

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ  
ФИЗИЧКИ ФАКУЛТЕТ

Маја С. Рабасовић

**РАСЕЈАЊЕ ЕЛЕКТРОНА НА АТОМУ ИНДИЈУМА И  
АНАЛИЗА ЕЛЕКТРОНСКИХ И ОПТИЧКИХ СПЕКТАРА**

докторска дисертација

Београд, 2013.

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF PHYSICS

Maja S. Rabasović

**ELECTRON – INDIUM ATOM SCATTERING AND ANALYSIS  
OF ELECTRON AND OPTICAL SPECTRA**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2013.

Информације о ментору/члановима комисије

Ментор: др Драгутин Шевић  
научни саветник, Институт за физику,  
Универзитет у Београду

Чланови комисије: др Братислав Маринковић  
научни саветник, Институт за физику,  
Универзитет у Београду

др Драгољуб Белић  
редовни професор Физичког факултета  
Универзитета у Београду

др Горан Попарић  
ванредни професор Физичког факултета  
Универзитета у Београду

Датум одбране:

Резултати приказани у докторској дисертацији „Расејање електрона на атому индијума и анализа електронских и оптичких спектра“ добијени су у Лабораторији за физику атомских судара Института за физику у Земуну под покровитељством истраживачких пројеката 141011 Министарства за науку и технолошки развој (2006-2010) и 171020 Министарства за просвету, науку и технолошки развој Републике Србије (2011-2014).

Захваљујем се ментору и руководиоцу ове дисертације др Драгутину Шевићу, на пруженој помоћи и бројним саветима и сугестијама током експерименталног рада и писања ове дисертације.

Захваљујем се др Братиславу Маринковићу, руководиоцу научних пројеката ове лабораторије на помоћи током израде ове дисертације.

Велику захвалност дугујем Проф. др Владимиру Пејчеву на огромној помоћи током експерименталног рада и мерења и др Сањи Тошић током обраде добијених резултата. Такође се захваљујем и др Александру Милосављевићу, проф. др Мири Терзић као и техничару Мирославу Максимовићу на помоћи.

Захвалност дугујем и Проф. др Душану Филиповићу на корисним саветима током рада у лабораторији.

Захваљујем се члановима Комисије за преглед и оцену докторске дисертације, Проф. др Драгољубу Белићу и Проф. др Горану Попарићу на времену посвећеном читању ове дисертације и корисним саветима.

Теоријски прорачуни диференцијалних пресека за еластично расејање електрона на атому индијума су урађени у сарадњи са групом теоретичара из Украјине којом руководи проф. др Владимир Келемен (Institute of Electron Physics, Uzhgorod, Ukraine).

И хвала мојој породици.

Захваљујем се супругу Михаилу на стрпљењу и стручној помоћи током израде ове дисертације.

Захваљујем се мајци на подршци и чувању унучића зарад мог мира током писања ове дисертације.

А највише хвала Нађи и Вељку, јер су уткани у свако слово овде написано.

У Београду,  
21. 02. 2013.

## РЕЗИМЕ

У тези су приказани резултати истраживања атома индијума користећи електронску и оптичку спектроскопију. Објашњене су обе експерименталне технике укључујући и поставке експеримента. Електронским спектрометром су мерени диференцијални и интегрисани пресеци за еластично и нееластично расејање електрона на атому индијума. Мерења су урађена за упадне енергије  $E_0 = 10, 20, 40, 60, 80$  и  $100\text{eV}$ . Еластично расејање је мерено на великим угловима од  $10^\circ$  до  $150^\circ$  са кораком  $10^\circ$  и извршено је поређење са теоријским методом оптичких потенцијала. Диференцијални пресеци за електронску ексцитацију резонантног стања  $6s^2S_{1/2}$  атома индијума мерени су на малим и великим угловима. Функција расејања унапред је коришћена за нормирање генералисаних јачина осцилатора (ГОС) на оптичку јачину осцилатора и добијање апсолутних вредности диференцијалних пресека. Оптички спектри In I и In II линија снимљени су стрик камером. Приказано је поређење оптичких спектра добијених техником ласерски индукованог пробоја са спектрима губитака енергије електрона који су добијени коришћењем електронске спектроскопије.

**Кључне речи:** атом индијума, диференцијални пресек, генералисана јачина осцилатора, електронски спектрометар, ласерски индукована спектроскопија пробоја, оптички спектри, спектри губитака енергије, стрик камера.

**Научна област:** Физика

**Ужа научна област:** Атомска и молекулска физика

**УДК број:** 53.7.1; 621.039

## ABSTRACT

Experimental study of indium atom using electron and optical spectroscopy is presented in thesis. Described are both experimental techniques including experimental setups. Differential and integrated cross sections on elastic and inelastic electron scattering by indium atom are measured using electron spectrometer. The measurements are performed at incident electron energies of  $E_0 = 10, 20, 40, 60, 80$  and  $100$  eV within the large scattering angles ranging from  $10^\circ$  to  $150^\circ$  in steps of  $10^\circ$ . The experimental results are presented and comparison with the values predicted by calculated optical potentials method is conducted, showing good agreement. The differential cross sections (DCSs) for electron-impact excitation of the resonant state  $6s\ ^2S_{1/2}$  of Indium atom are measured at small and large angles. The forward scattering function method has been used for normalizing the generalized oscillator strengths (GOS) to the known optical oscillator strength and obtaining the absolute DCS values. Optical spectrum of In I and In II lines has been acquired by a streak camera. The experimental results regarding indium lines obtained by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) have been compared to the energy loss spectra obtained using electron spectroscopy.

**Keywords:** indium atom, differential cross section, generalized oscillator strength, electron spectrometer, laser induced breakdown spectroscopy, optical spectra, energy loss spectra, streak camera.

**Science topic:** Physics

**Special science topic:** Atomic and Molecular Physics

**UDK number:** 53.7.1; 621.039

## Резултати ове тезе изложени су у следећим радовима и саопштењима

### Радови објављени у међународним часописима

#### **1. Experimental and theoretical study of the elastic electron-indium atom scattering in the intermediate energy range**

M. S. Rabasović, V. I. Kelemen, S. D. Tošić, D. Šević, M. M. Dovahnych, V. Pejčev, D. M. Filipović, E. Yu. Remeta and B. P. Marinković,  
*Phys. Rev. A* **77** 062713 (2008). (11 pages)  
[doi: 10.1103/PhysRevA.77.062713](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.77.062713)

#### **2. Electron-impact excitation of the $6s\ ^2S_{1/2}$ state of In atom at small scattering angles**

M. S. Rabasović, S. D. Tošić, D. Šević, V. Pejčev, D. M. Filipović and B. P. Marinković,  
*Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. B* **267**(2) 279 – 282 (2009).  
[doi: 10.1016/j.nimb.2008.10.056](https://doi.org/10.1016/j.nimb.2008.10.056)

#### **3. Time-Resolved LIBS Streak Spectrum Processing**

Dragutin Šević, Maja Rabasović, and Bratislav P. Marinković,  
“Time-Resolved LIBS Streak Spectrum Processing”  
*IEEE Trans. Plasma Sci.* **39**(11) 2782-2783 (2011), Special issue on images in plasma science  
[doi: 10.1109/TPS.2011.2158555](https://doi.org/10.1109/TPS.2011.2158555)

#### **4. Detecting indium spectral lines using electron and laser induced breakdown spectroscopy**

M. S. Rabasovic, D. Sevic, V. Pejcev, B. P. Marinkovic  
*Nucl. Instrum. Meth. B.* **279** 58-61 (2012).  
[doi:10.1016/j.nimb.2011.10.020](https://doi.org/10.1016/j.nimb.2011.10.020)

### Поглавље у монографији

#### **1. Experimental Study of Indium Atom Using Electron and Optical Spectroscopy**

D. Sevic, M. S. Rabasovic, V. Pejcev and B. P. Marinkovic,  
Chapter 8 in Monograph *Indium: Properties, Technological Applications and Health Issues* Eds.  
H.G. Woo and H. T. Choi, Nova Science Publ. Inc., New York, pp.241 – 260 (2013).  
[https://www.novapublishers.com/catalog/product\\_info.php?products\\_id=32464](https://www.novapublishers.com/catalog/product_info.php?products_id=32464)  
ISBN: 978-1-62257-696-8

### Рад објављен у домаћем часопису

#### **1. Volume correction factor in electron-indium atom scattering experiments**

M. S. Rabasović, S. D. Tošić, V. Pejčev, D. Šević, D. M. Filipović and B. P. Marinković,  
*Facta Universitatis, Series Phys. Chem. Technol.* **6**(1) 119 – 125 (2008).  
[DOI 10.2298/FUPCT0801119R](https://doi.org/10.2298/FUPCT0801119R)  
ISSN: 0354 – 4656

## Саопштења са међународних конференција штампана у целини

### **1. Differential Cross Section for Elastic Electron Scattering by In Atom**

M. Pardjovska, S. Milisavljevic, V. Pejcev, D. Sevic, D. M. Filipovic, B. P. Marinkovic, V. I. Kelemen, E. Yu. Remeta and E. P. Sabad,  
*Proc. 23<sup>rd</sup> Symposium on Physics of Ionized Gases – SPIG’2006*, Contributed Papers and Abstracts of Invited Lectures, Topical Invited Lectures and Progress Reports, 28 August – 1 September 2006, Kopaonik, Serbia, Ed. N. Simonović, B. P. Marinković and Lj. Hadžievski (Belgrade, Institute of Physics) Contributed Paper 1P13, pp. 71 – 74.

### **2. Detecting indium in electric waste using laser induced breakdown spectroscopy**

Maja Rabasović, Dragutin Šević, Mira Terzić and Bratislav Marinković,  
*Proc. 25<sup>th</sup> Summer School and International Symposium on Physics of Ionized Gases SPIG’2010*, 30<sup>th</sup> Aug – 4<sup>th</sup> Sept. 2010, Donji Milanovac, Serbia, Book of Contributed Papers and Abstracts of Invited Lectures, Topical Invited Lectures and Progress Reports, editors: L. Č. Popović and M. M. Kuraica, ISBN 978-86-80019-37-6, *Publ. Astron. Obs. Belgrade* No. 89, July 2010, ISSN: 0373-3742 pp. 229 – 232.

<http://publications.aob.rs/89/pdf/229-232.pdf>

### **3. Detecting lead using laser induced breakdown spectroscopy**

Dragutin Šević, Maja Rabasović and Bratislav Marinković,  
*Proc. 26<sup>th</sup> Summer School and International Symposium on Physics of Ionized Gases SPIG*, 27<sup>th</sup> – 30<sup>th</sup> Aug. 2012, Zrenjanin, Serbia, Book of Contributed Papers & Abstracts of Invited Lectures and Progress Reports, editors: M. Kuraica and Z. Mijatović, ISBN 978-86-7031-242-5, *Contributed Paper*, pp.227 – 230.

## Саопштења са међународних конференција штампана у изводу

### **1. Experimental and theoretical study of differential cross sections for elastic electron scattering by In atom in the 10-100 eV energy range**

B. P. Marinković, V. Pejcev, D. Šević, M. Rabasović, D. M. Filipović, V. I. Kelemen, M. M. Dovahnych and E. Yu. Remeta,  
*Proc. XXV ICPEAC07 International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions*, Freiburg, Germany 25 - 31 July 2007. Poster presentation Tu046

### **2. Generalized oscillator strengths for electron scattering by In atom at small angles**

M. S. Rabasović, S. D. Tošić, V. Pejcev, D. Šević, D. M. Filipović and B. P. Marinković,  
*Proc. 4<sup>th</sup> Conf. on Elementary Processes in Atomic Systems*, (CEPAS 2008) 18-20 June 2008, Babes-Bolyai University, Cluj-Napoca, Romania, Book of Abstracts, Eds. K. Póra, V. Chis and L. Nagy. ISBN 978-973-647-596-2, Poster presentation We-16, p.74.

### **3. Development and testing of laser induced breakdown spectroscopy technique**

Maja Rabasović, Dragutin Šević, Mira Terzić, Bratislav P. Marinković,  
*Proc. XX European Conf. on the Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases (XX ESCAMPIG)*, 13 – 17 July 2010, Novi Sad, Serbia, European Conference Abstracts Vol. 34B editors: Zoran Lj. Petrovic, Gordana Malovic and Dragana Maric, ISBN: 2-914771-63-0, Poster contribution P3.52



#### **4. Application of time resolved laser-induced fluorescence measurements and laser induced breakdown spectroscopy for analysis of environmental contaminants**

Mira Terzić, Maja Rabasović, Dragutin Šević and Bratislav Marinković,  
*Proc. The 11<sup>th</sup> European Meeting on Environmental Chemistry*, Portorož, Slovenia, 8-11 December 2010, Poster Section: S1-Analytical Methods and Monitoring, Poster No.S151-P  
<http://sabotin.ung.si/~EMEC11/program.html>

#### **5. Detecting indium spectral lines using electron spectroscopy and laser induced breakdown spectroscopy**

M. S. Rabasović, D. Šević, V. Pejčev, B. P. Marinković,  
*Proc. 5<sup>th</sup> Conference on Elementary Processes in Atomic Systems (CEPAS2011) and the 2<sup>nd</sup> National Conference on Electronic, Atomic, Molecular and Photonic Physics (CEAMPP2011)*, 21<sup>st</sup> – 25<sup>th</sup> June 2011, Belgrade, Serbia, Contributed Papers & Abstracts of Invited Lectures, Editors: Aleksandar R. Milosavljević, Saša Dujko and Bratislav P. Marinković, Abstract of Poster Contributions p.51. ISBN: 978-86-82441-32-8

### **Зборници скупова националног значаја**

#### **1. Effective Path Length Correction Factor in Electron-Indium Atom Scattering Experiments**

M. S. Rabasović, S. D. Tošić, V. Pejčev, D. Šević, D. M. Filipović and B. P. Marinković,  
in *Proc. 1<sup>st</sup> National Conference on Electronic, Atomic, Molecular and Photonic Physics (CEAMPP2008)*, 15-18 May 2008, Zaječar, Serbia, Book of Contributed Papers and Abstracts of Invited Lectures and Progress Reports, Eds. A. R. Milosavljević, D. Šević and B. P. Marinković, (Institute of Physics, Belgrade 2008) ISBN: 978-86-82441-22-9, Contributed Paper, pp.42-44.

#### **2. Application of time resolved laser-induced fluorescence measurements and laser induced breakdown spectroscopy for development of new methods for food quality control**

B. P. Marinković, M. Rabasović, M. Terzić, D. Šević,  
*Proc. of the Workshop: Specific methods for food safety and quality*, pre event to PHYSICAL CHEMISTRY 2010, 21. September 2010, Vinca Institute of Nuclear Sciences, Poster presentation B18-P.

## САДРЖАЈ

<b>1. Увод</b> .....	<b>1</b>
<b>2. Индијум</b> .....	<b>4</b>
2.1. ПРЕГЛЕД ПУБЛИКАЦИЈА О АТОМУ ИНДИЈУМА ВАЖНИХ ЗА ОВУ ТЕЗУ .....	4
2.2. ОСОБИНЕ ИНДИЈУМА .....	5
2.3. ИЗВОРИ ИНДИЈУМА.....	9
2.4. ИНДИЈУМ И ВИСОКЕ ТЕХНОЛОГИЈЕ .....	10
2.5. ОСТАЛЕ ПРИМЕНЕ .....	11
<b>3. Електрон-атомски судари</b> .....	<b>14</b>
3.1. УВОД.....	14
3.2. КВАНТНИ ПРИСТУП ТЕОРИЈИ РАСЕЈАЊА .....	16
3.2.1. Веза Диференцијалног пресека и амплитуде расејања .....	17
3.2.2. Прорачуни осталих пресека за еластично и нееластично расејање.....	20
3.2.3. Метод парцијалних таласа .....	21
3.3. МЕТОД ИЗОБЛИЧЕНИХ ТАЛАСА – нееластично расејање.....	22
3.4. МЕТОД ОПТИЧКИХ ПОТЕНЦИЈАЛА – еластично расејање .....	24
<b>4. Оптичка спектроскопија</b> .....	<b>32</b>
4.1. УВОД.....	32
4.2. ПРИМЕНА LIBS - а.....	33
4.3. ИНТЕРАКЦИЈА ЛАСЕРА СА ПОВРШИНОМ МЕТЕ И ФОРМИРАЊЕ МИКРОПЛАЗМЕ .....	35
4.3.1. Оптичка емисија при хлађењу и ширењу плазме.....	38
4.3.2. Временска еволуција ласерски индуковане плазме .....	40
4.4. ОСНОВНЕ ОСОБИНЕ ЛАСЕРСКИ ДОБИЈЕНЕ ПЛАЗМЕ .....	41
4.4.1. Профили емисионих линија и њихово ширење.....	42
4.4.2. Одређивање електронске температуре ( $T_e$ ) .....	43
4.4.3. Одређивање електронске густине ( $n_e$ ).....	44
4.5. ПОРЕЂЕЊЕ ЕЛЕКТРОНСКЕ И ОПТИЧКЕ СПЕКТРОСКОПИЈЕ .....	45
<b>5. Експерименти</b> .....	<b>47</b>
5.1. ЕЛЕКТРОНСКИ СПЕКТРОМЕТАР .....	47
5.1.1. Услови за судар у интеракционој запремини .....	49
5.1.2. Електронска оптика (монохроматор и анализатор) .....	49
5.1.3. Снимање спектра губитака енергије електрона.....	51
5.1.4. Пећ и формирање млаза атома индијума .....	52
5.2. ПОСТУПАК МЕРЕЊА У ЕЛЕКТРОНСКОЈ СПЕКТРОСКОПИЈИ .....	54
5.2.1. Угаона резолуција и калибрација угла.....	54
5.2.2. Енергијска резолуција и калибрација енергије .....	57
5.2.3. Запремински корекциони фактор у експерименту расејања електрона.....	59
5.2.4. Нормирање и добијање апсолутних диференцијалних пресека .....	62
5.2.5. Метод функције расејања унапред (FSF-метод) .....	64
5.2.6. Одређивање грешака при мерењу релативних DCS вредности .....	65
5.3. СИСТЕМ ЗА СНИМАЊЕ ОПТИЧКИХ СПЕКТРА .....	67
5.3.1. Систем за ексцитацију .....	68
5.3.1.1. Оптички параметарски осцилатор (ОПО).....	71
5.3.1.2. Q прекидач .....	73
5.3.2. Систем за детекцију .....	74
5.3.2.1. Спектрограф .....	75

5.3.2.2. Стрик камера .....	77
5.3.2.3. Поступак снимања оптичких спектра.....	81
5.3.2.4. Нумеричка предобрада стрик слика .....	84
<b>6. Резултати.....</b>	<b>87</b>
6.1. НЕЕЛАСТИЧНО РАСЕЈАЊЕ- мали ( $0^{\circ}$ - $10^{\circ}$ ) и велики ( $10^{\circ}$ - $150^{\circ}$ ) углови .....	87
6.1.1. Диференцијални пресеци на малим угловима.....	88
6.1.2. Поређење експерименталних DCS-ова на малим угловима са теоријом.....	92
6.1.3. Диференцијални пресеци за нееластично расејање на великим угловима .....	95
6.1.4. Анализа и поређење резултата за нееластично расејање на великим угловима .....	99
6.2. ЕЛАСТИЧНО РАСЕЈАЊЕ .....	101
6.2.1. Диференцијални пресеци и поређење са теоријом .....	101
6.2.2. DCS минимуми за еластично расејање (поређење са теоријом).....	105
6.2.3. Енергијска зависност DCS- а на фиксним угловима .....	106
6.2.4. Интегрисани пресеци за еластично расејање електрона на атому индијума.....	108
6.3. СПЕКТРИ ИНДИЈУМА .....	110
6.3.1. Оптички спектри индијума детектовани "Ocean Optics" спектрометром.....	110
6.3.2. Оптички спектар индијума детектован стрик камером .....	112
6.3.3. Оптички спектри индијума ексцитовани основним хармоником Nd:YAG ласера .....	115
6.3.4. Спектри губитака енергије електрона атома индијума .....	120
6.3.5. Поређење електронских и оптичких спектра индијума.....	124
<b>7. Закључак .....</b>	<b>128</b>
<b>8. Референце .....</b>	<b>131</b>
Научна биографија .....	139
Изјава о ауторству.....	140

# 1. Увод

---

Наша Лабораторија за атомске и молекулске сударе у Институту за физику већ више деценија бави се проучавањем судара електрона са атомима и молекулима, уз коришћење електронске спектроскопије. Последњих година смо област истраживања проширили и на оптичку спектроскопију која је уз употребу ласера и спектрометара са брзим временским разлагањем постала изузетно значајна у савременој атомској физици.

Електронска спектроскопија је дугогодишњи експериментални метод за анализу електрон – атомских и електрон – молекулских судара, који у комбинацији са теоријским прорачунима даје детаљнији увид у структуру атома и молекула. Теоријски модел свих ефеката који се јављају током сударних процеса захтева одговарајуће апроксимације, како би што боље потврдила тачност наших мерења, али и предвидела оно што због несавршености експерименталног уређаја не можемо да измеримо.

Основу наше експерименталне поставке мерења расејања електрона индијума електронским спектрометром чине укрштени моноенергетски млаз електрона и млаз паре атома индијума (мете), а део простора у коме се они секу чини интеракциону запремину. У њој се дешавају бинарни судари између честица ова два млаза. Измерене угаоне расподеле расејаних електрона од мете у опсегу углова који су доступни анализатору се затим преводе у релативне ефективне диференцијалне пресеке. Поступком нормирања на већ постојеће вредности за неки гас добијају се апсолутне вредности пресека.

Мерења расејања електрона на атому индијума су вршена на нашој апаратури за електронску спектроскопију (ЕСМА). Мерени су диференцијали пресеци за еластично и нееластично расејање електрона средњих енергија на атому индијума (In). Такође су одређивани и интегрални пресеци, пресеци за пренос импулса и пресеци за вискозност. Према нашим сазнањима, индијум у атомској физици још увек није довољно истражена мета. Мерење пресека на атому индијума представљало је велики изазов јер су потребне радне температуре за формирање колимисаног млаза паре индијума далеко веће него код претходно обрађених атома. Зато смо урадили потребне модификације пећи за формирање атомског млаза и постизање одговарајуће температуре од 1300 К у циљу остваривања довољно доброг односа сигнал/шум.

Истраживања атома индијума смо проширили на оптичку спектроскопију, овладавајући новим техникама мерења на нашем новом систему који има временски разложену аквизицију података. Развој ове експерименталне апаратуре обухвата истраживања која се базирају на ласерски изазваним феноменима као што су спектроскопија ласерски индуковане флуоресценције (LIF) и спектроскопија ласерски индукованог пробоја (LIBS). Систем за побуду чине Nd:YAG ласерски систем (Vibrant 266-I made by Oportec, Inc.) са уграђеним оптичким параметарским осцилатором (ОПО) који је пумпан четвртим хармоником. ОПО ради у области таласних дужина 320-475 nm. Детекциони део чини спектрограф са интегрисаном видео стрик камером (Hamamatsu model C4334-01) опсега мерења (200-850 nm) и са временском резолуцијом бољом од 15ps.

Ласерски импулс се фокусира на површину мете и из снимљеног сигнала емитованог из аблатираног облака добија се оптички спектар са кога се могу детектовати линије атома или јона у узорку. Спектроскопске анализе профила линија атома индијума добијених LIBS техником приказали смо у тези и поредили са спектрима са ЕСМЕ. У циљу развоја нових дијагностичких метода радили смо и спектроскопску анализу линија и других метала и мета (Pb, Ag...).

Оптичка дијагностика индијумових линија је значајна због могућности детекције овог елемента у електронским отпаду, у циљу рециклирања, али и проналажења нових налазишта. Наиме, са једне стране индијума у природи нема

тако пуно, залихе се полако исцрпљују, а са друге стране индијум добија све већи значај у технолошкој производњи нових оптоелектронских уређаја у којима је индијум саставни део. Најпознатији је свакако дисплеј са течним кристалом (LCD).

Ова дисертација се састоји из осам поглавља. У првом поглављу је увод, а у другом је дат преглед публикација о индијуму које су од значаја за ову тезу. Ту су приказане и основне карактеристике и примена индијума. У трећем поглављу дате су теоријске основе електрон-атомских судара, а у четвртном теоријске основе интеракције ласера са метом и физичке процесе који претходе добијању оптичких спектра. У петом поглављу су приказани електронски спектрометар ЕСМА као и експериментална поставка за снимање оптичких спектра. Ту су такође описани поступци и услови мерења на ова два експериментална уређаја. Резултати ове тезе налазе се у шестом поглављу, а у седмом је дат закључак. На крају, у осмом поглављу дате су референце коришћене при изради ове тезе.

## 2. Индијум

---

### 2.1. ПРЕГЛЕД ПУБЛИКАЦИЈА О АТОМУ ИНДИЈУМА ВАЖНИХ ЗА ОВУ ТЕЗУ

Са становишта атомске физике, публикација везаних за расејања електрона на атому индијума нема пуно. Проучавањем расејања поларизованих електрона на мети индијума бавили су се деведесетих научници из Немачке [1] и Америке [2]. Тим научника из Münster-а је експериментално проучавао утицај атомске структуре (отворене и затворене љуске) на спински зависне интеракције при расејању поларизованих електрона на неполаризованим атомским метама (Zn, Cd, In) [1]. При еластичном расејању електрона на атому са затвореном љуском, поларизациони ефекат је изазван спин-орбиталном интеракцијом расејаног електрона у пољу атома (Мотово расејање). Индијум је отворене љуске са финим цепањем основног стања ( $5s^2 4d^{10} 5p$ ). При еластичном расејању у пољу атома индијума, због спин-орбиталне интеракције јавља се и утицај fine структуре, па се сматра да допринос еластичном расејању потиче и од метастабилног  $^2P_{3/2}$  нивоа [1]. Теоријску потврду да су орјентације угаоних момената доминантан механизам који узрокује асиметрије у атому индијума дао је Klaus Bartschat [2].

Резултате за добијање запреминског корекционог фактора у експерименту расејања електрона на атому индијума објавили смо у раду (M. S. Rabasović i saradnici, 2008) [3]. Није нам познато да је неко објавио диференцијалне и интегрисане пресеке за еластично расејање електрона на атому индијума пре нас. У

нашем следећем објављеном раду (M. S. Rabasović i saradnici, 2008) [4] приказали смо експериментално добијене резултате са опширном теоријском анализом. Теоријски рачун је радила група из Украјине користећи метод оптичких потенцијала (ОП) са урачунатим спин-орбиталним интеракцијама.

Након тога смо објавили експериментално добијене резултате за нееластично расејање електрона на атому индијума на малим угловима у раду (M. S. Rabasović i saradnici, 2009) [5]. Апсолутне вредности диференцијалних пресека за ексцитацију  $6s^2S_{1/2}$  стања на малим угловима расејања од  $0^\circ$  до  $10^\circ$  и за упадене енергије електрона  $E_0 = 10, 20, 40, 60, 80$  и  $100\text{eV}$ , добили смо нормирањем помоћу функције расејања унапред (видети поглавље 5.2.4.2). Дас и други су цитирајући ове наше експерименталне резултате за мале углове објавили теоријску анализу [6].

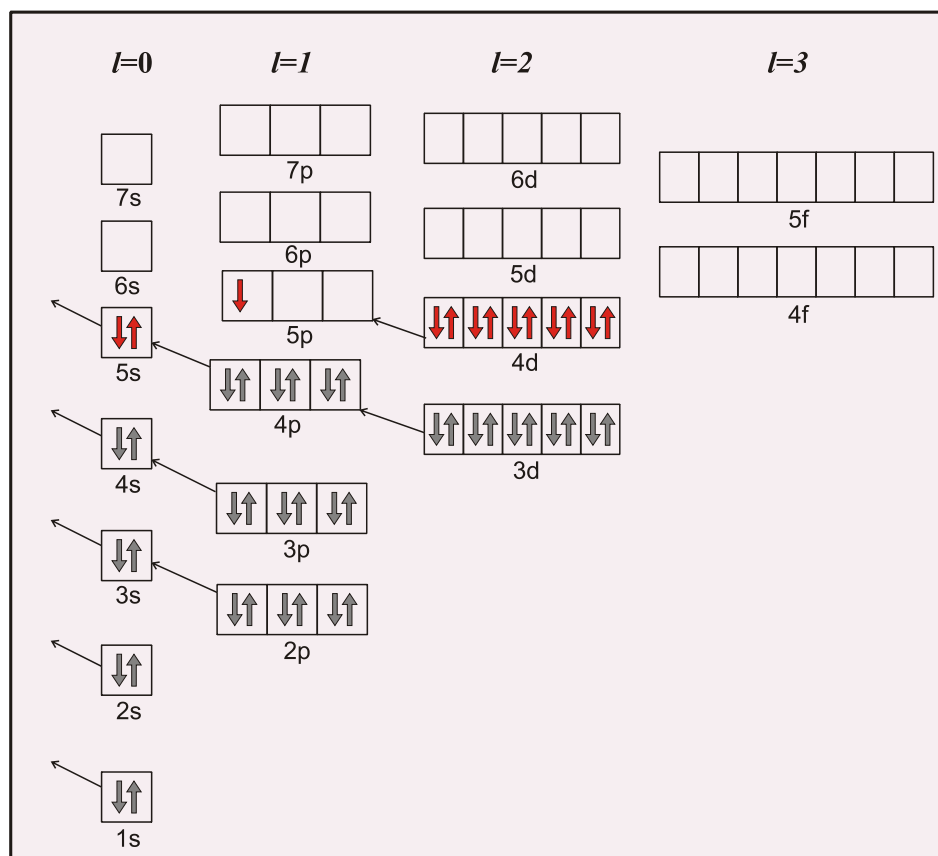
Други део истраживања атома индијума везан је за оптичку емисиону спектроскопију. Постоје раније објављени радови који се тичу оптичке дијагностике индијума ласерски индукованом плазмом [7, 8]. Ми смо методом LIBS-а добили смо оптичке спектре индијума, и емисионе линије In I и In II смо пратили током различитог временског развоја. Оптичка дијагностика линија индијума може бити значајна за детекцију индијума у старим електронским уређајима, а у циљу рециклаже. Овом техником смо поред индијума снимали и оптичке спектре других метала (Pb, Ag), а прелиминарни резултати су представљени у референцама [9, 10]. Стрик слике спектра индијума снимљеног временски разложивом LIBS методом дискутовали смо у нашем недавно објављеном раду (D. Šević i saradnici, 2011) [11]. Недавно смо објавили још један рад који се тиче спектралне анализе атома индијума где смо поредили наше две технике добијања спектра, оптичку и електронску спектроскопију (M. S. Rabasović i saradnici, 2012) [12]. А прихваћен је још један прегледни рад о индијуму (D. Šević i saradnici, 2013) [13].

## 2.2. ОСОБИНЕ ИНДИЈУМА

Индијум је мекан, савитљив, сјајан метал. Боје је сребрно беле и има facecentered тетрагоналну структуру. Назив му потиче од грчког назива за плаву боју



*индиго*. Течан је у широком опсегу температура, као и галијум који припада исто трећој групи Периодног система елемената (по новом је то 13. група). Индијум је стабилан у ваздуху и у води, али је растворљив у киселини. Кад се загреје изнад тачке топљења, запали се и гори љубичастим пламеном. На дијаграму (слика1) је приказан начин попуњавања електронских орбитала код индијума, по принципу најмање енергије. Сваки квадрат представља једну орбиталу, док стрелица означава спин електрона. Црвене стрелице на слици 1, означавају подљуске чији допринос електронским густинама је коришћен у неколико варијанти за теоријски прорачун код еластичног расејања у нашем раду (M. S. Rabasović i saradnici, 2008) [4].



Слика 1. Орбитални дијаграм атома индијума.

Индијум је први из  $p$  блока у 13-тој групи, отворене је љуске са три електрона у последњој. У основном стању има електронску конфигурацију  $[\text{Kr}]5s^2 4d^{10} 5p^1$ . Резултујући терм  $^2P$  у Расел-Сандерсовој (Russell-Saunders) нотацији гласи  $5p^2 P_{1/2,3/2}^o$  јер се цепа на два  $J=1/2,3/2$  стања услед спин-орбиталне интеракције, где  $J=1/2$  представља основно стање. Енергијски расцеп између ова два стања дублета је  $0.27\text{eV}$ . Атоми из  $p$ -серије имају малу вредност диполне статичке поларизабилности  $\alpha_d$ , која опада од  $\text{In}$  ( $30.4 a_0^3$ ) до  $\text{Xe}$  ( $27.3 a_0^3$ ) [14]. У групи IIIA од  $\text{B}$  до  $\text{Tl}$  расте утицај електронске корелације (утицај релативистичког доприноса) на поларизабилност услед спин-орбитног спаривања. Тако се и диполна статичка поларизабилност разликује за  $^2P_{1/2}$  и  $^2P_{3/2}$  стања [15]. Најновији табеларни преглед резултата за  $\alpha_d$  свих елемената показује да однос  $\alpha_d$  за  $\text{In}$  за стања  $^2P_{1/2} / ^2P_{3/2}$  износи  $61.9/69.6 a_0^3$  [16]. Основне особине индијума су приказане у табели 1.

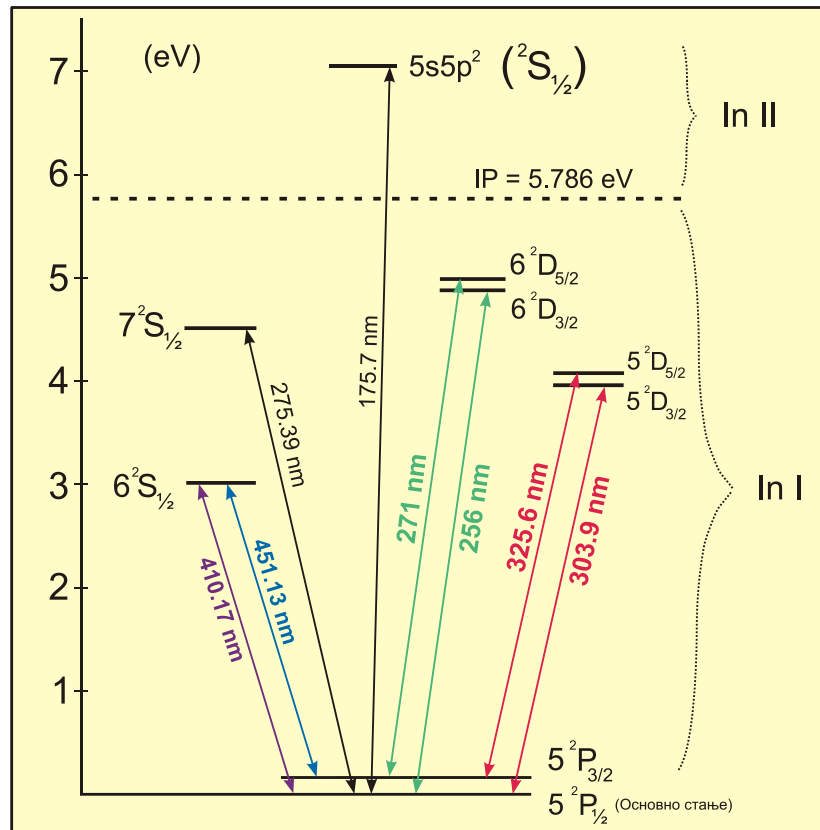
Табела 1. Основне особине индијума

Особине атома индијума	
Електронска конфигурација и терм основног стања ( $\text{In I}$ )	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p (^2P_{1/2})$
Прва енергија јонизације	5.786 eV
Електронска конфигурација и терм јона ( $\text{In II}$ )	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 (^1S_0)$
Друга енергија јонизације	8.87 eV
Температура топљења	429.75 K (156.6 °C)
Температура испаравања	1300 K (1030 °C)
Температура кључања	2345 K (2072 °C)
Терм дублета основног стања у LS нотацији	$5p^2 P_{1/2,3/2}$
Терм резонантног стања у LS нотацији	$6s^2 S_{1/2}$
Однос заступљености изотопа индијума	$^{115}\text{In} : ^{113}\text{In} = 95.7 : 4.3$
Време живота $6s^2 S_{1/2}$	$\tau = 6.3 \text{ ns}$
Време живота $5d^2 D_{5/2}$	$\tau = 7.7 \text{ ns}$
Дегенерација стања $5p^2 P_{1/2}$	$g = 2J+1 = 2$
Дегенерација стања $5p^2 P_{3/2}$	$g = 2J+1 = 4$

Најпрепознатљивије ексцитовано стање у атому In је  $6s^2S_{1/2}$ . Прелаз  $6S_{1/2} \rightarrow 5P_{1/2}$  је љубичасте боје на 410 nm, док је  $6S_{1/2} \rightarrow 5P_{3/2}$  је плаве боје на 451 nm. Однос гранања “branching ratio” ова два прелаза је 2:3. Сходно енергијској разлици од 0.274eV између  $^2P_{1/2}$  и  $^2P_{3/2}$ , на радној температури  $T=1300K$  на којој индијум испарава, око 16% атома пређе у метастабилно стање  $5p^2P_{3/2}$  процесом термализације [1]. Термална популација за дублетне линије основног стања је дата Болцмановом расподелом:

$$N(P_{3/2})/N(P_{1/2}) = g_{3/2}/g_{1/2} \exp(-\delta E/k_b T) \quad (2.1)$$

где је  $g_i$  дегенерација одговарајућег стања,  $\delta E$  је разлика између ова два стања,  $k_B$  је Болцманова константа, а  $T$  је радна температура. Шематски дијаграм енергијских нивоа у атому индијума су представљени дијаграмом на слици 2.



Слика 2. Шематски дијаграм енергијских нивоа атома индијума.

### 2.3. ИЗВОРИ ИНДИЈУМА

Откриће индијума се везује за имена немачких хемичара Фердинанда Раиха (Ferdinand Reich (1799-1882)) и Хиронимуса Теодора Рихтера (Hieronymus Theodor Richter) и годину 1863. Они су тражили трагове талијума у узорку руде цинка, кад су приметили сјајну индиго линију у спектру узорка која је указала на откриће новог елемента - индијума. Иако индијум није широко распрострањен у околини, његово присуство у земљиној кори се процењује на око 0.05 ppm (parts per million) за континенталне и око 0.072 ppm за океанске пределе. Ова концентрација је већа него концентрација сребра. Садашња производња индијума је 500 t годишње, али како су залихе на измаку, цена је нарасла са 60 долара у 2003. години на преко 1000 долара у 2006. за килограм.

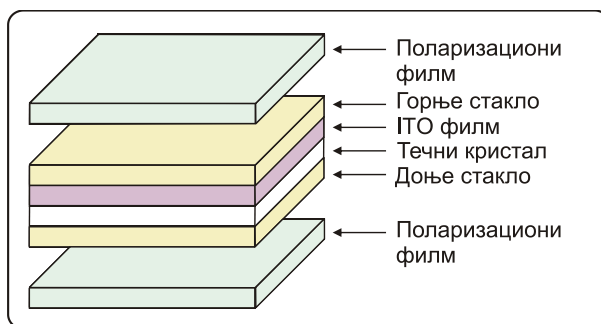
Највећи комерцијални извор индијума је сфалерит, главна руда цинка. Тиме је производња резерви индијума потпуно зависна од руде сфалерита и тешко је повећати производњу индијума кад је потражња за цинком мала. Срећом, тренутна потражња за цинком је значајна, што доприноси стабилно снабдевање индијумом. Мале количине индијума такође се јављају у рудама бакра, олова, калаја. Ако се екстрахује из концентрата цинка или олова добије се најмање 500 ppm индијума док се из руда добије око 50 ppm индијума [17]. Највећи део ипак се не користи у елементарном стању, већ се прерађује у разна једињења. Нпр. 65% светске производње индијума у 2000. години је искоришћено за производњу индијум цинк оксида. И Косметски рудници су на мети светске потражње јер поред осталих ретких минерала садрже и индијум. Сједињене Америчке Државе не производе индијум већ се ослањају на увоз из Кине, Канаде, Јапана, Русије и других земаља. Кина контролише преко 60% од светске производње индијума. Такође веома мало индијума се рециклира у Сједињеним Државама јер не постоји инфраструктура за прикупљање производа који садрже индијум. Употреба ИТО за рециклажу је само 15% ефикасна. Око 15% произведеног индијума се користи за израду електронских компоненти. Ниска тачка топљења индијума (429.75К) и могућност да проводи струју чине га важним за ниско температурне легуре и као заштитна плоча за облагање. Индијум се због правилне поларизације светлости користи за прављење

квалитетних огледала отпорних на корозију. Фолије од индијума се користе за процену дешавања у нуклеарним реакторима. Још се користи и као филтер светла у лампама натријума под ниским притиском. Није отрован, али је опрез при руковању потребан да не би дошло до експлозије.

## 2.4. ИНДИЈУМ И ВИСОКЕ ТЕХНОЛОГИЈЕ

Примарна употреба индијума је у индустрији високих технологија јер се користи за израду LCD (Liquid crystal display) дисплеја. То данас чини више од 50% потрошње индијума. Индијум оксид је транспарентан керамички материјал, који када се допира калајем (око 10%) постаје провидан остајући и даље транспарентан [18]. Индијум у облику индијум-калај оксида (Indium-Tin Oxide) се користи за производњу провидних електрода у сваком LCD дисплеју (90%  $\text{In}_2\text{O}_3$  и 10%  $\text{SnO}_2$ ). Површина стакленог супстрата, једног од основних делова LCD-а, је превучена поларизационим филмом док је унутрашња страна превучена функционалним (Indium Tin Oxide) филмом (слика 3). Око 92% металног индијума из ИТО се раствара у току процеса и прелази у кисели раствор.

Истраживање многих параметара и карактеристика плазме (температуре, густине, брзине...) добијене ласерском аблацијом на узорку ИТО у циљу што боље ефикасности овог једињења описано је у радовима [19, 20, 21].



Слика 3. Изглед пресека LCD панела. Видимо да је ИТО филм са обе стране обложен стаклом.

Једина негативна страна је што су високи трошкови производње индијума и његова реткост. Зато се пуно ради на тражењу замене за ИТО у погледу јединства оптичке транспарентности, електричне отпорности, механичке стабилности, отпора на корозију и нагризање. Тим научника из Холандије на челу са Cor Koning-ом и Paul van der Schoot-ом публиковали су 2011. године рад [22] у коме су нашли замену за ИТО у виду транспарентног филма нанотуба угљеника али му је проводљивост за фактор 100 мања од проводљивости ИТО.

Важна примена индијума је у производњи индијум фосфида (InP). То је бинарни полупроводник који се користи у електроници високе снаге и фреквенција због његове брзине која надмашује брзине у полупроводницима попут Si и GaAs. Такође се користи за израду ласерских диода и као замена InGaAs у оптоелектронским уређајима.

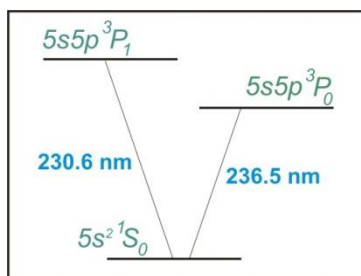
Важна употреба индијума је за облагање стакла. Ове облоге су транспарентне, али рефлектују инфрацрвену светлост. То ограничава пренос зрачења топлоте кроз стакло. Тако обложена стакла се користе за израду авионских прозора, затим за врата на фрижидерима и пећима. Мале количине индијума се такође користе као агенси за одмагљивање на прозорима авиона и локомотива. Такође у аутомобилима, индијум може решити проблем замрзавања ветробранског стакла. Неке аутомобилске индустрије су то решиле израдом стакла које не леди ни при температури од  $-18^{\circ}\text{C}$ . То је постигнуто наношењем танког слоја оксида калаја и индијума на стакло аута, те се вода на тој површини не може ни кондензовати ни мрзнути.

## **2.5. ОСТАЛЕ ПРИМЕНЕ**

Метода ласерског (Доплеровог) хлађења датира из 1975. године [23, 24], и омогућава хлађење атома до температура реда нанокелвина, високе је резолуције и потпуно елиминише проширење линија узроковано термалним кретањем атома. Атом се мора успорити да би се охладио, а то се чини преносом импулса фотона (из ласера) на атоме. При судару ласерске светлости са атомом који се креће, импулс

фотона се преда атому ( $p=h/\lambda$ ), чиме му се брзина промени за  $p/m$ . Да би се атоми успорили потребно је да ласер погађа атоме који се крећу ка извору светлости (Доплеров помак). Атом који се креће ка извору види да светло има краћу  $\lambda$  (плави помак), док онај који се удаљава види да светлост има већу  $\lambda$  (црвени помак). У ту сврху опто-манипулације атома индијума и ласерског хлађења група уз Бона је радила са прелазима атома индијума [25, 26]. Индијум има ( $P_{1/2}-S_{1/2}-P_{3/2}$ )  $\Lambda$  систем, са оптичким електронским прелазима на 410nm и 451nm, који су довољно блиски и могу да обезбеде потребне услове за ласерско хлађење [27]. Даље, стање  $5P_{3/2}$  је повезано са другим ексцитованим  $5D_{5/2}$  UV прелазом на 325.8 nm. Овај циклични прелаз  $5P_{3/2}$  ( $F=6$ )  $\rightarrow$   $5D_{5/2}$  ( $F=7$ ) је такође веома прикладан за ефикасно ласерско хлађење [28, 29].

Ласерски охлађени јони у радио фреквентном трапу омогућавају добијање високе резолуције у оптичкој и микроталасној спектроскопији. Ширење и помераји линија при прелазу код ових јона могу се практично занемарити, па прелазима код ових система могу да служе као фреквентни стандарди и за нека тестирања у фундаменталној физици [30]. Структура јона индијума ( $In^+$ ) је слична земноалканима који имају узане интеркомбинационе линије (то су линије између синглета и триплета) које су погодне као стандарди за мерење времена (optical frequency standard) високе тачности и стабилности. Интеркомбинациона линија  $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$  јона  $In^+$  приказана на слици 4 је око два реда величине ужа него линије код  $Ba^+$ ,  $Mg^+$  или  $Hg^+$  које су раније коришћене код ласерског хлађења. Зато је прелаз  $5s^2 ^1S_0 - 5s5p ^3P_0$  јона  $In^+$  са природном ширином од свега 0.8 Hz на таласној дужини 236.5 nm један од кандидата за израду атомских часовника [30, 31].



Слика 4. Енергетски дијаграм прелаза  $In^+$  јона (бројач протока времена).

Присуство индијума је проучавано и у астрофизици, и још увек има неразјашњених предлога у вези присуства овог атома у спектру Сунца. Наиме, у спектру Сунца је идентификована линија на 451.1 nm, и личи да припада другој компоненти резонантног дублета  $5p\ ^2P_{1/2,3/2} \rightarrow 6s\ ^2S_{1/2}$ , а позиционирана је на крилу јаке H $\delta$  линије из Балмерове серије. Остале линије индијума су или одсутне или помешане или су у региону који за сада не покрива соларни атлас. Међутим, постоје сумње да је ово јонска линија и да настаје услед велике ексцитационе енергије неког елемента који има мали први јонизациони потенцијал [32].

Даље, индијум се користи као трагач (tracer) у дво-линијским атомским термометријским мерењима флуоресценције (TLAF) [33-35]. У овој методи користе се два диодна ласера која раде на таласним дужинама 410 nm и 451 nm за ексцитацију температурно сензитивних  $5P_{1/2}-6S_{1/2}$  и  $5P_{3/2}-6S_{1/2}$  прелаза атома индијума расејаних у пламену. Захваљујући већој оптичкој јачини осцилатора атома него молекула, јаки флуоресцентни сигнали могу се добити на ниској ексцитацији. Предност атома индијума је што спин-орбитално цепање  $5p$  основног стања индијума доводи до енергијског расцепа ( $\sim 0.27\text{eV}$ ) који је једнак термалним енергијама (kT) при типичном окружењу сагоревања (1000-3000K) [33], тако да за  $kT_{\text{max}} \sim 0.27\text{eV}$ .

Уређаји нанометарске скале, у блиској будућности ће људској популацији бити стално доступни. Због изузетних и јединствених карактеристика, нано струне су идеални склопови блокова за електронику, уређаје за нано хирургију и полупроводничке уређаје [36,37]. Наноструне индијума имају температурно зависне електричне особине па су атрактивне у оптоелектронским уређајима, за биосензоре, соларне ћелије и меморијске уређаје. Електрична отпорност наноструна индијума опада брзо и кад достигне температуру суперпроводности, привлачан је за генераторе магнетног поља и суперпроводне квантне интерферентне уређаје (референца [38] и референце у њој).



# 3. Електрон-атомски судари

---

## 3.1. УВОД

Резултати експеримената електрон-атомских судара проверавају се поређењем са другим мерењима као и са теоријским прорачунима и моделима. Тако спрегнути теорија и експеримент дају бољи увид у структуру атома и ефекте који су изазвани при судару са електронима.

Судар између две честице (електрон-атом), без утицаја околних зове се бинарни, а добија се формирањем укрштених снопова тих честица у вакууму. Укупну енергију система доноси упадна честица (електрон). Онда из експеримента, анализом продуката интеракције (судара) по енергијама и правцима кретања могу се добити потпуни подаци о судару. А вероватноћа за сударе се описује преко величине зване *пресек*.

Сами сударни процеси расејања електрона на неутралној мети су подељени на еластичне и нееластичне. Код еластичног расејања упадни електрон део кинетичке енергије предаје мети, док се унутрашња енергија и квантно стање мете не мењају. Код нееластичног расејања упадни електрон преда мети неки квантни износ кинетичке енергије, што доводи до промене бар једног квантног броја мете и њене унутрашње енергије. Нееластично расејање се дели на ексцитацију (при којој се мења стање једног или више учесника у судару) и сударе уз прерасподелу или реакције (при којима се мења број учесника у судару). Електрон након интеракције може остати у пољу дејства мете, и то је онда захват. Међутим, ако се честице након интеракције раздвоје, тј. електрон напусти поље дејства мете, то је онда расејање. У

овом раду приказали смо резултате за еластично и нееластично расејање електрона при судару са атомом индијума.

Како је електрон честица мале масе и не може да преда велику количину енергије тешкој честици (атому, молекулу) при еластичном судару, предаја енергије се дешава кроз интеракцију са електронским омотачем. Са друге стране, електрони упадних енергија од 10 eV до 100 eV, који су у овој тези проучавани, већ су у стању да побуде али и јонизују атоме и то са великом вероватноћом [39]. Кад проучавамо еластично расејање, то значи да се део флукса електрона одлива и у нееластичне канале, тако да су ти електрони изгубљени за процес еластичног расејања. То је најизразитије на оним енергијама где је највећи допринос нееластичних процеса тоталном пресеку. Дакле, постојање нееластичних канала такође утиче и на еластично расејање. Побуђен атом, који се налази у неком дискретном везаном стању, најчешће после неког карактеристичног времена, познатог као средње време живота побуђеног стања, ослобађа се тог вишка енергије. Ослобађање енергије се одвија кроз емисију електромагнетног зрачења (фотона) или избацивањем неког од атомских електрона. Диференцијалне пресеке за овакве, нееластичне сударе проучавали су још Бете (1930) [40] и Инокути (1971) [41].

Екситација атома ударом електрона средњих енергија доприноси побуди и оптички дозвољених и оптички (спином) забрањених прелаза. Пресеци за екситацију спином забрањених прелаза се карактеришу великим вредностима на малим енергијама и брзим опадањем пресека са порастом енергије.

Монохроматски сноп електрона интерагује са атомским честицама у коначном простору који називамо интеракциона запремина расејавајући се при томе на комплексном потенцијалу мете. Детектор који хвата расејане електроне удаљен је од интеракционе запремине, тако да се у том простору они могу сматрати слободним. У проблематици судара најчешће се помињу пресеци за расејања, од којих је најважнија величина диференцијални ефикасни пресек (DCS). Експериментом се може мерити промена правца кретања, промена енергије и промена поларизације.

Диференцијални ефикасни пресеци су важни јер су то величине које поседују анизотропију у односу на углове расејања. Ми меримо експериментално управо

диференцијалне пресеке, и поредимо их са различитим теоријским моделима, па тако проверавамо ваљаност и теорије и експеримента. Потенцијал на коме се електрон расејава је комплексан, па се морају урачунати разни ефекти: силе привлачења електрона и језгра, силе одбијања електрона и електронског облака, као и спин-орбиталне и изменске интеракције при урачунавању релативистичких ефеката [1]. Зато смо експерименталне резултате за еластично расејање електрона на атому индијума [4] објавили у сарадњи са теоријском групом из Украјине (видети поглавље 6.2). У овом поглављу дат је теоријски концепт основних величина и релација у теорији расејања, као и модели који су коришћени за опис еластичног и нееластичног расејања електрона на атому индијума које смо експериментално одређивали.

### 3.2. КВАНТНИ ПРИСТУП ТЕОРИЈИ РАСЕЈАЊА

У квантној механици нема трајекторије као у класичној, већ можемо предвидети вероватноћу за расејање у одређени просторни угао. Проблем расејања са гледишта квантне механике описује се стационарном Шредингеровом таласном једначином [42]. Посматрамо расејање честице редуковане масе  $\mu$  и енергије  $E = \frac{p^2}{2\mu} = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}$  која долази из бесконачности (дуж  $z$  осе) и након интеракције са централним пољем  $V(\mathbf{r})$  расеје се у неки просторни угао  $d\Omega(\theta, \varphi)$  (где је  $(\theta, \varphi)$  угао између  $z$  осе и правца расејане честице):

$$\left[ \nabla^2 + k^2 - \frac{2\mu V(\mathbf{r})}{\hbar^2} \right] \psi(\mathbf{r}) = 0 \quad (3.1)$$

Ако је  $V(\mathbf{r}) \neq 0$  само у области интеракционе запремине, онда на великим растојањима опада брже од  $1/r$ , па се може занемарити и једначина (3.1) се своди на:

$$\left[ \nabla^2 + k^2 \right] \psi(\mathbf{r}) = 0 \quad (3.2)$$

Онда је асимптотско решење Шредингерове једначине (3.2) суперпозиција таласних функција упадног и расејаног таласа. Теоријски, може се рећи да је расејање дисторзија упадног равноталаса. Слободна честица, у нашем случају

електрон, описује се помоћу упадног равног таласа који се креће дуж  $z$ -осе  $\psi_{up} = e^{ikz}$  ( $z$  оса је одређена правцем међусобног кретања када су честице далеко). Расејани електрони се описују дивергентним сферним таласом  $\psi_{ras} = f(\theta, \varphi) \frac{e^{ikr}}{r}$ . Коначно, у области великих растојања, таласну функцију, уз граничне услове пишемо :

$$\psi(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \psi_{up} + \psi_{ras} = \left[ e^{ikz} + f(\theta, \varphi) \frac{e^{ikr}}{r} \right] \quad (3.3)$$

Функција  $f(\theta, \varphi)$ , назива се **амплитуда расејања** или форм фактор расејања, и њоме се урачунава зависност амплитуде сферног таласа од правца расејања. Видећемо да је квадрат амплитуде расејања сразмеран диференцијалом пресеку, величини која се може мерити експериментално. А амплитуда расејања се може теоријски израчунати.

### 3.2.1. Веза Диференцијалног пресека и амплитуде расејања

Број електрона који се расеју у просторни угао  $d\Omega$  у јединици времена ( $N_r$ ) директно је сразмеран броју честица по јединици површине у упадном млазу ( $N_0$ ). Онда диференцијални ефикасни пресек дефинишемо на следећи начин:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{N_r/d\Omega(\theta, \varphi)}{N_0/S} \quad (3.4)$$

По дефиницији, диференцијални пресек једнак је броју електрона који се у јединици времена расејавају дуж правца просторног угла  $d\Omega(\theta, \varphi)$  или односу флукса расејаних честица у правцу  $(\theta, \varphi)$  по јединици просторног угла  $d\Omega$  и флукса упадног млаза [43]. Флукс упадних честица дуж  $z$  осе једнак је густини струје вероватноће која је једнака релативној брзини кретања честица:

$$j_z = \frac{\hbar}{2\mu i} (\psi_{up}^* \frac{\partial \psi_{up}}{\partial r} - \frac{\partial \psi_{up}^*}{\partial r} \psi_{up}) = \frac{\hbar k_z}{\mu} \quad (3.5)$$

Ако израз  $\psi_{ras}$  заменимо у израз (3.5) добијамо радијалну густину струје вероватноће, односно флукс расејаних честица:

$$j_r = \frac{\hbar}{2\mu i} (\psi_{ras}^* \nabla \psi_{ras} - \psi_{ras} \nabla \psi_{ras}^*) = \frac{\hbar k_f}{\mu} |f(\theta, \varphi)|^2 \frac{1}{r^2} \quad (3.6)$$

Број честица које у јединици времена прођу кроз елемент површине  $r^2 d\Omega$  једнак је  $j_r r^2 d\Omega$ , а количник расејаног и упадног флукса износи:

$$\frac{\Phi_{ras}}{\Phi_{up}} = \frac{j_r r^2}{j_z} = \frac{k_f}{k_i} |f(\theta, \varphi)|^2 \quad (3.7)$$

и представља најважнији концепт теорије судара, *диференцијални пресек*, што је и најважнија величина за експериментална мерења расејања електрона на атомима [43].

Онда се диференцијални пресек одређује из једначине:

$$\frac{d\sigma(\theta, \varphi)}{d\Omega(\theta, \varphi)} = \frac{k_f}{k_i} |f(\theta, \varphi)|^2 \quad (3.8)$$

Код еластичног расејања је  $k_i = k_f$  па је онда диференцијални пресек:

$$\frac{d\sigma(\theta, \varphi)}{d\Omega(\theta, \varphi)} = |f(\theta, \varphi)|^2 \quad (3.9)$$

Последње две једначине дају нам директну везу теорије и експеримента. Диференцијалне пресеке можемо експериментално мерити, а амплитуде расејања се могу теоријски израчунавати.

Кад се посматра расејање безспинске честице, сви правци по азимутном углу  $\varphi$  су равноправни па се врши усредњавање по том углу:

$$\sigma(\theta) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{d\sigma(\theta, \varphi)}{d\Omega(\theta, \varphi)} d\varphi \quad (3.10)$$

Ово је диференцијални пресек по поларном углу  $\theta$ , у равни расејања усредњен по азимутном углу  $\varphi$ . Онда и амплитуда расејања  $f(\theta)$  зависи само од угла  $\theta$ , па диференцијални пресек за еластично расејање безспинске честице на краткодметном потенцијалу гласи:

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega(\theta)} = |f(\theta)|^2 \quad (3.11)$$

Број амплитуда расејања у изразу за диференцијални пресек зависи од учесника у сударном процесу. Различит је исход при расејању електрона на метама са

попуњеним и отвореним љускама [44]. Код лакших мета са попуњеним љускама (укупни спин је једнак нули) је доминантна интеракција у судару Кулонова (Coulomb) интеракција, која не зависи од спина, и описује се само комплексном амплитудом  $f$ . При еластичном расејању електрона на тежим атомима са попуњеним љускама, једино спин-орбитална интеракција може обрнути спин расејаног електрона и довести до поларизације електрона. Расејање се онда описује директном  $f(\theta)$  и спин-флип амплитудом  $g(\theta)$  која описује промену спина услед спин-орбиталне интеракције. Изменски процеси у овом случају, и ако се десе не могу довести до поларизације електрона. Диференцијални пресек је у том случају:  $\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f|^2 + |g|^2$ , а и расејани млаз је поларизован. За потпун опис овог процеса неопходно је познавање и модула и фаза ових амплитуда [45]. А ради потпуности експеримента, потребно је поред диференцијалног пресека измерити и промену поларизације расејаних електрона.

При расејању електрона на атомима са непопуњеним љускама, укупни спин је различит од нуле и тад битну улогу има изменска интеракција. Код лакших атома допринос спин-орбиталне интеракције можемо занемарити. Диференцијални пресек се описује синглетном  $f_s(\theta)$  и триплетном  $f_t(\theta)$  амплитудом:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{4}|f_s(\theta)|^2 + \frac{3}{4}|f_t(\theta)|^2 \quad (3.12)$$

Наш случај за расејање електрона на атому индијума је још сложенији случај, јер је индијум отворене љуске са једним  $5p$  електроном у последњој подљусци. Овде су значајне и спин-орбитална и изменска интеракција, те њихова интерференција доводи до поларизације. У експерименту М. Bartsch и сарадника [1] мерене су асиметрије при еластичном и нееластичном расејању поларизованих електрона на атомима Zn, Cd и In управо у циљу испитивања спин-зависних интеракција. Потврђено је да је код атома са затвореном љуском (Zn, Cd) доминантан механизам који узрокује асиметрије, спин-орбитална интеракција расејаног електрона у заклањајућем пољу језгра (Мотово расејање) [1]. И атом Zn и Cd су изучавани у нашој лабораторији ранијих година кроз расејања електрона на овим атомима [46, 47]. За случај индијума јасно је да и електронска конфигурација има утицаја на

асиметрије, па се морају укључити и ефекти fine структуре. То је потврђено и теоријским прорачуном у раду Klausa Bartschat-a [2]. Све ово указује на чињеницу да би било потребно за потпуни експеримент извршити и комплекснија мерења.

### 3.2.2. Прорачуни осталих пресека за еластично и нееластично расејање

Интеграцијом диференцијалних пресека  $DCS(E_0, \theta)$  (за еластично или нееластично расејање) по поларном углу  $\theta$  добијамо *интегрални пресек за расејање*:

$$Q_i = 2\pi \int_0^\pi DCS(E_0, \theta) \sin\theta d\theta \quad (3.13)$$

Постоје још две величине које играју важну улогу за опис електрон-атомских сударних процеса. То су пресек за пренос импулса и пресек за вискозност:

$$Q_m = 2\pi \int_0^\pi DCS(E_0, \theta) \left[ 1 - \left( 1 - \frac{\omega}{E_0} \right)^{1/2} \cos\theta \right] \sin\theta d\theta \quad (3.14)$$

$$Q_v = 2\pi \int_0^\pi DCS(E_0, \theta) \left[ 1 - \left( 1 - \frac{\omega}{E_0} \right) \cos^2\theta \right] \sin\theta d\theta \quad (3.15)$$

Ове величине имају важну улогу не само за одређивање транспортних параметара електрона већ и за проучавање особина гаса (нпр. вискозност) у кинетичкој теорији и механици флуида. Изрази за пресеке (3.14) и (3.15) су уопштени и односе се на нееластична расејања. Изрази за еластично расејање су слични, само је у њима изостављена екситациона енергија  $\omega$ .

Тотални пресек за расејање електрона на атому добија се као сума пресека за еластично расејање, пресека за нееластично и пресека за јонизацију:

$$Q_{tot} = Q_i^{el} + Q_i^{neel} + Q_{jon} \quad (3.16)$$

Јединица за диференцијални пресек по углу је  $[m^2/sr]$ , а за интегрални  $[m^2]$ .

Експериментално, диференцијални пресек одређује угаону расподелу интензитета електрона расејаних под углом  $\theta$  приликом побуде атома у квантно стање  $n$ . Угао  $\theta$  се креће у опсегу од  $0^\circ$  до  $150^\circ$  у нашем експерименту, а из угаоне расподеле интензитета могу се добити диференцијални пресеци ( $DCS$ ).

### 3.2.3. Метод парцијалних таласа

Ако је упадни сноп електрона представљен равним таласом дуж  $z$  осе, можемо га раставити на парцијалне таласе, а онда можемо израчунати промену фазе у сваком од њих помоћу потенцијала [48]. Важна особина је да честице у сферном потенцијалу очувавају момент импулса  $l$ . То значи да се свако стање система са различитим вредности момента импулса  $l$  може посматрати као независно расејање. Онда је решење Шредингерове једначине (3.1) таласна функција која се може описати као суперпозиција парцијалних таласа са различитим вредностима  $l$ :

$$\psi(r, \theta) = \frac{1}{kr} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l R_l(r) P_l(\cos \theta) \quad (3.17)$$

где су  $P_l(\cos \theta)$  Лежандрови полиноми, а  $R_l(r)$  је радијална функција. Кад се ова таласна функција раздвоји на радијални део и сферне хармонике  $Y_l^m(\theta, \varphi)$ , радијални део мора да задовољи једнодимензионалну радијалну једначину:

$$\left( \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + k^2 \right) R_l(r) = \frac{2\mu}{\hbar^2} V(r) R_l(r) \quad (3.18)$$

чија су решења представљена суперпозицијом радијалног упадног (долазећег) и расејаног (одлазећег) таласа [48]:

$$R_l(r) = \frac{1}{2^i} \left( e^{-i\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right)} - S_l e^{i\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right)} \right) \quad (3.19)$$

У случају еластичног расејања, матрица расејања  $S_l$  је једнодимензионална и може се изразити преко фазних помака  $\delta_l$ :  $S_l = e^{2i\delta_l}$ . Матрица расејања је оператор који преводи почетно у неко крајње стање система [49]. Амплитуду расејања онда у формализму парцијалних таласа пишемо [49]:

$$f(\theta) = \frac{1}{2k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) (1 - S_l) P_l(\cos \theta) \quad (3.20)$$

Користећи ортонормираност Лежандрових полинома, можемо израчунати тотални ефективни пресек ( $\sigma_u$ ) који се изражава преко ефективних пресека по парцијалним таласима ( $\sigma_l$ ):



$$\sigma_u = \sum_{l=0}^{\infty} \sigma_l(k) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{4\pi}{k^2} (2l+1) \sin^2 \delta_l(k) \quad (3.21)$$

Фазни помак је дефинисан асимптотским понашањем решења (3.19):

$$R_l(k) \sim e^{i\delta_l} \sin(kr - \frac{\pi}{2} + \delta_l), \quad r \rightarrow \infty \quad (3.22)$$

и јавља се као последица дејства потенцијала на функције парцијалних таласа. Другим речима ефекат потенцијала  $V(r)$  на расејану честицу је промена фазе осциловања појединих парцијалних таласа, па у зависности од знака потенцијала расејани талас жури или касни у односу на непертурбовани талас (који описује кретање слободне честице) за  $\delta_l$ . Нпр. кашњење у атрактивном потенцијалу се дешава јер долази до промене таласне дужине упадне честице која се креће брже, и  $\delta_l > 0$ . Фазни помаци се могу израчунати и помоћу метода фазних функција [50]. Познавање парцијалних пресека, односно фазних помака, од користи је у нискоенергијској области, где мали број парцијалних таласа учествује у укупном пресеку.

### 3. 3. МЕТОД ИЗОБЛИЧЕНИХ ТАЛАСА – нееластично расејање

У овој апроксимацији процес расејања се посматра као квантни прелаз електрона из континуалног стања у неко стање “изобличеног” потенцијала [50, 51]. При томе, упадном електрону се придружује таласна функција која описује његово еластично расејање на иницијалном потенцијалу атома. Расејаном електрону се придружује таласна функција која описује еластично расејање електрона на потенцијалу финалног стања атома. Ове таласне функције и антисиметризоване таласне функције за иницијално и финално стање система учествују у формирању таласних функција система. Антисиметризација таласних функција уноси у рачун ефекте измене, а изобличени потенцијал обухвата поларизацију и спин-орбиталну интеракцију. Након формирања таласних функција система и избора изобличеног

потенцијала, израчунава се матрица прелаза, а на основу ње и диференцијални пресек.

При електронској екситацији атома са  $N$  електрона из стања  $a$  у стање  $b$ , изобличени  $T$  матрични елемент је дат са:

$$T_{a \rightarrow b} = \langle \Phi_b^{DW}(N+1) | V - U | \Phi_a^{DW}(N+1) \rangle \quad (3.23)$$

где је:

$$\Phi_b^{DW}(N+1) = \phi_b(N) F_b^{DW-}(N+1) \quad (3.24)$$

$$\Phi_a^{DW}(N+1) = A \{ \phi_a(N) F_a^{DW+}(N+1) \} \quad (3.25)$$

Овде су  $\phi_{a,b}$  атомске таласне функције везаних стања  $N$  електрона Хартри-Фоковог типа,  $F_{a,b}$  су изобличене таласне функције упадног електрона које су решења Диракових једначина са укључењем изменских ефеката. Ефекти измене између упадног и атомских електрона урачунати су преко оператора антисиметризације  $A$ . Знаци  $(\pm)$  се односе на одлазећи и долазећи талас. Потенцијал електрон-атомске интеракције  $V$  је:

$$V = -\frac{Z}{r_{N+1}} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{|r_{N+1} - r_i|} \quad (3.26)$$

где је  $Z$  наелектрисање језгра атома,  $r_i$  ( $i=1, \dots, N$ ) су координате положаја атомских електрона, а  $r_{N+1}$  је положај упадног електрона у односу на атом.  $U$  је изобличени потенцијал који зависи само од координате упадног електрона  $r_{N+1}$ , и који одговара сферно-симетричном усредњеном статичком потенцијалу екситованог стања атома.

При решавању проблема расејања, прво се одаберу одговарајући пертурбациони потенцијал и атомске таласне функције зависно од атома мете. Сходно томе, постоје различите варијанте DW метода. За случај расејања електрона на лаким атомима користи се нерелативистички приступ (nonrelativistic DW method) где се за атомске таласне функције  $\phi_{a,b}$  узимају решења Шредингерове једначине Хари-Фоковог (Hartree-Fock) типа, док се изобличени таласи  $F_{a,b}$  развијају у формализму парцијалних таласа.

При расејању електрона на атомима велике атомске масе користи се релативистички метод апроксимације изобличених таласа (Relativistic Distorted Wave Approximation - RDW) [52, 53, 54]. У тој апроксимацији, таласне функције изобличених таласа ( $F_{a,b}^{+(-)}$ ) су решења Диракове једначине која представља основу релативистичке теорије честица спина  $\frac{1}{2}$  [53]. Овај RDW метод је коришћен за рачунање диференцијалних пресека за електронску ексцитацију резонантног стања  $5p \ ^2P_{1/2}$ - $6s \ ^2S_{1/2}$  атома индијума на малим угловима расејања у раду Das и сарадника [6]. Они су поредили своје вредности са нашим експерименталним резултатима које смо приказали у раду [5]. Метод RDW је погодан јер урачунава спин-орбиталну интеракцију која доводи до цепања стања и до дублета, што је у атому индијума и те како значајно.

### 3.4. МЕТОД ОПТИЧКИХ ПОТЕНЦИЈАЛА – еластично расејање

Анализом еластичних судара електрона на комплексним атомским метама настала је теоријска метода оптичких потенцијала (ОП). Она урачунава поларизационе ефекте који нису занемарљиви у случају малих и средњих упадних енергија. Овај метод је коришћен за теоријске прорачуне наших експерименталних резултата приказаних у овој тези, за еластично расејање електрона на атому индијума. Резултате смо публиковали заједно са теоријском групом из Украјине [4], а исти прорачун је коришћен код еластичног расејања електрона на атому Pb [55] и Ag [56] који су такође експериментално рађени у нашој лабораторији. Компликоване интеракције пројектил-мета замењене су једним оптичким потенцијалом (псеудо-потенцијалом) у коме се креће пројектил.

У нашим прорачунима је коришћен феноменолошки комплексни оптички потенцијал (ОП) [4, 57, 58]:

$$V_{opt}^{\pm}(r, E) = V_R^{\pm}(r, E) + iV_a(r, E) \quad (3.27)$$

који се зове СЕПАСо апроксимација. Све је рачунато у атомским јединицама (au):  $e=m_e=\hbar=1$ ,  $E=k^2/2$  је енергија, а  $k$  је момент импулса упадног електрона. Нотација " $\pm$ " означава вредности укупног угаоног момента електрона (total angular momentum of electron)  $j = l \pm 1/2$ , док је  $l$  момент импулса електрона (electron orbital momentum). Прорачуни у којима су искључени ефекти апсорпције представљају реални део оптичког потенцијала:

$$V_R^\pm(r, E) = V_s(r) + V_e(r, E) + V_p(r) + V_{so}^\pm(r) \quad (3.28)$$

и то је СЕПСо апроксимација. Чланови  $V_s$ ,  $V_e$ ,  $V_p$ ,  $V_{so}$  и  $V_a$  у једначинама (3.27) и (3.28) су статички, изменски, поларизациони, спин-орбитални и апсопциони потенцијали, респективно.

Густина електрона  $\rho(r)$  атома индијума потребна за рачунање  $V_s$ ,  $V_e$  и  $V_a$  добијена је у оквиру локалне DFT (density functional theory) са урачунавањем релативистичких ефеката. Методом најмањих квадрата примењеним на почетно уведене податке за тоталну густину електрона, најбоља апроксимација се добија из аналитичког израза датог у референци [59]:

$$\rho(r) = \frac{Z}{4\pi r} \left[ \sum_{i=1}^4 a \gamma_i a \lambda_i^2 \exp(-a \lambda_i r) + \sum_{j=1}^5 b \gamma_j b \lambda_j (b \lambda_j r - 2) \exp(-b \lambda_j r) \right] \quad (3.29)$$

где је  $Z = 49$  (атомски број) за атом индијума. Вредности параметара  $\gamma_i$  и  $\lambda_i$  у (3) дате су у Апендиксу А у нашем раду [4], у атомском систему јединица ( $\hbar = e = m_e = 1$ ).

*Статички потенцијал*  $V_s$  се добија помоћу овог израза (3.29) за електронску густину:

$$V_s(r) = -\frac{Z}{r} \left[ \sum_{i=1}^4 a \gamma_i \exp(-a \lambda_i r) + r \sum_{j=1}^5 b \gamma_j \exp(-b \lambda_j r) \right] \quad (3.30)$$

Изрази за  $\rho(r)$  и  $V_s(r)$  које смо користили су нешто комплекснији него аналитички изрази у референци (једначине (11) и (12) у [60]). У референци [60] изрази за  $\rho(r)$  и  $V_s(r)$  су добијени Дирак-Харти-Фок-Слатеровом апроксимацијом, и тамо је  $V_s(r)$  проста суперпозиција три Јукава (Yukawa) потенцијала. Међутим, као што се

види са слике 5, рачунање  $\rho(r)$  преко једначине (3.29) боље описује сложену структуру електронске љуске атома индијума.

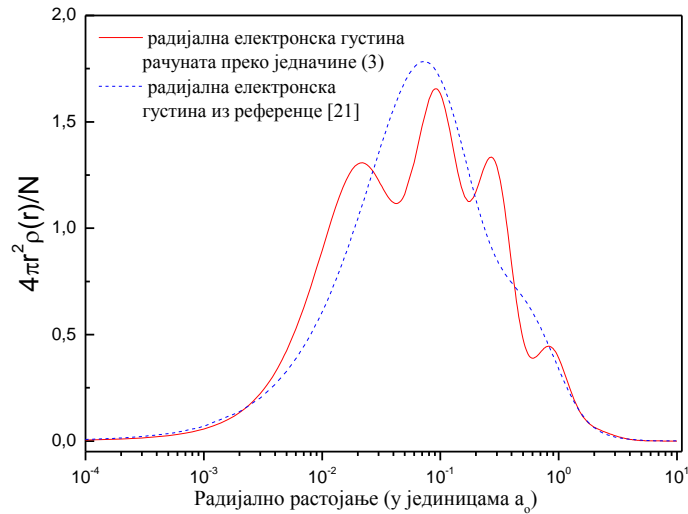
Потенцијал измене  $V_e$  је рачунат у апроксимацији слободног електронског гаса (free electron gas-FEG) [61] (једначина (2) у референци [58]):

$$V_e(r, E) = -\frac{2}{\pi} k_F(r) \left( \frac{1}{2} + \frac{1 - \xi^2}{4\xi} \ln \left| \frac{1 + \xi}{1 - \xi} \right| \right) \quad (3.31)$$

Овде је  $k_F(r) = (3\pi^2 \rho(r))^{1/3}$  Фермијев импулс електрона атома,  $\xi = k_s(r)/k_F(r)$ . За таласни број  $k_s(r)$  расејаних електрона, коришћен је израз (3.31) из референце [58]:

$$k_s^2(r) = k^2 + k_F^2(r) + 2I / [1 + (kr)^2 / 2] \quad (3.32)$$

где је јонизациони потенцијал за индијум  $I = 5.7864$  eV [62]. Једначина (3.32) задовољава следеће граничне услове:  $k_s^2 \xrightarrow{r \rightarrow \infty} k^2$   $k_s^2 \xrightarrow{r \rightarrow 0} k^2 + k_F^2 + 2I$ .



Слика 5. Радијална електронска густина  $4\pi r^2 \rho(r)/N$  редукована за атомски број  $N=49$ : — је рачунато преко једначине (3.29), - - - је  $\rho(r)$  узето из референце [22].

Поларизациони потенцијал  $V_p(r)$  у једначини (3.28) је корелационо-поларизациони потенцијал који се састоји из два дела [63]. На малим растојањима

$r \leq r_c$  он одговара електронском корелационом потенцијалу у атому и има форму (једначина (9) у референци [63]):

$$V_p(r) \equiv V_p^{SR}(r) = \begin{cases} 0.0311 \ln r_s - 0.0584 + 0.00133 r_s \ln r_s - 0.0084 r_s, & r_s < 1, \\ \gamma \left(1 + \frac{7}{6} \beta_1 r_s^{1/2} + \frac{4}{3} \beta_2 r_s\right) \left(1 + \beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s\right)^{-2}, & r_s \geq 1 \end{cases} \quad (3.33)$$

где је  $r_s(r) = [3/4\pi\rho(r)]^{1/3}$  и константе су:  $\gamma = -0.1423$ ,  $\beta_1 = 1.0529$ ,  $\beta_2 = 0.3334$ . На великим растојањима  $r > r_c$ , поларизациони потенцијал има добро познату асимптотску форму:

$$V_p(r) \equiv V_p^{LR}(r) = -\frac{\alpha_d}{2r^4} \quad (3.34)$$

где је статична диполна поларизабилност  $\alpha_d = 30.4 a_0^3$  [14]. Тачка првог пресека ова два дела поларизационог потенцијала  $V_p^{SR}(r)$  и  $V_p^{LR}(r)$  је  $r_c = 4.822 a_0$ .

*Потенцијал спин-орбиталне интеракције* упадног електрона са атомом има облик [64] (као и једначина (5) у референци [57]):

$$V_{so}^{\pm}(r) = \zeta^{\pm}(j, \ell) \frac{1}{r} \frac{dV_s}{dr} \frac{\alpha^2}{2 + \alpha^2 [E - V_s(r)]} \quad (3.35)$$

где је  $\zeta^+(j, \ell) = \ell/2$  за  $j = \ell + 1/2$  и  $\zeta^-(j, \ell) = -(\ell + 1)/2$  за  $j = \ell - 1/2$ , док је  $\alpha$  константа fine структуре.

Апсорпциони потенцијал  $V_a(r, E)$  је McCarthy типа [65, 66]:

$$V_a(r, E) \equiv V A_i(r, E) = -W_i(E) r^2 \rho_i(r) T_{loc}^{-2}(r, E), \quad i = 1, 2 \quad (3.36)$$

где је  $W_i(E)$  емпиријски параметар. За израчунавање локалне кинетичке енергије  $T_{loc}(r, E)$  коришћен је следећи израз:

$$T_{loc}(r, E) = E - V_s(r) - V_e(r, E) - V_p(r) \quad (3.37)$$

Потенцијал McCarthy типа, у референцама [65,66] је коришћен за расејања електрона на атомима идеалних гасова који имају затворену  $p$  подљуску. Међутим, у случају атома индијума недовољно је користити само густине за  $5p$  и  $5s^2$  подљуске у апсорпционом делу потенцијала. Зато су коришћена два типа апсорпционог

потенцијала у којима се сабирају електронске густине  $\rho_{5p}$ ,  $\rho_{5s}$  и  $\rho_{4d}$  у  $5p$ ,  $5s^2$  и  $4d^{10}$  подљускама на следећи начин:

$$VA_1 = -W_1(E)r^2\rho_1(r)T_{loc}^{-2}(r, E), \text{ где је } \rho_1 = \rho_{5p} + \rho_{5s} \quad (3.38)$$

$$VA_2 = -W_2(E)r^2\rho_2(r)T_{loc}^{-2}(r, E), \text{ где је } \rho_2 = \rho_{5p} + \rho_{5s} + \rho_{4d} \quad (3.39)$$

Електронске густине подљуски  $\rho_{5p}$  и  $\rho_{5s}$  су изражене преко атомских радијалних орбитала  $\varphi_{nl}$ :

$$\rho_{nl}(r) = N_{nl}|\varphi_{nl}(r)|^2 \quad (3.40)$$

где је  $N_{nl}$  број електрона у подљусци (аналитички изрази и параметри за ове орбитале дати су у Апендиксу Б у нашем раду [4]).

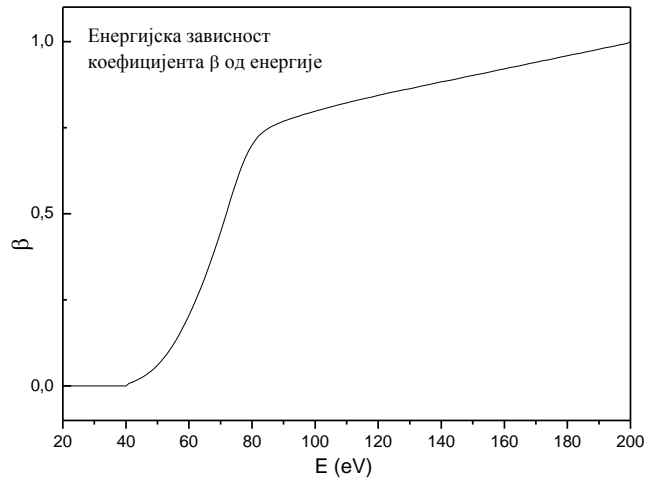
Теоријски прорачуни за угаону и енергијску зависност DCS-а са два  $VA_i$  потенцијала (3.33) су приказани на следећи начин. За 80eV и 100eV, DCS прорачун  $VA_2$  слаже се боље са експериментом него прорачун  $VA_1$ . Док на 40eV и 60eV прорачун  $VA_1$  показује боље слагање са експериментом. Међутим, на енергијама  $E \geq 80eV$  и за углове мање од  $30^\circ$  прелаз са  $VA_1$  на  $VA_2$  резултује у енергијској зависности DCS-а. Зато смо на средњим енергијама предложили следећу генерализацију McCarthy апсорпционог потенцијала:

$$VA_3(r, E) = -W_3(E)r^2[\rho_1(r) + \beta(E)\rho_{4d}(r)]T_{loc}^{-2}(r, E) \quad (3.41)$$

који се за мале енергије подудара са  $VA_1$  (за  $\beta = 0$ ), док се за велике енергије подудара са  $VA_2$  (за  $\beta = 1$ ). У једначини (3.38)  $\rho_{4d} = \rho_2 - \rho_1$  је густина електрона у  $4d^{10}$  подљусци и фактор  $\beta(E)$  има вредности између 0 и 1. Према томе, при урачунавању апсорпционих ефеката у једначини (3.41) за енергије од 60 to 80 eV, парцијални утицај  $4d^{10}$  подљуске може бити урачунат. Даље, како ће бити приказано касније, исто за 100 eV употреба прорачуна  $VA_3(r)$  са  $\beta = 0.8$  даје боље слагање са експериментом у понашању DCS-а у угаоном опсегу од  $90^\circ$  до  $120^\circ$  него прорачун са  $\beta = 1$ . Слично, за 80 eV боље слагање са експериментом је добијено са фактором  $\beta = 0.7$ . За 60 eV DCS рачун  $VA_3(r)$  са  $\beta = 0.2$  даје боље слагање са експериментом у

угаоном опсегу од  $80^\circ$  до  $120^\circ$  него са  $\beta = 0$ . На слици 6 приказана је енергијска зависност фактора  $\beta(E)$ .

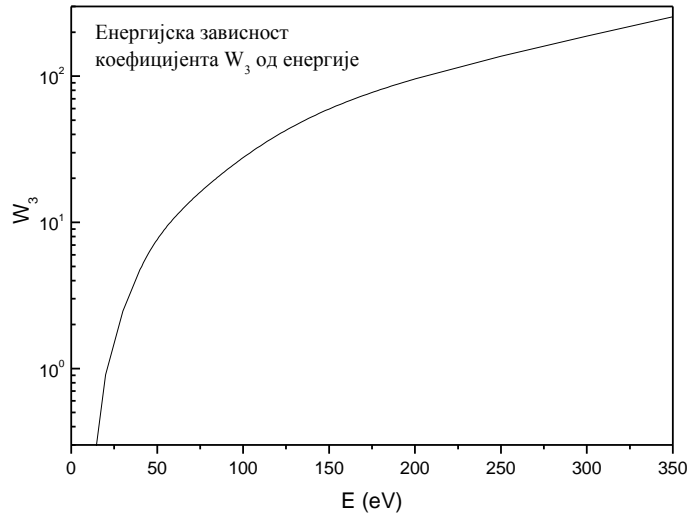
Параметар  $\beta(E)$  пре урачунавања  $\rho_{4d}$  у једначини (3.41) монотono расте од 0 до 1 са порастом енергије (видети табелу 2 и слику 6) и даје постепену промену облика потенцијала са енергијом, пре свега, радијалну позицију максимума  $|VA_3(r)|$ . Из табеле 2 видимо да је за  $E \leq 40$  eV  $\beta = 0$  и зато је  $VA_3 = VA_1$ , док је за  $E \geq 200$  eV параметар  $\beta = 1$ , и зато је  $VA_3 = VA_2$ . У опсегу енергија од 60 до 80 eV, узима се парцијални утицај електронске густине  $4d^{10}$  подљуске, и као што се види на слици 6, у том енергијском опсегу  $\beta(E)$  расте оштро али континуирано.



Слика 6. Енергијска зависност коефицијента  $\beta$  од упадне енергије.

Вредности  $W_i(E)$  параметара у једначини (3.36) ( $i=1,2$ ) и (3.41) ( $i=3$ ) у енергијском опсегу од 10 eV до 300 eV су одређени из услова најбољег слагања израчунатих апсорпционих пресека  $\sigma_{abs}(E)$  са доступним експерименталним пресецима за ексцитацију [67] и јонизацију [68,69] атома индијума. Глатка енергијска зависност параметра  $W_3(E)$  је приказана на слици 7. Пресеци  $\sigma_{exc}(E)$ ,  $\sigma_{ion}(E)$ ,  $\sigma_{in}(E)$  и нађене вредности параметара  $W_i(E)$  и  $\beta(E)$  приказани су у табели 2.





Слика 7. Енергијска зависност параметра  $W_3(E)$  за апсорциони потенцијал  $VA_3$ .

Табела 2. Параметри  $W_i(E)$  ( $au$ ) за апсорционе потенцијале  $VA_i$  (10), (15) и  $\beta(E)$  за  $VA_3$ . Експериментални нееластични пресеци  $\sigma_{exc}$ ,  $\sigma_{ion}$  и  $\sigma_{in} = \sigma_{exc} + \sigma_{ion}$  су у јединицама  $10^{-20} m^2$ .

E (eV)	$\sigma_{exc}$	$\sigma_{ion}$	$\sigma_{in}$	$W_1$	$W_2$	$W_3$	$\beta$
10	4.08	6.19	10.	0.114	–	0.114	0
20	3.72	11.48	15.	0.905	–	0.905	0
40	3.27	11.68	14.	4.75	4.56	4.75	0
60	2.90	10.44	13.	11.0	10.25	10.75	0.2
70	2.75	9.91	12.	14.86	13.62	14.2	0.45
80	2.60	9.36	11.	19.26	17.65	18.11	0.7
100	2.40	8.69	11.	30.3	27.4	27.68	0.8
200	1.72	6.38	8.1	114.1	95.8	95.8	1.0
300	1.38	4.96*	6.3	235.0	188.3	188.3	1.0

\*  $\sigma_{ion}$  вредности наведене из референце [69].

Метод рачунања у СЕПАСо апроксимацији за добијање комплексног парцијалног фазног помака  $\delta_\ell^\pm = \varepsilon_\ell^\pm + i\xi_\ell^\pm$  спроведен је коришћењем методе фазних функција [70,71]. Детаљи овог прорачуна дати су у референцама [4, 64] (видети

такође једн. (10) и (11) у [57]). Користећи израчунате фазне помераје  $\delta_l^\pm$ , можемо одредити директну амплитуду расејања:

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} \left\{ (l+1) \left[ e^{2i\delta_l^+} - 1 \right] + l \left[ e^{2i\delta_l^-} - 1 \right] \right\} P_l(\cos\theta) \quad (3.42)$$

и спин-флип амплитуду расејања:

$$g(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=1}^{\infty} \left[ e^{2i\delta_l^-} - e^{2i\delta_l^+} \right] P_l^1(\cos\theta) \quad (3.43)$$

диференцијални пресек за еластично расејање:

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = |f(\theta)|^2 + |g(\theta)|^2 \quad (3.44)$$

интегрални пресек за еластично расејање:

$$\sigma_{el} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_l \left\{ (l+1) e^{(-2\xi_l^+)} [\cosh 2\xi_l^+ - \cos 2\varepsilon_l^+] + l e^{(-2\xi_l^-)} [\cosh 2\xi_l^- - \cos 2\varepsilon_l^-] \right\} \quad (3.45)$$

пресек за апсорпцију који укључује електронске ексцитационе и јонизационе процесе:

$$\sigma_{abs} = \frac{\pi}{k^2} \sum_l \left\{ (l+1) \left[ 1 - e^{-4\xi_l^+} \right] + l \left[ 1 - e^{4\xi_l^-} \right] \right\} \quad (3.46)$$

Диференцијални пресек је одређен директном амплитудом расејања, али у околини дубоких минимума он значајно мења своју вредност (понекад и неколико редова величина). То је зато што на тим местима (у уском угаоном интервалу) спин-орбитална и изменска интеракција постају доминантније. Услед тога долази до промене поларизације расејаних електрона, и спин-флип амплитуда доминира у изразу за диференцијални пресек (једначина (3.44)). Тачке критичних минимума су од великог значаја при поређењу експерименталних и теоријских резултата [44] и за испитивање поларизационих процеса у електрон-атомским сударима [1, 2].

# 4. Оптичка спектроскопија

---

## 4.1.УВОД

Ласерски индукована спектроскопија пробоја (eng. Laser Induced Breakdown spectroscopy - LIBS) има широку примену у оптичкој спектроскопији за детекцију и анализу спектралних линија у узорцима. Резултати наших мерења линија индијума измерени овом техником представљени су у радовима [9 - 13]. Предност овакве анализе узорка је у томе што детектор може бити удаљен од мете, тако да се она не нарушава током мерења. И ласерски индукована флуоресценција (LIF) и LIBS имају сличне хардверске захтеве. Ради оптимизације техника аквизиције података паралелно смо се бавили и мерењима ласерски индуковане флуоресценције. Прелиминарни резултати из ове области објављени су у радовима [72, 73].

Основни делови уређаја у емисионој спектроскопији су извор зрачења, дисперзиони елемент (спектрограф), оптички детектор (CCD и стрик камера) као и управљачка електроника и компјутер. Као интензивни извори монохроматског зрачења у оптичкој спектроскопији се користе ласери. Ми смо у овом експерименту за побуду користили оптички параметарски осцилатор који ради у опсегу (320nm-475nm) и Nd:YAG ласер (основни хармоник 1064 nm). За фокусирање ласерског зрачења користили смо сочиво фокалне дужине 40.5 mm. Велики интензитет ласерског зрачења може узроковати breakdown у ваздуху (због честица прашине) пре фокуса на површини мете. Ради избегавања овог проблема и постизања стабилног breakdown ефекта фокусирајуће сочиво се постави на мало краће растојање него што

је фокална дужина од мете. Друго сочиво истих карактеристика користи се за колекцију оптичке емисије из LIBS плазме и води се даље на спектрограф.

Дакле, фокусирано ласерско зрачење при интеракцији са површином чврстог узорка индијума користи се за добијање ласерски индукованог пробоја (breakdown) на површини узорка. Исход ове интеракције зависи од експерименталних услова који укључују карактеристике ласера (густину снаге ласера (irradiance), таласну дужину, трајање импулса, репетицију), карактеристике мете (термалне и оптичке) и околну атмосферу (гас, притисак) [74-77]. Код наносекундних ласерских импулса мањег интензитета (густина снаге  $< 10^8 \text{ W/cm}^2$ ) доминантни механизми при ласерској аблацији су термални (топљење, испаравање) [76]. За пикосекундне и наносекундне импулсе великог интензитета значајни су и термални и нетермални механизми. Код снажних фемптосекундних ласера, примарни механизам аблације је Кулонова експлозија [76]. Типичне густине снаге наносекундних ласерских импулса за формирање LIBS плазме је од  $10^8$  to  $10^{11} \text{ W/cm}^2$  за чврста тела на атмосферском притиску [74].

Пошто ласерски индукована плазма има временску еволуцију (шири се и хлади током времена), значајна је могућност временског разлагања нашег система за детекцију сигнала. На тај начин смо у могућности да добијемо оптичке спектре за различита времена током хлађења плазме, и да интегралимо опсег који нас занима. Такође, подешавањем времена кашњења и експерименталних услова можемо избећи ефекте самоапсорпције, ширења линија и велики интензитет континуума, који нарушавају оптички сигнал.

## **4.2. ПРИМЕНА LIBS - а**

Анализа оптичких спектра добијених техником LIBS-а даје важне информације о атомима и јонима у плазми, као и тренутну информацију о густини, температури. Предности технике LIBS-а су бројне и у фундаменталним истраживањима и у индустрији [78, 79], почев од могућности брзог прикупљања спектра и детекције широког спектралног подручја чиме је омогућено анализирање

било ког хемијског елемента у било каквом материјалу. Због велике осетљивости, неки елементи (Cl, F) се тешко детектују конвенционалним спектроскопским методама [80, 81]. Ова метода не захтева посебну припрему узорка који се испитује, што важи за сва три агрегатна стања, и омогућава истовремену вишеелементалну анализу. И аблација и екситација се дешавају на истом месту "focal volume". То је брза техника која се одвија у реалном времену, "real time" анализа, и прилагодљива је различитим сценаријима и приступима мерења, а погодна је и за мерење концентрације елемената у траговима. То је значајно код бенигних и малигних ћелија тумора у медицинској дијагностици, у анализи пигмената који се користе у сликарству, код испитивања токсичних материја у храни, олова у води [82] и контаминираности оловом у животној околини [83]). Ово је минимално деструктивна техника јер оштећења на узорцима нису шири од 40  $\mu\text{m}$  нити дубља од 10  $\mu\text{m}$ , па је погодна у анализи музејских експоната [84], у анализи археолошких ископина [85, 86], бронзе на старим сликама [87] итд. Користи се за отклањање нечистоћа на разним површинама уз вршење "on-line" праћења процеса бушења чиме се контролише количина отклоњеног материјала (нпр. у стоматологији, индустријској производњи...).

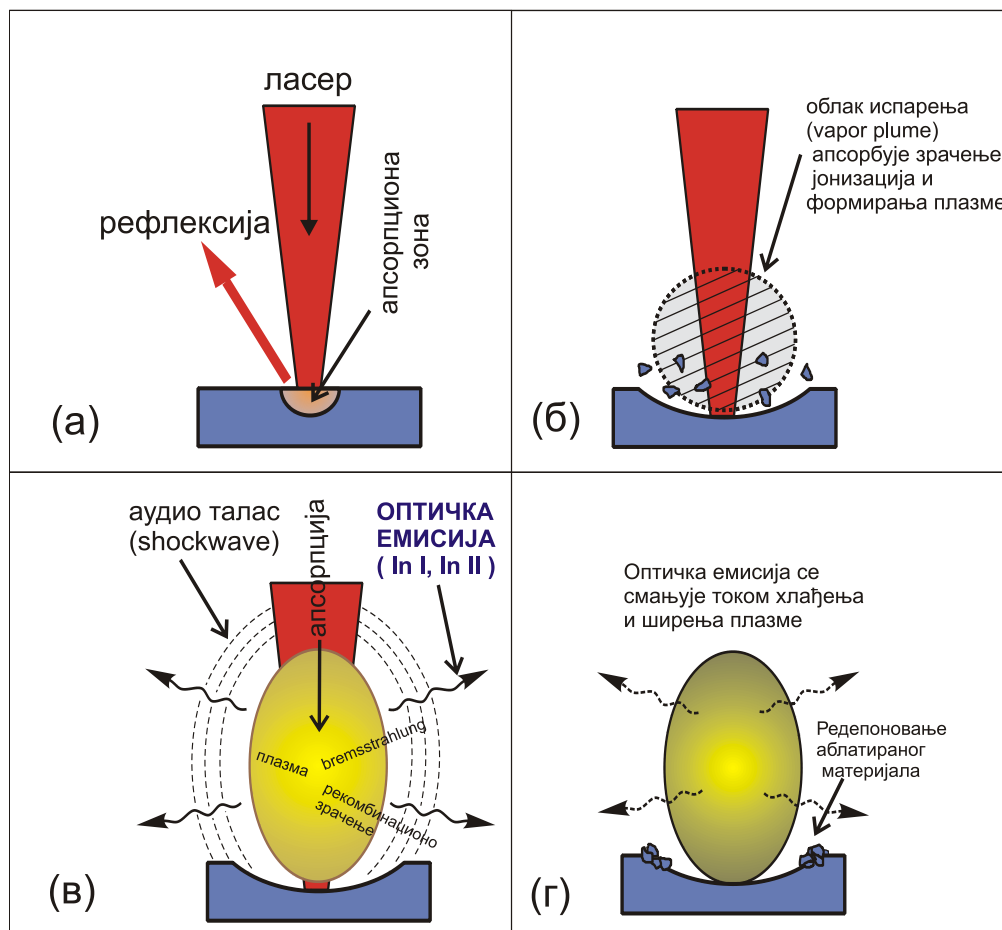
LIBS се може применити на разне врсте узорака: метале, полупроводнике, стакло, изолаторе, пластику, електронске материјале, биљке, биолошка ткива, земљу, танке слојеве боја на сликама. У плазми насталој ласерском аблацијом могу се добити нови молекули који могу бити значајни за развој нових технологија [88, 89] (стварање наночестица, танких филмова, нових извора светлости...).

Поред ових предности ова техника има и извесне недостатке. Приликом аблације материјала из комплексног узорка, матрични елементи могу довести до нелинеарности у емисионом спектру и тако се може пореметити квантитативно одређивање хемијског састава [74, 90, 91]. Други недостатак LIBSa је слаба shot-to-shot репродуцибилност у плазми [92]. То се може приписати условима мерења (температура, притисак, нехомогеност узорка), као и стохастичким флукуацијама у плазми.

Недостатак LIBSa је што ова техника заснована на претпоставци локалне термодинамичке равнотеже (LTR) у плазми, што се тешко може постићи. Даље, применљивост ове технике захтева још једну претпоставку, да је плазма оптички танка. То значи да се зрачење из плазме, у оном делу спектра који нас занима, емитује без значајне апсорпције или расејања, тј. да су стимулисана емисија и апсорпција занемарљиви у поређењу са спонтаном емисијом [74, 93]. Ако није оптички танка, онда самоапсорпција може да смањи интензитет емисионих линија. Тада спољашњи слојеви плазме апсорбују зрачење које емитује унутрашњи део плазме, што доводи до приметног пада у интензитету. Самоапсорпција се генерално среће у емисионим линијама код којих је најнижи побуђени енергијски ниво што ближи основном [94]. Највећу вероватноћу за самоапсорпцију имају прелази који су карактеристични за дати елемент (нпр. резонантни) [74]. И стално у плазми постоји такмичење, оно што један атом емитује, други може апсорбовати. Емисионе линије у којима нема самоапсорпције се боље фитију Лоренцијаном, док се самоапсорбоване линије боље описују Гаусовим профилем [94]. У лабораторијским условима претпоставља се да зрачење кроз плазму пролази неометано (нема самоапсорпције), тј. да је плазма оптички танка.

#### **4.3. ИНТЕРАКЦИЈА ЛАСЕРА СА ПОВРШИНОМ МЕТЕ И ФОРМИРАЊЕ МИКРОПЛАЗМЕ**

Кад се LIBS изазива фемтосекундним ласером (густине снаге су веће од  $10^{13}\text{W}/\text{cm}^2$ ) тада мета директно прелази из чврсте у гасовиту фазу. Међутим, у наносекундном подручју (као што је наш) формирање ласерски индуковане плазме (breakdown) се одвија спорије и у неколико фаза [95]. То су: интеракција ласерског снопа са површином мете (загревање, испаравање, растављање везе - breakdown) и уклањање честица са мете. Све ово се назива ласерска аблација. Онда следи формирање микроплазме, а затим ширење и хлађење плазме. Шематски приказ процеса током ласерске аблације приказан је на слици 8.



Слика 8. Ласерска аблација и формирање ласерски индуковане плазме наносекундним ласерским импулсом.

Кад се ласерски импулс фокусира сочивом на мету, дешава се апсорпција ласерског зрачења која зависи од рефлексије, таласне дужине ласера и дужине ласерског импулса [95] (слика 8(a)). Апсорбована енергија се конвертује у топлоту узрокујући испаравање мале количине мете. То је процес ласерске аблације, а дешава се готово тренутно, краће од наносекундног имулса. Изнад површине мете се тада формира облак испарења високог притиска-аблацијски облак (varog plume). Ласерска аблација је одређена брзином којом се апсорбује ласерска енергија и брзином којом се губи део енергије због термалне проводљивости узорка. Индијум има малу термалну проводљивост. Пошто се аблација изврши пре краја наносекундног

ласерског импулса, преостали део те ласерске енергије се апсорбује од стране аблационог облака до формирања јонизоване плазме (слика 8(б)).

Два доминантна механизма апсорпције која утичу на јонизацију аблацијског облака су инверзно закочно зрачење (inverse bremsstrahlung - IB) и фотојонизација побуђених честица. Инверзно закочно зрачење настаје тако што слободни електрони апсорбујући фотоне из ласерског зрачења повећавају своју  $E_k$ , па даљим сударним процесима са јонима и неутралима јонизују атоме и јоне. Ефикаснији IB процес јонизације је при интеракцији електрона са јонима него са неутралима. Коефицијент апсорпције за инверзно закочно зрачење је облика [97]:

$$\alpha_{IB} \approx 1.37 * 10^{-35} \lambda^3 N_e^2 T_e^{-1/2} \quad (4.1)$$

одакле се јасно види да је овај вид апсорпције ефикаснији у IR него у UV области. Мада ефикасност овог процеса опада са порастом  $T_e$ .

Фотојонизација (PI) је процес у коме атоми и молекули апсорбују фотоне и јонизују се. Битно је да је енергија апсорбованог фотона реда величине јонизационог потенцијала, а то је нарочито случај у VS и UV области ласерске побуде, сходно апсорпционом коефицијенту који је облика:

$$\alpha_{PI} \approx \sum_n \frac{(E_{ion})^{5/2}}{(h\nu)^3} * N_n \quad (4.2)$$

где је  $N_n$  густина атома n-тог стања. Зато је овај процес израженији за краће таласне дужине ласерског импулса.

Генерисана плазма се састоји од атома, јона и слободних електрона. Сматра се електро неутралном са једнаким бројем позитивних и негативних наелектрисања. Кад плазма у фокалној запремини достигне максимални притисак, наступа њено ширење у околни гас уз видљиво и звучно пуцкетање “shockwave“ (слика 8(в)). Ширење ихлађење плазме се одвија уз емисију, најпре континуума а затим и карактеристичних линија које су од значаја за LIBS анализу. Материјал настао у процесу аблације се током хлађења поново депонује на зиду кратера и површини око њега (слика 8(г)). Ивице плазме се брзо шире и тиме се смањује густина јона и електрона, и тај даљи део од површине постаје транспарентан за фотоне.



Шта се још дешава током апсорпције и формирања плазме? Ова плазма ће направити оклоп “*plasma shielding*” који одређује аблатирану масу и штити мету даљег разарања ласерском енергијом [95]. Главни процеси који утичу на формирање оклопа су апсорпција ласерске енергије електронима кроз инверзно закочно зрачење (IB) и мултифотонска јонизација (доминантнија на краћим таласним дужинама). Са друге стране, ако се овај оклоп формира прерано, плазма ће бити оптички густа и вишак енергије у плазми се ослобађа као интензивно континуум зрачење које маскира емисију линија у раној фази плазме. Зато LIBS уређаји користе временске јединице, и подешавањем времена кашњења и времена интеграције могу се избећи велики континууми. Оклоп плазме и интензивни континуум су израженији код наносекундних импулса и могу се редукovati и избећи коришћењем пико и фемптосекундних ласера [75].

#### **4.3.1. Оптичка емисија при хлађењу и ширењу плазме**

Оптички спектар из ласерски добијене плазме састоји се из два дела: емисије линија и емисије континуума као што је приказано и објашњено на слици 9. Наиме, електронски прелази се могу поделити у три врсте. Континуум настаје близу површине мете и покрива спектрални опсег од око 2nm до 600nm [76]. Континуално зрачење се емитује из плазме у раној фази као резултат слободно-слободних и слободно-везаних прелаза електрона. Слободно-слободни прелази се дешавају кад слободни електрон изгуби део своје  $E_k$  при судару са неутралима или у Кулоновом пољу јона, а енергија тог зрачења чини континуум. То је закочно зрачење (Bremsstrahlung). Други процес који доприноси континууму је електронско јонска рекомбинација (рекомбинационо зрачење). То је слободно-везани прелаз, у коме слободни електрон бива захваћен у неко од везаних стања јона (коме преда  $E_k$ ) уз зрачење фотона. Ако се захват деси на неутралу, настаје негативни јон.

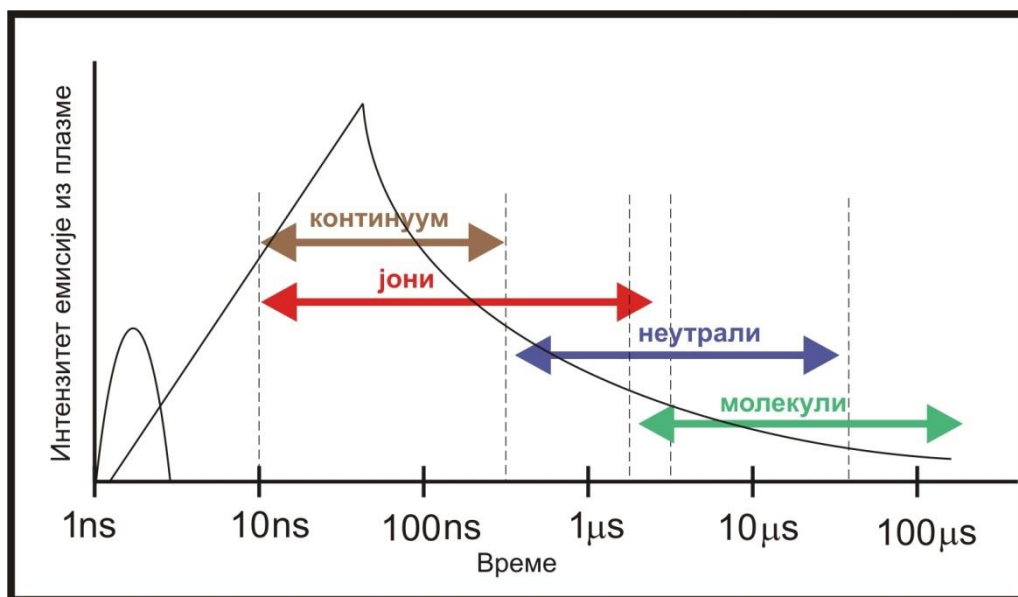


Слика 9. Три прелаза која дају допринос оптичкој емисији атома и јона.

Трећа врста радијативних прелаза чине везано-везани прелази, који су одговорни за емисију дискретних емисионих линија елемената присутних у узорку. Настају кад везани електрон пређе са горњег на доњи атомски ниво уз ослобађање фотона. Свака линија има одговарајући LIBS спектрални пик, а интензитети пикова омогућавају да се додатно одреди и однос концентрација елемената у узорку. Зависно од густине плазме, околног гаса, трајање живота емисионих линија износи од 300 ns до 40  $\mu$ s [76].

### 4.3.2. Временска еволуција ласерски индуковане плазме

Због краткоће временске скале која описује формирање и еволуцију ласерски индуковане плазме још не постоји задовољавајући модел који би ефикасно описао комплексне и брзе интеракције код феномена ласерске плазме [74]. LIBS плазма је у раној фази високо јонизована али након рекомбинације и релаксације постаје слабо јонизована. У раној фази се емитује заочно зрачење, тако да време живота плазме постаје интересантно тек у каснијој фази кад се емитује рекомбинационо зрачење.



Слика 10. Еволуција током времена оптичког емисионог интензитета ласерски индуковане плазме наносекундним импулсним ласером.

Временска еволуција плазме добијене наносекундним Nd:YAG ласерским импулсом приказан је на слици 10. Види се да емисија почиње одмах након ласерског импулса и достиже максимум на око 100 ns после формирања облака. У раној фази плазме доминира емисиони континуум, а са ширењем и хлађењем плазме емисионе линије израћају из континуума у виду доминантног оптичког сигнала. Линије јона (вишеструко јонизованих атома) емитују се током ширења из дубљег дела облака уз површину мете, док се неутрали налазе даље, по ободу облака који се шири.

Емисија вишеструко јонизованих атома се емитије током формирања плазме, док се једноструко јонизоване и линије неутрала виде пар стотина наносекунди након формирања плазме. Снимање емисионих линија у сврху елементалне анализе (што је и циљ LIBSa) зависи од избора времена кашњења (delay time). Треба бирати такво време за које ће однос емисије линије/континуум бити што већи.

Време живота LIBS плазми креће се у опсегу од ns до  $\mu$ s, и зависи од ласерске енергије која се уложи. Велика сметња претпоставци локалне термодинамичке равнотеже у ласерски индукованој плазми је њено брзо ширење.

#### 4.4. ОСНОВНЕ ОСОБИНЕ ЛАСЕРСКИ ДОБИЈЕНЕ ПЛАЗМЕ

За одређивање карактеристика плазме LIBS техником, неопходно је да се добије оптички танка плазма. У таквој плазми се ефекти апсорпције и расејања могу занемарити. Ако плазма није оптички танка долази до самоапсорпције емитованог фотона. Околна атмосфера има велики утицај на ширење линија и феномен самоапсорпције, тако да битну улогу има регион (растојање од површине узорка) у облаку плазме са ког се детектује емисија [75].

Други важан услов приликом карактеризације LIBS плазме заснива се на претпоставци локалне термодинамичке равнотеже (LTE), у којој дистрибуција слободних електрона може да се прикаже приближно Максвеловом расподелом. Ако је LIBS плазма релативно густа ( $n_e > 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) и на ниској температури расподела електрона по брзинама може бити Максвелова [96]. Услов LTE захтева да сударни ексцитациони и деексцитациони процеси (термалним електронима) доминирају над радијативним, односно да је електронска густина довољно велика [96]. Тада је сударна ексцитације термалним електронима доминантан механизам трансфера енергије, како због великих брзина тако и због дугодометности Кулонове интеракције. Онда LIBS плазму која је у (LTE) описујемо једном електронском температуром  $T_e$  и једном електронском густином  $n_e$ , и то су локалне вредности током експанзије плазме. Типичне електронске густине су  $10^{15} < n_e < 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  и температуре

$0.5\text{eV} < T_e < 2\text{eV}$  за LIBS плазме ( $1\text{eV} = 11600\text{K}$ ). Електронске густине могу бити и веће код плазми добијених под атмосферским условима [100].

#### 4.4.1. Профили емисионих линија и њихово ширење

Профили спектралних линија (ширина, облик и интензитет) које се емитују приликом везано-везаних прелаза зависе од параметара плазме (температура, притисак и електронска густина) дајући тако информацију о условима у плазми добијеној ласерским пробојем. Постоји више механизма ширења и померања линија, али су у LIBS плазми најдоминантнија ширења услед Штарковог и Доплеровог ефекта. Природно ширење се јавља као последица коначности времена живота атома у побуђеном стању. Доплерово (термално) ширење јавља се услед кретања атома емитера у односу на детекциони систем, па постоји помак ка црвеном или плавом код емитованих фотона). То кретање може бити термално, услед турбуленција, кретање дела плазме или целе плазме. Ширење услед притиска је последица интеракције емитера са околним честицама пертурберима, и зависи од њихове концентрације, тј. од притиска. Ово ширење може бити: резонантно (где је емитовани фотон претрпео измену енергије између емитера исте врсте), ван дер Валсово (ако емитер интерагује са неутралним атомима) и Штарково ширење (ако емитер интерагује са наелектрисаним честицама-јонима и електронима).

У LIBS плазмама се често налази на ширење линија услед Штарковог ефекта, на Доплерово ширење као и на резонантно ширење. Линијски профил при само Доплеровом ширењу описује се Гаусијаном [74]:

$$I(\sigma) = \left(\frac{4\ln 2}{\pi\Gamma^2}\right) e^{\left[\frac{-4\ln 2(\sigma-\sigma_0)^2}{\Gamma^2}\right]} \quad (4.3)$$

док природно ширење линија и Штарково доводе до Лоренцовог линијског профила:

$$I(\sigma) = \frac{\left(\frac{\Gamma}{2\pi}\right)}{(\sigma-\sigma_0)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (4.4)$$

Конволуцијом Гаусовог и Лоренцовог профила добија се Воигтов профил [74], мада допринос једног или другог профила могу доминирати зависно од тога који је примарни механизам линијског ширења.

У LIBS добијеној плазми ширење услед Штарковог ефекта је најизраженије у раној фази плазме када је велика густина слободних електрона и јона, као и у близини површине узорка. Током временске еволуције плазме, електронска густина се смањује, па доминантније постаје Доплерово ширење [99].

#### 4.4.2. Одређивање електронске температуре ( $T_e$ )

Уз претпоставку да је плазма у локалној термодинамичкој равнотежи (LTE) и да је оптички танка, онда се може описати једном електронском температуром  $T_e$ . Три најчешће коришћена начина за рачунање температуре у LIBS техници су: метод количника интензитета две линије, Болцман плот и метод количника интензитета линије и континуума. Који је метод најприкладнији зависи од експерименталних услова. Ми смо за одређивање температуре испробали и метод количника интензитета две линије и Болцман плот. Релативни интензитети емисионих линија се не измере увек прецизно, тако да учешће више од две линије даје бољу тачност. Болцман плот је графички метод у коме се истовременом анализом неколико емисионих линија из нагиба праве одређује вредност температуре  $T_e$ .

Ако је  $N_0$  популација основног стања, популација првог ексцитованог  $N_1$  итд, онда тотална густина  $N$  гласи:

$$N = N_0 + \frac{g_1}{g_0} e^{\left(\frac{-E_1}{kT}\right)} + \frac{g_2}{g_0} e^{\left(\frac{-E_2}{kT}\right)} + \dots = \frac{N_0}{g_0} \sum_{j=0}^{\infty} g_j e^{\left(\frac{-E_j}{kT}\right)} = \frac{N_0}{g_0} Q(T) \quad (4.5)$$

где је  $Q(T) = \sum_{j=0}^{\infty} g_j e^{\left(\frac{-E_j}{kT}\right)}$  партициона функција (статистичка тежина основног стања) [74]. Популација  $j$  стања  $N_j$  у односу на основно стање гласи:

$$N_j = N_0 \frac{g_j}{g_0} e^{\frac{-E_j}{kT}} \quad (4.6)$$

Интензитет зрачења емисионе линије са нивоа  $j$  [74] гласи:

$$I = \frac{h\nu AN_j}{4\pi} \quad (4.7)$$

Из једначина (4.6) и (4.7) добија се израз [99]:

$$\frac{I\lambda}{gA} \frac{4\pi Q}{hcN_0} = e^{-\frac{E}{kT}} \quad (4.8)$$

И користећи логаритам добија се:

$$\ln\left(\frac{I\lambda}{gA}\right) + \ln\left(\frac{4\pi Q}{hcN_o}\right) = -\frac{E}{kT} \quad (4.9)$$

Овај израз представља једначину праве са нагибом  $(-1/kT)$ . Кад се нацрта график  $\ln(I\lambda/gA)$  у зависности од  $E$  за неколико емисионих линија, из коефицијента правца се лако одређује температура [101].

Ако се температура одређује из односа интензитета две линије  $\lambda_{ij}$  и  $\lambda_{mn}$ , неопходно је да су им горњи нивои различити ( $E_i \neq E_m$ ):

$$T = \frac{E_i - E_m}{k \ln\left(\frac{I_{mn}g_iA_{ij}}{I_{ij}g_mA_{mn}}\right)} \quad (4.10)$$

Приликом одабира парова линија треба гледати да то буду линије што ближе по таласној дужини, а са што удаљенијом енергијом горњег нивоа.

#### 4.4.3. Одређивање електронске густине ( $n_e$ )

Електронска густина је битан параметар који описује LIBS плазму и од круцијалног је значаја за успостављање равнотежних услова. Постоје два начина да се одреди електронска густина у плазми:

1. Мерењем Штарковог ширења профила линије
2. Мерењем односа популације за два сукцесивна јонизациона стања истог елемента.

Главни узрочник ширења линија у LIBS експерименту је Штарков ефекат, док се други механизми (Доплеров ефекат, Ван дер Валсово ширење и резонантно ширење) могу занемарити [96]. Наиме, електрично поље индуковано електронима у плазми пертурбује енергијске нивое појединих јона и тако изазива ширење емисионих линија са тих ексцитованих нивоа. Штарково ширење профила једне изоловане линије тако може да послужи за процену електронске густине. Обично се у LIBS условима може занемарити јонска интеракција, тако да у изразу за ширење остаје само члан који потиче од електронске интеракције. Ако још занемаримо остале изворе ширења (природно, Доплерово...) добија се [75, 96]:

$$\Delta\lambda_{stark} = 2w\left(\frac{n_e}{10^{16}}\right) \quad (4.11)$$

Вредност за  $w$  је “electron impact half – width” и температурно је зависна. Одређивање електронске густине ( $n_e$ ) на овај начин је независна од свих претпоставки које се тичу локалне термодинамичке равнотеже [96].

Метод Saha-Boltzmannа захтева да у плазми важи претпоставка LTR [75, 102], да би се  $n_e$  одредила из односа интензитета две линије суседних јонизационих стања у истом елементу. На овај начин, за израз  $n_e$  се добија [102]:

$$n_e = \frac{I_Z^*}{I_{Z+1}^*} 6.04 * 10^{21} (T)^{\frac{3}{2}} * e^{\frac{-E_{Z+1} + E_Z - E_{ion}}{kT}} \text{ cm}^{-3} \quad (4.12)$$

У изразу (4.12) је  $I_Z^* = I_Z \lambda_Z / g_Z A_Z$ , док је  $E_{ion}$  енергија јонизације атома у јонизационом стању  $Z$ . Даље,  $E_Z$  и  $g_Z$  су енергија и дегенерација горњег ексцитационог нивоа, а  $A_Z$  и  $\lambda_Z$  су вероватноћа прелаза и таласна дужина прелаза.

#### 4.5. ПОРЕЂЕЊЕ ЕЛЕКТРОНСКЕ И ОПТИЧКЕ СПЕКТРОСКОПИЈЕ

Основна предност сударне спекроскопије над оптичким методама је већ позната могућност ексцитације прелаза који су селекционим правилима забрањени како у апсорпцији тако и у емисији зрачења. На вишим вредностима упадне енергије електрона (10-15 eV изнад прага за ексцитацију) вероватноће за побуду при судару са електронима су сличне вероватноћама за апсорпцију зрачења. На нижим енергијама и погодним угловима у спектру расејаних електрона могу се постићи услови при којима селекциона правила не важе и могу се побудити оптички забрањени прелази, па је спектар добијен сударном ексцитацијом доста богатији по броју линија у односу на оптичке спектре [103]. Сама припрема експеримента у електронској спектроскопији је комплекснија и обухвата постизање високог вакуума, топљење и добијање паре метала, добијање директног снопа електрона.

Међутим, најчешће помињани недостатак електронске спектроскопије наспрам оптичких метода је слабије енергијско разлагање [39, 104]. Експериментална ширина линије при снимању спектра губитака енергије, зависи и од разлагања анализатора и од разлагања монохроматора. При снимању спектра на нашем



електронском спектрометру ЕСМА процена учешћа монохроматора на коначно разлагање је око  $2/3$  укупне ширине линије [104].

Методe оптичке дијагностике су, са друге стране једноставније, детекциони уређај (конкретно за LIBS) може бити портабилан, испитивање се спроводи на атмосферском притиску и собној температури, и није неопходна претерана припрема узорка (мете) као у експерименту сударне електронске спектроскопије.

# 5. Експерименти

---

У овом поглављу су описана два експериментална уређаја која се налазе у Лабораторији за физику атомских судара у Институту за физику у Земуну, а на којима смо мерили резултате приказане у овој тези. Прво је описан електронски спектрометар који зовемо ЕСМА, на коме смо вршили мерења из електронске спектроскопије, а затим нови уређај за временски разложиву оптичку спектроскопију који смо краће назвали TRLS (Time Resolved Laser Spectroscopy).

## 5.1. ЕЛЕКТРОНСКИ СПЕКТРОМЕТАР

Електронски спектрометар (ЕСМА) је уређај на коме се мере расејања електрона на атомима пара метала техником укрштених млазева. Подешен је тако да има три мода рада (за детаље видети [105]):

- (1) снимање криве диференцијалног пресека по угловима ( $\Delta E = 0, E_o = \text{const}, \theta \neq 0$ ),
- (2) снимање спектра губитака енергије ( $\Delta E \neq 0, E_o = \text{const}, \theta = 0$ ),
- (3) снимање резонанци у еластичном каналу ( $\Delta E = 0, E_o \neq \text{const}, \theta = 0$ ),

где су  $E_o$  упадна енергија електрона, а  $\Delta E$  енергија коју електрон изгуби у судару.

Саму апаратуру чини неколико јединица: вакуумски систем, пећ за формирање гасовите мете, електронско-оптички систем (монохроматор и анализатор), системи за хлађење, као и мерни инструменти за добијање сигнала. Детаљи око описа апаратуре могу се наћи у ранијим радовима [106-109]. Фотографија ове наше апаратуре је приказана на слици 11.



Слика 11. Електронски спектрометар\_ЕСМА

Вакуумска комора облика ваљка пречника 68cm и висине 62cm направљена је од немагнетног нерђајућег челика, а од земљиног магнетног поља је заштићена облогама од „ $\mu$ -метала“. Такође су сви елементи унутар вакуумске коморе направљени од немагнетних материјала. Двостепена механичка ротациона пумпа (Edwards EDM-12) служи за добијање предвакуума  $p \sim 10^{-1}$  Pa, након чега се укључују дифузионе пумпе, једна за испумпавање коморе, а друга за вакуумирање електрооптичког система (Edwards EO2, M-4). Пумпе се хладе затвореним воденим системом, а такође имају и трапове који се хладе течним азотом да не би уљне паре из пумпи доспеле у комору. На врху коморе, а изнад интеракционе запремине смештен је трап за хватање металних испарења.

### 5.1.1. Услови за судар у интеракционој запремини

У нашем експерименту, техником укрштених млазева у интеракционој запремини постижу се услови за бинарне сударе (судар једног пројектила (електрона) и једне честице мете (атома)). Захваљујући укрштеним млазевима може се занемарити утицај Доплеровог ширења. Судар је заправо процес приближавања првобитно независних честица, при чему оне интерагују. Промене једне или обе честице након тог судара дешавају се у виду промене импулса, кинетичке и унутрашње енергије. За судар треба испунити неколико неопходних услова:

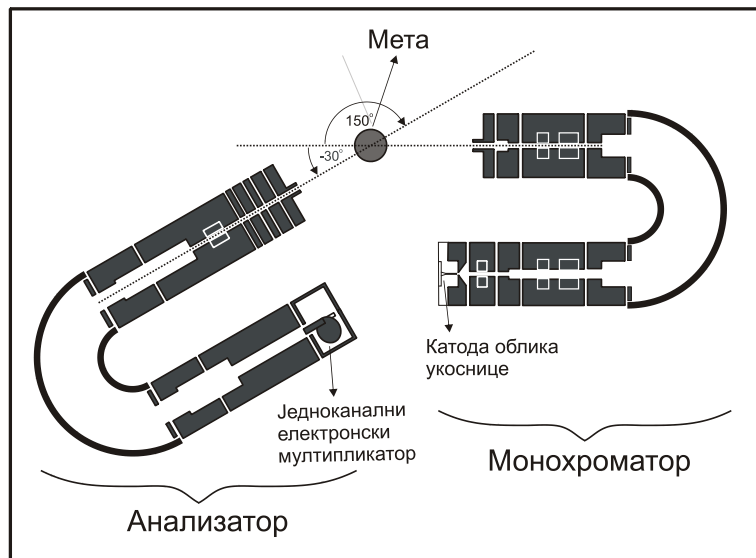
1. Стабилан високи вакуум  $p \sim 10^{-5}$  Ра (да заостали гас не би пореметио услове за бинарне сударе у интракционој запремини).
2. Добра дефинисаност и усмереност моноенергијског снопа електрона (подешавањем потенцијала електрода на монохроматору).
3. Униформна просторна расподела и усмереност млаза мете. Оптимални услови неопходне просторне расподеле и усмерености се постижу подешавањем притиска и температуре. Концентрација честица мете у интеракционој запремини не сме бити превисока у циљу обезбеђивања једноструких судара, и то се контролише помоћу струје грејања пећи. Двоструко расејање се проверава посматрањем спектра губитака енергије (energy loss spectrum), а види се као структура на двострукој енергији резонантног стања. Код атома индијума двоструко расејање се може десити на енергији 6.04 eV. Такође не сме бити ни премала концентрација честица мете да би дошло до расејања електрона.

### 5.1.2. Електронска оптика (монохроматор и анализатор)

Монохроматор и анализатор чине електронско - оптички део система који је приказан на слици 12. Монохроматор је непокретан, док анализатор може ротирати у хоризонталној равни око мете у опсегу углова од  $-30^\circ$  до  $+150^\circ$ .

Моноенергијски електронски снап се добија термоелектронском емисијом из катоде од торираног волфрама облика укоснице која се греје струјом јачине 2.1-2.5 А, док је на крају полусферног монохроматора струја реда 1 до 10 nA. Сноп пролази

кроз систем електронских сочива који контролишу ширину и угаону дивергенцију млаза који онда стиже до интеракционе запремине. Претпоставља се да су све честице у упадном млазу истих енергија и да им је густина довољно мала да се интеракције између њих могу занемарити. Анализатор је детектор којим се врши енергијска анализа и детекција електрона који су се расејали под различитим угловима у односу на упадни правац. И монохроматор и анализатор садрже полусферни енергијски селектор који служи као дисперзиони елемент. Раздвајање електрона по енергији врши се тако што електрони различите енергије имају различите путање унутар селектора. Детаљнији опис електронске оптике је описан у радовима [105, 110].



Слика 12. Шематски пресек монохроматора и анализатора

Напони на електронским сочивима и монохроматора и анализатора контролишу ширину и угаону дивергенцију млаза и енергије електрона. При томе се различито понашају при транспорту електрона различитих енергија, овим мислимо на електроне који су претрпели различити губитак енергије. Сходно закону одржања

енергије, енергија коју електрон изгуби при судару  $\Delta E$  (губитак енергије) и преостала (резидуална) енергија  $E_r$  морају бити једнаке упадној енергији електрона  $E_0$ :

$$E_0 = \Delta E + E_r \quad (5.1)$$

### 5.1.3. Снимање спектра губитака енергије електрона

Један од модова рада нашег електронског спектрометра је *снимање спектра губитака енергије електрона*. У овом моду електрони константне упадне енергије ( $E_0$ ) побуђују сва стања мете, тако да им је резидуална енергија различита. Трансмисиона функција анализатора зависи управо од те резидуалне енергије. Да би анализатор имао оптималне карактеристике за прихватање и анализу расејаних електрона, неопходно је да и трансмисија анализатора буде константна. Зато је на улазу у анализатор додата „add“ електрода којом се електронима додаје она енергије ( $\Delta E$ ) побуђених стања мете коју су изгубили при судару, и онда је резидуална енергија ( $E_r$ ) је једнака упадној ( $E_0$ ). Онда ти електрони пролазе кроз анализатор као да су се еластично расејали (без губитака) па трансмисија анализатора не зависи од енергије. На дисплеју вишеканалног анализатора добија се спектар са пиковима на енергијама побуђених стања.

У моду *снимања ексцитационих функција* заправо одређујемо вероватноћу расејања електрона на тачно изабраном стању атома у функцији упадне енергије електрона. Овде се мења и упадна енергија електрона и резидуална енергија. И овде се „add“ електродом додаје расејаним електронима та енергија изабраног стања ( $\Delta E$ ), коју су они изгубили при судару. Ако се „add“ електродом не додаје енергија, онда се скановањем упадне енергије *снимају резонанце* у еластичном каналу (в. слику 18).

Спектри снимљени електронским спектрометром се карактеришу слабијим разлагањем наспрам оних добијених оптичким методама. Приликом снимања спектра губитака енергије експериментална ширина линије зависи и од разлагања анализатора и од разлагања монохроматора. Сматра се да је учешће монохроматора на коначно разлагање око  $2/3$  укупне ширине линије [104].

Снимањем спектра губитака енергије нееластично расејаних електрона нашим електронским спектрометром можемо снимити како побуђена стања испод првог јонизационог потенцијала тако и аутојонизациона стања која се налазе изнад првог јонизационог потенцијала. Ми смо приликом ексцитације атома индијума електронима, снимали и регион аутојонизационих стања. Овом методом могу се одредити енергије аутојонизационих стања само у односу на основно стање атома. Због слабијег разлагања електронске спектроскопије мало је експерименталних резултата који се односе на спектре губитака енергије аутојонизационих стања металних пара [105, 111]. У нашој лабораторији мерена су аутојонизациона стања атома Cd и Zn, која су објављена у раду Предојевића и сарадника, 2003 [111] и атома Вi објављена у раду Б. Маринковића и сарадника, 2008 [112].

#### 5.1.4. Пећ и формирање млаза атома индијума

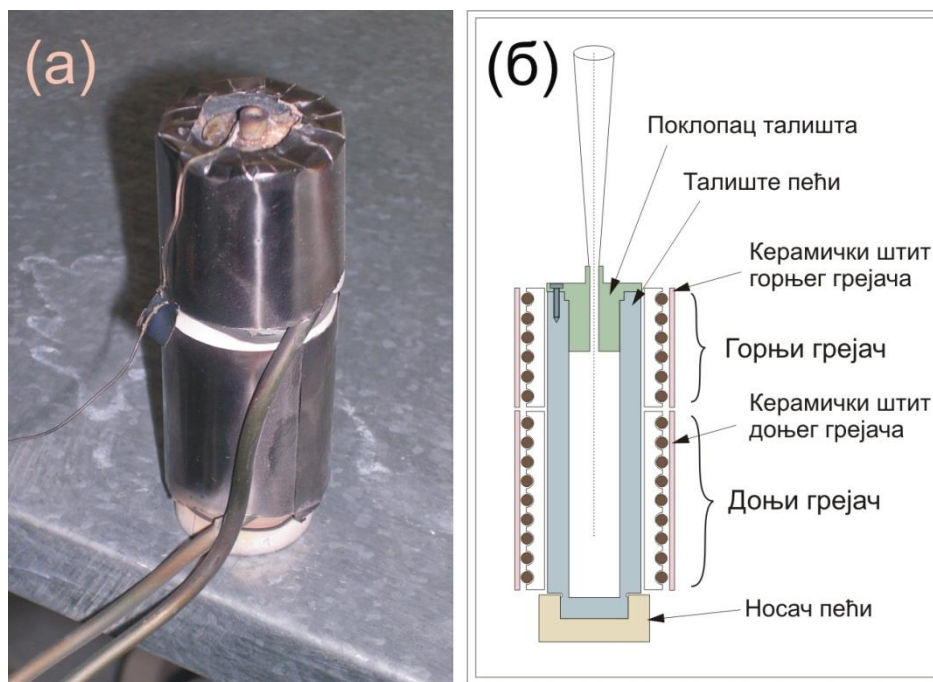
Сходно универзалној емпиријској функционалној зависности температуре од радног притиска [113, 22]:

$$\log p = A - \frac{B}{T} \quad (5.2)$$

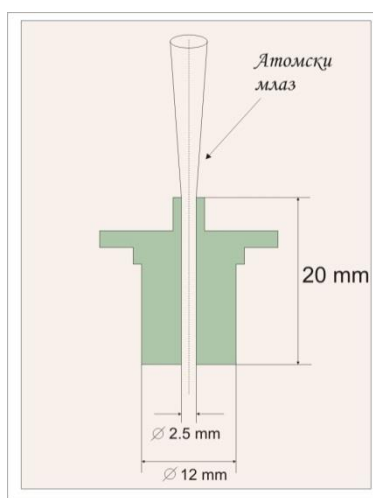
за атом индијума дати параметри имају вредности:  $A = 8.003$  и  $B = 12180$  [22]. Притисак и температура су у овој формули дати у јединицама Torr и Келвин. У нашем експерименту, оптимални радни услови атомског млаза индијума су постигнути на притиску паре  $p = 0.07 \text{ Torr}$  ( $9.33 \text{ Pa}$ ) и температури  $T=1300\text{K}$ . Пошто је за добијање млаза паре индијума неопходна јако висока радна температура од  $T=1300\text{K}$  урађене су неке модификације пећи (слика 13) у односу на претходно рађене мете којима је била потребна нижа радна температура.

На телу нове пећи облика ваљка смо имали сада два одвојена грејача (горњи и доњи) истих дијаметара, само је број намотаја горњег био мањи. Због превисоких температура грејачи су често прегоревали и бивали замењивани. Њихове температуре смо контролисали паром термопарова. Струје грејања при радним условима горњег и доњег грејача су биле  $I = 5.3\text{A}$  и  $3.4\text{A}$ , респективно. Овим смо обезбеђивали

температурну разлику између врха и дна пећи, и нос пећи је имао за 100 степени вишу температуру, а све у циљу да не дође до запушавања излазног отвора. На слици 14 је приказан поклопац талишта са димензијама отвора кроз који пролази и шири се пара мете.



Слика 13. (а) Слика пећи, (б) Шема пећи за формирање гасовите мете



Слика 14. Поклопац тела пећи



Атомски млаз се шири кроз  $L = 20$  mm дуги канал на поклопцу пећи са унутрашњим дијаметром  $2a = 2.5$  mm, тако да је однос пречника и дужине  $\gamma = 0.125$  довољно велики за формирање ефузионог тока као што су Brinkmann and Trajmar [114] дали изразом:

$$\gamma < K_{nL} < 10 \quad (5.3)$$

Наш параметар  $\gamma$  који је дат као количник пречника и дужине излазног канала задовољава ову неједнакост.  $K_{nL}$  је Кнудсенов број који се рачуна према формули:

$$K_{nL} = \frac{\langle \lambda \rangle}{L} = \frac{1}{\sqrt{2} L \sigma p N_0} \frac{RT}{p} \quad (5.4)$$

Дужина средњег слободног пута паре атома индијума на температури  $T=1300$ К и притиску  $p=9.33$ Ра износи  $\langle \lambda \rangle=10.9$ mm. Дакле, мања је од дужине излазног канала на поклопцу пећи ( $L=20$ mm). Из количника  $\langle \lambda \rangle / L$  према једначини (5.4) добили смо да је  $K_{nL} = 0.543$  за наше експерименталне услове, и да ова вредност задовољава услов дат једначином (5.3) за ефузиони ток, да је ( $0.125 < 0.543 < 10$ ).

## 5.2. ПОСТУПАК МЕРЕЊА У ЕЛЕКТРОНСКОЈ СПЕКТРОСКОПИЈИ

### 5.2.1. Угаона резолуција и калибрација угла

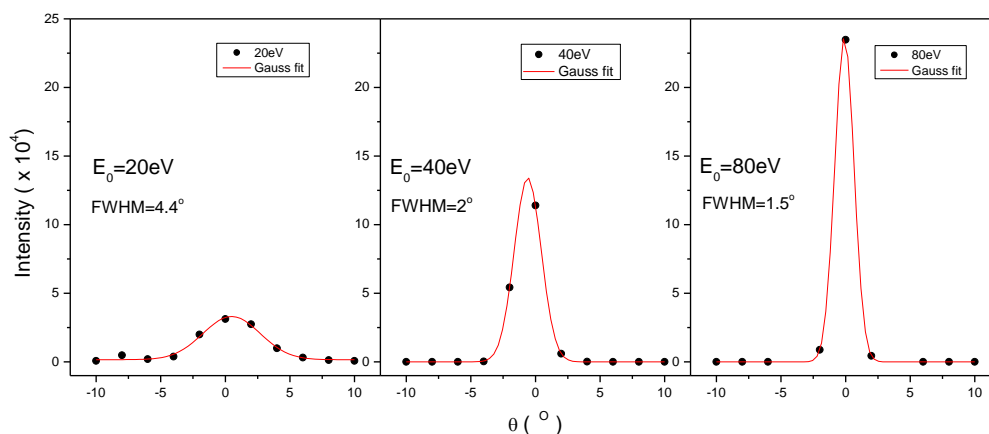
Угаона резолуција спектрометра је најмања разлика између два угла, при којој се вредност интензитета угаоне расподеле може раздвојити. То значи да се тачке структуре расподеле унутар овог интервала не могу раздвојити, и виде се као заједничка средња вредност. Угаона резолуција (разлагање) зависи од:

- Енергије и угаоне дивергенције упадног снопа електрона,
- Прихватног угла анализатора и пречника отвора електрода на улазу у анализатор,
- Брзине, густине и дивергенције атомског млаза.

Код нашег уређаја, ширење електронског снопа је занемарљиво. Угаона резолуција (разлагање) спектрометра је одређена прихватним углом анализатора,

који је одређен пречницима отвора на електроди на улазу у анализатор као и од њиховог растојања. Ми смо при мерењима на атому индијума проценили да је угаоно разлагање спектрометра  $1.5^\circ$ , што нам омогућава да на малим угловима меримо са кораком  $2^\circ$ .

Ту се намеће још један битан фактор-параметар судара. Знајући да параметар судара може да износи највише неколико стотина пречника атома, у случају индијума ( $r_a=2 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ) параметар судара је приближно  $10^{-7}$ . Сматра се да је густина електронског снопа и атомског млаза у оквиру тог растојања хомогена. Онда макроскопска нехомогеност електронског и атомског снопа може утицати на број упадних електрона који су се расејали, али не на угаону расподелу расејаних електрона. Зато се функција угаоног одговора система проверава мерењем угаоне расподеле директног снопа без присуства мете. Ми смо мерења спровели за различите упадне енергије. Провера облика и ширине примарног електронског снопа за енергије електрона  $E_0=20\text{eV}$ ,  $40\text{eV}$  и  $80\text{eV}$  дат је на слици 15.

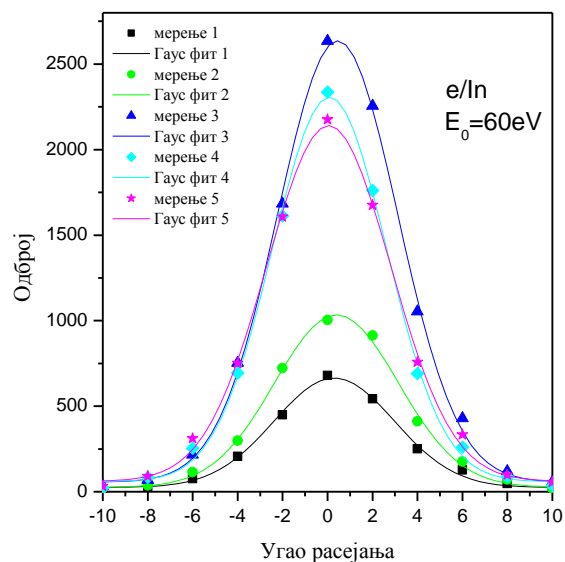


Слика 15. Провера облика и ширине директног снопа електрона, са датом ширином на полувисини (FWHM) за сваку упадну енергију.

Облик профила директног снопа је Гаусовски и ширина на полувисини се узима као угао дивергенције млаза (ширина млаза). Као што се види на слици 16, најбоље дефинисан млаз је на већим упадним енергијама, тако да је на  $E_0=80\text{eV}$  ширина млаза била  $1.5^\circ$ . Са смањењем енергије млаз је бивао све шири, те смо на

$E_0=20\text{eV}$  измерили ширину млаза од  $4.4^\circ$ . Овај поступак је и један од начина за одређивање угаоне резолуције експерименталног система.

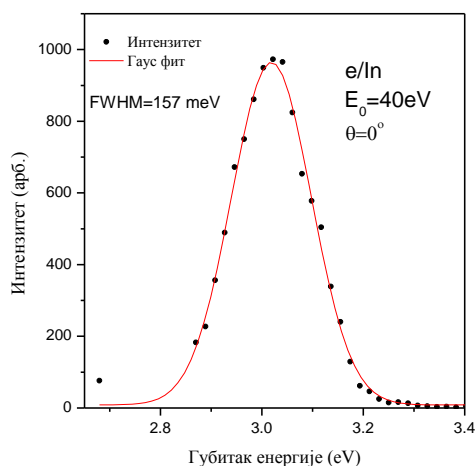
Калибрација угаоне скале врши се подешавањем нултог угла. Прво се визуелно нулти угао проверава помоћу отвора на кућиштима монохроматора и анализатора. Због коначних димензија последње електроде монохроматора и прве електроде анализатора и примењених напона, електрони расејани под нултим углом заклапају неки угао са правцем инструменталног нултог угла. Провера нултог угла анализатора се сводила на мерење симетрије интензитета нееластично расејаних електрона на малим угловима до  $\theta = \pm 10^\circ$ , са кораком од  $2^\circ$ . Провлачењем Гаусијана (фита) кроз те мерене тачке вршили смо корекцију нултог угла (слика 16). На тај начин смо кориговали угаону скалу, и тако је положај анализатора могао бити одређен са тачношћу од  $\pm 0.2^\circ$ .



Слика 16. Одређивање нултог угла расејања на основу симетрије нееластично расејаних електрона на малим угловима до  $\theta = \pm 10^\circ$ .

### 5.2.2. Енергијска резолуција и калибрација енергије

Енергијска резолуција (разлагање) спектрометра за дато мерење дефинисана је као ширина на половини висине оних структура које одговарају побуди појединих стања на спектру губитака енергије. У мерењима са атомом индијума, анализирали смо више спектра губитака енергије јер смо имали доста лошу резолуцију као последицу неопходне високе температуре испаравања индијума ( $T \approx 1300$  K). На основу изоловане структуре резонантног стања атома индијума у спектру снимљеном на упадној енергији  $E_0 = 40$  eV, и на углу од  $\theta = 0^\circ$  (слика 18), за енергијско разлагање добили смо вредност од 160 meV. Облик профила и ширина спектралне линије зависе од врсте атома и од карактеристика спектралног уређаја, а одређује се из Гаусовог профила, који је и приказан на слици 17.

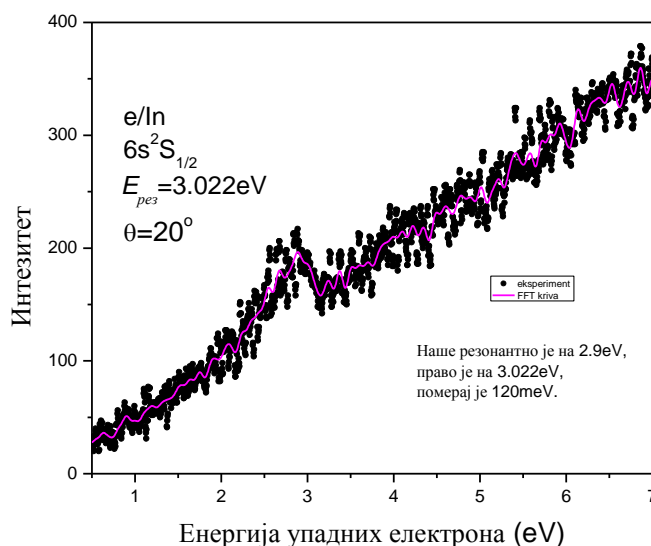


Слика 17. Профил спектралне линије резонантног стања атома индијума издвојен из спектра губитака енергије снимљеног на  $E_0 = 40$  eV и  $\theta = 0^\circ$ .

Уопштено, облик спектралне линије је конволуција Лоренцовог (природно ширење) и Гаусовог (последица инструменталног ширења спектралног уређаја) профила. Како је, међутим, инструментално ширење много веће од природне ширине спектралне линије, ми облик представљамо само Гаусијаном. Како у експерименту укрштених млазева атоми мете имају брзину нормалну на раван монохроматор-анализатор, они не уносе додатну ширину у апаратурну функцију (тј. нема

Доплеровог ширења услед термалног кретања атома). И што је млаз атома-мете усмеренији, допринос услед Доплеровог ширења је мањи. Још, Доплерово ширење је израженије на већим угловима расејања, тако да једино спектар снимљен на  $\theta=0^\circ$ , директно даје енергијско разлагање спектрометра.

*Калибрација енергијске скале* је неопходна због потенцијалне разлике између средине нити (катоде која емитује електроне) и интеракционе запремине. Најбољи поступак за калибрацију енергијске скале изводи се снимањем броја еластично расејаних електрона у зависности од упадне енергије електрона. Скановањем упадне енергије од 10eV до 0eV, на упадном углу од  $20^\circ$ , на енергији резонантног стања  $6s^2S_{1/2}$  приметили смо изражену структуру. То је тзв.резонанца или привремени негативни јон која се појављује у виду избочине или удубљења на познатој енергији резонанце. На слици 18 дат је резултат нашег мерења, и резонанца се види као избочина.



Слика 18. Приказ структуре на енергији 3.022eV за расејање у еластичном каналу, за побуду резонантног стања  $6s^2S_{1/2}$  атома индијума.

Пробали смо неколико глачања од 5 до 50 тачака, и са повећањем броја тачака спектар је био углачанији, али је резолуција бивала све лошија. На крају смо

одабрали овај FFT са 20 тачака, и добили смо резултат да је наша експериментално измерена енергија резонантног стања  $2.9\text{eV}$ , што одступа од праве  $E_{\text{rez}}=3.022\text{eV}$  (са НИСТ-а) за  $0,122\text{eV}$ . Дакле, на основу положаја те структуре утврдили смо за колико треба кориговати номиналну вредност упадне енергије.

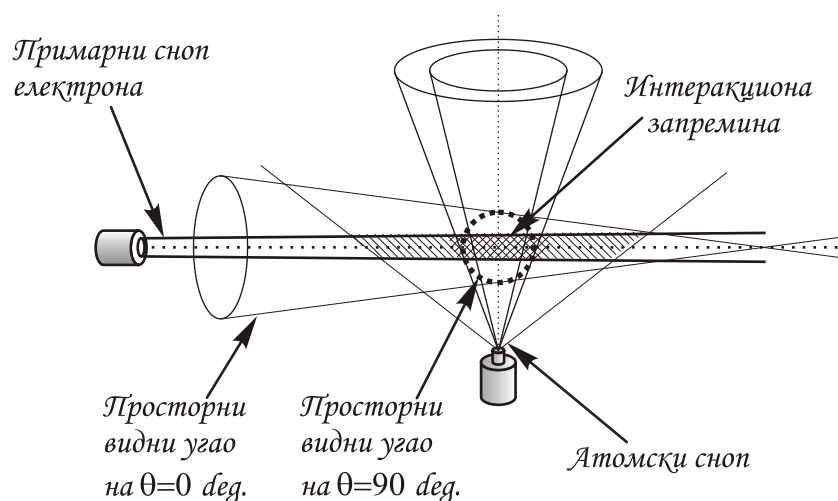
### 5.2.3. Запремински корекциони фактор у експерименту расејања електрона на атому индијума

Принцип за рачунање запреминског корекционог фактора у експерименту расејања електрона на атому индијума објавили смо у раду М. С. Рабасовић и сарадника [3]. У експериментима укрштених снопова геомртија расејања се мења са углом расејања, па је из тог разлога уведен запремински корекциони фактор.

Некада су у експериментима расејања проблем корекције решавали коркционим фактором  $\sin\theta$ . Али та процедура нормализације је одговарајућа само кад електронски снап пролази кроз област расејања и кад је детектовани расејани електронски снап мале угаоне дивергенције. Л. Вушковић и сарадници [115] дали су допринос зашто једноставна корекција  $(1/\sin\theta)$  није одговарајућа за правилно одређивање диференцијалних пресека. Наиме, они су увели најопштији модел за корекцију запремине који су коришћени у експериментима расејања са тракастим и цилиндричним геометријама снопова електрона. У случају цилиндричног електронског снопа и познатим експерименталним параметрима (дивергенција угла електронског снопа  $(2\alpha)$ , видни угао анализатора  $(2\beta)$ , дистанце електронског топа  $(r)$  и детектора  $(R)$ ) може се извести математички модел за интеракциону запремину на било ком углу расејања  $\theta$ . Из тог модела, ако је однос  $V(\theta)/V(90^\circ)$  према углу расејања  $\theta$  познат, онда ефективни геометријски фактор може да се одреди рачунањем интеракционе запремине на  $90^\circ$ . Они су показали да за углове расејања мање од  $\theta=25^\circ$  и веће од  $\theta=130^\circ$ , проста корекција  $1/\sin\theta$  при израчунавању диференцијалних пресека из експерименталних података даје врло грубу апроксимацију.

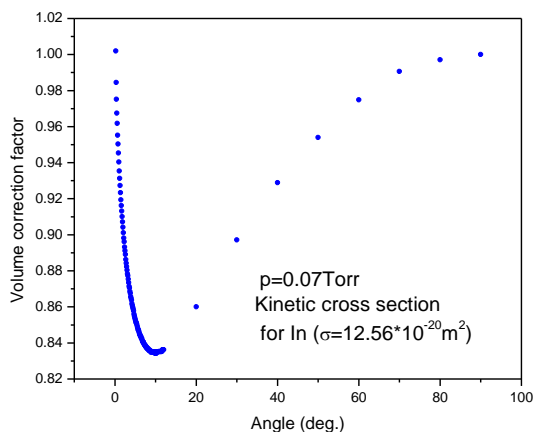
Још детаљнију анализу запреминског корекционог фактора која се користи у експериментима расејања са укрштеним сноповима извршили су у свом познатом раду Brinkmann and Trajmar [114]. Овај рачунски поступак изведен је помоћу везе између интензитета расејања, пресека и геометријског интеграла званог ефективна дужина пута „effective path length“. Ова ефективна дужина пута је нормализована на јединицу на  $90^\circ$  номиналног угла расејања. Детаљан опис ове процедуре коју и ми користимо у експериментима расејања дат је у тези Б. Маринковића [116]. Запремински корекциони фактор  $V_{\text{eff}}$  је реципрочна вредност ефективне дужине пута. Овај фактор зависи од врсте мете, геометрије експеримента, услова протока ефузионог млаза атома мете и нагиба диференцијалног пресека (DCS).

Електронски снап долази из удаљене тачке са малом дивергенцијом и укршта се под правим углом са ефузивним атомским млазом који знатно дивергира. Пресек ова два просторна угла са видним углом анализатора представља интеракциону запремину. Та геометрија расејања коју смо користили у експерименту расејања електрона на атому индијума приказана је на слици 19.



Слика 19. Приказ геометрије у експерименту укрштених снопова. Пресек атомског млаза, електронског снопа и просторног видног угла детектора представља интеракциону запремину.

Као што се види и на слици 19, са променом угла расејања мења се и интеракциона запремина. Ми користимо процедуру из референце [114] да бисмо угаону дистрибуцију расејаних електрона конвертовали у релативне диференцијалне пресеке (DCS). Као што смо већ рекли интеракциона запремина представља пресек три просторна угла: млаза мете атома, електронског снопа и видног угла анализатора. Корекциони фактор добијамо помоћу корекционих теоријских крива са слике 11 из референце [114] које су рачунате за кинетичке пресеке радијуса  $r=2.2 \text{ \AA}$  и  $r=100 \text{ \AA}$  и на притисцима  $p=0.1 \text{ Torr}$  и  $p=10 \text{ Torr}$ . У нашем случају се користи крива типа Б, њој одговарају диференцијални пресеци који опадају у интервалу углова до  $90^\circ$  као  $10^{0.0322\theta}$  тј. за три декаде са порастом угла расејања од  $\theta = 0^\circ$  до  $\theta = 90^\circ$ . Запремински корекциони фактор је нормализован на јединицу на  $90^\circ$ . Ми вршимо линеарну екстраполацију на ове криве за наше експерименталне услове ( $p=0.07 \text{ Torr}$  и гасни кинетички пресек за сударе за атом индијума  $\sigma = r^2 \pi = (2 \text{ \AA})^2 \pi = 12.56 \text{ \AA}^2$ ). Атомски радијус индијума је  $r=2 \text{ \AA}$  (узето из [117]), док је кинетички пресек за сударе за атом индијума добијен према формули  $\sigma = r^2 \pi$ . Добијени резултати су представљени на слици 20 и у табели 3.



Слика 20. Запремински корекциони фактор за кинетички пресек за судар атома индијума  $\sigma = 12.56 \text{ \AA}^2$  и притисак  $p=0.07 \text{ Torr}$ .



Са слике 20 видимо да је запремински корекциони фактор ( $V_{eff}$ ) веома изражајан на малим угловима, и нагиб криве опада веома брзо на угловима од  $0^\circ$  до  $10^\circ$ . Међутим на велики угловима расејања од  $10^\circ$  до  $90^\circ$  корекциони фактор расте спорије.

Табела 3. Запремински корекциони фактор за атом индијума

Угао ( $^\circ$ )	Запремински корекц. фактор	Угао ( $^\circ$ )	Запремински корекц. фактор
1	0.9404	10	0.8342
2	0.9041	20	0.8601
3	0.8803	30	0.8971
4	0.8646	40	0.929
5	0.8531	50	0.954
6	0.8454	60	0.9749
7	0.8406	70	0.9906
8	0.8369	80	0.9971
9	0.835	90	1

#### 5.2.4. Нормирање и добијање апсолутних диференцијалних пресека

Поступак мерења експерименталних диференцијалних пресека почиње тако што бројимо расејане електроне на малим угловима од  $2^\circ$  до  $10^\circ$  са кораком од  $2^\circ$ , а онда на великим од  $10^\circ$  до  $150^\circ$  са кораком од  $10^\circ$ . Нееластична расејања меримо и на малим и на великим угловима, док еластична само на великим угловима јер је на малим велики утицај примарног млаза.

У раду [114] дата је релација која даје везу између интензитета расејања и диференцијалног пресека трећег реда, а може се упростити ако све факторе који зависе од геометрије урачунавамо преко запреминског корекционог фактора  $V_{eff}(\theta)$  који смо оредили у поглављу 5.2.3. Онда, релативне диференцијалне пресеке добијамо по следећој формули:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_r = V_{eff}(\theta)I(E_0, \theta) \quad (5.5)$$

Овде  $I(E_0, \theta)$  представља одброј који ми меримо, док је величина  $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_r$  из једначине (5.5) прави диференцијални пресек за расејање електрона енергије  $E_0$  под углом  $\theta$  усредњен по расподели енергије упадних електрона. Угаона резолуција посредно утиче на одређивање  $DCS(E_0, \theta)$  преко корекционог фактора, тј. преко  $V_{eff}(\theta)$ . Кад је упадни електронски снап узан, цела интеракциона запремина је обухваћена видним углом анализатора и угаона резолуција је побољшана.

Да бисмо те релативне вредности диференцијалних пресека свели на апсолутну скалу, користимо два поступка нормирања:

1. Нормирање генералисане јачине осцилатора (GOS) на оптичку јачину осцилатора (OOS) за дато побуђено стање помоћу функције расејања унапред - FSF метод (Forward Scattering Function).
2. Нормирањем на датом углу расејања помоћу количника интензитета профила за еластично и нееластично расејање у спектру губитака енергије.

За добијање апсолутних вредности DCS-ова за нееластично расејање користимо FSF метод. Најпре нормирамо релативне DCS-ове на малим угловима (од  $1^\circ$  до  $10^\circ$ ) да бисмо добили апсолутне вредности DCS-ова. То вршимо нормирањем генералисане јачине осцилатора (GOS) на оптичку јачину осцилатора (OOS) за дато ексцитационо стање помоћу функције расејања унапред (Forward Scattering Function-FSF method). Онда релативне вредности DCS-ова за нееластично расејање на великим угловима (од  $10^\circ$  до  $150^\circ$ ) нормирамо на апсолутну вредност DCS-ова за  $10^\circ$  добијену на малим угловима.

Апсолутне вредности за еластичне релативне диференцијалне пресеке добили смо нормирањем на теоријске резултате на  $20^\circ$ , које смо објавили заједно са теоријским прорачунима групе из Украјине [4]. Такође, апсолутне вредности за еластичне пресеке можемо добити множењем количника интензитета два стања (еластичног и нееластичног) фокусирана на  $\pm 10^\circ$  и познатих апсолутних вредности DCS-ова за нееластично расејање.

### 5.2.5. Метод функције расејања унапред (FSF-метод)

Добијене релативне диференцијалне пресеке за ексцитацију резонантног  $^2S_{1/2}$  стања на малим угловима нормирали смо FSF методом који је описан у радовима [118, 119]. Теоријске основе за овај поступак описане су у радовима Бете-а [40], Инокути-ја [41], и Ласетр-а [120]. Веза између генералисане јачине осцилатора (GOS) и оптичке јачине осцилатора (OOS) је успостављена за брзе сударе на малим угловима јер тада постоји аналогија између електронске и фотонске спектроскопије. Када је брзина упадног електрона већа од брзине атомског електрона, упадни електрон делује као пертурбација мете (изолован систем), и пресек је дат Борновом апроксимацијом. Процеси везани за динамику мете описују се генералисаном јачином осцилатора (GOS-ом).

У раду Avdonina-е и сарадника [118] је дат формализам GOS-а за оптички дозвољене прелазе за расејање унапред ( $\theta=0$ ), са малим трансфером импулса  $K$ , избегавајући потпуно екстраполацију преко нефизичког региона. Генералисана јачина осцилатора (GOS) се дефинише:

$$GOS(K^2, E_0) = \frac{\omega k_i}{2k_f} K^2 \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \quad (5.6)$$

где је  $\omega$  ексцитациона енергија резонантног прелаза дата у атомским јединицама  $\omega = 0.111$ , што износи  $\omega = 3.022$  eV. Под условима важења Борнове апроксимације GOS зависи само од квадрата пренесеног импулса  $K^2$ , а не и од упадне енергије  $E_0$ . По Lassette-овој теореме [120], при малом трансферу импулса  $K$ , GOS је једнак оптичкој јачини осцилатора (OOS):

$$OOS = \lim_{K \rightarrow 0} GOS(K^2) \quad (5.7)$$

а важење овог лимита (5.8) Lassette је потврдио на свим енергијама. Овде  $K^2$  зависи од угла расејања  $\theta$  и износи:

$$K^2 = 2E \left[ 2 - \frac{\omega}{E} - 2\sqrt{1 - \frac{\omega}{E} \cos(\theta)} \right] \quad (5.8)$$

Дакле, тражи се минимални пренос вектора импулса  $K_{min}^2$ , а то одговара нултом углу расејања  $\theta$ . Како ова област није физички реална, врши се

екстраполација до нултог угла. Да би добили функцију расејања унапред (FSF) за индијум, користили смо теоријске вредности за оптичке јачине осцилатора из рада Avdonina-е и сарадника [118] за прелаз  $1s - 2p$  у атому водоника ( $OOS_H = 0.415$ ), и из рада Doidge-a [121] за резонантни прелаз у атому индијума ( $OOS_m = 0.125$ ):

$$FSF_m(x) = \frac{0.125}{0.415} FSF_H(x) \quad (5.9)$$

У раду Das-a и сарадника [6], израчуната оптичка јачина осцилатора за прелаз  $^2S_{1/2} - ^2P_{1/2}$  је 0.130, што је у добром слагању са измереним вредностима  $0.125 \pm 0.013$  које је дао Doidge [121]. Раније су Andersen и Sorensen [122] одредили вредност од 0.120 са процењеном грешком мањом од 20% за OOS атома индијума.

### 5.2.6. Одређивање грешака при мерењу релативних DCS вредности

Релативне вредности DCS пресека за сваки угао расејања приказују се са грешком мерења. Ту спадају статистичке грешке одређене статистиком и понављањем броја мерења, као и систематске грешке одређене мерним уређајем (неодређеност угла, неодређеност енергије и процена геометријског корекционог фактора). Такође се морају урачунати грешке које настају услед нормирања релативних вредности на апсолутне DCS вредности.

Код мерења угаоних расподела расејаних електрона, на свакој енергији (од 10eV до 100eV) и за сваки угао од  $1^\circ$  до  $150^\circ$  (на малим угловима са кораком  $1^\circ$ , а на великим са кораком 10) снима се интензитет сигнала (одброј) и фон за одговарајућу временску базу. У циљу добијања што тачнијег резултата и боље статистике, урађене су серије мерења сваке тачке, и одређиване отежињене средње вредности сваког појединачног мерења. Тако је свако мерење имало статистичку тежину и улазило у израчунавање средње статистичке грешке. Поступак који смо користили за израчунавање статистичких грешака описан је у раду Bevingtona [123].

На мањим угловима расејања је већи допринос грешке због неодређености угаоне скале, док је на мањим упадним енергијама већи допринос због неодређености енергијске скале.

Грешке услед нормирања обухватају грешку оптичке јачине осцилатора, грешку фитовања и екстраполације генералисане јачине осцилатора. Затим приликом нумеричког одређивања интегрисаних пресека, неопходно је било урадити екстраполацију пресека на угловима који нису доступни мерењу (до  $0^\circ$ , и од  $150^\circ$  до  $180^\circ$ ).

Табела 4. Приказ максималних релативних грешака мерења у експерименту расејања електрона на атому индијума.

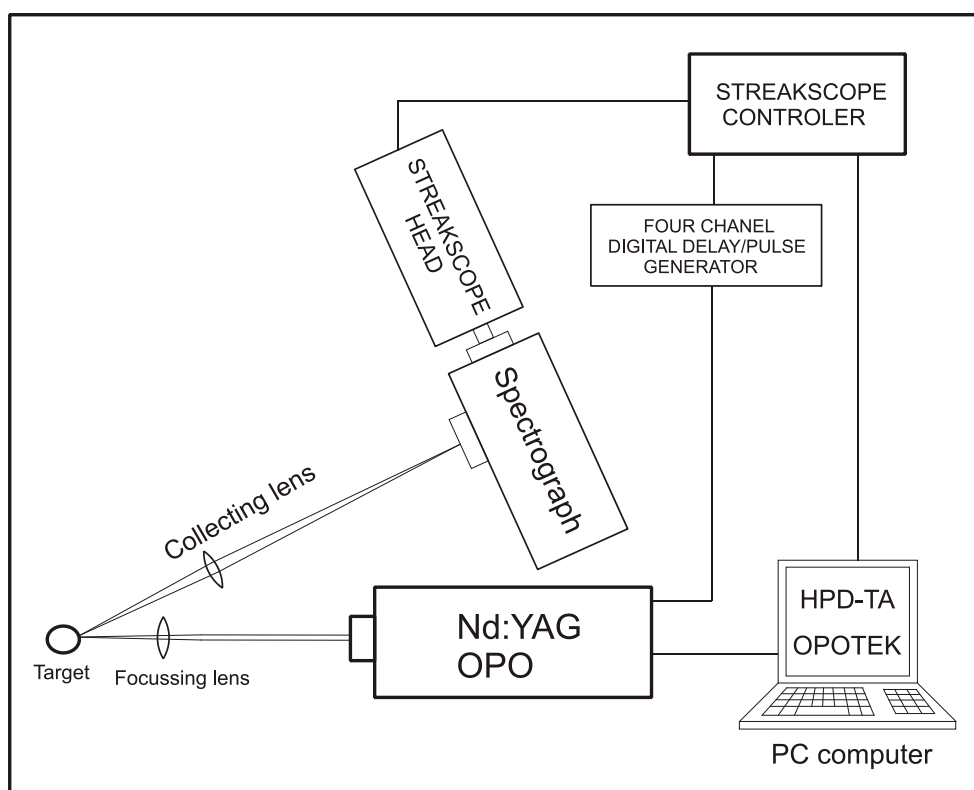
<b>Допринос релативних грешака које улазе у тоталну грешку мерења</b>	
<b>Статистичка грешка</b>	
<b>еластично расејање</b>	< 10%
<b>нееластично расејање</b>	< 20 %
<b>Статистичка грешка</b>	
<b>еластично расејање</b>	< 40% (на DCS мин.)
<b>нееластично</b>	< 84% (на DCSмин.)
<b>Грешка неодређености енерг. скале</b>	
<b>еластично расејање</b>	< 5%
<b>нееластично- мали углови</b>	< 3% (на $\theta=1^\circ$ ), < 7% (на $\theta=10^\circ$ )
<b>нееластично- велики углови</b>	< 5 %
<b>Грешка неодређености угаоне скале</b>	
<b>еластично расејање</b>	< 6%
<b>нееластично- мали углови</b>	<17% (за $E_0=100\text{eV}$ ), < 5% (за $E_0=10\text{eV}$ )
<b>нееластично- велики углови</b>	< 10 % (за $E_0=10\text{eV}$ ), < 4% (остале $E_0$ )
<b>Неодређеност запреминског фактора</b>	6%
<b>Грешка оптичке јачине осцилатора</b>	10.4% (из реф. Doidge [121])

У табели 4. су приказане релативне вредности грешака које доприносе тоталној грешци мерења. Тотална грешка мерења  $\Delta_u$  израчунава се као квадратни корен суме квадрата свих појединачних грешака  $\Delta_i$  које смо набројали [124]:

$$\Delta_u = \sqrt{\sum_{i=1}^n \Delta_i^2} \quad (5.10)$$

### 5.3. СИСТЕМ ЗА СНИМАЊЕ ОПТИЧКИХ СПЕКТРАРА

Основне елементе овог уређаја чине систем за екситацију (извор зрачења) и систем за детекцију електромагнетног зрачења у виду спектралних линија. Експериментални систем смо описали у радовима [11,12,13,72]. У нашем експерименту као извор зрачења је коришћен Nd:YAG ласер. Систем за детекцију чине спектрограф са стрик камером као што је шематски приказано на слици 21. Принципијелно врло сличан систем аквизиције описан је у раду Т. Ногі и Ф. Акамату, 2008 [125].



Слика 21. Шематска илустрација експерименталног система за LIBS.

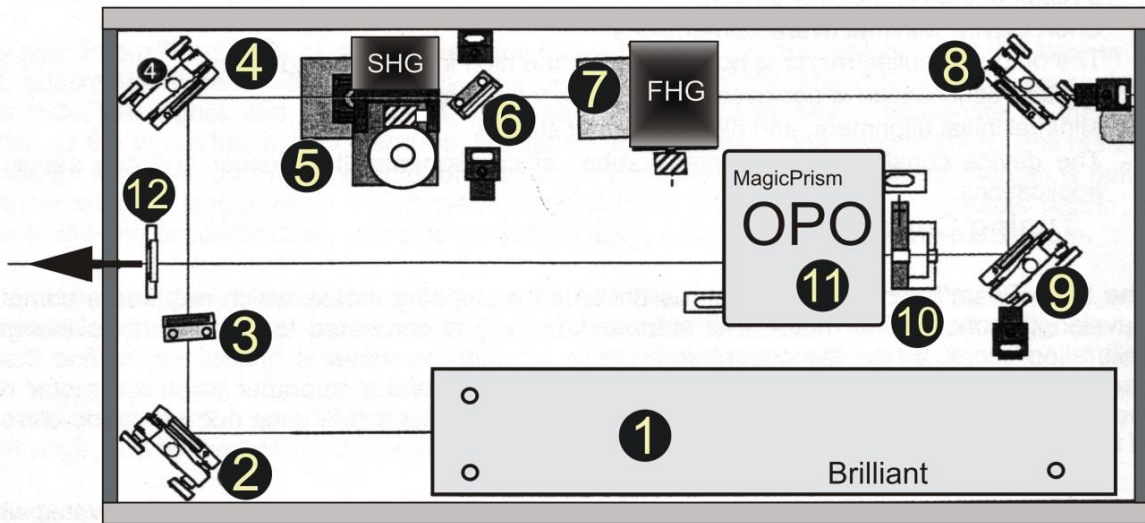
За детекцију смо још користили и минијатурни спектрометар (Ocean Optics, USB 2000). Основна предност стрик камере је дводимензионална слика, нарочито при мерењу временски разложивих LIBS спектра и ласерски индуковане

флуоресценције (LIF). Мерени подаци су прикупљани и приказани напредним софтвером HPD-TA (High Performance Digital Temporal Analyzer). Овај софтвер комуницира са камером, служи за њено подешавање, за обраду слике или података који се добијају снимањем. За подешавање времена кашњења између ласера и стрик камере користили смо генератор кашњења (DG535 Stanford Research Systems - 4 канални, delay/puls Generator), који има BNC улаз за екстерни окидач (trigger) и 4 независна излазна канала за слање сигнала са задатим временским кашњењем.

### 5. 3. 1. Систем за екситацију

Систем за побуду се састоји од ласерског система (Vibrant models 266-I made by Orotek, Inc.) са могућношћу подешавања таласне дужине у подручју од 320nm до 475nm. Чине га: Nd:YAG ласер (Brilliant), хармонијски модули (за формирање другог и четвртог хармоника), оптички параметарски осцилатор - ОПО (MagicPrism) који је пумпан четвртим хармоником Nd:YAG ласера, управљачка оптика и електроника. Повезан је још са напајачем и јединицом за хлађење. Код чврстотелних ласера као што је Nd:YAG инверзна насељеност (неопходна за стимулисану емисију) се постиже оптичким пумпањем, импулсном лампом (бљескалицом). Ксенонска импулсна лампа (Quantel QLS-OPT349) је извор некохерентне светлости великог интензитета која се фокусира на активну средину која је у облику цилиндра дужине 115 mm и пречника 6 mm. У активној средини се дешавају и прелази који не емитују фотоне већ термални, ослобађајући топлоту. То нарушава инверзну популацију и самим тим смањује кохерентност и монохроматичност излазног зрачења. Зато је обезбеђено хлађење ласера које чини затворени систем са дејонизованом водом. За правилан рад ласера неопходна је амбијентална температура од 18° до 25°. Механички отвор за ласерски сноп има дијаметар 12.5 mm, а дијаметар ласерског зрака је 6 mm.

Наш ласер ради у моду “Q switch operation”. Покелсова ћелија обезбеђује Q прекидање заједно са  $\lambda/4$  плочицом (quarter wave plate) и поларизатором.



Слика 22. Шематски приказ Nd:YAG + OPO ласерског система.

Овај ласерски систем је приказан на слици 22. Ознаке су следеће:

1. Пумпајући ласер Nd:YAG
2. Управљачко огледало
3. Фазни ретардер  $\lambda/2$  (правац поларизације ротира за  $45^\circ$ ).
4. Управљачко огледало
5. Генератор другог хармоника (SHG)
6. Дихроично огледало (рефлектује 99% зрачења на 1064 nm и шаље на блокатор, спречавајући га да стигне на FHG).
7. Генератор четвртог хармоника (FHG).
8. и 9. Дихроична огледала која усмеравају четврти хармоник (pump beam) у ОПО.
10. Отвор (заостало зрачење из пумпајућег снопа на 355 nm се рефлектује са призме у ОПО-у назад и блокира се овим отвором).
11. Оптички параметарски осцилатор (ОПО)
12. Излаз

Основни хармоник генерише зрачење у ИС области на таласној дужини 1064nm. Овај ласерски зрак је хоризонтално поларизован и наилази на  $\lambda/2$  плочицу



која заокреће раван поларизације за  $45^\circ$  да би задовољио услове фазног усклађивања типа II који се овде користи за формирање другог хармоника (SHG) на 532nm [126]. Принцип рада хармонијских генератора спада у нелинеарне оптичке процесе, тј. параметарске процесе у којима фотони при интеракцији са нелинеарним материјалима (двојно преламајућим срединама) формирају нове фотоне удвојене енергије, па самим тим и фреквенције, односно упола мање таласне дужине. Двојно преламајући кристал има различите индексе преламања  $n_o$  и  $n_e$  за таласе паралелне оптичкој оси кристала и нормалне на осу, респективно.

Прецизним механичким шрафом се може прецизно подесити угао (phase matching) другог хармонијског генератора. Код фазног усклађивања типа II, међусобно ортогоналне улазне поларизације (овде су то сад два фотона од 1064 nm – хоризонталне и вертикалне поларизације) стварају сигнал на фреквенцији другог хармоника 532, чија је поларизација заокренута за угао  $45^\circ$ . Сваки модул генератора садржи по два дихроична огледала која изолују одговарајућу таласну дужину и управљају сноп према излазном отвору.

Након SHG модула постављено је дихроично огледало које пропушта зрачење на 532 nm, док 99% заосталог зрачења (residual) на 1064 nm рефлектује и шаље на блокатор, чиме штити од оштећења кристал за генерисање четвртог хармоника. Након проласка кроз FHG модул, истим поступком формира се четврти хармоник (266 nm), док се остале таласне дужине блокирају.

Хармонијски генератори за удвајање учестаности код Nd:YAG ласера се праве од KDP (Potassium Dihydrogen Phosphate -  $KH_2PO_4$ ) кристала и (Deuterated KDP –  $KD_2PO_4$ ) кристала, а такође су саставни делови и Покелсових ћелија и Q прекидача [127]. Одликују се добром трансмисијом у UV подручју, имају висок праг оштећења, велики индекс преламања и велике нелинеарне коефицијенте. Због хигроскопности, налазе се у запечаћеној ћелији која обезбеђује и термичку стабилност. Ипак, апсорпција узрокује пораст температуре у кристалу четвртог хармоника и тиме промену “phase matching” угла. Зато кад се ласер укључи и “phase matching” угао се подеси да генерише 266 nm, температура кристала ће расти па се угао поново мора

подешавати. Прозори ћелије су обложени антирефлексионим слојем на одговарајућој таласној дужини.

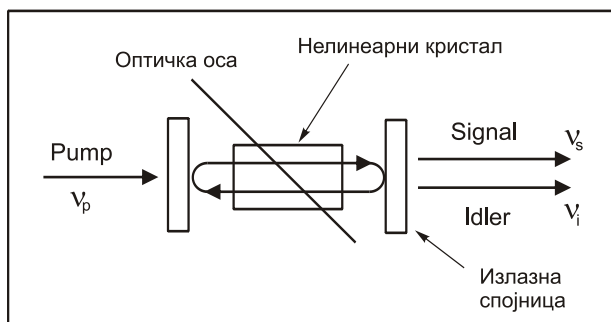
Четврти хармоник је усмерен на оптички параметарски осцилатор (ОПО). Компјутером се контролише ласер и подешавање излазне таласне дужине. Степ мотор припојен на ОПО управља механизмом подешавања угла између оптичке осе кристала и правца снопа, чиме се бира таласна дужина излаза. ОПО покрива опсег таласних дужина од 320 nm до 475 nm у UV и делом у видљивом подручју. Карактеристике ласерског система су приказане у табели 5.

Табела 5. Спецификације Nd:YAG ласера и ОПО-а.

Спецификације Nd:YAG ласера и ОПОа	
Основни хармоник	1064 nm
Други и четврти хармоник	532 nm и 266 nm
Таласне дужине ОПО-а	320 nm – 475 nm
Максимална енергија на 1064 nm	360 mJ
Енергија након проласка кроз SHG	185 mJ
Енергија након проласка кроз FHG	43 mJ
Енергија након проласка кроз ОПО	3 – 5 mJ
Трајање импулса у Q-Switch моду	4-6 ns
Средња снага на 10 Hz	3.6 W

### 5.3.1.1. Оптички параметарски осцилатор (ОПО)

ОПО је пасивни, нелинеарни оптички уређај који служи за конверзију упадног ласерског снопа (the pump wave) на два снопа са мањим енергијама фотона [128]. Састоји се од нелинеарног оптичког кристала (или више кристала) смештених у оптичку кутију. Наш ОПО кристал садржи бета баријум борат (ВВО) кристал пумпан са 266nm. Шематски приказ параметарског осцилатора дат је на слици 23.



Слика 23. Шематски приказ оптичког параметарског осцилатора.

Ласерски снап великог интензитета (pump) фреквенције ( $\nu_p$ ) усмерен је на тај нелинеарни кристал и након проласка, на излазу се генеришу два зрака (signal и idler) са фреквенцијама ( $\nu_s$ ) и ( $\nu_i$ ). Те фреквенције се сходно закону одржања енергије овако односе:

$$\nu_p = \nu_s + \nu_i \quad (5.11)$$

Енергија се може ефикасно пренети са пумпајућег ласера на параметарске снопове само ако поларизовани таласи путују кроз кристал истом брзином као и упадни талас из кога су настали. Ако то није случај, електромагнетни талас који је настао у нелинеарној средини временом престаје да буде у фази са индикованом поларизацијом. Тада ће се талас који касније настаје поништити са таласом који је претходно настао, а простире се у истом смеру. То се може избећи једино ако индикована поларизација и таласи који из ње настају имају исте фазне брзине. Ово је услов фазног усклађивања, енг. “phase matching”. Фазно усклађивање је могуће једино ако је испуњен закон одржања импулса, када за колинеарне правце простирања снопова можемо написати:

$$\frac{n_p}{\lambda_p} = \frac{n_s}{\lambda_s} + \frac{n_i}{\lambda_i} \quad (5.12)$$

где је  $\lambda_x$  таласна дужина снопа и  $n_x$  је индекс преламања материјала кад кроз њу пролази талас  $\lambda_x$ .

Овај услов је могуће остварити у двојно преламајућим срединама у којима индекс преламања зависи од поларизације светлости и њене оријентације у односу на

оптичку осу нелинеарног кристала. Заправо кад су поларизације међусобно ортогоналне, онда таласи могу да имају исте индексе преламања за различите таласне дужине. Дакле, ОПО кристал мора бити нелинеаран и двојно преламајући (birefringence). Још је битно да сва три снопа буду колинеарна за ефикасност параметарског процеса.

Изразно зрачење из ОПО-а се континуално подешава варирањем угла “angle tuning” између оптичке осе кристала и правца снопа, а остварује се ротацијом кристала у односу на ласерски сноп. Нпр. кад ОПО пумпамо са 266 nm, за угао од 35° добија се сигнал на 320 nm и преносник (idler) на 1.57  $\mu\text{m}$ .

### 5.3.1.2. Q прекидач

Наш ласер има активни електрооптички Q прекидач чији се рад заснива на Покелсовом ефекту. Овај електрооптички ефекат се огледа у појави двојног преламања у материјалу када се на њега доведе стални напон. Двојно преламање доводи до фазног помераја за различите поларизације. Дакле, индекс преламања је различит у два међусобно *ортогонална* правца. Та разлика индекса преламања је пропорционална јачини доведеног напона ( $\Delta n = kU$ )-Покелсов ефекат. Променом напона може се контролисати фазна разлика две ортогоналне компоненте зрачења које пролазе кроз кристал. Нпр. ако је фазна разлика  $\pi/2$ , односно ако је произведено кашњење зрачења за  $\lambda/4$ , онда ће линеарно поларизовано зрачење постати циркуларно. Уз Покелсову ћелију у резонатору се налази и поларизатор из кога излази *линеарно* поларизовано зрачење које након проласка кроз Покелсову ћелију (на коју је доведен напон  $\sim$  неколико kV) постаје *циркуларно* поларизовано. Након рефлексије од огледала то зрачење се враћа и након проласка кроз Покелсову ћелију постаје линеарно поларизовано, али у смеру нормалном на почетну поларизацију, и не може проћи кроз поларизатор. Тада је затворен Q прекидач, не може доћи до генерације ласерског зрачења и инверзна насељеност може постати велика. Кад се напон искључи нема двојног преламања и зрачење пролази без промене поларизације. Тада се Q прекидач отвори, и енергија се веома брзо ослободи

у облику кратког импулса ласерског зрачења. Због губитака у самом прекидачу ласери са Q прекидачем имају мање излазне енергије него они без њега. А пошто им је време трајања импулса много краће добија се велика излазна снага. Ако је време отварања прекидача кратко у поређењу са временом *трајања* ласерског импулса, добија се један циновски импулс, а ако је отварање споро може доћи до генерације неколико импулса. Наш ласер има репетицију 10Hz, односно десет импулса у секунди.

Да би уопште могао да се сними емисиони спектар неопходно је да детекциони систем (спектрограф и стрик камера) буде синхронизован са Nd:YAG ласером. У нашем експерименту окидач камере је екстерни (*external triggering*), са Q-прекидача или са бљескалице Nd:YAG ласера. За дужа времена аквизиције сигнал са Q прекидача ја стизао пребрзо па камера није могла да ухвати временски део сигнала од интереса, па смо зато морали да користимо тригер са бљескалице. Ова врста тригерованања омогућава много већи распон времена синхронизације, а мана му је што има већи ”jitter” (померање слике). Подешавање времена кашњења врши се генератором кашњења (слика 21).

### 5. 3. 2. Систем за детекцију

У експерименту оптичке спектроскопије смо користили два детекциона система: минијатурни спектрометар (Ocean Optics USB 2000) и комплекснији уређај који чине стрик камера са спектрографом и генератором кашњења.

За детекцију сигнала смо најпре користили минијатурни спектрометар. Овај мали и портабилан уређај је врло ефикасан и једноставан за коришћење и брзу детекцију елемената у LIBS спектрима. Дисперزيونи елемент у спектрометру је дифракциона решетка (600 линија/mm), а детектор је линеарни CCD (Charge Coupled Devices – елементи са спрегнутим наелектрисањем). Детекторски низ има 2048 детектора у линији. Величина појединачног детектора је 14  $\mu\text{m}$  x 200  $\mu\text{m}$ . Опсег таласних дужина које детектор може да региструје је 200-1100 nm.

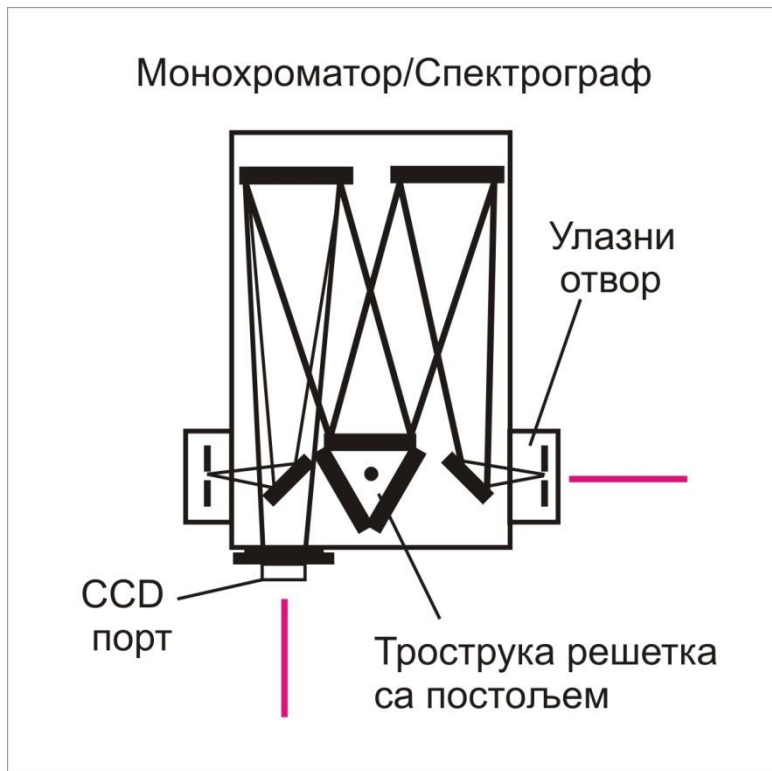
Осетљивост целог система, тј. веза стварног и детектованог сигнала није иста за све таласне дужине и зависи од: одзива детектора, губитака у оптичком влакну, ефикасности решетке, улазне оптике, ефеката тамне струје.

Оптичка резолуција спектрометра зависи од ширине улазне пукотине и од броја зареза на дифракционој решети. Са повећањем броја зареза повећава се и резолуција спектрометра, али се у исто време смањује спектрални распон и снага сигнала. Резолуција се такође може повећати смањењем улазне пукотине (слита) али се смањује јачина сигнала. За нашу решетку која је за UV VIS мерења, карактеристике су следеће: 600 зареза/mm, спектрални опсег је 650nm, „blaze“ на 400nm, а ефикасност најбоља у опсегу 250–800nm. За овај уређај дисперзију добијамо као количник спектралног опсега решетке и броја пиксела ( $650\text{nm}/2048 = 0.3174\text{nm/pixel}$ ). Множењем те дисперзије и резолуције пиксела (која за слит од 50 $\mu\text{m}$  износи 6.5 пиксела) добијамо оптичку резолуцију од 2 nm.

#### **5.3.2.1. Спектрограф**

За детекцију емитованог зрачења са узорка користили смо спектрограф “Triple grating Monochromator/Spectrograph SpectraPro 2300i ” и камеру “Hamamatsu streak camera (C4334-01)” са CCD чипом на излазу са великом просторном и временском резолуцијом.

Емитовано зрачење са узорка се најпре помоћу сочива фокусира на улазну пукотину дисперзионог система. Свака спектрална линија је заправо монохроматска слика улазне пукотине, тако да њен облик и положај утичу на разлагање и форму спектра. Као дисперзиони елемент у нашем уређају користе се дифракционе решетке које се налазе на ротирајућем постољу (50 g/mm, 150 g/mm и 300 g/mm). Оптичка резолуција нашег спектрографа је пре свега одређена фокалном дужином која износи 300 mm и величином решетке. Што је фокална дужина већа, већа је и дисперзија. На слици 24 је приказан попречни пресек нашег спектрографа који је Czerny-Turner типа.



Слика 24. Попречни пресек нашег спектрографа

Положаји главних максимума дифракционе решетке дат је једначином:

$$m\lambda = d(\sin\alpha + \sin\beta) \quad (5.13)$$

где је  $\alpha$  упадни угао зрака у односу на нормалу решетке, а  $\beta$  одбојни (угао дифракције),  $m$  ред дифракције,  $\lambda$  је таласна дужина светлости, а  $d$  корак између зареза (константа решетке). Зависност угла дифракције од таласне дужине омогућава да се ове решетке користе као дисперزيونи елементи.

Способност разлагања линија описује се угаоном дисперзијом дифракционе решетке и дефинише се као:

$$\frac{\Delta\beta}{\Delta\lambda} = \frac{m}{d\cos\beta} \quad (5.14)$$

$\Delta\beta$  је разлика у углу под којим се одбијају две блиске линије са решетке које се по таласним дужинама разликују за  $\Delta\lambda$ . Из израза (5.14) видимо да решетка малог

корака, као и виши ред дифракције дају бољу дисперзију. Дисперзија не зависи од броја зареза на решетки  $N$ .

Поред угаоне раздвојености, линије блиских таласних дужина морају бити и уске да би се боље разликовале, те се зато дефинише моћ разлагања дифракционе решетке:

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = mN \quad (5.15)$$

где је  $\Delta\lambda$  најмања разлика таласних дужина која може да се разликује у околини таласне дужине  $\lambda$ . Као што се види из израза (5.15), решетке са што већим бројем зареза и што већег реда дифракције имају бољу моћ разлагања.

Рефлексивност решетке зависи од дифракционог угла  $\beta$  и од “blaze” угла  $\theta_B$  решетке (то је угао између нормале на зарезу и нормале решетке). Ефикасност решетке на одређеној таласној дужини зависи управо од „blaze“ таласне дужине коју је дао произвођач и износи око 70% апсолутне ефикасности, док је за друге таласне дужине ефикасност мања. Овакве решетке су оптимизоване за одређену таласну дужину кроз варирање „blaze“ угла решетке, и за наше решетке од 50, 150 и 300 зареза/mm, ова вредност износи редом 600, 500 и 500 nm.

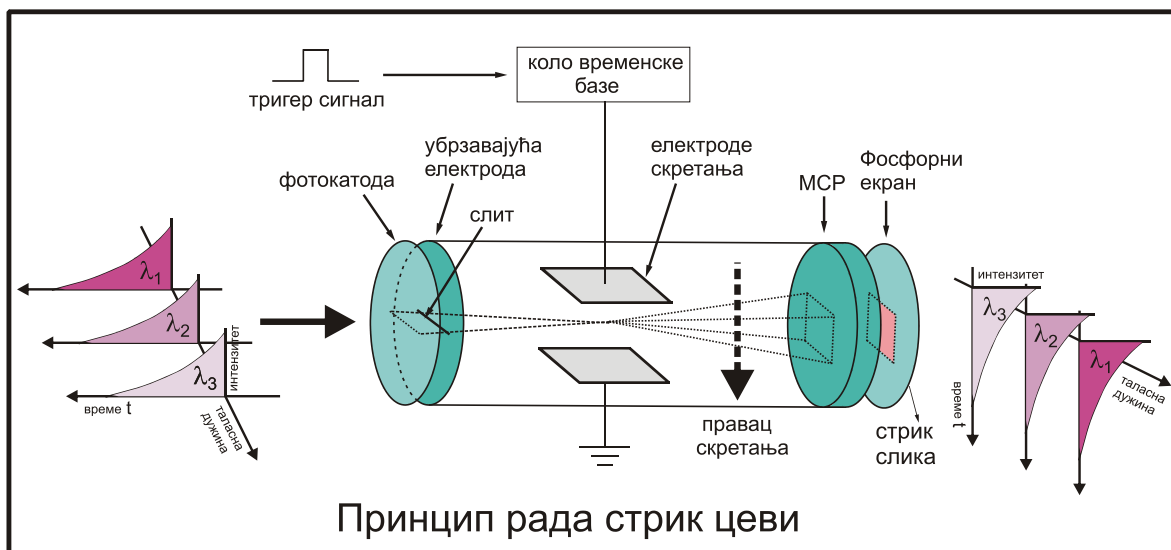
На излазу из спектрографа се добија монохроматска слика улазне пукотине захваљујући систему огледала у спектрографу. Ширине улазне и излазне пукотине могу да се подешавају посебно. Излазни порт спектроскопа је везан на улазни слит стрик камере.

### 5.3.2.2. Стрик камера

Стрик камера је уређај који мери ултра брзе светлосне феномене са могућношћу истовременог мерења интензитета у две димензије, временској и просторној [129]. Такође омогућава истовремено мерење на више таласних дужина. У комбинацији са спектрографом, просторна оса одређује таласну дужину. Тада постоји могућност детекције промене интензитета упадне светлости током времена на разним таласним дужинама (time - resolved spectroscopy), што смо описали у радовима [72, 11]. Прво се светлост конвертује у електроне, који се затим



мультиплицирају помоћу микроканалске плоче (MCP) са великим појачањем. Стрик камера има велику временску резолуцију (15ps) и велику осетљивост са могућношћу мерења слабих сигнала (само један фотоелектрон) и ултра-брзих процеса. Стрик цев представља језгро стрик камере, а попречни пресек је представљен на слици 25.



Слика 25. Принцип рада стрик камере

Електромагнетно зрачење које уђе кроз улазни прозор (слит) камере формира слику слита на фотокаоди стрик цеви. У примеру са слике 25, три оптичка импулса (фотони) се конвертују редом у електроне. Они онда пролазе кроз пар убрзавајућих електрода где се убрзавају и бомбардују фосфорни екран. Високи напон се доведе на sweep електроде за време синхронизовано према упадној светлости. То иницира ултра брзо пребрисавање, електрони су пребрисани од врха до дна. За време ултра брзог пребрисавања, електрони који стижу у незнатно различито време су скренути у незнатно различите углове у вертикалном правцу и ударају у микроканалску плочу (MCP - Micro Chanel Plate). Кад фотоелектрони пролазе кроз MCP, умножавају се за фактор  $10^4$ , после чега ударају у фосфорни екран где се опет конвертују у светлост. На фосфорном екрану, оптички импулс који је најраније стигао смешта се на највиши положај, док се остали даље редом смештају од врха до дна. Другим речима,

вертикални правац на фосфорном екрану је заправо временска оса. Такође, сјајност на екрану је пропорционална интензитету одговарајућег упадног оптичког импулса. Хоризонтална оса фосфорне слике одговара таласним дужинама детектованог зрачења. Оптичка слика настала тако на фосфорном екрану зове се “streak image”.

Тако настала стрик слика се читава камером са CCD (Charge Coupled Device) чипом која је спојена са стрик тубом. У основи CCD детектор представља претварач светлосног сигнала у електронски. На CCD чипу налази се матрица фотоосетљивих електронских микроћелија (резолуције 640 x 480) које се називају и пиксели. Кад светлост падне на CCD чип, на сваком пикселу се акумулира наелектрисање пропорционално количини светлости коју је примио. Некада количина светлости која пада на CCD чип није довољна, па се мора вршити умножавање упадних фотона, тј. појачање. Оптичка резолуција овог детекторског система је одређена CCD чипом, и не може бити боља од једног пиксела. При нашим мерењима са решетком 50 g/mm износила је 0.5 nm (што одговара једном пикселу).

Стрик камера омогућава мерења ”time resolved” емисионих спектра у опсегу таласних дужина до 300 nm у реалном времену Пошто ласерски индукована плазма има високу електронску температуру у раној фази и има временску еволуцију, значајна је могућност временског разлагања нашег система за детекцију сигнала. На тај начин смо у могућности да добијемо емисионе спектре за различита времена током хлађења плазме. У принципу, временски параметри (delay and integration time), зависе од мете и могу се оптимизовати за сваки узорак који меримо.

High Performance Digital Temporal Analyzer (HPDTA) модел 8. 3. 0 је софтвер инсталиран на рачунару, а има задатак да комуницира са стрик камером, да подешава њене параметре и читава слику са фосфорног екрана (заклона). Он омогућава прецизну аквизицију и квантитативну анализу дводимензионалних података, укључујући све функције за корекцију и калибрацију. Такође су и спектрограф и генератор кашњења контролисани овим програмом. У склопу овог програма се налази и модул "fluorescence lifetime fitting module for HPD-TA" (Hamamatsu TA-Fit) за анализе времена живота са резолуцијом ~ 50ps.

Постоје четири аквизициона мода у којима камера ради : „live“, „acquire“, „Analog Integration“ and „Photon Counting“. „Acquire“ мод је намењен за мерење, и тада камера ради са високом прецизношћу и максималним бројем битова, док је „live“ мод намењен за проверу и подешавање. „Live“ и „photon counting mode“ раде у режиму брзог скенирања, док „Acquire mode“ and „Analog integration“ мод у режиму спорог скенирања. У „live“ моду се слика добија и приказује континуално.

Постоје два метода интеграције: метод аналогне интеграције, у коме се излазни сигнал са CCD камере директно интегрални формирајући слику (меморија фрејма 16 или 32) и метод бројања фотона “photon counting method” у коме се сигнал одваја од шума постављањем нивоа прага и само се сигнал интегрални.

Свака снимљена слика садржи информацију о датуму и времену, параметрима камере, калибрацији. Важан параметар камере је време експозиције, њега камера задаје интерно. Да би добили стрик слику у центру фосфорног екрана, тригер сигнал мора стићи на слит брже од упадне светлости, што се регулише ”delay” јединицом. Због кружног пребрисавања, долази до померања стрик слике (горе-доле) на фосфорном екрану, што се зове “trigger jitter”, па је и то један од фактора који утиче на временску резолуцију. У табели 6 је приказан кратак преглед основних особина наших детекторских система.

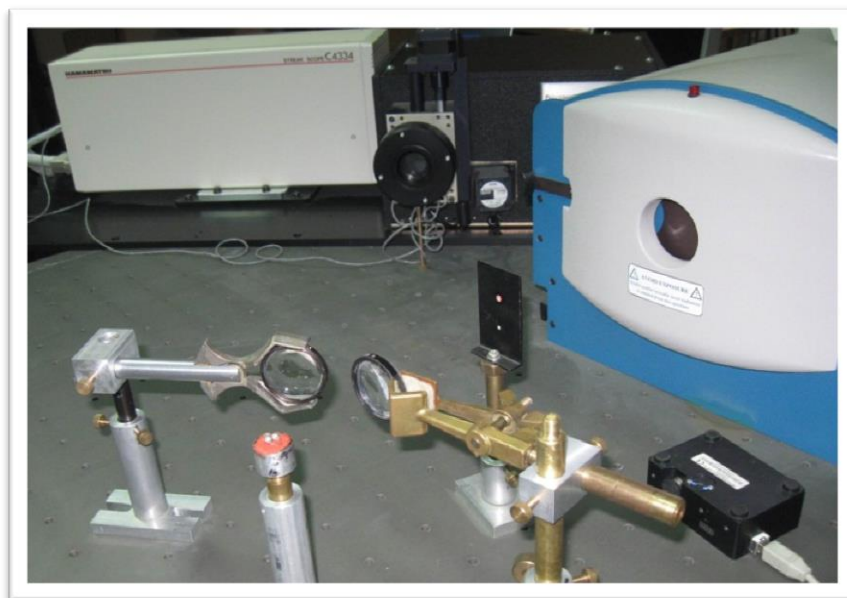
Табела 6. Особине детекторских уређаја у оптичкој спектроскопији.

Минијатурни спектрометар		Спектрограф са стрик камером	
Отвор слита	50 $\mu\text{m}$	Променљив	
Бр. пиксела у линији	2048	Број пиксела на CCD-у	640 x 480
Оптичка резолуција	2 nm	Оптичка резолуција система	0.5 nm
Једнодимензиони		Дводимензиони	
Опсег који меримо	200-850nm	Опсег мерења стрик камере	200 – 850nm
		Опсег - решетка 50g/mm	~ 300 nm
		Опсег - решетка 150g/mm	~ 150 nm
		Опсег - решетка 300g/mm	~ 50 nm

### 5.3.2.3. Поступак снимања оптичких спектра

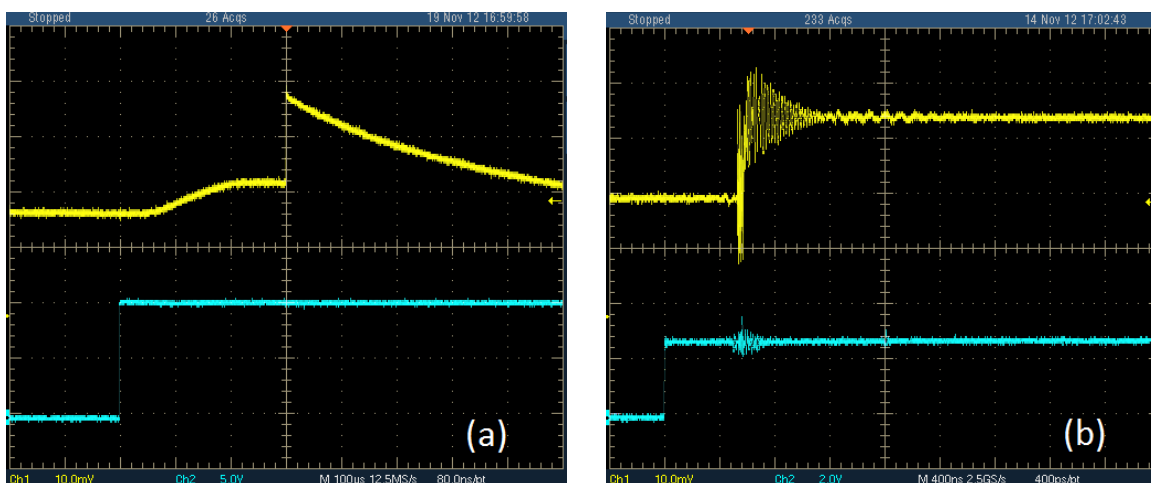
До сада смо описивали поједине елементе уређаја за оптичку спектроскопију. Сада ћемо описати поступак снимања емисионих спектра добијених техником LIBSa. На слици 26 је приказана фотографија уређаја за снимање оптичких спектра.

Приликом мерења прво се укључује ласер (или ОПО) јер он преко “*delay*” јединице тригерује детектор, односно стрик камеру. Камера је преко CCD порта везана за излазну фокалну раван спектрографа и тако су учвршћени на носачу на оптичком столу. Онда се подешавају и остали параметри детектора (отвор слита, MCP, опсег таласне дужине, временски опсег снимања...). Спектрограф је морао да се калибрише посебно за сваку решетку. Такође је важно време експозиције (које наша камера задаје интерно) и MCP gain. Повећавањем напона на MCP-у постиже се веће појачање. Рад у моду бројања фотона захтева највиши MCP напон. За добијања слике у претходно поменутом моду, вршена се интеграција 1000 фрејмова. Да би снимљени подаци били што тачнији, вршена је корекција на позадинско зрачење (background correction). То је неизоставно јер поред зрачења са узорка, на камеру пада и околна светлост и уноси шум.



Слика 26. Фотографија LIBS експеримента

Да бисмо детектовали временску разлику између ласерског импулса и бљескалице или ласерског импулса и Q-прекидача користили смо фотодиоду (BPW34\_Silicon PIN photodiode by Vishay Intertechnology) усмерену према излазу ласера и повезану са осцилоскопом (Tektronix TDS 5032 *Digital Phosphor Oscilloscope*). Ова диода је осетљива на видљиву светлост (VS) и блиско IR зрачење (400-1100 nm) и има кратко време прекидања (око 20ns), што је ипак недовољно брзо за наше ласерске импулсе који су реда 5ns. Како је наш примарни интерес био временска синхронизација сигнала, а не тачан облик ласерског импулса, овакав начин мерења је прихватљив. На осцилоскопу смо пратили временско кашњење појаве ласерског импулса у односу на сигнале тригера Q прекидача и бљескалице. На слици 27 је верно приказана само узлазна ивица ласерског импулса мереног фотодиодом. Силазна ивица ласерског импулса је на слици 27 привидно значајно продужена јер је фотодиода сувише спора, а ни коло за уобличавање није прилагођено. На слици 27 (а) види се и светлост бљескалице која претходи ласерском импулсу.



Слика 27. Осцилограм времена кашњења ласерског импулса кад је: (а) тригер са бљескалице, (б) тригер са Q прекидача.

Кад је тригер са бљескалице, за синхронизацију детекторског система потребно је укупно кашњење од око 300  $\mu$ s (слика 27 (а)), а кад је са Q прекидача

потребно кашњење је реда величине стотина ns (слика 27 (б)). Вредности времена потребних за синхронизацију ласера и система за аквизицију, за различите временске базе снимка, као и за различите снаге ласера, експериментално су одређена уз помоћ осцилоскопа и дата у табели 7. Ова времена се задају јединици за кашњење која синхронизује рад стрик камере.

Два су основна разлога промене времена кашњења потребног за синхронизацију ласера и камере: прво, са променом енергије којом се окида бљескалица мења се и тренутак окидања Q прекидача, друго, са променом временске базе снимка мења се интерно кашњење кола за дефлексију снопа стрик камере. При дужим временским базама снимка време кашњења саме стрик камере постаје све значајније, па се зато времена кашњења у табели 7 смањују са повећањем временске базе снимка.

Табела 7. Вредности временских кашњења.

Тригер са бљескалице			
Временска база снимка	Delay A на 10 % снаге ласера	% снаге ласера	Delay A за временску базу 1 $\mu$ s
1 $\mu$ s	378700 ns	11%	377000 ns
2 $\mu$ s	376900 ns	12%	374500 ns
5 $\mu$ s	370500 ns	13%	373000 ns
10 $\mu$ s	360300 ns	14%	370500 ns
20 $\mu$ s	340000 ns	15%	369000 ns
50 $\mu$ s	280000 ns		
100 $\mu$ s	160000 ns		

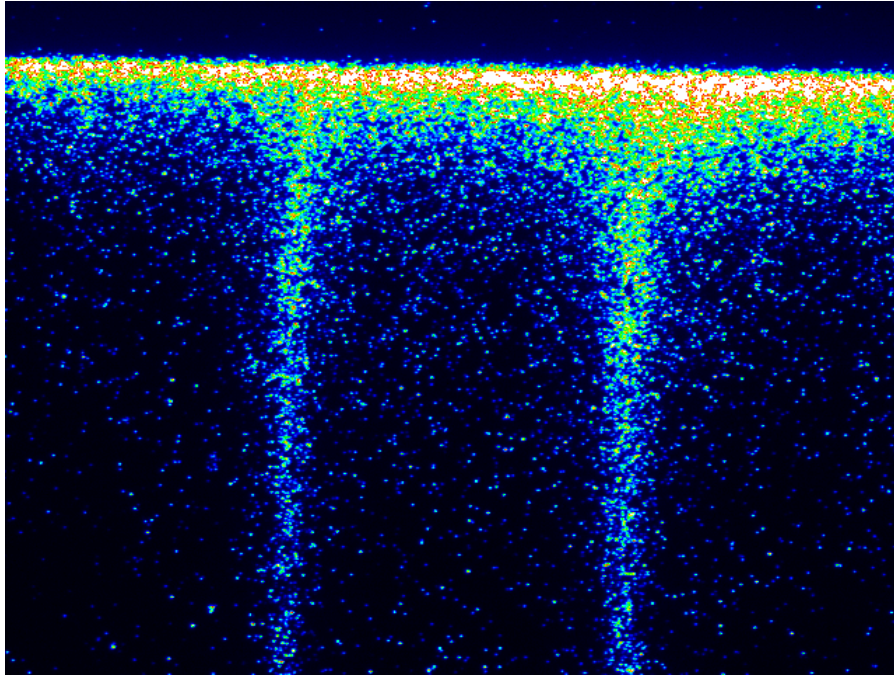
При малим променана снаге ласера лепо се види како се слика помера горе или доле, а при већим променама нестаје са екрана, ако се не изврши корекција

кашњења према табели 7. За дуже временске базе потребно је да тригер буде са бљескалице да би био снимљен развој плазме од самог почетка. При краћим временским базама камере могуће је користити тригер сигнал са Q прекидача, и тада *jitter* снимка практично не постоји.

#### 5.3.2.4. Нумеричка предобрада стрик слика

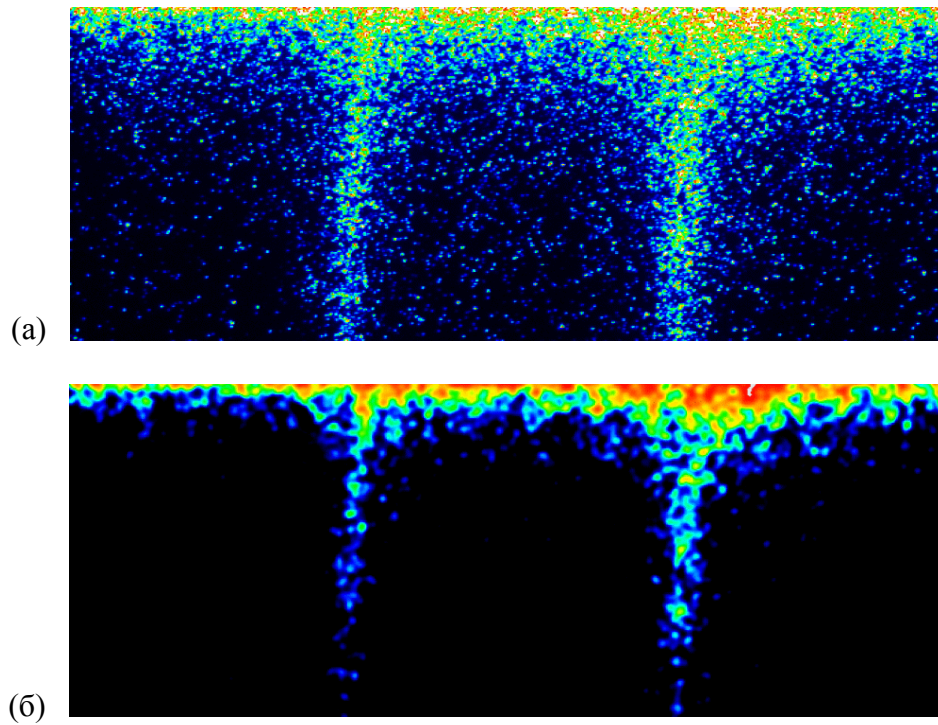
Након снимања сваке стрик слике, обрада и анализа спектра врши се НРD-ТА софтвером, што је приказано и у нашем раду [11]. Стрик слике камера снима у .img формату. Овај формат је у погледу записа пиксела слике сличан BMP формату (у смислу да је и то мапа бита), па се може се лако конвертовати у BMP формат. Напоменимо да **header** фајла у .img формату садржи све битне податке везане за услове снимања и параметре спектрографа и камере. Предност BMP формата је у томе што постоји доста апликативног и нашег софтвера за врло софистицирану обраду слике. Након обраде слика се лако конвертује назад у .img формат за даљу анализу.

На слици 28 дата је некоригована слика, чије геометријско изобличење се најбоље види по томе што је мало нагнута на једну страну. Ова грешка у снимку настаје због тога што дефлексија електронског снопа није сасвим линеарна. Дисторзија приказана на слици 28. се лако уклања корекцијом криве (curvature correction) у НРD –ТА програму као што је урађено на слици 29 (а). Након корекције криве, са слике је и кропован (подсечен) део небитан за даљу анализу. На слици 29(а) има и доста шума, па је зато извршена предобрада слике филтрирањем помоћу Гаусијана (Gaussian smoothing). Резултат је приказан на слици 29 (б). Овај метод филтрирања је одабран јер ефикасно редукује шум и припрема слику за бољу детекцију ивица.



*Слика 28. Некоригована слика LIBS спектра индијума. Опсег таласних дужина на хоризонталаној оси је од 380 до 480 nm, док је вертикална оса временска и износи 100 ns.*





Слика 29. (а) Кропована слика LIBS спектра индијума са урађеном корекцијом криве,  
(б) Филтрирана слика LIBS спектра индијума са слике 29(а).

## 6. Резултати

---

У овом поглављу су приказане карактеристике атома индијума кроз експерименталне резултате добијене електронском спектроскопијом, као и емисионом спектроскопијом (техником LIBSa). Резултати експерименталних еластичних пресека атома индијума урађених на упадним енергијама електрона  $E_0=10, 20, 40, 60, 80$  и  $100$  eV су поређени са теоријом оптичких потенцијала коју је радила група теоретичара из Украјине [4]. Затим смо приказали резултате пресека за стање  $6s^2S_{1/2}$  на малим и великим угловима [5], које смо дискутовали кроз поређење са касније објављеним теоријским резултатима Dasa и сарадника [6]. Онда смо дискутовали и поредили спектре и спектралне линије индијума добијене електронском и оптичком емисионом спектроскопијом [11-13].

### 6.1. НЕЕЛАСТИЧНО РАСЕЈАЊЕ- мали ( $0^\circ$ - $10^\circ$ ) и велики ( $10^\circ$ - $150^\circ$ ) углови

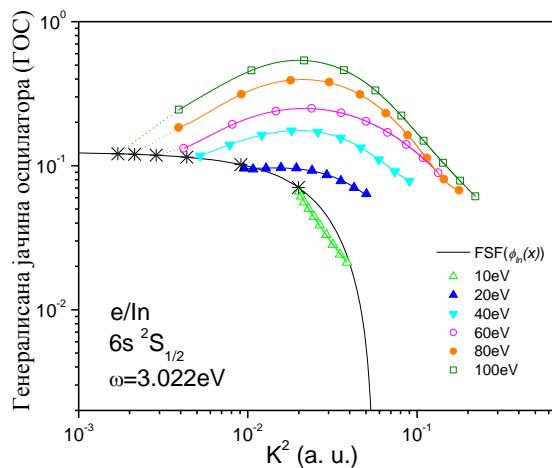
Диференцијалне пресеке за нееластично расејање електрона на атому индијума за стање  $6s^2S_{1/2}$  експериментално смо проучавали на упадним енергијама електрона  $10, 20, 40, 60, 80$  и  $100$ eV и на угловима расејања од  $1^\circ$  до  $150^\circ$ . Најпре смо урадили мерења на малим угловима (од  $1^\circ$  до  $10^\circ$ ) и добијене резултате публиковали у раду [5]. Апсолутне вредности диференцијалних пресека за мале углове касније смо искористили за нормирање и добијање диференцијалних пресека за нееластично расејање на великим угловима (од  $10^\circ$  до  $150^\circ$ ).

### 6.1.1. Диференцијални пресеци на малим угловима

Број теоријских и експерименталних података о расејању електрона на атомима индијума у литератури се сводио на експерименталне резултате Барча [1] и семи-релативистички R матрични рачун Бартчата [2]. Експериментални приступ [1] описује утицај атомске структуре индијума при расејању поларизованих електрона. Закључак је да у атому индијума са отвореном љуском, ефекти fine структуре доминирају над Мотовим расејањем (спин-орбитне интеракције) узрокујући значајну поларизацију (ефекти асиметрије). У референци [2] дат је теоријски прорачун применом R матричног рачуна и са и без релативистичких ефеката. Закључак је био да укључење спин-орбитне интеракције код ниско енергијских интеракција електрона и атома индијума не утиче пуно на поларизацију.

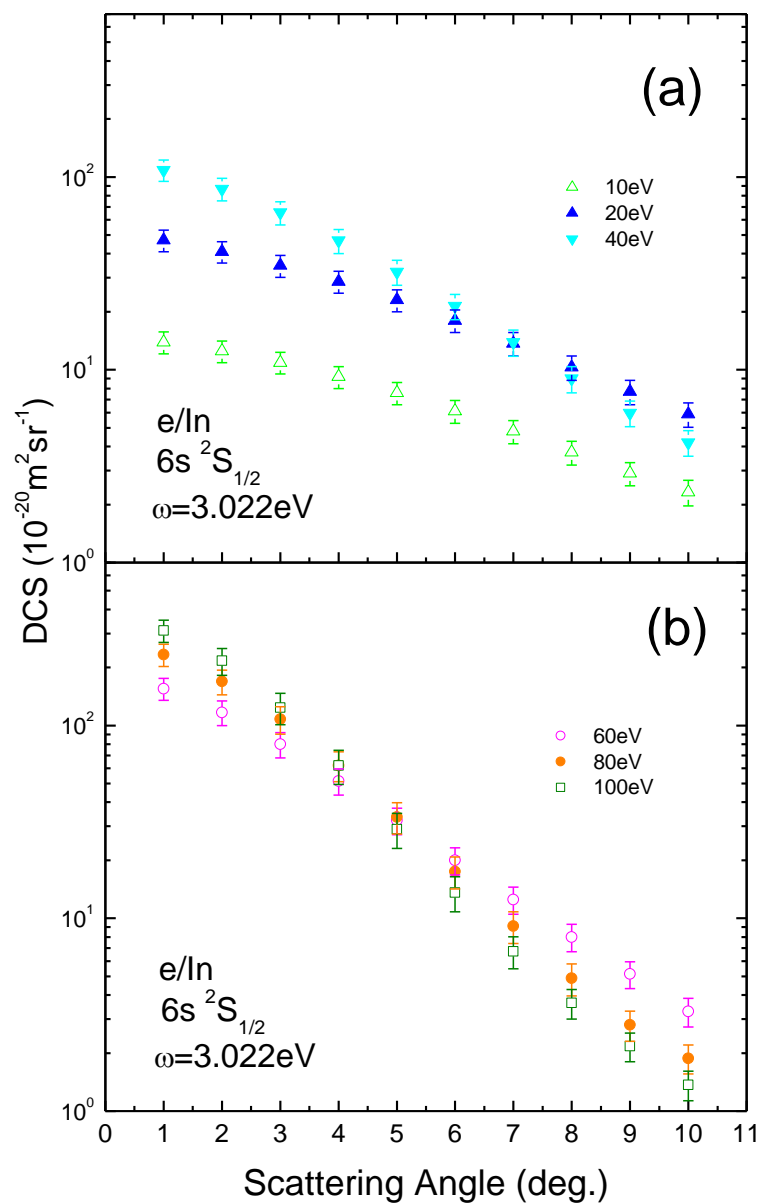
Наша мерења диференцијалних пресека за електронску ексцитацију за резонантни прелаз  $5p^2P_{1/2} - 6s^2S_{1/2}$  у атому индијума на малим угловима представљена су у референци [5]. Користили смо технику укрштених млазева, а упадне енергије електрона биле су  $E_0 = 10, 20, 40, 60, 80$  and  $100$  eV. Мерења смо вршили на малим угловима од  $1^\circ$  до  $10^\circ$ , са кораком од  $1^\circ$ .

На слици 30 представљене су апсолутне вредности генералисаних јачина осцилатора у зависности од  $K^2$  на log-log скали, заједно са ФСФ( $\phi_{in}(x)$ ) за ексцитацију  $5^2P_{1/2} - 6^2S_{1/2}$  стања у атому индијума. Поступак нормирања ГОС-а на функцију расејања унапред описан је детаљније у поглављу 5.2.4. по методи Avdonina-е и сарадника [118]. Све сударне енергије задовољавају неопходан услов да је FSF метод применљив за вредности  $E_0 \geq 2.5\omega$  [118], јер наша ексцитациона енергија за стање  $6s^2S_{1/2}$  износи  $3.022$  eV. Пре нормирања смо релативне јачине осцилатора екстраполисали нелинеарном функцијом до нултог угла расејања.



Слика 30. Генерализована јачина осцилатора за  $6s^2S_{1/2}$  стање атома индијума у зависности од квадрата пренешеног импулса ( $K^2$ ) на 10 eV (празан троугао), 20 eV (пун троугао), 40 eV (пун окренут троугао), 60 eV (празан круг), 80 eV (пун круг) и 100 eV (празан квадрат) упадних енергија електрона. Звезде приказују одговарајуће минималне вредности за  $K^2$ , док пуна линија приказује функцију расејања унапред добијену коришћењем експерименталне вредности за ООС ( $f_m^o = 0.125$ ) [121].

Из односа нормираних и релативних вредности за GOSs добили смо нормализациони фактор помоћу кога смо релативне диференцијалне пресеке на малим угловима свели на апсолутну скалу. Ове вредности су представљене у табели 8 и приказане на слици 31 (а,б) са апсолутним грешкама. На слици 31 видимо да DCS опада од  $1^\circ$  до  $10^\circ$ , и нагиб тих пресека расте са порастом енергије. Сада имамо и теоријска мерења Das-а и сарадника [6] за поређење.



Слика 31. Диференцијални пресеци за ексцитацију резонантног  $6s \ ^2S_{1/2}$  стања атома индијума на: а) 10 eV, 20 eV and 40eV; б) 60 eV, 80 eV and 100 eV електронске сударне енергије на малим угловима (јединице  $10^{-20} \text{ m}^2 \text{ sr}^{-1}$ ). Експериментални резултати су приказани са грешкама.

Табела 8. Диференцијални пресеци за електронску ексцитацију  $6^2S_{1/2}$  стања атома индијума у јединицама ( $10^{-20}m^2sr^{-1}$ ). Бројеви у загради представљају апсолутне грешке.

Угао ( $^{\circ}$ )	Енергија електрона					
	10 eV	20 eV	40 eV	60 eV	80eV	100 eV
1	13.9(1.8)	47.0(6.0)	109(14)	155(20)	233(31)	310(41)
2	12.5(1.6)	41.0(5.2)	86.8(11.5)	117(17)	169(25)	217(34)
3	10.9(1.4)	34.7 (4.5)	65.4(9.0)	80(12)	108(18)	124(23)
4	9.2(1.2)	28.7(3.7)	46.8(6.7)	51.5(8.0)	62(11)	62(12)
5	7.59(1.01)	23.0(3.0)	32.2(4.8)	32.2(5.1)	33.5(6.2)	29.0(6.0)
6	6.10(0.83)	18.0(2.4)	21.4(3.2)	20.0(3.2)	17.5(3.3)	13.6(2.8)
7	4.80(0.66)	13.7(1.9)	13.9(2.2)	12.5(2.0)	9.10(1.70)	6.74(1.27)
8	3.73(0.52)	10.3(1.5)	9.0(1.4)	8.0(1.3)	4.88(0.92)	3.64(0.64)
9	2.90(0.40)	7.7(1.1)	5.98(0.91)	5.14(0.82)	2.80(0.50)	2.17(0.37)
10	2.32(0.35)	5.88(0.85)	4.20(0.64)	3.29(0.56)	1.88(0.32)	1.37(0.24)

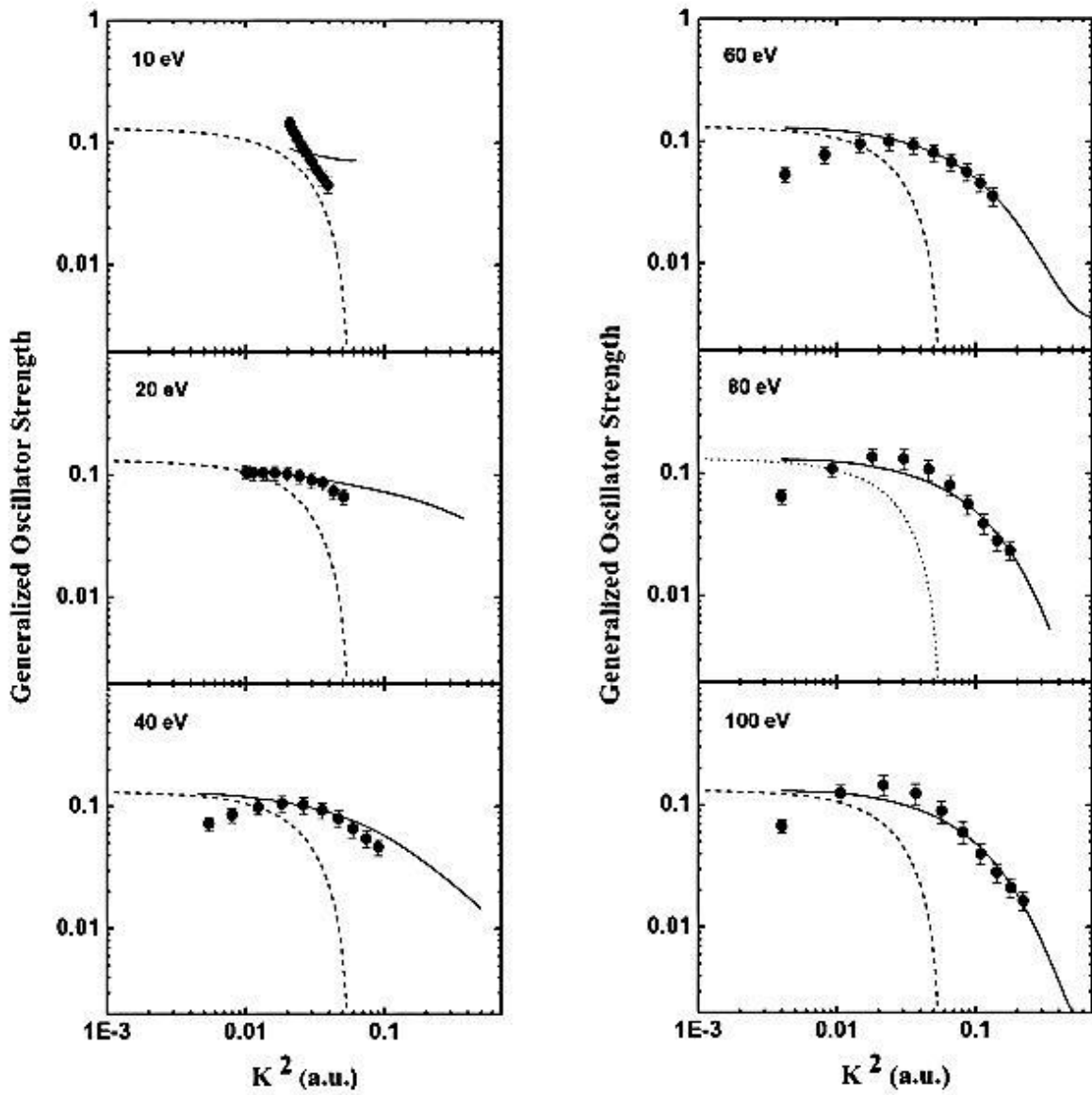
Поредећи индијум са другим атомима који су изучавани у нашој лабораторији интересно је да погледамо резултате добијене за Zn [130] и Pb [131]. Слична FSF процедура је коришћена за нормирање релативних DCS-ова на малим угловима за Zn атом на свим упадним енергијама осим на 10 eV, јер је ексцитациона енергија датог стања за Zn ( $\omega = 5.79\text{eV}$ ), па не испуњава неопходан услов  $E_0 \geq 2.5\omega$ . У раду [130] коришћен је линеарни фит  $\log(\text{GOS})$  у функцији  $\log(K^2)$  за нормирање и добијање апсолутних GOS вредности у складу са нормализационом процедуром коју су дали Felfli и Msezane [119]. Ова процедура [119] предвиђа да како расте упадна енергија електрона линеарност се смањује и покрива све мањи и мањи интервал углова. У нашем раду за Pb атом [131] може се видети да облик ГОС вредности није линеаран и да је сличан вредностима за In атом које су представљене у овој тези на слици 30. И за Pb и за In атом за нормирање ГОС ова користили смо нелинеарне фитове. Разлика је једино у томе што код олова ГОС вредности опадају брзо са порастом упадне енергије, док у случају индијума ГОС-ови се прво подижу до максимума на око  $3^{\circ}$  а онда опет падају са порастом угла (слика 30).

### 6.1.2. Поређење експерименталних DCS-ова на малим угловима са теоријом

Ослањајући се на наша мерења [5], Das и сарадници [6], су извршили теоријски прорачун RDW методом за електронску ексцитацију атома индијума са основног  $5p^2P_{1/2}$  стања на резонантно  $6s^2S_{1/2}$ . Овај метод је погодан јер обухвата ефекте спин-орбиталног спаривања свих електрона у систему, и везаних и слободних. Такође, распознаје се основно стање конфигурације  $5p^2P$  са фином структуром са  $J = 1/2$  и  $J = 3/2$ , који имају различите таласне функције и енергије.

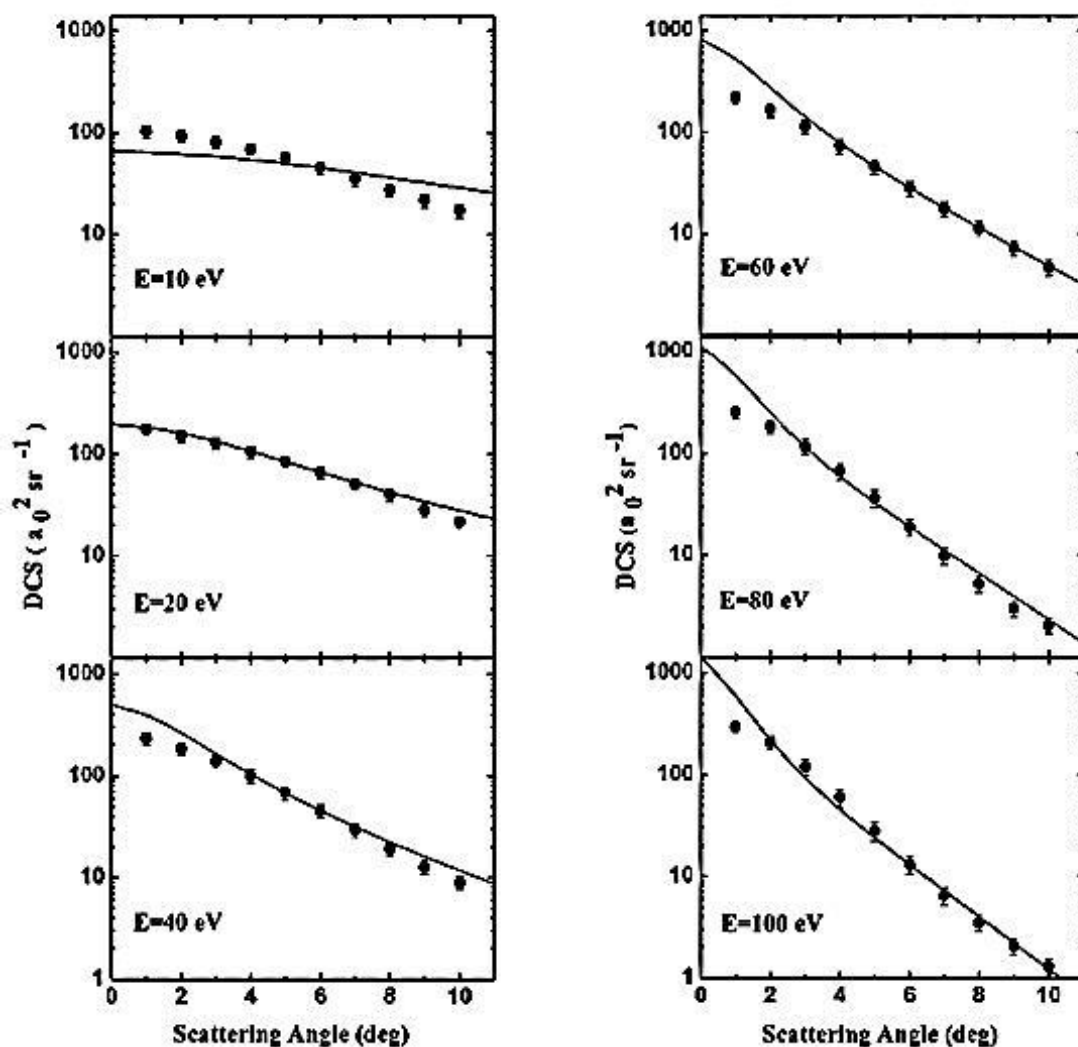
На слици 32 су приказани заједно експериментални резултати за ГОС нормирани на теоријски релативистички прорачун изобличених таласа (RDW метод) прорачун. Функција расејања унапред на тој слици је нацртана на основу израчунате оптичке јачине осцилатора из рада Das-а и сарадника [6] од 0.130, и наше вредности ГОС-ова су нормиране на њихове. Експериментално добијене вредности за ГОС су фитоване нелинеарним функцијама при спуштању на ФСФ, док теоријски рачун приказује линеарнији прилаз ка ФСФ функцији како угао расејања прилази нули.

На слици 33 приказани су заједно теоријски и експериментални резултати за DCSs нормирани на  $6^\circ$  ради поређења. На 10eV експериментални DCS-ови опадају много брже са углом од теорије, док је на 20eV добро слагање на свим угловима расејања. На већим енергијама слагање је добро на већим угловима, док су за углове  $1^\circ$  и  $2^\circ$  експериментални резултати доста нижи како код GOSs тако и код DCSs. Екстраполациона процедура нелинеарним фитовима коришћена у нашем раду [5] за нормирање мерених тачака даје доста ниже вредности од теорије на јако малим угловима. Зато су при мерењу на јако малим угловима добијене и велике грешке, а оне су узроковане коначном угаоном резолуцијом, интеракционом запремином и доприносом примарног снопа електрона.



Слика 32. Теоријски (пуна линија) и експериментални (пуни кругови) резултати за ГОС-ове. Испрекидана линија је теоријски добијен ФСФ.





Слика 33. Диференцијални пресеци за ексцитацију  $5^2P_{1/2} - 6^2S_{1/2}$  прелаза у индијуму на назначеним упадним енергијама. Пуна линија представља (RDW) теорију, док пуни кругови представљају мерене вредности [1] нормиране на теорију изобличених таласа (RDW) на  $6^\circ$ .

Ради поређења теорије са експериментом у свом раду [6] теоретичари су израчунали ренормализационе факторе за DCS вредности за све упадне енергије на  $6^\circ$  (табела 9). Из ове табеле се види да су нормиране експерименталне вредности за DCS на већим упадним енергијама веће од теоријских, док је на 10 eV вредност експерименталног DCS доста мања од теорије. Најбоље слагање је на 20 eV, са

фактором око јединице. У теоријском раду [6] израчуната вредност оптичке јачине осцилатора је 0.130, док смо ми [5] користили вредност 0.125 за наша нормирања. Да смо ми користили њихову вредност од 0.130 за ООС при нормирању слагање теорије и експеримента на 20 eV би било потпуно.

*Табела 9. Ренормализациони фактор множен са мереним DCS вредностима на  $6^\circ$  ради изједначавања са теоријским вредностима.*

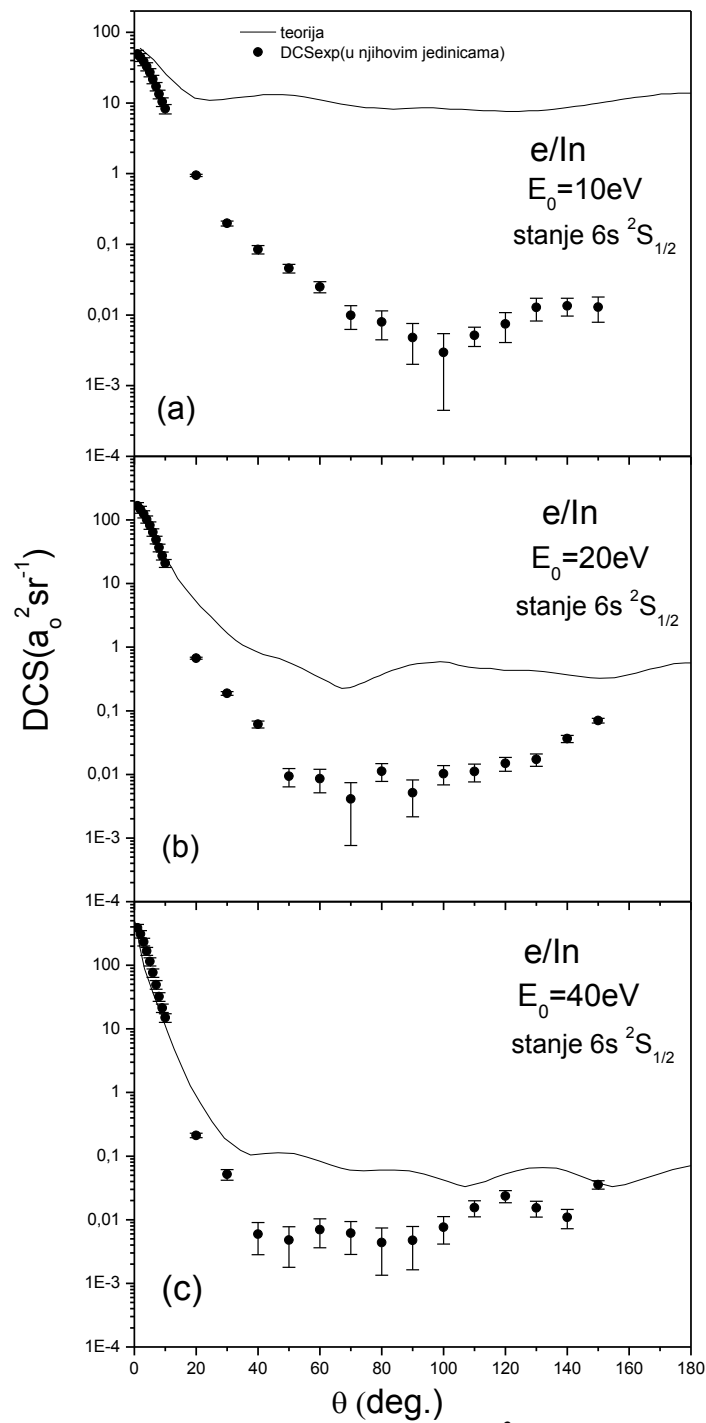
Incident energy (eV)	10	20	40	60	80	100
Renormalization factor	2.086	1.030	0.595	0.398	0.302	0.268

### **6.1.3. Диференцијални пресеци за нееластично расејање на великим угловима**

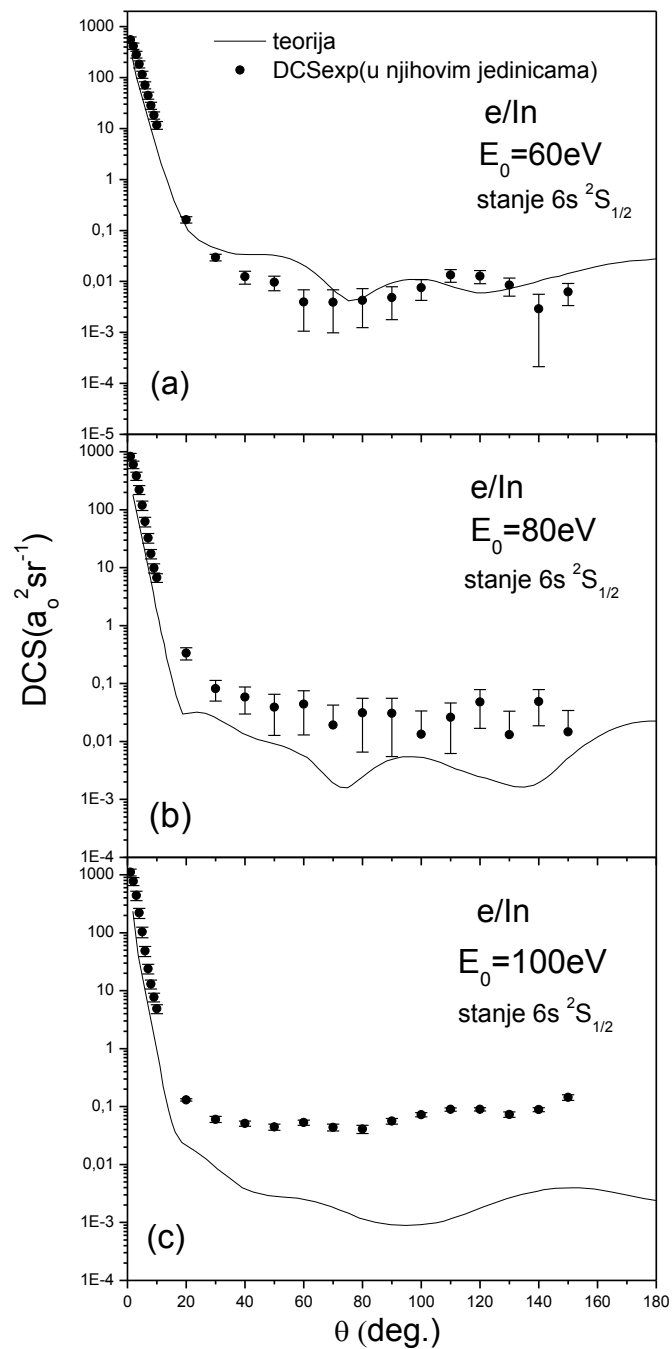
Апсолутне вредности диференцијалних пресека (DCS) за расејање електрона на угловима од  $10^\circ$  до  $150^\circ$  добили смо зашивањем на нормирану апсолутну вредност пресека на  $10^\circ$  добијену на малим угловима (из одељка 6.1.1). Тако добијене пресеке смо приказали у табели 10. на сликама 34 и 35. Такође смо израчунали интегрисане пресека: интегрални ( $Q_I$ ), пресек за пренос импулса ( $Q_M$ ) и пресек за вискозност ( $Q_V$ ) који су графички приказани на слици 36.

Табела 10. Диференцијални пресеци за електронску ексцитацију б  $^2S_{1/2}$  стања атома индијума на угловима од  $10^\circ$  до  $150^\circ$  у јединицама ( $10^{-20} m^2 sr^{-1}$ ). Бројеви у загради представљају статистичке грешке.

Angle (deg)	Electron energy					
	10 eV	20 eV	40 eV	60 eV	80eV	100 eV
10	2.32(3)	5.88(4)	4.203(36)	3.29(5)	1.881 (78)	1.370(2)
20	0.266(9)	0.188(7)	0.0595(48)	0.0458(66)	0.094(23)	0.0366(18)
30	0.056(4)	0.0527 (36)	0.0145(28)	0.0084(13)	0.023(9)	0.0169(21)
40	0.024(3)	0.017(2)	0.00167(88)	0.00348(99)	0.0164(81)	0.0144(15)
50	0.013(2)	0.0026(9)	0.00134(84)	0.00271(86)	0.0109(74)	0.0125(16)
60	0.007(2)	0.0024(10)	0.00196(94)	0.00111(82)	0.0124(88)	0.0149(16)
70	0.003(1)	0.0011(10)	0.00172(92)	0.00110(83)	0.0054(66)	0.0123(17)
80	0.00223(98)	0.0032(10)	0.00123(86)	0.00119(84)	0.0087(69)	0.0115(19)
90	0.00135(78)	0.00145(84)	0.00133(87)	0.00136(86)	0.0086(71)	0.0158(18)
100	0.00083(70)	0.0029(10)	0.00215(99)	0.00212(93)	0.0038(57)	0.0203(17)
110	0.00145(45)	0.0031(10)	0.0043(13)	0.0037(11)	0.0074(57)	0.0251(17)
120	0.0021(10)	0.0042(11)	0.0066(14)	0.0036(11)	0.0134(87)	0.0253(21)
130	0.0036(13)	0.0048(11)	0.0043(12)	0.00237(92)	0.0037(57)	0.0205(22)
140	0.0038(11)	0.0102(13)	0.0031(11)	0.00082(76)	0.0137(85)	0.0249(21)
150	0.0036(14)	0.0197(17)	0.0100(16)	0.00176(82)	0.0041(55)	0.0404(44)



Слика 34. Диференцијални пресеци за ексцитацију  $6s\ ^2S_{1/2}$  стања атома индијума на упадним енергијама електрона: (а) 10 eV, (б) 20 eV, (в) 40eV. Теоријски резултати су објављени у раду [6].



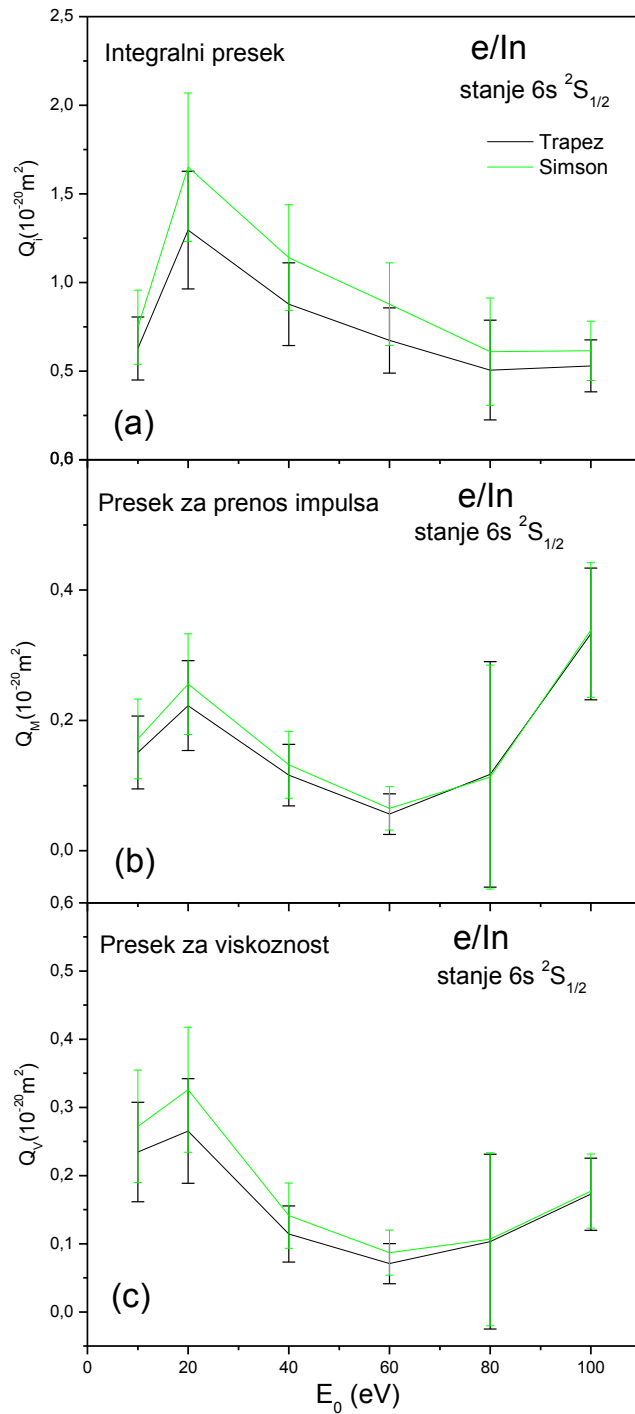
Слика 35. Диференцијални пресеци за ексцитацију  $6s\ ^2S_{1/2}$  стања атома индијума на упадним енергијама електрона: (а) 60 eV, (б) 80 eV, (в) 100eV. Теоријски резултати су објављени у раду [6].

#### 6.1.4. Анализа и поређење резултата за нееластично расејање на великим угловима

Теоријска група [6] је објавила резултате DCS-а за нееластично расејање за прелаз  $^2S_{1/2}$  и на великим угловима користећи релативистички метод изобличених таласа (relativistic distorted wave calculations) независно од експерименталних резултата. Ове криве су представљене на сликама 34 и 35 заједно са нашим експериментално добијеним DCS вредностима. На енергијама 10, 20 и 40 eV (слика 34) апсолутне вредности експерименталних резултата су ниже од теоријских вредности и та разлика опада са порастом енергије од 10eV до 40 eV. Онда следи 60 eV где је најбоље слагање, затим 80eV где су наше мерене тачке су изнад теоријске криве и 100eV где су мерене тачке такође изнад и са већом разликом у односу на теорију. Код свих пресека имамо брзо (експоненцијално) опадање са порастом угла у области малих углова (велике вредности пресека за расејање унапред је последица већег броја парцијалних таласа). Насупрот томе, на већим угловима пресеци опадају са енергијом.

Ако упоредимо теорију са експериментом на 10eV (слика 34a), на малим угловима је боље слагање, али са порастом угла експерименталне вредности за DCS су чак за два реда величине испод теориских резултата. Ми имамо на  $100^\circ$  један минимум, док је теоријска крива прилично заравњена. Ова велика разлика на 10eV не изненађује пошто знамо да је ова енергија на прагу применљивости нормализационе процедуре која је дефинисана са  $E > 2.5 \omega$ .

На 20 и 40 eV, су наше вредности од  $20^\circ$  до  $150^\circ$  такође доста испод њихових. Једино слагање је што имамо минимум на  $50^\circ$  који постоји и у теоријском прорачуну на 20eV упадне енергије. Ми имамо и још један минимум на  $70^\circ$  који они немају.



Слика 36. (a) Интегрални, (b) Пресек за пренос импулса и (c) пресек за вискозност за електронску ексцитацију  $6s^2 S_{1/2}$  стања атома индијума.

## 6.2. ЕЛАСТИЧНО РАСЕЈАЊЕ

### 6.2.1. Диференцијални пресеци и поређење са теоријом

Експерименталне резултате диференцијалних и интегрисаних пресека за расејање електрона на атому индијума приказали смо заједно са теоријским резултатима добијеним методом оптичких потенцијала. Детаљнији опис овог метода је дат у поглављу 3.4. Угаоне расподеле еластично расејаних електрона на атому индијума извршили смо на енергијама електрона  $E_0 = 10, 20, 40, 60, 80$  и  $100$  eV и на угловима расејања од  $10^\circ$  до  $150^\circ$  са кораком  $10^\circ$ . Применом корекционог фактора добили смо релативне пресеке које смо нормирали на  $20^\circ$  на СЕПАСо (са  $VA_3$ ) теорију, и те нормиране вредности су приказане у табели 11. Поређења експерименталних резултата са теоријским прорачунима у СЕПСо и СЕПАСо апроксимацији су представљени на сликама 37 и 38.

Табела 11. Експерименталне вредности диференцијалних пресека за еластично расејање електрона на атому индијума у јединицама  $10^{-20} m^2 sr^{-1}$ , нормиране на  $20^\circ$  СЕПАСо теоријских резултата (са  $VA_3$  потенцијалом).

Angle (deg)	Electron energy (eV)					
	10	20	40	60	80	100
10	62.7(4.1)	45.6(2.9)	34.6(2.2)	25.1(1.6)	19.1(1.2)	13.25(84)
20	17.8(1.2)	8.26(51)	3.66(23)	2.41(16)	1.78(11)	1.429(89)
30	4.91(33)	1.174(74)	0.540(42)	0.834(60)	0.824(52)	0.734(47)
40	1.143(93)	0.116(10)	0.266(25)	0.395(34)	0.395(26)	0.327(22)
50	0.236(38)	0.071(10)	0.337(30)	0.177(22)	0.0931(77)	0.0632(63)
60	0.110(27)	0.1031(91)	0.425(35)	0.096(16)	0.0151(28)	0.0095(26)
70	0.070(15)	0.0876(82)	0.252(25)	0.055(13)	0.0497(51)	0.0668(66)
80	0.048(13)	0.0457(56)	0.073(13)	0.032(11)	0.0781(69)	0.1000(86)
90	0.048(15)	0.0199(39)	0.0193(85)	0.0636(96)	0.0753(67)	0.0828(76)
100	0.031(14)	0.0095(31)	0.20(3)	0.117(14)	0.0607(58)	0.0289(41)
110	0.029(15)	0.0143(35)	0.330(30)	0.189(19)	0.0512(52)	0.0144(31)
120	0.074(17)	0.0211(39)	0.362(32)	0.256(26)	0.0670(61)	0.0132(29)
130	0.118(20)	0.0192(37)	0.227(23)	0.180(21)	0.0343(40)	0.0143(30)
140	0.167(21)	0.0589(63)	0.0234(85)	0.037(10)	0.0049(18)	0.0081(24)
150	0.307(30)	0.189(14)	0.093(14)	0.088(13)	0.0636(58)	0.0464(51)

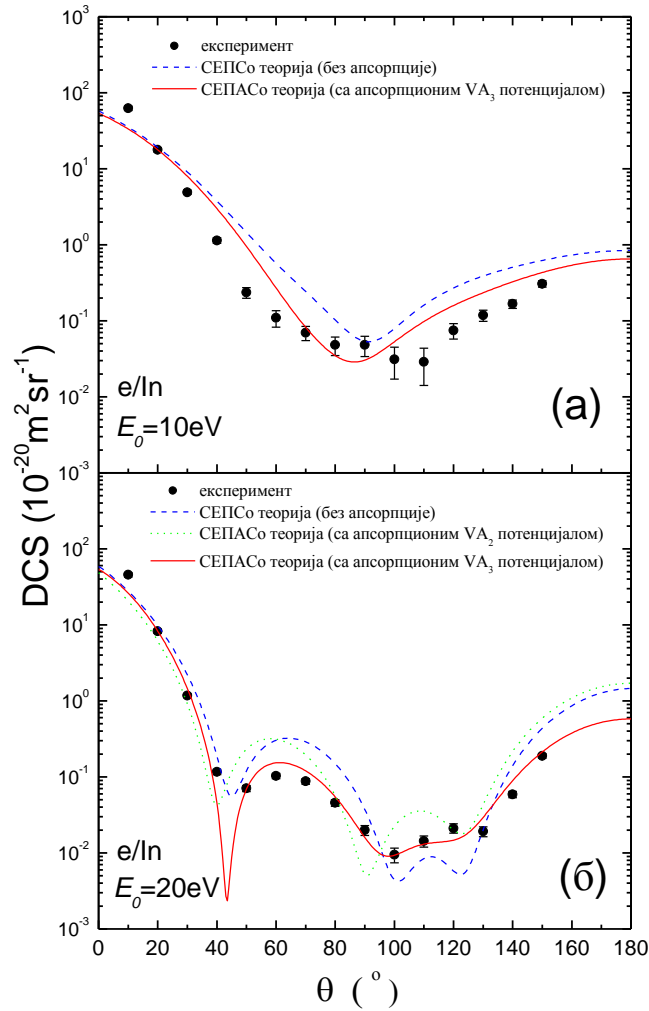


Експериментални резултати DCSs и апроксимације теоријских прорачуна на 10 eV и 20 eV представљени су на сликама 37(а) и 37(б). На ове две енергије прорачун са  $VA_1$  и  $VA_3$  се подударају (видети параметре  $W_i(E)$  и  $\beta$  у табели 1 (поглавље 3.4.). За 10 eV видимо да је у СЕПСо теоријском прорачуну добијен један минимум на  $86^\circ$  што је око  $20^\circ$  померно ка мањим угловима него у експерименталном DCSs. Урачунавањем апсорпције (СЕПАС) не мења се облик DCSs, сем што му је мања вредност на средњим и великим угловима расејања. Тако за поуздан опис DCSs на нижим енергијама, посебно на 10 eV, потребно је модификовати реални део  $V_R(r, E)$  (2) оптичког потенцијала и то поларизациони и изменски члан.

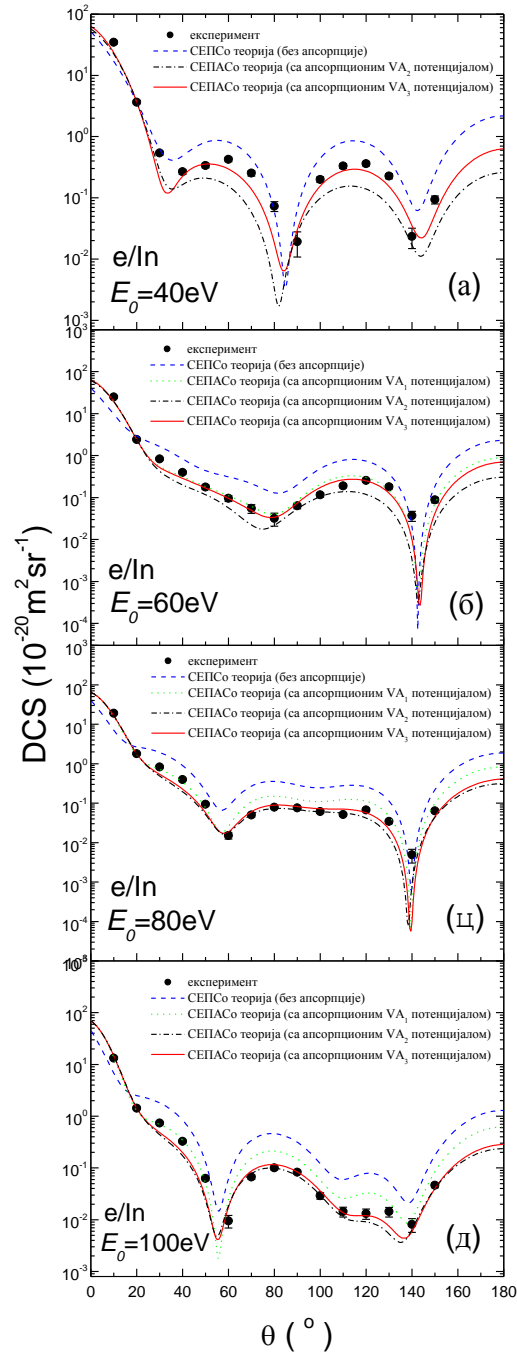
У теоријском поглављу 3.4. на слици 5 су представљени облици за тоталну радијалну електронску густину индијума  $\rho(r)$  у две апроксимације. У првој је коришћен израз дат једначином (3.26) у поглављу 3.4, а други је из референце [60] (једн. (12)). На основу те две апроксимације су приказани теоријски прорачуни и експериментални резултати за 20 eV на слици 37(б).

Угаоне позиције оба минимума и локалног максимума СЕПСо са  $\rho(r)$  узетом из реф. [60] су померене за  $5^\circ$  до  $10^\circ$  ка мањим угловима у односу на експерименталне резултате и СЕПСо теорију са  $\rho(r)$  датом једначином (3.26). Такође DCS са  $\rho(r)$  из реф. [60] на мањим угловима ( $0^\circ$ - $20^\circ$ ) је 1.2 до 1.6 пута мањи и на  $180^\circ$  је 1.2 пута већи него СЕПСо теорија са  $\rho(r)$ -ом из једначине (3.26).

На слици 38 (а, б, ц, д) приказани су експериментални резултати DCSs у поређењу са неколико теоријских апроксимација са оптичким потенцијалима на 40, 60, 80 и 100eV.



Слика 37. Диференцијални еластични електрон-индијум атом пресеци на: (а) 10 eV, (б) 20 eV (у јединицама  $10^{-20} \text{ m}^2 \text{ sr}^{-1}$ ). Испрекидана (плава) линија приказује резултате СЕПСо теорије (без апсорпције). Пуна линија (црвена) приказује резултате СЕПАСо теорије (са апсорпционим потенцијалом  $VA_3$  [једначина (из теорије)]). Тачкаста (зелена) линија на 20 eV приказује теоријски DCS израчунат СЕПСо теоријом са  $\rho(r)$  узетим из референце [60].



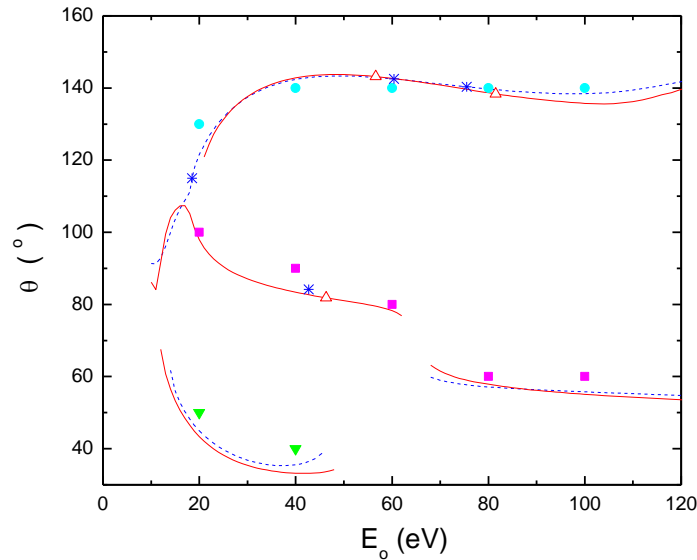
Слика 38. Диференцијални пресеци за еластично расејање електрона на атому индијума (у јединицама  $10^{-20} \text{ m}^2 \text{ sr}^{-1}$ ) на упадним енергијама: (а) 40 eV, (б) 60 eV, (ц) 80 eV и (д) 100 eV.

На слици 38(а) за 40 eV, теорије са оптичким потенцијалима  $VA_1$  и  $VA_3$  се подударaju. Дакле, на енергијама 40 eV и 60 eV довољно је узети електронске густине  $\rho_{5p}$  и  $\rho_{5s^2}$  у апсорпционим потенцијалима ( $VA_1$  потенцијал). На 80 eV и 100 eV (слика 38(ц, д)) урачунавање електронске густине  $\rho_{4d^{10}}$  ( $VA_2$  потенцијал) даје боље слагање са експериментом на средњим и великим угловима расејања у поређењу са теоријом  $VA_1$ . У исто време, на 60 eV (слика 38(б)) прорачун са  $VA_3$  ( $\beta=0.2$ ) слаже се са експериментом у опсегу  $60^\circ$ - $120^\circ$  боље него теорија са  $VA_1$  потенцијалом ( $\beta=0$ ). За 80 eV (слика 37(ц)) на угловима  $120^\circ$ - $130^\circ$ , и за 100 eV (слика 38(д)) на угловима  $110^\circ$ - $120^\circ$ , теорија са  $VA_3$  потенцијалом ( $\beta=0.7$  и  $\beta=0.8$ , респективно) слаже се боље са експериментом него она са  $VA_2$ . Дакле, при поређењу видимо да се теоријски прорачуни са апсорпционим ефектима боље слажу са експериментом кад се користи постепена енергијска зависност параметра  $\beta(E) \in (0,1)$  (слика 6) него кад је стриктно  $\beta(E)=0$  на 60 eV или  $\beta(E)=1$  на 80 eV и 100 eV упадне енергије. Као што видимо на слици 38, DCSs на 60 eV и 80 eV имају најдубље минимуме.

### 6.2.2. DCS минимуми за еластично расејање (поређење са теоријом)

На слици 39 су приказане позиције DCS минимума експериментално добијених и израчунатих са и без апсорпционих ефеката у атому индијума. У енергијском интервалу до 50 eV DCSs има три минимума док између 50 и 100 eV два минимума. Из поређења експеримента са теоријом видимо да се број угаоних позиција минимума подудара. Највећа разлика између експеримента и СЕПАСо теорије добијена је на 40 eV упадне енергије (мин.1 и мин.2) и на 100 eV (мин.2 и мин.3). Угаоне позиције шест најдубљих минимума (критичних минимума) [132, 44] у СЕПАСо теорији (са апсорпцијом) и седам у СЕПСо теорији (без апсорпције) су поређене између 10 и 350 eV. Енергијске позиције пет критичних минимума у ове две апроксимације слажу се добро међусобно. Иначе, то је од важности за даље истраживање броја критичних минимума у DCS са попуњавањем подљуске у

атомима који припадају 5p серији. Последњи атом 5p серије, ксенон, има 10 критичних минимума у енергијском опсегу 50-780 eV [133].



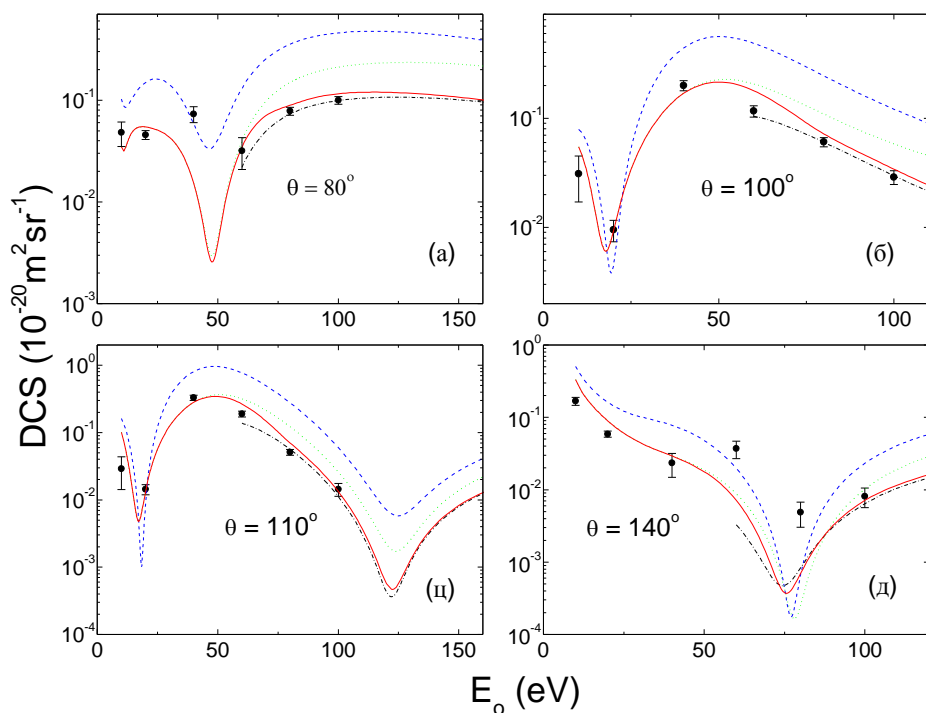
Слика 39. Енергијска зависност угаоних позиција минимума у диференцијалним пресецима електрон-индијум атом судара. Испрекидана (плава) линија и пуна (црвена) линија су резултати добијени у СЕПСо и СЕПАСо теоријама, респективно. Звезде и отворени троуглови су критични минимума израчунати без и са апсорпцијом, респективно. Обрнути троуглови, квадрати и кружићи представљају експериментално добијене први, други и трећи минимум, респективно.

### 6.2.3. Енергијска зависност DCS-а на фиксним угловима

На слици 40 (а, б, ц, д) је приказана енергијска зависност DCS мерена експериментално и DCS израчуната у четири наведене апроксимације на фиксираним угловима ( 80°, 100°, 110° и 140°). Са ове слике видимо да и мале промене угла расејања (80° - 140°) значајно доприносе разлици у енергијској зависности DCSs. Са слике 40 (б, ц) видимо, да се на 100° и 110° DCS вредности експеримента и свих

теорија добро слажу на 20 eV, и на 140° (слика 40(д)) на ~76 eV се DCS вредности за све теорије добро слажу.

На 80° (слика 40 (а)) експериментални DCS се добро слаже са СЕПАСо прорачуном са VA<sub>3</sub> потенцијалом на свим енергијама осим на E<sub>0</sub> = 40 eV. И на слици 38 (а) за E<sub>0</sub> = 40 eV експериментални DCS има минимум на 90°, а не на ~80° како је у теоријском DCS приказано.



Слика 40. Енергијска зависност DCSs (у јединицама  $10^{-20} \text{ m}^2 \text{ sr}^{-1}$ ) за еластично расејање електрона на атому индијума на фиксним угловима: (а) 80°, (б) 100°, (ц) 110° и (д) 140°. Ознаке су исте као на слици 38.

За 100° и 110° (слике 40 (б, ц)) енергијска зависност има дубок минимум на ~20 eV. Са слике 37(б) видимо да на овим угловима DCSs у СЕПАСо теорији леже нешто ниже од експерименталних вредности и СЕПАСо теорије. За енергије  $E \geq 40 \text{ eV}$  сви прорачуни у СЕПАСо теорији се боље слажу са експериментом него

СЕПСо теорија. За енергије  $E \geq 60\text{eV}$  теорије са  $VA_2$  и  $VA_3$  потенцијалима слажу се боље са експериментом него теорија са  $VA_1$  потенцијалом. На  $110^\circ$  (слика 40(ц)) минимум на  $\sim 120\text{eV}$  је предвиђен у све четири апроксимације.

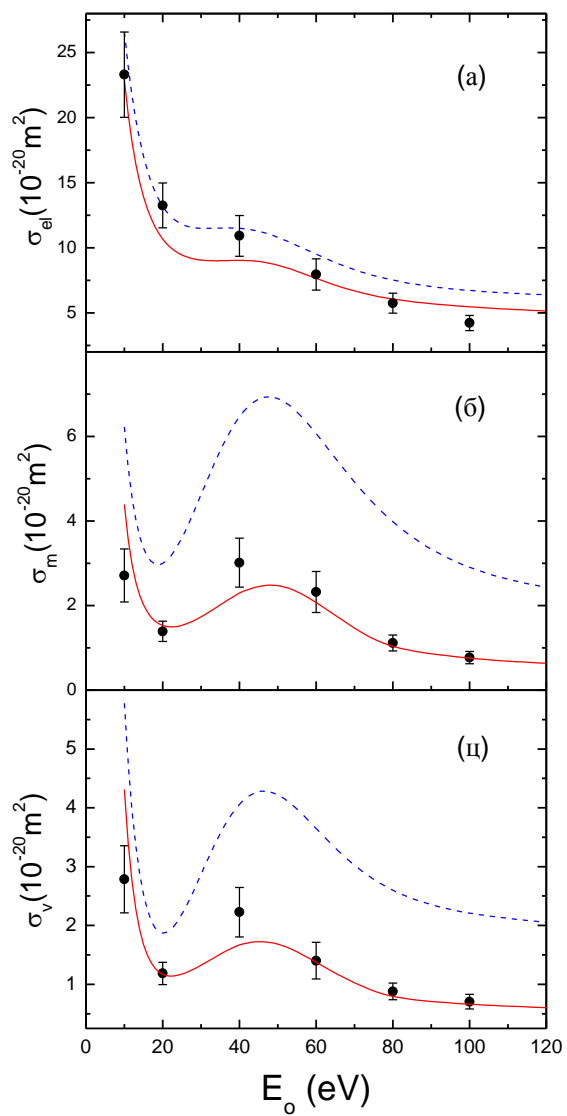
За  $140^\circ$  (слика 40 (д)) СЕПАСо теорија са  $VA_3$  потенцијалом слаже се добро са експериментом осим на  $60\text{eV}$  и  $80\text{eV}$ . На слици 38 (б, ц) експериментални DCSs такође имају велики угаони минимум на  $140^\circ$ , и вредност експерименталног пресека у том минимуму је неколико редова величина већи од теоријских.

#### 6.2.4. Интегрисани пресеци за еластично расејање електрона на атому индијума

На слици 41 и у табели 12 приказани су интегрални еластични пресек  $\sigma_{el}(E)$ , пресек за пренос импулса  $\sigma_m(E)$  и пресек за вискозност  $\sigma_v(E)$ , мерени експериментално и теоријским СЕПСо и СЕПАСо (са  $VA_3$ ) прорачунима.

Како се види на слици 41 (а) експеримент се добро слаже са СЕПАСо теоријом на упадним енергијама  $10$ ,  $60$  и  $80\text{eV}$ . На  $20$  и  $40\text{eV}$  прорачун са урачунатом апсорпцијом лежи испод, а на  $100\text{eV}$  нешто изнад експерименталних вредности. Али се зато теорија СЕПСо (без урачунате апсорпције) добро слаже са експериментом на  $20$  и  $40\text{eV}$ .

Из табеле 12 се види да апсорпциони пресеци  $\sigma_{abs}$  почевши од  $15\text{eV}$  до  $300\text{eV}$ , превазилазе интегралне еластичне пресеке  $\sigma_{el}$ . Велики допринос апсорпционог пресека тоталном је захваљујући релативно великом пресеку за јонизацију атома индијума [68, 69] (видети и табелу 2 из одељка 3.4). Из табела 2 и 12 видимо да експериментални  $\sigma_{ion}$  превазилази теоријски СЕПАСо интегрални пресек  $\sigma_{el}$  1.3 пута. То говори о важности урачунавања апсорпционих ефеката за различита израчунавања интегралних диференцијалних пресека за расејање електрона на атому индијума. То се посебно види на примеру вредности пресека  $\sigma_m$  и  $\sigma_v$  (слика 41 (б, ц)). Такође видимо за те пресеке да се експеримент добро слаже са СЕПАСо теоријом са видљивим максимумом на  $\sim 40\text{-}50\text{eV}$ .



Слика 41. (а) Интегрални еластични пресек  $\sigma_{el}(E)$ , (б) пресек за пренос импулса  $\sigma_m(E)$ , (ц) пресек за вискозност  $\sigma_v(E)$  за еластичне електрон-индијум атом сударе (у јединицама  $10^{-20} \text{ m}^2$ ). Ознаке су исте као на слици 38.



Табела 12. Експерименталне и теоријске вредности интегралног пресека ( $\sigma_{el}$ ), пресека за апсорпцију ( $\sigma_{abs}$ ), за пренос импулса  $\sigma_m(E)$  и за вискозност  $\sigma_v(E)$  за еластично расејање електрона на атому индијума (у јединицама  $10^{-20} \text{ m}^2$ ). Експерименталне апсолутне грешке су дате у заградама.

Energy (eV)	$\sigma_{el}$			$\sigma_{abs}$	$\sigma_{tot}$	$\sigma_m$			$\sigma_v$		
	SEPSo	SEPASo	Experiment			SEPSo	SEPASo	Experiment	SEPSo	SEPASo	Experiment
10	26.61	22.91	23.3 (3.3)	10.29	33.20	6.224	4.395	2.71 (0.63)	5.779	4.310	2.79 (0.57)
15	17.02	13.91		13.93	27.84	3.357	2.016		2.523	1.676	
20	13.18	10.67	13.3 (1.7)	15.22	25.89	2.995	1.528	1.39 (0.24)	1.870	1.171	1.18 (0.19)
22	12.43	10.03		15.44	25.47	3.159	1.494		1.925	1.140	
25	11.81	9.445		15.60	25.05	3.603	1.532		2.191	1.172	
30	11.50	9.055		15.56	24.62	4.624	1.734		2.872	1.325	
35	11.52	9.005		15.32	24.33	5.667	2.015		3.563	1.511	
40	11.50	9.041	10.9 (1.6)	14.96	24.00	6.465	2.299	3.02 (0.58)	4.059	1.671	2.23 (0.42)
45	11.27	8.948		14.64	23.59	6.883	2.451		4.274	1.724	
50	10.81	8.661		14.21	22.87	6.896	2.471		4.220	1.683	
55	10.18	8.192		13.75	21.94	6.579	2.330		3.977	1.553	
60	9.501	7.648	7.95 (1.20)	13.32	20.97	6.065	2.071	2.32 (0.48)	3.648	1.375	1.40 (0.31)
70	8.320	6.681		12.59	19.27	4.918	1.469		3.023	1.027	
80	7.517	6.053	5.74 (0.77)	12.03	18.08	3.983	1.035	1.12 (0.19)	2.600	0.7955	0.88 (0.14)
90	7.021	5.705		11.51	17.22	3.334	0.8615		2.353	0.7094	
100	6.718	5.465	4.22 (0.58)	11.09	16.56	2.906	0.7575	0.77 (0.15)	2.211	0.6621	0.71 (0.12)
150	6.120	4.794		9.515	14.31	2.141	0.5760		1.881	0.5569	
200	5.725	4.359		8.104	12.46	1.923	0.5693		1.570	0.4984	
250	5.325	4.059		7.025	11.08	1.758	0.6028		1.285	0.4592	
300	4.953	3.807		6.339	10.15	1.602	0.6045		1.064	0.4079	

### 6.3. СПЕКТРИ ИНДИЈУМА

#### 6.3.1. Оптички спектри индијума детектовани "Ocean Optics" спектрометром

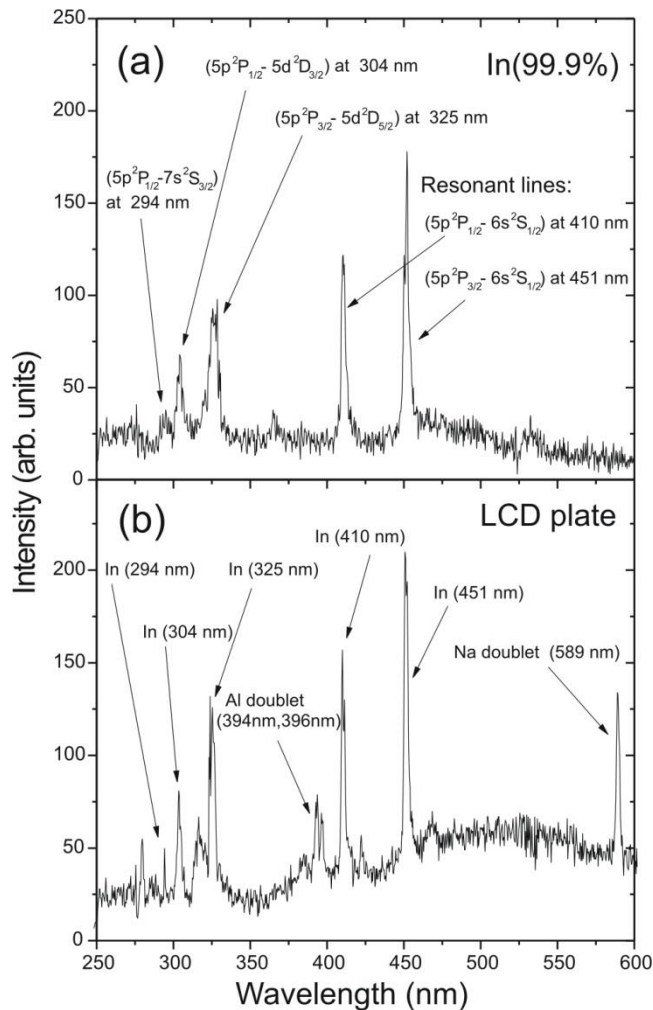
Оптичке емисионе спектре индијума приказане у [12] снимали смо LIBS техником, користећи ОПО (5mJ на 350 nm) за ексцитацију, а детектовали смо их Ocean Optics спектрометром и стрик камером. У циљу заштите, прелиминарна

мерења LIBS линија индијума најпре смо снимили Ocean Optics спектрометром (слика 42). Као мете су коришћени чист индијум 99% какав смо користили у електронској спектроскопији (слика 42(а)), а затим плоча LCD монитора са дигитрона (слика 42(б)).

Емисија ласерски индуковане плазме састоји се од атомских и јонских спектралних линија атома индијума. На сликама 42(а) и 42(б) јасно се виде најинтензивније спектралне линије индијума које извиру из континуума плазме и добро се слажу са подацима из НИСТ-ове базе података [134]. Извршили смо корекцију на позадину (background correction), те су са слика су уклоњени ОПО, други хармоник (532nm) и четврти хармоник (266nm). Поређењем ове две слике, јасно се види разлика и да се на слици 42(б) могу уочити линије других елемената. Натријум не изненађује јер LCD плоче садрже стакло. Мало изненађује присуство алуминијума јер смо током мерења ласер фокусирали на ИТО (Indium Tin Oxide) електроду, а не на друге делове дигитрона.

Две резонантне емисионе линије In (I) издвајају се са пиковима на 410 nm и 451 nm на обе слике и 42(а) и 42(б). Такође се на обе ове слике још истичу линије атома индијума на 294nm, 304 nm и 325 nm. Главни механизам ексцитације атома и јона In (I) и In (II) у ласерски индукованој плазми је двоелектронска рекомбинација у In (II) и In (III) [7]. Спектралне линије атома Na (I) на 588.995 nm и 589.591 nm виде се на слици 42(б) као једна структура, а такође видимо дублет Al линија на 394 nm и 396 nm.

Сигнал добијен Ocean Optics спектрометром нема временску резолуцију, другим речима, интеграција је вршена у времену (300ms), па се чини да изгледа боље него профили линија снимљени стрик (streak) камером. Ипак, предност профила снимљених дводимензионалном камером је очигледна, посебно при снимању временски разложивих (time -resolved ) LIBS или LIF спектра.



Слика 42. Спектри добијени техником ласерски индукованог пробоја на:  
 (а) узорку чистог индијума (99.9%) и (б) основној LCD плочи од дигитрона.

### 6.3.2. Оптички спектар индијума детектован стрик камером

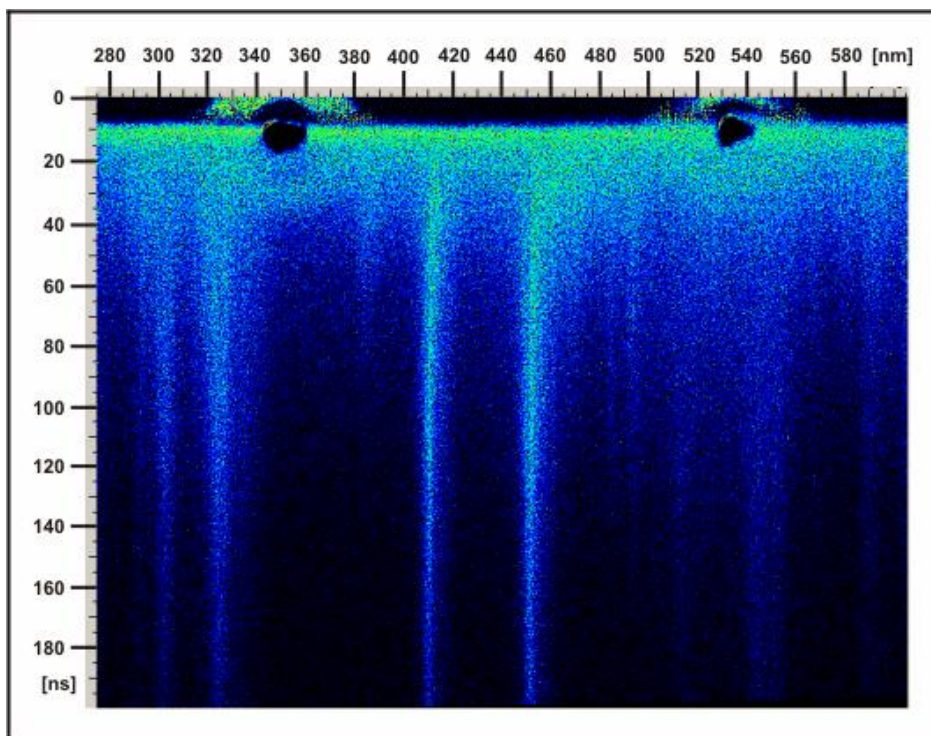
Спектре индијума добијене оптичком побудом методом LIBS-а поредили смо са спектрима губитака енергије електрона, као што је приказано у нашим радовима Рабасовић и други [12] и Д. Шевић и други [13].

Стрик слика добијена ласерском аблацијом на површини узорка индијума приказана је на слици 43. То је дводимензионална слика добијена у моду бројања фотона (photon counting mode), обрађена коришћењем HPD –TA софтвера. Емисија аблацијског облака је временски зависна величина јер се аблативни облак временом

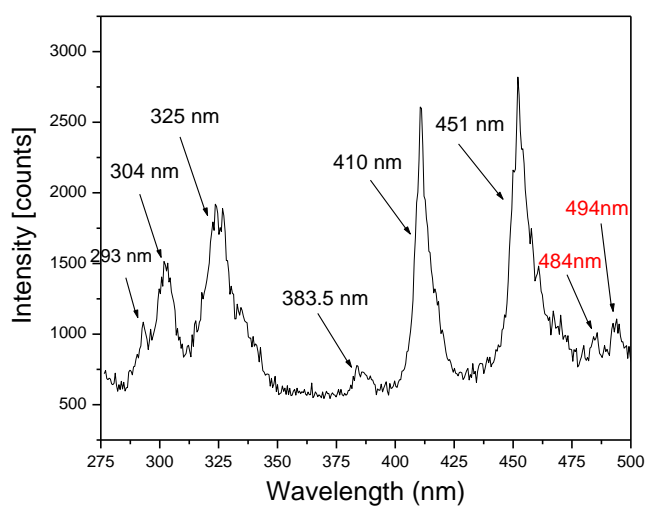
хлади при чему се термална енергија гаса претвара у енергију зрачења. На слици 43 се лепо виде у основи континуални и линијски део спектра (видети поглавље LIBS). До емисије у континууму доводе слободно-слободни прелази (заочно зрачење тј. bremsstrahlung) и слободно-везани прелази (сударна и радијативна рекомбинација). На тај континуум је суперпониран линијски спектар зрачења чије издвајање линија можемо пратити у времену на слици 43. Емисионе линије су последица везано-везаних прелаза електрона са виших на нижа енергијска стања у атому индијума (сударна екситација и радијативна деекситација). Једнодимензионални профил ове слике приказан на слици 44.

Као што смо рекли на слици 43 јасно се издвајају детектоване емисионе линије In (I) и In (II) које су формиране хлађењем ласерски генерисане плазме на површини узорка индијума. Временска скала је била подешена на 200ns. Због нелинеарности приликом пребрисавања (streak sweep) и овде се може се запазити да је спектар благо нагнут дуж правца пребрисавања. Ова дисторзија се, као што је већ речено, уклања помоћу корекције закривљености (curvature correction) у HPD –ТА програму. Две црне тачке на врху слике са прстеном околу представљају сатурисан сигнал узрокован ОПО-ом (350 nm) и другим хармоником (532 nm) из ласера. Стрик камера поседује заштиту хардвера и сатурисане сигнале би требало избећи на шта софтвер камере упозорава, али је тешко то спречити у LIBS мерењима. Зато смо, у циљу заштите, прелиминарна мерења LIBS линија индијума најпре снимили Ocean Optics спектрометром.

Са слика 43 и 44 видимо да су најдоминантније добијене линије у атому индијума In (I) резонантне на 410 nm и 451nm. Друге две атомске In (I) линије добро видљиве на стрик слици на 303.9 nm и 325.8 nm су такође видљиве и на Energy loss спектрима (слике 49, 50 и 51). И јонске линије In (II) издвајају се из облака плазме индијума, али 75 % интензитета линија потиче од ове четири атомске најинтензивније линије. Две линије In (II) на 289 nm и 294 nm видно се преклапају са атомском In (I) линијом на 293.2 nm (видети Табелу 13). Скупина од три јонске In (II) линије 463.8/465.6/468.1 nm такође се може опазити на слици 43, као и линија на 383.5 nm са нешто мањим интензитетом.



Слика 43. LIBS сигнал добијен из узорка чистог индијума (99.9%) који смо користили и у експерименту електронске спектроскопије (ЕСМА).



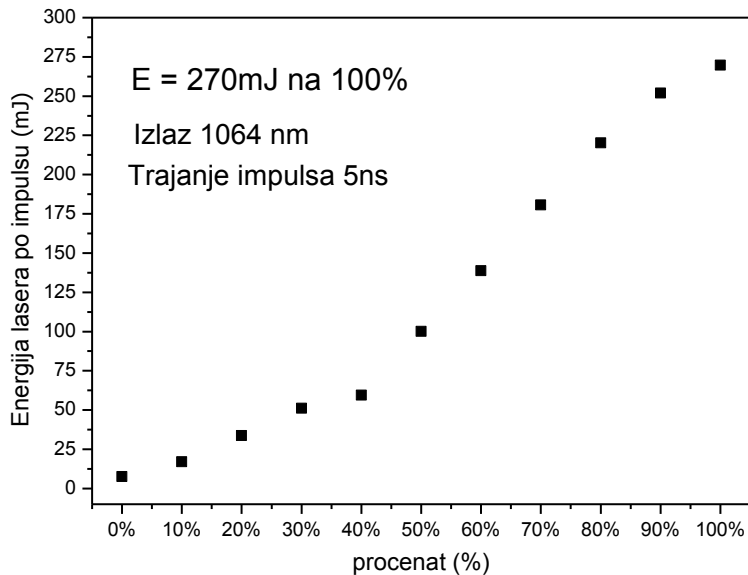
Слика 44. Једнодимензионални профил стрик слике приказане на слици 43 (за идентификацију линија видети табелу 13).

### 6.3.3. Оптички спектри индијума ексцитовани основним хармоником Nd:YAG ласера

Као што смо рекли, горе приказани спектри индијума су добијени LIBS техником где смо узорак индијума ексцитовали фокусирањем зрачења из ОПОа [12, 13]. Енергија зрачења на излазу из ОПОа је била око 5 mJ на таласној дужини 350 nm. Опет у циљу заштите нисмо користили веће енергије које су заправо пожељне у LIBS мерењима.

Недавно смо помоћу огледала ( Nd:YAG mirror,  $\lambda = 532 \text{ \& } 1064 \text{ nm}$ ,  $0^\circ \text{ \& } 45^\circ$ , Thorlabs INC) извели основни хармоник на 1064 nm да би га сочивом фокусирали на узорак. Најпре смо помоћу главе Цулметра (ED-200 GenTec.inc) измерили како се мења енергија једног импулса од 0% до 100%, и промене читавали на осцилоскопу. Вредности напона смо конвертовали у цуле. Најпре смо добили да енергија на 100% износи 150mJ (слика 45). У инструкцијама за ласер пише да је максимална енергија 360mJ, али сходно губицима који настају због огледала, а и услед рефлексije са цулметарске главе, ми смо добили на излазу 40% од прописане енергије. Али овде се јавља и засићење. Наиме, у карактеристици цулметра пише да му је максимална густина енергије  $1.5 \text{ J/cm}^2$ . Како је дијаметар нашег снопа 0.3cm, добили смо да му је површина  $0.07 \text{ cm}^2$ . Дакле, максимална енергија коју цулметар може да измери за површину нашег снопа је 105 mJ. То значи да смо ушли у засићење и да вредност од 150 mJ није тачна.

Онда смо раширили снап расипним сочивом по целој површини цулметарске главе дијаметра 2.2cm, што му даје површину од  $3.8 \text{ cm}^2$  и онда је максимална енергија коју може да измери на тој површини 5.7 J. Овим поступком смо добили да је на 100% енергија нашег ласера 270 mJ, што износи 75% од вредности дате у инструкцијама. То је добар резултат, и сасвим је реално да се 25% енергије изгуби због огледала и рефлексije са цулметарске главе. Измерене вредности енергије су приказане на слици 45.



Слика 45. Измерена промена енергије Nd:YAG ласера на 1064nm у зависности од процента снаге ласера на интерфејсу.

Најновије снимке линија индијума LIBS методом снимили смо ексцитацијом на 1064nm, са 10% снаге ласера. Са слике 45 видимо да је на 10% енергија по импулсу 17 mJ. Онда нам снага за импулс од 5ns износи:

$$P = \frac{17 * 10^{-3} J}{5 * 10^{-9} s} = 3.4 * 10^6 W$$

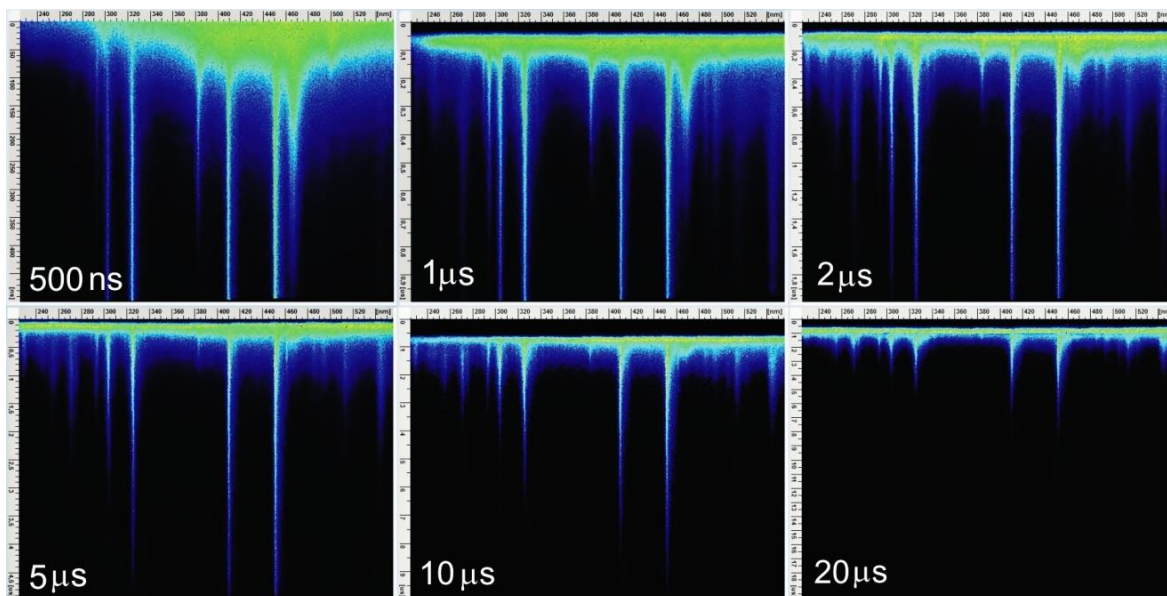
Даље, ако за дијаметар фокусираног снопа узмемо 100μm, добијамо површину  $7.85 * 10^{-5} cm^2$ , и за густину снаге добијамо:

$$w = \frac{P}{S} = \frac{3.4 * 10^6 W}{7.85 * 10^{-5} cm^2} = 4.3 * 10^{10} \frac{W}{cm^2}$$

Типичне густине снаге за LIBS наносекундним ласером износе  $10^8 - 10^{11} \frac{W}{cm^2}$ , тако да су наше вредности за густину снаге баш у овом опсегу [74, 98].

Стрик слика 46 приказује LIBS спектре индијума снимљених током различитих временских развоја (од 500ns до 20μs). На овој слици се лепо може

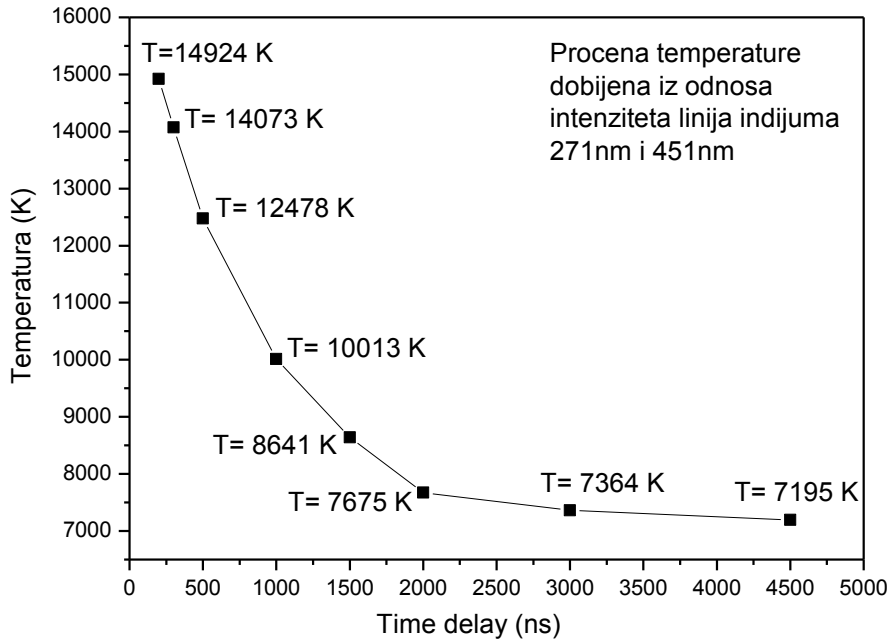
пратити трајање појединих емисионих линија In I и In II током хлађења ласерски индуковане плазме у узорку.



Слика 46. LIBS спектри атома индијума са различитим временским развојима који су добијени Nd:YAG ласером (1064 nm) који је радио са 10% снаге. На хоризонталним осама су таласне дужине у опсегу од 225nm до 555 nm.

Комбинујући Болцман плот метод и више парова линија код метода две линије индијума прорачуната је температура плазме током наших мерења, и временски развој температуре у том интервалу је представљен је на слици 47. Најбоље резултате је дао прорачун у коме су коришћене емисионе линије In I, ( $5p^2P_{3/2} - 6d^2D_{5/2}$ ) на 271 nm и ( $5pP_{3/2} - 6s^2S_{1/2}$ ) на 451 nm. Процена температуре је дата за различита времена током хлађења плазме снимљене током временског развоја од  $5\mu s$  са слике 46. Вршена је интеграција у узаном временском интервалу у осам тачака током  $5\mu s$ . Као што се са слике 47 може видети, у раној фази ласерски индукована плазма има високе температуре, али са емисијом атомских и јонских линија индијума температура почиње брзо да опада.



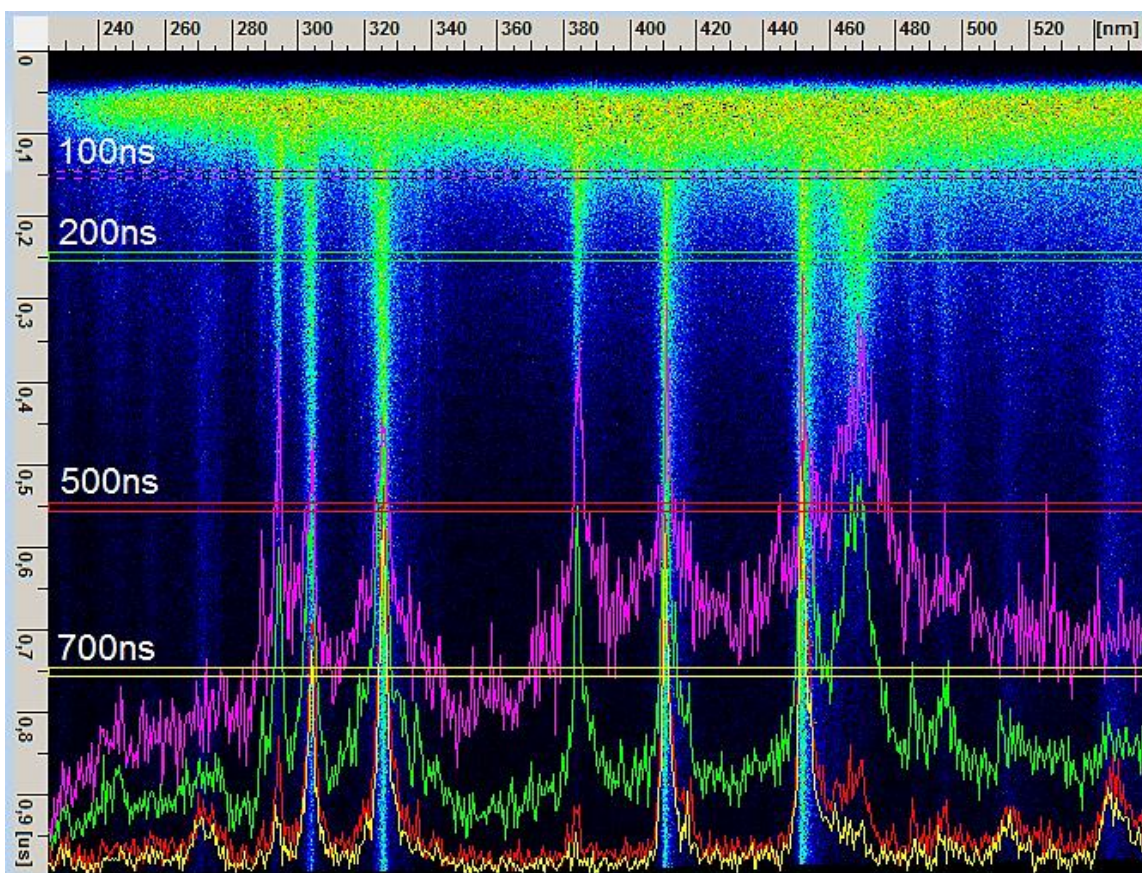


Слика 47. Опадање температуре током временског развоја плазме.

Електронске густине ( $n_e$ ) су израчунате преко Saha-Boltzmann метода (видети поглавље 4.4.3.) користећи емисиону линију атома индијума на 325.6 nm и емисиону линију једноструког јона индијума на 230.6 nm. Добијене вредности за електронске густине на 300ns, 500ns, 1 $\mu$ s и 1.5  $\mu$ s током временског развоја плазме износе  $9.25 \cdot 10^{17}$ ,  $8.8 \cdot 10^{17}$ ,  $3.1 \cdot 10^{17}$  и  $1.2 \cdot 10^{17}$  cm<sup>-3</sup>, респективно. На већим временима током развоја плазме ишчезавају јонске линије на нашим спектрима те није могуће одређивати  $n_e$  овом методом.

На слици 48 приказан је LIBS спектар индијума временског развоја од 1 $\mu$ s. Приказали смо слику краћег временског развоја са профилима на 100ns, 200ns, 500ns и 700ns, тако да можемо на једној слици да пратимо временски развој емитовања линија током ране фазе плазме. Овде смо одабрали такав "delay" да се континуум губи полако већ на око 100ns, па се од 100ns могу пратити изоловане структуре које израњају из континуума. Лепо се види како током времена брже опада интензитет јонских линија In II, док остају атомске које се током времена све боље изоловане.

Током еволуције плазме, густина јона је већа ближе површини мете, док даље од површине доминирају неутрала као резултат рекомбинације током хлађења плазме. То је разлог што је однос популација неутрала и јона мења у времену и што интензитети атомских линија трају дуже од јонских [76].



Слика 48. Оптички спектар LIBS плазме индијума са временским развојем од  $1\mu s$ . На слици су нацртани профили на  $100 ns$ ,  $200 ns$ ,  $500 ns$  и  $700 ns$ .

#### 6.3.4. Спектри губитака енергије електрона атома индијума

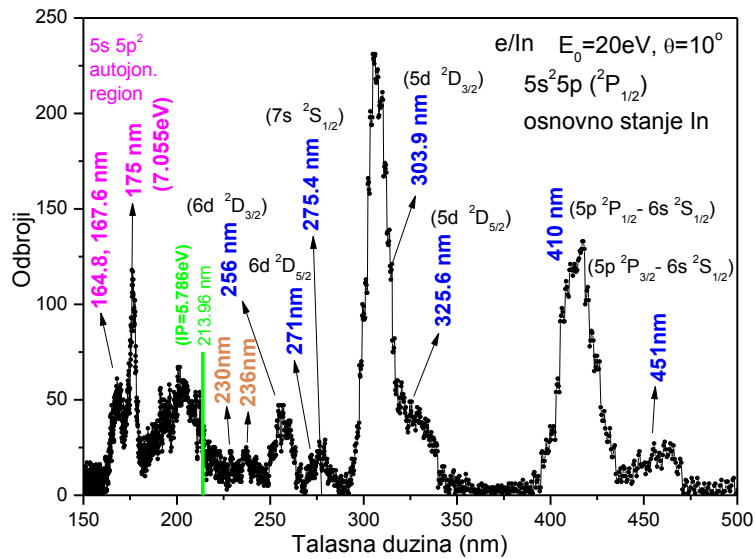
У експерименту расејања електрона на атому индијума, на електронском спектрометру смо снимали спектре губитака (energy loss spectrum) енергије електрона. Услед fine структуре основног стања  $5s^2 5p^2 P_{1/2,3/2}$  са енергијском разликом од 0.27eV, на радној температури од  $T=1300K$  је термално популисано и метастабилно стање  $^2P_{3/2}$  [1, 135]. Атом индијума се електронски ексцитује са оба ова нивоа тако да су и детектована стања на спектрима губитака енергије углавном дублетна. Спектри губитака енергија снимљени на 20, 40 и 100eV упадне енергије електрона приказани су на сликама 49, 50 и 51 (редом). На овим спектрима губитака енергије нееластично расејаних електрона снимљена су и нека аутојонизациона стања. Овом методом можемо одредити енергије аутојонизационих стања у односу на основно стање, али не можемо одредити енергију коначног јонског стања након избацивања електрона из побуђеног атома.

На слици 49 апсциса је приказана у нанометрима, док је на сликама 50 и 51 координата  $x$  приказана у eV, како су првобитно добијени спектри губитака енергије електрона. Ово је учињено да би могли лакше да поредимо спектре добијене електронском побудом са оптичким спектрима. Енергијска скала спектра губитака енергије је калибрисана на основу позиције  $5s 5p^2 ^2D_{3/2}$  линије из аутојонизационог региона на 175.76 nm (или 7.055 eV) и резонантне линије  $6s ^2S_{1/2}$  индијума на 410 nm (или 3.022 eV).

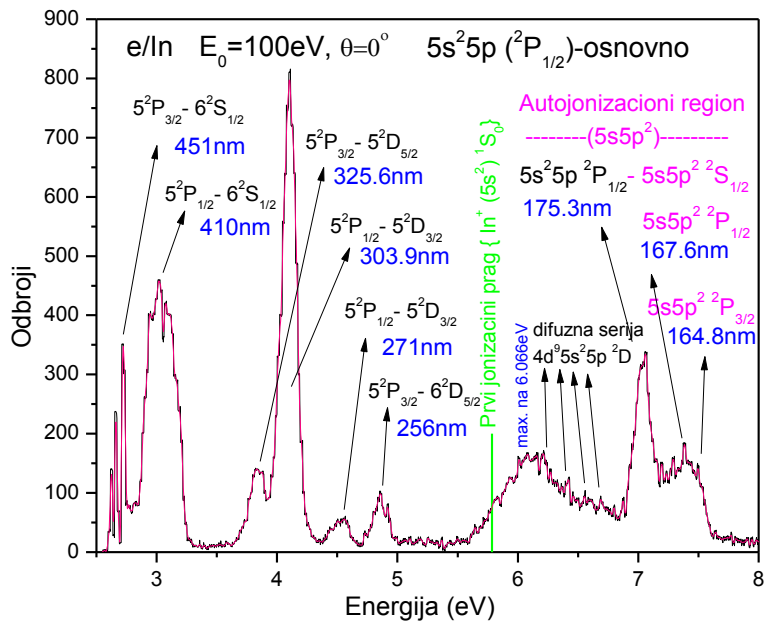
На спектрима губитака енергије електрона на све три слике 49, 50 и 51 виде се три дублетне линије. Спектралне линије атома индијума за прелазе ( $5p^2 P_{1/2} - 6s^2 S_{1/2}$ ) на 410 nm и ( $5p^2 P_{3/2} - 6s^2 S_{1/2}$ ) на 451 nm одговарају резонантном дублету. Друга два дублета су  $5s^2 5d^2 D_{3/2, 5/2}$  (303.9 nm и 325.6 nm) и  $6d^2 D_{3/2, 5/2}$  (256 nm и 271 nm). Због лошег сигнала друга линија ових дублета чији је доњи ниво  $5p^2 P_{3/2}$  лоше је видљива на спектрима (слике 49, 50, 51). Линија атома индијума ( $5p^2 P_{1/2} - 7s^2 S_{1/2}$ ) на 275.4 nm и линије јона индијума на 230 nm и 236 nm (спински забрањене) се виде само на слици 48 на којој је упадна енергија електрона била 20 eV, док се на већим упадним енергијама 40eV и 100 eV ове линије не виде. Ово потврђује чињеницу да се у

електронској спектроскопији на нижим енергијама могу побудити оптички забрањена стања, док на вишим енергијама важе селекциона правила.

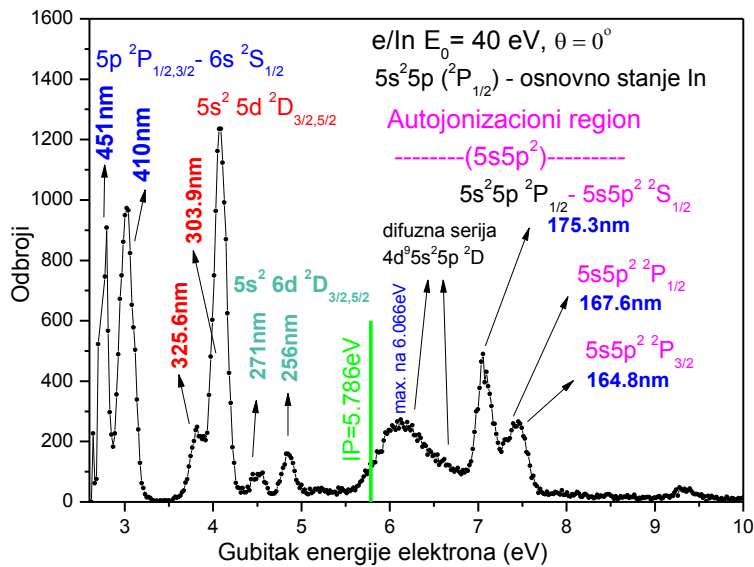
На спектрима губитака енергије нееластично расејаних електрона на сликама 49, 50 и 51 детектоване су и линије из аутојонизационе области са конфигурацијом  $5s5p^2$ , изнад првог прага за јонизацију,  $IP = 214.3 \text{ nm}$  (основно стање јона индијума  $5s^2^1S_0$ ), а добијају се побудом са основног  $5p^2P_{1/2}$  стања неутралног атома индијума. Аутојонизациони профили у електронским спектрима губитака енергије у нашој лабораторији изучавани су раније код атома Cd и Zn [107]. Аутојонизационе линије у атому индијума изучавали су М.А. Ваг и други [136], G.K. James и други [137] и M. Müller и други [135]. На слици 52 је приказан увећан аутојонизациони профил са слике 50 и означене су линије које су детектоване у раду G.K. James и други [137]. Широки облик профила (слика 52) одмах изнад прага за јонизацију са максимумим на  $6.066\text{eV}$  одговара дифузној серији  $^2D_{3/2,5/2}$ , што је детаљније објашњено у радовима [135, 137]. Растојања између d поднивоа су много мања него између p поднивоа, зато се ове линије из D серије називају дифузним, јер се сливају у спектру у размазану линију. Најизраженија је јака линија  $5s5p^2^2S_{1/2}$  на  $175,76 \text{ nm}$  ( $7.055\text{eV}$ ), која је означена са (6) у раду G. K. James и други [137]. Ту је и нераздвојени дублет  $5s5p^2^2P_{1/2,3/2}$  на  $167,66 \text{ nm}$  ( $7.396 \text{ eV}$ ) и на  $164,98 \text{ nm}$  ( $7.516 \text{ eV}$ ), са ознакама (9) и (10) у раду G. K. James и други [137], по реду.



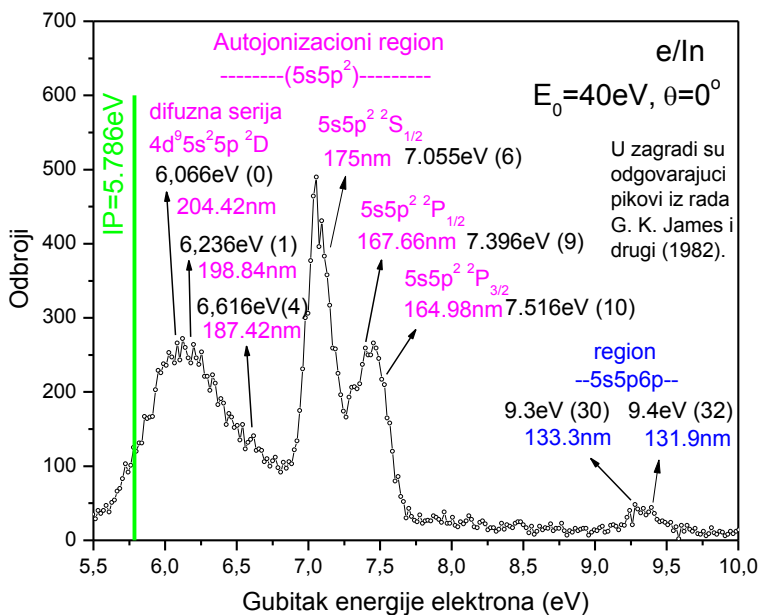
Слика 49. Спектар губитака енергија индијума на 20 eV упадне енергије електрона и за угао расејања од  $\theta=10^\circ$ .



Слика 50. Спектар губитака енергија индијума на 100 eV упадне енергије електрона и за угао расејања од  $\theta=0^\circ$ .



Слика 51. Спектар губитака енергија индијума на 40 eV упадне енергије електрона и за угао расејања од  $\theta=0^\circ$ .



Слика 52. Аутојонизациони регион у спектру губитака енергије електрона снимљеног на енергији 40 eV и за угао расејања  $\theta=0^\circ$ .

### 6.3.5. Поређење електронских и оптичких спектра индијума

У радовима М.С. Рабасовић и сарадници [12] и Д. Шевић и сарадници [9, 13] приказани су резултати спектра линија индијума добијених методама електронске и оптичке ексцитације.

У електронској спектроскопији мерења се одвијају у вакууму и на температури 1300 К, док су мерења у оптичкој спектроскопији вршена под собним условима. Предност електронског побуђивања у односу на оптичке методе огледа се у способности електрона да побуде знатно већи број стања јер правила забране која важе за апсорпцију и емисију електромагнетног зрачења не важе стриктно за електроне. То је истакнутије на нижим енергијама упадних електрона и одређеним угловима расејања који омогућавају ефикасну побуду и оптички забрањених прелаза. Међутим, разлагање у електронској спектроскопији је у области оптички дозвољених прелаза доста лошије од разлагања које се лако постиже у оптичкој спектроскопији. Тако је и резолуција електронског спектрометра мања од резолуције у оптичкој спектроскопији. Резолуција се одређује на основу карактеристика профила најуже линије у спектру, која је одређена прорачуном ширине спектралне линије на половини висине максималног интензитета методом FWHM (full width half maximum). За линију на 451 nm (слика 43), где је за ексцитацију коришћен ОПО енергије 5 mJ, FWHM је 6 nm, што кад се преведе у енергије износи 37 meV, док је резолуција електронског спектрометра 160 meV.

Нови LIBS спектри индијума добијени су ексцитацијом основним хармоником Nd:YAG ласера, који је и са радом на 10% велике снаге да утиче и на интензитет и на ширину профила добијених линија. На слици 53 са временским развојем од 2 $\mu$ s изоловани су једнодимензионални профили са различитим временима интеграције. Са профила црвене боје који је добијен интеграцијом целог опсега без континуума је процењена резолуција. За линију 451 nm (слика 53) ширина на половини висине (FWHM) је износила 3 nm, што кад се преведе у енергије иноси 18.8 meV. Профил црвене боје (интеграција од 200 ns до 2  $\mu$ s) је знатно углачанији од профила зелене боје (интеграција од 150 ns до 400 ns) на коме се неке линије јасније виде јер су

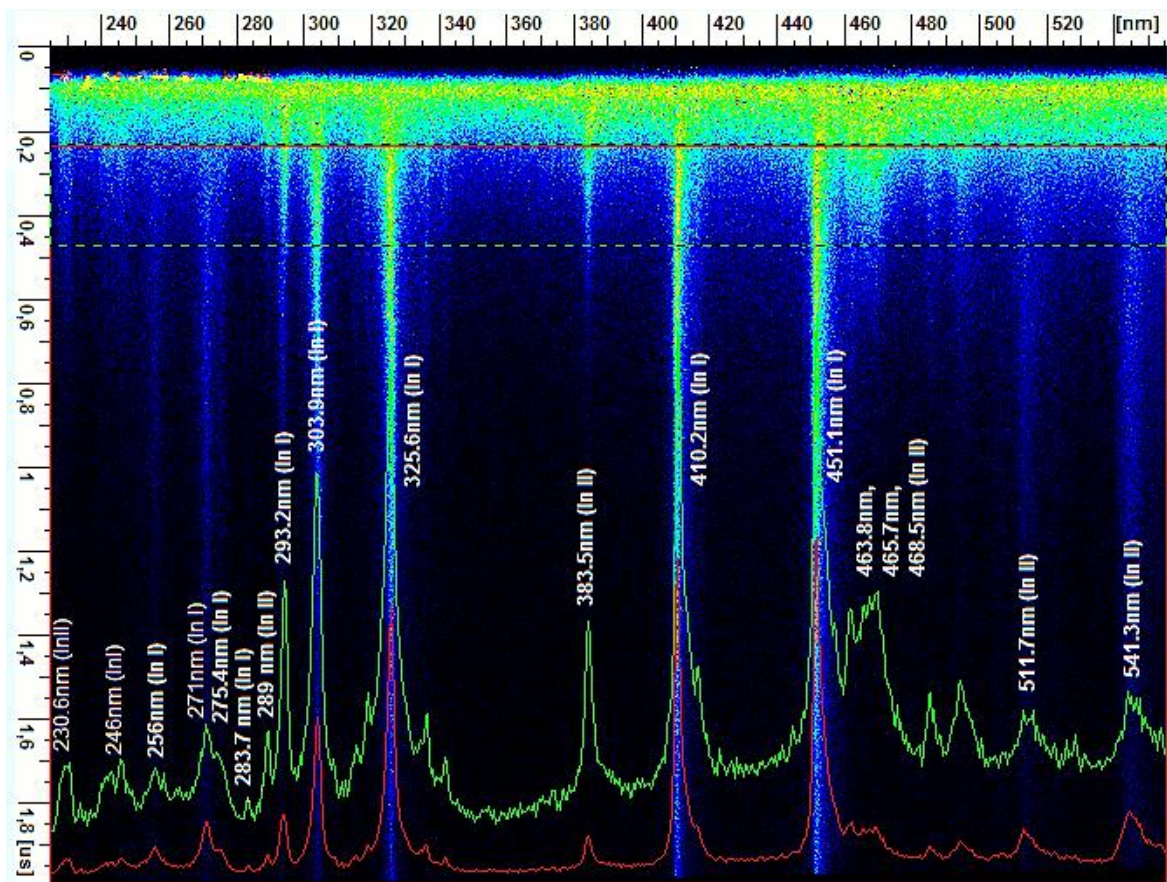
ближе континууму, док су на црвеном профилу мањег интензитета или су сасвим ишчезле. Те линије мањег интензитета припадају наравно јону (In II) јер оне најпре израњају из континуума, а прве и нестају, док су линије атомског индијума (In I) знатно већег интензитета и постојаније.

На слици 53 се јасно виде три дублета In I као и на спектрима губитака енергије електрона (слике 48, 49 и 50): први дублет на 256 и 271nm, други на 303.9 и 325.6 nm и резонантни дублет на 410 и 451nm. Још две линије атомског индијума нешто слабијег интензитета виде се на 275.4 nm ( $5s^2 5p^2 P_{1/2} - 5s^2 7s^2 S_{1/2}$ ) и на 283.7nm ( $5s^2 5p^2 P_{3/2} - 5s 5p^2 P_{5/2}$ ) на слици 52, а детектоване су и у раду [8]. Линија на 275.4 nm је види само на спектру губитака енергије електрона кад је упадна енергија била 20eV (слика 49).

На слици 53 се види пуно линија једнострукто јонизованог индијума In II, од којих се једино линија на 230.6 nm назире у спектру губитака енергије електрона (слика 49) и то за упадну енергију од 20 eV. На самом почетку спектра на слици 53 види се та интеркомбинациона линија In II на 230.6 nm ( $5s 5p^3 P_1 - 5s^2 1S_0$ ) која је већ спомињана у радовима за ласерско хлађење и оптичке фреквентне стандарде [31]. Интеркомбинациони прелази су спински забрањени, али код тежих више-електронских јона (као што је In II) вероватноћа за ексцитацију ових прелаза расте због спин-орбиталног спрезања, па се урачунавају релативистички, корелациони и резонантни ефекати [138]. На спектру је видљива и линија на 289nm ( $5s 5p^1 P_1 - 5p^2 1D_2$ ) која већ након 500ns нестаје. Лепо се види и изолована структура јонске линије In II на 383.5 nm. Видимо и скупину линија In II на 468.1, 465.6 и 463.8 nm али оне се виде у раној фази плазме и већ након 400 ns нестају. Ове емисионе линије добијене из оптички танке ласерски индуковане плазме проучаване су у раду Martinez-а и сарадника [139] у коме су и теоријским прорачуном описали да се  $5s 4f^3 F$  стање деексцитује у мешовито ( $5s 5d + 5p^2$ ) стање. Такође видимо још две In II линије, на 511.7nm и 541.3 nm. Једино линије на 485 и 495nm су непознанице.

Одговарајући прелази спектралних линија In I и In II означених на слици 53 приказани су у Табели 13.





Слика 53. Стрик слика LIBS спектра атома индијума временског развоја од 2  $\mu$ s, са једнодимензионалним профилима (зелено и црвено).

Табела 13. Најинтензивније спектралне линије In (I) и In (II) детектоване у емисионом спектру индијума техником LIBS-a.

$\lambda$ (nm)	Atom, ion	Transition	E (eV)
541.3	In II	$5p^{23}P_2 - 5s4f^3F_3^\circ$	$E_{\text{high}}-E_{\text{low}}=2.291\text{eV}$
468.1	In II	$5s5d^3D_3 - 5s4f^3F_2^\circ$	$E_{\text{high}}-E_{\text{low}} = 2.647\text{eV}$
465.6	In II	$5s5d^3D_2 - 5s4f^3F_2^\circ$	$E_{\text{high}}-E_{\text{low}} = 2.663\text{eV}$
463.8	In II	$5s5d^3D_1 - 5s4f^3F_2^\circ$	$E_{\text{high}}-E_{\text{low}} = 2.672\text{eV}$
451.1	In I	$5s^25p^2P_{3/2}^\circ - 5s^26s^2S_{1/2}$	2.75 eV
410.2	In I	$5s^25p^2P_{1/2}^\circ - 5s^26s^2S_{1/2}$	3.02 eV
383.5	In II	$5s5d^1D_2 - 5s4f^3F_3^\circ$	$E_{\text{high}}-E_{\text{low}} = 3.233\text{eV}$
325.8	In I	$5s^25p^2P_{3/2}^\circ - 5s^25d^2D_{5/2}$	3.806 eV
303.9	In I	$5s^25p^2P_{1/2}^\circ - 5s^25d^2D_{3/2}$	4.08 eV
294.1	In II	$5s5p^1P_1^\circ - 5s6s^1S_0$	$E_{\text{high}}-E_{\text{low}} = 4.215\text{eV}$
293.2	In I	$5s^25p^2P_{3/2}^\circ - 5s^27s^2S_{1/2}$	4.23 eV
289	In II	$5s5p^1P_1^\circ - 5p^{21}D_2$	$E_{\text{high}}-E_{\text{low}} = 4.289\text{eV}$
283.7	In I	$5s^25p^2P_{3/2}^\circ - 5s5p^{24}P_{5/2}$	4.37 eV
275.4	In I	$5s^25p^2P_{1/2}^\circ - 5s^27s^2S_{1/2}$	4.503 eV
271	In I	$5s^25p^2P_{3/2}^\circ - 5s^26d^2D_{5/2}$	4.576 eV
256	In I	$5s^25p^2P_{1/2}^\circ - 5s^26d^2D_{3/2}$	4.844 eV
246	In I	$5s^25p^2P_{1/2}^\circ - 5s^28s^2S_{1/2}$	5.04 eV
230.6	In II	$5s^21S_0 - 5s5p^3P_1^\circ$	$E_{\text{high}}-E_{\text{low}} = 5.375\text{eV}$

## 7. Закључак

---

Основни циљ истраживања описаних у овој тези је да кроз мерења расејања електрона на атому индијума и уз помоћ теоријске интерпретације резултата дамо допринос разумевању сложене структуре овог елемента. Атом индијума у атомској физици још увек није довољно испитан, и нема других експерименталних резултата на ову тему са којима би могли да поредимо наше резултате. Индијум спада у теже атоме, отворене је љуске, па је и интерпретација мерених резултата расејања електрона сложенија, јер се морају узети у обзир и спин-орбиталне интеракције. У погледу добијања експерименталних резултата атом индијума је врло захтеван, између осталог и због потребних високих радних температура од 1300 К због чега је урађена модификација пећи за топљење метала на електронском спектрометру, што представља врло значајан експериментални допринос овог рада.

Као што је у тексту дисертације објашњено, поступак мерења је сложен и одвија се у више корака. У комори под високим вакуумом техником укрштених млазева сударају се млаз електрона са млазом атома индијума. Угаоне расподеле расејаних електрона добијају се у виду одброја који се множе са запреминским корекционим фактором да би се добили диференцијални пресеци у релативним јединицама. Затим се поступаком нормирања те релативне вредности своде на апсолутну скалу.

У раду смо представили наше експерименталне резултате диференцијалних и интегрисаних пресека за еластично расејање заједно са прорачунима теоријске групе из Украјине [4]. Мерења смо урадили на великим угловима од  $10^\circ$  до  $150^\circ$ , са кораком

10°, и на упадним енергијама 10, 20, 40, 60, 80 и 100 eV. Теоријски поступак је урађен користећи метод оптичких потенцијала који укључује спин-орбиталну интеракцију, а имао је верзију са апсорпцијом (СЕПАСо) и без апсорпције (СЕПСо) [58]. Теорија релативно добро описује наше експериментално добијене вредности и боље је слагање кад се укључи у обзир и апсорпција.

Диференцијални пресеци за ексцитацију резонантног стања  $6s^2 S_{1/2}$  атома индијума представљени су на малим угловима од 1° до 10° са кораком од 1° [5]. Апсолутне вредности DCSa на малим угловима добили смо нормирањем на оптичку јачину осцилатора помоћу функције расејања унапред. Ова наша мерења су касније поредили са теоријом Дас и сарадници у свом раду [6] где су користили релативистичку апроксимацију изобличених таласа (RDW). Ми смо у тези такође приказали резултате за диференцијалне и интегрисане пресеке за ексцитацију резонантног стања на великим угловима који ће тек бити публиковани. Поступком електронске спектроскопије смо мерили и спектре губитака енергије расејаних електрона на атому индијума.

У циљу повезивања електронске спектроскопије са у нашој лабораторији новим експериментом временски разложене оптичке спектроскопије поредили смо претходно поменуте спектре губитака енергије са оптичким спектрима индијума добијених LIBS техником [12,13]. Наши прелиминарни резултати детекције елемената LIBS техником дати су у [9, 10]. Поступци нумеричке предобrade стрик спектра публиковани су у раду [11]. У нашим експериментима оптичка спектроскопија омогућава далеко веће разлагање од електронске, које са друге стране има предност у погледу могућности побуде оптички забрањених стања. Техником оптичке спектроскопије смо снимили спектралне линије индијума најпре из узорка чистоће 99%, а затим и из других узорака, на пример LCD дисплеја за који смо знали да садржи индијум у мањој количини.

Пронађене залихе индијума, технолошки врло значајог у производњи полупроводника и оптоелектроници, полако се смањују у природи. Нашим истраживањима дајемо допринос могућности детектовања индијума или других елемената, на основу емитованих спектралних линија, најпре у електричном отпаду

ради рециклирања, али и из других извора. Развој оваквих дијагностичких метода је значајан, зато што се таква мерења могу спровести на атмосферским условима температуре и притиска, без сложене припреме узорака.

## 8. Референце

---

- [1] M. Bartsch, H. Geesmann, G.F. Hanne, J. Kessler, “*Asymmetric scattering of polarized electrons from atoms with closed and open shell*”, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 25, 1511-1526 (1992).
- [2] Klaus Bartschat, “*Mott scattering and angular momentum orientation in low-energy electron scattering from indium atoms*”, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 25, L307-L312 (1992).
- [3] M.S. Rabasović, S.D. Tošić, V. Pejčev, D. Šević, D.M. Filipović and B.P. Marinković, “*Volume Correction Factor in Electron-Indium Atom Scattering Experiments*”, Facta Universitatis 6, No.1, 119-125 (2008).
- [4] M.S. Rabasovic, V.I. Kelemen, S.D. Tosic, D. Sevic, M.M. Dovahnych, V. Pejcev, D.M. Filipovic, E.Yu.Remeta, B.P. Marinkovic, “*Experimental and theoretical study of the elastic electron-indium atom scattering in the intermediate energy range*”, Physical Review A 77, 062713-11 (2008).
- [5] M.S. Rabasovic, S.D. Tosic, D. Sevic, V. Pejcev, D.M. Filipovic, B.P. Marinkovic, “*Electron impact excitation of the 6s 2S<sub>1/2</sub> state of In atom at small scattering angles*”, Nucl. Instrum. Methods B 267, 279–282 (2009).
- [6] Tapasi Das, Rajesh Srivastava, A.D. Stauffer, „*Electron impact excitation of the resonance transition 5p<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>–6s<sup>2</sup>S<sub>1/2</sub> in indium atoms at small scattering angles*“, Physics Letters A 375, 568-571 (2011).
- [7] A.K. Shuaibov, A.I. Dashchenko and I.V. Shevera, “*Optical Diagnostics of Laser-Generated Indium Plasma*”, Technical Physics Letters 26, No.9, 832-834 (2000).
- [8] A.K. Shuaibov, A.I. Dashchenko and I.V. Shevera, “*Spectroscopic Diagnostics of Laser-Induced Aluminum and Indium Plasma under Conditions of Moderate Power of Stimulation of Obstacle*”, High Temperature 39, No.3, 333–337 (2001).
- [9] D. Sevic, M.S. Rabasovic and B. Marinkovic, “*Detecting Lead Using Laser Induced Breakdown Spectroscopy*”, Proceedings of the 26<sup>th</sup> Symposium on Physics of Ionized Gases, Contributed Papers and Abstracts of Invited Lectures edited by M. Kuraica I Z. Mijatović, University of Novi Sad, 227-230 (2012).
- [10] M.S. Rabasovic, D. Sevic, M. Terzic, and B.P. Marinkovic, “*Development and Testing of Laser Induced Breakdown Spectroscopy Technique*”, Proceedings of the 20<sup>th</sup> European Conference on the Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases, (ESCAMPIG), Novi Sad, Serbia, European Conference Abstracts, edited by Zoran Lj. Petrovic, Gordana Malovic and Dragana Maric, ECA Vol. 34B (2010).
- [11] Dragutin Sevic, Maja Rabasovic and Bratislav Marinkovic, “*Time-Resolved LIBS Streak Spectrum Processing*”, IEEE Transactions on Plasma Science 39, No.11, 2782 (2011).

- [12] M.S. Rabasovic, D. Sevic, V. Pejcev, B.P. Marinkovic, “*Detecting indium spectral lines using electron and laser induced breakdown spectroscopy*”, Nucl. Instrum. Methods B 279, 58 – 61 (2012).
- [13] Dragutin Sevic, Maja Rabasovic, Vladimir Pejcev and Bratislav Marinkovic, “*Experimental Study of Indium Atom Using Electron and Optical Spectroscopy*”, Nova Science, (January, 2013).
- [14] T.M. Miller and B. Bederson, *Advances in Atomic and Molecular Physics*, Ed. by D. R. Bates and B. Bederson 13, pp. 1-55, Academic, New York (1977).
- [15] Timo Fleig, “*Spin-orbit-resolved static polarizabilities of group-13 atoms: Four-component relativistic configuration interaction and coupled cluster calculations*”, Phys. Rev. A 72, 052506-7(2005).
- [16] P. Schwerdtfeger, Centre for Theoretical Chemistry and Physics, The New Zealand Institute for Advanced Study, last update June 13 (2012).
- [17] 22<sup>nd</sup> EU PV Solar Conference, Milan Italy (2007).
- [18] J. Eite and A.G. Spencer, “*Indium Tin Oxide for transparent EMC shielding and Anti-static applications*“, EMC UK, Newbury, UK (2004).
- [19] C. Cali, R. Macaluso and M. Mosca, “*In situ monitoring of pulsed laser indium\_tin-oxide film deposition by optical emission spectroscopy*”, Spectrochim. Acta Part B 56, 743 (2001).
- [20] C. Cali, R. Macaluso and M. Mosca, “*Effect of the process conditions on the plume of a laser – irradiated indium –tin – oxide target*”, Optics Communications 197, 341-354 (2001).
- [21] A. De Bonis, A. Galasso, V. Marotta, S. Orlando, A. Santagata, R. Teghil, S. Veronesi, P. Villani and A. Giardini, „*Pulsed laser ablation of indium tin oxide in the nano and femtosecond regime: Characterization of transient species*“ Applied Surface Science 252 4632 (2006).
- [22] A.V. Kyrlyuk, M.C. Hermant, T. Schilling, B. Klumperman, C.E. Koning and P. van der Schoot, “*Controlling Electrical Percolation in Multi-Component Carbon Nanotube Dispersions*”, Nature Nanotechnology 6, 364-369 (2011).
- [23] T. W. Hänsch and A. L. Schawlow, “*Cooling of Gases by Laser Radiation*”, Opt. Commun. 13, 68 (1975).
- [24] D. J. Wineland and H. G. Dehmelt, Bull. Am. Phys. Soc. 20, 637 (1975).
- [25] U. Rasbach, J. Wang, R. dela Torre, V. Leung, B. Klöter and D. Meschede, “*One- and two-color laser spectroscopy of indium vapor in an all-sapphire cell*“, Phys. Rev. A 70, 033810 (2004).
- [26] Jiayu Wang, thesis: “*Opto-mechanical manipulation of indium atoms*” (2004).
- [27] B. Klöter, C. Weber, D. Haubrich, D. Meschede and H. Metcalf, “*Laser cooling of an indium atomic beam enabled by magnetic fields*”, Phys.Rev.A 77, 033402-6 (2008).
- [28] J-I. Kim, D. Haubrich, D. Meschede, “*Efficient sub-Doppler laser cooling of an Indium atomic beam*“, Optics Express 17, No. 23, 21216 (2009).
- [29] Jae-Ihn Kim, thesis: “*Efficient sub-Doppler Transverse Laser Cooling of an Indium Atomic Beam*” (2009).
- [30] E. Peik, G. Hollemann, C. A. Schrama and H. Walther, “*Spectroscopy of a Single Trapped Indium Ion*“, Laser Physics, Vol. 4, No. 2, pp. 376 – 381 (1994).
- [31] J. von Zanthier, M. Eichenseer, A. Yu. Nevsky, M. Okhapkin, Ch. Schwedes and H. Walther, “*A Single Indium Ion Optical Frequency Standard*“, Laser Physics, Vol. 15, No. 7, pp. 1021-1027 (2005).
- [32] N. Vitas, I. Vince, M. Lugaro, O. Andriyenko, M. Gošić and R. J. Rutten, “*On the solar abundance of indium*“, Mon. Not. R. Astron. Soc. 384, 370-376 (2008).
- [33] J. Hult, I.S. Burns and C.F. Kaminski, “*Two-line atomic fluorescence flame thermometry using diode lasers*“, Proceeding of the Combustion Institute 30, 1535 – 1543 (2005).

- [34] Q.N. Chan, P.R. Medwell, P.A.M. Kalt, Z.T. Alwahabi, B.B. Dally and G.J. Nathan, „*Solvent effects on two-line atomic fluorescence of indium*“, Applied Optics 49 (8) 1257 (2010).
- [35] R.S.M. Chrystile, I.S. Burns, J. Hult and C.F. Kaminski, „*High-repetition-rate combustion thermometry with two-line atomic fluorescence excited by diode lasers*“, Optics Letters 34 (16) 2492 (2009).
- [36] G. Zheng, F. Patolsky, Yi Cui, W.U. Wang and C.M. Lieber, “*Multiplexed electrical detection of cancer markers with nanowire sensor arrays*”, Nature Biotechnology 23, No. 10, 1294 – 1301 (2005).
- [37] R. Agarwal, C.M. Lieber, “*Semiconductor nanowires: optics and optoelectronics*”, Appl. Phys. A 85, 209–215 (2006).
- [38] S. S. Oh, D. H. Kim, M.-W. Moon, A. Vaziri, M. Kim, E. Yoon, K.H. Oh and J.W. Hutchinson, „*Indium Nanowires Synthesized at an Ultrafast Rate*“, Adv. Mater. 20, 1093–1098 (2008).
- [39] D. Filipović, “*Elektron – sto godina od otkrića*”, 4.sveska, M. Kurepa (Beograd: Srpska akademija nauka i umetnosti) 101- 140 (1997).
- [40] H. Bethe, *Ann. Phys. Lpz.* **5** 325 (1930).
- [41] M. Inokuti, “*Inelastic Collisions of Fast Charged Particles with Atoms and Molecules – The Bethe Theory Revisited*”, Rev. Mod. Phys. **43** 297 (1971).
- [42] A. Tančić, “*Elektron – sto godina od otkrića*”, 4.sveska “Interakcije niskoenergijskih elektrona”, M. Kurepa (Beograd: Srpska akademija nauka i umetnosti) 7-99 (1997).
- [43] A.S. Davydov, “*Quantum Mechanics*”, USA: Addison – Wesley Publishing Company (1968).
- [44] A. Milosavljević, “*Kritične tačke u elastičnom rasejanju elektrona na atomu argona*”, Magistarski rad, Beograd (2004).
- [45] B. Marinković i M.B. Kurepa, “*Elektron – sto godina od otkrića*”, 3.sveska “Mlazevi slobodnih elektrona”, M. Kurepa (Beograd: Srpska akademija nauka i umetnosti) 209-256, (1997).
- [46] R. Panajotović, D. Šević, V. Pejčev, D.M. Filipović, B.P. Marinković, “*The <sup>1</sup>S-<sup>1</sup>P electron excitations of Zn at small scattering angles*”, International Journal of Mass Spectrometry 233, 253-257 (2004).
- [47] B. Marinković, V. Pejčev, D. Filipović and L. Vušković, “*Elastic and inelastic electron scattering by cadmium*”, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 24, 1817-1837 (1991).
- [48] K. Smith, “*The Calculation of Atomic Collision Processes*”, USA: John Wiley & Sons, Inc, (1971).
- [49] L.D. Landau, E.M. Lifsic, “*Kvantna mehanika*”, Građevinska knjiga, Beograd (1966).
- [50] Grujić P 1994 *Uvod u teoriju sudara elektrona sa atomima i molekulima* Naučna knjiga, Beograd (1966).
- [51] N.F. Mott and H.S.W. Massey, “*The Theory of Atomic Collisions*”, Oxford, Clarendon Press (1965).
- [52] T. Zuo, R.P. McEachran and A.D. Stauffer, “*Relativistic distorted-wave calculation of electron impact excitation of xenon*”, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **24** 2853-2870 (1991).
- [53] S. Kaur, R. Srivastava, “*Excitation of the lowest autoionizing  $np^5(n+1)s^2, ^2P_{3/2,1/2}$  states of Na ( $n=2$ ), K ( $n=3$ ) and Cs ( $n=5$ ) by electron impact*”, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 32, 2323-2342 (1999).
- [54] R.G. Gangwar, L. Sharma, R. Srivastava, A.D. Stauffer, “*Electron-impact excitation of argon: Cross sections of interest in plasma modeling*”, Phys. Rev. A 81, 052707-7, (2010).
- [55] S.D. Tošić, M.S. Rabasović, D. Šević, V. Pejčev, D.M. Filipović, Lalita Sharma, A.N. Tripathi, R. Srivastava and B.P. Marinković, “*Elastic electron scattering by a Pb atom*”, Phys. Rev. A 77, 012725 (2008).



- [56] S.D. Tošić, V.I. Kelemen, D. Šević, V. Pejčev, D.M. Filipović, E.Y. Remeta and B.P. Marinković, “Elastic electron scattering by silver atom“, Nucl. Instr. Meth. B 267, 283 (2009).
- [57] A.R. Milosavljević, V.I. Kelemen, D.M. Filipović, S.M. Kazakov, V. Pejčev, D. Šević, and B.P. Marinković, “Elastic scattering of electrons by krypton in the energy range 20–260 eV”, J. Phys. B **38**, 2195-2210 (2005).
- [57] V.I. Kelemen, E.Yu. Remeta, and E.P. Sabad, “Scattering of electrons by Ca, Sr, Ba and Yb atoms in the 0-200 eV energy region in the optical potential model” J. Phys. B 28, 1527-1546 (1995).
- [59] T. G. Strand and R.A. Bonham, “Analytical Expressions for the Hartree-Fock Potential of Neutral Atoms and for the Corresponding Scattering Factors for X Rays and Electrons”, J. Chem. Phys. 40, No 6, 1686-1691 (1964).
- [60] F. Salvat, J.D. Martínez, R. Mayol, and J. Parellada, “Analytical Dirac-hartree-Fock-Slater screening function for atoms”, Phys. Rev. A 36 No2, 467-474 (1987).
- [61] S. Sur and A.S. Ghosh, Int. J. Quantum Chem, 57B, 67 (1983).
- [62] A.A. Radtsig and B.M. Smirnov, Reference Data on Atoms, Molecules, and Ions (Énergoatomizdat, Moscow, 1986; Springer-Verlag, Berlin (1985).
- [63] N.T. Padial and D.W. Norcross, “Parameter-free model of the correlation-polarization potential for electron-molecule collisions”, Phys. Rev. A 29, 1742 (1984).
- [64] R. Cowan, “The Theory of Atomic Structure and Spectra”, University of California Press, Berkeley (1981).
- [65] I.E. McCarthy, C.J. Noble, B.A. Philips, and A.D. Turnbull, “Optical model for electron scattering from inert gases”, Phys. Rev. A 15, No 6, 2173-2185 (1977).
- [66] G. Staszewska, D.W. Schwenke, and D.G. Truhlar, “Investigation of the shape of the imaginary part of the optical-model potential for electron scattering by rare gases”, Phys. Rev. A 29, 3078-3091 (1984).
- [67] L. L. Shimon and E. I. Nepiipov, Ukrainsky Fiz. Zh. 19, 626 (1974).
- [68] L. L. Shimon, E. I. Nepiipov, and I. P. Zapesochnyi, Zh. Tekh. Fiz. 45, 688 (1975) [Tech. Phys. **20**, 434 (1975)].
- [69] R.S. Freund, R.C. Wetzel, R.J. Shul and T.R. Hayes, “Cross-section measurements for electron-impact ionization of atoms”, Phys. Rev. A 41, 3575-3595 (1990).
- [70] F. Calogero, “Variable Phase Approach to Potential Scattering”, Academic, New York (1967); Mir, Moscow (1972).
- [71] V.V. Babikov, “Variable Phase Method in Quantum Mechanics”, Nauka, Moscow, (1988).
- [72] Maja.S. Rabasović, Dragutin Šević, Mira Terzić and Bratislav P. Marinković, “Time resolved laser induced fluorescence measurements: Considerations when using Nd:YAG based system”, Nucl. Instrum. Methods B 279, 16 – 19 (2012).
- [73] M.S. Rabasović, D. Šević, M. Terzić and B.P. Marinković, “Comparison of beetroot extracts originating from several sites using time-resolved laser – induced fluorescence spectroscopy”, Phys.Scr. T149, 014076 (2012).
- [74] D. Cremers and L. Radziemski „Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy“, John Wiley & Sons Ltd, Chichester (2006).
- [75] A. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter, “Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Fundamentals and Applications”, Cambridge University Press (2006).
- [76] „Laser-Induced Breakdown Spectroscopy“, Edited by J.P. Singh and S.N. Thakur, Elsevier Oxford, UK (2007).
- [77] M. Myers, J.D. Myers, A. Myers, “Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS),” Lasers in Chemistry, Vol. 1, Chapter 11, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., Edited by Maximilian Lackner (2008).

- [78] R. Noll, V. Sturm, Ü. Aydin, D. Eilers, C. Gehlen, M. Höhne, A. Lamott, J. Makowe, J. Vrenegor, „*Laser-induced breakdown spectroscopy—From research to industry, new frontiers for process control*”, *Spectrochimica Acta Part B* 63, 1159–1166 (2008).
- [79] Reinhard Noll, Ingo Mönch, Oliver Klein, Andre' Lamott, *Concept and operating performance of inspection machines for industrial use based on laser-induced breakdown spectroscopy*, *Spectrochimica Acta Part B* 60, 1070 – 1075 (2005).
- [80] D.A. Cremers and L.J. Radziemski, „*Detection of Chlorine and Fluorine in Air by LIBS*“ *Analytical Chemistry* 55, No 8, 1252-1256 (1983).
- [81] G. Wilsch, F. Weritz, D. Schaurich, H. Wiggenghauser, „*Determination of chloride content in concrete structures with laser-induced breakdown spectroscopy*“ *Construction and Building Materials* 19, 724–730 (2005).
- [82] Hakim Loudyi, Kheireddine Rifaï, Stéphane Laville, François Vidal, Mohamed Chaker and Mohamad Sabsabi, *Improving laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) performance for iron and lead determination in aqueous solutions with laser-induced fluorescence (LIF)*, *J. Anal. At. Spectrom.* 24, 1421–1428 (2009).
- [83] R.T. Wainner, I, R.S. Harmon, A.W. Miziolek, K.L. McNesby, P.D. French, „*Analysis of environmental lead contamination: comparison of LIBS field and laboratory instruments*“, *Spectrochimica Acta Part B* 56, 777-793 (2001).
- [84] Annemie Adriaens, „*Non-destructive analysis and testing of museum objects: An overview of 5 years of research*“, *Spectrochimica Acta Part B* 60, 1503 – 1516 (2005).
- [85] S. Guirado, F.J. Fortes, V. Lazic, J.J. Laserna, „*Chemical analysis of archeological materials in submarine environments using laser-induced breakdown spectroscopy. On-site trials in the Mediterranean Sea*”, *Spectrochimica Acta Part B* 74–75, 137–143 (2012).
- [86] V. Lazic, F. Colao, R. Fantoni, V. Spizzicchino, „*Recognition of archeological materials underwater by laser induced breakdown spectroscopy*“, *Spectrochimica Acta Part B* 60, 1014-1024 (2005).
- [87] A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, O.De Pascale, R. Gaudioso, A. Santagata, R. Teghil, „*Laser Induced Breakdown Spectroscopy methodology for the analysis of copper-based-alloys used in ancient artworks*“, *Spectrochimica Acta Part B* 63, 585–590 (2008).
- [88] M. Zhou, Z. Fu, L. Zhang and Q. Quin, „*Structure and Stability of LiOMn molecule generated by laser ablation*“, *Chemical Physics Letters* 318, 644-648 (2000).
- [89] M. Zhou and L. Andrews, „*Reactions of Laser-Ablated Ga, In, and Tl Atoms with Nitrogen Atoms and Molecules. Infrared Spectra and Density Functional Calculations of GaN, N<sub>2</sub>GaN, NiN, and the M<sub>3</sub>N and MN<sub>3</sub> Molecules*“, *J. Phys. Chem.* 104, 1648-1655 (2000).
- [90] D. Bulajic, M. Corsi, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, „*A procedure for correcting self absorption in calibration free-laser induced breakdown spectroscopy*“, *Spectrochimica Acta Part B* 57, 339-353 (2002).
- [91] R.E. Russo, X. L. Mao, C. Liu, J. Gonzalez, „*Laser assisted plasma spectrochemistry: laser ablation*“, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 19, 1084-1089 (2004).
- [92] D.A. Rusak, B.C. Castle, B.W. Smith, J.D. Winefordner, „*Recent trends and the future of laser-induced plasma spectroscopy*“, *Trends in Analytical Chemistry* 17, 453-461 (1998).
- [93] A. Chingsungnoen, J.I.B. Wilson, V. Amornkitbamrung, C. Thomas and T. Burinprakhon, „*Spatially resolved atomic excitation temperatures in CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/H<sub>2</sub> RF discharges by optical emission Spectroscopy*“, *Plasma Sources Sci. Technol.* 16 (2007) 434–440 (2007).
- [94] Liu H.C., Mao X.L., Yoo J.H., Russo R.E., „*Early phase laser induced plasma diagnostics and mass removal during single-pulse laser ablation of silicon*“ *Spectrochimica Acta Part B* 54, 1607-1624 (1999).
- [95] Vadillo J.M., Laserna J.J. *'Laser-induced plasma spectrometry: truly a surface analytical tool'* *Spectrochimica Acta Part B* 59, 147-161 (2004).

- [96] M. Milán and J.J. Laserna, “*Diagnostics of silicon plasmas produced by visible nanosecond laser ablation*”, *Spectrochimica Acta Part B* 56, 275-288 (2001).
- [97] Shaikh N.M., Rashid B., Hafeez S., Jamil Y., Baig M.A. ‘*Measurement of electron density and temperature of a laser-induced zinc plasma*’ *Journal of Physics D: Applied Physics* 39, 1384-1391 (2006).
- [98] Qassem I. Mohaidat, “*Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS): An innovative tool for studying bacteria*”, Michigan (2011).
- [99] John Stephen Cowpe, “*Optical Emission and Mass Spectrometric Diagnostics of Laser – Induced Plasmas*”, University of Salford, UK (2008).
- [100] M. Capitelli, F. Capitelli, A. Eletsii, “*Non-equilibrium and equilibrium problems in laser – induced plasmas*”, *Spectrochim. Acta Part B* 55, 559-574 (2000).
- [101] V.K. Unnikrishnan, K. Alti, V.B. Kartha, C. Santhosh, G.P. Gupta and B.M. Suri, „*Measurements of plasma temperature and electron density in laser-induced copper plasma by time-resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions*“, *Pramana J.Phys.* 74, 983 (2010).
- [102] A de Giacomo, M. Dell’Aglia, R. Gaudio, A. Santagata, G.S. Senesi, M. Rossi, M.R. Ghiara, F. Capitelli, O. De Pascale, „*A Laser Induced Breakdown Spectroscopy application based on Local Thermodynamic Equilibrium assumption for the elemental analysis of alexandrite gemstone and copper-based alloys*“, *Chemical Physics* 398 (2012) 233–238.
- [103] Цвејановић Д. 1997 ‘*Elektron – sto godina od otkrića*’ 4 ed M. Kurepa (Beograd: Srpska akademija nauka i umetnosti) 141- 208.
- [104] B. Predojević, “*Elastično i neelastično resejanje elektrona na atomima Mg i Yb*”, Doktorska disertacija, Beograd (2006).
- [105] B. Predojević, “*Elektronska spektroskopija autojonizacionih stanja atoma cinka*”, Magistarski rad, Beograd (2003).
- [106] S. Milisavljević, D. Šević, R. K. Chauhan, V. Pejčev, D. M. Filipović, R. Srivastava, and B. P. Marinković, “*Differential and integrated cross sections for the elastic electron scattering by calcium atom*”, *J. Phys. B* 38, 2371-2384 (2005).
- [107] B. Predojević, D. Šević, V. Pejčev, B. P. Marinković, and D. M. Filipović, “*Electron scattering by ytterbium: I. Excitation of the  $4f^{14}6s6p \ ^1P_1$  resonance state and elastic collision*“, *J. Phys. B* 38, 1329-1340 (2005).
- [108] S. Milisavljević, M.S. Rabasović, D. Šević, V. Pejčev, D.M. Filipović, Lalita Sharma, Rajesh Srivastava, A.D. Stauffer and B.P. Marinković, “*Electron-impact excitation of the  $6p7s \ ^3P_1$  state of Pb atom at small scattering angles*”, *Phys. Rev. A* **75**, 052713 (2007).
- [109] B.P. Marinković, V. Pejčev, D.M. Filipović, D. Šević, S. Milisavljević, and B. Predojević, “*Electron collisions by metal atom vapours*”, *Radiat. Phys. Chem.* **76**, 455 (2007).
- [110] S. Milisavljević, “*Elastično i neelastično rasejanje elektrona na atomu kalcijuma*”, Magistarski rad, Beograd (2006).
- [111] B. Predojević, D. Šević, V. Pejčev, B.P. Marinković and D.M. Filipović, “*Electron – impact excitation of the  $(n-1)d^0 \ ns^2 \ np$  autoionizing states of cadmium ( $n=5$ ) and zinc ( $n=4$ )*”, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 36, 2371-2383 (2003).
- [112] B.P. Marinković, D.M. Filipović, V. Pejčev and D. Šević, “*Electron-impact excitation of the autoionizing states of bismuth*”, *Int. J. Mass. Spectrom.* 271, 76-79, (2008).
- [113] M.S. Arzhakov, N.A. Aleksandrova, A.E. Zhirnov, G.M. Lukovkin and S.A. Arzhakov, “*Universal Temperature Dependence of the Vapor Pressure of Chemical Elements*”, *Physical Chemistry* 418, Part 2, 26-29 (2008).
- [114] R.T. Brinkmann and S. Trajmar, “*Effective path length corrections in beam-beam scattering experiments*”, *J. Phys. E* **14**, 245-254 (1981).

- [115] L. Vušković, S. Cvejanović and M. Kurepa, "The Effective Geometrical Factor in DCS Measurements" in *Fizika 2*, Suppl. 1, edited by A. Moljk et al, Proceedings of the V Symposium on the Physics of Ionized Gases, Herceg Novi, 1970, pp 26-31.
- [116] B. P. Marinković, "Elastično i neelastično rasejanje elektrona na atomima metala", Doktorska disertacija, Beograd (1988).
- [117] <http://environmentalchemistry.com/yogi/periodic/atomicradius.html>
- [118] N.B. Avdonina, Z.Felfli, A. Msezane, "Generalized oscillator strengths for forward electron scattering", *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 30 2591-2598 (1997).
- [119] Z. Felfli, A. Z. Msezane, "Normalization of relative electron differential cross sections for optically allowed transitions", *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 31, L165-L169 (1998).
- [120] E.N. Lassettre, A. Skerbele and M.A. Dillon, "Generalized Oscillator Strength for  $1^1S \rightarrow 2^1P$  Transition of Helium. Theory of Limiting Oscillator Strengths", *J. Chem. Phys.* 50 1829 (1969).
- [121] P. S. Doidge, "A compendium and critical review of neutral atom resonance line oscillator strengths for atomic absorption analysis", *Spectrochimica Acta* 50B, N<sub>0</sub> 3, 209-263 (1995).
- [122] T. Andersen and G. Sorensen, "Systematic study of atomic lifetimes in Ga, In and Tl measured by the beam-foil technique", *Phys. Rev. A* 5, N<sub>0</sub> 6, 2447 (1972).
- [123] R.P. Bevington, "Data Reduction and Error Analysis for the Physics Sciences", McGraw-Hill, New York (1969).
- [124] F.H. Read, "Doppler and other broadening effects in electron scattering experiments", *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 8, 1034-1040 (1975).
- [125] T. Hori and F. Akamatsu, "Laser-Induced Breakdown Plasma Observed using a Streak Camera", *Japanese Journal of Applied Physics* 47, N<sub>0</sub> 6, 4759-4761 (2008).
- [126] [http://www.rp-photonics.com/phase\\_matching.html](http://www.rp-photonics.com/phase_matching.html)
- [127] <http://www.redoptonics.com/KDP-crystal.html>
- [128] Vibrant -Tunable Laser System, model UVIS, User's manual, aug. 2003.
- [129] [http://sales.hamamatsu.com/assets/pdf/catsandguides/e\\_streakh.pdf](http://sales.hamamatsu.com/assets/pdf/catsandguides/e_streakh.pdf)
- [130] R. Panajotović, D. Šević, V. Pejčev, D. M. Filipović, B. P. Marinković, "The  $1^1S-1^1P$  electron excitations of Zn at small scattering angles", *Int. J. Mass. Spectrom.* 233, 253-257 (2004).
- [131] S. Milisavljević, M. S. Rabasović, D. Šević, V. Pejčev, D. M. Filipović, Lalita Sharma, Rajesh Srivastava, A. D. Stauffer, B. P. Marinković, "Electron-impact excitation of the  $6p7s^3P_1$  state of Pb atom at small scattering angles", *Phys. Rev. A* 75, 052713 (2007).
- [132] A.R. Milosavljević, D. Šević and B.P. Marinković, "Critical minimum in elastic electron scattering by krypton", *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 37, 4861-4868 (2004).
- [133] J. Kessler, J. Liedtke, C.B. Lukas, in Proceedings of the International Summer School and Symposium on the Physics of Ionized Gases, Dubrovnik, Ed. By B. Navinšek (J. Stefan Inst., Ljubljana, p. 61 (1976).
- [134] Kramida, A., Ralchenko, Yu., Reader, J., and NIST ASD Team (2012). *NIST Atomic Spectra Database* (ver. 5.0), [Online]. Available: <http://physics.nist.gov/asd> [2013, February 1]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
- [135] M. Müller, N. Böwering, F. Schäfers and U. Heinzmann, "Photoelectron Spin – Polarisation Spectroscopy in the  $5s5p^2$  – Autoionisation Region of Indium", *Physica Scripta* 41, 42 – 46 (1990).
- [136] M.A. Baig, I. Ahmed and J.P. Connrade, "Autoionisation resonances in the 5s-subshell excitation spectrum of indium", *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 21, 35-46 (1988).
- [137] G.K. James, D. Rassi, K.J. Ross and M. Wilson, "The ejected-electron spectrum of In I and In II autoionising transitions resulting from 15 – 450 eV electron impact excitation", *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 15, 275 – 286 (1982).

- [138] E. V. Ovcharenko, A.I. Imre, G.M. Gomonai, Yu.I. Gutych, “*The role of autoionizing states in electron-impact excitation of the  $\lambda=230.6$  nm intercombination line of an indium ion*”, Ukr. J. Phys. 50, No.10, 1111-1115 (2005).
- [139] B. Martinez, F. Blanco and J. Campos, “*Application of a laser-produced plasma to the study of  $5s5d - 5p^2$  configuration interaction in In II*”, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 29, 2997-3007 (1996).

## Научна биографија кандидата

### Биографски подаци

Маја Рабасовић (Парђовска) рођена је 13.02.1978. године у Крушевцу, где је завршила Гимназију, природно-математички смер. Физички факултет Универзитета у Београду, смер општа физика уписала је 1997. Дипломирала је 4.11.2002. са просечном оценом 9,36 са радом: “Биофизичко моделирање рецепторске функције”. Од 1. Марта 2003. Године ради на Институту за физику као стипендиста Министарства за науку. Од 11. новембра 2003. године је и званично запослена као истраживач-приправник на Институту за физику у Лабораторији за атомске сударне процесе. Априла 2009. године је изабрана у звање истраживач-сарадник.

Породиљско боловање је користила два пута, и то од 20.10.2006 године до 20.10.2007. и од 12.07.2011. до 12.07. 2012. године.

### Научна активност

Научна активност Маје Рабасовић од почетка рада у Институту усмерена је на истраживање атомских сударних процеса техником укрштених млазева, кроз проучавање расејања електрона на сложеним атомским честицама, најпре атома олова, а затим и атома индијума. Истраживање атома индијума захтевало је радне температуре више него за атом олова. За формирање таквог атомског млаза неопходна је и температура од 1300К. Последњих година научна активност кандидаткиње проширена је и на развој истраживања заснованих на оптичкој спектроскопији коришћењем брзе стрик камере. Ова истраживања иду у два правца: проучавање ласерски индуковане флуоресценције, пре свега молекула од биолошког значаја и нових оптичких материјала, као и анализа оптичких спектра добијених ласерски индукованим пробојем, а посебно атома индијума.

Резултати ових истраживања су објављени у десет радова у реномираним међународним часописима, од којих су четири из области дисертације. Резултати су презентовани и у више саопштења на међународним и домаћим конференцијама.

Кандидаткиња је била члан организационог комитета две међународне конференције одржане у нашој земљи (SPIG 2006 i CEPAS 2011). Учествовала је у COST акцији 2004. године када је провела месец дана у Пољској у Лођу, у лабораторији за физичку хемију где се проучава флуоресценција у молекулима од биолошког значаја са циљем примене у медицинским истраживањима. Учествовала је у два билатерална пројекта са Словенијом и једном са Словачком:

- Србија-Словенија 2004-2005: “Електрон-молекулски судари – јони из дисоцијативних процеса”,
- Serbian – Slovak Bilateral Cooperation 2010 – 2011: “Excitation and fragmentation of small biomolecules”,
- Србија-Словенија 2012-2013: “Спектроскопија и брза фотографија сенке ласерски узроковане плазме”.

Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Потписани-а \_\_\_\_\_

број уписа \_\_\_\_\_

**Изјављујем**

да је докторска дисертација под насловом

\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

- резултат сопственог истраживачког рада,
  - да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена
- за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
  - да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

**Потпис докторанта**

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Прилог 2.

**Изјава о истоветности штампане и електронске  
верзије докторског рада**

Име и презиме аутора \_\_\_\_\_

Број уписа \_\_\_\_\_

Студијски програм \_\_\_\_\_

Наслов рада \_\_\_\_\_

Ментор \_\_\_\_\_

Потписани \_\_\_\_\_

изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на **порталу Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

**Потпис докторанта**

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_



Прилог 3.

## Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

---

---

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

У Београду, \_\_\_\_\_

Потпис докторанта

\_\_\_\_\_