mari, semnalând o îmbunătățire a proceselor de ionizare, spre deosebire de cele de excitație.

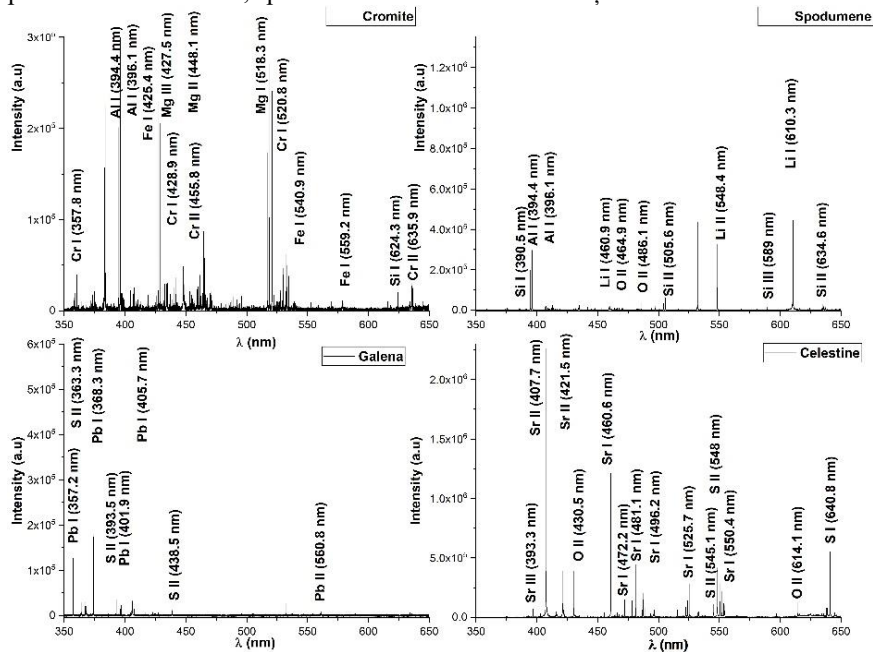


Figura IV.1. Spectre de emisie optică a plasmelor produse cu laser pe S6 (a), S4 (b), S8 (c) și S9 (d)

Divizarea plumelor a fost investigată în detaliu de către grupul nostru de cercetare [21,22] și confirmate de alte studii [23,24]. Ideea unui mecanism de explozie Coulomb este susținută de prezența mai multor specii ionizate cu viteze diferite, în timp ce prezența unui mecanism de ejecție termică este susținută de prezența unei emisii atomice puternice, împrăștiată pe tot volumul plasmei (a se vedea cazul probei Spodumen, figura IV.3).

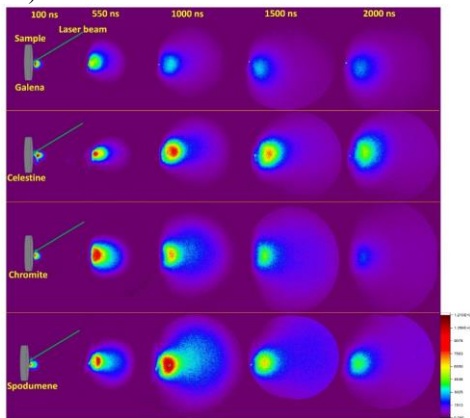


Figura IV.3. Instantanee ICCD ale LPP generate pe Galenă, Celestină, Cromit și Spodumen

În figura IV.4 este prezentat un studiu comparativ în care este reprezentată viteza de expansiune pentru specii individuale ca Al, Ca sau Cr. Se observă că aceleași specii, atunci când sunt scoase din diferite probe de minerale, prezintă viteze diferite. Acest fenomen poate fi văzut ca o amprentă a proprietăților fizice generale ale probelor. Dacă luăm în considerare mineralele spodumen și turmalină, turmalina conține un amalgam de elemente cu o mare posibilitate de goluri în structura sa [26]. Prezența locurilor vacante ar putea duce la o temperatură de topire mai scăzută care să se coreleze cu o energie cinetică mai mare a particulelor ejectate.

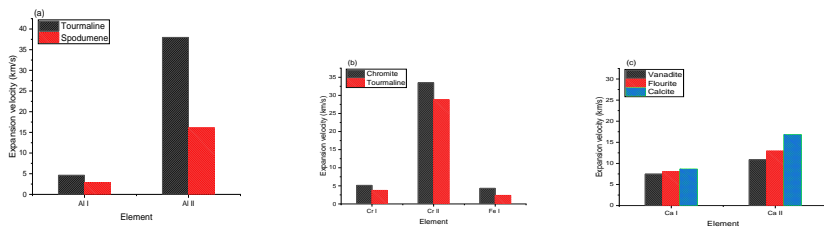


Figura IV.4. Comparație între vitezele speciilor individuale, observate în LPP, generate în diferite minerale

În figura IV.5a am reprezentat evoluția temperaturii de excitație în funcție de punctul de topire al fiecărui mineral. Observăm o tendință generală de scădere a temperaturii de excitație pe măsură ce punctul de topire crește. Rezultatul se observă și la temperatura globală de excitație care este prezentată în figura IV.5b. În această reprezentare, s-au trasat și vitezele de expansiune globală ca funcții ale aceluiași parametru al mineralelor. Se observă că, pe măsură ce temperatura de excitație și, astfel, energia termică a plasmei, scade, energia cinetică crește. Mecanismul de ablație termică, odată cu creșterea punctului de topire, în condiții identice de iradiere, va fi redus, astfel înclinând balanța spre accelerarea particulei expulzate, mai degrabă decât spre ruperea legăturilor de coeziune și evaporarea unei concentrații mai mari de particule. Această reprezentare oferă o primă lege empirică care conectează punctul de topire al mineralului cu doi parametri importanți ai plasmei: T_e și viteza de expansiune a plumei și prezintă faptul că putem controla echilibrul dintre energiile cinetice și termice ale plasmelor produse de laser.

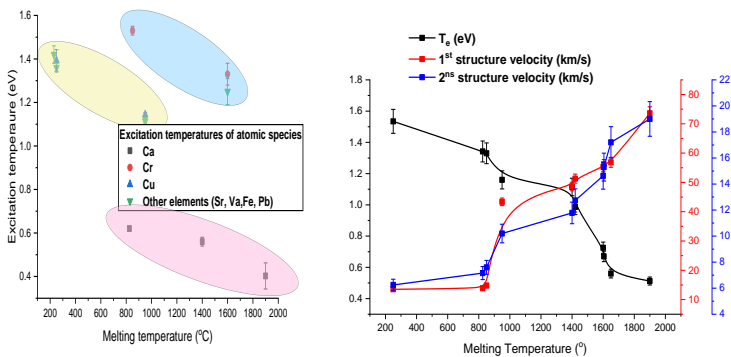


Figura IV.5. Temperatura de excitație a atomilor funcție de punctul de topire a probelor de minerale (a) și viteza de expansiune și dependența globală a temperaturii de excitație de punctul de topire (b)

Am reprezentat în figura 8-a dependența teoretică din (4.26) și potrivirea datelor empirice din figura IV.8-b. Într-un astfel de context, printr-o alegere adecvată a variabilelor adimensionale și o interpretare adecvată, această dependență poate descrie comportamentul empiric general prezentat în secțiunea anterioară în figura IV.6.

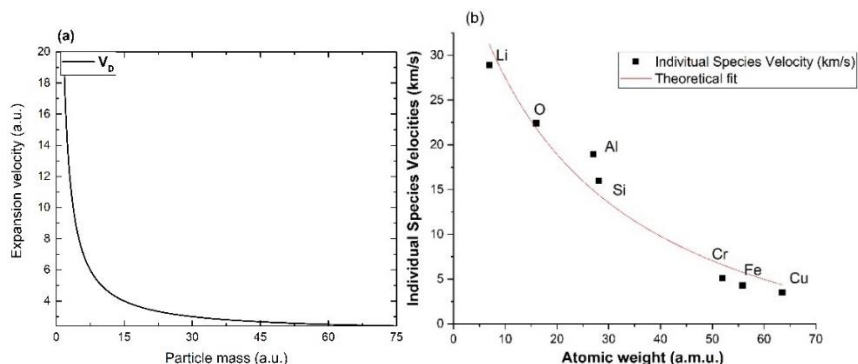


Figura IV.8. Dependențele teoretice ale vitezei de expansiune individuale a speciilor expulzate de masa atomică (a) și potrivirea teoretică a datelor empirice (b)

De asemenea, modelul teoretic multi-fractal cu calibrarea adecvată a tehnicilor experimentale de investigație poate însoți legea generală prezentată în secțiunea precedentă. Mai mult decât atât, luând în considerare datele experimentale raportate anterior privind țintele complexe sau metalele pure, se observă că modelul poate prezice și temperatura de evaporare sau dependența de masă a vitezei [25] în raport cu densitatea plumei de ablație [33]. Datele empirice sunt, de asemenea, adaptate în figura IV.9-b, unde se poate vedea că majoritatea punctelor experimentale respectă legea impusă de model. Date empirice similare, raportate în [34], urmează aceeași tendință ca cea prezisă de prezentul model. Se poate astfel concluziona că funcțiile teoretice prezentate au un caracter universal, indiferent de implementarea tehnicii experimentale.

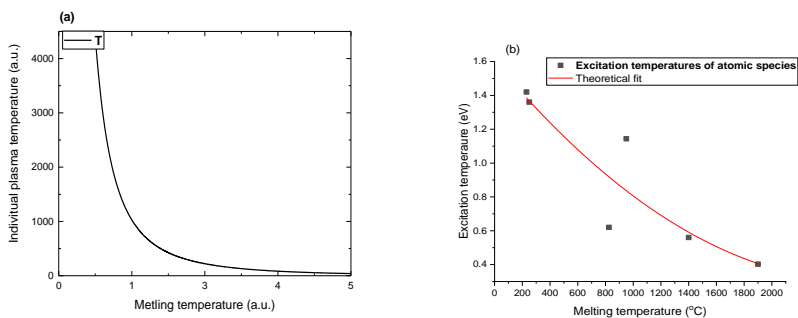


Figura IV.9. Modelarea teoretică a dependenței temperaturii de excitație a speciilor individuale (a) de temperatura de topire a mineralului și potrivirea datelor empirice (b).

IV.5. Concluzii

Zece probe de minerale au fost cercetate prin intermediul spectroscopiei optice de emisie, XRD, a imaginii rapide a camerei ICCD și a analizei fractale. Măsurătorile XRD au ajutat la identificarea fiecărui mineral și înțelegerea structurii

sale cristaline. Spectroscopia de emisie optică a prezentat influența proprietăților fizice ale probei asupra diferențelor dintre toate plasmăle investigate. Reprezentarea liniilor de emisie a fiecăruia dintre elementele de compoziție a permis prezentarea diferențelor în omogenitatea plasmei pe baza energiei lor cinetice. Acest lucru s-a văzut și prin ICCD, unde fenomenul de divizare a plumei în structuri este prezent în cele zece probe. Investigația optică a arătat o dependență între temperaturile de excitație pentru specii individuale, viteza de expansiune a structurilor de plasmă și temperatura de topire pentru elementele care compun mineralele. S-a constatat că viteza de expansiune individuală depinde de masa atomică a speciei. Un model fractal este construit și utilizat pentru a încerca generarea corelației empirice generale găsite prin tehnici de investigație optică. Comportamentul general al plasmelor tranzitorii generate de ablația laser ns asupra mineralelor este prezis cu precizie de model.

Referințe

- [1] D.W. Hahn, N. Omenetto, Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part I: review of basic diagnostics and plasma–particle interactions: still-challenging issues within the analytical plasma community, *Appl. Spectros.* 64 (12) (2010) 335A–366A.
- [2] R. Huang, Q. Yu, Q. Tong, W. Hanga, J. He, B. Huang, Influence of wavelength, irradiance, and the buffer gas pressure on high irradiance laser ablation and ionization source coupled with an orthogonal time of flight mass spectrometer, *Spectrochim. Acta B* 64 (2009) 255–261.
- [3] A. Semerok, S.V. Fomichev, C. Jabbour, J.-L. Lacour, M. Tabarant, F. Chartier, Multi-parametric modeling of solid sample heating by nanosecond laser pulses in application for nano-ablation, *Spectrochim. Acta B* 136 (2017) 51–55.
- [4] C. Colón, A. Alonso-Medina, Application of a laser produced plasma: experimental stark widths of single ionized lead lines, *Spectrochim. Acta B* 61 (2006) 856–863.
- [5] M. Burger, J. Herman, Stark broadening measurements in plasmas produced by laser ablation of hydrogen containing compounds, *J. Spectrochim. Acta B* 122 (2016) 118–126.
- [6] R. Hai, X. Mao, G.C.-Y. Chan, Richard E. Russo, H. Ding, V. Zorba, Internal mixing dynamics of Cu/Sn-Pb plasmas produced by femtosecond laser ablation, *Spectrochim. Acta B* 148 (2018) 92–98 (Author links open overlay).
- [7] N.M. Shaikh, S. Hafeez, M.A. Baig, Comparison of zinc and cadmium plasma parameters produced by laser-ablation, *Spectrochim. Acta B* 62 (2007) 1311–1320.
- [8] J. Hermann, E. Axente, F. Pelascini, V. Craciun, Analysis of multi-elemental thin films via calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy, *Anal. Chem.* 91 (2019) 2544–2550.
- [9] R.S. Harmon, R.E. Russo, R.R. Hark, Applications of laser-induced breakdown spectroscopy for geochemical and environmental analysis: a comprehensive review *Spectrochim. Acta B* 87 (2013) 1–26.
- [10] G.S. Senesi, Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) applied to terrestrial and extraterrestrial analogue geomaterials with emphasis to minerals and rocks, *Earth-Sci. Rev.* 139 (2014) 231–267.

- [11] F. Enescu, S.A. Irimiciuc, N. Cimpoesu, H. Bedeleian, G. Bulai, S. Gurlui, M. Agop, Investigations of laser produced plasmas generated by laser ablation on geomaterials, *Exp. Theor. Aspects Symmet. Basel* 11 (2019) 1391.
- [12] D.C. Alvey, K. Morton, R.S. Harmon, J.L. Gottfried, J.J. Remus, L.M. Collins, M.A. Wise, Laser-induced breakdown spectroscopy-based geochemical fingerprinting for the rapid analysis and discrimination of minerals: the example of garnet, *Appl. Opt.* 49 (13) (2010) C168–C180.
- [13] F. Matroodi, S.H. Tavassoli, Simultaneous Raman and laser-induced breakdown spectroscopy by a single setup, *Appl. Phys. B* 117 (4) (2014) 1081–1089.
- [14] S.K. Sharma, A.K.P.G. Misra, R.C. Lucey, S.M. Clegg Wiens, Combined remote LIBS and Raman spectroscopy at 8.6 m of sulfur-containing minerals, and minerals coated with hematite or covered with basaltic dust, *Spectrochim. Acta A-M* 68 (4) (2007) 1036–1045.
- [15] S. Irimiciuc, G. Bulai, M. Agop, S. Gurlui, Influence of laser-produced plasma parameters on the deposition process: in situ space- and time-resolved optical emission spectroscopy and fractal modeling approach, *Appl. Phys. A Mater.* 124 (2018) 615.
- [16] S.A. Irimiciuc, I. Mihaila, M. Agop, Experimental and theoretical aspects of a laser produced plasma, *Phys. Plasmas* 21 (2014) 93509.
- [17] S.A. Irimiciuc, G. Bulai, S. Gurlui, M. Agop, On the separation of particle flow during pulse laser deposition of heterogeneous materials—a multi-fractal approach, *Powder Tech.* 339 (2018) 273–280.
- [18] S.A. Irimiciuc, S. Gurlui, M. Agop, Particle distribution in transient plasmas generated by ns-laser ablation on ternary metallic alloys, *Appl. Phys. B* 125 (2019) 190.
- [19] S. Canulescu, E.L. Papadopoulou, D. Anglos, T. Lippert, C.W. Schneider, A. Wokaun, Mechanisms of the laser plume expansion during the ablation of LiMn₂O₄, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 063107.
- [20] A. Miotello, R. Kelly, Critical assessment of thermal models for laser sputtering at high fluences, *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 3535.
- [21] S.A. Irimiciuc, P.E. Nica, M. Agop, C. Focsa, Target properties - plasma dynamics relationship in laser ablation of metals: common trends for fs, ps and ns irradiation regimes, *Appl. Surf. Sci.* 506 (2020) 144926.
- [22] C. Ursu, O.G. Pompilian, S. Gurlui, P. Nica, M. Agop, M. Dudeck, Focsa, Al₂O₃ ceramics under high-fluence irradiation: plasma plume dynamics through space and time-resolved optical emission spectroscopy *Appl. Phys. A Mater.* 101 (2010) 153–159.
- [23] S.S. Harilal, C.V. Bindhu, M.S. Tillack, F. Najmabadi, A.C. Gaeris, Plume splitting and sharpening in laser-produced aluminium plasma, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 35 (2002) 2935–2938.
- [24] A. Ojeda-G-P, C.W. Schneider, M. Döbeli, T. Lippert, A. Wokaun, Plasma plume dynamics, rebound, and recoating of the ablation target in pulsed laser deposition, *J. Appl. Phys.* 121 (2017) 135306.

- [25] B. Thestrup, B. Toftmann, J. Schou, B. Doggett, J.G. Lunney, Ion dynamics in laser ablation plumes from selected metals at 355 nm, *Appl. Surf. Sci.* 197–198 (2002) 175–180.
- [26] J.H. Dai, Y. Song, L. Xia, W.G. Wang, Interactions between carbon species and β -spodumene by first principle calculations, *RSC Adv.* 7 (2006) 70284.
- [27] T. Fujimoto, Validity criteria for local thermodynamic equilibrium in plasma spectroscopy, *Phys. Rev. A* 42 (1990) 6588–6601.
- [28] G. Cristoforetti, E. Tognoni, L.A. Gizzi, Thermodynamic equilibrium states in laser-induced plasmas: from the general case to laser-induced breakdown spectroscopy plasmas, *Spectrochim. Acta B* 90 (2013) 1–22.
- [29] I. Merches, M. Agop, *Differentiability and Fractality in Dynamics of Physical Systems*, World Scientific, New Jersey, 2016.
- [30] M. Agop, V.P. Paun, *On the new perspectives of fractal theory, Fundamentals and Applications*, Romanian Academy Publishing House, Bucharest, 2017.
- [31] M. Agop, I. Merches, *Operational Procedures Describing Physical Systems*, CRC Press, Florida, 2019.
- [32] M. Agop, I. Mihaila, F. Nedeff, S.A. Irimiciuc, Charged particle oscillations in transient plasmas generated by nanosecond laser ablation on Mg, *Target Symmetry Basel* 12 (2020) 292.
- [33] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Theoretical Physics*, 4 Pergamon, 1971.
- [34] S.A. Irimiciuc, S. Gurlui, P. Nica, C. Focsa, M. Agop, A compact non-differential approach for modeling laser ablation plasma dynamics, *J. Appl. Phys.* 121 (2017) 83301.
- [35] B. Salle, C. Chaleard, V. Detalle, J.-L. Lacour, P. Mauchien, C. Nouvellon, A. Semerok, Laser ablation efficiency of metal samples with UV laser nanosecond pulses, *Appl. Surf. Sci.* 138–139 (1999) 302–305.
- [36] T. Donnelly, J.G. Lunney, S. Amoruso, R. Bruzzese, X. Wang, X. Ni, Dynamics of the plumes produced by ultrafast laser ablation of metals, *J. Appl. Phys.* 108 (2010) 043309.
- [37] S.A. Irimiciuc, F. Enescu, H. Bedeleian, S. Gurlui, M. Agop, 2020. Space-and time-resolved optical investigations on ns-laser produced plasmas on various geological samples, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Volume 170, August 2020, 105904, Impact Factor 3.086, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0584854720302330>.

Capitolul V. Studiu comparativ de ablație între minerale și roci

V.1. Introducere

Complexitatea geomaterialelor, în special a rocilor care sunt compuse din mai multe minerale cementate, a fost scoasă în evidență în studiile anterioare [1-3]. De aceea, s-a ivit necesitatea de a studia mineralele separat, și pe urmă o rocă care conține aceste minerale. Acest studiu (vezi [5]) urmărește să analizeze diferențele dintre două

minerale larg răspândite pe suprafața Pământului, anume cuarțul și calcitul și o probă de rocă culeasă de pe vârful Collarada (2886 m) din Pirinei. În plus față de natura geomaterialelor se analizează diferențele obținute odată cu mărirea intensității pulsului laser la aplicarea LIBS.

V.2. Analize XRD și de microscopie optică pentru confirmarea / identificarea mineralelor din probe

S-a confirmat că probele de minerale sunt într-adevăr cuarț și calcit, iar pentru proba de rocă, o mixtură de minerale alcătuită în principal din calcit de proveniență biologică și cuarț, vezi Fig. V.2:

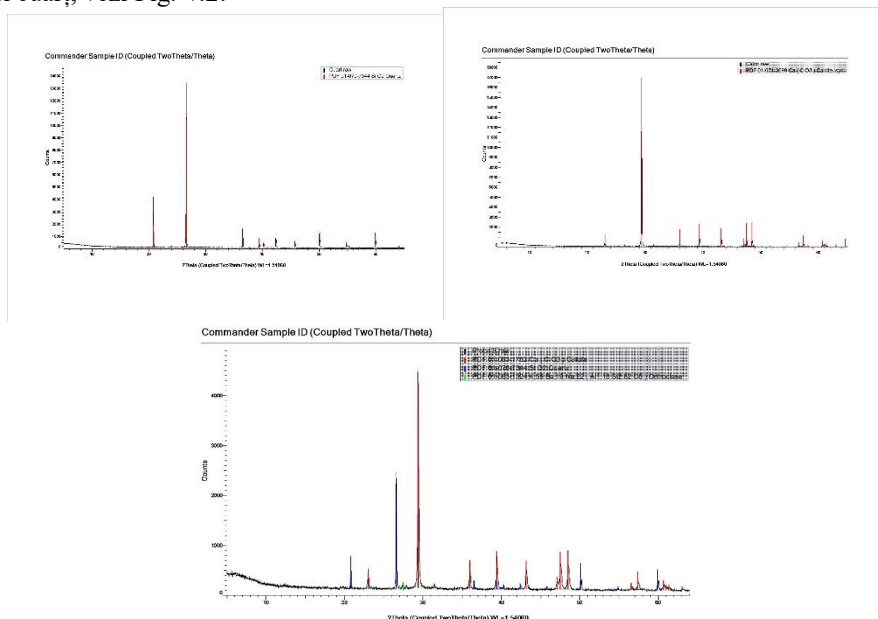


Figura V.2. Identificarea mineralelor și suprapunerea peakurilor peste cele din baza de date pentru a. Cuarț, b. Calcit, c. Rocă Collarada.

Se observă că roca conține, pe lângă cuarț și calcit, mineralul din clasa Orthoclase ($KAlSi_3O_8$). Imaginea obținută pentru rocă la microscop arată prezența unor bioclaste (urme de microfosile, în general plancton și bentice).

Proba de rocă este o gresie sedimentară extraclastică bioclastică, extraclastele fiind reprezentate în principal de granule unghiulare ușor rotunjite din cuarț și orthoclase, iar cimentul este de tip microsparitic din cristale de calcit de mărime 5-10 μm . Rămășițele de fosile sunt fragmente foraminifere indicând o vârstă de 12 – 16 milioane de ani, era Badenian- Sarmatică.

V.4. Investigații optice și spectrale pe geomateriale dependente de intensitatea pulsului laser

Experimentul implicând LIBS a fost făcut pe aceeași instalație din laboratorul LOASL de la UAIC Iași, instalație descrisă în studiul 2. Pentru calcularea fluenței s-au măsurat pe hârtie specială ariile arse de impactul unui puls laser pentru diferitele intensități. Spectrele globale de emisie au fost colectate din plumele de plasmă rezultate; expansiunile plumei de plasmă au fost înregistrate cu o cameră ICCD și au fost observate vitezele pentru speciile individuale de Si I (390.55 nm), O II (464.91 nm), Ca I (422.673 nm) și Ca II (393.36 nm).

Spectrele generale suprapuse pentru diferite energii laser sunt prezentate în Fig. V.6.a pentru Cuarț, V.6.b pentru Calcit și V.6.c pentru rocă.

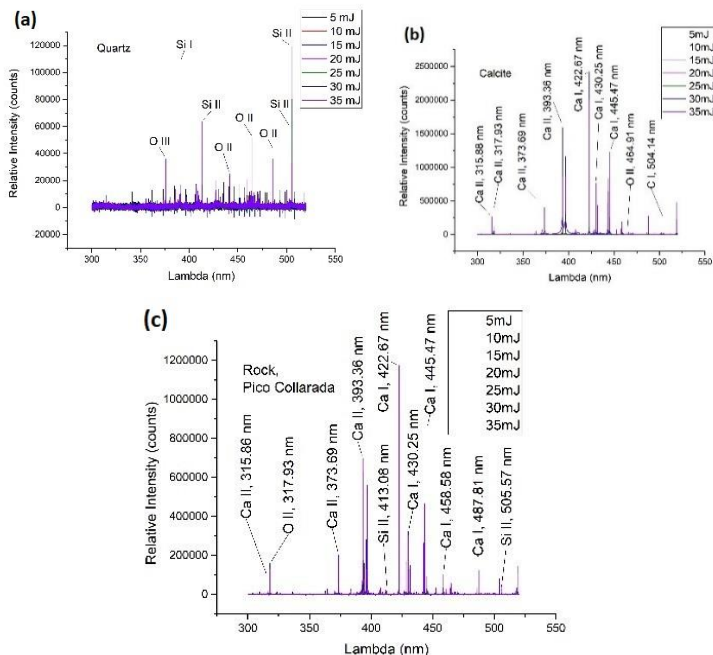


Figura V.6 Spectrele de emisie globale suprapuse pentru pulsuri laser crescute gradual pentru a. Cuarț, b. Calcit și c. Rocă

După cum era de așteptat, intensitatea relativă a vârfurilor se corelează pozitiv cu energia impulsului laser. S-au trasat graficele Boltzmann și au fost extrase temperaturile electronilor, iar din relația Saha – Eckert s-au calculat densitățile electronilor, așa cum se arată în Fig. V.8:

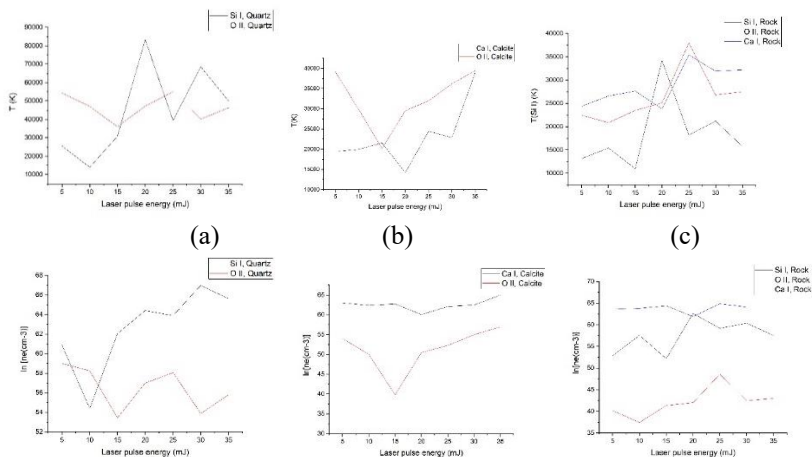


Figura V.8. Dependența temperaturii și densității electronilor de energia pulsului laser pentru a. cuarț, b. calcit, c. rocă.

V.6. Concluzii

S-au analizat dependențele temperaturii și densității electronilor din plumele de plasmă odată cu creșterea intensității pulsului laser și la schimbarea naturii probei. În principal, se observă o mai bună discernere a speciilor elementale odată cu creșterea intensității pulsului laser, acestea sunt mai distincte și mai bine conturate, cantitatea de material ablat fiind mai mare, pluma fiind mai consistentă, cantitativ există mai mulți neutri sau ioni ejectați, ceea ce dau mai mulți fotoni la dezexcitare, deci va rezulta un semnal mai bun la spectrometru. Urmărirea imaginilor plumei pe specii se poate face doar pentru primele cadre, ceea ce indică o programare mai bună a timpului de expunere, din cele 100 de cadre colectate, doar primele 10 au surprins fenomenul de expansiune al plamei. În ceea ce privește imageria pentru pluma globală, și calcularea vitezei ei de deplasare, dificultatea survenită a fost în delimitarea structurilor de plasmă de ablație – unde începe și unde se termină structura, mai ales că această observație e dependentă de luminozitate și contrast, care pot fi ușor modificate prin software. Referindu-ne la variația variabilelor dependente odată cu natura geomaterialului analizat, s-au observat viteze mai mari pentru plumele de la cuarț comparativ cu cele de la calcit sau rocă, un posibil motiv fiind prezența în calcit a legăturii duble cu oxigenul, desfacerea acesteia ar lua mai multă energie de la pulsul laser și deci ar rămâne mai puțină pentru energia cinetică a plumei.

Referințe

- [1] Enescu, F., Irimiciuc, S.A., Cimpoesu, N., Bedelean, H., Bulai, G., Gurlui, S. and Agop, M., 2019. Investigations of Laser Produced Plasmas Generated by Laser Ablation on Geomaterials. Experimental and Theoretical Aspects. *Symmetry*, 11(11), p.1391.
- [2] Irimiciuc, S.A., Enescu, F., Agop, A. and Agop, M., 2019. Lorenz Type Behaviors in the Dynamics of Laser Produced Plasma. *Symmetry*, 11(9), p.1135.

[3] Irimiciuc, S.A.; Enescu, F.; Horea Bedeleian, H.; Gurlui, S.; Maricel Agop, M., 2020. Space-and time-resolved optical investigations on ns-laser produced plasmas on various geological samples,

Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, Volume 170, August 2020, 105904, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0584854720302330>.

[4] C. T. Konrad-Soare, F. Enescu, D. G. Dimitriu, M. Dobromir, E. G. Teodorescu-Soare, F. Mazzanti, S. A. Irimiciuc, C. Ionita, and R. Schrittwieser. "Concentric double hollow grid cathode discharges. Spectral investigations and phenomenological approach." *Plasma Sources Science and Technology* 30, no. 8 (2021): 085006.

[5] F. Enescu, M. Agop. "Comparative study of laser ablation on quartz, calcite and sedimentary rock." *Buletinul Institutului Politehnic Iași, Secția Matematici, Mecanici și Fizici*, trimis spre publicare, 2022.

Capitolul VI. Analiză de spectroscopie optică de emisie și spectroscopie nucleară de foarte joasă intensitate pentru roci care provin de la nivelul Laboratoriu Subteraneo de Canfranc (LSC) și suprafața muntelui deasupra LSC

VI.1. Introducere

Prezentul studiu (vezi [8]) ia în considerare influența radioactivității izotopilor radioactivi prezenți ca urme în rocile de la suprafață și de la nivelul laboratorului. Rocile pot conține urme de elemente din familiile ^{235}U , ^{238}U și toriu, deci există un zgomot de fond datorat exclusiv radiațiilor geo-materialelor din pereții laboratoarelor. S-a studiat și activarea prin spalație a iodului, aluminiului și beriliului și compararea activității la suprafață – deasupra laboratorului și în roca de la nivelul laboratorului.

VI.2. Descrierea eșantionului

Au fost analizate două probe, una colectată din extracția folosită în experimentul Gollum, (Fig. VI.1.) [5], cea mai apropiată din locația LSC (zona 4B) și una de pe vârful muntelui Tobazo, deasupra locației LSC. Probele constau în pietre sedimentare care au fost curățate pe suprafața lor cu o soluție de etanol.



Figura VI.1. Plasarea probei #1 (proba extrasă de la nivelul LSC) în recipient Marinelli, înăuntrul ecranului de Cu și Pb, deasupra detectorului cu HpGe

VI.3. Metodologie

Roca obținută prin extracție din experimentul Gollum (roca cea mai apropiată de locația LSC) cântărește 1.8434 kg, iar roca colectată de pe suprafața Tobazo (deasupra locației LSC) cântărește 1.3856 kg. După curățare, probele au fost introduse în detectorul ASPE HPGe (Fig. VI.1). Primul eșantion (din tunel) a rămas în detector 1511376 s, ceea ce este aproximativ echivalent cu 17.49 zile, în timp ce al doilea eșantion (cel de pe vârful muntelui Tobazo) a rămas în detector 1593158 s, ceea ce este aproximativ echivalent cu 18.44 zile. Contorizările din perioada activă a detectorului au fost însumate și utilizate pentru a crea spectrul de radioactivitate cu raze gamma pentru fiecare probă. Spectrul de radiație de fundal a fost scăzut din spectrul brut. A urmat identificarea vârfurilor, corespondența cu liniile de emisie gamma ale elementelor radioactive și calcularea ariilor de sub vârfuri. Simularea Monte Carlo a calculat eficiența detectorului pentru fiecare probă în funcție de concentrația elementară, greutate și geometrie. În cele din urmă, activitatea fiecărui element NORM a fost calculată, împreună cu activitatea ${}^7\text{Be}$ rezultată din spalația razelor cosmice de N și O.

VI.4. Rezultate

Spectrele eșantioanelor sunt prezentate în figurile VI.2a și 2b. Elementele au fost identificate din vârfurile corespunzătoare în comparație cu liniile de descompunere furnizate de biblioteca ENDF /B-VIII.0. Schemele de eficiență sunt prezentate în figurile VI.3a și VI.3b. A fost calculată activitatea pentru fiecare element din seria ${}^{238}\text{U}$, ${}^{235}\text{U}$, ${}^{232}\text{Th}$ și ${}^7\text{Be}$, rezultatele activității elementelor și erorile acestora pentru ambele probe sunt rezumate în tabelul 6.1. Activitatea este calculată după ecuația (6.1), procedura de lucru fiind descrisă în [6]:

$$A \left[\frac{\text{Bq}}{\text{kg}} \right] = \frac{S[m^2]}{m[\text{kg}] \times \epsilon}, \quad (6.1)$$

unde A reprezintă activitatea izotopului în Bq/kg, S reprezintă aria de sub curba graficului de la intensitate corectată cu intensitatea de fond în counts/s, iar ϵ reprezintă eficiența detectării.

VI.5. Discuții

Activitatea pentru un izotop specific dintr-o serie păstrează aproape aceeași valoare, dar activitatea între izotopii diferiți din aceeași serie diferă ca valoare, ceea ce înseamnă că toți izotopii din serie nu se află în echilibru secular. Cu toate acestea, se poate observa că seria ${}^{238}\text{U}$ are mai multă activitate pe proba 1 (la nivelul laboratorului) decât pe eșantionul 2 (la suprafața muntelui, Figura VI.4).

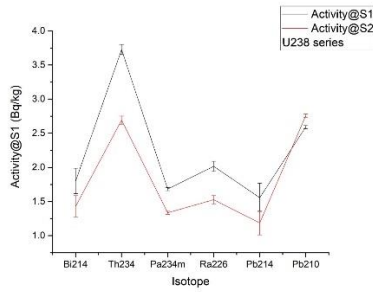


Figura VI.4. Activitatea seriei ^{238}U pentru proba 1 (negru) și proba 2 (roșu)

În ceea ce privește seria ^{235}U , activitatea este prezentată în Figura VI.5.

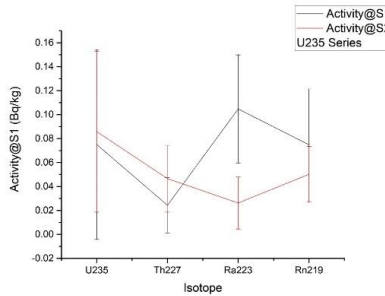


Figura VI.5. Activitatea seriei ^{235}U pentru proba 1 (negru) și proba 2 (roșu)

Pentru seria ^{232}Th , activitatea este prezentată pe figura VI.6.

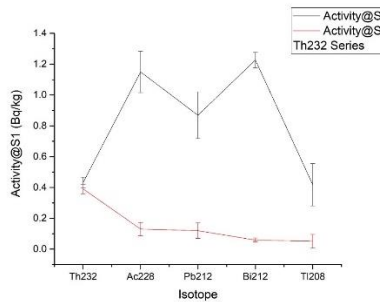


Figura VI.6. Activitatea seriei ^{232}Th pentru proba 1 (negru) și proba 2 (roșu)

Comparația dintre activitatea izotopilor naturali ce apar prin spalație din eșantionul 1 (LSC) și proba 2 (Tobazo) este prezentată în Figura VI.7.

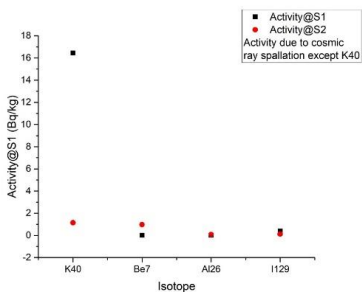
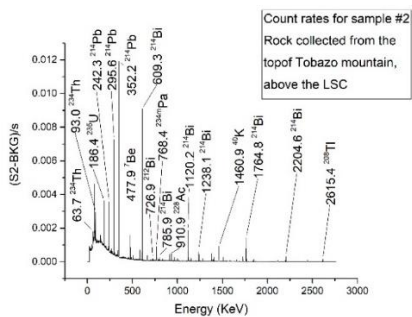
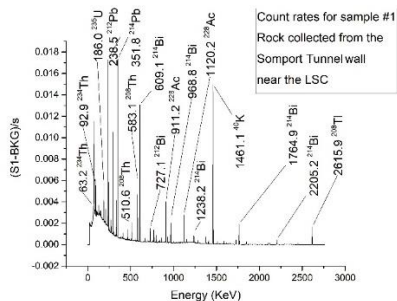


Figura VI.7. Activitatea ^{40}K , ^7Be , ^{26}Al și ^{129}I pentru proba 1 (negru) și proba 2 (roșu)

Cu excepția izotopului ^{40}K , ceilalți izotopi apar din spațiu. În cazul ^7Be , activitatea este mai intensă la eșantionul care a fost colectat de la suprafață, deoarece a fost mai expus la razele cosmice decât eșantionul colectat lângă LSC, care este situat la 800 m sub suprafață. Izotopul ^7Be are un timp de înjumătățire de 53.22 zile, astfel încât prezența sa în proba de rocă colectată de la suprafață este mai mare decât cea de 800 m mai jos. În ceea ce privește ceilalți izotopi obținuți prin spalația razelor cosmice, ^{26}Al are un timp de înjumătățire de 7.17×10^5 ani și ^{129}I are un timp de înjumătățire de 1.57×10^7 ani.



(a)



(b)

Figura VI.2.a – Spectrul pentru proba #1, b – spectrul for proba #2

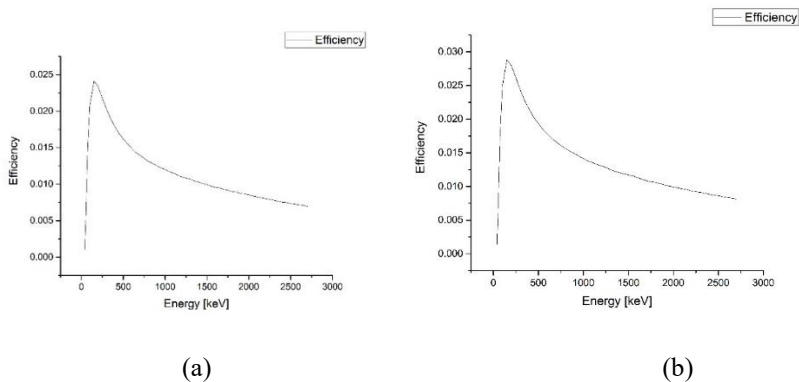


Figura VI.3. a - Eficiența calculată prin modelarea Monte Carlo pentru eșantionul # 1, b - Eficiența calculată prin modelarea Monte Carlo pentru proba # 2

VI.7. Concluzii

Analizele au arătat că, lăsând la o parte directă influența razelor cosmice și a muonilor – care este evident diminuată de scutul de rocă de deasupra laboratorului, există și factori care țin de radioactivitatea rocilor deoarece ele însele conțin urme de izotopi radioactivi naturali, și anume familiile ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th . În cazul specific al laboratorului de la Canfranc s-a evidențiat că rocile de la nivelul laboratorului sunt mai radioactive decât cele de la suprafață. Un alt factor care sporește radioactivitatea de fond este cel produs prin spalație, adică activarea elementelor stabile prin dezintegrare datorată impactului cu particulele cosmice de înaltă energie. În acest caz s-a evidențiat că ^7Be este prezent mai mult la suprafață, acesta având timp de înjumătățire de 53.22 zile, ceea ce înseamnă că, la nivelul laboratorului, aria este mai protejată decât la suprafață, unde activarea azotului din aer poate fi făcută de particulele energetice venite de la Soare. Pentru alte elemente nu mai contează, deoarece în cazul ^{26}Al și al ^{129}I timpul de înjumătățire este foarte mare. Cu toate acestea, faptul că există acest ecran de rocă deasupra înseamnă că mai puține radiații cosmice ajung să activeze aceste elemente, deci oricum fondul radioactiv este mai mic la nivelul laboratorului.

În privința identificării elementelor care au izotopi radioactivi din spectroscopia atomică de emisie prin LIBS, aceasta semnalează prezența urmelor acestor elemente, însă nu poate fi folosită decât ca o metodă complementară și nu de bază datorită concentrațiilor foarte mici ale acestor elemente.

Referințe

1. G. Heusser, *Annu. Rev. Nucl. Part. Sci.* 45, 543 (1995).

2. J. A. Formaggio and C. J. Martoff, *Annu. Rev. Nucl. Part. Sci.* 54, 361 (2004).
3. S. Cebrián, *Cosmogenic activation of materials*. International Journal of Modern Physics A 32.30 (2017): 1743006.
4. Alvarez V, Bandac I, Bettini A, Borges FI, Carcel S, Castel J, Cebrián S, Cervera A, Conde CA, Dafni T, Dias TH. Radiopurity control in the NEXT-100 double beta decay experiment: procedures and initial measurements. *Journal of Instrumentation*. 2013 Jan 22;8(01):T01002.
5. Bernabeu-Gimeno, M., Martí, J.M., Diaz-Villanueva, W., Arnau, V. and Peña-Garay, C., GOLLUM: ANALYSIS OF EXTREME ECOSYSTEMS. https://www.uv.es/VARNAU/Poster_JBI2018_136.pdf
6. Gilmore, G. *Practical gamma-ray spectroscopy*. John Wiley & Sons, 2011.
7. Kramida, A., Ralchenko, Yu., Reader, J. and [NIST ASD Team](#) (2021). *NIST Atomic Spectra Database* (version 5.9), [Online]. Available: <https://physics.nist.gov/asd> [Tue Mar 15 2022]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. DOI: <https://doi.org/10.18434/T4W30F>
8. F. Enescu, M. Agop. “Comparative study of identification and activity of Natural Occuring „*Radioactive Materials (NORM) in the rocks from the Laboratoriu Subterranu de Canfranc (LSC) mountain walls and mountain surface.*” Buletinul Institutului Politehnic Iași, Secția Matematici, Mecanici și Fizici, trimis spre publicare, 2022.

VII. Concluzii

Această lucrare s-a focalizat pe studiul unor geomateriale, în special prin metoda de analiză spectroscopică și optică a plumelor de plasmă emise la interacțiunea unor pulsuri laser cu probele analizate (LIBS și analiză optică a expansiunii plumelor cu ajutorul camerei ICCD). Metodele complementare de analiză au fost EDX/SEM, XRD, Raman, investigația optică cu microscopie în lumină polarizată și, în ultimul studiu, investigația activității radioactive a unor probe de geomateriale prin spectroscopie de radiații gamma de foarte slabă intensitate. Partea teoretică s-a concentrat asupra modelării prin analiză fractală a dinamicii plumelor de plasmă și însoțirea acestor modele de rezultatele analizelor făcute în urma experimentelor. Primul capitol prezintă aceste tehnici de analiză.

În al doilea capitol, au fost investigate 4 probe de roci culese din diverse locații din Emisfera Nordică: o gresie roșiatică specifică zonei de la Petra, Iordania, o rocă sedimentară roșie culeasă de pe vârful vulcanic Anayet, Pirinei, Spania, o rocă sedimentară culeasă de pe vârful Collarada, Pirinei, Spania și o rocă culeasă de pe malul oceanului Pacific, insula Bowen Island, Canada. În acest studiu, microscopia optică și analiza XRD au fost utilizate pentru identificarea mineralele prezente în roci,

în timp ce măsurătorile EDX au relevat compoziția elementală a probelor. Dinamica plumelor de plasmă induse de pulsurile laser a fost investigată cu camera rapidă ICCD și prin spectroscopia de emisie optică. Imaginile au arătat împărțirea plumei expulzate în trei structuri distincte. Spectroscopia de emisie optică a permis confirmarea rezultatelor obținute de EDX și XRD. Plasmele au prezentat densități de electroni peste pragul echilibrului termodinamic local (LTE). Metoda graficului Boltzmann s-a folosit pentru a determina temperaturile de excitație. Au fost găsite diferențe importante între valorile fiecărei specii și ionii ei corespunzători, acest rezultat fiind interpretat ca o cauză a încălzirii selective de către pulsul laser. Valorile vitezelor de deplasare ale structurilor de plasmă și cele ale temperaturilor de excitație au fost corelate cu prezența sau absența calcitului în probe; astfel, probele cu o concentrație mai mică de calcit au prezentat viteze mai mari pentru plumele de plasmă, în timp ce rocile sedimentare au prezentat viteze reduse ale plumelor și temperaturi mai ridicate de excitație. Modelul matematic realizat cu ajutorul analizei fractale demonstrează că în timpul fenomenelor de sincronizare sunt afectate nu doar amplitudinile, ci și fazele din perspectiva omografică.

Al treilea capitol s-a concentrat pe o simulare teoretică prin construirea unui sistem Lorenz nediferențial prin proiectarea unui sistem Lorenz diferențial pe un spațiu fractal. Simulările au fost făcute pe o gamă largă de rezoluții de scară, care au arătat apariția distribuțiilor multiple centrate pe diferite viteze atribuite diverselor plasmă formate prin diferite mecanisme de ejecție. Simulările teoretice au fost confruntate cu date experimentale extrase cu ajutorul imaginilor rapide ale camerei ICCD și spectroscopiei de emisie optică rezolvată spațio-temporal a unei plasmă complexe generate de ablația ns-laser pe o probă de calcopirită. Comportamentul oscilant s-a observat la emisia ionilor Cu, Fe și S, ionii extinzându-se cu diferite viteze specifice fiecărei specii prezente în plasmă. Datele experimentale au fost găsite în concordanță cu previziunile majore făcute de modelul teoretic, imagistica ICCD a dezvăluind împărțirea plumei în două structuri de plasmă (rapidă și lentă) care se extind cu viteze diferite.

Din primele două studii au reieșit câteva direcții de cercetare ulterioară a geomaterialelor prin folosirea ablației laser: datorită complexității rocilor, ca structură, ca porozitate, chiar și elementală, spectrele de emisie obținute s-au dovedit dificil de analizat, mai ales în privința identificării speciei elementale care a provocat un peak. Foarte multe peakuri se suprapun și nu mai există siguranța că un peak aparține elementului cercetat, mai ales la rocile care conțin fier, peakurile produse de fier acoperă restul, provocând o incertitudine care intră chiar în marja de eroare de +/- 0.2 nm a spectrometrului folosit. S-a decis ca viitoarele studii să se axeze pe geomateriale mai simple, adică minerale care compun majoritatea rocilor de pe Pământ.

Ca urmare a observațiilor de mai sus s-a realizat studiul din capitolul al patrulea, unde probele au fost zece minerale printre care și calcitul și cuarțul. Aceste probe au fost cercetate prin intermediul XRD, spectroscopiei optice de emisie și a imageriei rapide a camerei ICCD, după care s-a realizat o analiză fractală. S-au

evidențiat diferențele dintre toate plasmel investigate odată cu influența proprietăților fizice ale probei. Măsurătorile XRD au ajutat la identificarea fiecărui mineral și înțelegerea structurii sale cristaline. Investigația optică a relevat o dependență între viteza de expansiune a plumei de plasmă și temperaturilor de excitație pentru specii individuale de temperatura de topire pentru elementele care compun mineralele. Viteza de expansiune individuală a speciilor s-a dovedit a depinde de masa atomică a speciei. Modelul fractal ulterior construit a prezis comportamentul general al plumei de plasmă tranzitorii generate de ablația laser ns asupra mineralelor.

Al cincilea capitol s-a orientat pe comparații dintre mineralele simple, anume calcitul și cuarțul și o rocă sedimentară complexă colectată de pe vârful Collarada din Pirinei, Spania. Identificarea elementală și analiza porozității au fost făcute prin EDX/SEM, iar identificarea mineralelor din probe s-a realizat cu ajutorul XRD. În privința analizelor făcute prin ablația laser, s-au analizat dependențele temperaturii de excitație și densității electronilor din plumele de plasmă odată cu creșterea intensității pulsului laser și la schimbarea naturii probei. S-a observat o mai bună discernere a speciilor elementale odată cu creșterea intensității pulsului laser, cantitatea de material ablat fiind mai mare, cantitativ existând mai mulți neutri și ioni ejectați, ceea ce conduce la mai mulți fotoni la dezexcitare. S-au observat viteze mai mari pentru plumele de la cuarț comparativ cu cele de la calcit sau rocă, calcitul având o dublă legătură dintre carbon și oxigen, desfacerea acestuia consumând mai multă energie de la pulsul laser și deci rămânând mai puțină pentru energia cinetică a plumei.

Al șaselea capitol a fost realizat la laboratorul subteran de la Canfranc, unde se analizează emisiile gamma de foarte slabă intensitate, gen posibile confirmări a alcătuirii dark matter din particule WIMP, care interacționează extrem de greu și rar cu materia obișnuită. Legătura cu subiectul prezentei teze de doctorat constă în analiza influenței radioactivității geomaterialelor de la nivelul laboratorului (rocile din componența tunelului) și a procesului de activare elementală prin spalație cosmică asupra zgomotului de fond colectat de detectoarele cu cristale de înaltă puritate de germaniu. Eliminând directă influența a razelor cosmice și a muonilor – care este evident diminuată de scutul de rocă de deasupra laboratorului, există și factori care țin de radioactivitatea rocilor deoarece ele însele conțin urme de izotopi radioactivi naturali, și anume cei din familiile ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th . S-au colectat probe de roci de la nivelul laboratorului, care este la aproximativ 800 m sub suprafață, și roci colectate de la nivelul suprafeței. În mod surprinzător, s-a evidențiat că rocile de la nivelul laboratorului sunt mai radioactive decât cele de la suprafață. În privința activării prin procesul de spalație cosmică și solară, s-a evidențiat că ^7Be este prezent mai mult la suprafață, acesta având timp de înjumătățire de 53.22 zile, ceea ce înseamnă că, la nivelul laboratorului, aria este mai protejată decât la suprafață, unde activarea azotului din aer poate fi făcută de particulele energetice venite de la Soare. La întoarcerea la laboratorul LOASL din cadrul UAIC, s-a făcut și o analiză prin LIBS, și s-au obținut spectrele de emisie pentru plumele de plasmă de la rocile de la nivelul laboratorului și cea de la suprafață. Spectrele au semnalat prezența urmelor de uraniu, însă această metodă nu poate fi folosită decât ca o metodă complementară și nu de bază datorită

concentrațiilor foarte mici ale acestor elemente; de asemenea , nu poate discerne între izotopii radioactivi ai aceluiași element.

În prezent cercetarea din laboratorul de studiul plasmei de la Universitatea din Innsbruck s-a focalizat asupra achiziției de spectre de emisie din zone specifice ale unor plasmă obținute în atmosferă de argon cu ajutorul tehnicilor de optică din domeniul astrografiei, cât și efectuarea unor investigații spectrale asupra plasmelor care apar în jurul unor electrozi în poziții speciale unul față de celălalt (cilindri coaxiali) sau cu forme complicate (bandă Möbius). S-a încercat inserția în plasmă a unor roci, însă nu s-au observat diferențe dintre spectrele cu sau fără rocă, explicația fiind că pentru emisia optică de linii trebuie temperaturi mult mai mari decât cele atinse în incinta de vid prin simpla prezență a unei plasmă de argon ca urmare a polarizării cu tensiuni de ordinul a sutelor de volți.