
УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

Јелена Д. Петровић

**Спектроскопско испитивање угљеничне плазме
индуковане зрачењем импулсног
угљендиоксидног ласера**

Докторска дисертација

Београд, 2022

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Jelena D. Petrović

**Spectroscopic investigation of carbon plasma
induced by pulsed carbon dioxide laser radiation**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2022

Ментори:

др Мирослав Кузмановић, редовни професор
Универзитет у Београду,
Факултет за физичку хемију

др Јелена Савовић, научни саветник
Универзитет у Београду,
Институт за нуклеарну науку „Винча”

Чланови комисије:

др Јасмина Димитрић Марковић, редовни професор
Универзитет у Београду,
Факултет за физичку хемију

др Мирослав Ристић, доцент
Универзитет у Београду,
Факултет за физичку хемију

др Милош Момчиловић, виши научни сарадник
Универзитет у Београду,
Институт за нуклеарну науку „Винча”,

Датум одбране докторске дисертације: _____

Експериментални део ове докторске дисертације је рађен у Лабораторији за физичку хемију, Института за нуклеарне науке „Винча”, Универзитета у Београду.

Желим да се захвалим свима који су били уз мене у току израде ове докторске дисертације. Пре свега, желим да се захвалим др Јелени Савовић што ми је указала поверење у изради ове докторске тезе у оквиру групе Лабораторије за физичку хемију. Такође, увек сам могла да рачунам на помоћ у решавању различитих проблема који су произашли из истраживања.

Још један велики део моје захвалности иде професору др Мирославу Кузмановићу, на великодушној посвећености, као и примедбама и сугестијама у спровођењу ове докторске тезе и великом ангажовању у свим експерименталним радовима које је чине.

Свим мојим колегама из лабораторије хвала на великој подршци и спремности да ми пруже руку у свакој прилици. Др Милошу Момчиловићу, вишем научном сараднику веома сам захвална на помоћи у бројним приликама и за добре савете који су сигурно допринели побољшању овог рада.

Захваљујем се редовном професору др Јасмини Димитрић Марковић и доценту др Мирославу Ристићу са Факултета за физичку хемију, Универзитета у Београду на саветима у току писања тезе и чланства у комисији.

Такође желим да се захвалим др Драгану Ранковићу, асистенту на Факултету за физичку хемију, на доприносу и помоћи у експерименталним радовима укључених у овој тезу. Др Милану Тртици, захваљујем се на помоћи током писања докторске дисертације.

На крају, желела бих да се захвалим колегама др Сањи Живковић, др Јовану Цигановићу и Марини Раденковић на консултацијама у току писања докторске дисертације.

Посебну захвалност дугујем породици и пријатељима на разумевању и стрпљењу током израде докторске дисертације.

Спектроскопско испитивање угљеничне плазме индуковане зрачењем импулсног угљендиоксидног ласера

Сажетак

Предмет проучавања ове докторске дисертације је спектрална емисија ласерски индуковане плазме на материјалима са великим садржајем угљеника. Конкретно, испитивана је плазма индукована помоћу ТЕА СО₂ ласера мале енергије импулса (до 170 mJ) на графиту, различитим врстама угља нижег квалитета (лигнита) и тефлона. Графит је одабран као технолошки веома значајан материјал, између осталог и за синтезу дијамантских превлака и графитних наночестица помоћу плазме. Лигнит има широку примену за производњу електричне енергије у електранама, а постоји изражен интерес за развој брзих метода елементне анализе, неопходних за оптимизацију процеса сагоревања. Тефлон је одабран као пример полимера који је, између осталог, интересантан и као подлога код *LIBS* анализе течних узорака.

Циљ истраживања је био да се одреде најповољнији експериментални услови за добијање плазме са оптималном емисијом атомских и јонских линија елемената и молекулских трака (С₂ и CN), за примену у спектрохемијске сврхе. Демонстрирана је примена *LIBS* технике базиране на ИС ласеру за елементну анализу угљева: добијена прецизност, опсеци аналитичких кривих и вредности граница детекције, потврђују потенцијал ове методе за брзу квантитативну анализу лигнита.

Одређивани су и најважнији параметри плазме, применом различитих дијагностичких метода из домена оптичке спектроскопије. Концентрације електрона су одређиване из штарковских профила погодних линија, а температура плазме је одређивана методама које се базирају на односу интегралних интензитета спектралних линија. Посебна пажња је посвећена оптимизацији емисије молекулских трака, и њиховој примени за одређивање температуре хладнијих, периферних делова плазме. У дисертацији су предложена побољшања и дата је критичка анализа неких од примењених дијагностичких метода.

Кључне речи: спектроскопија ласерски индуковане плазме, *LIBS*, елементна анализа, ТЕА СО₂ ласер, дијагностика плазме, атомски и молекулски емисиони спектри, графит, угаљ, тефлон

Научна област: Физичка хемија

Ужа научна област: Физичка хемија - спектрохемија

UDK број:

Spectroscopic investigation of carbon plasma induced by pulsed carbon dioxide laser radiation

Abstract

The research subject of this doctoral dissertation is the spectral emission of laser-induced plasma on materials with high carbon content. In particular, plasma was induced by a low-energy (up to 170 mJ) pulsed TEA CO₂ laser on graphite, various low-quality coals (lignite), and Teflon. Graphite was selected as a technologically important material with numerous applications, including laser synthesis of diamond coatings and graphite nanoparticles. There is a strong interest in developing fast methods for the elemental analysis of lignite in order to optimize the combustion process in thermal power plants. Teflon was chosen as an example of a polymer that is, among other things, interesting as a substrate for LIBS analysis of liquid samples.

The research aimed to determine the most favorable experimental conditions for obtaining plasma with optimal emission of atomic and ionic lines of elements and molecular bands (C₂ and CN) suitable for spectrochemical purposes. The applicability of the LIBS based on IR laser for elemental analysis of coal was demonstrated; the obtained precision, the dynamic range of the calibration curve, and detection limit values confirm the potential of this method for rapid quantitative coal analysis.

The plasma parameters were obtained using different optical spectroscopy diagnostic methods. The electron number density was determined from Stark profiles of suitable lines, while plasma temperature was determined from the ratio of integral intensities of spectral lines. Special attention was paid to optimizing the emission of molecular bands and their application for determining the temperature of colder, peripheral parts of the plasma. The applied diagnostic methods were critically analyzed, and possible improvements were proposed.

Keywords: spectroscopy of laser-induced plasma; LIBS; elemental analysis; TEA CO₂ laser; plasma diagnostics; atomic and molecular emission spectra; graphite; coal; Teflon.

Scientific field: Physical chemistry

Scientific subfield: Physical chemistry – spectrochemistry

UDC number:

Садржај

1. Увод.....	1
2. Теоријски део	4
2.1 Дијагностика плазме.....	4
2.2 Ласери	14
2.2.1 Особине и примена ласерског зрачења.....	15
2.2.2 Принцип рада ласера	16
2.2.3 Наносекундни ТЕА CO ₂ ласер	18
2.3 Спектроскопија ласерски индуковане плазме.....	20
2.3.1 Историја и развој LIBS технике	20
2.3.2 Ласерска аблација	21
2.3.3 Принцип рада LIBS технике	22
2.3.4 Квалитативна и квантитативна LIBS анализа	23
2.4 Предности LIBS-а у спектрохемијској анализи	24
2.4.1 Границе детекције.....	25
2.4.2 Особине ласерског зрачења важне за LIBS технику	26
2.5 Угаљ и аналитичке методе за одређивање његовог елементног састава	27
2.5.1 Примена LIBS технике за анализу угља.....	29
2.5.2 Примена молекулских трака у LIBS техници	32
2.6 Методе карактеризације узорака	34
2.6.1 Рендгенска флуоресцентна спектрометрија.....	34
2.6.2 Профилометрија	35
3. Експериментални део	36
3.1 Експериментална поставка и опис уређаја.....	36
3.1.1 Опис ТЕА CO ₂ ласера.....	37
3.1.2 Временски интегралена, просторно разложена спектроскопија ласерски индуковане плазме.....	39
3.1.3 Монохроматор	39
3.1.4 Опис камере и софтвера	40
3.2 Припрема узорака за анализу	40
3.2.1 Припрема узорака графита и услови снимања	40
3.2.2 Припрема узорака тефлона и услови снимања	41
3.2.3 Припрема калибрационих стандарда и услови снимања	41
3.2.4 Припрема узорака угља и услови снимања.....	43
3.2.5 Оптимизација радних услова.....	43
3.3 Симулација молекулских спектра	45

3.4 Референтне методе за анализу	46
3.4.1 XRF анализа	46
3.4.2 Припрема узорака за анализу XRF техником	46
3.4.3 Оптичка профилометрија.....	47
4. Резултати и дискусија	48
4.1 Дијагностика угљеничне плазме	48
4.1.1 Одређивање параметара плазме помоћу молекулских трака	48
4.1.2 Дијагностика плазме помоћу C ₂ спектра	50
4.1.3 Дијагностика плазме помоћу CN спектра	57
4.1.4 Одређивање параметара плазме	65
4.2 Примена LIBS технике за елементну анализу угљева.....	77
4.2.1 Квалитативна елементна анализа угљева.....	77
4.2.2 Детекција трагова елемената у мети.....	80
4.2.3 Квантитативна LIBS анализа лигнита	83
4.2.3 Поређење резултата добијених LIBS и XRF техником.....	88
4.2.4 Профилометријска анализа.....	91
5. Закључак.....	93
6. Литература	96

1. Увод

Ова докторска дисертација је посвећена проучавању интеракције између зрачења наносекундног угљендиоксидног ласера и мета са значајном концентрацијом угљеника (нпр. графит, угљеви, пластика). Експерименти су урађени у Лабораторији за физичку хемију, Института за нуклеарне науке „Винча”, Универзитета у Београду.

Од свог настанка, спектроскопија ласерски индуковане плазме познатија по акрониму *LIBS* (*Laser induced breakdown spectroscopy*) се углавном користи за брзу мултиелементну анализу и квантификацију неорганских материјала. Примена *LIBS*-а у анализи и карактеризацији чврстих узорака постаје све популарнија због атрактивних карактеристика које ова техника нуди. Међу њима може се истаћи потенцијал вршења *in situ* анализе свих врста узорака (чврсти, течни и гасовити) без потребе за сложеном припремом истих, способност за брзу вишеелементну анализу скоро свих елемената, укључујући и лаке, као и могућност имплементације у преносиву и опрему намењену елементној анализи на терену као и анализи узорака „на даљину”, што је јако важно у ситуацијама када је узорак из различитих разлога неприступачан.

У Лабораторији за физичку хемију је развијен јединствени *LIBS* систем заснован на ТЕА СО₂ ласеру и временски-интеграљеној просторно-разложеној детекцији. У поређењу са уобичајено коришћеним *LIBS* системима заснованим на Nd:YAG ласеру и временски разложеној детекцији, главне особине *LIBS* технике базиране на ТЕА СО₂ ласеру су смањена сложеност и цена инструментације. Примарни циљ је оптимизација експерименталних услова за добијање атомских и молекулских спектра погодних за елементну анализу дате класе узорака. *LIBS* техника на бази ТЕА СО₂ ласера се оптимизује тако што се проучавају утицаји различитих експерименталних параметара (енергија ласера, растојање између фокусирајућег сочива и мете) на аналитичке перформансе система.

Предности *LIBS* система базираног на ТЕА СО₂ ласеру у поређењу са осталим ласерским системима је и већа апсорптивност таласне дужине ласера на материјалима за које Nd:YAG ласер не може да се примени (на пример стакло), мањи захтев у погледу тврдоће испитиваног узорка, мања енергија фотона али и већи број фотона за исту енергију импулса, већа апсорпција ласерског импулса од стране плазме, што даје већи ефекат заклањања. Због тога ТЕА СО₂ ласер обично аблира мању количину материјала и мање је деструктиван од Nd:YAG ласера. Такође, веће заклањање подразумева веће грејање плазме и дуже трајање плазме, поготову услед постојања репа који даје дужи живот плазме, што на крају резултује сличним осетљивостима упркос мањој аблацији ТЕА СО₂ у односу на Nd:YAG ласер. Таласна дужина у средњој инфрацрвеној области и релативно ниска густина снаге чине ТЕА СО₂ ласер безбеднијим за људски вид и рад оператера.

Настајање молекулских врста у плазми и њихова спектрална емисија зависе од услова побуђивања који владају у плазми, а које карактеришу температура и концентрација електрона. Такође, карактеристике ласерски индуковане плазме одређује интеракција ласерског зрачења са метом која зависи од бројних експерименталних параметара као што су физичке особине мете, параметри употребљеног ласерског зрачења (таласна дужина, енергија и трајање импулса) као и начин озрачивања и услови средине у којој се врши озрачивање (састав и притисак околног гаса). Због тога добијање молекулских спектра погодних за спектрохемијску анализу захтева оптимизацију експерименталних услова како у погледу

услова за креирање плазме тако и за њихову детекцију. Спектрална емисија C_2 и CN молекула је од посебног интереса јер се може користити за одређивање најважнијих параметара плазме, пре свега температуре. Молекулске траке C_2 и CN пружају могућност одређивања нижих садржаја угљеника и азота, у односу на одговарајуће атомске линије, што је посебно важно код детекције трагова органских материјала.

Први део ове докторске дисертације је фокусиран на истраживање оптичке емисије графитне плазме индуковане импулсним инфрацрвеним TEA CO_2 ласером на атмосферском притиску. Графит је веома важан материјал за различите примене, а проучавање ласерски индуковане плазме на графиту има вишеструки значај: од потребе развоја брзе и осетљиве аналитичке методе за елементну анализу трагова нечистоћа, до карактеризације плазме при добијању дијаманта, фулерена и угљеничних наночестица ласерском аблацијом. Плазма је индукована при релативно ниској густини зрачења до 40 MW/cm^2 , док је емисија плазме детектована применом временски-интеграљеног просторно-разложеног начина мерења. Са ласерским импулсом фокусираним иза површине мете, снимљени спектри се састоје од интензивних, оштрих атомских и спектралних линија једноструко наелектрисаних јона угљеника и елемената у траговима. Добијени резултати су показали добар однос линије према позадини што указује на потенцијалну примену у анализи нечистоћа у графиту, као и елементној анализи других материјала са високим садржајем угљеника. Посебна пажња је посвећена дијагностици графитне плазме, тражењем погодних спектралних линија угљеника које се могу искористити за одређивање температуре плазме и концентрације електрона. Циљ је био и да се унапреди примена молекулских трака C_2 и CN за одређивање температуре угљеничне плазме. С тим у вези, коришћена је већа спектрална резолуција, како би се у спектру молекулских трака уочило више карактеристичних детаља зависних од температуре.

Други део ове докторске тезе је усмерен на проучавање примене *LIBS* технике за квантитативну анализу главних неорганских елемената у угљевима лигнита са различитих локација у Србији о окружењу. Угаљ је веома важна сировина у енергетици, а за производњу електричне енергије се интензивно користе и угљеви нижег квалитета. У нашој земљи се у термоелектранама интензивно сагорева лигнит, врста угља која садржи чак 30-40% нечистоћа, углавном у облику алумосиликата односно земљишта. И квалитетни угљеви, и алумосиликати су сваки за себе проблематични са аспекта припреме за стандардне инструменталне технике елементне анализе, као што су атомска апсорпциона спектрометрија и спектрометрија индуктивно спрегнуте плазме. Због тога су од интереса истраживања у вези развоја брзе аналитичке технике која се може употребити на терену, са минималном припремом узорка, и која је довољно осетљива и за лаке елементе присутне у земљишту, као што су Mg , Si , Na и други. Управо из тих разлога је као један од најважнијих циљева ове дисертације постављена демонстрација примене *LIBS* технике базиране на TEA CO_2 ласеру за квантитативну анализу садржаја елемената метала у лигнитима. У литератури су описани различити покушаји примене *LIBS* технике за анализу угљева, употребом различитих статистичких метода обраде резултата, углавном на спектрима ниже резолуције. Овде је демонстриран праволинијски приступ у спектроскопској емисионој спектрометрији, примењена је униваријантна метода одређивања, која је била могућа захваљујући задовољавајућој резолуцији добијених спектра.

Циљ трећег дела тезе је био проучавање и дијагностика плазме добијене интеракцијом ласерског зрачења и тефлонске мете. Тефлон је одабран као пример пластичне масе (полимера), који је између осталог интересантан и за *LIBS* технику. Као инертан материјал, тефлон је погодна подлога за *LIBS* микроанализу раствора: мала запремина раствора се депонује на површину тефлона а затим упари, након чега се на месту депоновања дејством

ласера формира плазма, која емитује спектралне линије елемената присутних у раствору. Погодност тефлонске подлоге за описане сврхе лежи у његовој хемијске инертности и хемијској чистоћи. Фокус истраживања је био на оптимизацији услова за добијање спектрохемијски употребљиве плазме, као и на развоју погодних метода за дијагностику тефлонске плазме, односно за одређивање њених параметара. Коначно, карактеристике спектралне емисије плазме се могу применити и на остале врсте полимера, с обзиром да је реч о материјалима са значајним садржајем угљеника, а у потпуности изграђеног од елемената неметала: због високе енергије јонизације и ковалентне везе у полимера, теже је добити плазму него на већини других материјала.

2. Теоријски део

2.1 Дијагностика плазме

Дијагностика плазме подразумева коришћење различитих метода и техника у циљу добијања информација о стању плазме односно о параметрима који то стање најбоље описују. У лабораторијским условима могуће је директно или индиректно одредити више параметара плазме, попут температура и концентрација честица, функције расподела брзина и енергија честица, парцијалних притисака појединих хемијских врста у плазми, плазмене фреквенције и Дебајевог радијуса. Различити начини поделе техника дијагностике плазме описани су у литератури заједно са принципима и начинима примене [1–4]. Експерименталне методе које се користе за анализу параметара у плазми се могу разврстати на спектроскопске, микроталасне технике, ласерске технике, методе примене електричних и магнетних сонди и технике које се заснивају на примени масене спектрометрије. Спроведена мерења ретко дају директне вредности жељених параметара плазме. Уобичајено мерене величине зависе од неколико параметара и за њихово правилно тумачење, потребно је имати информације о стању у коме се налази плазма. Спектроскопске методе имају предност у односу на друге технике јер не утичу на параметре плазме током мерења за разлику од мерења употребом сонди [5].

Ако су познати параметри плазме могуће је извести закључке о физичкохемијским процесима који се одвијају у плазми као и о хемијским реакцијама у плазми које су посебно важне јер пружају могућност објашњења различитих хемијских интерференција које се јављају у практичном аналитичком раду. Са спектрохемијске тачке посматрања све ово је важно у циљу оптимизације радних услова и побољшања аналитичких перформанси одређене спектрохемијске методе (осетљивост, граница детекције, линеарност).

Технике дијагностике плазме могу бити експерименталне или рачунске, у зависности од тога да ли се користи експериментална поставка или физички модели за прорачуне, директне или индиректне, ако оне одређују вредности независно од хипотеза и модела или су ове вредности тачно условљене или на њих утичу, активне или пасивне, у зависности од тога да ли је плазма стимулисана на одређени начин приликом чега се прати одговор или се анализира само оно што плазма сама емитује (честице, фотони); једноставне или вишеструке, у зависности од тога да ли се у дијагностици одређује појединачна величина или неколико величина истовремено.

Најважнији параметри који описују стање плазме су температура и концентрација електрона. Како плазма представља сложени систем који се састоји од великог броја електрона, јона и неутралних честица, тако свакој од ових компонената одговара различита расподела енергије и температуре. У плазми се могу дефинисати температуре електрона, јона и неутралних честица, као и јонизациона температура, температура побуђивања, вибрациона и ротациона температура. Концентрација електрона која се дефинише као број слободних електрона у јединици запремине, такође представља важан параметар за дефинисање услова побуђивања, јонизације и стања термодинамичке равнотеже у плазми. Уколико дође до промене концентрације електрона у плазми, то ће утицати на однос интензитета атомских и јонских линија.

Стање комплетне термодинамичке равнотеже представља концепт потпуне равнотеже између свих процеса који дефинишу понашање плазме и особине различитих врста честица присутних у плазми. За потпуно описивање плазме потребно је познавати већи број параметара. У већини случајева је ипак довољно познавати температуре различитих честица (електрона, јона)

присутних у плазми и њихову концентрацију. Стање комплетне термодинамичке равнотеже се тешко остварује како у лабораторијским условима тако и у природи односно у свемиру, пре свега због постојања температурског и концентрационог градијента. Дакле, већина плазми које се могу срести у реалним условима и у практичној примени су неравнотежне плазме, код којих постоји одступање једног или више параметара од равнотежне вредности. Међутим, коришћењем различитих теоријских модела могуће је у доброј мери описати и неравнотежне плазме. У експерименталном раду се најчешће користе модел локалне термодинамичке равнотеже, модел парцијалне термодинамичке равнотеже и корона модел.

У условима комплетне термодинамичке равнотеже сво емитовано зрачење би истовремено било и апсорбовано унутар саме плазме и сходно томе не би могло бити спектроскопски детектовано и квантификовано. Код стања комплетне термодинамичке равнотеже зрачење, односно енергија би се континуално емитовала и апсорбовала од стране честица различитих хемијских врста, при чему не постоји температурски градијент. Последице, код неравнотежног стања плазме постоји неки вид температурског градијента. Када у плазми у свакој тачки све честице имају исту температуру, и не постоји градијент температуре од тачке до тачке, онда се таква плазма назива изотермном плазмом. Уколико у свакој тачки све честице имају различиту температуру и постоји градијент температуре, онда се таква плазма назива неизотермном. Ако у плазми постоје области малих димензија у којима постоји термодинамичка равнотежа и све честице имају исту температуру онда се за такву плазму каже да је у стању локалне термодинамичке равнотеже. Већина плазми са којима се ради у лабораторијским условима, на атмосферском притиску, налазе се у стању локалне термодинамичке равнотеже.

Стање локалне термодинамичке равнотеже подразумева постојање температурске равнотеже између тежих и лакших честица, при чему се може рећи да јони и атоми имају исту температуру као и електрони. Ако не постоји једнакост температуре између електрона и тешких честица онда се говори о неравнотежном стању плазме. Термин хладна плазма се користи за плазме, код којих је број судара недовољан да електрони уравнотеже своју кинетичку енергију са другим честицама, а то је обично код пражњења под сниженим притиском, тако да је температура електрона знатно виша од температуре осталих честица. Вредности температура електрона може бити неколико десетина хиљада келвина, а код температуре тешких честица неколико стотина келвина. Процеси побуђивања и јонизације се у хладној плазми одигравају у валентним нивоима атомског омотача присутних честица, при чему не долази до промене у дубљим нивоима електронског омотача. Високотемпературске и нискотемпературске плазме одликује приближно једнака температура електрона и температура јона. Температура код нискотемпературске плазме се креће до 10^5 K (10 eV) и при чему углавном долази до јонизације валентних нивоа. Високотемпературске плазме се карактеришу температурама већим од 10^6 K, при чему је средња енергија термалног кретања изнад 100 eV и постоје услови за процесе јонизације и побуђивања унутрашњих електронских нивоа и одигравања нуклеарних реакција услед присуства огољених језгара.

Плазма у стању комплетне термодинамичке равнотеже се може добро описати Максвеловом расподелом брзина, Болцмановим законом насељености побуђених стања, Планковим законом зрачења који описује спектралну расподелу зрачења и Саха-Егертовом једначином која дефинише степен јонизације свих хемијских врста у плазми.

Код плазме у стању локалне термодинамичке равнотеже се могу применити Максвелов, Болцманов и Саха-Егертов израз пошто се температура мења од тачке до тачке али је иста за све честице у одређеном простору. Планков закон не важи за плазме добијене у

лабораторијским условима пошто су такве плазме ограничених и малих димензија, без присуства реапсорпције. При високим притисцима могуће је остварити потпуно термодинамичко равнотежно стање плазме које се описује законима:

Максвелов закон расподеле брзина је одређен кинетичком енергијом присутних честица у плазми и може се представити као:

$$f(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T_{kin}}} dv \quad (2.1)$$

у изразу (2.1.) m је маса честице, T_{kin} је кинетичка температура плазме, k_B је Болцманова константа.

Болцманов закон расподеле зависи од температуре побуђивања и даје однос релативне насељености енергетских нивоа за сваку врсту честице у плазми:

$$\frac{N_j}{N_i} = \frac{g_j}{g_i} e^{-\frac{(E_j - E_i)}{k_B T_{exc}}} \quad (2.2)$$

где су N_j и N_i концентрације честица у основном и побуђеном енергетском нивоу са одговарајућим енергијама и статистичким тежинама g_j и g_i .

Саха-Егерттов закон описује степен јонизације односно јонизационо-рекомбинациону равнотежу између честица у плазми:

$$\frac{n_i n_e}{n_a} = \frac{(2\pi m_e k_B T)}{h^2} \frac{2Z_i}{Z_a} e^{-\frac{E_{jon}}{k_B T}} \quad (2.3)$$

Приказани су односи концентрације учесника у просецима јонизације атома, молекула и радикала: n_i и n_a концентрације јона и атома одређене врсте; n_e концентрација електрона; Z_i и Z_a одговарајуће партиционе функције; E_{jon} енергија јонизације.

Код стања локалне термодинамичке равнотеже важе сви закони осим Планковог закона зрачења и ово је последица емисије дела зрачења из плазме, што доводи до неравнотеже између зрачења и честица. Пошто плазма емитује зрачење то значи да унутар система не може доћи до успостављања равнотеже између емитованог и апсорбованог зрачења и сходно томе температура добијена из Планковог закона се не може користити за дијагностику плазме. Како концентрација електрона унутар плазме опада, тако долази до одступања и од осталих закона [6].

Ако се у плазми која је у стању локалне термодинамичке равнотеже емитују фотони мањих енергија онда долази до успостављања равнотеже која се може описати Кирхофовим законом:

$$\frac{\varepsilon_\nu}{k_\nu} = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} = B(\nu, T) \quad (2.4)$$

ε_ν и k_ν представљају спектралну емисивност и апсорпциони коефицијент.

Међутим, како расте енергија емитованог зрачења тако долази до већег одступања од Планковог а затим и Кирхофовог закона зрачења.

У наставку ће бити дата подела метода одређивања температуре и концентрације електрона према литератури у којој је описана подела на основу инвазивности или утицаја процеса мерења методе у односу на плазму [7]. Без обзира на врсту плазме на којој се примењују, постоје различите технике и могу се поделити на:

а) *Емисионе спектроскопске методе.* Емисионе спектроскопске методе се заснивају на мерењу величина које описују особине спектра као што су интензитети и профили спектралних линија. Добијени спектри се одликују великим бројем спектралних линија, а идентификацијом таласних дужина одређују се елементи и у ком јонском стању су присутни у плазми. Профил линије даје информације о кинетичкој температури емитујућег атома (Доплерово ширење) или о концентрацији пертурбујућих честица (ширење услед притиска). Укупна енергија емитоване линије даје закључке о температури побуђивања и концентрацији честица емитујућих врста, док се из позадине континуума може одредити концентрација електрона. Могућност примене спектроскопских метода зависи од услова термодинамичке равнотеже у плазми и најчешће се користе при умереним концентрацијама електрона од 10^{14} до 10^{18} cm^{-3} . При већим вредностима концентрације електрона, ове методе се не могу применити, јер плазма постаје оптички дебела у видљивом и УВ делу спектра [7]. Најчешћа примена спектроскопских метода је у астрофизици и надгледању неприступачних плазми. Главни експериментални параметри за карактеризацију плазме су ширине и интензитети спектралних линије, одакле се одређују температура и концентрација електрона у плазми.

б) *Методе које се заснивају на интеракцији снопа електромагнетног зрачења са плазмом.* Проучавање интеракције снопа електромагнетних таласа ниског интензитета са плазмом је још један начин добијања информација о елементарним процесима до којих долази у плазми. При проласку снопа зрачења кроз плазму долази до апсорпције, расејања и преламања зрачења.

в) *Методе које подразумевају употребу сонди.* Дијагностика плазме применом сонди омогућава одређивање њихових главних карактеристика као што су концентрација или температура електрона, потенцијала плазме V_p , плутајући потенцијал V_f , функција електронске расподеле енергије, електричне струје као и електрична и магнетна поља. Сонде или пробе су врло фини проводници односно електроде различитог облика који се уводе у плазму која често није у стању локалне термодинамичке равнотеже. Постоје различите врсте сонди и зависно од величине која се мери могу се груписати у електричне и магнетне, појединачне и двоструке, статичке и динамичке [8]. За добијање што тачнијих података мерења треба да се изводе пажљиво, сонда мора бити изолована и малих димензија како њено уношење у плазму не би ометало поље у плазми. Електричне сонде користе зависност јачине струје у функцији доведеног напона која се назива струјно-напонска карактеристика. Најважнија област криве зависности струјно-напонске карактеристике је она у којој се јачина струја сонде мења од вредности јонске струје засићења до електронске струје засићења. Информације које се добијају из нагиба и облика струно-напонске карактеристике пробе су

осцилације у плазми, процеси дифузије, концентрација наелектрисања, потенцијал и расподела брзине електрона. Најпознатија и прва електрична сонда у употреби је Лангмирова сонда, којом се локално одређује концентрација електрона у одређеној тачки пражњења. Методе које подразумевају примену сонди имају предност у односу на друге методе мерења јер се могу директно мерити локални параметри плазме. Међутим, недостатак је уношење пробе у плазму и формирање граничне области која доводи до одступања параметара плазме. Сонде се најчешће користе код плазми при ниским притисцима (10^{-8} до 10^{-1} atm) и ниским концентрацијама електрона (10^6 до 10^{14} cm⁻³) када су пертурбације изазване сондом најмање [5].

г) остале технике дијагностика (метода прекида напајања).

Спектроскопске методе за одређивање температуре и концентрације електрона ће бити детаљније описане пошто су коришћене за дијагностику плазме у експерименталном раду ове тезе.

Одређивање температуре применом Доплеровог профила спектралних линија

Ширење спектралних линија услед Доплеровог ефекта јавља се као последица хаотичног кретања емитујућих атома или јона у односу на систем посматрања, при чему долази до помераја фреквенције електромагнетног зрачења. Ако расподела брзина хаотичног кретања честица присутних у плазми одговара Максвеловој расподели, уочава се Гаусов профил спектралних линија из кога се може одредити температура честица у плазми. Температуру је могуће одредити из израза за Доплерову ширину спектралне линије, мерењем ширине линије на њеној полувисини (енг. *full width at half maximum*, *FWHM*) за линију одређене фреквенције коју емитује елемент одређене релативне атомске масе. Доплерово ширење је израженије код лакших елемената и при високим температурама.

$$\Delta\lambda_D = 7,16 \cdot 10^{-7} \lambda_0 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (2.5)$$

Како Максвелова функција расподеле брзина дефинише кинетичку температуру, из Доплерове полуширине могуће је одредити и кинетичку температуру атома и јона. Доплерово ширење је увек праћено и другим ефектима ширења, зато је неопходно одредити да ли неки од ефеката утичу на профил линије. Експериментално одређивање Доплеровог профила захтева коришћење оптичких система високе резолуције. Такође, посматрана плазма за мерену таласну дужину треба да буде оптички танка, како не би дошло до самоапсорпције и ширења линије [5].

Одређивање концентрације електрона применом Штарковог профила спектралних линија

Штарков ефекат представља промену енергетских нивоа у електронском омотачу атома под дејством електричног поља, које узрокује померање и цепање спектралних линија у односу на стање у одсуству електричног поља. У пољима мањег интензитета, као код водоника и високо побуђених атома, енергија за коју се помера енергетски ниво је пропорционална јачини електричног поља и та појава се назива линеарни Штарков ефекат. Ефекат присутан у пољима већег интензитета и који је пропорционалан квадрату електричног поља је квадратни Штарков ефекат. Штарково ширење доминира при већим вредностима концентрације електрона и

нижим вредностима температуре, док је код Доплеровог ширења ова зависност обрнута. Предности ове методе су што није неопходно важење Максвелове расподеле брзина и постојања локалне термодинамичке равнотеже. Из Штаркове полуширине је могуће одредити концентрацију електрона коришћењем више различитих теоријских израза и експерименталних приступа [1]. За добијање тачнијих резултата фитују се експериментални и теоријски профили за различите концентрације електрона.

Одређивање параметара плазме мерењем апсолутних интензитета спектралне емисије

Параметри који се могу одредити из апсолутних интензитета спектралне емисије су температура и концентрација електрона. Апсолутни интензитет спектралне емисије је спектрална радијанција, односно емитована енергија са јединичне површине извора зрачења по јединичном просторном углу (W/cm^2sr). Експериментално мерење апсолутних интензитета се врши упоређивањем емисије мерног извора са емисијом извора зрачења чија је радијанција позната. Ако се претпостави да важи Болцманова расподела, израз за апсолутни интензитет линије се може представити као:

$$B_{ij} = \frac{hc}{4\pi\lambda_{ij}} A_{ij} n_j l \frac{g_i}{Z} e^{-\frac{E_j}{k_B T_{pob}}} \quad (2.6)$$

B_{ij} је радијанција линије, Z је партициона функција посматране врсте, g_i статистичка тежина побуђеног стања, l дужина плазме на правцу посматрања, n укупан број честица посматране атомске врсте у јединици времена који се може изразити преко молског удела врсте ($n = \frac{X_n P}{kT}$). Након сређивања и замене константи добија се израз из којег се може израчунати температура:

$$\int \varepsilon_{ij} d\lambda = 116 \cdot 10^9 \frac{g_i hc X_n P}{\lambda_{ij} Z T} e^{-\frac{11605 E_j}{T_{pob}}} \quad (2.7)$$

У пракси, графички се приказује зависност емисивности од температуре, а затим се из графика читава вредност температуре. У случају двотемпературске плазме када концентрација електрона има вредност при којој доминира побуђивање и деексцитација у сударима са електронима, температура побуђивања ће бити једнака температури електрона у зависности од услова локалне термодинамичке равнотеже.

Одређивање параметара плазме мерењем релативних интензитета спектралних линија

Одређивање температуре побуђивања из релативних интензитета спектралне емисије је једноставна и најчешће коришћена метода, која се може поделити на методу односа интензитета две атомске или две јонске линије и методу Болцманове праве.

Однос интензитета две линије се може приказати следећим изразом:

$$\frac{I_a}{I_b} = \frac{g_a A_a \lambda_b Z_b n_a}{g_b A_b \lambda_a Z_a n_b} e^{-\left(\frac{E_a - E_b}{k_B T}\right)} \quad (2.8)$$

Ако обе линије емитује иста јонска врста, сума стања и концентрације честица у основном стању су исте за обе линије:

$$\frac{I_a}{I_b} = \frac{g_a A_a \lambda_b}{g_b A_b \lambda_a} e^{\left(-\frac{E_a - E_b}{k_B T}\right)} \quad (2.9)$$

Из односа две спектралне линије исте атомске врсте може се одредити температура. Уколико би се користиле линије различитих елемената, потребно је познавати њихове концентрације у извору. Такође, могуће је одредити и температуру из односа интензитета јонске и атомске линије, али уз познавање концентрације електрона.

Узимањем у обзир Болцманову константу ($k_B = 8,62 \cdot 10^{-5} \frac{eV}{K}$) и логаритмовањем (2.9) израза, добија се:

$$T = \frac{11605(E_a - E_b)}{\ln\left(\frac{g_a A_a \lambda_b}{g_b A_b \lambda_a}\right) - \ln\left(\frac{I_a}{I_b}\right)} \quad (2.10)$$

Температура побуђивања се може одредити и из односа релативних интензитета линија различитих атомских врста. Ако се степен јонизације између две атомске врсте много разликује, мора постојати област температуре и концентрације електрона у којима ће једна врста бити знатно јонизована, а друга још увек неутрална. У тој области ће однос две атомске или једне атомске и једна јонске линије различитих елемената, изразито зависити од температуре. У овом случају је потребно познавати, поред статистичких тежина још и однос концентрације две атомске врсте у плазми као и њихове степене јонизације.

Метода Болцманове праве је осетљива на одступања од локалне термодинамичке равнотеже.

$$I_{ij} = \frac{hc}{4\pi\lambda_{ij}} A_{ij} n_{ul} \frac{g_i}{Z} e^{-\frac{E_{pob}}{k_B T_{pob}}} \quad (2.11)$$

Преуређивањем (2.11) израза и логаритмовањем, добија се следећи израз:

$$\ln\left(\frac{I_{ij}\lambda_{ij}}{A_{ij}g_i}\right) = \ln\left(\frac{hc}{4\pi}\right) + \ln\left(\frac{n_{ul}}{Z}\right) - \frac{E_{pob}}{k_B T_{pob}} \quad (2.12)$$

Температура побуђивања се може одредити из нагиба криве зависности $\ln\left(\frac{I_{ij}\lambda_{ij}}{A_{ij}g_i}\right)$ од одговарајућих енергија побуђивања. Метода је поузданија и даје прецизније резултате уколико изабрани елемент и његове линије испуњавају услове да се енергије побуђивања изабраних линија налазе у што ширем опсегу, а да су у што ужем интервалу таласних дужина како би се избегла спектрална калибрација. Такође, потребно је познавање вредности вероватноћа прелаза A_{ij} . [9] Ротациона и вибрациона температура се такође могу одредити коришћењем Болцманове праве.

Анализом оптичких спектра молекула могуће је одредити температуру ротације T_{rot} , температуру вибрације T_{vib} и температуру побуђивања при којој спектрална линија има максималан интензитет због конкурентских процеса јонизације и побуђивања T_{norm} . Најчешће коришћене траке за дијагностику плазме су OH , N_2^+ , N_2 , C_2 и CN . Ротациона и вибрациона температура се одређује из релативних интензитета ротационих линија присутних у молекулским тракама, уз претпоставку да постоји Болцманова равнотежа између ротационих и вибрационих енергетских нивоа горњих електронских стања. За одређивање јонизационе температуре користи се Саха-Егертова једначина мерењем односа интензитета јонске и атомске линије истог елемента са познатом концентрацијом електрона.

Одређивање температуре из односа јонске и атомске линије

Однос интегралних интензитета спектралне линије јонизованог јона и линије атома истог елемента се представља на следећи начин:

$$\frac{I^+}{I^a} = \frac{A^+ g^+ \lambda^a n_u^+ Z^a(T)}{A^a g^a \lambda^+ n_u^a Z^+(T)} e^{-\frac{E_{pob}^+ - E_{pob}^a}{kT_{pob}}} \quad (2.13)$$

Применом Саха-Егертовог израза и заменом константи добија се израз:

$$\frac{I^+}{I^a} = 4,83 \cdot 10^{21} \frac{A^+ g^+ \lambda^a \sqrt{T^3}}{A^a g^a \lambda^+ n_e} e^{-\frac{11605(E_{pob}^+ + E_{jon} - E_{pob}^a)}{kT_{pob}}} \quad (2.14)$$

Наведени израз се може применити само уколико је плазма у стању локалне термодинамичке равнотеже. Може се видети да однос интензитета јонске и атомске линије расте са температуром, а опада са концентрацијом електрона.

Одређивање температуре електрона из односа интензитета спектралне емисије линије и позадине

Интензитет зрачења које се емитује као линијско или позадинско зрачење може се теоријски изразити као коефицијент емисије (ϵ), енергија емитованог зрачења по јединици времена, по јединици запремине, по јединици просторног угла, по јединици спектралног интервала (изражава се као таласна дужина или фреквенција). У случају линијског зрачења, ϵ се може изразити као функција температуре побуђивања T_{exc} и вероватноће прелаза A , како је дато у изразу:

$$\epsilon_l = \frac{h\nu}{4\pi} A_{21} g_2 \frac{n_a}{U_a} e^{-\frac{E_2}{kT_{exc}}} \quad (2.15)$$

Овај израз је добијен интеграцијом коефицијента емисије преко спектралног профила линије и има јединице енергије по јединици запремине и по јединици времена. Кориснији облик горњег израза се добија коришћењем односа Саха, израза (2.16), за изражавање E , преко јонске и електронске густине, као што је приказано у изразу (2.17):

$$\frac{n_i n_e}{n_a} = \frac{2U_i}{U_a} \frac{(2\pi m k T_e)^{\frac{3}{2}}}{h^3} e^{-\frac{E_i - \Delta E_i}{k T_e}} \quad (2.16)$$

$$\varepsilon_l(\nu) = \frac{h\nu}{4\pi} A_{21} \frac{g_2}{2U_i} \frac{h^3}{(2\pi m k)^{\frac{3}{2}}} n_e n_i \left(\frac{1}{T_e}\right)^{\frac{3}{2}} e^{\left(\frac{E_i - E_2 - \Delta E_i}{k T_e}\right)} \quad (2.17)$$

Израчунавање коефицијената емисије за позадинско зрачење (ε_c) из плазме није тако једноставно. Зрачење из континуума је резултат рекомбинација јона и електрона у плазми (слободно везани или рекомбинациони континуум) и интеракција слободних електрона са електричним пољима јона (слободни континуум или *Bremstrahlung*). За ово зрачење експерименталне вероватноће прелаза нису доступне, а еквивалентне величине морају бити изведене из теоријски израчунатих пресека апсорпције. Такви прорачуни дају полукласични израз за емисивност, помножен са корекционим факторима изведених из квантно-механичких разматрања.

Ако се апсолутни интензитет спектралне линије, чији је побуђени ниво у равнотежи са слободним електронима, прикаже коришћењем Саха-Егертовог изрази, добија се однос емисивности спектралне линије и континуума, чиме је елиминисан утицај дужине плазме на правац посматрања и густине електрона.

$$\frac{\varepsilon_l}{\varepsilon_c} = 2,005 \cdot 10^{-5} \frac{A_{ji} g_i \lambda_c^2}{Z^+(T) \lambda_{ji} T_e \xi} e^{-\frac{E_{jon} - E_j}{k T_e}} \quad (2.18)$$

λ_{ji} и λ_c су таласне дужине линије и континуалног зрачења, $Z^+(T)$ је јонска партициона функција.

Када су спектрална линија и интензитет континуума релативно блиских таласних дужина, није потребно вршити корекцију на хроматску осетљивост спектрометра. У случају када спектрална линија има побуђени ниво који је у равнотежи са слободним електронима онда је вредност температуре која је добијена помоћу ове методе блиска температури електрона. Ако плазма која се посматра није једнокомпонентна, онда је потребно разматрати допринос рекомбинационом континууму од стране више јонских врста. Ово доводи до тога да метода постаје сложенија за разматрање и примену, пошто се мора знати састав плазме и одговарајући коефицијенти ξ за присутне јонске врсте. У зависности од плазме и броја присутних јонских врста, прецизност ове методе опада и достиже грешку од 30%.

Одређивање ротационе температуре

Ротациона температура се може одредити применом Болцманове методе, из релативних интензитета ротационих линија присутних у молекулским тракама.

$$I_{J''J'} = \frac{const}{\lambda^{4J''J'}} \cdot S_{J''J'} e^{-\frac{hcF(J')}{kT}} \quad (2.19)$$

J'' и J' су ротациони квантни бројеви нижег и вишег ротационог нивоа, λ је таласна дужина ротационе линије, $S_{J''J'}$ је Хонл-Лондонов фактор за одговарајући ротациони прелаз, $F(J')$ је

ротациони терм за горње електронско стање. За одређивање температура, претпоставља се модел крутог ротатора, када је енергија (ротациони терм) представљен као [10]:

$$F(J) = B_v J'(J' + 1) \quad (2.20)$$

заменом енергије у израз (2.19):

$$I_{J''J'} = \frac{const}{\lambda^4 J''J'} \cdot S_{J''J'} e^{-\frac{hcB_v J'(J'+1)}{kT}} \quad (2.21)$$

B_v је ротациона константа вишег ротационог стања и зависи од редуковане масе молекула и међуатомског растојања. Сређивањем и логаритмовањем (2.21) израза, добија се:

$$\ln\left(\frac{I_{J''J'} \lambda^4 J''J'}{S_{J''J'}}\right) = const. - \frac{hcB_v J'(J' + 1)}{kT} \quad (2.22)$$

Ако се израз прикаже као функција зависности $\ln\left(\frac{I_{J''J'} \lambda^4 J''J'}{S_{J''J'}}\right)$ од $J'(J' + 1)$, може се одредити температура из нагиба праве. Претпоставља се да је овако одређена температура једнака температури тешких честица. Разлике енергија ротационих нивоа су много мање од разлике између електронских нивоа, те се узима да су судари са тешким честицама ефикасни у побуђивању и депопулацији ротационих нивоа. Како је број тешких честица већи од броја електрона, расподела ротационих нивоа у побуђеном и основном стању је контролисана кроз нееластичне сударе са тешким честицама. Због тога је конверзија кинетичке енергије у унутрашњу енергију мала код побуђивања ротационих нивоа, а судари са тешким честицама ће контролисати њихову насељеност.

Када ротационе линије нису довољно раздвојене услед структуре траке или недовољне резолуције спектралног апарата, могуће је одредити температуру поређењем теоријски израчунатих и експериментално добијених спектра.

Одређивање вибрационе температуре

Вибрациона температура се може одредити мерењем релативних интензитета вибрационих трака унутар једног електронског прелаза. Релативни интензитети вибрационих трака могу се изразити као сума интензитета ротационих трака које улазе у њен састав:

$$I_{v''v'} = const. \cdot q_{v''v'} \cdot e^{-\frac{hcG(v'')}{kT_{vib}}} \cdot \sum_{v''J''} v''J'' \frac{S_{J''J'}}{\lambda^4_{v''J''v''J'}} \cdot e^{-\frac{hcF(J')}{kT_{rot}}} \quad (2.23)$$

v'' и v' су вибрациони квантни бројеви нижег и вишег вибрационог нивоа, $G(v'')$ је вибрациони терм за побуђено вибрационо стање, $q_{v''v'}$ је Франк-Кондонов фактор за одговарајући вибрациони прелаз. Преуређивањем израза добија се:

$$\ln\left(\frac{I_{\nu\nu}\lambda^4}{q_{\nu\nu}}\right) = \text{const.} - \frac{hcF(\nu)}{kT_{vib}} \quad (2.24)$$

Цртањем графика зависности $\ln\left(\frac{I_{\nu\nu}\lambda^4}{q_{\nu\nu}}\right)$ у функцији енергије вишег вибрационог терма добија се зависност из чијег нагиба се израчунава температура. Као и код ротационе температуре, због утицаја Болцмановог фактора, добијена температура је у ствари температура побуђивања. Како су енергије између суседних вибрационих нивоа мање од енергија између електронских нивоа, вибрациона температура се изједначава са температуром тешких честица. Несигурност мерења потиче од тога што у зони плазме где је процес формирања молекула интензиван, постоји већа насељеност вибрационих нивоа и самим тим су и веће вредности вибрационих температура.

За разлику од ротационих температура, довољан је спектрални апарат мале резолуције за раздвајање чела трака. Такође, могу се користити теоријски добијени спектри за одређивање вибрационе температуре. Варирају се вибрациона T_{vib} и ротациона T_{rot} температура, док се не постигне најбоље поклапање експерименталног и синтетисаног (теоријског) спектра.

Одређивање T_{norm}

Одређивање T_{norm} се заснива на проналажењу температуре плазме чији су састав и притисак приближно познати. Интензитет одређене спектралне линије, при константном притиску, прво расте са температуром док не достигне максимум након чега опада због јонизације посматране врсте честица при чему се смањује број честица које учествују у емисији. Температура која одговара максимуму интензитета спектралне линије се обележава са T_{norm} и зависи од енергије побуђивања и енергије јонизације атома. Ова метода се не може применити у случају да је у плазми присутан ефекат раслојавања (енг. *demixing effect*), који доводи до великих промена параметара плазме [11].

2.2 Ласери

Ласер (енг. *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation - LASER*) је електронско-оптички уређај који производи кохерентно зрачење одређене таласне дужине, заснован на стимулисаној емисији електромагнетног зрачења. Ајнштајн је још 1917. године у свом раду представио концепт стимулисане емисије и поставио теоријске основе за проналазак ласера [12].

Чарлс Таунс (*Charles H. Townes*) је први приступио реализацији феномена стимулисане емисије и направио 1954. године први масер (енг. *Microwave Amplification by the Stimulated Emission of Radiation*), који ради у микроталасној области [13]. Четири године касније, Таунс и Шолоу (*Arthur L. Schawlow*) су објавили рад о идеји проширења концепта масера на инфрацрвену и оптичку област [14]. Амерички инжењер и физичар Мајман (*Theodore H. Maiman*) је развио први рубински ласер 1960. на основу ранијих теоријских радова америчких физичара Шолоа и Таунса [15], а убрзо је ласерско зрачење реализовано и у другим оптичким срединама. Први гасни ласер је развијен 1961. године коришћењем смеше гасова хелијума и неона. У истој лабораторији су Џонсон (*L. F. Johnson*) и Насау (*K. Nassau*) демонстрирали рад првог неединијум ласера. Пател (*C. Kumar N. Patel*) је 1964. године открио CO₂ ласер. Научни

и технолошки развој је омогућио ласерима да раде од континуалног до импулсног режима ($\sim 10^{-18}$ s), као и да таласна дужина ласерског зрачења покрије читав електромагнетни спектар од микроталасне до X-области [16].

Поред открића нових врста ласера развија се и усавршава њихова примена, како у свакодневном животу, тако и у научне сврхе. Класификација ласера се може извршити на више начина. Према агрегатном стању активне средине деле се на гасне, течне и ласере чија је активна средина у чврстом стању. Према режиму рада деле се на импулсне и континуалне ласере. Импулсни ласери су ласери који дају ласерски сноп подељен у временске интервале односно импулсе. Први такав ласер је био рубински. Основна карактеристика ових ласера је веома велика енергија у кратком временском интервалу односно велика снага. Трајање импулса је много краће од једне секунде. Континуални ласери емитују континуални ласерски сноп у временском интервалу који је дужи од једне секунде.

2.2.1 Особине и примена ласерског зрачења

Зрачење ласерских извора има високу кохерентност, а особине попут интензитета, таласне дужине, временског трајања импулса и спектралног профила могу се веома добро контролисати. Ове особине омогућавају примену ласера за различита мерења са тачношћу, осетљивошћу и просторно-временском резолуцијом која није могућа применом других методама [2].

Интензитет зрачења у уским спектралним интервалима разликује ласер од других конвенционалних извора светлости. Спектрални интензитет може бити за неколико редова величине већи него код других извора светлости, што значи да је постигнут много бољи однос сигнала и шума. Такође, повећана је осетљивост па се могу посматрати процеси у којима учествује мали број честица. Подесивост параметара ласера и висока монохроматичност, омогућава спектрална мерења високе резолуције [17]. Ласерско зрачење је монохроматско јер садржи фотоне исте енергије, односно исте таласне дужине. Код ласера, емитовани фотони одговарају разлици енергија између два енергетска нивоа за које је остварена инверзна попуњеност.

Ласер је извор светлости са веома уском спектралном ширином, у односу на друге изворе. Због ове карактеристике има примену у комуникацији, спектроскопији високе резолуције, интерферометрији, холографији, сензорима.

Код уобичајених извора зрачења, електронски прелази се одвијају насумично, тако да емитовани фотони имају случајну расподелу правца, смера и фазе осциловања. За такво зрачење се каже да је некохерентно. У случају ласерског зрачења, електронски прелази се одвијају истовремено што омогућава емитовање више фотона који су временски кохерентни. Просторна кохерентност је повезана са тачкама простора два таласа, односно са усмереношћу ласерског зрачења. Кохерентност ласерског зрачења у истој фази доводи до појаве конструктивне и деструктивне интерференције ласерског зрачења [18].

За разлику од полихроматске неполаризоване светлости, ласерска светлост је поларизована што значи да вектори магнетног и електричног поља овакве светлости осцилују у само једној равни. Ласерски зрак је усмерен и концентрисан, што му даје висок интензитет. Висока усмереност ласерског зрачења заснива се на врло малој дивергенцији, што омогућава пренос енергије на великим растојањима. Интензитет зрачења је врло висок јер је просторни угао на

који се зрачење расподељује веома мали. Интензитет је обично за неколико редова величине већи од радијанције спонтано емитованог зрачења стандардним изворима, који се не могу фокусирати без већих губитака у тако узаном снопу какав је ласерски.

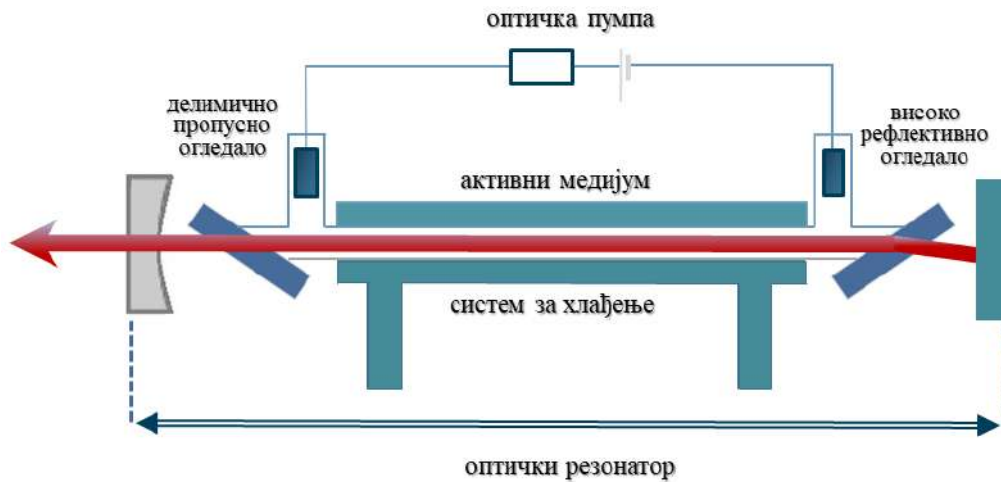
Временско трајање ласерског импулса је још једна од предности ласера као извора зрачења. На пример, познавање хемијске реактивности захтева потпуно разумевање елементарне хемијске реакције која се дешава у само једном кратком временском догађају. Интермедијарни кораци у таквој реакцији могу се проучавати спектроскопски (енергетски режим) и динамички (временски режим).

Ласери су захваљујући јединственим особинама нашли велики број примена у разним областима науке. Због велике прецизности имају примену у медицини, користе се у хирургији [19,20], офталмологији као „оптички скалпел” [21,22] и у дерматологији [23]. Ласери који се користе у медицини су ексцимерни ласери, аргон јонски ласер и Nd:YAG ласер. У индустрији се користе као уређаји за машинску обраду због њихове прецизности и снаге, при чему представљају алтернативну технику обраде површине различитих материјала: метала, керамике, стакла, пластике и различитих композита.

Системи који користе ласер могу истовремено пренети много више информација уз повећање квалитета преноса. Ово се остварује на принципу тоталне рефлексије светлости (оптички каблови). У војним применама, ласери се користе у виду оружја велике разорне моћи али и као помоћни уређаји, у циљу боље прецизности гађања и комуникације [24,25].

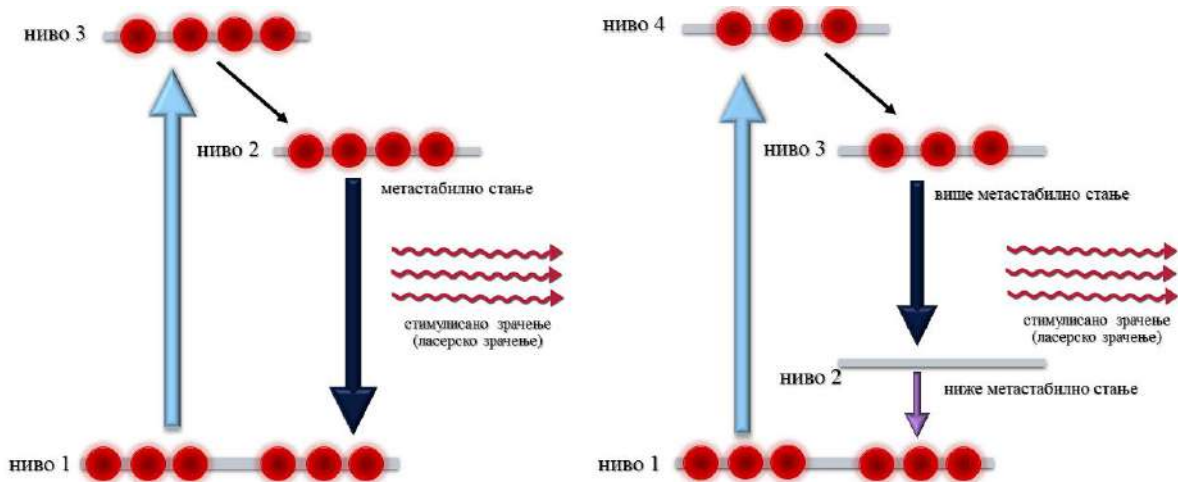
2.2.2 Принцип рада ласера

Основни делови који чине ласер су оптички активна средина у којој се остварује инверзна запоседнутост нивоа, систем за побуђивање атома средине и систем за умножавање фотона (оптички резонатор) (*Слика 2.2.1*). Активна средина може бити у сва три агрегатна стања према којима се и врши подела на гасне, течне и чврстотелне ласере. Такође, оптички активна средина мора да поседује одговарајући систем енергетских нивоа који ће да омогући стварање инверзне насељености. Услов за постизање инверзне насељености јесте да систем располаже са најмање три или четири енергетска нивоа. Са два енергетска нивоа, инверзна попуњеност не може да се постигне, осим код ексцимерних ласера. Инверзна популација не може бити постигнута уколико се систем налази у термодинамичкој равнотежи. Ако се систем атома са два нивоа налази у пољу електромагнетног зрачења, апсорпцијом и емисијом зрачења успоставља се равнотежа процеса и изједначавају се популације нивоа датог прелаза. Након тога, дати систем атома постаје транспарентан за посматрано зрачење [26].



Слика 2.2.1 Шематски приказ основних делова ласера.

Код система са три нивоа, за постизање неравнотежног стања у коме би инверзна насељеност била успостављена, потребно је да велики број честица пређе на горњи ниво (Слика 2.2.2 а)). Процесом побуђивања атоми прелазе из основног нивоа (1) на побуђени ниво (3), који брзо губи енергију која може да се емитује у облику фотона (спонтаном емисијом) или нерадијативним прелазом на енергетски ниво (2). Ако је време живота атома на енергетском нивоу (2) дужи од времена живота на енергетском нивоу (3), његова запоседнутост ће расти у односу на основни енергетски ниво (1). Инверзна запоседнутост се дакле постиже између нивоа (1) и (2). У случају система са четири нивоа инверзна запоседнутост је још ефикаснија (Слика 2.2.2 б)). Време живота на енергетском нивоу (3) је много дужи него на енергетском нивоу (4), тако да је инверзна насељеност омогућена између нивоа (2) и (3).



Слика 2.2.2 Остваривање инверзне запоседнутости са а) три енергетска нивоа и б) четири енергетска нивоа.

Побуђивање атома активне средине може да се оствари оптичким побуђивањем (оптичким пумпањем), електричним пумпањем или хемијским реакцијама.

Оптичко пумпање се врши интензивним (полихроматским) зрачењем или зрачењем неког другог ласера и погодно је код ласера са течном и чврстом активном средином. Електрично побуђивање се одвија у сударима прве врсте, у случају електричног пражњења кроз гасове при ниским притисцима. Овај вид побуђивања активне средине је заступљен код ласера са гасном активном средином.

Систем за умножавање или резонатор има улогу да продужи пут зрачења кроз радну супстанцу како би се повећао број фотона. Једноставан пример таквог систем се састоји од два паралелно постављена огледала. Растојање између огледала је једнако целобројном умношку половина таласних дужина индукованог зрачења. Између огледала се поставља оптички активна средина. Једно огледало је потпуно рефлектујуће и има улогу да створене фотоне поново врати у активну средину где ће се наставити побуђивање док је друго огледало делимично пропусно. Када емитовани фотони дођу до другог огледала, делимично се рефлектују и враћају у активну средину где се процес побуђивања наставља, а делимично пролазе кроз њега и тако дају ласерску светлост [26].

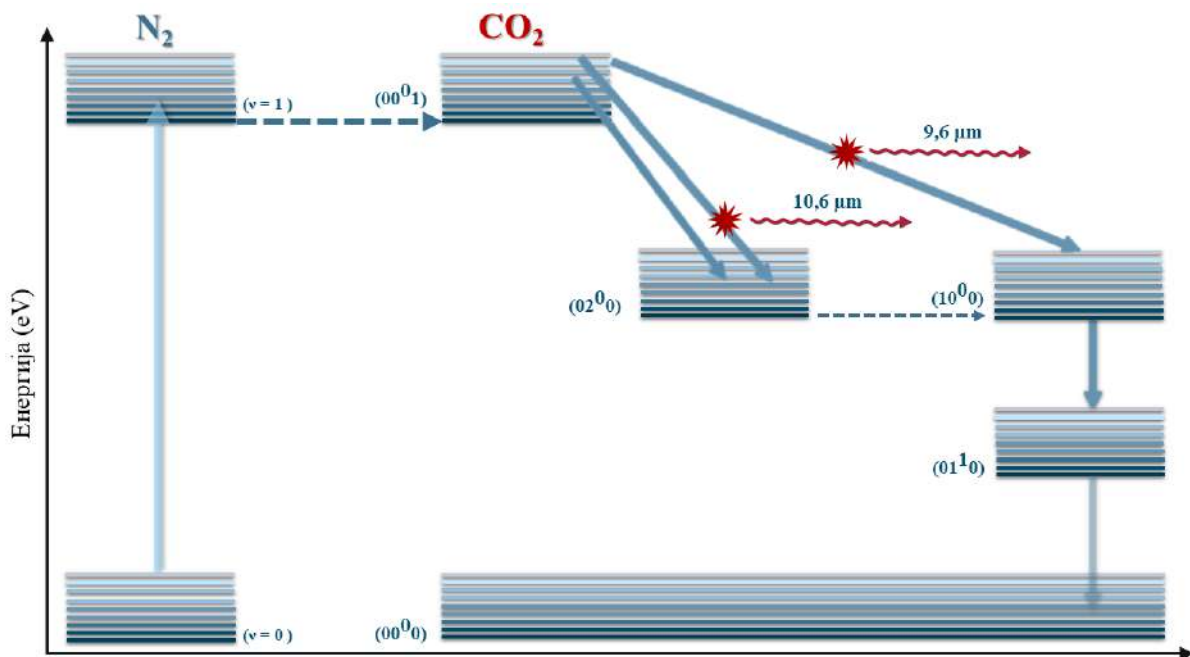
За ласерски индуковану плазму се могу користити различите врсте ласера, а најпопуларнији је чврстотелни Nd:YAG ласер који пружа једноставан и поуздан начин за производњу плазме. Основни режим рада овог ласера подешен је на 1064 nm са трајањем импулса између 6 и 15 ns. Таласне дужине основног и првог хармоника се најчешће користе у раду LIBS технике. Угљендиоксидни CO₂ или ексцимерни ласери се могу користити за производњу ласерског зрачења у инфрацрвеном и ултраљубичастом делу електромагнетног спектра. Међутим, оптимална таласна дужина ласерског зрачења и дужина трајања импулса зависе од природе материјала који се озрачује [27].

2.2.3 Наносекундни ТЕА CO₂ ласер

Угљендиоксидни ласери су гасни ласери који спадају у групу молекулских ласера, јер енергетски нивои између којих се остварује инверзна насељеност поред електронских нивоа садрже и вибрационе и ротационе нивое. Особине угљендиоксидног ласера су велика излазна енергија, висок степен искоришћења у односу на друге ласере и релативно једноставна конструкција. Први угљендиоксидни ласер конструисао је Пател 1964. године, пропуштајући струју кроз стаклену цев испуњену чистим CO₂, при чему је добијен веома слаб ласерски сноп. Додавањем азота који вишеструко повећава снагу ласера, добија се јачи ласерски сноп. Ова врста ласера може радити у континуалном или у импулсном режиму.

Угљендиоксидни ТЕА (енг. *Transversely Excited Atmospheric*) ласер се заснива на попречном електричном побуђивању угљендиоксида при атмосферском притиску и први пут га је развио Жак Боулије (*Jacques Beaulieu*) 1968. године. ТЕА CO₂ ласер је снажан импулсни извор који зрачи у средњој инфрацрвеној области електромагнетног спектра ($\lambda=10,6 \mu\text{m}$). Проблем који се може јавити при конструисању гасних ласера са уздужним електронским пражњењем јесте постизање ниског притиска гаса у цеви (далеко испод 133 mbar-a). Код ТЕА CO₂ ласера пражњење се врши попречно у односу на ласерски резонатор, чиме се смањује радни напон на електродама, који је велики због високог притиска радне смеше. На овај начин пражњење у гасу не мора да прелази дужину цеви већ само њену ширину, чиме је и омогућено пражњење при високом притисцима. Међутим, ови ласери не могу да раде у континуалном режиму, јер су континуална пражњења нестабилна на притисцима изнад 0,1 bar-a.

Рад ласера се заснива на постојању инверзне насељености између одређених вибрационо-ротационих нивоа основног електронског стања угљендиоксидних молекула, као и на феномену постојања појачања зрачења у систему. Поред угљендиоксида, у гасној смеси се користе азот и хелијум који омогућавају ефикасан рад уређаја (Слика 2.2.3). Настанак инверзне насељености у угљендиоксидном гасу је повезан са интеракцијама електрон-угљендиоксид (00^0_0) као и електрон-азот ($v=0$), па је у оба случаја интеракција условљена кинетиком електрона. У случају електрон-угљендиоксид инверзија је последица директног побуђивања електрона, док је код интеракције електрон-азот резултат селективног преноса вибрационе енергије са побуђеног азота на CO_2 (00^0_0) молекул. У гасним смешама у којима је присутан азот, инверзија је резултат не само процеса селективног преноса вибрационе енергије $\text{N}_2^* \rightarrow \text{CO}_2(00^0_0)$ већ и процеса директног електронског побуђивања молекула угљендиоксида.



Слика 2.2.3 Дијаграм енергетских нивоа N_2 и CO_2 молекула основног електронског стања.

Побуђивање вибрационих нивоа молекула угљендиоксида и азота се остварује нискоенергетским електронима (1 до 10 eV) методом електричног пражњења која укључује предјонизацију гасне смеси или методом електронског снопа која укључује коришћење спољашњих електрона. Најчешће се врши додатна предјонизација ултраљубичастим зрачењем (100 nm - 200 nm). Електрони који се налазе између електрода у електричном стубу подлежу одређеној расподели по енергијама. Високоенергетски брзи електрони не побуђују радну смешу, већ врше јонизацију и пражњење, а самим тим и стварање нових електрона. Нискоенергетски електрони, којих има мање, побуђују вибрационе нивое компонената у смеси [18,28–30].

Ширина линије зрачења код ТЕА CO_2 ласера је велика, око 4 GHz [29]. Методом синхронизације модова могуће је остварити импULSE краће од 1 ns. Овај тип ласера се примењују у истраживању термонуклеарне фузије, када је потребно остварити снагу од ~ 10 TW, односно енергију од ~ 10 до 100 kJ. Поред тога користи се и за даљинско испитивање атмосфере као извор зрачења LIDAR (енг. *Light Detection and Ranging*), обраду материјала за

ласерску аблацију, чишћење површина, фотохемијска и медицинска истраживања, мониторинг атмосфере, елементну анализу и раздвајање изотопа [31–36].

2.3 Спектроскопија ласерски индуковане плазме

Ласерски индукована плазма представља често коришћени извор побуђивања за спектрохемијске примене [37–40]. Спектроскопија ласерски индуковане плазме (енг. *Laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS*) је аналитичка техника атомске емисионе спектроскопије која се заснива на фокусирању високоенергетског импулса ласерског зрачења на површину испитиваног материјала. Као резултат интеракције ласерског зрачења и површине мете долази до формирања плазме богате електронима, атомима и јонима. Зрачење из плазме, карактеристично за сваки елемент присутан у материјалу, се сакупља и анализира. Анализом емисије плазме добијају се информације о саставу мете, односно о врсти и концентрацији елемената који су присутни у испитиваном узорку. Могу се анализирати материјали у чврстом, течном или гасовитом стању са минималном претходном припремом. Будући да сви елементи емитују оптичке линијске спектре ако је температура у плазми довољно висока, *LIBS* може да детектује различите врсте (атомске, јонске и молекулске) и ограничен је осетљивошћу и спектралним опсегом спектрографа и детектора. Лимит детекције за одређивање елемената у чврстим материјалима је реда величине од 1 до 10 ppm.

2.3.1 Историја и развој *LIBS* технике

Прва примена ласерски индуковане плазме техника догодила се из 1962. године, свега неколико година након што је Мајман (*Theodore Maiman*) изумео импулсни рубински ласер, када су Брех (*Brech*) и Крос (*Cross*) представили прву публикацију у коме је плазма индукована овим типом ласера, коришћена је као спектрални извор [41]. У почетку се ласер користио као извор аблације са унакрсним побуђивањем за добијање спектара. Прву аналитичку примену ласерски индуковане плазме за спектрохемијску анализу површина представили су 1963. године Дебра-Гидон (*Debras-Guédon*) и Лајодек (*Liodec*) [42]. Годину дана касније, дошло је до првог опажања оптички индукованог пробоја у гасу. Исте године описана је примена импулсног рубинског ласера за директно побуђивање варница на металима [43].

Од 1964. до 1967. године прве комерцијалне инструменте засноване на *LIBS* техници производили су *Jarrell-Ash Corporation* (САД) и *VEB Carl Zeiss* (Немачка). Произведени инструменти су користили унакрсно побуђивање, где је светлост за спектралну анализу добијена додатним пражњењем варнице, док је ласер коришћен само за аблацију. Конвенционалне спектрохемијске технике, (*electrothermal atomization atomic absorption spectrometry, EA-AAS*) и (*inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, ICP-AES*), показивале су бољу тачност и прецизност тако да у првим деценијама постојања *LIBS* техника није успела да шире заживи у аналитичкој пракси. Спектрохемичари су углавном били заинтересовани за предности *LIBS* технике за директну аблацију, побуђивање и посматрање варнице на површини, док су физичари проучавали пробој у гасу. Скот (*R. H. Scott*) и Страшјем (*A. Strashiem*) су испитивали временски разложене спектре добијене применом ласера са Q-прекидачем, што је резултирало да се 1972. године опише анализа челика помоћу Q-ласера [44]. Важну прекретницу у развоју *LIBS* технике представља почетак њене примене за анализу течних узорака и узорака у облику аеросола [45,46]. Као и код других аналитичких техника које се примењују на чврсте узорке, и код *LIBS*-а је основно ограничење у аналитичкој

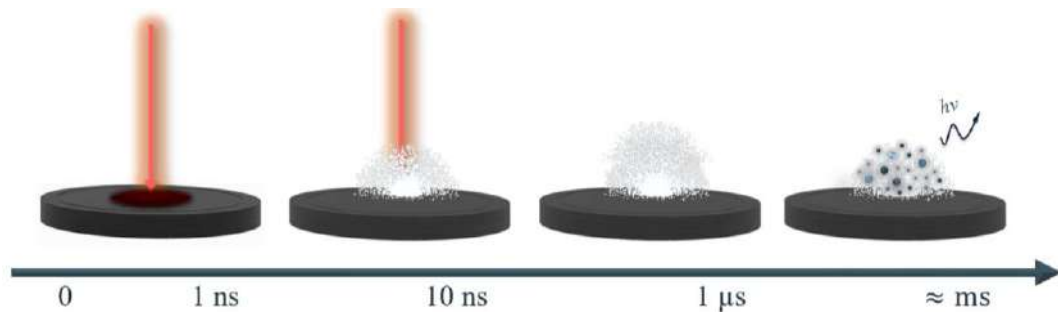
примени матрикс ефекта или ефекта основе. Почетна испитивања су показала да физичкохемијске карактеристике узорка имају важну улогу у јачини сигнала и поновљивости. Интерес за спектрохемијску примену *LIBS* технике почиње поново да се јавља 1980. године због јединствених особина ове технике, значајним технолошким развојем ласера, спектрографа, детектора и новим потребама за мерењима у условима који нису изводљиви конвенционалним аналитичким техникама [47]. Технолошки напредак у развоју ласера и осталих компонената (спектрографа, детектора), који су важни за рад *LIBS* експеримента, довео је до повећане примене *LIBS* технике у лабораторијским и индустријским условима.

Поред лабораторијских, постоји и интерес за развој преносних *LIBS* система, као и система за рад на терену. Оптичка влакна су уграђена у *LIBS* системе са циљем преноса светлости до спектрометара. Данас, *LIBS* представља атрактивну и моћну аналитичку технику са даљим развојем инструмената и софтвера за анализу података. Велико интересовање за *LIBS*-ом се огледа и у повећаном броју публикација и патената који се односе на основе и примене ове технике. *LIBS* техника је веома корисна када је потребно извршити брзе хемијске анализе елементног састава без посебне припреме узорка на терену, ван лабораторијских услова. Остварен је значајан напредак у разноврсним применама *LIBS*-а, укључујући надгледање индустријских процеса [48], животне средине [49–51], биомедицине [52–55] и фармације [56], форензичке анализе [33–35], војне безбедности [60], археолошких предмета [61], истраживање свемира [62].

2.3.2 Ласерска аблација

Ласерска аблација је процес уклањања материјала и формирања мање или више јонизоване паре као последица интеракције ласерског импулса са површином мете. Различити механизми могу довести до ласерске аблације, зависно од особина мете и ласерског импулса (таласна дужина зрачења, енергија зрачења, услови фокусирања, врста атмосфере у којој се аблација одвија и трајање импулса). Механизми који прате настанак ласерске аблације су фототермални (вибрационо загревање), фотохемијски (раскидање веза) и фотофизички процеси [63]. У фототермалном процесу, побуђени електрони услед апсорпције фотона су успорени (термализовани) на пикосекундној скали. Фототермичка и фотохемијска аблација се разликују у механизму којим материјал апсорбује ласерско зрачење, а фотофизичка аблација одговара случају када и фототермички и фотохемијски процес играју важну улогу у аблацији. Иако се *LIBS* може применити на материјале у свим фазама, чврсте, течне и гасне, аблација чврстих тела је највише проучавана и често је репрезентативна за већину релевантних процеса.

Интеракција ласерског снопа и површине материјала у чврстом стању започиње апсорпцијом зрачења. Када је енергија ласерског зрачења довољно велика долази до раскидања веза унутар кристалне решетке, фазних прелаза унутар захваћене запремине и стварања паре. Остатак ласерског импулса интерагује са формираном паром, додатно је загрева и степен јонизације расте. Аблацијом материјала мете ствара се кратер, а аблирани материјал прелази у стање плазме која се шири кроз околну атмосферу. Након завршетка ласерског импулса, плазма наставља своје ширење у околну атмосферу и ступа са њом у интеракцију. Ствара се ударни талас који се шири у правцу експанзија плазме. Како се плазма развија, њена температура опада и побуђене врсте се релаксирају емитујући карактеристичне спектре спонтаном емисијом зрачења. Емитована светлост је просторно и временски разложена, ако спектрални детектор може да испрати ову разложеност добијају се боље аналитичке перформансе. Плазма се кондензује и нестаје јако брзо након ласерског удара, док корисна спектрална емисија у оптичкој области траје до десетак микросекунди (*Слика 2.3.1*) [64].



Слика 2.3.1 Временска еволуција плазме индуковане наносекундним ласерским импулсом: а) интеракција између ласерског зрачења и материјала; б) формирање плазме; в) ширење плазме у околни гас; г) гашење плазме.

2.3.3 Принцип рада LIBS технике

Принцип рада LIBS-а је сличан раду других техника атомске оптичке спектроскопије. Оно што разликује LIBS од осталих техника и што представља велику предност је да узорак не треба транспортовати до извора плазме. Плазма се генерише на површини материјала што је чини једноставнијом методом јер се процеси аблације и побуђивање ласерским импулсом одигравају у једном кораку.

Први корак у LIBS експерименту се односи се на интеракцију ласера са узорком, који у пракси може бити гас, течност или чврста супстанца. Када је густина снаге ласера већа од вредности познате као праг аблације (реда величине 10^9 – 10^{14} W/m²), материјал се аблира и енергија која се испоручује материјалу не само да ствара пару већ доводи до раскидања хемијских веза и јонизације елемената, што резултира појавом плазме. Разградња материјала се дешава одмах након што ласерско зрачење стигне до површине узорка, када концентрација електрона достигне вредност око 10^{19} cm⁻³. Иницијална плазма садржи неутралне честице, јонске врсте и слободне електроне који се шире од површине узорка, а истовремено емитују зрачење због високе температуре плазме, реда 10^4 до 10^5 K. Важна појава која се може догодити у ласерски индукованој плазми је ефекат заклањања плазме (енг. *shielding effect*) [65], код којег се значајан део ласерског импулса апсорбује слободним атомима (механизам инверзног *Bremsstrahlung*-а) или атомима и молекулима (вишефотонска јонизација) [66]. Сходно томе, ако би се ефекат заклањања плазме догодио прерано, значајан део енергије ласерског импулса не би стигао до узорка и резултујућа аблација не би била довољна за детекцију ниских концентрација анализата. Иако повећање густине електрона појачава апсорпцију ласерског зрачења, фаворизујући појаву ефекта заклањања плазме, такође треба напоменути да појачана апсорпција доводи до веће температуре плазме и повећања интензитета емисије плазме. У пракси, радне параметре треба оптимизовати како би се смањило или чак избегао ефекат заклањања плазме. Један од најрелевантнијих експерименталних параметара за аналитичке перформансе LIBS-а је трајање ласерског импулса, приликом чијег завршетка долази до формирања плазме. Код фемтосекундних ласера, ефекат заклањања плазме је занемарљив због смањеног времена интеракције између електрона и неутралних и јонизованих врста. Сваки импулс ласера даје једно LIBS мерење. Међутим, у пракси се сигнали више мерења акумулирају или усредњавају како би се повећала тачност и прецизност.

Током првих стотину наносекунди након ласерске аблације, могу се видети само најјаче јонске линије, док је остатак сигнала прекривен интензивним позадинским зрачењем. Како се плазма

шири, температура опада и концентрација електрона се смањује, док зрачење позадине значајно слаби тако да се могу посматрати и атомске спектралне линије. Дакле, у *LIBS* експерименту, детекција треба да буде одложена за типично $\sim 1 \mu\text{s}$ након ласерског импулса, како би се избегла детекција позадине континуума и снимиле карактеристичне атомске емисионе линије са оптималним односом сигнала и шума. Једном када се измери емисиони спектар, из спектра се могу добити информације о квалитативном и квантитативном елементу саставу узорка. Особине емисионе линије, попут померања фреквенције, ширине и облика линија могу се користити за добијање података о температури плазме и густини електрона.

Аналитичке примене *LIBS*-а обично се заснивају на претпоставци да је плазма у стању локалне термодинамичке равнотеже. Ово стање се разликује од стања потпуне термодинамичке равнотеже, за које су сви процеси уравнотежени и карактерише их једна температура (претпоставља се да су све температуре једнаке: $T_e = T_j = T$). То такође значи да је апсорбовано зрачење једнако зрачењу које се емитује. У врућој *LIBS* плазми процеси зрачења су израженији од апсорпционих процеса, што доводи до радијационе неравнотеже. Међутим, ако судари доминантно одређују најважније процесе, тада важе исти закони који описују комплетну термодинамичку равнотежу, упркос неравнотежи зрачења, и стање плазме може се описати приближавањем стању локалне термодинамичке равнотеже. Другим речима, ако је фреквенција судара таква да обезбеђује њихову доминацију у односу на спонтану емисију, услови локалне термодинамичке равнотеже су загарантовани [6].

2.3.4 Квалитативна и квантитативна *LIBS* анализа

Квалитативна и квантитативна *LIBS* анализа захтева идентификацију емисионих линија из спектра. Доступне су разне базе података за емисионе линије елемената које пружају таласне дужине линија и релативни интензитет, међу којима је најчешће коришћена и најкомплетнија база Националног института за стандарде и технологију (*National Institute of Standards and Technology, NIST*). Идентификација елемента из *LIBS* спектра обично захтева присуство две или више линија високог интензитета. Из релативних односа појединих линија могу се издвојити главни и споредни елементи узорка, било да се ради о „чистом” узорку или легури. За органске материјале идентификација није увек тако једноставна, обично се то мора урадити „отиском прста”, на основу више линија које потичу из елемената С, N, O и H.

LIBS као елементна аналитичка техника, побољшана је током последње две деценије кроз веома широк спектар инструменталних и теоријских побољшања, укључујући статистичке методе обраде података. Међутим, један од проблема *LIBS* анализе је њена осетљивост на ефекат основе (матрикс ефекат) и утицај на тачност резултата квантитативне елементне анализе. Ефекат основе се дефинише као јака зависност добијених атомских емисионих спектра од незнатне варијације физичких особина и хемијског састава материјала у коме се налази елемент од интереса. Разумевање ефекта основе је важно за побољшање аналитичких перформанси и утврђивања ограничења *LIBS* технике. Ефекат основе игра важну улогу у квантитативној *LIBS* анализи и настаје као последица разлика у физичким и хемијским особинама између непознатог узорка и стандардних узорака. Физички ефекат основе може променити параметре аблације и повезан је са физичким својствима површине материјала, као што су храпавост површине, топлотна проводљивост, рефлективност, тврдоћа. Ови ефекти могу резултирати променом количине аблиране масе која може изазвати промену интензитета емисионих линија чак и ако је концентрација иста у различитим основама. Хемијски ефекат основе настаје када се понашање емисије једног елемента промени присуством другог

елемента. На пример, елемент присутан у једнакој концентрацији у два различита материјала може показивати различите интензитете *LIBS* емисије. Ефекат основе је главни изазов за примену методе аналитичке криве у *LIBS* техници, јер није увек једноставно направити стандарде који по хемијским и физичким особинама одговарају узорку [67,68]. За квантитативну анализу, калибрација се мора извршити са одговарајућим стандардима, што резултира повећаним трошковима и продужавањем времена потребног за анализу, и доводи до ограничења примене технике за анализу на лицу места и у реалном времену [69].

Да би се избегао проблем ефекта основе, често се примењују две семиквантитативне методе, метода унутрашњег стандарда и *LIBS* без калибрације (енг. *Calibration Free LIBS, CF-LIBS*) [70–72]. Предност наведених метода је одређивање концентрације анализата без припреме концентрационих стандарда. Метода унутрашњег стандарда подразумева да се неки од главних елемената у основи познате концентрације користи као стандард, док *CF-LIBS* одређује концентрацију анализата поредећи емисију линије анализата са емисијом свих елемената у узорку. *CF-LIBS* метода се може применити код узорака као што су легуре алуминијума, челика, гвожђа, археолошких предмета, земљишту, стенама [73–75]. Међутим, тачност *CF-LIBS* није висока. Метода се заснива на претпоставци да важи термодинамичка равнотежа и да је плазма оптички танка. Температуре се одређују Болцмановом методом или помоћу Саха једначине. Тада се користе интензитети линија анализата заједно са познатим вредностима за израчунавање релативних концентрација. У новије време за побољшање квантитативних исхода примењује се мултиваријантна анализа [46].

Код методе стандардног додатка, у непознате узорке се додају познате концентрације анализата при чему се прави серија са различитим концентрацијама стандардног додатка. Затим се калибрациона крива конструише као зависност интензитета емисионе линије испитиваног елемента у функцији концентрација. Непозната концентрација елемената, присутних у чистом узорку, добија из одсечка криве. Код методе стандардног додатка је ефекат основе потпуно елиминисан, јер се стандарди припремају од самог непознатог узорка.

2.4 Предности *LIBS*-а у спектрохемијској анализи

Спектроскопија ласерски индуковане плазме, као и друге методе атомске емисионе спектрометрије, детектује све елементе и има могућност да обезбеди истовремено одређивање више елемената са ниским границама детекције. Пошто се ласерско зрачење користи за формирање плазме, *LIBS* има бројне предности у односу на остале сличне технике: једноставна и брза анализа у реалном времену; минимална и једноставна припрема узорка без обзира на агрегатно стање; процеси аблације, атомизације и побуђивања узорка се одвијају практично истовремено. Такође, *LIBS* омогућава *in situ* анализу која захтева само оптички приступ узорку и мерења на великој удаљености, техником која се назива мерење на даљину. У том случају је ласерски импулс фокусиран на удаљени узорак користећи оптички систем велике жижне даљине. *LIBS* има способност да анализира изузетно тврде материјале који се тешко разарају, попут керамике, стакла, метала, минерала, укључујући и силикате и алумосиликате. То је скоро недеструктивна метода пошто се аблира врло мала количина узорка (0,1 µg - 0,1 mg). Пружа употребљиву осетљивост за неке елементе (Cl, P) које је тешко мерити другим методама атомске емисионе спектроскопије. Поред тога, *LIBS* је могуће прилагодити различитим типовима мерења, као што су подводна анализа [76,77], директна и анализа на даљину [78–80].

Међу неколико недостатака *LIBS*-а су лоша прецизност (5-15%), релативне лоше границе детекције (у опсегу 1 до 10 ppm) и сметње које се јављају услед ефекта основе. Хомогеност узорка, физички и хемијски ефекти основе, као и геометрија узорковања се морају пажљиво узети у обзир да би *LIBS* анализа дала максимум тачности, прецизности и осетљивости.

LIBS техника је значајно напредовала током претходне деценије. Међутим, и даље постоје велике потешкоће приликом коришћења ове технике. Да би се превазишли познати проблеми и унапредио *LIBS* за будуће примене, потребно је проширити знање у вези ове технике кроз основна истраживања, квантификацију, посебно у вези смањења флукуација и повећања репродуктивности, као и у домену проучавања интеракције ласерског зрачења и материјала.

Најчешће цитирана предност *LIBS* технике је минимална припрема узорака, али ова предност може бити и највеће ограничење за побољшање анализе. Карактеристике *LIBS*-а се могу побољшати претходном припремом узорака и обрадом спектра. Многи чврсти узорци не захтевају припрему узорака (стакло, легуре, пластика), док је за узорке који се налазе у прашкастом стању, као што су земљиште и угаљ, неопходно претходно извршити припрему узорка [81–83]. Директна анализа течних узорака, у поређењу са чврстим узорцима, има недостатке попут деградације течности, мање побуђивања и флукуација нивоа течности. За анализу течности, узорци се наносе на апсорбујуће подлоге или се замрзавају [84–88].

2.4.1 Границе детекције

Као и код других аналитичких техника, границе детекције су уско повезане са односом сигнала и шума (енг. *Signal to Noise Ratio, SNR*) и сигнала и позадине (енг. *Signal to Background Ratio, SBR*), тако да су та два параметра најважнија за оптимизацију *LIBS* експеримената. Границе детекције за *LIBS* технику зависе од врсте узорка који се мери, типа спектралног апарата и детектора и могу се кретати испод ppm до 1%, али је за већину елемената уобичајена граница детекције између 10 и 100 ppm. Да би се побољшала осетљивост, развијене су различите методе. Неке од ових метода побољшавају интензитет сигнала променом подешавања *LIBS*-а, попут додавања другог ласерског импулса за секундарно загревање плазме [89,90]. Код других метода, осетљивост се побољшава хемијском обрадом узорка, попут хемијске замене ради концентровања елемента од интереса у узорку [91]. За унапређење аналитичких перформанси *LIBS* технике примењују се и статистичке методе обраде података, као на пример мултиваријантна анализа [91].

Код *LIBS* мерења веома је важно регистровати оптички танке линије приликом мерења пошто се само помоћу њих могу добити добри подаци о релативном саставу и параметрима плазме. Због тога треба узети у обзир ефекат самоапсорпције на спектар емисије, који нарушава профил спектралне линије, повећава ширину линије и смањује интензитет линије. Самоапсорпција је појава да део емитованог зрачења буде апсорбован унутар самог спектрохемијског извора. Емисија измерена изван извора је на тај начин ослабљена. У основи, само када зрачење пролази кроз плазму и излази без очигледног слабљења или расејања, плазма се може сматрати оптички танком. У плазми која није оптички танка степен слабљења сваке спектралне линије је различит, а апсорпција једне спектралне линије је функција таласне дужине, концентрације, дебљине плазме на правцу посматрања и моларне апсорптивности. У неким случајевима апсорпција у центру спектралне линије може бити јача од оне на бочним странама профила, односно долази до пада интензитета у средини профила спектралне линије. Ова појава је један од екстремних случајева самоапсорпције [10]. Заправо, сложеност интеракције између ласерског снопа и материјала, нехомогеност плазме и временска еволуција

плазме чине самоапсорпцију веома сложеним феноменом. До сада је у бројним истраживањима примећено и проучавано смањење спектралног интензитета изазваног овим ефектом у циљу боље интерпретације основног физичког механизма и калибрације негативног утицаја како би се побољшале перформансе *LIBS*-а за квантитативну анализу [92].

Самоапсорпција такође смањује тачност мерења. *CF-LIBS* претпоставља да на спектралну линију не утиче самоапсорпција како би се постигла тачна квантитативна анализа. Међутим, на зрачење плазме обично утиче самоапсорпција и пресудно је одабрати емисионе линије са занемарљивом самоапсорпцијом [92].

2.4.2 Особине ласерског зрачења важне за *LIBS* технику

Параметри који утичу на *LIBS* мерења су повезана са особинама ласера као што су таласна дужина, енергија ласера, трајање импулса и пречник ласерског снопа у фокусу. Важни параметри за приказивање резултата који су повезани са енергијом која утиче на интеракцију ласера и гаса су импулсна снага P_W (енергија зрачења импулса по јединице времена, W/s) и густина снаге I_W (енергија по јединици површине и времена, W/cm²).

$$P_W = \frac{E_W}{\tau_{FWHM}} \quad (2.22.)$$

$$I_W = \frac{P_W}{\pi r^2} \quad (2.23.)$$

E_W је енергија импулса, τ_{FWHM} је трајање импулса на полуширни линије и πr^2 је површина фокусног снопа. Флуенс на површини фокусног снопа, густина флукса фотона и електричног поља су дати изразима:

$$\Phi_W = \frac{E_W}{\pi r^2} \quad (2.24.)$$

$$F_{ph} = \frac{I_W \lambda}{hc} \quad (2.25)$$

$$F_E = \sqrt{\frac{I_W}{c\epsilon_0}} \quad (2.26)$$

где су λ таласна дужина ласера, h Планкова константа, c брзина светлости, ϵ_0 електрична константа. Интензитет густине снаге, флуенс, флукс фотона и електрично поље су обрнуто пропорционални површини ласерског снопа на мети. За формирање плазме, флуенс ласера треба да премаши граничну вредност, за наносекунди ласерски импулс је обично реда J/cm² [93].

Ако је енергија ласера близу прага пробоја, флукуације импулса могу да доведу до тога да стање плазме не буде репродуктивно, што као резултат даје лошу прецизност мерења. Интензитет емисионих линија је пропорционалан енергији ласера, док је плазма у оптички танком подручју. Када енергија ласера расте, производи се веома густа и врућа плазма која може да апсорбује енергију ласера. Ово доводи до повећања континуалне емисије и смањења интензитета сигнала. Трајање ласерског импулса и флукуација различитих мерења такође може утицати на поновљивост сигнала, а тиме и на прецизност *LIBS* анализе.

2.5 Угаљ и аналитичке методе за одређивање његовог елементног састава

Од почетка индустријске револуције, угаљ је увек био главни извор примарне енергије, која се користи за грејање и за производњу електричне струје. Угаљ се састоји од органског, сагорљивог дела, и неорганског, минералног дела, који се при сагоревању мења у ограниченој мери и углавном заостаје у виду пепела. Главни састојци органских супстанци су С, Н, О, S и N док неоргански део садржи различите минерале и елементе који су део алумосиликатних стена и земљишта, као што су Са, Mg, Na, Al, Ti, Mn, Fe и К. Неоргански сумпор, најчешће у облику пирита, конституент је свих угљева [94]. У Србији најзначајнија лежишта угља садрже меки мрки угаљ (лигнит) који представља највеће минерално богатство наше земље. Геолошке резерве лигнита у односу на геолошке резерве свих врста угљева чине 93%. Лигнит се карактерише високим садржајем влаге (34-35%), пепела (9-21%) и сумпора (0,5 - 1%, па чак и изнад 1%). Експлоатација лигнита изводи се у рударским басенима „Колубара” и „Костолац” за снабдевање термоелектрана у Србији које производе око 62% електричне енергије.

Примарни загађивачи при сагоревању угља су NO_x, SO₂, CO, CO₂, испарљиве честице PM_x и тешки метали садржани у пепелу [95]. Неоргански минерали и органски везана једињења метала постепено се мењају током сагоревања и углавном заостају у пепелу [96]. Према томе, садржај минерала у угљу одређује какав ће пепео настати при сагоревању. Резултати су показали да се пепео субмикрометарске величине (PM₁) углавном састоји од Si, Al, Fe, Mg, Са, К, Na и S [97]. Најопаснији део пепела и главни аеросолни загађивач који се емитује из електрана на угаљ, PM₁₀, такође углавном садржи елементе попут Si, Al, Fe, Mg и Са [98]. Истовремено, неорганске материје које су првобитно присутне у угљу утичу на емисију испарљивих опасних елемената (As, Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Sb, Se, Tl) током сагоревања [99]. Наведени подаци указују на важност квантитативне елементне анализе угља у циљу оптималне примене сваке врсте угља. Такође, хемијска карактеризација угља је од суштинског значаја за друге примене, на пример, црну металургију и хемијску, фармацеутску и индустрију цемента.

Стандардне методе које се користе за елементну анализу угља и пепела се могу поделити на оптичке емисионе и апсорпционе методе (атомска апсорпциона спектрометрија у комбинацији са различитим методама атомизације, оптичка емисиона спектрометрија од којих је најважнија спектрометрија индуктивно спрегнуте плазме), методе масене спектрометрије (метода термалне јонизације, индукована спрегнута плазма са масеном спектрометријом), рендгенске и нуклеарне методе (неутронска активациона анализа, рендгенска флуоресцентна спектрометрија, протонски индукована рендгенска спектрометрија) [100,101]. Још неке технике које се користе су гравиметрија, волуметрија, јон селективне електроде и јонска хроматографија.

Технике атомске спектроскопије ослањају се на апсорпцију и емисију светлости на датим таласним дужинама како би се детектовало присуство елемента у парама атомизованог узорка, за шта је потребна релативно висока температура. Употреба техника емисије и апсорпције у комбинацији са различитим изворима, попут пламена, гасних плазми и графитних пећи, резултује великим бројем различитих метода које се могу користити, од којих свака има своје предности и недостатке. Најкоришћенија и најефикаснија метода за анализу угља је оптичка емисиона спектроскопија индуктивно спрегнуте плазме *ICP-OES* [102]. У овој методи се користи плазма аргона, генерисана помоћу индукционог калема, за јонизацију и побуђивање елемената узорка. Емитована светлост се сакупља и анализира помоћу спектрометра. Због своје ниске границе детекције, која за неке елементе може бити и до 10 ppb, високе поновљивости резултата и чињенице да се мерење може лако аутоматизовати, *ICP-OES* је једна од најчешће коришћених техника за анализу угља. Ова техника је укључена у многе међународне стандарде за анализу главних и елемената у траговима. Главни недостатак је тај што је потребно узорке угља превести у течне растворе разарањем различитим киселинама. На тај начин елементи који се користе за припрему, попут водоника, кисеоника и халогена, не могу бити одређени. На крају, *ICP-OES* техника не даје информације о унутрашњој структури угља као ни о јонском стању присутних елемената.

Код метода масене спектрометрије за детекцију и квантификацију различитих елемената се користи јонизациони извор у који се уноси узорак. Приликом јонизације узорка настају различити јони који имају специфичне односе маса-наелектрисање, што се може искористити за њихову детекцију и класификацију. Постоје различити типови јонизационих извора али један од често коришћених је управо индуктивно спрегнута плазма [102]. *ICP-MS* нуди исте предности као и *ICP-OES*, са значајно бољом границом детекције, међутим има сличне недостатке. Поред тога, за испарљиве елементе, попут живе, *ICP-MS* показује изражен меморијски ефекат, због задржавања ових елемената на више места у инструменту [103].

Последњих година развијено је неколико нових техника заснованих на спектроскопији рендгенског зрачења, намењених *on-line* анализи угљева, попут рендгенске дифракције (енг. *X-ray diffraction, XRD*), рендгенске флуоресцентне анализе (енг. *X-ray fluorescence, XRF*), апсорпционе рендгенске спектроскопије (енг. *X-ray absorption spectroscopy, XAS*) и расејања рендгенских зрака [104–106]. Ове рендгенске технике се заснивају на интеракцији између рендгенских зрака познате енергије и електрона унутрашње љуске у циљу добијања информација о саставу и структури угља. Коришћењем рендгенских техника се постиже добра граница детекције (0,2%), међутим најбољи резултати се постижу приликом анализе тежих елемената док главне компоненте угља чине лаки елементи. На резултате њихове анализе могу утицати величина и облик узорака. Недостатак представља и употреба рендгенских извора који морају да се подвргну строгом надзору и раду, као и потребе за радом унутар вакуумских комора. Све ово чини ове инструменте скупим и гломазним. Главна мана је ефекат основе, који је највећи код ових метода, што има утицај на тачност и прецизност наведених техника.

Неутронска активациона анализа користи неутронски извор за бомбардовање узорка неутронима, при чему долази до трансмутације стабилних изотопа у радиоактивне изотопе. Радиоизотопи су нестабилни и емитују карактеристично гама зрачење помоћу ког је могуће извршити елементну квантификацију и квалификацију узорка. У идеалним условима мерење гама зрачења се врши више пута у продуженом периоду. Међутим, у пракси ова мерења се врше у кратком временском интервалу. Ова аналитичка техника се назива брза гама неутронска активациона анализа (енг. *Prompt Gamma Neutron Activation Analysis, PGNAА*) [107]. Брза гама неутронска активациона анализа *PGNAА* може да измери концентрацију

већине састојака пепела, као и садржај водоника и сумпора, али има релативно малу прецизност у откривању угљеника, азота и кисеоника. Много других метода, као што су Раманска спектроскопија, нуклеарна магнетна резонанца или инфрацрвена спектроскопија користе се за добијање додатних информација, попут садржаја влаге или удела угљеника везаног у угљоводоничне ланце.

XRF је мање захтевна алтернатива неутронској анализи, без присуства радиоактивног извора те је потребна мања заштита, а инструменти су лакши. С друге стране, систем може да тестира само површину угља и не може да детектује лаке елементе као што су литијум, берилијум, натријум, магнезијум, алуминијум, силицијум и фосфор.

Са развојем ласерских оптичких система и детектора, појавила се алтернативна и моћна аналитичка техника за одређивање састава угља, како у лабораторијским условима тако и на лицу места. *LIBS* уређаји не емитују јонизујуће зрачење, као што то раде *PGNAA* и *XRF* те стога није потребно заклањање, а безбедносне мере су мање. Предности *LIBS*-а у односу на друге аналитичке технике укључују и једноставну припрему узорка, могућност брзе мултиелементне анализе у реалном времену која није ограничена атомском масом анализата, потенцијал за анализу изотопа, а све то користећи релативно јефтине, компактне и лагане инструменте [108–116]. Штавише, *LIBS* је зелена аналитичка техника која не ствара никакав хемијски отпад. У литератури су заступљени бројни прикази различитих варијација *LIBS* технике, њихових предности и недостатака [101]. *LIBS* анализа хетерогених материјала, попут угља, представља изазов. Ипак, показана је применљивост *LIBS*-а за квантификацију главних, споредних и елемената у траговима у угљу. *LIBS* техника се такође успешно може применити за анализу пепела и садржаја испарљивих материја [110–115,117].

Како угљак има хетероген састав потребно је обезбедити инструменте који омогућавају брзу и тачну анализу састава угља. Уређаји који могу да изврше директну квантитативну анализу хемијског састава угља су већ комерцијално доступни, али су изузетно скупи и подвргавају се строгим прописима, јер користе рендгенске зраке, гама зраке или неутроне. У поређењу са осталим техникама, *LIBS* техника представља једноставно и комерцијално исплативо решење за потребе индустријске анализе угља.

Један од циљева ове докторске дисертације је да процени аналитички потенцијал *LIBS* технике који користи импулсни ТЕА СО₂ ласер као извор побуђивања за квантитативну елементну анализу угља. У поређењу са уобичајено коришћеним Nd:YAG ласером, ТЕА СО₂ ласер емитује зрачење на већој таласној дужини (средња инфрацрвена област) и има дуже трајање импулса. Ове карактеристике ласера погодују анализи прашкастих узорака [38,118,119].

Као резултат карактеристичног временског облика СО₂ ласерског импулса и његовог трајања, плазма је волуминознија и траје дуже у односу на плазму индуковану од стране Nd:YAG ласера. Због продуженог животног века плазме, осетљивост детекције је побољшана. Узорци угља одабрани за ово истраживање прикупљени су са неколико локација рудника у Србији, Босни и Херцеговини и Црној Гори. Сви они припадају класи нискоквалитетних угљева, лигнита.

2.5.1 Примена *LIBS* технике за анализу угља

Први *LIBS* систем за анализу лигнита са ниским садржајем пепела развијен је у Аустралији. Елементна анализа лигнита представљала је посебан аналитички проблем због високе влаге (до 70%) и малог садржаја пепела (око 1%). *LIBS* систем се састојао од импулсног ласера,

оптичког спектрометра, *CCD* детектора и рачунара за обраду података. Резултати испитивања показали су да *LIBS* систем може да измери неорганске компоненте у угљу за неколико секунди. Границе детекције биле су реда 0,01% према масеном уделу, а поновљивост и тачност мерења у оквиру $\pm 10\%$ за неорганске компоненте (Si, Al, Mg). Техника је даље проширена на одређивање садржаја воде и калоричне вредности применом мултиваријантне анализе података како би се измерена спектрална емисија узорка (из свих уочених елемената и молекула) повезала са осталим својствима материјала. Комерцијални уређаји засновани на овом *LIBS* систему су касније инсталирани и коришћени у електранама на угаљ у Аустралији и Индонезији [111].

Објављена су опсежна истраживања на тему развоја *LIBS* аналитичке технике за анализу угља, посебно на развоју *LIBS online* анализе угља [109,120,121]. Код квалитативне *LIBS* анализе угља, важна је правилна идентификација сваке емисионе линије одређеног елемента у неутралном или јонизованом стању, док је за квантитативно одређивање садржаја неопходна и калибрација коришћењем узорака са познатом концентрацијом анализата од интереса. Угљеви имају променљиве количине минералних елемената који формирају пепео. Пепео настаје из неорганских састојака угља током сагоревања. И у идеалном случају садржај пепела треба да буде линеарно пропорционалан концентрацији оксида у матрици угља. Међутим, *LIBS* је елементарна метода која даје само концентрацију елемената, независно од њихове хемијске везе у узорку. Штавише, састав минерала у угљу на сложен начин утиче на особине плазме формиране на угљу, па се због тога односи интензитета елемената користе за бољу корелацију са одговарајућим односима концентрације. *LIBS* техника, у комбинацији са мултиваријантним методама хемотрије, претходних година је постала веома заступљена у различитим анализама садржаја угља [117,122–125].

LIBS анализа материјала хетерогене природе, попут угља, захтева оптимизацију различитих параметара како би се омогућила прецизна и поновљива мерења [108,109,111,120,123,126]. На тачност *LIBS* мерења утиче више експерименталних фактора, као што су таласна дужина ласерског зрачења, енергија импулса и фреквенција, прецизност инструмента, оптичка конфигурација и фотоелектричне особине система детекције. Заправо, ласерски извори са различитим таласним дужинама генеришу фотоне различитих енергија, који утичу на спектралне линије, као и на прецизност и тачност мерења. У раду [127] упоређен је рад Nd:YAG ласера на таласним дужинама од 1064 nm и 355 nm за квантитативну анализу елемената Al, Ca, Fe, Mg у осам различитих узорака угља. На узорак је фокусирано ласерско зрачење са следећим параметрима: ширине импулса од 6 ns, пречника снопа од 9 mm и различитих енергија од 500 mJ за 1064 nm и 70 mJ за 355 nm. Упоредна су два начина рада, динамичка анализа са 30 површинских ласерских импулса при 10 Hz и брзини кретања узорка од $2,5 \text{ mm}^{-1}$ и статичка анализа са 10 ласерских импулса на истом положају. Статички начин анализе показао је боље резултате релативне стандардне девијације (*RSD*) у односу на динамички режим код кога се јављају ефекти контаминације са површине. Боља поновљивост је постигнута коришћењем таласне дужине 1064 nm због веће енергије ласера, док је већа тачност добијена у случају таласне дужине 532 nm. Поређење таласних дужина 1. (1064 nm) и 4. хармоника (266 nm) Nd:YAG ласера показало је бољу аблацију коришћењем четвртог хармоника због нижих топлотних ефеката, под условом да је дошло до бољег спрезања ласера и узорка и мањег ефекта заклањања узорка плазмом [128]. Мерењем више различитих стандардних узорака угља уочено је формирање униформних кратера када се користи ласер таласне дужине од 266 nm у односу на ласер таласне дужине од 1064 nm. Дакле, униформнији кратери се формирају када се користи ласерско зрачење мање таласне дужине.

Већи интензитет линије угљеника и боља репродуктивност сигнала са RSD од 5,62% је постигнуто са 4. хармоником у поређењу са 10,81% за 1. хармоник. За проучавање временске еволуције линија Mg II 279,6 nm, C I 247,9 nm, Al I 308,2 nm коришћени су 1. 2. и 3. хармоник Nd:YAG ласера. Већи интензитет наведених линија се добија при енергији ласера од 100 mJ и на таласној дужини од 532 nm. Аутори су зато предложили употребу таласне дужине ласера од 532 nm за мерења квалитета угља за индустријске примене. Истраживања су потврдиле боље перформансе ултраљубичастог у односу на инфрацрвено зрачење за квалитативну и квантитативну анализу угља.

У раду [129] је испитивана оптимизација енергије и фреквенције ласера при фиксираним параметрима фокусирања и начина детекције. Однос сигнала и шума за линије C I 247,9 nm и Si I 288,2 nm показале су најбоље вредности при енергији од 100 mJ и фреквенцији од 10 Hz. Примећена је појава засићења интензитета при енергијама вишим од 100 mJ, као резултат појаве ефекта заклањања плазме. Закључено је да се бољи резултати постижу за фреквенцију од 10 Hz услед померања аблираног пепела са површине узорка што доводи до стабилнијих сигнала. Положај фокусне тачке ласера испитиван је за различите положаје, 5 mm унутар до 14 mm изнад површине за седам узорака угља. Најбоље вредности односа сигнала и шума и вредности RSD за линије C I 247,9 nm и Si I 288,2 nm добијене су на 7,5 mm изнад површине. Са повећањем дубине кратера, спрега енергија између ласера и узорка се смањује што је последица нижих вредности односа сигнала и шума и виших вредности RSD [129]. Када је растојање између сочива и узорка веће од жижне даљине сочива, лошија је поновљивост сигнала услед електричног пробоја ваздуха и промене у интеракцији ласера и узорка. У случају, када је растојање између сочива и узорка много мање од жижне даљине сочива, интензитети линија се смањују услед стварања хладне плазме [112].

Један од проблема приликом LIBS анализе материјала сложене структуре јесте појава ефекта матрикса, који узрокује нелинеарне интеракције ласерског снопа и угља током аблације, испаравања и стварања плазме. Како су физички ефекти основе повезани са физичким особинама материјала, величином честица и примењеним притиском за пресовање пастила, неопходно је хомогенизовати узорак млевењем. Додатак везива и примена механичког притиска на угаљ у праху са оптимизованом величином честица су доказани начини за смањење ефекта матрикса и побољшање резултата. Органска и неорганска везива се користе за постизање механичке чврстоће потребне за ласерску интеракцију и за побољшање детекције елемената. Приликом додавања везива у прашкасте узорке угља треба пажљиво одабрати хемијски састав, величину и проценат везива, а затим је потребно обезбедити хомогено мешање уситњеног угља и везива. Варирањем коришћених везива (KBr, Na₂SiO₃·9H₂O и H₃BO₃) испитиван је утицај на механичку стабилност добијених пастила као и побољшање квантификације садржаја угљеника у узорцима антрацита. Везиво Na₂SiO₃·9H₂O се показало као најбоље [121].

LIBS може детектовати све главне састојке пепела у угљу као што су Al, Ca, Si, Fe, Ti, Mg, K и Na, што PGNAА техника не може у већини случајева. Поређењем стандардних грешака добијених LIBS и PGNAА мерењима уочена је релативно мала разлика између њих, од само 0,32% [122]. Главни недостатак је тај што LIBS анализира искључиво површински састав угља, а не запремински, јер ласерски импулс уклања малу количину материјала са површине угља. Стога, као и XRF техника, захтева фино млевене хомогене узорке. Облик узорка угља који се анализира може бити грумен, прах или пастила [130]. Најчешће се користи узорак угља у облику пастила за LIBS мерења [108,127]. Карактеристике ласерски индуковане плазме могу бити различите за различите облике узорака угља што утиче на прецизност LIBS мерења

[131,132]. У раду [113] испитиван је утицај величине честица и показано је да мање честице узорка доводе до значајног пораста температуре плазме. Проучаван је и ефекат различитих величина честица на вредност *RSD* линија и најниже вредности *RSD*-а су добијене за најмање честице. У случају већих честица, које имају већу површину долази до интензивније апсорпције енергије што плазму чини стабилнијом и смањује *RSD*. Међутим, пастиле направљене од већих честица су ломљиве, па су честице мањих димензија препоручене као оптималне за експерименте [112].

Хомогеност узорка угља у великој мери утиче на прецизност и тачност *LIBS* технике, зато је припрема прашкастих узорака пресовањем на компактне и глатке површине помоћу преса важан поступак смањења ефеката матрикса. Проучавани су ефекти притиска на пастиле угља у распону од 5 до 30 МПа. Са порастом притиска, однос сигнала и шума је побољшан, а вредност *RSD* се смањила при притиску од 30 МПа [129].

Садржај воде има велики утицај на аналитичке линије главних елемената у угљу. Када ласер ступи у интеракцију са узорком, део енергије импулса се троши на испаравање воде, односно воде, при чему се формира мешовита зона која се састоји од водене паре у горњем и паре угља у доњем делу. После тога, испаравање плазме праћено је прскањем истопљених честица. Флукуација апсорпције ласерске енергије од стране честица угља се повећава са порастом влажности угља што доводи до повећања несигурности мерења. Са повећањем садржаја воде долази до смањења интензитета линија елемената и пораста *RSD* [122,133,134]. Појава линија Н и О у спектрима може бити из органских компонената угља и из околног ваздуха. Зато је пожељно да се експерименти врше на просушеним узорцима при атмосферским условима.

Важно је напоменути да и притисак околине има важну улогу у еволуцији плазме. Када је притисак низак, средњи слободни пут атома је дугачак а вероватноћа судара мала те теже долази до побуђивања и јонизације. Насупрот томе, високи притисак доводи до тога да средњи слободни пут постаје краћи, што доводи до повећане вероватноће судара између два или више атома. Са повећањем притиска, густина околине се повећава, што доводи до већег ефеката заклањања плазмом и смањења аблиране масе и интензитета сигнала [135,136].

2.5.2 Примена молекулских трака у *LIBS* техници

Анализа емисионих спектра ултраљубичастог система CN и Свановог система C₂ је значајна и има примену у анализи органских [137] и чврстих материјала који садрже различиту количину угљеника и азота [138,139], изотопском обележавању и изотопској анализи ласерском аблацијом (*Laser Ablation Molecular Isotopic Spectrometry, LAMIS*) [140], идентификацији полимера уз помоћ C₂ емисије и односа C/H, у астрономији при посматрању различитих комета где је прва детекција CN 388,3 nm траке запажена у емисији Халејеве комете (*1P/Halley, 1982i*) [141]. Класификација полимерних материјала и идентификација пластике је приказана у истраживању [142], где су коришћене CN, C₂ траке и емисиони интензитети спектралних линија угљеника, водоника, кисеоника и азота. Применом *LIBS* анализе за идентификацију полимера је показано да је C₂ игра улогу у разликовању различитих полимера коришћењем односа интензитета [143]. Поред наведених примена, детекција CN и C₂ у плазми такође се може користити као показатељ присуства неких опасних материја, као што је експлозив који садрже органска једињења [144–146]. Примена *LIBS* технике за анализу органских материјала заснива се на идентификацији атомских и јонских емисионих линија и на неколико молекулских трака, од којих су најважније CN из ултраљубичасте области и C₂ из Свановог система. Анализа CN (*B²Σ – X²Σ*) траке, чија најјача емисија се јавља у свим угљеничним материјалима анализираним у ваздуху, са довољном спектралном резолуцијом

пружа велику количину информација о молекулу као и о механизму побуђивања молекула. У раду [147] је приказано да феномени побуђивања и емисије молекулских врста које се примећују у плазми зависе од изабраног временског интервала и од интензитета зрачења на површини узорка. За посматрање карактеристичне емисије CN траке потребна су прецизна временски разложена *LIBS* мерења. Код проучаваних органских једињења уочене су знатне разлике у расподели интензитета емисије вибрационих трака приликом формирања плазме и у непосредном временском интервалу када је плазма формирана. Будући да је молекулска емисија углавном сложенија од атомске емисије, локални услови у плазми као и хемија плазме могу изазвати промене у расподели интензитета вибрационих трака молекула. Као последица тога, молекулска емисија је знатно осетљивија на интензитет ласерског зрачења, и њен удео у укупној емисији опада (док удео атомске емисије расте) са порастом интензитета ласерског зрачења, док је са друге стране удео молекулске емисије различитих једињења при истом интензитету зрачења различит због постојања различите молекулске структуре.

Истраживање емисије трака CN у ласерски индукованим плазмама на полимерима, открива да се додатне информације могу добити из вибрационе структуре ове траке, у поређењу са информацијама добијеним само мерењем интегралних интензитета трака. Већина енергетских прелаза вибрационе структуре је приметно осетљивија на временску еволуцију од ротационих прелаза. Импулсно ласерско зрачење утиче на *LIBS* спектар органских једињења, што даље утиче на интензитет атомске и молекулске емисије и на вибрациону емисију молекула CN. Генерално, високе вредности енергије зрачења погодују спектралној емисији атома, док интензивно озрачивање мете не подразумева увек појачан интензитет молекулских трака, као што је показано на примерима полимера у раду [147]. При интензивном озрачивању тefлона, дисоцијација фрагмената молекула као што је CF игра карактеристичну улогу, у смислу да постаје нови извор угљеника за формирање CN молекула, али и модификује хемију плазме. Материјални потпис (или „отисак прста“) се деградира током времена захваљујући процесима рекомбинације и дифузије врсте у околну атмосферу [147]. У циљу истраживања утицаја молекулске структуре мете на спектре молекулских врста CN и C₂, применом *LIBS*-а, анализирана је емисија у плазми из различитих органских материјала, укључујући полицикличне ароматичне угљоводонике, ароматичне карбоксилне киселине, алифатске карбоксилне киселине, амиде и полимере. Да би се проценио утицај концентрације молекула N₂ и O₂ на молекулску емисију CN и C₂, снимљени су *LIBS* спектри у четири различита узорка у азоту, кисеонику, аргону и ваздуху (приближно 80% N₂ и 20% O₂). Експериментални резултати показују да је главни разлог одсуства емисије C₂ у *LIBS* спектрима, када су мерења вршена у ваздуху, присуство кисеоника који редукује C₂ емисију али не нарушава саму C–C везу. Такође, упоређивани су експериментални и симулирани спектри коришћењем програма за CN и C₂ траке са секвенцијом $\Delta v = 0$ из *LIBS* спектра различитих узорака у различитим атмосферама. Израчунате су и вибрационе температуре за CN и C₂. Показано је да вибрационе температуре CN и C₂ имају највеће вредности у атмосфери аргона, а повећање концентрације кисеоника у атмосфери смањује вибрациону температуру у већини случајева. Занимљиво је да атомска линија угљеника има већи интензитет у атмосфери кисеоника него у атмосфери чистог азота или мешавини азота и кисеоника (ваздух). То објашњава ниску емисију атомских линија угљеника у стандардним атмосферским условима, и доводи до закључка да је азот, а не кисеоник, главни „кривац“ за смањену емисију. Повећање концентрације азота и утицај на повећану CN емисију у азоту и ваздуху у односу на емисију у аргону и кисеонику указују на то да је рекомбинација главни механизам за формирање молекула CN у органским материјалима. Поређења између експерименталних и симулираних спектра показују добру сагласност [137]. Помоћу *LIBS*-а анализирани су чврсти узорци различите структуре који садрже угљеник и азот. Упоређујући емисију молекулских врста у различитим атмосферама

ваздуха и аргона, може се утврдити да ли су молекулске врсте директно испариле из узорка или су настале дисоцијацијом или интеракцијом између молекула присутних у плазми и ваздуху. Резултати су показали да емисија C₂ трака прати спектралну емисију атомских линија угљеника у различитој атмосфери ваздуха и аргона, док је емисија траке CN молекулских врста сложенија и има велику повезаност са постојањем CN радикала, интеракцијом између плазме и ваздуха и рекомбинацијом побуђених честица. Упоредним експериментима у условима различитих, контролисаних протока ваздуха и аргона анализиран је и механизам формирања атомског угљеника и молекулских врста попут C₂ и CN. Показан је различит утицај окружења на атомску и молекулску емисију посебно за везу у молекулу CN. Инертни гас аргон може повећати интензитет емисије честица које директно испаравају из узорка, попут атомског угљеника и молекула C₂.

Механизам стварања молекула CN је релативно сложенији, а порекло настајања молекула CN за узорке различитих молекулских структура је различито [138]. Термичке и динамичке особине плазме настале ласерском аблацијом графитне мете су испитане помоћу оптичке емисионе спектроскопије у *UV-VIS-NIR* области спектра. Аблација графитне мете је извршена ТЕА СО₂ ласером на атмосферском притиску (*Lumonics model K-103*) са гасном смешом СО₂/N₂/He (8:8:84), таласне дужине $\lambda = 9,621 \mu\text{m}$, густине снаге од 0,22 до 5,36 GW/cm² и притиском ваздуха око 4 Ра. Интензивна емисија је примећена у најтоплијој регији плазме и углавном је последица побуђивања С атома, јонских фрагмената C⁺, C₂⁺ и C₃⁺ и молекулских врста C₂ (Сванов систем трака). Коришћењем јонских линија угљеника одређене су температура побуђивања $T_{exc} = 23\ 000 \pm 1900 \text{ K}$ и концентрација електрона у опсегу од 0,6 до $5,6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [148].

Интеракција између плазме и атмосферског гаса значајно утиче на оптичку емисију и спектралне информације доступне за хемијску анализу. У раду [149] посматрана је временски разложена плазма у атмосферски различитих гасова. Судари кисеоника и азота у ваздуху са угљеником појачаће стварање молекулских врста попут CN, C₂, СО, смањењем емисије атомског угљеника. CN трака је показала значајан интензитет у ваздуху, док су нижи интензитети забележени за He и Ar. Температуре побуђивања процењене су на 9000 K у Ar, 7400 K у He и 7100 K у ваздуху, а ротационе температуре су добијене упоређивањем експерименталног спектра са теоријским спектрима C₂ траке 7000 K, 6400 K и 5300 K за Ar, ваздух и He. Концентрације електроне биле су највише за Ar, а најниже за He.

2.6 Методе карактеризације узорака

2.6.1 Рендгенска флуоресцентна спектрометрија

Рендгенска флуоресцентна спектрометрија (*X-ray fluorescence, XRF*) је брза, недеструктивна аналитичка техника која се користи за одређивање елементног састава материјала. Материјал који се анализира се бомбардује високоенергетским X-зрацима, при чему долази до јонизације атома из узорака и побуђивања електрона из унутрашњег дела електронског омотача. Празна места се попуњавају каскадним преласком електрона са виших енергетских нивоа на ниже енергетске нивое емитујући x-зрачење које има карактеристичну енергију у зависности од нивоа. Мерењем карактеристичне таласне дужине или енергије емитованих рендгенских зрака могуће је утврдити који су елементи присутни у узорку. Сваки од елемената присутних у узорку производи скуп карактеристичних флуоресцентних рендгенских зрака („отисак прста”)

који је јединствен за тај одређени елемент, због чега је *XRF* спектрометрија одлична техника за квалитативну и квантитативну анализу састава материјала. Спектар који се добије се упоређује са стандардним спектрима или базама за поједине елементе како би се утврдило присуство елемената. *XRF* техника се не одликује ниским границама детекције, углавном се узима њена осетљивост која је неколико редова величине мања него за већину осталих спектроскопских метода [150]. Емисија карактеристичног зрачења за сваки елемент у периодном систему је потпуно независна од врсте хемијских веза што омогућава тачна мерења свих елемената који постоје у датом узорку. *XRF* може да обезбеди прилично уједначену осетљивост детекције у великом делу периодног система и применљив је на широк опсег концентрација, од 100% до неколико ppm. *XRF* инструменти могу се сврстати у две врсте, енергетски дисперзивни (*EDXRF*) и *XRF* спектрометри код којих се зрачење диспергује према таласној дужини (*WDXRF*). Иако су слични у по принципу рада, *EDXRF* и *WDXRF* се разликују у техници која се користи за мерење карактеристичног зрачења и интензитета које емитују флуоресцентни рендгенски фотони. Док *WDXRF* инструменти мере таласне дужине емитованих фотона, које су обрнуто пропорционалне њиховој енергији, *EDXRF* инструменти истовремено и региструју фотоне и мере њихову енергију. Мерењем таласних дужина или енергија које ослобађају флуоресцентни рендгенски фотони, може се идентификовати одређени елемент у узорку [151].

2.6.2 Профилометрија

Површина неког материјала се карактерише примарним обликом (топографијом), степеном структуре и храпавошћу. Површинске неправилности као што су текстура материјала, удубљења и избочине, микропукотине означавају храпавост површине које се могу измерити. Оптичка профилометрија квантификује релативни допринос различитих карактеристика површине.

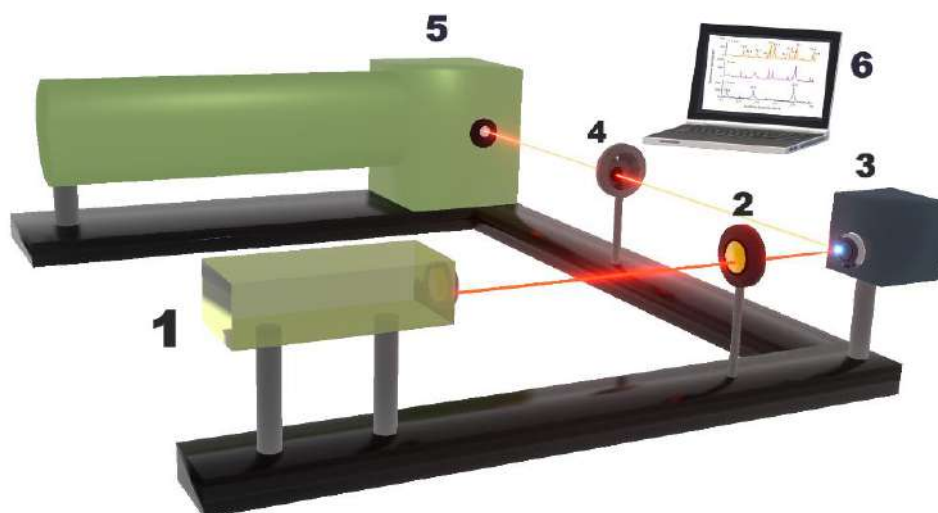
Постоје два основна типа профилометара, контактни са сондом (најчешће користе дијамантску иглу) и бесконтактни (оптички профилометар). Контактни профилометри користе оштру дијамантску иглу која се помера паралелно преко површине узорка, како би се одредила висина неправилности (избочина и удубљења) површине. Као резултат се добија дводимензионална слика. Састављањем неколико мерења добија се слика тродимензионалне топографије површине. Недостатак овог типа профилометра је могућа контаминација и оштећење анализиране површине материјала.

Оптички профилометри раде на принципу интерференције светлости, упоређујући разлику оптичке путање одбијене светлости између површине испитиваног узорка и референтне површине. Унутар профилометра, светлосни сноп се дели, рефлектујући половину снопа од испитиваног материјала кроз жижну раван објектива микроскопа, док се друга половина снопа рефлектује од референтног огледала. Оба снопа се усмеравају на камеру, при чему се добија површина у тродимензионалном облику. Овакав приступ омогућава добијање мапа површинских профила, при чему је могуће снимање површина различитих материјала од меких и осетљивих површина, метала и вискозних течности. Такође, предност је што се не додирује површина, тако да не долази до оштећења материјала ни инструмента. Мана ове технике је особина површине неких материјала да не рефлектује светлосни сноп и понекад је потребно модификовати површину како би се добила боља рефлексивност [152].

3. Експериментални део

3.1 Експериментална поставка и опис уређаја

LIBS у основи користи експерименталну поставку која је слична поставци код других метода атомске емисионе спектроскопије. Специфичност *LIBS*-а лежи у употреби импулсног ласера велике снаге, довољне да се индукује плазма на површини узрока која истовремено служи и за аблацију и за побуђивање емисије анализата. Поред извора побуђивања, за спровођење типичног *LIBS* експеримента потребне су и неке основне инструменталне компоненте: фокусирајућа оптика, која подразумева распоред огледала и сочива који усмеравају ласерски сноп до мете, систем за сакупљање светлости, спектрални систем детекције и уређај за чување, обраду и анализу снимљених података. Иако су ови основни елементи заједнички било којој *LIBS* поставци, техничке карактеристике ових компонената морају бити прилагођене примени за коју се користе. На *Слици 3.1.1* шематски је приказана *LIBS* поставка, која је коришћена у експериментима урађеним у оквиру ове докторске дисертације.



Слика 3.1.1 Шематски приказ експерименталне поставке за емисиону спектроскопску анализу плазме индуковане дејством TEA CO₂ ласера на мету 1) TEA CO₂ ласер; 2) ZnSe сочиво; 3) држач узорка са померачем; 4) ахроматско сочиво; 5) монохроматор са CCD камером; и б) рачунар за обраду података.

Приказане су главне компоненте: импулсни TEA CO₂ ласер који се користе за стварање плазме; оптички систем за фокусирање ласерског импулса до површине мете; држач мете; оптички систем за сакупљање светлости коју емитује створена плазма и за њено усмеравање према уређају за детекцију; део за детекцију који се састоји од спектрографа и *CCD* (*Charge Coupled Device*) детектора за регистровање спектра и рачунара са софтвером за прикупљање и чување спектра. Следећи одељци обухватају кратак опис ових кључних делова у *LIBS* експерименту.

3.1.1 Опис ТЕА СО₂ ласера

За генерисање ласерски индуковане плазме и озрачивање мета коришћена је јединствена верзија минијатурног и компактнoг импулсног, инфрацрвеног ТЕА СО₂ ласера, конструисаног у Институту за нуклеарне науке Винча [28,30,153].

ТЕА СО₂ ласер се састоји из ласерске коморе, одговарајуће електронике за напајање ласера и система за довод и контролу гасова. Униформност расподеле електричног поља се остварује коришћењем специјално профилисаних електрода са Чанговим (*Chang*) профилем. Електроде обезбеђују запремински хомогено високонапонско импулсно електрично пражњење чиме се добијају максималне густине поља без формирања лука, што је главни услов за ефикасни рад ласера. Ефикасну предјонизацију гасне смеше обезбеђује техника варничног пражњења. Такође, ефикасна предјонизација зависи од геометрије предјонизатора, његовог положаја у односу на оптичку осу ласера као и од састава гасне смеше. Проток гаса на атмосферском притиску се одржава у хоризонталном правцу кроз ласерску комору. *UV* предјонизатор је постављен трансверзално у односу на главне електроде, како би растојање између предјонизатора и оптичке осе било минимално. Састоји се од пет електродних парова смештених ближе главној области пражњења унутар уређаја [28].

Гасни систем се састоји од СО₂/N₂/He смеше гасова која има утицај на временски профил ласерског импулса. Реп импулса се приписује присуству азота у смеси. Такође, недостатак азота доводи до изостанка „репа”. Азот у смеси побуђује релевантни (00⁰1) вибрационо-ротациони ниво угљендиоксида, путем селективног преноса енергије. Будући да се ови молекули састоје само од азота, они ће задржати ову вибрациону енергију током дужег временског периода. Како молекули азота долазе у контакт са хладним атомима хелијума, постепено постају мање побуђени и преносе енергију на хелијум у облику топлоте. Врући атоми хелијума се затим морају хладити да би се одржала инверзна насељеност са побуђеним молекулима угљендиоксида. Молекули СО₂ се могу директно побудити, међутим ефикаснији процес побуђивања се остварује приликом судара са молекулима азота. Молекули азота се побуђују услед електричног пражњења на метастабилан вибрациони ниво и преносе своју енергију побуђивања на молекуле СО₂ при судару са њима. Побуђени СО₂ молекули тада у великој мери учествују у ласерском прелазу [30,153].

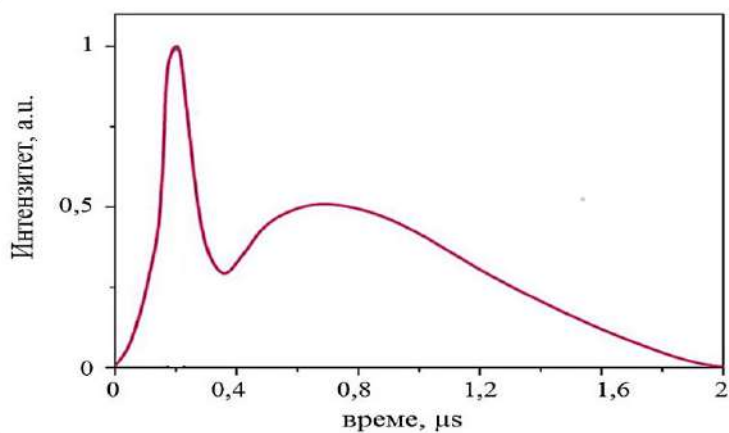
Хелијум се користи за депопулацију нижег вибрационог нивоа (01¹0) угљендиоксидног молекула. Такође, како је топлотна проводљивост хелијума висока користи се за пренос топлоте из активне средине у околину, одржавајући на тај начин активну средину хладном, што је неопходно за правилан рад ласера.

Замена хелијума водоником у гасној смеси, доводи до повећања енергије и снаге излазних ласерских импулса и смањује њихово трајање. Додатак деутеријума такође доводи до повећања енергије ТЕА СО₂ ласерских импулса, што се приписује додатном пумпању горњег нивоа ласера деутеријумом. У **Табели 3.1.1** су приказани параметри ТЕА СО₂ ласера.

Табела 3.1.1 Параметри TEA CO₂ ласера у току експеримента.

Гасна смеша	CO ₂ /N ₂ /He = 1/1/4,6
Максимална енергија импулса	160 – 180 mJ
FWHM	~ 100 ns
Тип импулса	Импулс са репом
Енергија почетног максимума	~ 35 %
Импулсна снага	~ 400 kW
Модна структура	Мултимодни режим (основни TEM ₀₀)
Дивергенција ласерског снопа	~ 10 mrad
Ласерски резонатор	недисперзивни
Таласна дужина	10,6 μm
Учестаност понављања ласерских импулса	≤ 2 Hz

Карактеристичан временски профил ласерског импулса се састоји од кратког почетног максимума, чија ширина на половини максимума висине почетног пика (*Full Width at Half Maximum, FWHM*) износи око 100 ns и „репа” од 2 μs. У почетном максимуму налази се око 35% укупне енергије ласерског импулса. На *Слици 3.1.2* приказан је временски облик ласерског импулса.



Слика 3.1.2 Временски профил ласерског импулса TEA CO₂ ласера.

3.1.2 Временски интегрална, просторно разложена спектроскопија ласерски индуковане плазме

У експериментима приликом аквизиције спектра примењена је временски-интегрална просторно-разложена емисиона спектроскопија ласерски индуковане плазме (*time-integrated space-resolved laser induced plasma spectroscopy, TISR-LIPS*). *TISR-LIPS* мерења омогућавају добар однос сигнала и позадине снимањем спектралне емисије из просторно издвојеног дела плазме, без временског разлагања сигнала [37,39,40]. Метода се заснива на чињеници да се интензивна позадинска спектрална емисија плазме углавном емитије из подручја у близини површине узорка, док је у даљим регионима плазме емисија континуума у великој мери смањена. Тако се, уместо временски-разложене детекције, снимају просторно-разложени спектри. Временски интегрална мерења дају просечне вредности у различитим просторним зонама плазме. Прва очигледна предност ове методе је смањена сложеност система за детекцију и његова цена, нема потребе за скупим детекторима са временским ограничењем. Важнија је чињеница да се ширине спектралних линија смањују са повећањем удаљености од површине мете. Ширење спектралних линија као резултат Штарковог ефекта и самоапсорпције смањено је због мале густине периферије плазме. Оптичка емисија из плазме је пројектована помоћу ахроматског сочива. Особине ТЕА CO₂ ласера, таласна дужина и трајање импулса, чине ласер погодним за временски интегрална мерења.

Како би се достигао и премашио праг за формирање плазме (који је обично већи од 10⁸ W/cm²), ласерски импулси се фокусирају на веома малу површину помоћу сочива. Неке од важних карактеристика сочива су ефикасност преноса на таласној дужини зрачења, тип премаза, праг оштећења и жижна даљина. Жижна даљина је посебно значајна јер диктира растојање између сочива и узорка на који је ласерски импулс фокусиран, што даље има утицај на добијену густину снаге ласера.

Ласерско зрачење се фокусира тачно на мету или на неко растојање испред или иза мете помоћу ZnSe сочива ($f = 13$ cm), што се показало као важан параметар за добијање молекулских трака задовољавајућег интензитета. Како би ласерски сноп озрачивао стално нову површину мете и производио стабилну плазму, мета се ротира у равни која је нормална на ласерски сноп помоћу XY померача.

У једном делу експеримента је коришћена стаклена вакуумска комора која је повезана са вакуумском пумпом како би се остварили услови сниженог атмосферског притиска. Мета се налази унутар стаклене вакуумске коморе, на чијим крајевима се налазе прозори од NaCl, CaF₂ и плоча од алуминијума. Мета је ротирана уз помоћ степ мотора, чија је брзина износила 0,5 обртаја у минути. Ласерско зрачење се фокусира ZnSe сочивом кроз прозор коморе на графитну мету.

3.1.3 Монохроматор

Слика плазме је пројектована на улазни разрез монохроматора *PGS-2*, фирме *Carl Zeiss-Jena* (ширина улазног прореза 25 μ m, висина 1 mm, увећање 1:1) са *Czerny-Turner* оптичким распоредом и жижном даљином од 2 m, користећи ахроматско сочиво са жижном даљином од 273 mm. Упадно зрачење које пролази кроз улазни разрез стиже до конкавног колиматорског огледала, које колимира светлост усмеравајући је на дифракциону решетку. Светлост се рефлектује са решетке под различитим угловима (зависно од таласне дужине), стиже на друго конкавно огледало одакле се фокусира на површину *CCD* чипа. Спектрални интервали

различитих таласних дужина се појединачно доводе на излаз монохроматора променом угла дифракционе решетке. Ротирање решетке се врши око осе која је нормална на раван у којој лежи упадни и дифрактовани зрак.

Монохроматор је опремљен са решетком од 650 уреза по mm, при чему је дисперзија спектрографа PGS-2 од 0,7 nm/mm. На располагању су биле две такве решетке, са максимумом рефлексије у првом реду код 330 и 590 nm, што је омогућавало ефикаснију детекцију спектралних линија у различитим спектралним областима. Спектрални профили линија снимљени су помоћу решетке за више спектралне редове (*Bausch & Lomb* са 600 линија по mm, угао максималног сјаја је 49°). Са овим типом решетке, зависно од спектралног реда, дисперзија се кретала од 0,02 до 0,1 nm/mm.

3.1.4 Опис камере и софтвера

Временски интегрална, просторно разложена мерења су извршена коришћењем CCD камере *ALTA F1007*, фирме *Apogee* (CCD детектор *Hamamatsu S10140-1007*) са изузетно великом квантном ефикасношћу у ултраљубичастој и видљивој области. CCD камера има резолуцију 1024 x 122 пиксела (димензије пиксела 12 x 12 μm), која пружа високу спектралну резолуцију. Камера је повезана са рачунаром за аквизицију, обраду и чување спектра. За спектралну калибрацију коришћена је живина лампа ниског притиска. За фреквенције ласерског импулса од 2 Hz и времена експозиције од 25 s, снимљени спектри одговарају акумулацији 50 узастопних спектра. Свако мерење је поновљено три пута и добијени спектри су усредњени. Снимљени спектри су обрађивани коришћењем *AstroArt 5.0* програма.

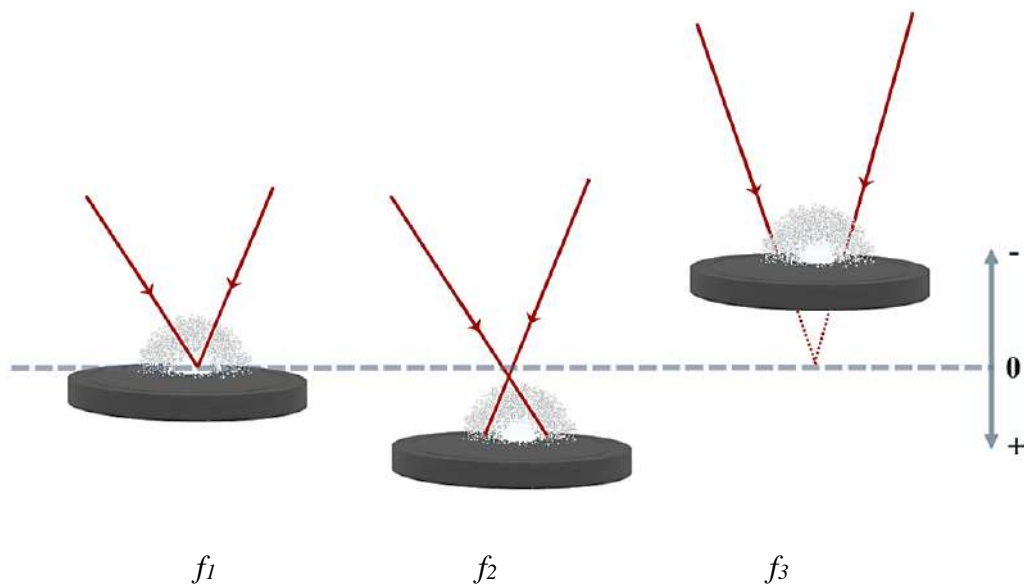
За хлађење је коришћен *Peltier*-ов уређај који пружа максимално хлађење до 55°C испод температуре околине, што доприноси ниској тамној струји и осигурава оптималан однос сигнала и шума. Време експозиције камере је у опсегу од 20 ms до 183 минута.

3.2 Припрема узорака за анализу

3.2.1 Припрема узорака графита и услови снимања

За дијагностику угљеничне плазме коришћене су мете припремљене од спектрохемијски чистог графита (ниво нечистоће 2 ppm и мање), док су за детекцију метала у траговима коришћене мете од графита комерцијалног квалитета. Мете су пресоване хидрауличном пресом у облику диска пречника 4 mm и дебљине 5 mm. Типична оштећења изазваних дејством ласера на површину мете су биле између 0,014 cm² (када је снап фокусиран на површину мете) до 0,029 cm² (када је снап фокусиран 8 mm иза површине мете). За енергију ласера од 140 mJ, одговарајући флуенси и интензитети су износили 10 J/cm² (35 MW/cm²) и 4,8 J/cm² (35 MW/cm²).

Графитна мета је постављена на држач мете, који је ротиран како би се осигурало да сваки следећи ласерски импулс падне на неоштећену површину мете. Мета је изложена ласерском зрачењу на различитој удаљености од фокуса ZnSe сочива. На *Слици 3.2.1* су приказане три конфигурације које одговарају ласерском зрачењу фокусираном на површини мете f_1 , снопу фокусираном испред мете f_2 и снопу иза мете f_3 .



Слика 3.2.1 Шематски дијаграм различитих услова фокусирања који су коришћени при генерисању графитне плазме TEA CO₂ ласером.

Енергија ласера је подешавана у интервалу 160 mJ до 40 mJ, применом атенуатора у облику полиетиленске фолије. За прикупљање емисионих спектра примењена је временски интегралена просторно разложена спектроскопија [139].

3.2.2 Припрема узорка тефлона и услови снимања

За потребе експеримената, коришћена је плоча тефлона високе чистоће. Максимална искоришћена излазна енергија ласерског импулса била је до 170 mJ, жељена енергија импулса прилагођена је апсорпцијом полиетиленских фолија различитих дебелина. Ласерски зрак је фокусиран ZnSe сочивом на мету тефлона. Типичне димензије оштећења изазваних дејством ласера на површину мете тефлона је око 0,014 cm². При датим експерименталним условима, када је енергија ласерског зрачења 150 mJ, одговарајући флуенс и интензитет износе 10 J/cm² и 35 MW/cm².

3.2.3 Припрема калибрационих стандарда и услови снимања

Синтетички калибрациони стандарди припремљени су мешањем одговарајућих измерених количина сертифициваног референтног материјала за стену (*Certified Reference Material, CRM NCS DC73302*) и спектрохемијски чистог графита (> 99,99 %) у праху. Припремљена је серија стандарда у којима је концентрација CRM износила 1%, 2%, 5%, 7% и 10%. Припрема стандарда за LIBS анализу се састојала од мешања сертифициваног стандарда стене и графита, хомогенизације смеше у млину и прављењем пастила. Пресовањем 4 g смеше у челичној модли добијене су пастиле пречника 4 cm и дебелине 5 mm (**Слика 3.2.2**).



Слика 3.2.2 Пресоване пастиле калибрационих стандарда графита са различитим концентрацијама земље.

У **Табели 3.2.1** приказане су концентрације елемената које се налазе у коришћеном стандарду за прављење пресованих мета.

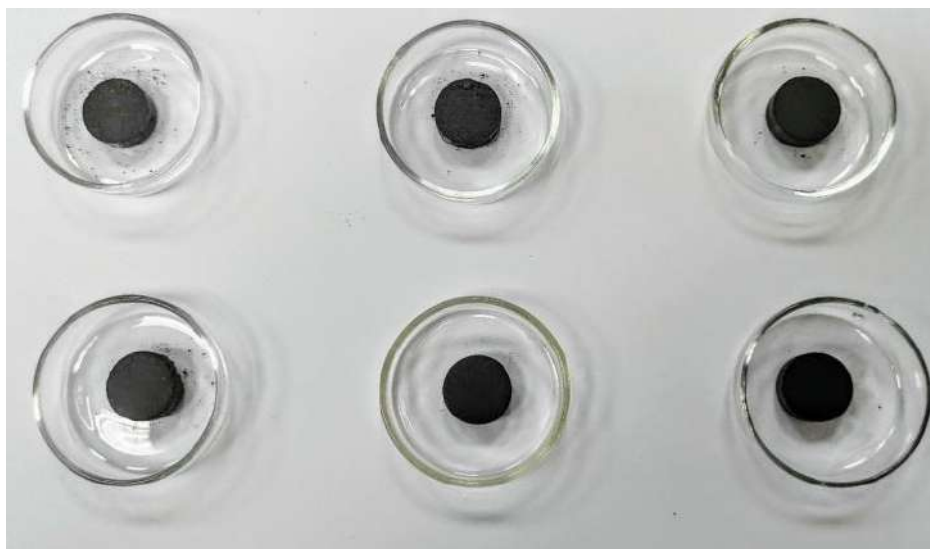
Табела 3.2.1 Концентрације (%) елемената присутних у сертификованом стандарду земље (NCS DC 73302).

%	NCS DC73302
Ti*	3090 ± 90
SiO₂	60,62 ± 0,14
Al₂O₃	16,17 ± 0,12
TFe₂O₃	4,90 ± 0,06
FeO	2,39 ± 0,07
MgO	1,72 ± 0,06
CaO	5,20 ± 0,07

**Приказана концентрација је у mg/kg.*

3.2.4 Припрема узорака угља и услови снимања

Коришћени су узорци лигнита који припадају класи нискоквалитетних угљева прикупљених са шест различитих локација рудника: *Пљевља* (ПЕ), *Бановићи* (БА), *Ковин* (КВ), *Вреоци* (ВЕ), *Костолац* (КС), и *Станари* (СА). Узорци лигнита су осушени, механички самлевени, хомогенизовани у керамичком млину и припремљени у облику пастила коришћењем ручне хидрауличне пресе од 6 тона током временског периода од 15 до 20 минута. На овај начин су произведени узорци пастила пречника 4 cm и дебљине 5 mm са равномерном, глатком површином (*Слика 3.2.3*).

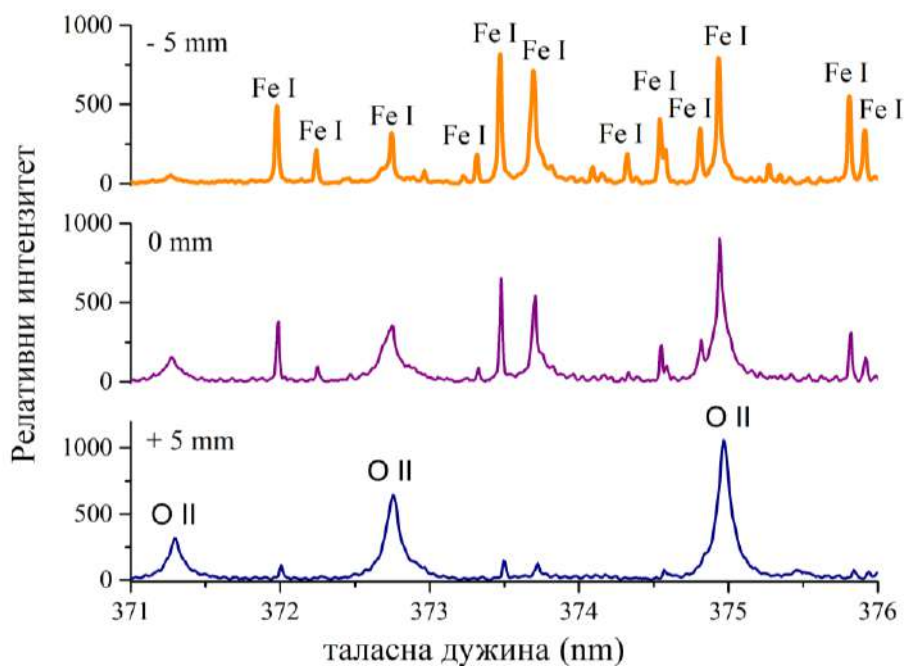


Слика 3.2.3 Пресоване мете угља лигнита са различитих локација.

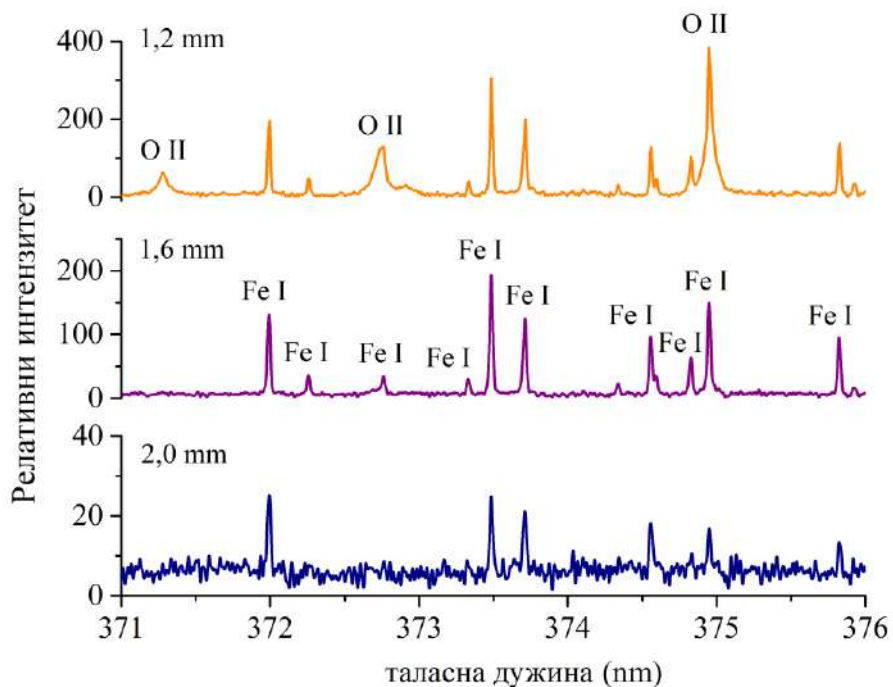
3.2.5 Оптимизација радних услова

Померањем мете у правцу долазећег ласерског снопа уз задржавање константне удаљености између фокусирајућег сочива и мете, различите зоне плазме су пројектоване на улазни отвор монохроматора чиме је постигнута просторна резолуција плазме. Оптимизација радних услова је постигнута праћењем интензитета и односа сигнала према шуму (*SNR*) за линије гвожђа у спектралној области око 374 nm, за различите начине фокусирања (*Слика 3.2.4*) и различиту удаљеност мете од зоне плазме из које је спектрална емисија пројектована на улазни разрез монохроматора (*Слика 3.2.5*). Као што се види на слици, фокусирањем ласерског зрака 5 mm испред површине мете, емисиони спектри снимљени из зоне плазме 1,6 mm изнад површине мете били су скоро без емисије елемената присутних у ваздуху. Под овим експерименталним условима, спектар узорка C_3 (концентрација гвожђа 0,18 %) окарактерисан је високим вредностима односа сигнала према шуму за линије гвожђа ($SNR = 18$ за линију од 370,92 nm и $SNR = 95$ за линију од 371,99 nm).

Сва мерења приказана у овом делу експеримента извршена су коришћењем енергије импулса од 160 mJ, са ласерским зраком фокусираним 5 mm испред површине узорка, док су временски интегрисани спектри регистровани из зоне плазме на удаљености од 1,6 mm од површине мете [154].



Слика 3.2.4 Поређење LIBS спектра калибрационог стандарда S_3 снимљеног при различитим условима фокусирања. Површина мете се налази у положају $z = 0$, позитивне и негативне вредности означавају фокус испред и иза површине мете.



Слика 3.2.5 Поређење LIBS спектра калибрационог стандарда S_3 снимљеног на различитим удаљеностима од површине мете угља.

3.3 Симулација молекулских спектра

Синтеза трака молекулских спектра подразумева добијање одговарајућих вибрационо-ротационих трака или група трака из истог система, односно електронског прелаза на основу задатих параметара као што су температура, полуширина профила спектралних линија и тип профила спектралне линије.

У овом раду за синтетисање C_2 спектра који се састоји од групе трака Свановог система ($d^3\Pi_g-a^3\Pi_u$) коришћен је програм *Pgopher* [155]. Симулације спектра молекула CN добијене су коришћењем програма *Lifbase: Data Base and Spectra Simulation*, који омогућава симулације при различитим параметрима [156]. Осим поређења експерименталног и синтетисаног спектра, симулације се могу користити и за одређивање ротационе и вибрационе температуре.

У програму се уносе главни параметри попут врсте молекула и његовог електронског прелаза, опсега спектра (чиме се дефинишу обухваћени вибрациони прелазни профили линија и одговарајући удели профила (Гаусов и Лоренцов) и температура. У случају претпоставке да локална термодинамичка равнотежа не важи, уноси се посебно параметар вибрационе температуре и посебно параметар ротационе температуре. Унети параметри дефинишу симулирани спектар. Програм дозвољава извоз добијених спектра у *.dat* формату погодном за даљу обраду у програмима као што је *Origin*.

Спектри се синтетишу уз помоћ одговарајућих рачунарских програма, при чему се њихов рад може поделити у неколико фаза, датих у наставку.

Генерисање положаја ротационих линија одговарајућих трака: положај ротационих линија се рачуна на основу одговарајућих израза за термове (зависе од типа прелаза, мултиплетности стања) у које улазе константе за дата стања.

Рачунање интензитета ротационих линија се такође врши у неколико фаза: најпре се рачунају *Hönl-London*-ови фактори и насељености побуђених ротационих нивоа. У овом делу се као параметар синтетисаног спектра уводи ротациона температура, односно интензитети спектралних линија зависе од ротационе температуре.

На основу положаја спектралних линија и њихових интензитета, уводи се профил спектралних линија и сабирањем профила спектралних линија на крају се добија спектар траке. У овој синтези спектра се уводе полуширина профила и удели Гаусовог и Лоренцовог ширења.

Уколико се генерише више суседних трака истог електронског система, односно траке различитих вибрационих прелаза, онда се у обзир морају узети и Франк-Кондонови фактори и насељености одговарајућих вибрационих нивоа. То су параметри који утичу на разлике у интензитетима различитих трака тј. вибрационих прелаза. У случају претпоставке да важи локална термодинамичка равнотежа, тада је ротациона температура једнака вибрационој температури. Вибрациона температура врло често одступа од температуре која описује средњу кинетичку енергију тешких честица у плазми (све честице у плазми сем електрона), за разлику од ротационе температуре. Због тога је неопходно да се при разматрању експериментално добијених молекулских спектра узме у обзир и могућност да се ротациона и вибрациона температура разликују, често је неопходно ове температуре задавати независно.

3.4 Референтне методе за анализу

3.4.1 XRF анализа

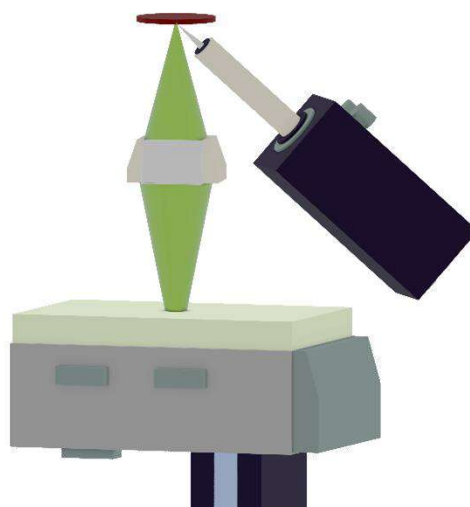
Флуоресценција X-зрачења или рендгенска флуоресцентна анализа је метода која користи карактеристично „секундарно” X-зрачења које емитује материјал изложен дејству примарног снопа X-зрака за елементну и хемијску анализу материјала. Квалитативна и семиквантитативна елементна анализа калибрационих стандарда и угљева је урађена рендгенском флуоресцентном спектромеријом у Лабораторији за физичку хемију. XRF анализа калибрационих стандарда и угљева је спроведена преносним *Niton™ XL3t GOLDD+* (*Thermo Scientific, Tewksbury, MA*) анализатором са GOLDD (*Geometrically Optimised Large area Silicon Drift Detector*) детектором. Niton анализатор је енергетски дисперзивни рендгенски флуоресцентни анализатор који има извор рендгенских зрака, детектор и дигитални импулсни процесор (*Слика 3.4.1*). Цев за генерисање рендгенских зрака садржи сребрну аноду и током рада достиже 50 kV (максимална струја до 200 μ A). Његов геометријски оптимизован детектор велике површине има резолуцију од 185 eV. За добијање квантитативних резултата коришћен је софтверски пакет (*Niton Data Transfer, NDT*). XRF систем је калибрисан коришћењем стандардног референтног материјала за земљиште са сертификованим концентрацијама метала (стандард Националног института за стандарде и технологију *NIST 2709a SRM*).

Пресоване пастиле узорака се постављају на путу снопа X-зрака одређене таласне дужине, при чему долази до побуђивања узорака и емисије зрака карактеристичних таласних дужина. На основу емитованог зрачења добијају се квалитативне и семиквантитативне информације о присутним елементима.

3.4.2 Припрема узорака за анализу XRF техником

XRF анализа је техника која омогућава директно одређивање скоро свих хемијских елемената периодног система у материјалима који могу бити у чврстом, прашкастом или течном стању. Техника је директна, недеструктивна и може се користити за симултано одређивање елемената у материјалима концентрације од неколико ppm без било какве припреме. Због наведених особина XRF анализа је универзална метода анализе, која је широко коришћена у различитим областима истраживања и у индустрији. Квалитетна припрема узорка у XRF анализи је веома важна. Идеалан узорак треба да буде репрезентативан, хомоген, довољне дебљине да испуни захтеве бесконачно дебелих узорка, без површинских неправилности.

Узорци калибрационих стандарда и угља су припремљени на исти начин као и за LIBS мерења (Поглавље 3.3). За потребе анализе, инструмент је радио у режиму *Soil mode* са примарним пречником рендгенског зрака од 3 mm. Средиште сваке пастиле је поравнато са центром прозора анализатора на XRF постољу. Три режима енергетског филтера (главни, ниски, високи) се аутоматски мењају у интервалима од 30 секунди, а мерења се врше најмање 90 секунди по узорку, тако да су оптимални услови анализе успостављени при промени времена мерења. Мерене су различите локације на површини узорка да би се тестирала хомогеност узорака и стандарда.



Слика 3.4.1 Шематски приказ XRF уређаја Niton™ XL3t GOLDD⁺ (Thermo Scientific, Tewksbury, MA).

3.4.3 Оптичка профилометрија

Профилометријска метода је коришћена за одређивање храпавости и геометрије модификованих површина. Профилометар који је коришћен у овој тези је бесконтактни *Zygo NewView 7100* (*Zygo Corporation, Middlefield, CT, USA*). Предност овог инструмента за карактеризацију површине јесте што не оштећује материјале, карактеристике површине остају очуване и узорак се може користити након мерења.

Добијени дводимензионални и тродимензионални профили узорка, као и карактеристични параметри површине су израчунати помоћу *Zygo MetroPro* (*Zygo Corporation, Middlefield, CT, USA*) програма. Објектив који се користио приликом снимања површина узорака је увећање од 5x са продуженом дужином скенирања од 150 μm .

4. Резултати и дискусија

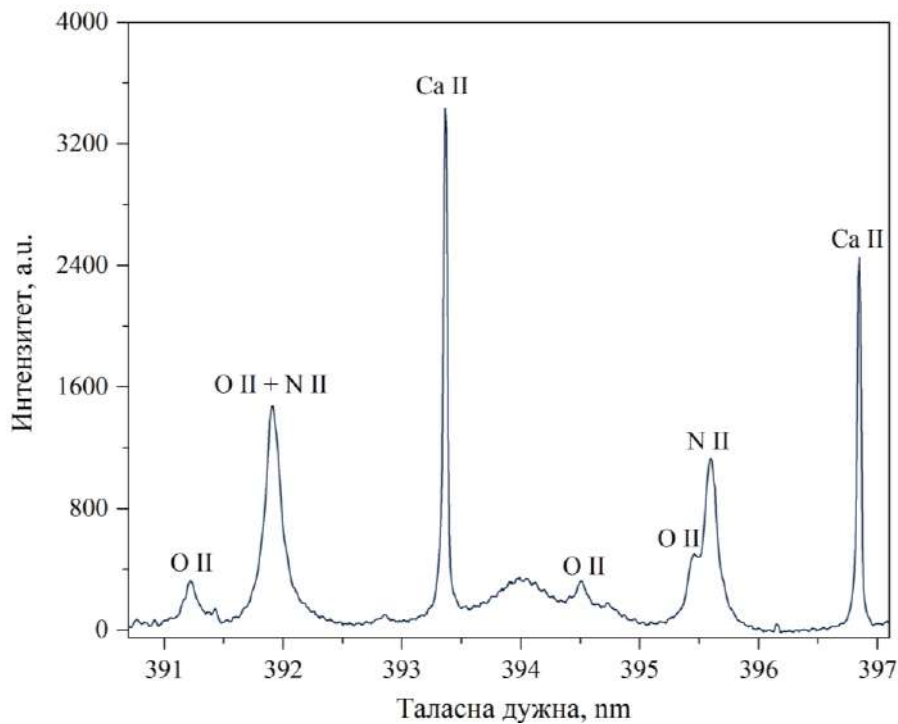
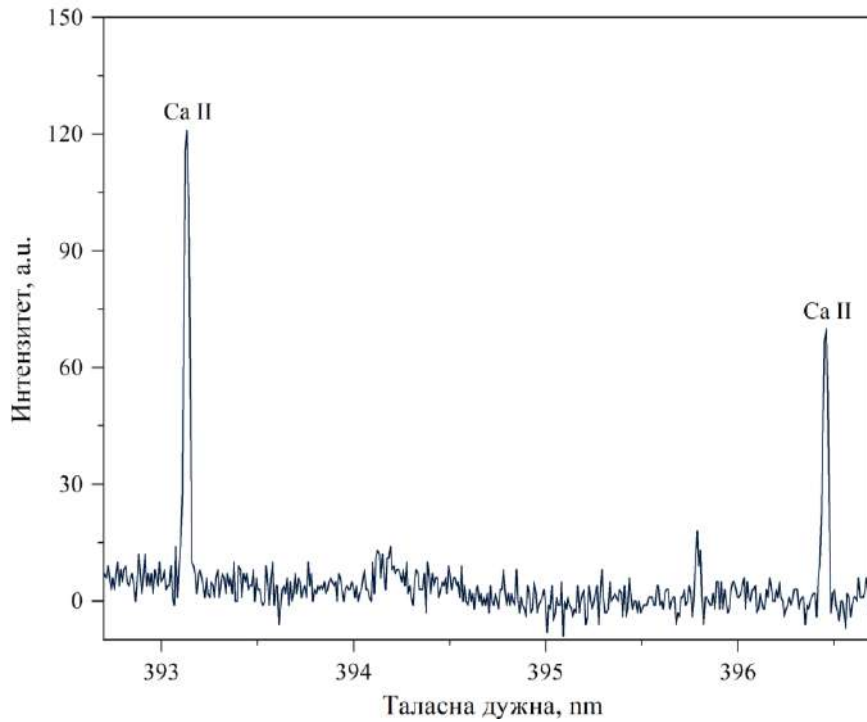
4.1 Дијагностика угљеничне плазме

4.1.1 Одређивање параметара плазме помоћу молекулских трака

Проучавање интеракције ласерског зрачења са графитним материјалима има фундаменталан и практичан значај. У зависности од параметара ласерског зрачења (енергије, трајања импулса) и услова зрачења (живне даљине фокусирања, пречника ласерског спота, састава и притиска околног гаса), интеракција ласерског зрачења са графитном метом може изазвати различите ефекте, укључујући и процес стварања плазме.

Графитна плазма добијена ласерским озрачивањем је опсежно проучавана у литератури. Посебно су интересантне студије оптичке емисије стабилних молекулских врста, као што су CN и C₂. Истраживање емисије CN молекула важно је за астрономију (посматрање спектра комета) [157], раздвајање изотопа [140] и технику таложења ласерском депозицијом [158] док су врсте C₂ значајне за синтезу угљеничних материјала сличних дијамантима [159]. Детекција врста CN и C₂ у плазми може се користити као показатељ присуства неких опасних супстанци као што је на пример експлозив [144,145]. Осим тога, истраживање ласерски индуковане угљеничне плазме може дати увид у механизме синтезе угљеничних наночестица и дијамантских превлака и пружити информације потребне за оптимизацију ових процеса.

У индукованој графитној плазми, поред линија атома и јона, може се посматрати и интензивна емисија молекула. За графитну плазму су карактеристични молекулски спектри Сванов C₂ систем ($d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$) и ултраљубичасти CN систем ($B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$), са најинтензивнијим секвенцијама $\Delta v = 1, 0, -1$. Интензитет емисије трака C₂ и CN зависи од услова фокусирања. Промена положаја живне даљине је еквивалентна промени пречника ласерског спота, а тиме и примењеног флуенса ласерског зрачења и интензитета. Раније студије су показале да експанзија плазме, особине плазме, као и интеракција између ваздуха и плазме, снажно зависе од вредности флуенса. [160,161] У нашем случају се добија већи интензитет спектралне емисије молекулских трака када се ласерски снап фокусира иза површине мете. Фокусирање ласерског снопа иза површине мете повећава ефективну величину спота. Ако се одржи довољан флуенс, повећање количине аблираног материјала ће довести до одговарајућег повећања интензитета спектралне емисије. За енергију ласера од 140 mJ, постигнут је максимални однос интензитета емисије молекула у односу на позадину када се мета налази на растојању 8 mm испред жиже. Када се мета налази иза фокуса, карактеристике плазме делимично подсећају на карактеристике плазме која се јавља код пробоја у ваздуху. Како се интензитет позадине повећава, однос линија и позадине се погоршава, а у спектрима долази до појаве атомских и јонских линија конституената околног гаса. У том случају, као што се види на *Слици 4.1.1*, у спектрима доминирају интензивне линије кисеоника и азота. Због израженог квадратног Штарковог ефекта, линије су широке и долази до преклапања са слабијим спектралним линијама атома и молекула.



Слика 4.1.1 Део спектра емитован из зоне плазме на растојању 1 mm од површине мете графита. Плазма индукована фокусирањем TEA CO₂ ласера 3 mm иза мете и 3 mm испред површине мете. Енергија ласерског импулса је 140 mJ.

Са ласерским зрачењем минималне енергије импулса од 50 mJ (флуенс и интензитет ласерског зрачења су $3,6 \text{ J/cm}^2$ и $1,3 \cdot 10^7 \text{ W/cm}^2$) фокусираним на површину мете, појављују се траке C₂ и CN система. При енергији импулса од 140 mJ, и за дати ниво спектралне резолуције,

ротациона структура трака је јасно видљива, али линије нису довољно добро разложене да би се омогућило одређивање ротационе температуре применом методе Болцманове праве (енг. *Boltzman plot method*). Међутим, при знатно мањој резолуцији, секвенције $\Delta v = -1, 0, +1$ оба молекулска система су довољно добро разложене за одређивање вибрационе температуре.

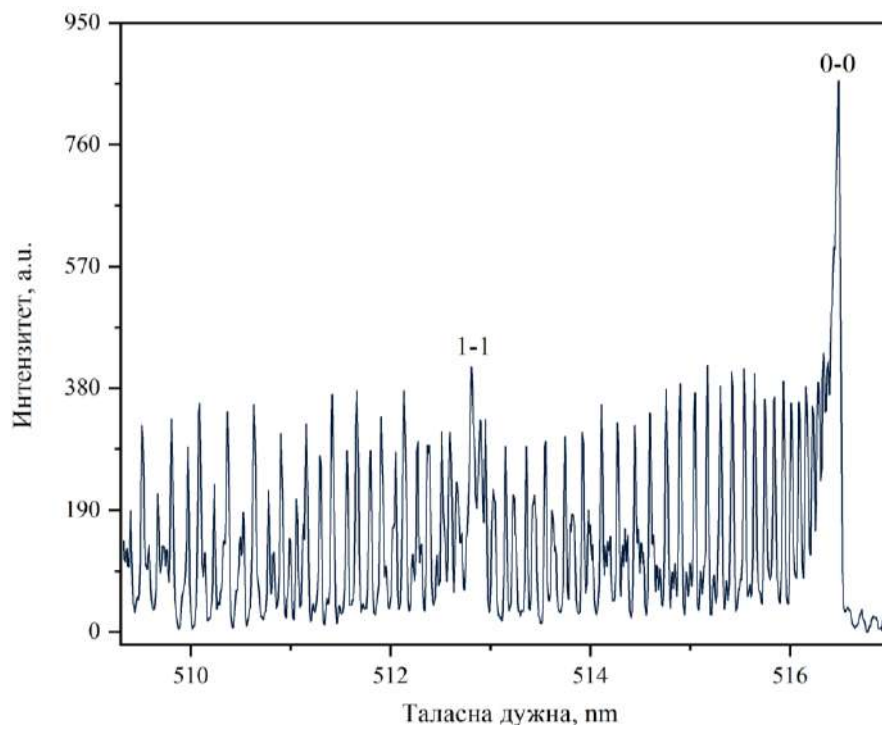
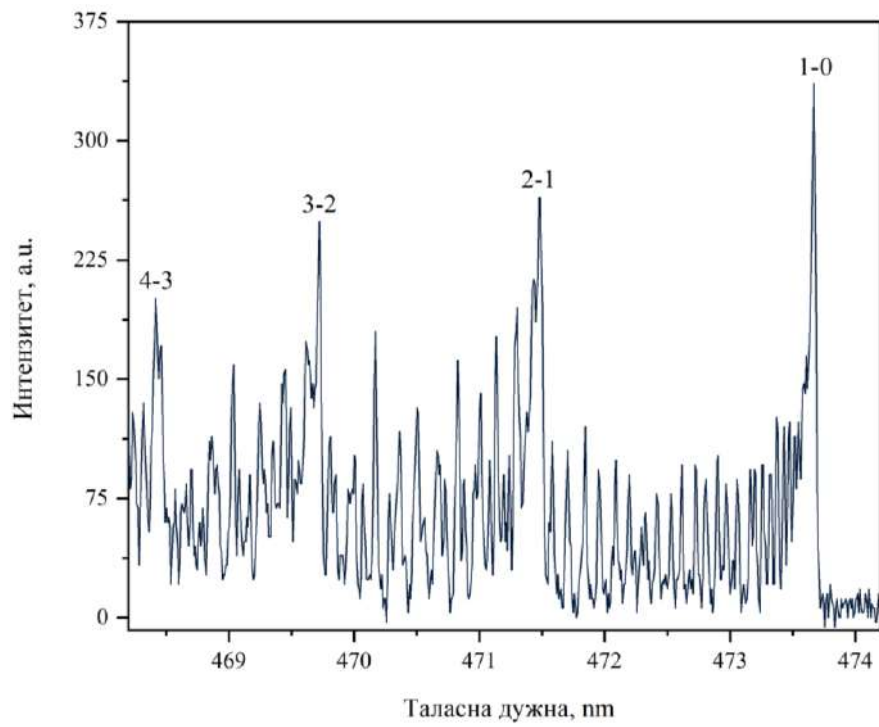
Формирање молекула CN настаје при интеракцији између плазме и гаса околине, реакцијом атома угљеника или молекула C_2 са атмосферским азотом [137,138,161,162]. Висок интензитет CN (0-0) траке и слаб интензитет емисије атомских и јонских линија угљеника, указује да се детекција CN траке може користити за детекцију ниских концентрација угљеника у сложеним матриксама. На сличан начин, у условима контролисане атмосфере (у одсуству азота), може се користити и за одређивање садржаја азота у мети. [149,163,164] При условима ниског флуенса, чини се да су C_2 и CN траке прикладније за *LIBS* анализу садржаја угљеника у чврстим узорцима од спектралних линија угљеника, због много већег интензитета емисије молекула у односу на атомске и јонске линије угљеника.

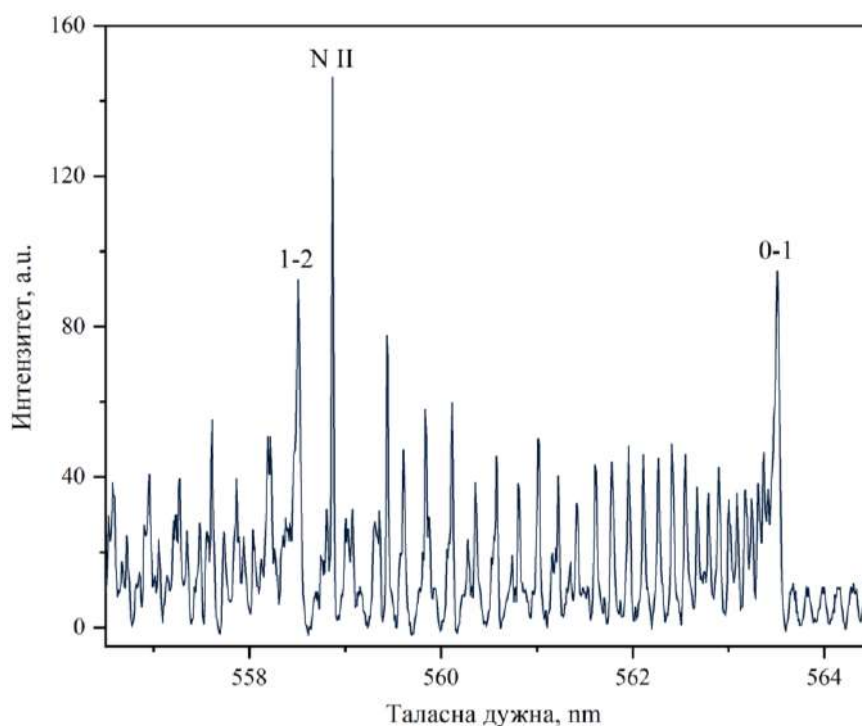
Спектрална емисија емитована из плазме индуковане на материјалима богатим угљеником обично садржи и интензивне траке C_2 и CN. Висока енергија дисоцијације ових молекула, њихова релативно ниска енергија побуђивања првог побуђеног електронског стања и повољна вредност вероватноће прелаза узрокују њихову интензивну емисију, са максималном емисијом на температури од 6200 до 6500 K. Због тога су емисиони спектри ових молекула, првенствено траке Свановог C_2 и ултраљубичастог CN система, погодне за дијагностику хладнијих, периферних делова плазме. С обзиром на методу спектралне детекције која је коришћена у оквиру експеримената за потребе ове дисертације, као и на услове фокусирања која погодује формирању плазме коју карактеришу високе концентрације електрона и температуре, емисија из дела плазме ближе површини мете састоји се од интензивних и проширених спектралних линија атома и јона (из топлије зоне плазме) и молекулских траке из периферног, хладнијег дела плазме.

4.1.2 Дијагностика плазме помоћу C_2 спектра

Дијагностика графитне плазме

Најинтензивније C_2 траке емисионог спектра приказане су на *Слици 4.1.2*. Приказани спектри садрже различите прелазе који омогућавају одређивање ротационе и вибрационе температуре применом методе Болцманове праве или упоређивањем експерименталних и синтетисаних спектра уз помоћ одговарајућих програмских пакета. Ротационе линије су добро разложене, а траке добро дефинисане, што их чини погодним за одређивање ротационе и вибрационе температуре. Присуство ових трака је добар показатељ значајне концентрације угљеника у плазми. Слично CN емисионим спектрима, емисија C_2 се може користити за одређивање концентрације угљеника у мети ако се може искључити допринос угљеника присутног у атмосфери. Пошто за формирање C_2 није потребан азот, који може бити ограничавајући фактор за стварање CN, емисија C_2 је пожељнија за одређивање садржаја угљеника у узорку када се *LIBS* анализа врши у атмосфери која је другачија од ваздуха или у условима смањеног притиска. Идентификација интензивне емисије трака молекула C_2 отвара могућност за проучавање стварања различитих структура угљеника у плазми (наночестица угљеника, фулерена и наслага дијамантских превлака) будући да је овај молекул свакако први међупроизвод у процесу агрегације који почиње са угљениковим радикалом. Таласне дужине молекулских трака C_2 система су приказане на *Слици 4.1.2* и наведене у *Табели 4.1.1*.





Слика 4.1.2 Спектри C_2 Свановог система произведени ласерском аблацијом мете графита. Енергија импулса TEA CO_2 ласера је била 140 mJ, а снап је био фокусиран 8 mm иза мете. Спектри су добијени из зоне плазме која се налази 1 mm изнад површине мете.

Табела 4.1.1 Таласне дужине C_2 система детектоване применом TEA CO_2 ласерски индуковане плазме.

Молекулске врсте	Квантни бројеви доњег и горњег стања	Секвенција	Таласна дужина, nm	Енергија побуђивања, eV	Електронски прелаз
Сванов C_2 систем	4-3	$\Delta v = +1$	468,48	2,39	$d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$
	3-2		469,76		
	2-1		471,52		
	1-0		473,71		
	1-1	$\Delta v = 0$	512,93		
	0-0		516,52		
	1-2	$\Delta v = -1$	558,55		
	0-1		563,55		

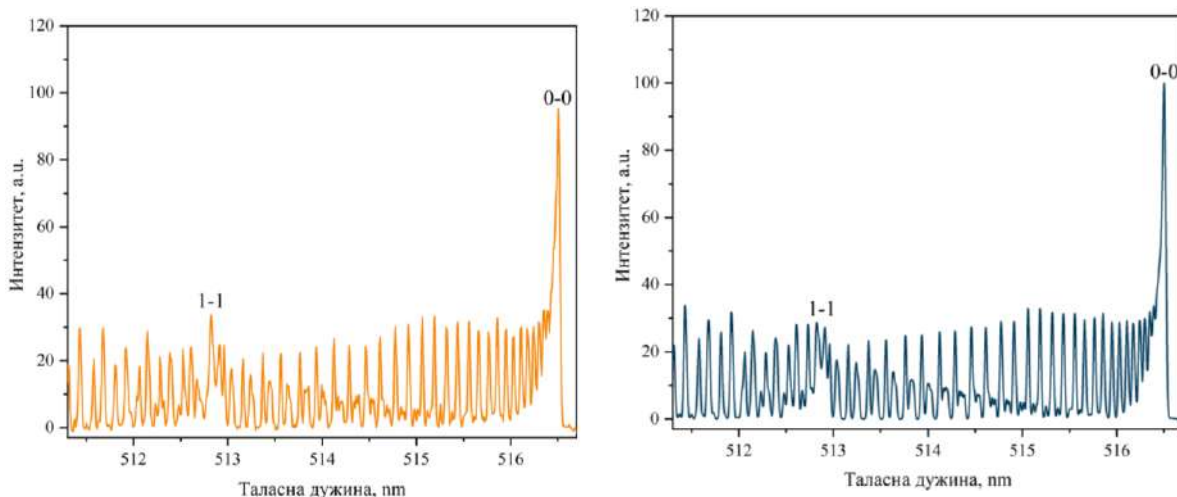
Молекулске траке C_2 и CN система су сложене, при чему је тешко раздвојити ротационе линије за одређивање појединачних интензитета. Уместо методе Болцманове праве за одређивање температуре, користи се метода која пореди теоријски израчунате и експериментално добијене спектре. Насупрот методи Болцманове праве, метода поређења се може применити за раздвајање ротационих линија и када је резолуција спектралног апарата недовољна.

Теоријски израчунат или синтетисани спектар молекулске траке представља функцију температуре и особина профила линије. Резолуција до које је могуће извршити раздвајање ротационе и вибрационе структуре молекула зависи од типа спектралне линије и њене ширине, која се најчешће изражава преко Гаусове ($\Delta\lambda_G$) и Лоренцове ($\Delta\lambda_D$) полуширине. Интензитет линија зависи од ротационе и вибрационе температуре, које могу бити али најчешће нису једнаке. Како би се постигло оптимално поклапање између експерименталних и синтетисаних спектра обично се варирају сва четири параметра ($\Delta\lambda_G$, $\Delta\lambda_D$, T_{rot} и T_{vib}). Експериментални и синтетисани спектри могу имати исти општи облик, али је неопходно скалирати спектре (помножити их одговарајућим коефицијентима) тако да се синтетисани и експериментални спектри поклопе у одабраном спектралном интервалу. Из тог разлога, у оквиру експеримената, вариран је фактор скалирања између експерименталног и синтетисаног спектра. Такође, неопходно је варирати и интензитет базне линије експерименталног спектра.

Како би се смањио број параметара које је потребно варирати, делови C_2 и CN молекулских спектра су претходно снимљени у високој резолуцији, коришћењем посебне експерименталне поставке (конфигурацијом спектрографа веће резолуције, коришћењем погодне спектралне решетке). Добијени профили молекулских трака су поређени са профилима живиних линија сличних таласних дужина (емитоване из живине лампе на ниском притиску), за које је могуће занемарити физичку ширину спектралне линије у односу на инструментални профил. Добијено је да су профили молекулских трака сличних ширина као линије живе и да одговарају инструменталној ширини линија. Из овога је закључено да се профили спектралних линија добијени са средњом резолуцијом могу фитовати са гаусовским профилима у задовољавајућој апроксимацији. За добијање симулираних спектра профил је подешен да буде искључиво Гаусовог облика са полуширином од 0,025 nm. Полуширина је одређена експериментално тако што је поређена полуширина живиних линија блиских таласних дужина, при истим условима снимања.

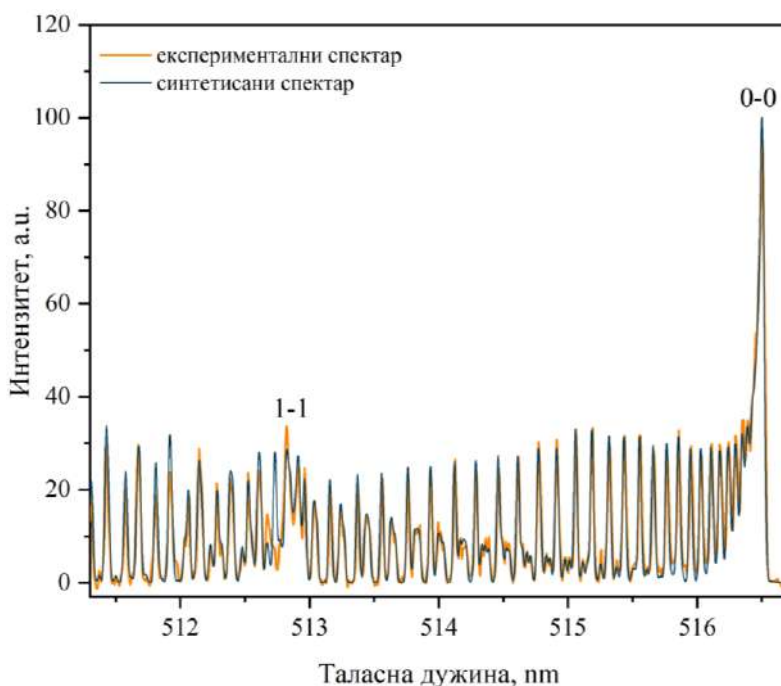
Ако је спектар молекулске траке довољно разложен да омогући одређивање ротационе температуре, онда је пожељно и погодно користити део спектра који не зависи од вибрационе температуре. За секвенцију $\Delta v = 0$ Свановог система, део спектра између (1-1) и (0-0) чела трака не зависи од вибрационе температуре. Ротациона температура се може одредити из односа интензитета чела траке и линија, а ако су Р и R компоненте раздвојене онда се може одредити и из односа компоненти Р гране и чела траке. Међутим, (0-0) чело траке је обично и до неколико пута интензивније од осталих линија ротационе структуре. Ово се дешава на температурама између 3000 К и 8000 К, и у тој области је чело траке веома подложно самоапсорпцији. Сходно томе вредност ротационе температуре одређена на овај начин може бити погрешна и прецењена.

Када су Р и R компоненте добро раздвојене, као што је овде случај, могу се добити тачније вредности температуре из односа интензитета линија Р и R гране. Разлог лежи у чињеници да се интензитет трака у R грани не мења значајно са ротационом температуром. Ово се односи на интензитет трака који остаје сразмеран интензитету чела траке. Са друге стране интензитет линија у Р грани и интензитет чела траке знатно зависи од промена ротационе температуре. У поменутом опсегу температура (3000 до 8000 К), однос интензитета линија из Р и R грана је такав да је самоапсорпција знатно мање изражена него у случају када се пореде са интензитетом чела траке. На *Слици 4.3* су приказани експериментални и синтетисани спектри (0-0) траке Свановог система.



Слика 4.1.3 Експериментални и синтетисани спектар (0-0) траке Свановог система.

Најбоље поклапање између спектра је остварено када вредности ротационе и вибрационе температуре износе 3850 и 3100 К, уз занемаривање благог одступања интензитета чела траке (0-0) које највероватније потиче од самоапсорпције (**Слика 4.1.4**).



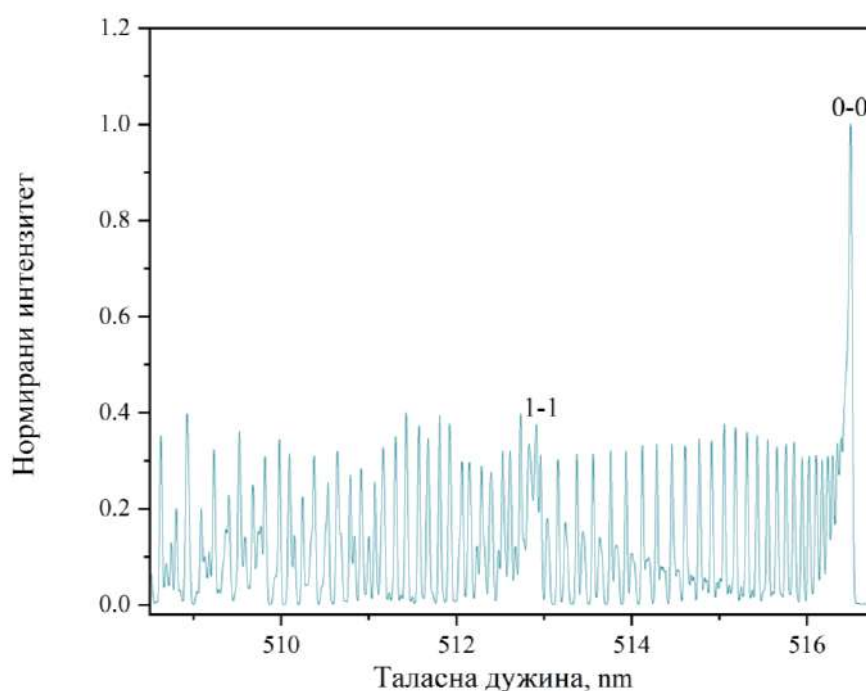
Слика 4.1.4 Спектар трака (0–0) и (1–1) Свановог система C_2 емитованих из плазме индуковане ТЕА CO_2 ласером са енергијом од 140 mJ, фокусираном 8 mm иза графитне мете и снимљене из зоне плазме удаљене 1 mm од површине мете. $T_{vib} = 3100$ K, $T_{rot} = 3850$ K, $\Delta\lambda_G = 0,025$ nm.

Међутим, секвенција (0-0) није одговарајућа за одређивање вибрационе температуре, пошто су доступна само два чела трака, чији су интензитети значајно различити на очекиваним

температурама (последица самоапсорпције) и чији однос интензитета не зависи само од промена вибрационе температуре.

Дијагностика плазме индуковане на тефлону

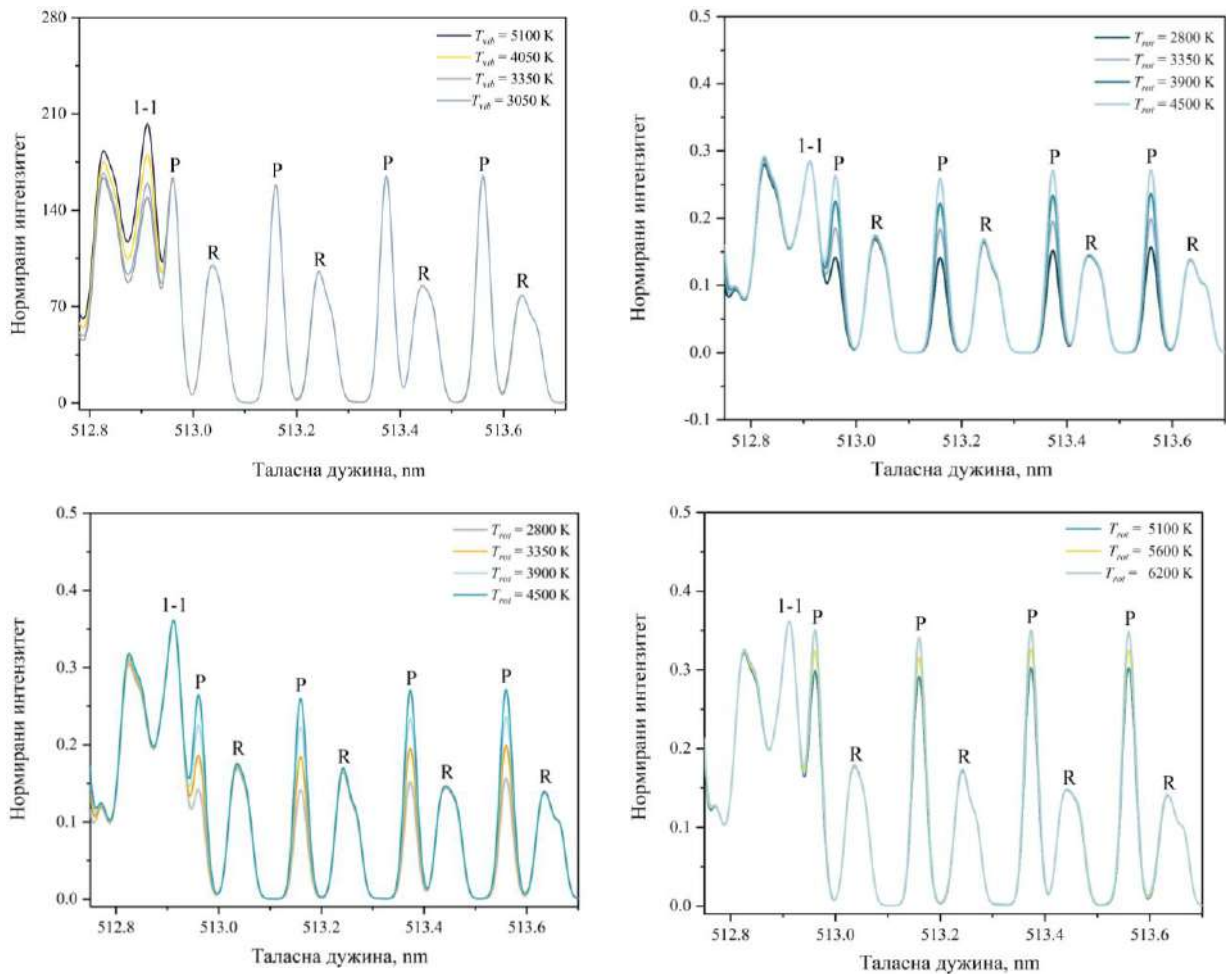
Емисија Свановог система C_2 молекула добијена је из зоне плазме ближе мети, док је на удаљеностима већим од 0,6 mm интензитет емисије занемарљив. Ова просторна расподела се разликује од оне добијене за графит и неке друге материјале, где се емисија такође добија из делова плазме удаљених од мете. Разлог за детекцију емисије C_2 трака само у близини површине мете са које атоми угљеника улазе у плазму, свакако лежи првенствено у хемијском саставу анализираниог материјала. Тефлон је вештачки материјал сачињен од дугих ланаца флуорокарбона $(C_2F_4)_n$ и изузетно је хемијски инертан при атмосферским условима. Међутим, атоми флуора са атомима угљеника могу наградити више различитих хемијских врста у плазми, од којих је најстабилнији молекул CF.



Слика 4.1.5 Део експерименталног спектра секвенције $\Delta v = 0$ C_2 Свановог система. Енергија ласерског импулса је 160 mJ, фокусирана 5 mm испред мете. Спектар је снимљен са дела плазме паралелне са метом, на удаљености 0,3 mm од површине тефлона.

Као што је приказано на **Слици 4.1.5**, спектар чела траке (0-0) је делимично суперпониран интензивним и снажно проширеним (узрокованим Штарковим ефектом) спектралним линијама једанпут јонизованог азота. Због тога се не може користити цела трака за процену ротационе температуре, односно спектар (0-0) траке се не може нормирати интензитетом чела траке. Повољна околност је та што је за дате експерименталне услове спектар (0-0) траке довољно добро разложен (у зони ближе челу (1-1) траке) тако да су гране Р и R добро раздвојене. Теоријски однос интензитета R компоненти и чела (0-0) траке скоро да не зависи од температуре, па сходно томе ни релативни интензитети R компоненти не зависе од температуре. Зато је могуће нормирати ротационе линије спектра трака користећи интензитете

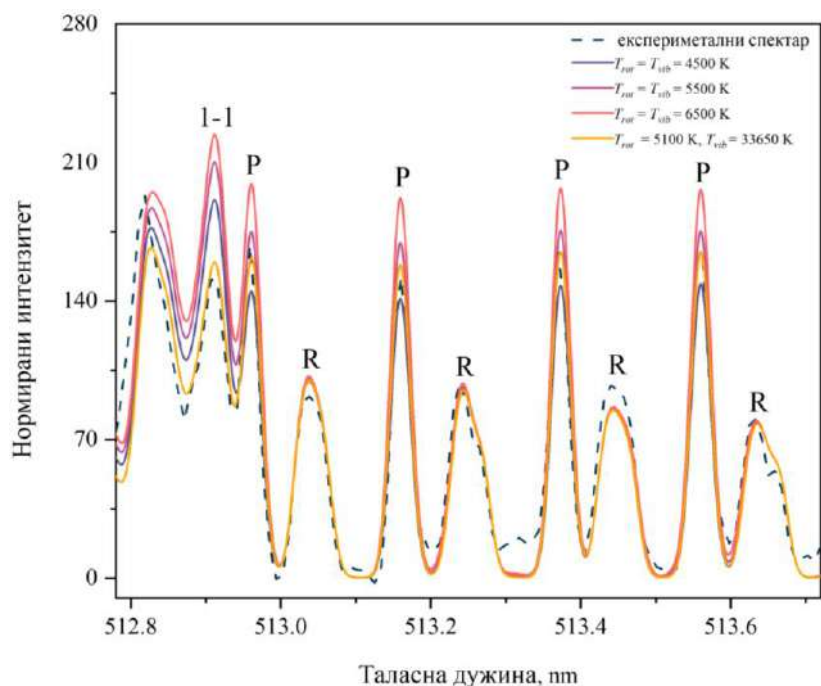
R компоненте, како би се избегао проблем преклапања чела траке и самоапсорпције (Слика 4.1.6 - 4.1.9).



Слика 4.1.6 Теоријски спектри секвенције $\Delta v = 0$ C₂ Свановог система. Енергија ласерског импулса је 160 mJ, фокусирана 5 mm испред мете. Спектар је снимљен са дела плазме паралелне са метом, на удаљености 0,3 mm од површине тефлона. **а)** T_{rot} је константна, док су T_{vib} променљиве; **б)** T_{vib} је константна, док су T_{rot} променљива.

За процену температуре из C₂ молекулског спектра у периферним деловима плазме прво је одређена ширина профила експериментално добијених линија Р гране, користећи чињеницу да су њихове компоненте веома блиске по таласној дужини. Деконволуцијом је показано да профил линија припада Гаусовом типу, са полуширином приближно еквивалентном ширини инструменталног профила од 0,027 nm. Показано је одлично слагање поређењем експерименталних и синтетисаних линија R гране. Са дефинисаним спектралним профилем и приближном вредношћу за ротациону температуру, одређени су фактор скалирања и базна линија тако да се експериментални и синтетисани интензитети линија R грана подудару што је боље могуће. У обзир су узете само спектрално изоловане R линије из краткоталасног дела (0-0) траке, како би се избегао утицај проширених N II линија. У следећем кораку, вредност за ротациону температуру се подешава како би се постигло најбоље подударање линија Р гране у краткоталасном делу (0-0) трака. Вредност вибрационе температуре не утиче на нормирану расподелу интензитета C₂ дела спектра који лежи између чела (0-0) и (1-1), што олакшава

поклапање и повећава тачност. Применом описаног поступка показано је да се најбоље слагање постиже када је вредност ротационе температуре 5100 К (*Слика 4.1.7*).



Слика 4.1.7 Део експерименталног и синтетисаног спектра секвенције $\Delta\nu = 0$ C_2 Свановог система. Енергија ласерског импулса је 160 mJ, фокусирана 5 mm испред мете. Спектар је снимљен са дела плазме паралелне са метом, на удаљености 0,3 mm од површине тefлона.

Једноставним поређењем експерименталног и синтетисаног чела траке (0-0) долази се до закључка да су интензитет и профил чела траке делимично пертурбовани услед самоапсорпције, јер је самоапсорпција израженија при већим интензитетима. Стога, када се упоређују експериментални и синтетисани молекулски спектри, увек треба проверити присуство самоапсорпције код најинтензивније траке. У сваком случају, пожељно је избећи нормирање спектра коришћењем чела најинтензивније траке.

4.1.3 Дијагностика плазме помоћу CN спектра

Дијагностика плазме индуковане на графиту

Емисиони LIBS спектри CN трака у опсегу таласних дужина 357-360 nm, 384-389 nm и 414-422 nm приказани су на *Слици 4.1.8*. При енергији импулса од 140 mJ и за дати ниво спектралне резолуције, ротациона структура трака је јасно видљива, али линије нису довољно добро раздвојене да би омогућиле одређивање ротационе температуре. С друге стране, прва три чела секвенције $\Delta\nu = 0$ и $\Delta\nu = -1$ су добро разложене и погодне за одређивање вибрационе температуре.

LIBS спектри CN трака се састоје од секвенција CN траке $\Delta\nu = +1, 0$ и -1 . Секвенција $\Delta\nu = +1$ садржи вибрационе траке (1-0), (2-1) и (3-2), $\Delta\nu = 0$ садржи (0-0), (1-1), (2-2), (3-3) и (4-4) и $\Delta\nu = -1$ садржи (0-1), (1-2), (2-3), (3-4), (4-5), (5-6) и (6-7). Уочене CN молекулске траке су приказане на *Слици 4.1.8*, а њихове одговарајуће таласне дужине су таблично представљене у **Табели 4.1.2**. Како снимљени узорци не садрже CN везе у својој структури, уочене емисионе

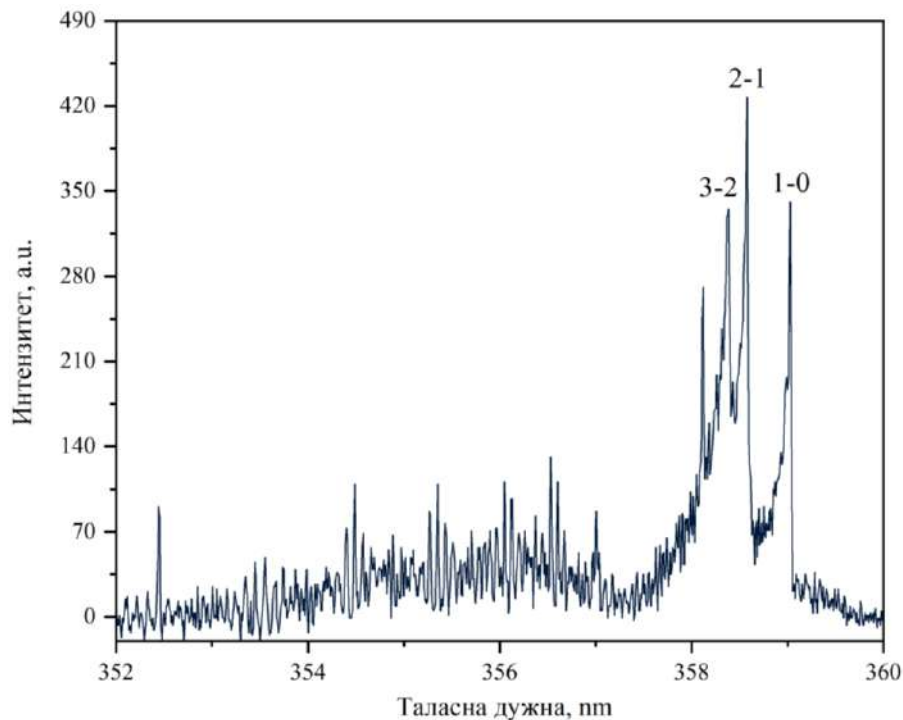
траке су последица формирања CN молекула рекомбинацијом атомског угљеника или молекула C₂ у плазми узорка са молекулима азота из ваздуха. Механизми формирања молекула CN се могу описати следећим реакцијама [165]:

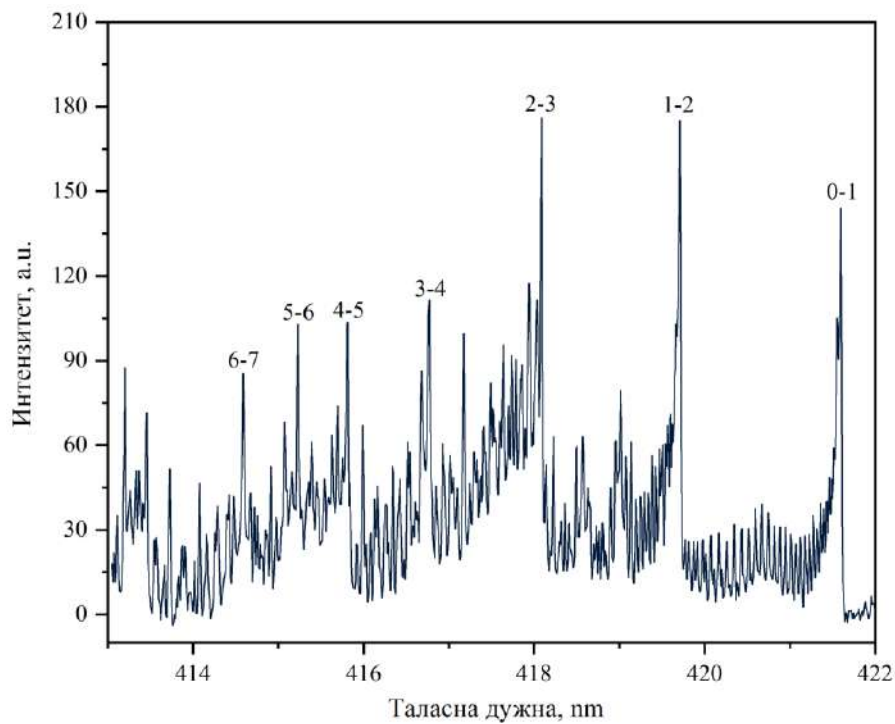
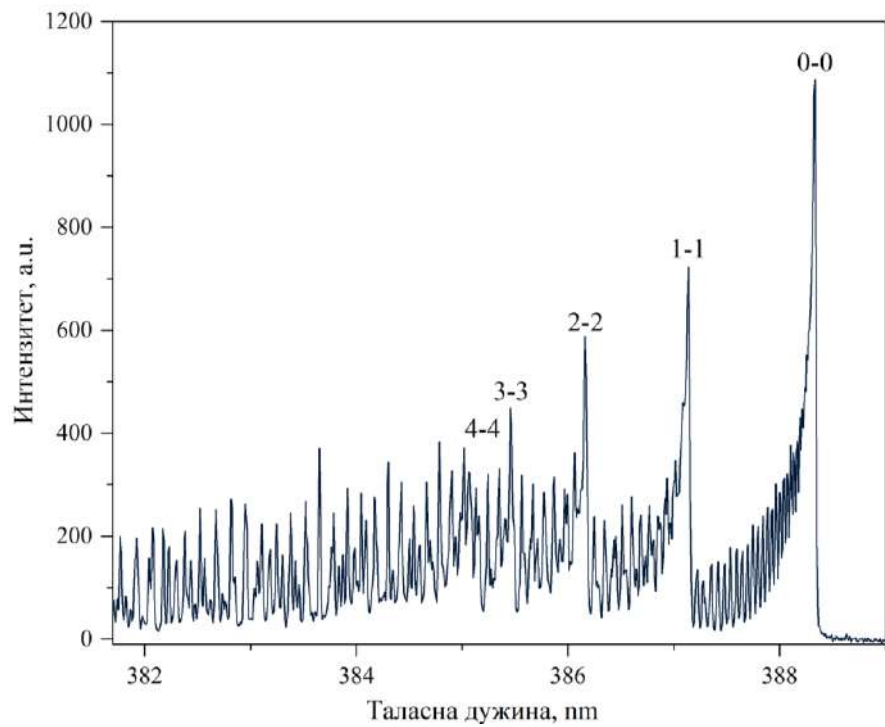


Еволуција емисије CN се квалитативно разликује од емисије C и C₂. Након брзог почетног распада, сличног као код C₂, емисија CN опада знатно спорије, што сугерише да се формирање CN одвија током неколико микросекунди. Закључак је да се C₂ емитује са површине мете или формира у њеној близини, док се CN формира на периферији облака угљеникове паре углавном кроз реакцију:



Исти процеси могу објаснити резултате добијени при атмосферском притиску. Чињеница да се јак CN сигнал детектује у раним временима може бити последица остатка CN формираног у претходним ласерским мерењима.





Слика 4.1.8 Спектри CN ултраљубичастог система, произведени ласерском аблацијом мете графита. Енергија импулса TEA CO₂ ласера је 140 mJ, а снап је фокусиран 8 mm иза мете. Спектри су добијени из зоне плазме која се налази 1 mm изнад површине мете.

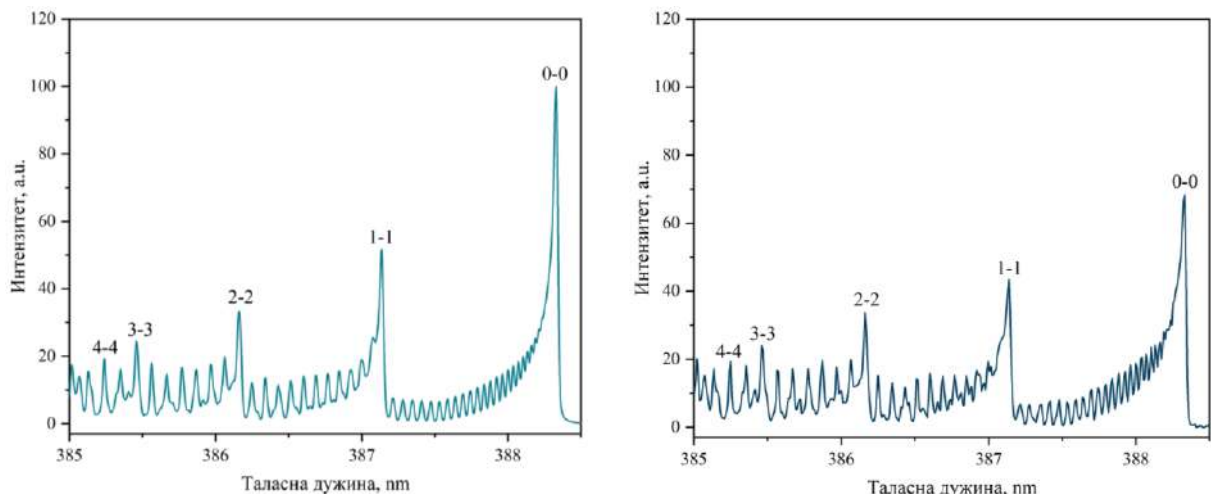
Табела 4.1.2 Таласне дужине CN система детектоване применом ТЕА CO₂ ласерски индуковане плазме.

Молекулске врсте	Квантни бројеви доњег и горњег стања	Секвенција	Вибрационе траке	Таласна дужина, nm	Енергија побуђивања, eV	Електронски прелаз
<i>CN</i> <i>ултраљубичасте систем</i>	3-2	$\Delta v = +1$		358,39	3,19	$B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$
	2-1		(5-6)	358,59		
	1-0		(4-5)	359,04		
	2-2	$\Delta v = 0$	(1-2)	386,19		
	1-1		(0-1)	387,14		
	0-0		(3-2)	388,34		
	3-3		(2-3)	385,47		
	4-4		(3-4)	385,09		
	5-6	$\Delta v = -1$		415,24		
	4-5			415,81		
	3-4			416,78		
	2-3			418,10		
	1-2			419,72		
	0-1			421,60		

Структура (0-0) траке CN система је знатно мање погодна за одређивање ротационе температуре него у случају C₂ система. Чак и када се користи спектроскопска поставка високе резолуције и даље је потребно ослонити се на однос између интензитета ротационих линија и чела траке, које је подложно самоапсорпцији. За експериментално одређени профил може се показати да нормирани профил (0-0) чела траке, који је изнад 40% интензитета (нормирано на максимални интензитет), слабо зависи од промене температуре.

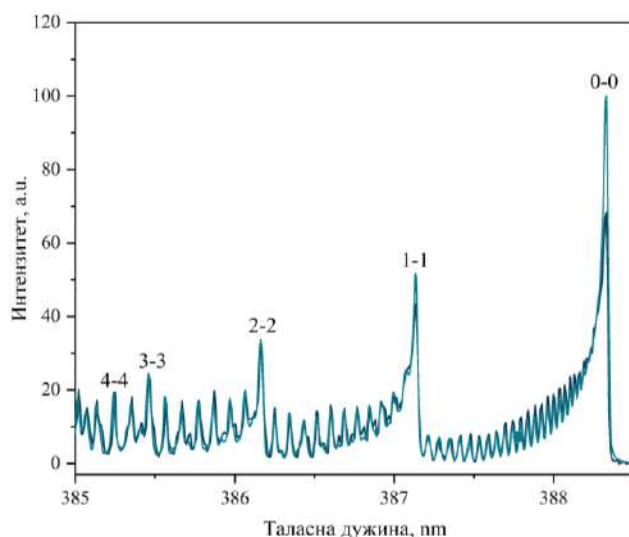
Утицај самоапсорпције се може једноставно проценити поређењем горњег дела профила измереног и синтетисаног (0-0) чела траке. У случају самоапсорпције експериментални профил ће бити шири од теоријског, синтетисаног профила. Самоапсорпција обично шири профил линије и постаје израженија за јаче интензитета. Ако се претпостави да је самоапсорпција знатно мања на 40% него на 100% онда је боље нормирати спектар на интензитет (0-0) чела траке који одговара ширини синтетисаног спектра на 40% интензитета. Та ширина у овом случају износи 0,071 nm. Овакав приступ има за циљ смањење утицаја самоапсорпције и сличан је фитовању молекулског спектра без чела трака. Утврђено је да је температура добијена фитовањем молекулских трака без чела траке слична температури која се добије фитовањем читаве ротационе траке са симулираним спектрима који су кориговани на самоапсорпцију.

Спектар за секвенцију $\Delta v = 0$ CN система, који је добијен при истим експерименталним условима као и C₂ спектар, приказан је на *Слици 4.1.9*.



Слика 4.1.9 Експериментални и синтетисани спектар (0-0) траке CN система.

Експериментални и синтетисани спектри су нормирани на интензитет који одговара 40% максималне вредности за синтетисани спектар. Као што се може видети из односа интензитета (0-0) чела траке експерименталних и синтетисаних спектра, при задатим условима ова секвенција показује значајан утицај самоапсорпције што значи да се не може користити за одређивање температуре (Слика 4.10). Експериментални спектар који показује ефекат самоапсорпције није могуће ускладити са теоријским. Упркос томе, покушано је фитовање дела (0-0) траке нижег интензитета уз оптимизацију ротационе температуре. Прилично добро поклапање је остварено за вредност ротационе температуре на 4900 К, где су као што је и очекивано, ротационе линије трака јачих интензитета показале позитивно одступање од одговарајућих синтетисаних линија. Спектар преосталих чела трака је фитован оптимизацијом вибрационе температуре, имајући у виду да ће интензитети трака већег интензитета бити мањи у односу на исте траке у синтетисаним спектрима, као последица самоапсорпције.



Слика 4.1.10 Спектар (0-0), (1-1) и (2-2) трака CN система емитованих из плазме индиковане ТЕА CO₂ ласером са енергијом од 140 мЈ, на растојању $l = -8$ мм од графитне мете и снимљене у зони плазме 1 мм изнад површине мете. $T_{vib} = T_{rot} = 4900$ К.

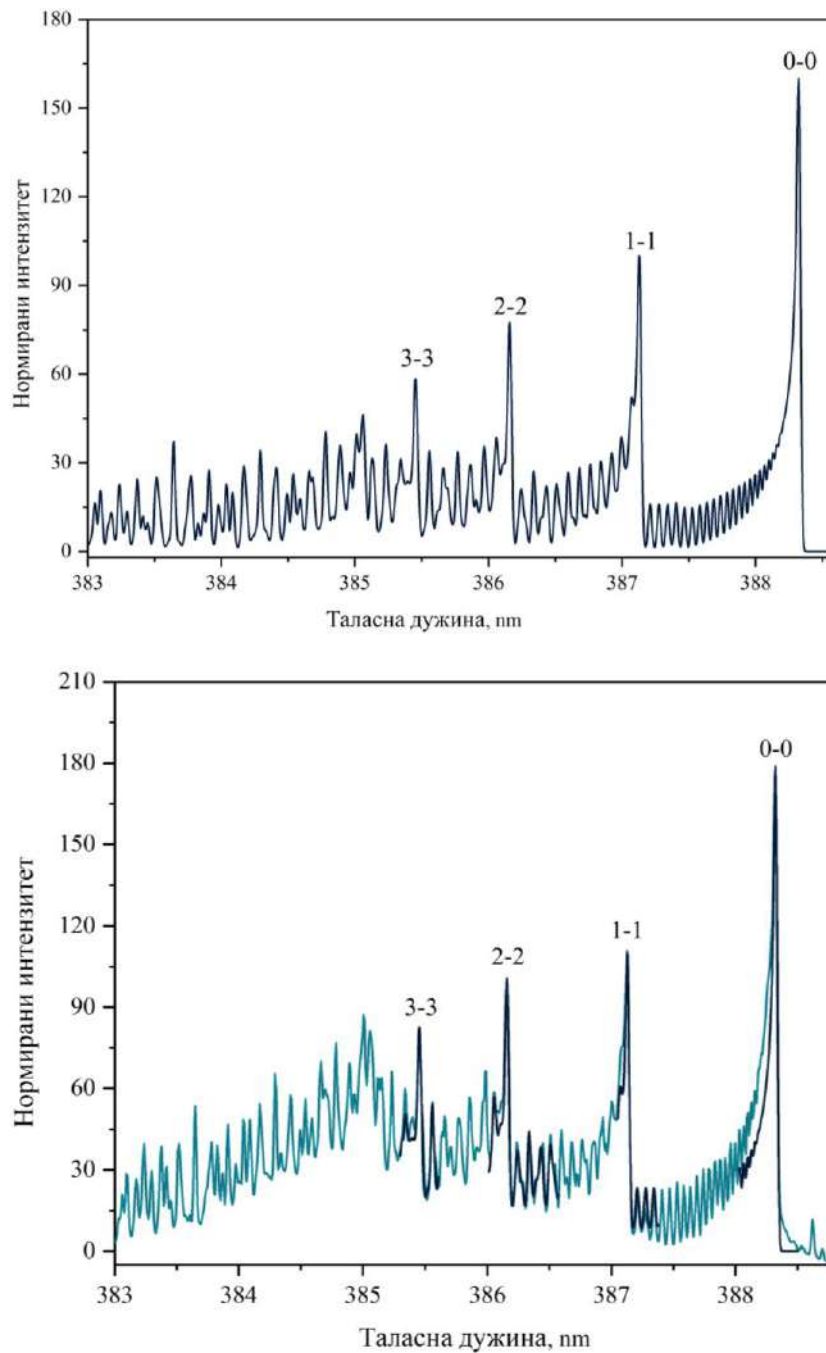
Прилично добро поклапање је остварено за вибрациону температуру на 4900 K. Добијена температура је вероватно прецењена због самоапсорпције, али грешка би свакако била већа да су спектри нормирани према максималном интензитету (0-0) трака. Разлика између вредности за температуре које су добијене помоћу C₂ и CN система се може приписати и чињеници да се ови молекулски системи јављају у различитим зонама плазме, услед различитих енергија побуђивања и енергије дисоцијације молекула. Ово такође може објаснити експериментално утврђену слабу зависност између мерене температуре и растојања од мете или од енергије импулса (110 до 160 mJ).

Претходне LIBS студије емисионог спектра C₂ и CN молекула су углавном указивале на температуре веће од 7000 K, мада су мерене и температуре у опсегу од 4000 до 6000 K. [159,166–168] Поменути студије су урађене под различитим експерименталним условима у погледу примењеног интензитета ласера, таласне дужине и фреквенције, састава и притиска гаса, као и детекционе поставке. Све ово доприноси емисионом интензитету и онемогућава директно поређење између вредности. Ниже вредности измерених температура може бити повезано са методом мерења, у којој се током процеса експанзије плазме мери временски интегрални интензитет емисије. [169]

Дијагностика плазме индуковане на тефлону

На *Слици 4.1.11* приказан је део спектра трака (0-0) и (1-1), ради лакшег поређења експерименталног и синтетисаног спектра. Чело траке (1-1) није најпогодније за одређивање вибрационе температуре. Постављањем унапред одређене ротационе температуре од 5100 K, најбоље поклапање је постигнуто за температуру вибрације од 3350 K. Због знатно мањих разлика енергија између суседних ротационих нивоа, у односу на вибрационе, ротациона температура поузданије описује стварно стање плазме и одговара температури гаса. У условима јаким електричних или магнетних поља у плазми, температуре електрона и тешких честица могу бити значајно различите, чак и при атмосферском притиску. Штавише, у деловима плазме где је посматрани молекул предмет динамичке хемијске равнотеже (дисоцијација и стварање молекула), значајан део побуђених електронских стања јавља се током формирања молекула, што чини његову популациону расподелу осетљивом на хемијске процесе. Другим речима, расподела неких побуђених стања може значајно одступати од Болцманове расподеле за дату температуру плазме, што доводи до великих грешака у одређивању вибрационе температуре из емисије молекулских трака.

За разлику од Свановог C₂ система, интензивна емисија $\Delta v = 0$ секвенције В-Х ултраљубичастог система CN молекула детектована је на удаљеностима до 2 mm од површине мете. У уском спектралном опсегу од 385,5 до 388,5 nm постоје добро разложена и интензивна чела (0-0), (1-1), (2-2) и (3-3) трака које су врло погодне за одређивање вибрационе температуре. С друге стране, ротациона структура секвенције $\Delta v = 0$ нема карактеристике погодне за нормирање спектра и превазилажење самоапсорпције која би могла бити присутна. С обзиром на методу детекције спектра која се користи у овом раду, додатни проблем при третирању емисионих трака овог система је преклапање са линијама O I, O II и N II. Ово је посебно изражено у густој и врелој плазми, када линије ових елемената постају интензивне, са веома проширеним профилима као последица Штарковог ефекта.

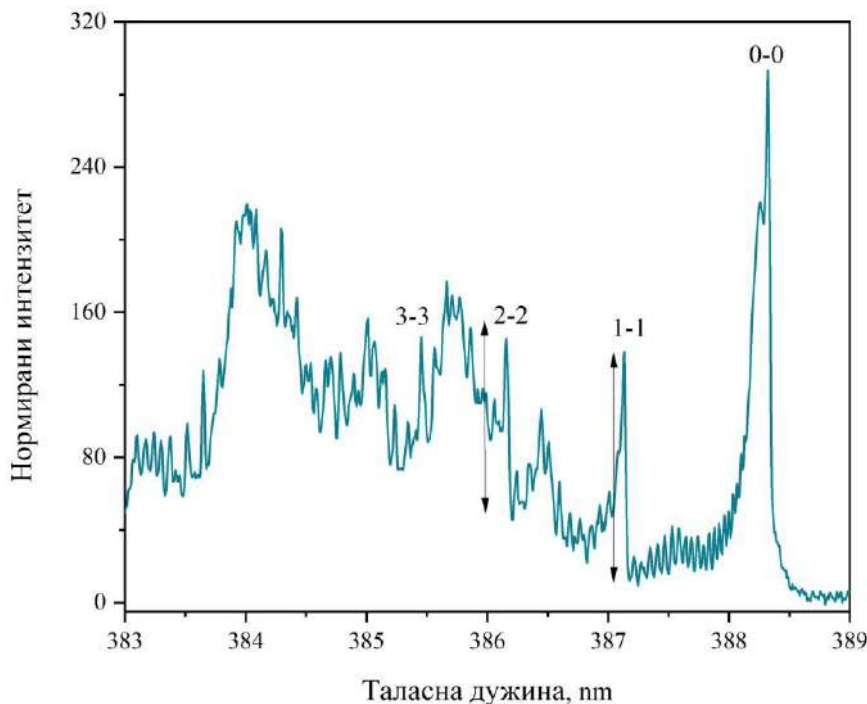


Слика 4.1.11 Спектар CN система који приказује део плазме паралелан са метом, на растојању 0,3 mm од површине мете тефлона. $T_{rot} = T_{vib} = 7150$ K, $\Delta\lambda_G = 0,027$ nm.

На **Слици 4.1.11** приказан је део секвенције $\Delta v = 0$ ултраљубичастиог CN система емитованог из дела плазме на удаљености 0,3 mm од површине мете тефлона. Приказан је и синтетисани спектар за температуре $T_{rot} = T_{vib} = 7150$ K и Гаусовом полуширином профила од 0,027 nm. Поређењем ова два спектра, може се закључити да је експериментално добијени спектар суперпониран над симетричном, широком линијом (полуширина профила већа од 2 nm) са максимумом на 385,1 nm. Није лако прецизно одредити порекло ове линије, која може настати преклапањем проширених линија O II (385,08, 385,10, 385,15 и 385,24 nm). Такав спектар не може се у целини уклопити са теоријским спектром, како би се одредила температура.

Међутим, у овом случају могуће је упоредити експерименталне и синтетисане спектре у врло уском спектралном подручју. Чела трака и уски суседни део ротационе структуре око њих могу бити погодни за процену температуре. За дату температуру од 7150 К, чела (2-2) и (3-3) трака се врло добро уклапају, (1-1) одговара прилично добро, док се траке (0-0) не подударају (*Слика 4.1.11*). Разлог за то је самоапсорпција, а даља потврда ове претпоставке је разлика у ширини експерименталног и синтетисаног чела (0-0) траке. Експериментално добијена чела траке су шира због појаве самоапсорпције. Без обзира на појаву самоапсорпције најинтензивнијих делова спектра секвенције, мање интензивна чела се могу користити за процену температуре на периферији плазме.

Утицај најгушћих и најтоплијих делова плазме на емисију секвенције $\Delta v = 0$ из зоне плазме на растојању 0,9 mm од површине мете тефлона је много израженији (*Слика 4.1.12*). Линеје кисеоника (388,22, 388,24, 388,32 nm) преклапају се са челом (0-0) траке. Ротациону структуру нарушава група проширених линија јона угљеника, кисеоника и азота, што спречава њихову употребу за дијагностику плазме. Међутим, неки детаљи о стању плазме могу се извући из детаља спектра. На пример, поређењем интензитета чела (1-1) и (2-2) трака, добијена је температура чија је вредност приближно 7200 К.



Слика 4.1.12 Спектар секвенце $\Delta v=0$ ултраљубичастог система CN. Енергија ласерског зрачења је 160 mJ, фокусирана 5 mm испред мете.

4.1.4 Одређивање параметара плазме

4.1.4.1 Температура побуђивања

Одређивање концентрације електрона у плазми индукованој на графитној мети

Мерење Штаркових профила спектралних линија у плазми изазваној ласерским зрачењем, и њихова примена за одређивање концентрације електрона, повезана је са потешкоћама као што су временски нестационарна (транзијентна) природа плазме, њена оптичка дебљина и просторна нехомогеност [170,171]. Код временски интегралених мерења, ситуација је сложенија јер добијени експериментални профили на неки начин представљају конволуцију профила добијену из различитих делова плазме, током различитих периода временске еволуције плазме. Ипак, добијене концентрације електрона могу пружити индикацију просечних вредности током временске еволуције плазме, корисне за поређење концентрације електрона у различитим експерименталним условима.

Концентрација електрона је одређена из Штарковог ширења линије C I 247,8 nm, коришћењем дифракционе решетке са дисперзијом од 0,053 nm/mm. Деконволуција експерименталног спектра изведена је применом Фојтовог профила са фиксираним Гаусовом ширином, претпостављајући да је Лоренцова компонента последица Штарковог ширења:

$$w_m = 0,5346 \cdot w_L + \sqrt{0,2169 \cdot w_L^2 + w_G^2} \quad (4.4)$$

$$w_G = \sqrt{w_D^2 + w_i^2} \quad (4.5)$$

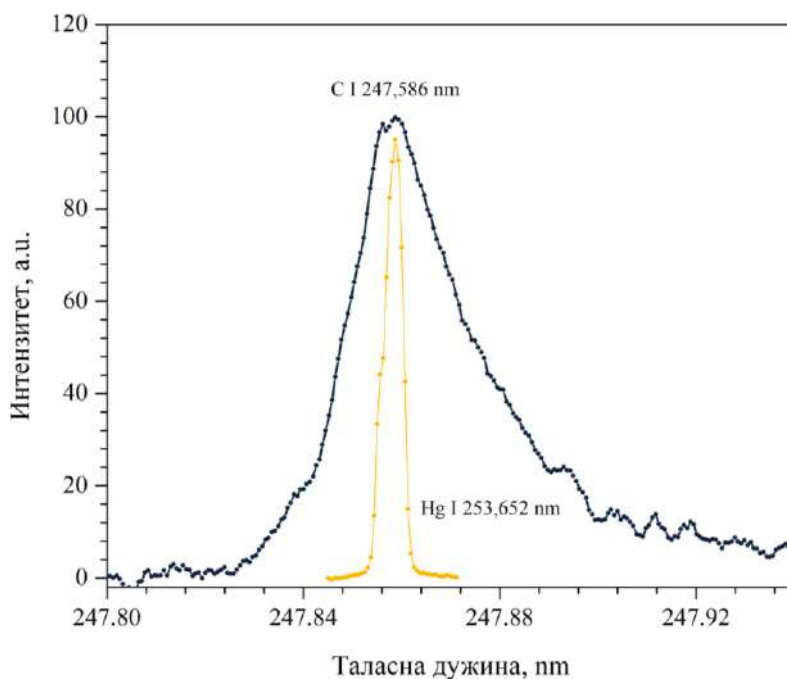
где чланови w_m , w_L , w_G , w_D и w_i представљају Лоренцову, Гаусову, Доплерову и инструменталну ширину. Гаусова компонента Фојтовог профила узета је као комбинација инструменталног и Доплеровог ширења. Инструментални профил, односно резолуција спектрографа зависи од таласне дужине, тако да је изабрана линија живе која се налази у близини линије C I 247,8 nm. Инструментални профил је одређен из профила линије Hg I 253,65 nm емитоване из живине лампе ниског притиска и износи 0,004 nm (за ширину улазног разреза од 20 μm). Због високе температуре плазме изазване ласером, Доплерово ширење се не може увек занемарити, посебно када је атом емитер мале масе, као што је случај са угљеником. Доплерова ширина линије $\Delta\lambda_D$ је процењена помоћу израза:

$$\Delta\lambda_D = 7,16 \cdot 10^{-17} \lambda_0 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (4.6)$$

где је $\Delta\lambda_D$ пуна ширина на половини максимума Доплеровог профила, λ_0 је таласна дужина спектралне линије у nm, T је температура, а M је моларна маса емитера. За линију C I 247,8 nm, у температурском интервалу између 10 000 K и 20 000 K, израчунато је да је $\Delta\lambda_D$ између 0,005 nm и 0,007 nm, дакле нешто више од измерене половине ширине инструменталног профила. Укупна Гаусова ширина, израчуната као комбинација инструменталне и Доплерове

ширине је између 0,006 nm и 0,008 nm. Уз процењени Гаусов допринос, Штаркови профили су деконволуирани из експерименталних профила, занемарујући све остале физичке процесе који могу допринети Лоренцовом профилу.

На *Слици 4.1.13* приказан је пример експерименталног профила линије C I 247,8 nm, добијеног из плазме индиковане ласером импулсне енергије од 140 mJ. Ласерски сноп је фокусиран на површину мете графита, а на разрез је пројектована емисија плазме из региона плазме који се налази на растојању 1 mm од површине мете. Поређења ради, на истој слици приказан је и инструментални профил линије Hg I 253,65 nm. Измерени профил линије C I 247,8 nm, поред Штарковог ширења и помераја, такође приказује асиметрију која је карактеристична за Штаркове профиле атомских линија.



Слика 4.1.13 Профили атомских линија угљеника 247,856 nm и живе 253,652 nm добијене под истим експерименталним условима. Полуширина линије C I 247,856 nm износи 0,028 nm. Енергија ласера је 140 mJ.

Приликом експерименталног мерења (временски-интегрална детекција сигнала), уочена је асиметрија профила линије која је делимично последица различитих вредности ширина линија, помераја и интензитета који одговарају различитим фазама еволуције плазме. Међутим, ова чињеница не утиче на добијене резултате, јер се може претпоставити да је главни допринос временски-интегралном спектру дошао из врло ограниченог временског интервала. За различите услове фокусирања, од 3 mm иза мете до 3 mm испред мете, одређена је Штаркова ширина од 0,022 до 0,040 nm, за зону плазме на 1 mm испред површине узорка. Коришћен је израз за процену концентрације електрона из Штарковог ширења спектралне линије, користећи теоријске параметре проширења (w_e) преузете из литературе:

$$\Delta\lambda_s = 2 \cdot w_e \frac{n_e}{10^{17}} \quad (4.7)$$

где је $\Delta\lambda_s$ Штаркова ширина (FWHM), w_e је теоријски параметар Штарковог ширења и n_e је концентрација електрона изражена у cm^{-3} . За линију C I 247,9 nm, теоријски параметар w_e на температури од 20000 K износи $0,417 \cdot 10^{-3}$ nm. Када је ласерски сноп фокусиран 3 mm иза мете, израчуната концентрација електрона износи $2,6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. За ласерски сноп фокусиран 3 mm испред мете, концентрација електрона износи $4,8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. С обзиром на асиметрију профила, израчунате концентрације електрона могу се проценити са тачношћу до 25%.

Одређивање концентрације електрона плазме индуковане на тефлону

У интеракцији ласерског зрачења и тефлона, настаје плазма која емитује јаке атомске и јонске линије угљеника и молекулске C₂ и CN траке, које су погодне за дијагностику плазме.

У типичној LIBS плазми, најинтензивније линије угљеника у оптичкој области су атомска C I 247,86 nm и јонска C II 283,67 nm линија. Атомска линија је интензивнија од свих јонских линија, осим у језгру плазме, због чега је погоднија за дијагностику плазме у ширем опсегу температуре и густине електрона. Међутим, јонска линија C II 283,67 nm има предност пошто има приближно двоструко шири профил линије за исту концентрацију електрона (Табела 4.1.3), чиме се избегава потреба за бољом спектралном резолуцијом спектрографа. Симетрија јонских линија и асиметрија профила атомских линија додатна су предност јонских линија за мерење Штарковог ширења. Лакше је одредити полуширину симетричних профила фитовањем, са бољом тачношћу. Примена C II 283,67 nm за дијагностику плазме ограничена је умереном, блиском C II 283,67 nm линијом. У зависности од инструменталног профила и густине електрона, ове две линије би се могле делимично преклапати. С друге стране, ове две линије имају исте енергије побуђивања, односно њихов однос интензитета не зависи од температуре, што олакшава деконволуцију.

Табела 4.1.3 Параметри линија угљеника релевантних за дијагностику плазме:

C линије (nm)	w (nm)	d (nm)	w (nm)	d (nm)	E_{pob} (eV)	$A \cdot g$ (10 ⁸)
	$T = 10^4 \text{ K}, n_e = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$		$T = 2 \cdot 10^4 \text{ K}, n_e = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$			
C I 247,86	0,00361	0,00438	0,00417	0,00477	7,68	8,4
C II 283,67	0,00928	0,00724	0,00767	0,00573	16,33	13,2
C II 283,76	-	-	-	-	16,33	6,58
C II 250,91	-	-	-	-	18,65	1,88
C II 251,21	-	-	-	-	18,65	3,37

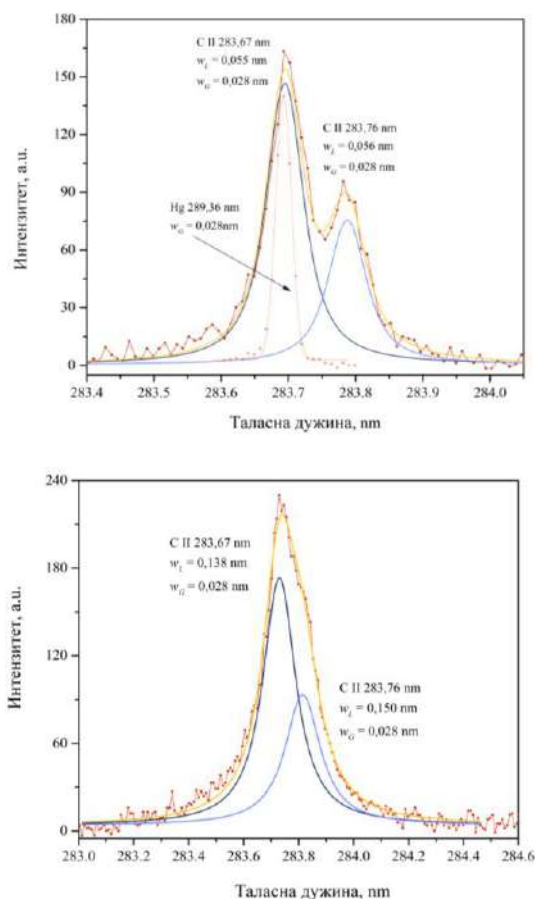
w је пуна ширина на половини максимума профила, d је померај профила (у овом случају према већој таласној дужини) за дату температуру и густину броја електрона; E_{pob} је енергија побуђивања, а $A \cdot g$ је производ вероватноће прелаза и статистичке тежине

На **Слици 4.1.14 а)** приказани су профили јонских линија угљеника емитованих из дела плазме удаљеног 1 mm од површине тефлона. Инструментални профил је профил живине линије Hg I 289,36 nm, емитован под ниским притиском. Због ниског притиска и температуре гаса у живиној лампи, приказана спектрална линија живе има веома узак физички профил, који се може занемарити чак и у погледу инструменталног профила спектрометара високе резолуције. У поступку деконволуције линија, унети су приближни положаји обе линије и фиксирани су Гаусове компоненте оба профила, изједначавајући их са инструменталним профилем (0,028

nm за примењену ширину прореза од 25 μm). Као резултат поступка деконволуције, добија се приближно иста Лоренцова полуширина за обе линије (0,055 и 0,056 nm).

Као доказ о тачности деконволуције линија, однос интензитета линија (1,95) се одлично слаже са њиховим односом вредности производа $A \cdot g$ (2,01). Растојање између деконволуираних линија ($\Delta\lambda = 0,093$ nm) добро се слаже са разликом њихових таласних дужина ($\Delta\lambda = 0,089$ nm), што указује да јонска линија C II 283,76 nm има приближно исте вредности за константе w и d као линија C II 283,67 nm.

Деконволуција јонских линија угљеника из зоне гушће и топлије плазме, на удаљености 3 mm од мете, приказана је на **Слици 4.1.14 б**). Иако су се профили значајно преклопили и без фиксирања растојања између линија, добијене линије и даље добро одговарају ширини претпостављене удаљености између њих (0,085 nm) и њиховом теоријском односу интензитета (1,80). Добијене ширине Лоренцовог профила обе линије (0,138 и 0,150 nm) подударарају се до 10 %. При већим концентрацијама електрона, када се линије не раздвајају, добијају се тачнији резултати деконволуције фиксирањем истих очекиваних Лоренцових компоненти за оба профила и преклапањем положаја линија C II 283,76 nm коришћењем њихове табличне удаљености у односу на линију C II 283,67 nm. Примена описаних подешавања за деконволуцију даје спектар на **Слици 4.1.14 б**), са односом интензитета деконволуираних линија од 2,02 и Лоренцовом ширином од 0,138 nm.



Слика 4.1.14 Профили јонских линија угљеника емитованих из плазме створене ласерским зрачењем енергије 150 mJ, фокусираним 5 mm испред мете тefлона, емитовани из дела плазме удаљеног а) 1 mm и б) 3 mm од површине мете.

Коришћен је исти израз као и за графит (4.7) за процену концентрације електрона из деконволуираних Штаркових линија при чему су параметри ширења (w_e) преузети из литературе [172]:

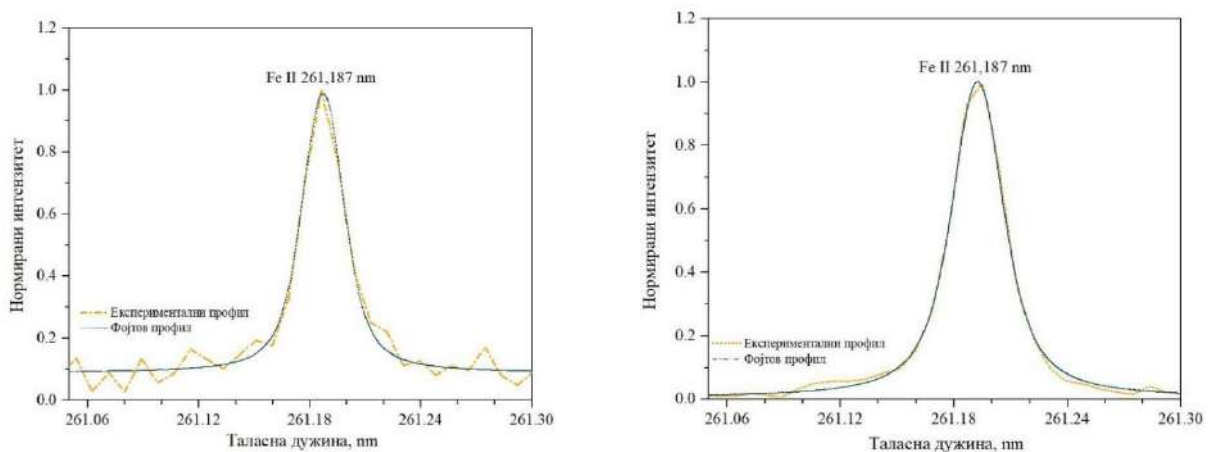
$$n_e = \frac{10^{17}}{2w_e} \Delta\lambda_s \quad (4.8)$$

n_e је концентрација електрона изражена у cm^{-3} .

У испитиваној плазми, у зависности од посматраног растојања у односу на површину мете, добијена је процењена ширина профила од 0,150 до 0,030 nm за линију С II 283,67 nm. Ове ширине профила одговарају густини електрона у опсегу од $1,9 \cdot 10^{17}$ до $9,4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Дакле, линија С II 283,67 nm се може користити за одређивање концентрације електрона у добијеном опсегу. При већим вредностима густине електрона ове две линије ће се више преклапати и грешка деконволуције ће бити већа. С друге стране, при концентрацији електрона мањој од 10^{17} cm^{-3} , јонске линије угљеника имају мали интензитет и тешко их је детектовати. Други проблем за примену горе поменуте линије при нижим концентрацијама електрона је што ширина Штаркових профила постаје упоредива или мања од инструменталног профила типичног спектрометра средње резолуције, што опет повећава грешку деконволуције.

Одређивање концентрације електрона из плазме индуковане на мети угља

За високо јонизовану и густу плазму, судари између наелектрисаних честица доводе до стварања јаког електричног поља које изазива померање и ширење прелаза између атомских нивоа. Поље које настаје се доводи у везу са Штарковим ширењем. [173] Вредности концентрације електрона n_e су процењене мерењем ширења спектралне линије Fe II 261,187 nm (Слика 4.1.15). Штаркова ширина је добијена деконволуцијом експерименталног профила Фојтовим профилем са фиксираном Гаусовом компонентом линије $FWHM$ (инструментални профил) и под претпоставком да је Лоренцова компонента последица Штарковог ширења. Концентрација електрона је израчуната помоћу израза (4.7).



Слика 4.1.15 Спектри јонских линије гвожђа измерених у узорцима угља (а) Ковинац (0,15 % Fe) и (б) Пљевља (1,65 % Fe).

Процењене вредности су биле $n_e = 4,01 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ за угаљ са ниским садржајем гвожђа и $n_e = 6,16 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ за угаљ са високим садржајем гвожђа (Табели 4.1.4).

Концентрације електрона које су добијене из профила линија гвожђа имају знатно ниже вредности у односу на концентрације електрона одређене из профила угљеникових линија (Табела 4.1.4). Добијени резултати указују да до побуђивања и јонизације долази у топлијим зонама плазме, где је и већа концентрација електрона. Другим речима, у складу са јонизационо-рекомбинационом и ексцитационом равнотежом, максимум емисије спектралних линија метала се добија на знатно нижим температурама од неметала. Такође, за исти састав, виша температура подразумева и већу концентрацију електрона у плазми.

Табела 4.1.4 Процењене концентрације електрона за различите узорке.

Узорак	Линија	$\Delta\lambda_s$ (nm)	n_e (cm ⁻³)
Графит	C I 247,76 nm	0,022	$2,6 \cdot 10^{17}$
		0,040	$4,8 \cdot 10^{17}$
Тефлон	C II 283,67 nm	0,150	$1,9 \cdot 10^{17}$
		0,030	$9,4 \cdot 10^{17}$
Угаљ KB	Fe II 261,18 nm	0,038	$4,0 \cdot 10^{16}$
Угаљ ПЕ	Fe II 261,18 nm	0,030	$6,2 \cdot 10^{16}$

Утицај концентрације елемената метала у угљу био је значајно већи за концентрацију електрона него на температуру побуђивања, што је у складу са знатно мањим енергијама јонизације метала у односу на угљеник.

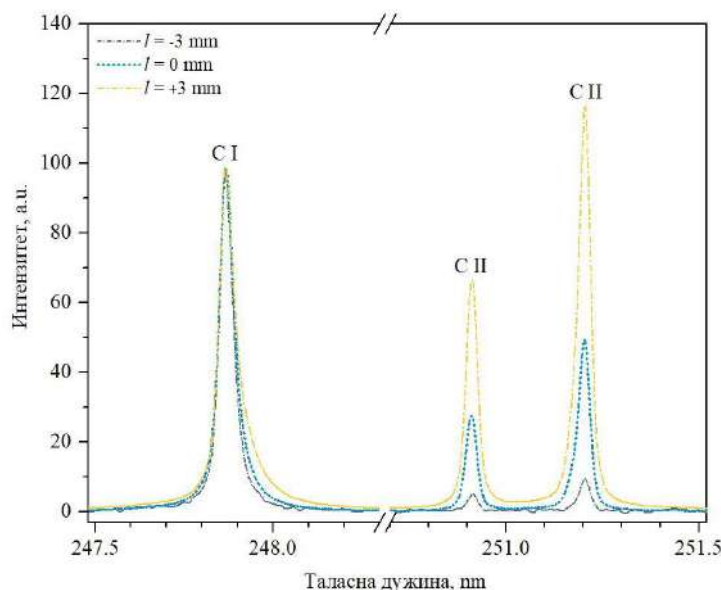
4.1.4.2 Јонизациона температура

Одређивање јонизационе температуре у плазми индукованој на мети графита

Јонизациона температура плазме се одређује из Саха-Егертовог израза, мерењем односа интензитета јонске и атомске линије истог елемента. У условима који владају у плазми индукованој ТЕА CO₂ ласером, две јонске линије угљеника упоредивог интензитета, C II 250,612 nm и C II 251,206 nm, и атомска линија C I 247,856 nm могле би се детектовати истовремено на истом спектру (Слика 4.1.16). Ово је врло zgodно јер се један спектар може користити и за процену густине електрона и температуре плазме, иако детектор CCD који се користи у овим мерењима бележи уски спектрални интервал (око 10 nm за конфигурацију спектрографа са средњом дисперзијом). Осим тога, због непосредне близине ових спектралних линија, нема потребе за калибрацијом спектралне осетљивости.

Пар јонских линија угљеника на 250,91 nm и 251,21 nm и атомска линија на 247,86 nm, веома су погодне за одређивање температуре из односа интензитета јонске и атомске спектралне линије. Ове јонске линије су међу најјачим C⁺ линијама, њихов однос интензитета не зависи од температуре (овај однос може послужити као показатељ тачности мерења интензитета) и налазе се у близини одговарајуће атомске линије угљеника. Није потребно калибрисати спектралну осетљивост спектрометра за мерење релативног односа јонских и атомских линија. Довољно је проценити промене ефикасности дифракционе решетке и квантне ефикасности CCD детектора у уском спектралном опсегу близу 250 nm. Однос између спектралних

интензитета јонских и атомских линија за било који елемент се може приказати следећим изразом (4.8.). Фактор корекције енергије јонизације се рачуна према изразу (4.7).



Слика 4.1.16 Емисионе линије угљеника коришћене за процену јонизационе температуре при различитим фокусима од површине мете.

У литератури [174] и [175] је коришћен однос интензитета за релативно удаљене атомске и јонске линије угљеника за одређивање јонизационе температуре у угљеничној плазми индукованој Nd:YAG ласером. У овом случају, у плазми изазваној ТЕА CO₂ ласером нису детектоване линије двоструко јонизованих јона. Комбиновањем Саха-Егертове једначине за јонизацију, израза за интензитет спектралне линије и Болцманове расподеле за насељеност побуђених нивоа, долази се до следећег израза:

$$\frac{I'}{I} = 4,83 \cdot 10^{15} \frac{g'A \cdot \lambda \sqrt{T^3}}{gA\lambda \cdot n_e} e^{-\frac{(E_{pob} + E_{jon} - \Delta E_{\infty} - E'_{pob}) \cdot 11605}{T}} \quad (4.9)$$

где је I интензитет спектралне линије, $g'A$ је производ статистичке тежине и вероватноће прелаза, λ је таласна дужина спектралне линије, E_{pob} је енергија побуђивана у eV, E_{jon} је јонизациона енергија у eV, ΔE_{∞} је корекциони члан за енергију јонизације нижег јонизационог стања у eV, n_e је концентрација електрона (cm⁻³), и T је температура у К. Корекциони фактор за енергију јонизације је израчунат према следећем изразу:

$$\Delta E_{\infty} = 2,087 \cdot 10^{-8} \sqrt{\frac{n_e}{T}} \quad (4.10)$$

Где је $z = 1$ за јонизацију неутралних врста.

За густину електрона у опсегу од 10^{16} до 10^{17} cm^{-3} , и температурама од 10 000 до 20 000 К, снижење енергије јонизације узроковане наелектрисаним честицама плазме смањује однос интензитета јонске и атомске линије за мање од 10%.

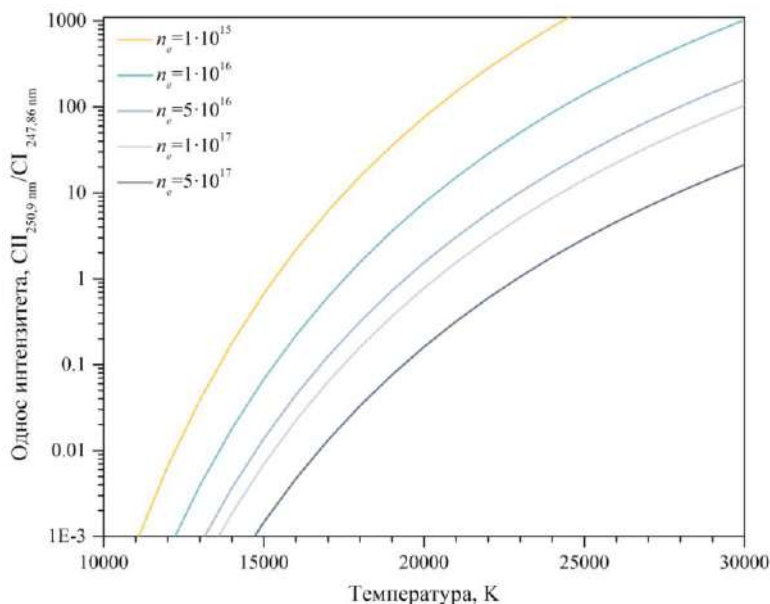
Табела 4.1.5 Параметри угљеничних линија (*NIST Atomic Spectral Database*) који се користе за прорачун температуре плазме.

	С I 247,856 nm	С II 250,912 nm	С II 251,206 nm
Прелаз	$2s^2 2p^2(^1S_0) - 2s^2 2p 3s(^1P_1^0)$	$2s^2 2p^2(^2P_{1/2}) - 2p^3(^2D_{3/2}^0)$	$2s 2p^2(^2P_{3/2}) - 2s^3(^2D_{3/2}^0)$
E_{exc} (eV)	7,68	18,65	18,65
$g \cdot A$ (10^8s^{-1})	0,84	1,88	3,37

Увођењем спектроскопских константи (**Табела 4.1.5**) за линије угљеника у израз (4.9) за С II 250,91/С I 247,86 nm пар линија добија се следећи израз:

$$\frac{I'}{I} = 1,07 \cdot 10^{16} \frac{\sqrt{T^3}}{n_e} e^{-\frac{(22,231 - \Delta E_{\infty}) \cdot 11605}{T}} \quad (4.11)$$

Површине линија угљеника добијене су из Лоренцовог фитовања. На **Слици 4.17** приказана је зависност односа интензитета линија С II 250,9 nm и С I 247,86 nm у функцији од температуре за неколико вредности концентрације електрона између $1 \cdot 10^{15}$ и $5 \cdot 10^{17}$ cm^{-3} .



Слика 4.1.17 Однос интензитета линија угљеника у функцији од температуре за неколико различитих вредности концентрације електрона.

Израз (4.8) садржи два параметра, концентрацију електрона и температуру, и може се користити за одређивање једног од ових параметара ако је други познат.

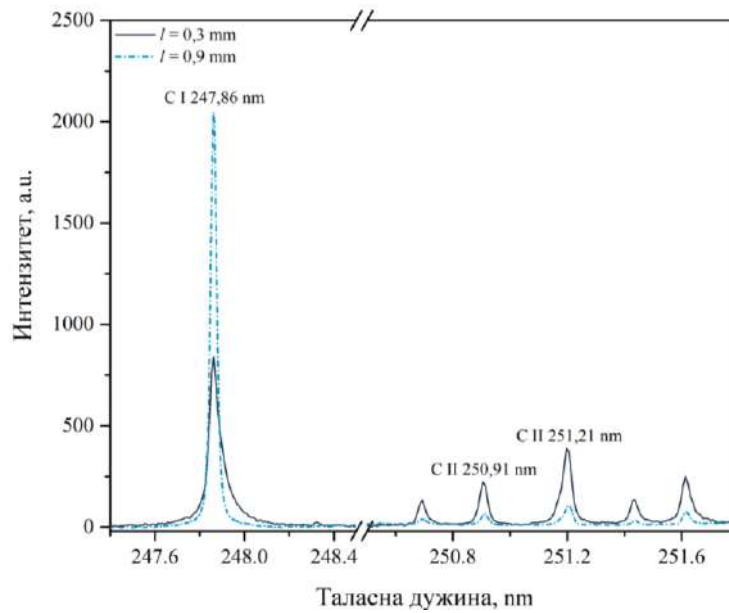
Помоћу израза (4.8) извршена је процена температуре користећи вредности концентрације електрона добијене из Штаркове ширине линије угљеника 247,856 nm. Измерени однос интензитета пара C II 250,912 nm и C I 247,856 nm био је у распону од 0,2 до 0,5, што за процењене просечне концентрације електрона даје температуре у распону од 19 000 K до 22 000 K. Добијена температура је заправо температура јонизације, карактеристична за најтоплију зону плазме из које се емитују јонске линије.

Изрази (4.6) и (4.7) важе само при условима локалне термодинамичке равнотеже. Применом *McWhirter* формуле за Сванове C₂ и ултраљубичасти CN систем, са температуром електрона од 20000 K, најмања вредност густине електрона потребна за настајање стања локалне термодинамичке равнотеже је $3,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ и $7,4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. *McWhirter* критеријум дефинише минималну концентрацију електрона која треба да буде присутна у плазми да би се са сигурношћу могло остварити стање локалне термодинамичке равнотеже. Међутим, треба имати на уму да је за краткоживуће нестационарне плазме, попут ласерски индуковане плазме овај критеријум само неопходан, али не и довољан услов за осигурање стања локалне термодинамичке равнотеже.

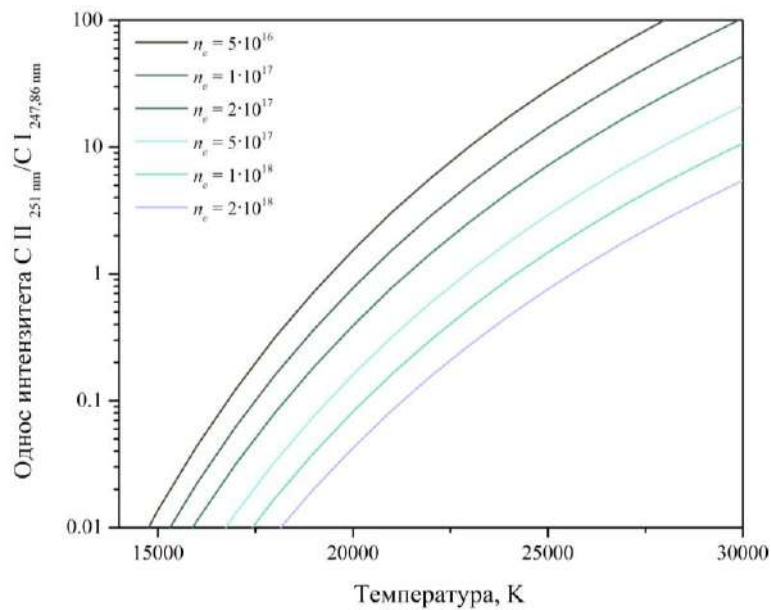
Одређивање јонизационе температуре из плазме индуковане на тefлону

Аквизицијом емисије из различитих делова плазме, добијају се атомске и јонске спектралне линије (*Слика 4.1.14 а*). У оба случаја, однос интензитета се подудара са односом њихових вредности *A·g* (1,79) унутар 2%. Поређење профила јонских линија на 251 nm са инструменталним профилем показује да је Штарково ширење мало у поређењу са линијом C I 247,86 nm. Профил ове атомске линије је асиметричан због квадратног Штарковог ефекта. Концентрација електрона је већа на растојањима ближе мети, па је профил атомске линије шири, а однос интензитета јонских и атомских линија већи.

Из односа интензитета јонских и атомских линија коришћењем раније одређених вредности за концентрацију електрона профила линије C II 283,67 nm, процењена је температура плазме у опсегу од 16500 K ($l = 0,9 \text{ mm}$) до 20500 K ($l = 0,3 \text{ mm}$). Узимајући у обзир услове детекције (временски интегралена и просторно разложена мерења, снимање емисије из дела плазме паралелне са метом) и чињеницу да је температура изведена из израза за јонску температуру и да су густине електрона изведене из профила јонске линије, јасно је да су вредности за температуру и густину електрона, повезане са топлијом зоном плазме и ранијом фазом еволуције плазме. Међутим, добијени параметри плазме дају добар увид у услове побуђивања за емисију јона, као и атоме високих енергија јонизације.



Слика 4.1.18 Интензитет емисије атомске и јонске линије угљеника на два различита растојања од површине мете тефлона.



Слика 4.1.19 Зависност односа интензитета линија C II 250,91 nm и C I 247,86 nm од температуре за различите вредности густине електрона.

4.1.4.3 Температура побуђивања

Одређивање температуре побуђивања за узорке угља

Просторни разложени LIBS спектри снимљени под истим експерименталним условима као они примењени за одређивање концентрација електрона коришћени су за процену температуре у

плазми угља изазваној ласерским зрачењем. Због временски интегралних мерења, процењени параметри плазме представљају просеке локалних температура и вредности густине електрона али су ипак релевантне за квантификацију спектралне емисије плазме, за различите елементе.

За процену температуре плазме коришћене су одговарајуће спектралне јонске и атомске линије гвожђа дате у Табелама 4.1.6 и 4.1.7.

Табела 4.1.6 Спектроскопски подаци за атомске линије гвожђа.

Таласна дужина λ (nm)	Енергија (cm^{-1})		Статистичка тежина		Вероватноћа прелаза $A (\cdot 10^7 s^{-1})$
	E_m	E_n	g_m	g_n	
371,99	0	26 874,5	9	11	1,62
373,48	6928,3	33695,4	11	11	9,01
375,82	7728,1	34328,7	7	7	6,34
376,38	7985,8	34547,2	5	5	5,44
376,55	26105,9	52654,9	13	15	9,51
376,72	8154,7	34692,1	3	3	6,37

Табела 4.1.7 Спектроскопски подаци за јонске линије гвожђа.

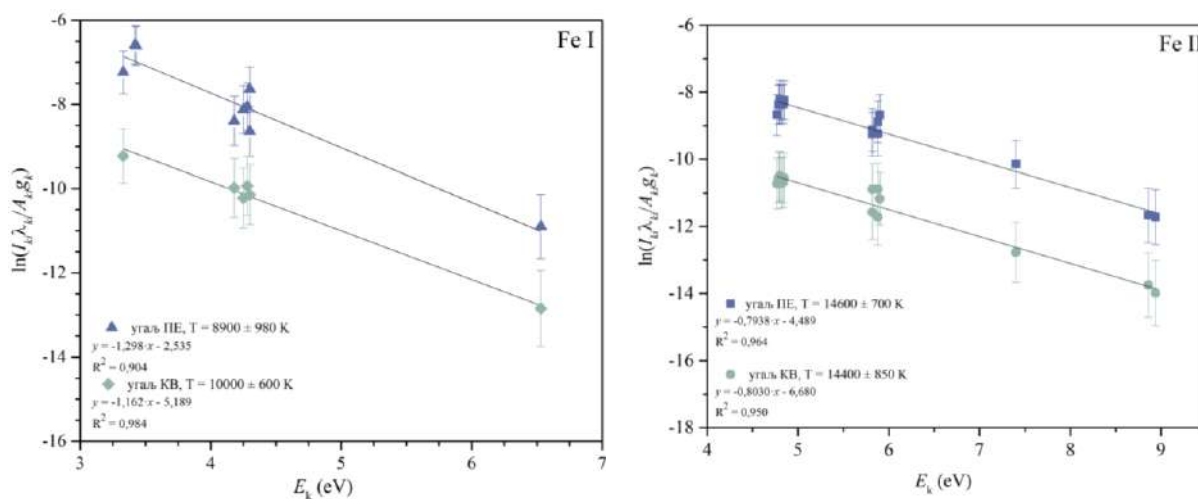
Таласна дужина λ (nm)	Енергија (cm^{-1})		Статистичка тежина		Вероватноћа прелаза $A (\cdot 10^7 s^{-1})$
	E_m	E_n	g_m	g_n	
256,26	26352,8	65363,6	10	12	1,8 106
256,35	8391,9	47389,8	6	4	1,51 108
257,44	20830,5	59663,4	6	4	2,48 108
258,59	0	38660	10	8	8,94 107
258,8	33501,3	72130,4	8	10	1,69 108
259,16	8391,9	46967,5	6	16	5,7 107
259,28	32875,9	71432,7	14	8	2,74 108
259,37	8846,8	47389,8	2	4	1,63 107
259,84	384,8	38858,9	8	6	1,43 108
259,94	0	38458,9	10	10	2,35 108
260,71	667,7	39013,2	6	4	1,73 108
261,19	384,8	38660,0	8	8	1,20 108
261,39	862,6	39109,3	4	2	2,12 108
261,77	667,7	38858,9	6	6	4,88 107

Температура побуђивања је процењена применом методе Болцманове праве. Болцманова метода је тачнија ако изабрани елемент и његове линије испуњавају услове да се енергије побуђивања коришћених линија налазе у што ширем опсегу, да су познате вероватноће прелаза, да су линије блиских таласних дужина и да не показују самоапсорпцију. Метода се заснива на претпоставци да се плазма налази у стању локалне термодинамичке равнотеже и да се расподела нивоа у атомима/јонима може описати Болцмановом расподелом.

$$\ln\left(\frac{I \cdot \lambda}{A_k g_k}\right) = \ln\left(\frac{N_0}{Z}\right) - \frac{E_a}{kT} \quad (4.12)$$

Ако се зависност $\ln\left(\frac{I \cdot \lambda}{A_k g_k}\right)$ прикаже у функцији одговарајућих енергија побуђивања (eV) за групу линија гвожђа, добија се права линија из чијег нагиба се одређује температура побуђивања. Иако су за мерење температуре довољне две емисионе линије, тачност одређивање температуре се побољшава узимањем у обзир већег броја емисионих линија. Константе атомских и јонских линија које су коришћене за прорачуне преузете су из NIST-ове базе података (Табеле 4.1.6 и 4.1.7) [176].

Процењене температуре побуђивања за угаљ Пљевља (ПЕ) са 0,15 % Fe износе $8\,900 \pm 980$ K за линије Fe I и $14\,600 \pm 700$ K за линије Fe II. За угаљ Ковинац (КВ) са 1,16 % Fe, одговарајуће температуре су $10\,000 \pm 600$ K за Fe I линије и $14\,400 \pm 850$ K за Fe II линије. Грешке су процењене као стандардна девијација нагиба линеарних фитовања.



Слика 4.1.20 Метода Болцманове праве примењена за а) атомске и б) јонске линије гвожђа.

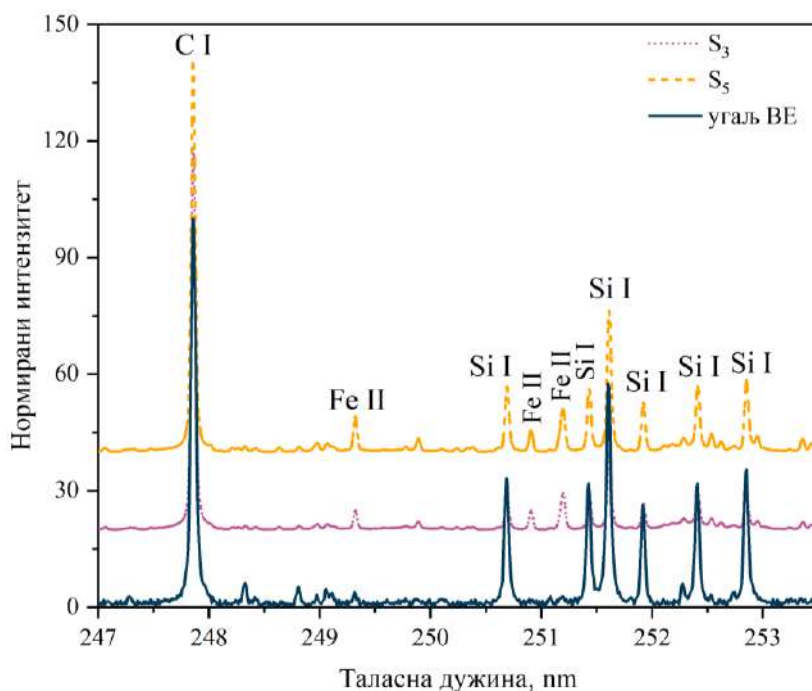
Као што се може видети на Слици 4.1.20, разлика у нагибима угља са високим и ниским садржајем гвожђа је била око 10 %, што указује на релативно мали утицај елемената метала на температуру побуђивања плазме. С друге стране, разлика у температури побуђивања неутралних атома и јона указује на то да се јонизоване и неутралне врсте налазе у различитим областима плазме са различитим температурама плазме. Добијени резултати су у складу са чињеницом да просторна расподела врста у плазми која се шири нису уједначене.

4.2 Примена LIBS технике за елементну анализу угљева

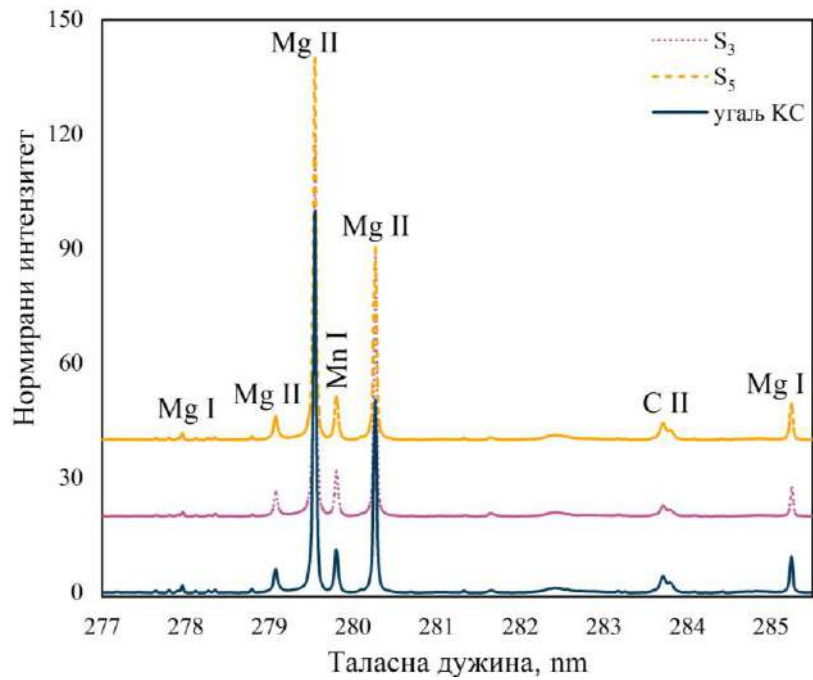
У овом поглављу је прво описана примена LIBS спектра за квалитативну анализу лигнита, а затим је приказана могућност LIBS технике за квантитативну анализу. У сврху поређења резултата добијених LIBS техником урађена је и XRF анализа угљева за неке од елемената. Како би се стекао увид у потрошњу узорака при анализи, али и увид у површинску и дубинску резолуцију LIBS методе, дата је и профилометријска анализа.

4.2.1 Квалитативна елементна анализа угљева

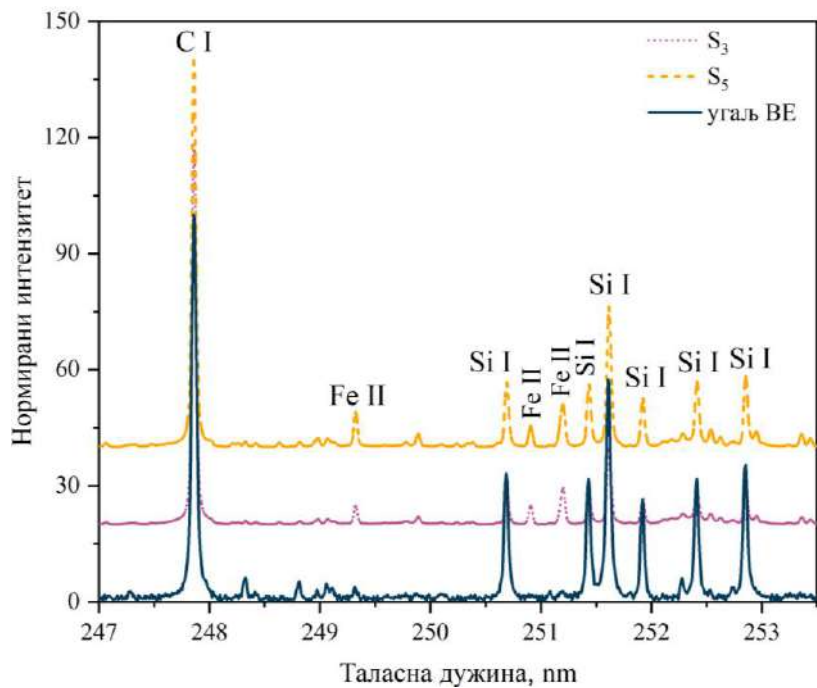
Репрезентативни спектри узорака угља у изабраним спектралним областима који приказују емисионе линије анализата од интереса (Si, Mg, Fe, Ca и Al) приказани су на **Сликама 4.2.1 – 4.2.6**. Такође, приказани су спектри два стандардна узорка ради поређења. Сваки LIBS спектар представља просечан спектар добијен акумулацијом узастопних спектра појединачних снимака са 25 различитих локација на површини мете. Овај поступак је поновљен три пута, а добијени спектри су усредњени. Сви спектри су добијени ласерским зраком фокусираним мало испред површине мете коришћењем ласерског зрачења излазне енергије од 160 mJ. Одговарајући флуенс и интензитет за излазну енергију од 160 mJ су $9,8 \text{ J/cm}^2$ и 34 MW/cm^2 .



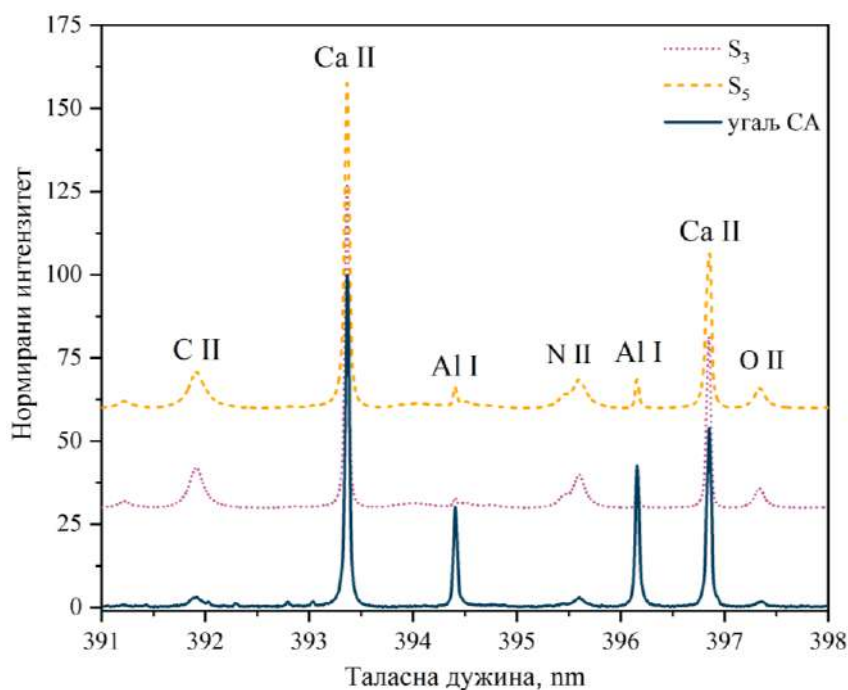
Слика 4.2.1 Део LIBS спектра угља Вреоци (BE) и два калибрациона стандарда (S_3 и S_5). Експериментални услови: енергија ласерског импулса 160 mJ; фокус 5 mm испред површине узорка; емисија плазме је снимљена на растојању од 1,6 mm изнад површине мете.



Слика 4.2.2 Део LIBS спектра угља Костолац (KC) и два калибрациона стандарда (S_3 и S_5). Експериментални услови: енергија ласерског импулса 160 mJ; фокус 5 mm испред површине узорка; емисија плазме је снимљена на растојању од 1,6 mm изнад површине мете.

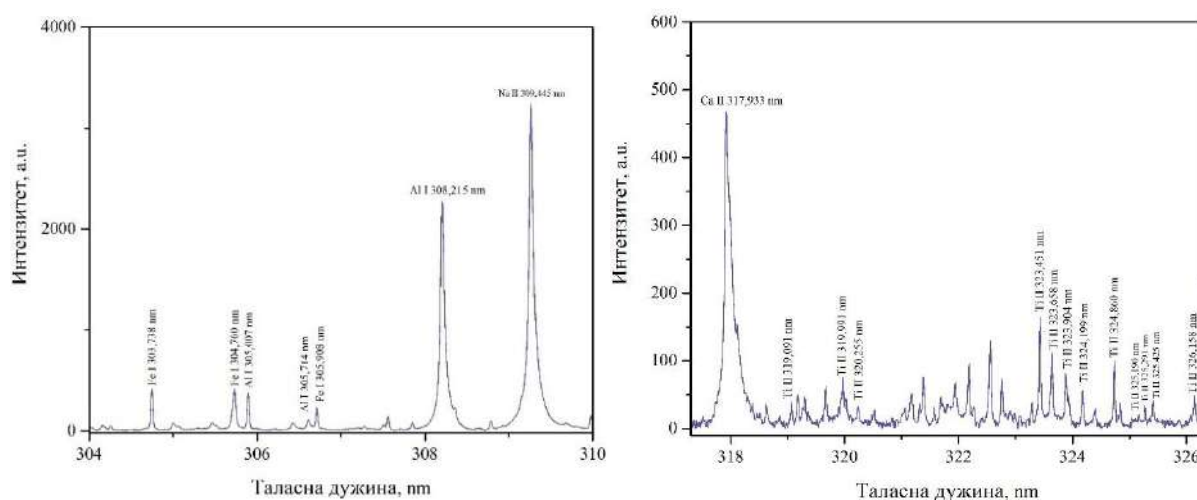


Слика 4.2.3 Део LIBS спектра угља Ковинац (KB) и два калибрациона стандарда (S_3 и S_5). Експериментални услови: енергија ласерског импулса 160 mJ; фокус 5 mm испред површине узорка; емисија плазме је снимљена на растојању од 1,6 mm изнад површине мете.



Слика 4.2.4 Део LIBS спектра угља Станари (СА) и два калибрациона стандарда (S_3 и S_5).). Експериментални услови: енергија ласерског импулса 160 mJ; фокус 5 mm испред површине узорка; емисија плазме је снимљена на растојању од 1,6 mm изнад површине мете.

При оптималним експерименталним условима, положај фокуса ласерског снопа и положај посматраног дела плазме у односу на мету, добијају се добро дефинисане атомске линије и линије једанпут јонизованих јона, са повољним односом интензитета спектралне линије према сигналу позадине. Оптимизацијом експерименталних услова су избегнуте интензивне и широке линије атома и јона елемената из ваздуха, азота и кисеоника. Идентификација најинтензивнијих линија је урађена помоћу NIST-ове базе атомских линија и програма NIST LIBS Database. [177] Поред поменутих линија Si, Mg, Fe, Ca и Al, идентификоване су и атомске и јонске линије Mn, Ti, K и Na (Слика 4.2.5).



Слика 4.2.5 Део временски интеграљеног спектра плазме индуковане на метама угља при енергији од 160 mJ.

4.2.2 Детекција трагова елемената у мети

Квалитативна анализа сама по себи није довољна и поред информација о присуству појединих елемената потребно је утврдити њихове концентрације. Први корак у одређивању концентрације елемената у узорку је одређивање границе детекције за дату методу. Граница детекције пружа информације о минималној концентрацији елемената која се може детектовати и самим тим указује да ли је метода одговарајућа за примену. Граница детекције се дефинише према изразу:

$$LOD = \frac{3 \cdot c}{SNR} \quad (4.13)$$

где је c позната концентрација анализата у узорку S_I узета из Табеле 4.2.2, а однос сигнала линије према шуму SNR (енг. *Signal to Noise Ratio*) се израчунава као:

$$SNR = \frac{A}{w \cdot \sigma_B} \quad (4.14)$$

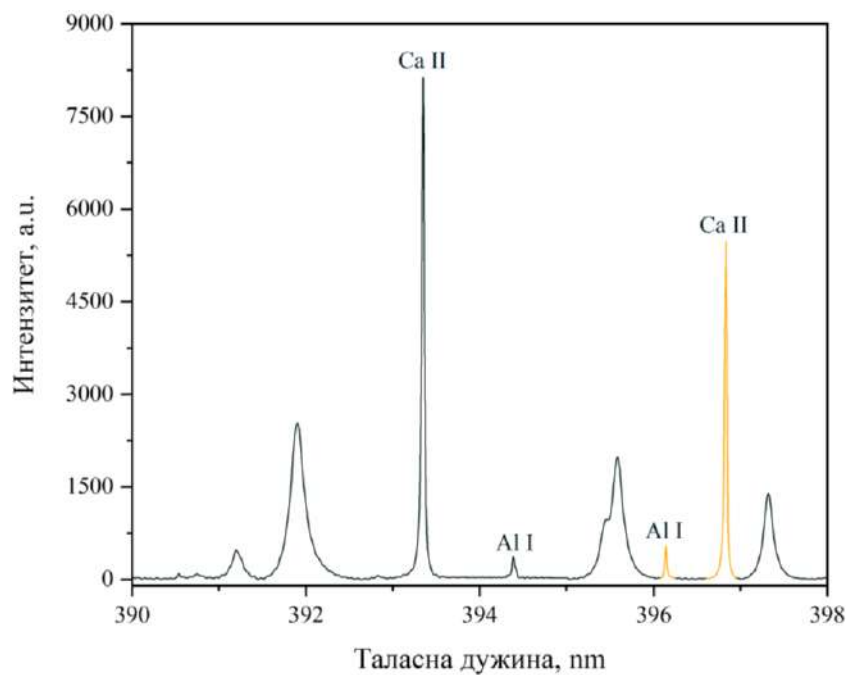
где је A интегрална површина испод спектралне линије, w представља пуну ширину на половини максимума добијена Фојтовим фитовањем. Стандардна девијација позадине σ_B израчуната је као средњи квадрат шума интензитета емисије континуума у областима у близини атомске емисионе линије (од око 1 nm са обе стране спектралне линије).

Табела 4.2.1 Границе детекције добијене LIBS техником.

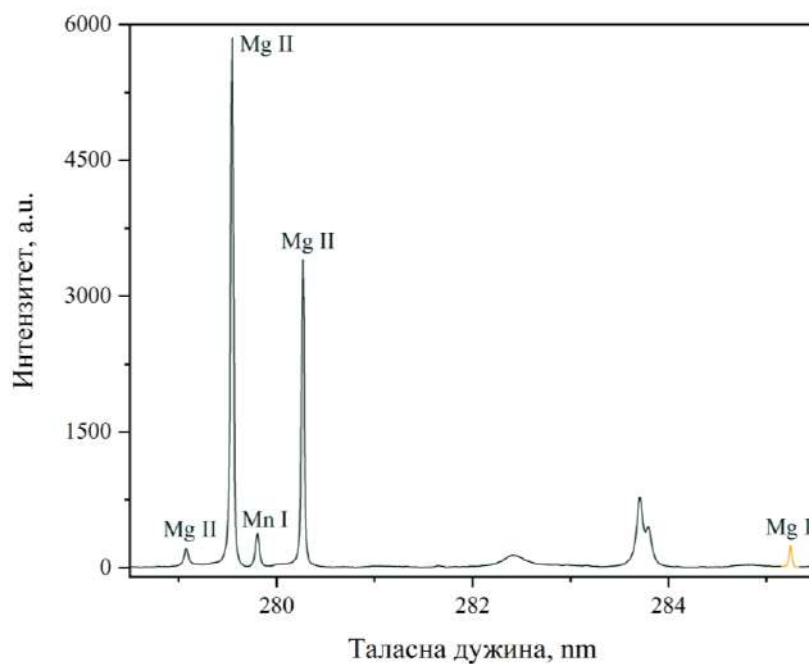
<i>LOD (mg/kg)</i>				
Al I (396,15 nm)	Si I (251,61 nm)	Ca II (396,85 nm)	Fe II (249,33 nm)	Mg I (285,21 nm)
25 ± 3	63 ± 8	4,6 ± 0,5	23 ± 2	2,4 ± 0,3

Добијене границе детекције за метале и силицијум су довољно ниске за анализу угља у термоелектранама, а сличне вредности (1-30 ppm) могу се очекивати и за већину других метала.

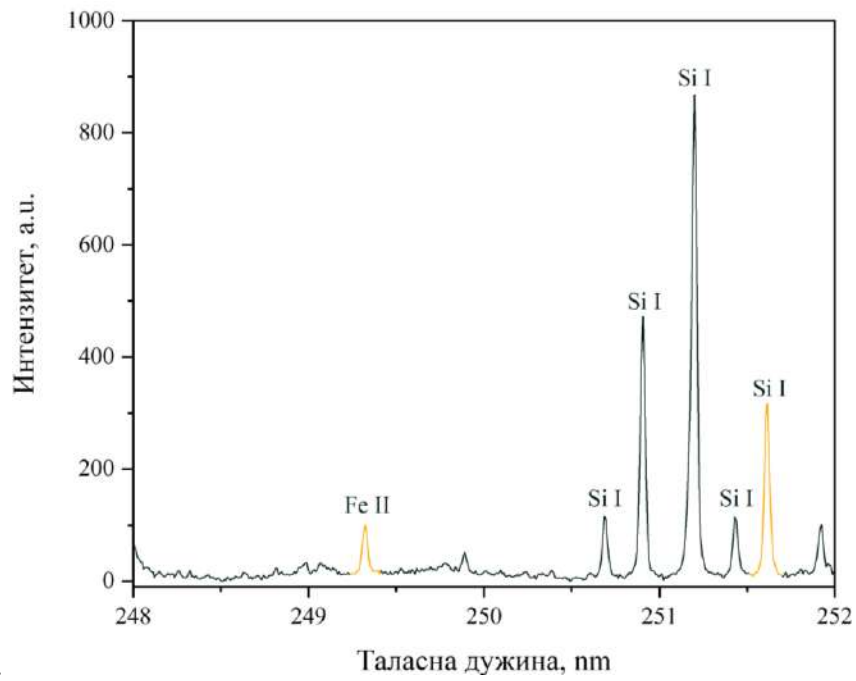
На *Сликама 4.2.6-4.2.8*, приказани су емисиони спектри на којима се виде линије елемената које су коришћене за одређивање границе детекције. Дати спектри се састоје од уских, добро разложених емисионих линија са ниском емисијом позадине. На основу снимљених спектра процењен је однос сигнала линије према шуму (SNR), линије према позадини (SBR) и граница детекције (LOD).



Слика 4.2.6 Део временски интеграленог спектра плазме индуковане на мети S_1 при енергији од 160 mJ.



Слика 4.2.7 Део временски интеграленог спектра плазме индуковане на мети S_1 при енергији од 160 mJ.



Слика 4.2.8 Део временски интеграљеног спектра плазме индуковане на мети S_1 при енергији од 160 mJ.

4.2.3 Квантитативна LIBS анализа лигнита

За квантитативну LIBS анализу узорака угља примењена је метода аналитичке криве. За сваки елемент конструисана је калибрациона крива коришћењем лабораторијски припремљених концентрационих стандарда направљених пресовањем пажљиво хомогенизоване смеше спектрографски чистог графита и узорка земље познатог састава. За квантитативну анализу су одабране следеће спектралне линије елемената-аналита: Fe (II) 249,326 nm, Si (I) 251,611 nm, Mg (I) 285,213 nm, Al (I) 396,152 nm и Ca (II) 396,847 nm. Концентрације елемената-аналита у припремљеним калибрационим стандардима, приказане су у Табели 4.2.2. За елементе Ca и Fe приказане су и концентрације одређене XRF техником (вредности у загради су приказане са процењеном грешком).

Табела 4.2.2. Елементни састав концентрационих стандарда.

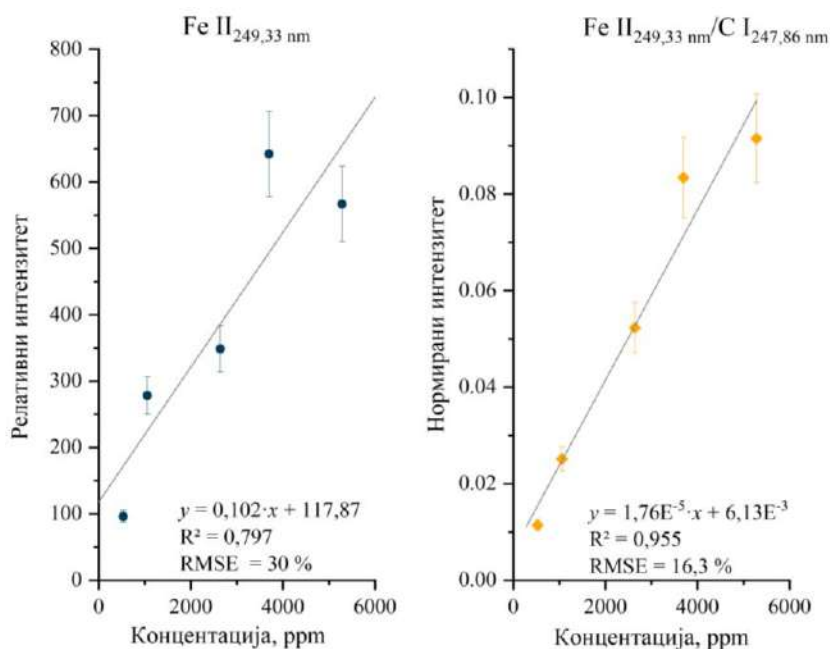
Калибрацион и стандарди	Концентрације (ppm)				
	Al	Si	Ca*	Fe*	Mg
S_1	860	2830	370 (480 ± 60)	530 (490 ± 70)	105
S_2	1710	5670	740 (690 ± 80)	1060 (1020 ± 100)	210
S_3	4280	14170	1860 (1920 ± 200)	2640 (2780 ± 180)	520
S_4	5990	19830	2600 (2680 ± 350)	3700 (3550 ± 250)	730
S_5	8560	28330	3720 (3600 ± 500)	5280 (5100 ± 600)	1040

*Вредности концентрација добијене помоћу XRF мерења, дате су у загради.

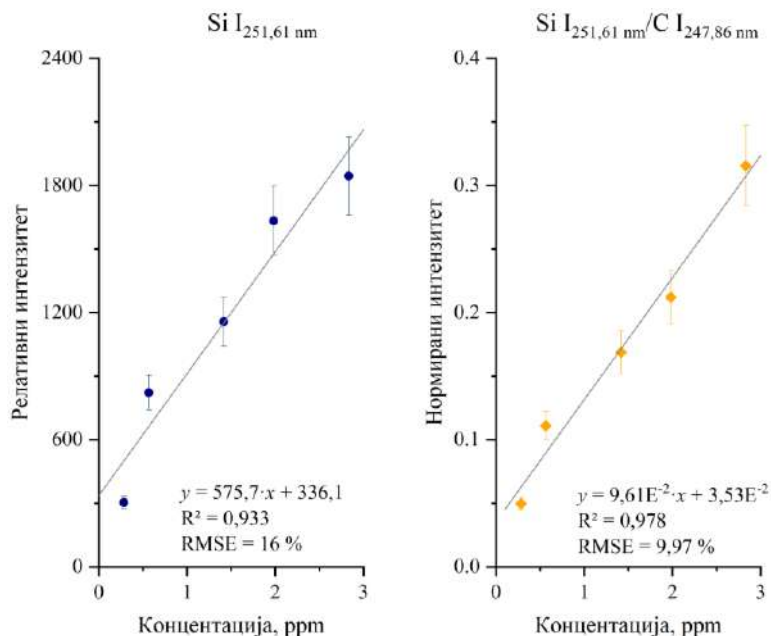
Након одузимања позадинског сигнала и дефинисања базне линије, подаци о интензитету спектралне линије за сваку линију елемента од интереса су добијени интегралњем површине испод пика линије. У зависности од линије и концентрације, релативна стандардна девијација измереног интензитета спектралне линије (користећи површину испод пика линије елемента) варира је од 10 до 15%. По потреби, примењен је поступак деконволуције за издвајање линија од интереса од суседних линија које су се делимично преклапале.

Калибрационе криве за елементе Fe, Si, Mg, Ca и Al приказане су на Слици 4.2.9- 4.2.13. Спектрални параметри линија коришћених за конструисање калибрационих крива, дати су у Табели 4.2.2. Као што се може видети у табели, две од изабраних спектралних линија (Ca II 396,85 nm и Mg I 285,21 nm) су резонантне линије. Највеће концентрације Ca и Mg су око 1 %. Стога, није се очекивало да ће утицај самоапсорпције на интензитет ових линија бити велики. Ипак, самоапсорпција је проверена поређењем експерименталних и теоријских односа интензитета мултиплетних линија Mg II (279,55 nm и 280,27 nm) и Ca II мултиплета (393,37 nm и 396,85 nm). Експерименталне вредности добро су се сложиле са теоријским односима спектралних линија. Из тог разлога се ефекат самоапсорпције може занемарити у оквиру експерименталне несигурности. Свака тачка на калибрационој криви је средња вредност пет узастопних мерења. За сваки елемент, калибрационе криве су конструисане тако што је на у-

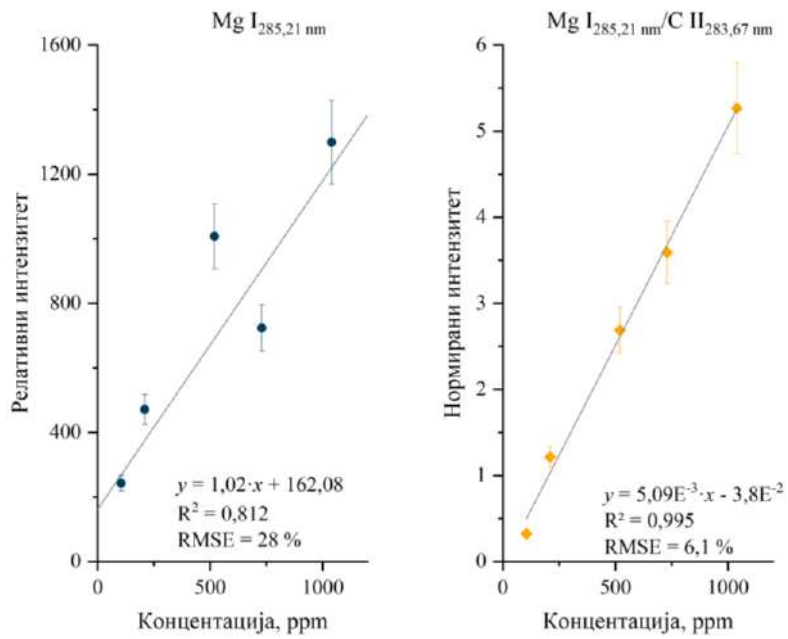
оси приказан одговарајући однос интегралног интензитета линије анализата и линије за поређење, што је у овом случају линија угљеника. Одабране линије угљеника се налазе у близини анализираних линија анализата и довољно су близу да се налазе у спектралном интервалу који захватају спектрограф и CCD камера.



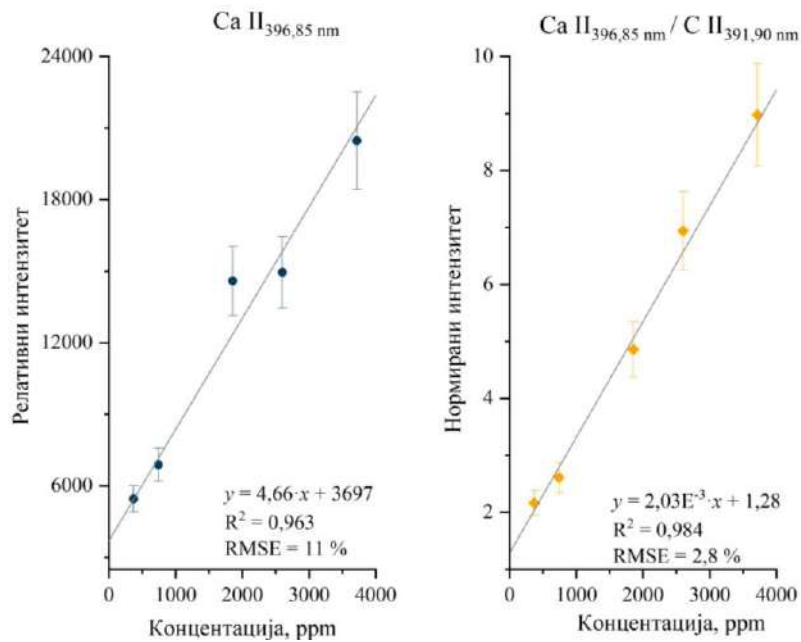
Слика 4.2.9 Аналитичке криве за линију Fe II 249,33 nm приказане са и без нормализације. Интензитети су нормализовани на вредност интензитета линије C I 247,86 nm.



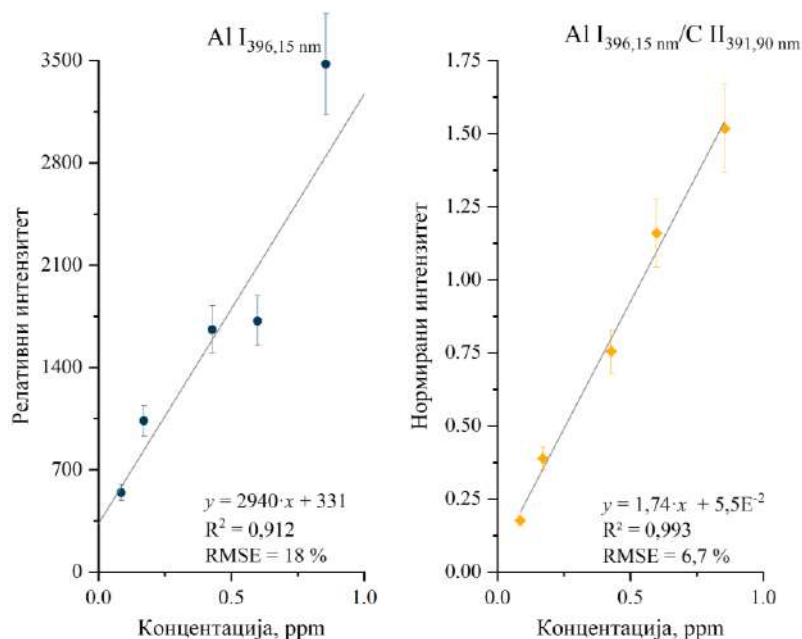
Слика 4.2.10 Аналитичке криве за линију Si I 251,61 nm приказане са и без нормализације. Интензитети су нормализовани на вредност интензитета линије C I 247,86 nm.



Слика 4.2.11 Аналитичке криве за линију Mg I 285,21 nm приказане са и без нормализације. Интензитети су нормализовани на вредност интензитета линије C II 283,67 nm.



Слика 4.2.12 Аналитичке криве за линију Ca II 396,85 nm приказане са и без нормализације. Интензитети су нормализовани на вредност интензитета линије C II 391,90 nm.



Слика 4.2.13 Аналитичке криве за линију Al I 396,15 nm приказане са и без нормализације. Интензитети су нормализовани на вредност интензитета линије C II 391,90 nm.

Како би се доказала тачност аналитичких резултата и ублажио утицај флукуација сигнала, примењена је и метода унутрашњег стандарда. Интензитет аналитичке линије је нормиран интензитетом линије унутрашњег стандарда. Угљеник је изабран за унутрашњи стандард пошто представља главни елемент у присутном матриксу чија је концентрација била скоро константна за читав низ калибрационих узорака. Увидом у податке приказане у **Табели 4.2.3**, евидентно је да угљеник и његове линије које се користе за нормирање не испуњавају критеријуме везане за избор елемента који има улогу унутрашњег стандарда или критеријуме за избор спектралних линија за поређење.

Табела 4.2.3 Спектрални параметри емисионих линија коришћених за конструкцију калибрационих криви.

Елемент	Енергија јонизације E_{ion} (eV)	Врсте	Таласна дужина λ (nm)	$g_k \cdot A_{ki}$ (10^8 s^{-1})	Нижи ниво E_i (eV)	Виши ниво E_k (eV)
Al	5,98	Al I	396,15	1,97	0,01389	3,143
Si	8,15	Si I	251,61	8,40	0,02767	4,954
Ca	6,11	Ca II	396,85	2,8	0	3,123
Fe	7,87	Fe II	249,33	48,6	2,634	7,606
Mg	7,64	Mg I	285,21	14,7	0	4,346
C	11,26	C I	247,86	0,84	2,684	7,685
		C II	283,67	1,32	11,964	16,333
		C II	391,90	1,27	16,331	19,494

Ипак, показало се да унутрашња стандардизација упоређивањем интензитета аналитичке линије са интензитетом главне компоненте узорка може донекле умањити разлике у количини аблиране супстанце и карактеристике побуђене плазме, гледано за узастопне ласерске импулсе. Другим речима, примена унутрашњег стандарда може надокнадити разлике настале услед варијације енергије ласера, као и последичне промене у количини аблираног материјала (Табели 4.2.4).

Табела 4.2.4 Вредности коефицијената корелације добијених из калибрационих криви.

	<i>I</i>	<i>I/I_c</i>
<i>Fe II 249,33 nm</i>	0,797	0,955
<i>Si I 251,61 nm</i>	0,933	0,978
<i>Mg I 285,21 nm</i>	0,812	0,995
<i>Ca II 396,85 nm</i>	0,963	0,984
<i>Al I 396,15 nm</i>	0,912	0,993

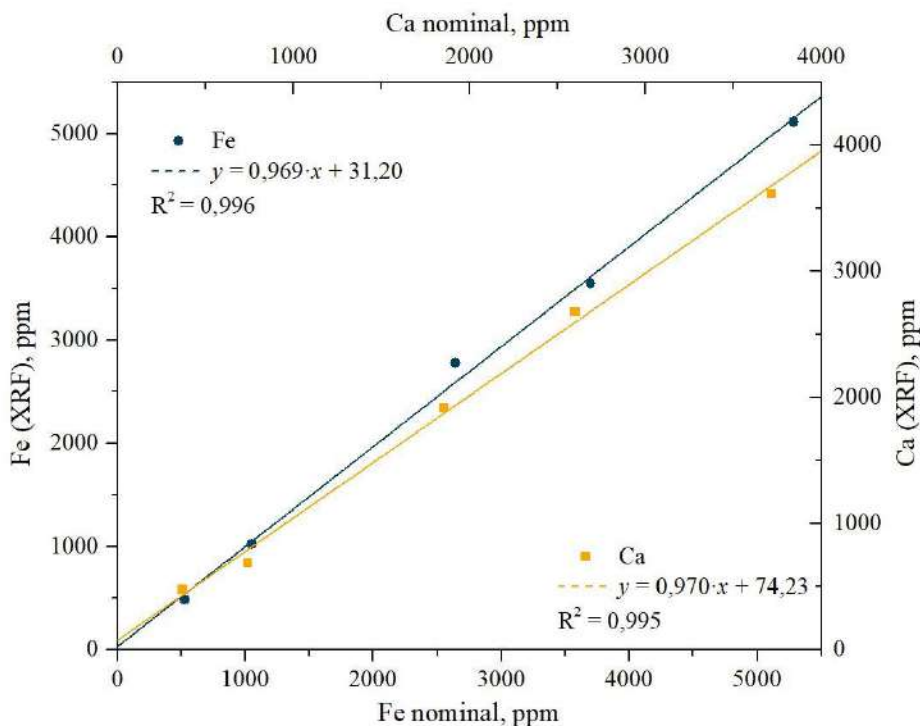
Са Слика 4.2.9-4.2.13 је очигледно да су све калибрационе криве показале побољшану линеарност када се угљеник користио као унутрашњи стандард. Униваријантни модел калибрације са нормализацијом сигнала резултирао је повећањем коефицијента корелације (R^2) и значајним смањењем *RMSE* вредности (енг. *Root Mean Square Error*). Једначине линеарне регресије коришћене су за одређивање концентрација елемената аналита у узорцима угља. Добијени резултати су приказани у Табели 4.2.5.

Табела 4.2.5 Концентрација елемената одређена *LIBS* анализом узорка угља.

Угаљ	Концентрације (%)				
	Al (%)	Si (%)	Ca (%)	Fe (%)	Mg (ppm)
КС (Костолац)	10,4 ± 0,7	4,0 ± 0,4	1,77 ± 0,05	0,32 ± 0,05	690 ± 40
КВ (Ковинац)	3,0 ± 0,2	1,51 ± 0,15	2,58 ± 0,07	0,15 ± 0,02	1300 ± 80
ВЕ (Вреоци)	12,4 ± 0,8	5,6 ± 0,6	1,26 ± 0,03	0,95 ± 0,15	1600 ± 100
БА (Бановићи)	1,6 ± 0,1	7,1 ± 0,7	1,29 ± 0,04	1,2 ± 0,2	2100 ± 130
ПЕ (Пљевља)	33 ± 2	9,90 ± 0,95	1,06 ± 0,03	1,2 ± 0,2	3400 ± 210
СА (Станари)	3,1 ± 0,2	0,64 ± 0,06	0,45 ± 0,01	0,16 ± 0,03	350 ± 20

4.2.3 Поређење резултата добијених LIBS и XRF техником

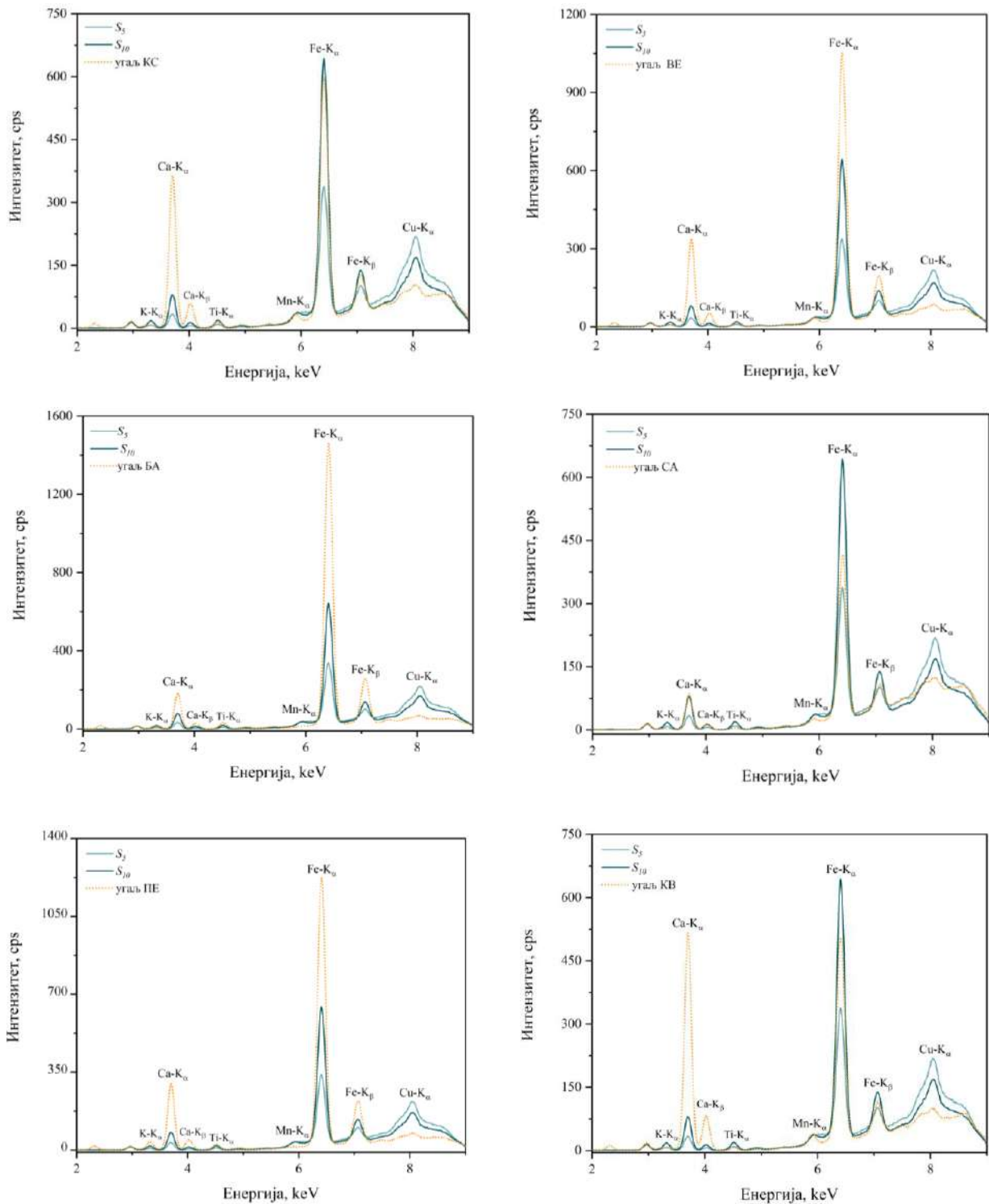
Као што је поменуто, концентрације елемената Fe и Ca у калибрационим стандардима одређене су и XRF анализом. Остали елементи нису одређивани XRF техником, јер имају исувише мали редни број и као такви не могу се квантитативно детектовати овом техником. Као што се може видети на **Слици 4.2.14**, корелација између номиналних и измерених концентрација Fe и Ca је била добра. Тај закључак се може применити и на остале анализиране елементе.



Слика 4.2.14 Номинална и концентрација Fe и Ca одређена XRF анализом припремљених стандарда.

На **Слици 4.2.15** приказани су примери XRF спектра рендгенске флуоресценције мерене помоћу инструмента *Thermo Scientific Niton XL3t Gold+* са енергетски дисперзивним детектором. График зависности интензитета од енергије приказује спектре два стандарда и лигнита са различитих локација. Видљиве су линије Ca, Ti, Mn и Fe, при чему су линије Ca и Fe најјаче, док су линије Ti и Mn слабе, што указује да се ови елементи налазе у мањој количини у измереним узорцима.

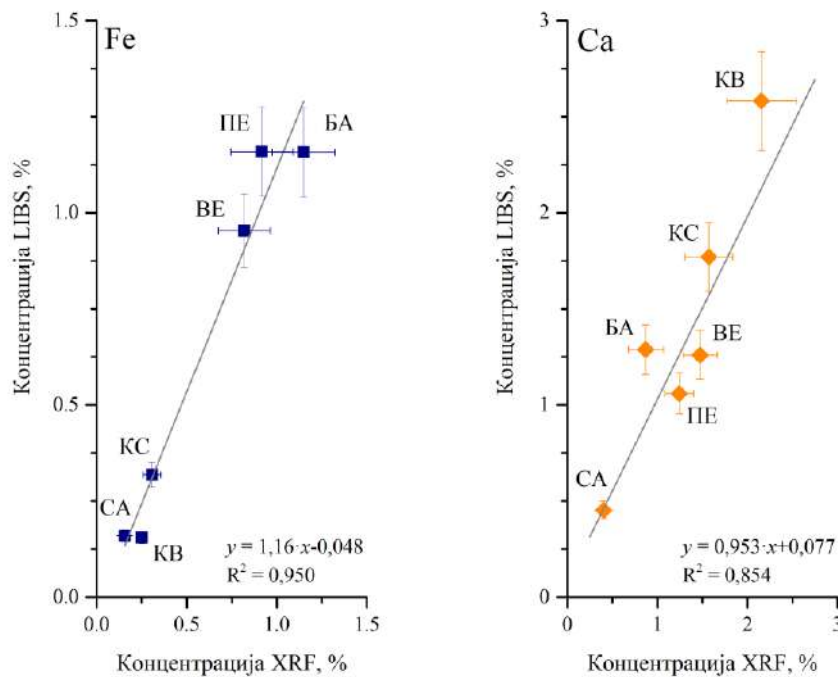
Спектар је добијен коришћењем детектора на бази силицијума у чврстом стању са дигиталним процесором који може брзо да анализира електронске импулсе изазване упадним рендгенским зрацима. Детектор прати енергију и број рендгенских фотона током дефинисаног временског оквира интеграције. Сигнал се обрађује помоћу вишеканалног анализатора који акумулира електричне сигнале за производњу дигиталног спектра. Као што је илустровано на слици 4, енергија у eV флуоресцентних рендгенских зрака одражава елементни састав узорка. Брзина емисије фотона у смислу броја одброја у секунди (енг. *counts per second*) на датом напону је пропорционална концентрацији елемента који производи одређени сигнал.



Слика 4.2.15 Део *XRF* спектра различитих узорака лигнита и лабораторијски припремљених калибрационих стандарда S_3 и S_5 .

Концентрације гвожђа и калцијума у узорцима угља такође су одређене и *XRF* анализом. Преносни *XRF* инструмент није био погодан за одређивање лаких елемената као што су Si, Al и Mg. Лаки елементи производе рендгенске зраке веће таласне дужине који се лако апсорбују

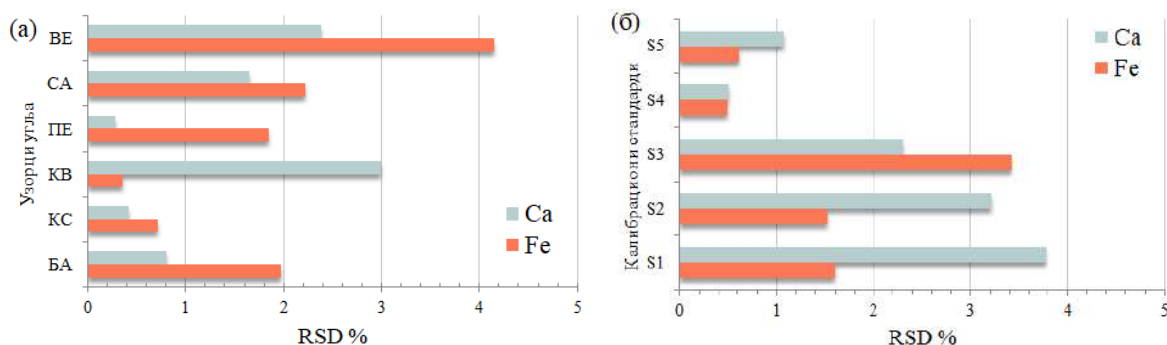
унутар узорка. На **Слици 4.2.16** приказана је корелација између концентрација Fe и Ca одређених помоћу LIBS и XRF технике.



Слика 4.2.16 Поређење Fe и Ca концентрација у узорцима угља одређених помоћу LIBS и XRF технике.

Као што се види на **Слици 4.2.16**, нагиби обе линије су близу јединице, што указује на конзистентност између концентрација Fe и Ca одређених у узорцима угља коришћењем LIBS и XRF технике. Коefицијент корелације (R^2) криве је висок за Fe (0,95) и нешто нижи за Ca (0,85). Слагање између LIBS и XRF резултата је бољи за Fe, што се може објаснити већим концентрацијама Ca и већом тенденцијом линија Ca за самоапсорпцију у поређењу са линијама гвожђа. Штавише, концентрације Ca које су нађене у узорцима угља биле су изван опсега

концентрација обухваћених калибрационим узорцима. Према томе, линеарност калибрационе криве за високе концентрације Са може бити упитна.



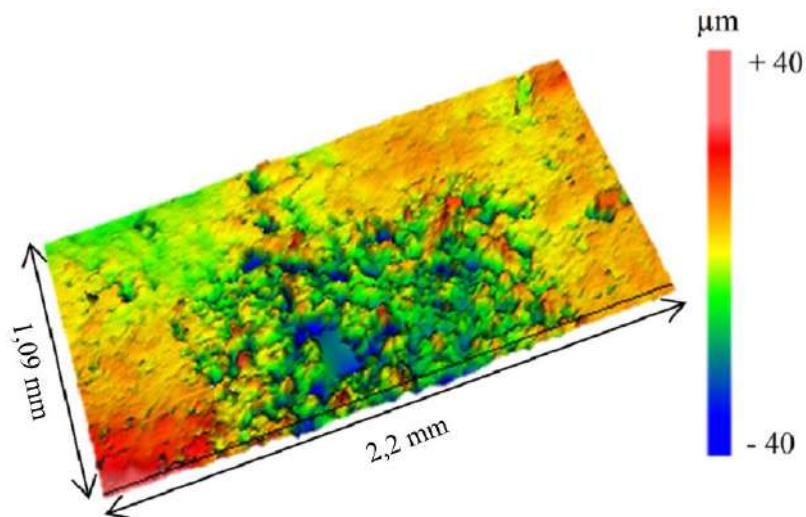
Слика 4.2.17 Релативна стандардна девијација XRF мерења за проверу хомогености узорака угља и калибрационих стандарда.

Релативна стандардна девијација мерења приказана је на **Слици 4.2.17** за узорке угља и стандарде. Као што се види на слици, релативна стандардна девијација је испод 5 % у оба случаја, што указује на релативно добру хомогеност. Хомогеност пресованих узорака концентрационих стандарда и лигнита је проверена помоћу XRF технике, поређењем резултата добијених за Са и Фе на по четири различитих позиција, са доње и горње стране сваке пастиле.

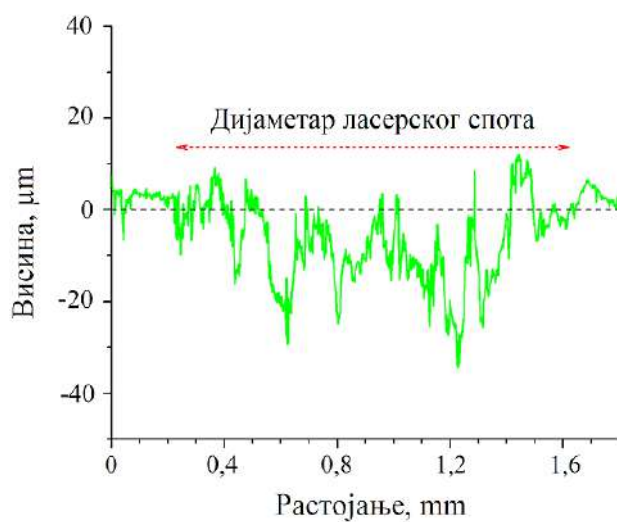
4.2.4 Профилметријска анализа

За проучавање морфологије површинског оштећења који настаје приликом аблације ТЕА CO₂ ласера на узорку угља, коришћен је бесконтактни оптички профилметар. Као што се види на **Слици 4.2.18**, ТЕА CO₂ ласер који ради у мултимодном режиму створио је приближно квадратна оштећења пречника око 1,4 μm са променљивом дубином до 30 μm . Око оштећеног подручја није се могао видети руб истопљеног материјала. На **Слици 4.2.19** приказана је тродимензионална слика узорка угља помоћу које је одређена димензија и запремина насталих промена услед дејства ТЕА CO₂ ласера на мету угља. Запремина аблације је процењена на $2,24 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3$. Са просечном специфичном тежином угља од лигнита од $1,29 \text{ g/cm}^3$, израчуната аблирана маса износи око 29 μg .

Иако деструктивност аналитичке технике није битна у хемијској анализи индустријског угља, маса узорка потребна за LIBS анализу угљеничних материјала могла би бити релевантна за елементну анализу археолошких узорака. Такође, профилметријска анализа пружа увид у површинску и дубинску резолуцију елементне анализе помоћу LIBS технике. На **Сликама 4.2.18-4.2.20** су приказани тродимензионални и дводимензионални профил мете угља Бановићи након озрачивања ТЕА CO₂ ласером.



Слика 4.2.18 Део 3D слике узорка угља БА након аблације ТЕА CO₂ ласера.



Слика 4.2.19 Двoдимензионални површински профил мете угља БА озрачене ласерским зрачењем густине енергије од 160 mJ.

5. Закључак

Истраживања спроведена у оквиру ове дисертације показују могућност примене *LIBS* технике на бази ТЕА СО₂ ласера у различитим областима примене који укључује елементну анализу материјала са већим садржајем угљеника. Истраживања су посвећена оптимизацији технике и одређивању аналитичких параметара за различите елементе: границе детекције, опсега линеарности аналитичке криве и прецизности методе. Такође, значајна пажња је посвећена одређивању најважнијих параметара плазме (дијагностици плазме) добијене на поменутој класи материјала помоћу ТЕА СО₂ ласера. Најважнији резултати истраживања сумирани су у наставку, а најпре ће бити приказани резултати добијени на графиту као мети:

- Плазма произведена озрачивањем графитне мете ТЕА СО₂ ласером таласне дужине 10,6 μm на атмосферском притиску је проучавана применом временски-интегралне просторно-разложене оптичке емисионе спектроскопије. Карактеристике плазме, па тиме и њена спектрална емисија, зависиле су од енергије ласерског импулса и начина фокусирања, односно одговарајућих вредности флуенса и густине снаге. Добијене су оштре и интензивне спектралне линије атома и једанпут јонизованих јона угљеника.
- Заједно са спектралним линијама угљеника детектоване су и спектралне линије елемената присутних у графитној мети као примесе: Са, Cu, V, Si и Ti. Из добијених мерења процењен је однос линије анализита према позадини. Дobar однос интензитета линије према позадини за елементе присутне у траговима указује на могућност примене ТЕА СО₂ ласера за осетљиву анализу трагова метала у графиту и другим материјалима са високим садржајем угљеника.
- Просечна концентрација електрона одређена је из Штарковог профила линије C I 247,9 nm, а за процену јонизационе температуре коришћен је однос интензитета линија C II 250,9 nm и C I 247,9 nm. У зависности од примењеног флуенса, добијене су вредности густине електрона у опсегу 2,6 до 4,8·10¹⁷ cm³ и јонизационе температуре између 19 000 до 22 000 K.
- Поред атомских спектра, добијени су интензивни и добро разложени спектри трака двоатомских молекула C₂ (*d³P_g – a³P_u*, Сванов систем) и CN (*B²Σ⁺ – X²Σ⁺*, љубичасти систем). Праг енергије импулса за добијање употребљиве емисије молекулских трака је био 50 mJ.
- При вредностима ниског флуенса 4,8 J/cm², C₂ и CN траке су прикладније за *LIBS* анализу садржаја угљеника у чврстим узорцима него спектралне линије угљеника, због много већег интегралног интензитета молекулске емисије.
- Најинтензивније траке C₂ емисионог спектра имале су израженија чела трака и боље разложену ротациону структуру од трака CN љубичастиог система, па су и биле погодније за одређивање ротационе и вибрационе температуре.
- Ротационе и вибрационе температуре су процењене поређењем експерименталног и синтетисаног спектра уз помоћ одговарајућих програма. Вибрациона и ротациона температура које су добијене из *v* = 0 секвенције C₂ система износе 3100 K и 3850 K.
- Најинтензивнија трака CN љубичастиог система показала је снажну самоапсорпцију и добијене су вредности температура $T_{vib} = T_{rot} = 4900$ K.

Други део резултата се односи на примену *LIBS* технике за квантитативну елементну анализу угља, конкретно лигнита. Концентрациони стандарди су припремљени мешањем и хомогенизацијом одговарајуће количине сертификованог прашкастог стандарда референтног материјала стене и графита. Тако добијене смеше познатог хемијског састава су пресоване и

коришћене као калибрациони стандарди за добијање аналитичке криве. Спектри анализе из калибрационих стандарда снимљени су методом временски-интеграљене просторно-разложене спектроскопије ласерски индуковане плазме. Након избора оптималних параметара (енергија ласера 160 mJ, фокусирање ласерског зрачења 5 mm испред површине мете), снимљени су узорци шест различитих врста лигнита који се могу наћи на тржишту у Србији.

- Интегрални интензитети аналитичких линија су нормализовани спектралном линијом угљеника да би се смањило утицај флукуације параметара плазме на мерени сигнал (однос интензитета), што је довело до унапређења линеарности аналитичких кривих са коефицијентом корелације криве у опсегу од 0,955 до 0,993. Иако угљеник није идеалан унутрашњи стандард за мерење емисије линија метала, побољшана линеарност аналитичких крива указује да је овај приступ ефикасно смањило утицај варијације енергије ласера и других параметара који одређују особине индуковане плазме.
- Поређење *LIBS* и *XRF* резултата шест различитих узорака нискоквалитетног лигнита показало је добро слагање за концентрације калцијума и гвожђа, посебно ако се узме у обзир умерена тачност обе аналитичке технике.
- Израчунате границе детекције су у опсегу од 2,4 ppm за Mg до 63 ppm за Si, што је довољно за анализу и контролу процеса сагоревања угља у електранама. Добијени резултати су показали да се униваријантна *TISR-LIBS* анализа може ефикасно користити за квантитативну анализу неорганских елемената чак и угља нижег квалитета.
- За одређивање вредности концентрације електрона и температуре побуђивања коришћени су Штаркова ширина линије Fe II 261,187 nm и метода Болцманове праве примењена на атомске и јонске линије гвожђа. Уочен је релативно мали, али мерљив утицај концентрације метала на параметре плазме, што треба узети у обзир при квантитативној анализи узорака угља са већим садржајем неорганских елемената.
- Процењене вредности температуре побуђивања показују да се атомске и јонске линије метала емитују из различитих зона плазме (атомске линије 8900-10000 K, јонске линије 14400-14600 K), пратећи разлике у равнотежи јонизације и побуђивања атома и јона. Очекује се да ће утицај концентрације метала у угљу на температуру побуђивања бити значајнији у хладнијим деловима плазме (оптимално за емисију атома метала). Такво понашање је последица значајне разлике у енергији јонизације метала у односу на угљеник.
- За разлику од температуре побуђивања, утицај концентрације метала на концентрацију електрона је значајнији. Измерене вредности су биле у распону од $4 \cdot 10^{16}$ до $6,16 \cdot 10^{16}$ cm³. Добијене вредности концентрације метала на параметре плазме указује да се овај утицај мора узети у обзир у *LIBS* анализи угља са већим садржајем метала. У супротном, за веће концентрације анализе може се очекивати одступање од линеарности аналитичке криве.

Трећи део резултата се односи на примену *LIBS* технике за анализу органских материјала, као што су полимери. Као узорак је одабран тефлон, као погодна интерна подлога за *LIBS* анализу раствора, депонованих и осушених на површину тефлона. Плазма добијена из мете политетрафлуороетилена емитује јаке атомске и јонске угљеничне линије, као и молекулске траке C₂ и CN које су погодне за дијагностику плазме. Концентрација електрона је израчуната коришћењем Штарковог профила атомске линије угљеника, а јонизациона температура је израчуната методом односа две линије. У условима ниског флуенса, као што је показано код графитне мете, C₂ и CN молекулске траке су погодније за *LIBS* анализу садржаја угљеника у

чврстим узорцима. У емисионом спектру плазме при флуенсу ласера од 10 J/cm^2 (импулс од 150 mJ фокусиран 5 mm испред површине мете) доминирају C_2 и CN траке. Ротациона и вибрациона температура су одређене поређењем експерименталних и синтетисаних молекулских спектра молекула C_2 и CN .

- За одређивање густине електрона у узорцима политетрафлуороетилена коришћена је Штаркова ширина линије $\text{C II } 283,67 \text{ nm}$ и у зависности од растојања од површине мете, добијене су густине електрона у опсегу од $1,9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^3$ ($l = 0,9 \text{ mm}$) до $9,4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^3$ ($l = 0,3 \text{ mm}$).
- Процењена температура плазме (политетрафлуороетилена) се налази у опсегу од 16500 K ($l = 0,9 \text{ mm}$) до 20500 K ($l = 0,3 \text{ mm}$) и представља јонизациону температуру. Добијени параметри плазме, температура и концентрација електрона, карактеришу топлију зону плазме и ранију фазу еволуције плазме. Ипак, процењене вредности параметара плазме дају увид у услове побуђивања за емисију јона и емисију атома са високом енергијом јонизације.
- Коришћење чела траке (0-0) није погодно за процену ротационе температуре због присуства интензивних и широких јонских линија азота. У области ближе челу (1-1) траке, компоненте P и R су добро раздвојене. Теоријски однос интензитета R компоненте и чела (0-0) траке скоро да не зависи температуре и према томе исто важи и за релативне интензитета R компоненти. Стога се ротационе линије спектра могу нормализовати на интензитет R компоненте да би се избегли проблеми са преклапањем чела траке и самоапсорпцијом.
- Најбоље поклапање експерименталног и теоријског спектра је постигнуто када ротациона и вибрациона температура износе 5100 K и 3350 K .
- Разлике енергије суседних ротационих нивоа су знатно мање него разлике енергија суседних вибрационих нивоа: због тога је ротациона температура знатно бољи показатељ кинетичке енергије тешких честица у плазми и добро описује температуру гаса.
- Интензивна емисија $\Delta v = 0$ секвенције CN молекула може се детектовати на удаљености до 2 mm од површине мете тефлона.
- Најбоље поклапање експерименталног и теоријског спектра за CN молекул је постигнуто када и ротациона и вибрациона температура износе 7150 K .

Добијени резултати у овој дисертацији показују да се LIBS техника базирана на ТЕА CO_2 ласеру може успешно применити за анализу материјала са већим садржајем угљеника, као што су графит, угљеви и пластичне масе. Такође, демонстрирана је примена спектралних линија угљеника као и молекулских трака C_2 и CN за дијагностику плазме, у условима интензивне самоапсорпције чела трака.

6. Литература

- [1] H.R. Griem, *Principles of Plasma Spectroscopy*, Cambridge University Press, 1997.
- [2] Hans-Joachim Kunze, *Introduction to Plasma Spectroscopy*, 1st ed., Springer, Berlin, Heidelberg, 2009.
- [3] A.A. Ovsyannikov, M.F. Zhukov, *Plasma Diagnostics*, Cambridge International Science Publishing Ltd, 2000.
- [4] H. Hutchinson, *Principles of Plasma Diagnostics*, Cambridge University Press, 2002.
- [5] I.D. Holclajtner-Antunović, *Induktivno spregnuta plazma-karakteristike i primena*, Univ. u Beogradu, Fak. Za Fizičku Hem. Beogr. (2000).
- [6] D.W. Hahn, N. Omenetto, *Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part I: Review of basic diagnostics and plasmaparticle interactions: Still-challenging issues within the analytical plasma community*, *Appl. Spectrosc.* 64 (2010) 335–366. <https://doi.org/10.1366/000370210793561691>.
- [7] M. Кузмановић, J. Радић – Перић, *Физичка хемија плазме*, Факултет за физичку хемију, Универзитет у Београду, Београд, 2019.
- [8] B.S. Milić, *Osnove fizike gasne plazme*, Građevinska knjiga, 1989.
- [9] A. Antić-Jovanović, *Atomska spektroskopija: spektrohemijski aspekt*, Fakultet za fizičku hemiju, 1999.
- [10] A. Antić-Jovanović, *Molekulska spektroskopija: Spektrohemijski aspekt*, Fakultet za fizičku hemiju, 2002.
- [11] A. Murphy, K. Hiraoka, *Comparison of measurements and calculations of demixing in free-burning arcs*, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 33 (2000) 2183–2188. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/33/17/313>.
- [12] H.J. Eichler, E. Jürgen, O. Lux, *Lasers. Basic, Advances and Applications*, 2018.
- [13] B.A. Lengyel, *Evolution of Masers and Lasers*, *Am. J. Phys.* 34 (1966) 903–913. <https://doi.org/10.1119/1.1972275>.
- [14] A.L. Schawlow, C.H. Townes, *Infrared and optical masers*, *Phys. Rev.* 112 (1958) 1940–1949. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.112.1940>.
- [15] K.F. Renk, *Basics of Laser Physics*, Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2012. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-50651-7>.
- [16] W.T. Silfvast, *Laser Fundamentals*, Cambridge university press, 2004.
- [17] H.H. Telle, A. González Ureña, *Laser spectroscopy and laser imaging : an introduction*, CRC Press. (2018) 750. <https://www.worldcat.org/title/laser-spectroscopy-and-laser-imaging-an-introduction/oclc/1032375420>.
- [18] S. Orazio, *Principles of Lasers*, 2010. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1302-9>.
- [19] A. Vogel, J. Noack, G. Hüttman, G. Paltauf, *Mechanisms of femtosecond laser nanosurgery of cells and tissues*, *Appl. Phys. B Lasers Opt.* 81 (2005) 1015–1047. <https://doi.org/10.1007/s00340-005-2036-6>.
- [20] E. Khalkhal, M. Rezaei-Tavirani, M.R. Zali, Z. Akbari, *The evaluation of laser application in surgery: A review article*, *J. Lasers Med. Sci.* 10 (2019) S104–S111. <https://doi.org/10.15171/jlms.2019.S18>.
- [21] G.K. Marino, M.R. Santhiago, S.E. Wilson, *Femtosecond lasers and corneal surgical procedures*, *Asia-Pacific J. Ophthalmol.* 6 (2017) 456–464. <https://doi.org/10.22608/APO.2017163>.
- [22] A. Darafsheh, T.C. Hutchens, A. Fardad, A.N. Antoszyk, H.S. Ying, N.M. Fried, V.N. Astratov, *Contact focusing multimodal probes for potential use in ophthalmic surgery with the Erbium:YAG laser*, *Ophthalmic Technol.* XXIII. 8567 (2013) 856729. <https://doi.org/10.1117/12.2005331>.
- [23] Z. Husain, T.S. Alster, *The role of lasers and intense pulsed light technology in dermatology*, *Clin. Cosmet.*
-

Investig. Dermatol. 9 (2016) 29–40. <https://doi.org/10.2147/CCID.S69106>.

- [24] H. Kaushal, G. Kaddoum, Applications of Lasers for Tactical Military Operations, *IEEE Access*. 5 (2017) 20736–20753. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2017.2755678>.
- [25] A. Liu, P. Wolf, J.A. Lott, D. Bimberg, Vertical-cavity surface-emitting lasers for data communication and sensing, *Photonics Res.* 7 (2019) 121. <https://doi.org/10.1364/prj.7.000121>.
- [26] F. Träger, *Handbook of Lasers and Optics*, Springer, Berlin, 2007.
- [27] F. Anabitarte, A. Cobo, J.M. Lopez-Higuera, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals, Applications, and Challenges*, *ISRN Spectrosc.* 2012 (2012) 1–12. <https://doi.org/10.5402/2012/285240>.
- [28] M.S. Trtica, *Spektralne, prostorne i vremenske karakteristike CO₂ TEA lasera tipa. CO₂/HA*, Univerzitet u Beogradu, n.d.
- [29] W.J. Witteman, *The CO₂ Laser*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1987. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-47744-0>.
- [30] M. Miloš, *Interakcija zračenja impulsnog TEA CO₂ lasera sa bakarnom metodom spektroskopija plazme i morfološki efekti*, ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ, УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ, 2014.
- [31] A. Salama, L. Li, P. Mativenga, D. Whitehead, TEA CO₂ laser machining of CFRP composite, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 122 (2016). <https://doi.org/10.1007/s00339-016-0025-8>.
- [32] K. Luk, I.S. Zhao, N. Gutknecht, C.H. Chu, Use of carbon dioxide lasers in dentistry, *Lasers Dent. Sci.* 3 (2019). <https://doi.org/10.1007/s41547-018-0047-y>.
- [33] A.M. Sari, M. Ramli, K. Kurihara, N. Idris, Preliminary Study on Possibility Cl Detection in Soil by Means of the Unique Sub-target in a Transversely Excited Atmospheric Pressure (TEA) Carbon Dioxide (CO₂) Laser Induced Breakdown Spectroscopy, *J. Phys. Conf. Ser.* 1116 (2018) 0–10. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1116/3/032028>.
- [34] N. Idris, M. Ramli, A. Khumaeni, K. Kurihara, Detection of salts in soil using transversely excited atmospheric (TEA) carbon dioxide (CO₂) laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) by the aid of a metal mesh, *J. Phys. Conf. Ser.* 1011 (2018) 0–5. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1011/1/012055>.
- [35] P. Mathi, V. Parthasarathy, A.K. Nayak, J.P. Mittal, S.K. Sarkar, *Laser Isotope Separation: Science and Technology*, *Proc. Natl. Acad. Sci. India Sect. A Phys. Sci.* (2015). <https://doi.org/10.1007/s40010-015-0249-6>.
- [36] A.I. Karapuzikov, A.N. Malov, I. V. Sherstov, Tunable TEA CO₂ laser for long-range DIAL lidar, *Infrared Phys. Technol.* 41 (2000) 77–85. [https://doi.org/10.1016/S1350-4495\(99\)00038-9](https://doi.org/10.1016/S1350-4495(99)00038-9).
- [37] S. Zivkovic, J. Savovic, M. Kuzmanovic, J. Petrovic, M. Momcilovic, Alternative analytical method for direct determination of Mn and Ba in peppermint tea based on laser induced breakdown spectroscopy, *Microchem. J.* 137 (2018) 410–417. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.11.020>.
- [38] S. Zivkovic, M. Momcilovic, A. Staicu, J. Mutic, M. Trtica, J. Savovic, Spectrochemical analysis of powdered biological samples using transversely excited atmospheric carbon dioxide laser plasma excitation, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 128 (2017) 22–29. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2016.12.009>.
- [39] M. Momcilovic, M. Kuzmanovic, D. Rankovic, J. Ciganovic, M. Stoiljkovic, J. Savovic, M. Trtica, Optical emission studies of copper plasma induced using infrared transversely excited atmospheric (IR TEA) carbon dioxide laser pulses, *Appl. Spectrosc.* 69 (2015) 419–429. <https://doi.org/10.1366/14-07584>.
- [40] J. Savovic, M. Stoiljkovic, M. Kuzmanovic, M. Momcilovic, J. Ciganovic, D. Rankovic, S. Zivkovic, M. Trtica, The feasibility of TEA CO₂ laser-induced plasma for spectrochemical analysis of geological samples in simulated Martian conditions, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 118 (2016) 127–136. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2016.02.020>.
- [41] F. Brech, L. Cross, *International conference on spectroscopy*, *Appl Spectrosc.* 16 (1962) 59–62.
-

-
- [42] J.D. and N. Liodec, De l'utilisation du faisceau d'un amplificateur a ondes lumineuses par émission induite de rayonnement (laser à rubis), comme source énergétique pour l'excitation des spectres d'émission des éléments, *CR Acad. Sci.* (1963).
- [43] Matthieu Baudalet and Benjamin W. Smith, The First Years of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, *J. Anal. At. Spectrom.* (2013) 624–629. <https://doi.org/https://doi.org/10.1039/C3JA50027F>.
- [44] R.H. Scott, A. Strasheim, Laser induced plasmas for analytical spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 25 (1970). [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(70\)80038-6](https://doi.org/10.1016/0584-8547(70)80038-6).
- [45] B.C. Windom, P.K. Diwakar, D.W. Hahn, Dual-pulse Laser Induced Breakdown Spectroscopy for analysis of gaseous and aerosol systems: Plasma-analyte interactions, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 61 (2006) 788–796. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2006.06.003>.
- [46] M.E. Asgill, D.W. Hahn, Particle size limits for quantitative aerosol analysis using laser-induced breakdown spectroscopy: Temporal considerations, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 64 (2009) 1153–1158. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2009.07.026>.
- [47] D.A. Cremers, L.J. Radziemski, Detection of Chlorine and Fluorine in Air by Laser-Induced Breakdown Spectrometry, *Anal. Chem.* 55 (1983) 1252–1256. <https://doi.org/10.1021/ac00259a017>.
- [48] R. Noll, C. Fricke-Begemann, M. Brunk, S. Connemann, C. Meinhardt, M. Scharun, V. Sturm, J. Makowe, C. Gehlen, Laser-induced breakdown spectroscopy expands into industrial applications, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 93 (2014) 41–51. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2014.02.001>.
- [49] I.L.L. Lee, Direct Determination of Strontium in Marine Algae Samples by Laser- Induced Breakdown Spectrometry SE O K SO N G , H Y U N G K I C H A , (2002) 1–4.
- [50] N.K. Rai, A.K. Rai, LIBS-An efficient approach for the determination of Cr in industrial wastewater, *J. Hazard. Mater.* 150 (2008) 835–838. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.044>.
- [51] C. López-Moreno, S. Palanco, J.J. Laserna, Remote laser-induced plasma spectrometry for elemental analysis of samples of environmental interest, *J. Anal. At. Spectrom.* 19 (2004) 1479–1484. <https://doi.org/10.1039/b408534e>.
- [52] R.A. Multari, D.A. Cremers, M.L. Bostian, Use of laser-induced breakdown spectroscopy for the differentiation of pathogens and viruses on substrates, *Appl. Opt.* 51 (2012) 57–64. <https://doi.org/10.1364/AO.51.000B57>.
- [53] L.C. Trevizan, D. Santos, R.E. Samad, N.D. Vieira, L.C. Nunes, I.A. Rufini, F.J. Krug, Evaluation of laser induced breakdown spectroscopy for the determination of micronutrients in plant materials, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 64 (2009) 369–377. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2009.04.003>.
- [54] S.J. Rehse, Q.I. Mohaidat, S. Palchaudhuri, Towards the clinical application of laser-induced breakdown spectroscopy for rapid pathogen diagnosis: The effect of mixed cultures and sample dilution on bacterial identification, *Appl. Opt.* 49 (2010) 27–35. <https://doi.org/10.1364/AO.49.000C27>.
- [55] V.K. Singh, A.K. Rai, Prospects for laser-induced breakdown spectroscopy for biomedical applications: A review, *Lasers Med. Sci.* 26 (2011) 673–687. <https://doi.org/10.1007/s10103-011-0921-2>.
- [56] Tiwari, Rai, Kumar, Parigger, Rai, Atomic and Molecular Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of Selected Pharmaceuticals, *Atoms.* 7 (2019) 71. <https://doi.org/10.3390/atoms7030071>.
- [57] J.H. Yang, J.J. Yoh, Forensic Discrimination of Latent Fingerprints Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) and Chemometric Approaches, *Appl. Spectrosc.* 72 (2018) 1047–1056. <https://doi.org/10.1177/0003702818765183>.
- [58] L.A. Fambro, D.D. Vandenbos, M.B. Rosenberg, C.R. Dockery, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for the Rapid Characterization of Lead-Free Gunshot Residues, *Appl. Spectrosc.* 71 (2017) 699–708. <https://doi.org/10.1177/0003702816689099>.
- [59] M.A. Kasem, R.E. Russo, M.A. Harith, Influence of biological degradation and environmental effects on the
-

interpretation of archeological bone samples with laser-induced breakdown spectroscopy, *J. Anal. At. Spectrom.* 26 (2011) 1733–1739. <https://doi.org/10.1039/c1ja10057b>.

- [60] F.C. DeLucia, A.C. Samuels, R.S. Harmon, R.A. Walters, K.L. McNesby, A. LaPointe, R.J. Winkel, A.W. Miziolek, Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): A promising versatile chemical sensor technology for hazardous material detection, *IEEE Sens. J.* 5 (2005) 681–689. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2005.848151>.
- [61] L. Caneve, A. Diamanti, F. Grimaldi, G. Palleschi, V. Spizzichino, F. Valentini, Analysis of fresco by laser induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 65 (2010) 702–706. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2010.05.003>.
- [62] B. Sallé, D.A. Cremers, S. Maurice, R.C. Wiens, P. Fichet, Evaluation of a compact spectrograph for in-situ and stand-off Laser-Induced Breakdown Spectroscopy analyses of geological samples on Mars missions, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 60 (2005) 805–815. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2005.05.007>.
- [63] S.H. Narendra B. Dahotre, *Laser Fabrication and Machining of Materials*, 1st ed., Springer US, 2008. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-72344-0>.
- [64] J. Yu, Q. Ma, V. Motto-Ros, W. Lei, X. Wang, X. Bai, Generation and expansion of laser-induced plasma as a spectroscopic emission source, *Front. Phys.* 7 (2012) 649–669. <https://doi.org/10.1007/s11467-012-0251-2>.
- [65] J.A. Aguilera, C. Aragón, F. Peñalba, Plasma shielding effect in laser ablation of metallic samples and its influence on LIBS analysis, *Appl. Surf. Sci.* 127–129 (1998) 309–314. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(97\)00648-X](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(97)00648-X).
- [66] J.M. William M. Steen, *Laser Material Processing*, 4th ed., Springer-Verlag London, 2010. <http://medcontent.metapress.com/index/A65RM03P4874243N.pdf>.
- [67] D.W. Hahn, N. Omenetto, Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part II: Review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields, *Appl. Spectrosc.* 66 (2012) 347–419. <https://doi.org/10.1366/11-06574>.
- [68] I.S. Andrzej W. Miziolek, Vincenzo Palleschi, *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*, Cambridge University Press, 2006. <https://doi.org/https://doi.org/10.1017/CBO9780511541261>.
- [69] B.C. Windom, D.W. Hahn, Laser ablation - Laser induced breakdown spectroscopy (LA-LIBS): A means for overcoming matrix effects leading to improved analyte response, *J. Anal. At. Spectrom.* 24 (2009) 1665–1675. <https://doi.org/10.1039/b913495f>.
- [70] B. Sallé, J.L. Lacour, P. Mauchien, P. Fichet, S. Maurice, G. Manhès, Comparative study of different methodologies for quantitative rock analysis by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in a simulated Martian atmosphere, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 61 (2006) 301–313. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2006.02.003>.
- [71] E. Tognoni, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: State of the art, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 65 (2010) 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2009.11.006>.
- [72] A. Ciucci, M. Corsi, V. Palleschi, S. Rastelli, A. Salvetti, E. Tognoni, New procedure for quantitative elemental analysis by laser-induced plasma spectroscopy, *Appl. Spectrosc.* 53 (1999) 960–964. <https://doi.org/10.1366/0003702991947612>.
- [73] M. Corsi, G. Cristoforetti, M. Giuffrida, M. Hidalgo, S. Legnaioli, L. Masotti, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, C. Vallebona, A. Zanini, Archaeometric analysis of ancient copper artefacts by laser-induced breakdown spectroscopy technique, *Microchim. Acta.* 152 (2005) 105–111. <https://doi.org/10.1007/s00604-005-0388-6>.
- [74] F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic, L. Caneve, A. Giardini, V. Spizzichino, LIBS as a diagnostic tool during the laser cleaning of copper based alloys: Experimental results, *J. Anal. At. Spectrom.* 19 (2004) 502–504. <https://doi.org/10.1039/b315488b>.

-
- [75] K.K. Herrera, E. Tognoni, N. Omenetto, B.W. Smith, J.D. Winefordner, Semi-quantitative analysis of metal alloys, brass and soil samples by calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy: Recent results and considerations, *J. Anal. At. Spectrom.* 24 (2009) 413–425. <https://doi.org/10.1039/b820493d>.
- [76] Q. Li, Y. Tian, B. Xue, N. Li, W. Ye, Y. Lu, R. Zheng, Improvement in the analytical performance of underwater LIBS signals by exploiting the plasma image information, *J. Anal. At. Spectrom.* 35 (2020) 366–376. <https://doi.org/10.1039/c9ja00367c>.
- [77] M. Simileanu, R. Radvan, N. Puscas, Underwater LIBS investigations setup for metals' identification, *UPB Sci. Bull. Ser. A Appl. Math. Phys.* 72 (2010) 209–216.
- [78] J. Lasue, R.C. Wiens, S.M. Clegg, D.T. Vaniman, K.H. Joy, S. Humphries, A. Mezzacappa, N. Melikechi, R.E. McInroy, S. Bender, Remote laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for lunar exploration, *J. Geophys. Res. E Planets.* 117 (2012) 1–18. <https://doi.org/10.1029/2011JE003898>.
- [79] X. Cama-Moncunill, M. Markiewicz-Keszycka, P.J. Cullen, C. Sullivan, M.P. Casado-Gavaldà, Direct analysis of calcium in liquid infant formula via laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), *Food Chem.* 309 (2020) 125754. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125754>.
- [80] G. Gallou, J.B. Sirven, G. Gallou, C. Dutouquet, O. Le Bihan, E. Frejafon, Aerosols analysis by LIBS for monitoring of air pollution by industrial sources, *Aerosol Sci. Technol.* 45 (2011) 918–926. <https://doi.org/10.1080/02786826.2011.566899>.
- [81] H. Yin, Z. Hou, L. Zhang, X. Zhang, Z. Wang, Z. Li, Cement raw material quality analysis using laser-induced breakdown spectroscopy, *J. Anal. At. Spectrom.* 31 (2016) 2384–2390. <https://doi.org/10.1039/c6ja00323k>.
- [82] T. Zhang, C. Yan, J. Qi, H. Tang, H. Li, Classification and discrimination of coal ash by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) coupled with advanced chemometric methods, *J. Anal. At. Spectrom.* 32 (2017) 1960–1965. <https://doi.org/10.1039/c7ja00218a>.
- [83] R. Yi, J. Li, X. Yang, R. Zhou, H. Yu, Z. Hao, L. Guo, X. Li, X. Zeng, Y. Lu, Spectral Interference Elimination in Soil Analysis Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Assisted by Laser-Induced Fluorescence, *Anal. Chem.* 89 (2017) 2334–2337. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b03969>.
- [84] D. Alamelu, A. Sarkar, S.K. Aggarwal, Laser-induced breakdown spectroscopy for simultaneous determination of Sm, Eu and Gd in aqueous solution, *Talanta.* 77 (2008) 256–261. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.06.021>.
- [85] D. Zhu, L. Wu, B. Wang, J. Chen, J. Lu, X. Ni, Determination of Ca and Mg in aqueous solution by laser-induced breakdown spectroscopy using absorbent paper substrates, *Appl. Opt.* 50 (2011) 5695–5699. <https://doi.org/10.1364/AO.50.005695>.
- [86] C. Chen, G. Niu, Q. Shi, Q. Lin, Y. Duan, Laser-induced breakdown spectroscopy technique for quantitative analysis of aqueous solution using matrix conversion based on plant fiber spunlaced nonwovens, *Appl. Opt.* 54 (2015) 8318. <https://doi.org/10.1364/ao.54.008318>.
- [87] F.F. Al-Adel, M.A. Dastageer, K. Gasmi, M.A. Gondal, Optimization of a laser induced breakdown spectroscopy method for the analysis of liquid samples, *J. Appl. Spectrosc.* 80 (2013) 767–770. <https://doi.org/10.1007/s10812-013-9839-8>.
- [88] J.O. Caceres, J. Tornero, H.H. Telle, S.A. PROFILE González Ureña, J. Caceres, J. Tornero Lopez, H. Telle, A.U. Gonzalez Urena, A. Gonzalez Urena, Quantitative analysis of trace metal ions in ice using laser-induced breakdown spectroscopy Article in *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy* · SEE PROFILE Quantitative analysis of trace metal ions in ice using laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part B.* 56 (2001) 831838. <https://www.researchgate.net/publication/222577538>.
- [89] B.Y. Cai, X. Mao, H. Hou, V. Zorba, R.E. Russo, N.H. Cheung, Double-pulse laser ablation sampling: Enhancement of analyte emission by a second laser pulse at 213 nm, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 110 (2015) 51–55. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2015.05.010>.
-

-
- [90] S. Musazzi, Springer Series in Optical Sciences 182 Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, 2014.
- [91] X.I.Y. Ang, X.L.I. Iangyou, Z.H.C. Ui, Z.H.H. Ao, J.I.H. Uang, G.U.Y. Ao, X.I.W. Ang, Analytical-performance improvement of aqueous solution by chemical replacement combined with surface-enhanced laser-induced breakdown spectroscopy, *Appl. Opt.* 57 (2018) 7135–7139.
- [92] J. Hou, L. Zhang, Y. Zhao, Z. Wang, Y. Zhang, W. Ma, L. Dong, W. Yin, L. Xiao, S. Jia, Mechanisms and efficient elimination approaches of self-absorption in LIBS, *Plasma Sci. Technol.* 21 (2019). <https://doi.org/10.1088/2058-6272/aaf875>.
- [93] L.M. Cabalin, J.J. Laserna, Experimental determination of laser induced breakdown thresholds of metals under nanosecond Q-switched laser operation, *Spectrochim. Acta, Part B At. Spectrosc.* 53 (1998) 723–730. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(98\)00107-4](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(98)00107-4).
- [94] J.G. Speight, *Handbook of Coal Analysis*, 1st ed., Wiley-Interscience, 2015.
- [95] V. V Dorokhov, G. V Kuznetsov, G.S. Nyashina, P.A. Strizhak, Composition of a gas and ash mixture formed during the pyrolysis and combustion of coal-water slurries containing petrochemicals ☆, *Environ. Pollut.* 285 (2021) 117390. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117390>.
- [96] W. Yang, D. Pudasainee, R. Gupta, W. Li, B. Wang, L. Sun, An overview of inorganic particulate matter emission from coal / biomass / MSW combustion : Sampling and measurement , formation , distribution , inorganic composition and influencing factors, *Fuel Process. Technol.* (2020) 106657. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106657>.
- [97] F. Kazanc, Y.A. Levendis, Chemical composition of submicrometer particulate matter (PM1) emitted from combustion of coals of various ranks in O₂/N₂ and O₂/CO₂ environments, (2013).
- [98] X. Gao, Y. Li, M. Garcia-perez, H. Wu, Roles of Inherent Fine Included Mineral Particles in the Emission of PM 10 during Pulverized Coal Combustion, (2012).
- [99] M. Bele, Effect of Inorganic Matter on Trace Element Behavior during Combustion of Coal - Sewage Sludge Blends, (2007) 744–755.
- [100] F.E. Huggins, Overview of analytical methods for inorganic constituents in coal, 50 (2002) 169–214.
- [101] K. Liu, C. He, C. Zhu, J. Chen, K. Zhan, X. Li, A review of laser-induced breakdown spectroscopy for coal analysis, *Trends Anal. Chem.* 143 (2021) 116357. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2021.116357>.
- [102] A. Saydut, Microwave acid digestion for the determination of metals in subbituminous coal bottom ash by ICP-OES, *Energy Explor. Exploit.* 28 (2010) 105–115. <https://doi.org/10.1260/0144-5987.28.2.105>.
- [103] M.A. López-Antón, M. Díaz-Somoano, R. Ochoa-González, M.R. Martínez-Tarazona, Analytical methods for mercury analysis in coal and coal combustion by-products, *Int. J. Coal Geol.* 94 (2012) 44–53. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2012.01.010>.
- [104] S.J. Kelloway, C.R. Ward, C.E. Marjo, I.E. Wainwright, D.R. Cohen, Quantitative chemical profiling of coal using core-scanning X-ray fluorescence techniques, *Int. J. Coal Geol.* 128–129 (2014) 55–67. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2014.04.006>.
- [105] P. Shah, V. Strezov, C. Stevanov, P.F. Nelson, Speciation of arsenic and selenium in coal combustion products, *Energy and Fuels.* 21 (2007) 506–512. <https://doi.org/10.1021/ef0604083>.
- [106] C.R. Ward, S.J. Kelloway, J. Vohra, D. French, D.R. Cohen, C.E. Marjo, I.E. Wainwright, In-situ inorganic analysis of coal seams using a hand-held field-portable XRF Analyser, *Int. J. Coal Geol.* 191 (2018) 172–188. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2018.03.012>.
- [107] H.F. Sang, F.L. Wang, L.M. Liu, H.J. Sang, Detection of element content in coal by pulsed neutron method based on an optimized back-propagation neural network, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 239 (2005) 202–208. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2005.04.071>.
-

-
- [108] F.J. Wallis, B.L. Chadwick, R.J.S. Morrison, Analysis of lignite using laser-induced breakdown spectroscopy, *Appl. Spectrosc.* 54 (2000) 1231–1235. <https://doi.org/10.1366/0003702001950814>.
- [109] W. Yuan, T., Wang, Z., Lui, S. L., Fu, Y., Li, Z., Liu, J., & Ni, Coal Property Analysis Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, *J. Anal. At. Spectrom.* 28 (2013) 1045–1053. <https://doi.org/https://doi.org/10.1039/C3JA50097G>.
- [110] T. Ctvrtnickova, M.P. Mateo, A. Yañez, G. Nicolas, Characterization of coal fly ash components by laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 64 (2009) 1093–1097. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2009.07.032>.
- [111] B.L. Chadwick, D. Body, Development and commercial evaluation of laser-induced breakdown spectroscopy chemical analysis technology in the coal power generation industry, *Appl. Spectrosc.* 56 (2002) 70–74. <https://doi.org/10.1366/0003702021954232>.
- [112] J. Li, J. Lu, Z. Lin, S. Gong, C. Xie, L. Chang, L. Yang, P. Li, Effects of experimental parameters on elemental analysis of coal by laser-induced breakdown spectroscopy, *Opt. Laser Technol.* 41 (2009) 907–913. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2009.03.003>.
- [113] Y. Liangying, L. Jidong, C. Wen, W. Ge, S. Kai, F. Wei, Analysis of pulverized coal by laser-induced breakdown spectroscopy, *Plasma Sci. Technol.* 7 (2005) 3041–3044. <https://doi.org/10.1088/1009-0630/7/5/015>.
- [114] S. Yao, J. Mo, J. Zhao, Y. Li, X. Zhang, W. Lu, Z. Lu, Development of a Rapid Coal Analyzer Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), *Appl. Spectrosc.* 72 (2018) 1225–1233. <https://doi.org/10.1177/0003702818772856>.
- [115] X. Li, Z. Wang, Y. Fu, Z. Li, J. Liu, W. Ni, Application of a spectrum standardization method for carbon analysis in coal using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), *Appl. Spectrosc.* 68 (2015) 955–962. <https://doi.org/10.1366/13-07345>.
- [116] S. Sheta, M.S. Afgan, Z. Hou, S.C. Yao, L. Zhang, Z. Li, Z. Wang, Coal analysis by laser-induced breakdown spectroscopy: A tutorial review, *J. Anal. At. Spectrom.* 34 (2019) 1047–1082. <https://doi.org/10.1039/c9ja00016j>.
- [117] M. Dong, J. Lu, S. Yao, J. Li, J. Li, Z. Zhong, W. Lu, Application of LIBS for direct determination of volatile matter content in coal, *J. Anal. At. Spectrom.* 26 (2011) 2183–2188. <https://doi.org/10.1039/c1ja10109a>.
- [118] A. Khumaeni, M. Ramli, Y. Deguchi, Y. Lee, N. Idris, K.H. Kurniawan, T.J.J. Lie, K. Kagawa, New technique for the direct analysis of food powders confined in a small hole using transversely excited atmospheric CO₂ laser-induced gas plasma, *Appl. Spectrosc.* 62 (2008) 1344–1348. <https://doi.org/10.1366/000370208786822151>.
- [119] A. Khumaeni, Z.S. Lie, H. Niki, K.H. Kurniawan, E. Tjoeng, Y.I. Lee, K. Kurihara, Y. Deguchi, K. Kagawa, Direct analysis of powder samples using transversely excited atmospheric CO₂ laser-induced gas plasma at 1 atm, *Anal. Bioanal. Chem.* 400 (2011) 3279–3287. <https://doi.org/10.1007/s00216-011-4801-1>.
- [120] L. Zhang, Z.Y. Hu, W.B. Yin, D. Huang, W.G. Ma, L. Dong, H.P. Wu, Z.X. Li, L.T. Xiao, S.T. Jia, Recent progress on laser-induced breakdown spectroscopy for the monitoring of coal quality and unburned carbon in fly ash, *Front. Phys.* 7 (2012) 690–700. <https://doi.org/10.1007/s11467-012-0259-7>.
- [121] T. Yuan, Z. Wang, L. Li, Z. Hou, Z. Li, W. Ni, Quantitative carbon measurement in anthracite using laser-induced breakdown spectroscopy with binder, *Appl. Opt.* 51 (2012). <https://doi.org/10.1364/AO.51.000B22>.
- [122] M. Gaft, E. Dvir, H. Modiano, U. Schone, Laser Induced Breakdown Spectroscopy machine for online ash analyses in coal, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 63 (2008) 1177–1182. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2008.06.007>.
- [123] C.E. Romero, R. De Saro, J. Craparo, A. Weisberg, R. Moreno, Z. Yao, Laser-induced breakdown spectroscopy for coal characterization and assessing slagging propensity, *Energy and Fuels.* 24 (2010) 510–517.
-

<https://doi.org/10.1021/ef900873w>.

- [124] C.R. Ward, Analysis, origin and significance of mineral matter in coal: An updated review, *Int. J. Coal Geol.* 165 (2016) 1–27. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2016.07.014>.
- [125] J. Li, S. Yao, J. Lu, J. Li, K. Chen, M. Dong, Multi-elemental analysis of fertilizer using laser-induced breakdown spectroscopy coupled with partial least squares regression, *J. Anal. At. Spectrom.* 25 (2010) 1733–1738. <https://doi.org/10.1039/c0ja00027b>.
- [126] T. Ctvrtnickova, M.P. Mateo, A. Yañez, G. Nicolas, Application of LIBS and TMA for the determination of combustion predictive indices of coals and coal blends, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 5447–5451. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.12.025>.
- [127] M.P. Mateo, G. Nicolas, A. Yañez, Characterization of inorganic species in coal by laser-induced breakdown spectroscopy using UV and IR radiations, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2007) 868–872. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.08.043>.
- [128] X. Li, Z. Wang, Y. Fu, Z. Li, W. Ni, Wavelength dependence in the analysis of carbon content in coal by nanosecond 266 nm and 1064 nm laser induced breakdown spectroscopy, *Plasma Sci. Technol.* 17 (2015) 621–624. <https://doi.org/10.1088/1009-0630/17/8/02>.
- [129] X. Wang, L. Zhang, J. Fan, Y. Li, Y. Gong, L. Dong, W. Ma, W. Yin, S. Jia, Parameters optimization of laser-induced breakdown spectroscopy experimental setup for the case with beam expander, *Plasma Sci. Technol.* 17 (2015) 914–918. <https://doi.org/10.1088/1009-0630/17/11/04>.
- [130] L. Zhang, L. Dong, H. Dou, W. Yin, S. Jia, Laser-induced breakdown spectroscopy for determination of the organic oxygen content in anthracite coal under atmospheric conditions, *Appl. Spectrosc.* 62 (2008) 458–463. <https://doi.org/10.1366/000370208784046786>.
- [131] B.C. Castle, K. Talabardon, B.W. Smith, J.D. Winefordner, Variables influencing the precision of laser-induced breakdown spectroscopy measurements, *Appl. Spectrosc.* 52 (1998) 649–657. <https://doi.org/10.1366/0003702981944300>.
- [132] B. Lal, H. Zheng, F.Y. Yueh, J.P. Singh, Parametric study of pellets for elemental analysis with laser-induced breakdown spectroscopy, *Appl. Opt.* 43 (2004) 2792–2797. <https://doi.org/10.1364/AO.43.002792>.
- [133] M. Chen, T. Yuan, Z. Hou, Z. Wang, Y. Wang, Effects of moisture content on coal analysis using laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 112 (2015) 23–33. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2015.08.003>.
- [134] D. Body, B.L. Chadwick, Simultaneous elemental analysis system using laser induced breakdown spectroscopy, *Rev. Sci. Instrum.* 72 (2001) 1625–1629. <https://doi.org/10.1063/1.1338486>.
- [135] M. Noda, Y. Deguchi, S. Iwasaki, N. Yoshikawa, Detection of carbon content in a high-temperature and high-pressure environment using laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 57 (2002) 701–709. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(01\)00403-7](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00403-7).
- [136] Q. Yang, Z. Peng, Characteristics of plasma induced by interaction of a free-oscillated laser pulse with a coal target in air and combustible gas, *Int. J. Hydrogen Energy.* 35 (2010) 4715–4722. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.12.045>.
- [137] S.J. Mousavi, M.H. Farsani, S.M.R.D.A. Mousaviazar, CN and C 2 vibrational spectra analysis in molecular LIBS of organic materials, *Appl. Phys. B.* (2016). <https://doi.org/10.1007/s00340-016-6371-6>.
- [138] M. Dong, J. Lu, S. Yao, Z. Zhong, J. Li, J. Li, W. Lu, Experimental study on the characteristics of molecular emission spectroscopy for the analysis of solid materials containing C and N, *Opt. Express.* 19 (2011) 17021. <https://doi.org/10.1364/oe.19.017021>.
- [139] M. Kuzmanovic, D. Rankovic, M. Trtica, J. Ciganovic, J. Petrovic, J. Savovic, Optical emission of graphite plasma generated in ambient air using low-irradiance carbon dioxide laser pulses, *Spectrochim. Acta - Part B*
-

At. Spectrosc. 157 (2019) 37–46. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2019.05.006>.

- [140] A.A. Bol'shakov, X. Mao, J. Jain, D.L. McIntyre, R.E. Russo, Laser ablation molecular isotopic spectrometry of carbon isotopes, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 113 (2015) 106–112. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2015.08.007>.
- [141] M.J.S. Wyckoff, S., Wehinger, P. A., & Belton, Detection of CN emission in comet P/Halley (1982i), *Asteroids, Comets, Meteors II.* (1986) 487–490.
- [142] J. Anzano, R.J. Lasheras, B. Bonilla, J. Casas, Classification of polymers by determining of C1:C2:CN:H:N:O ratios by laser-induced plasma spectroscopy (LIPS), *Polym. Test.* 27 (2008) 705–710. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2008.05.012>.
- [143] S. Grégoire, M. Boudinet, F. Pelascini, F. Surma, V. Detalle, Y. Holl, Laser-induced breakdown spectroscopy for polymer identification, *Anal. Bioanal. Chem.* 400 (2011) 3331–3340. <https://doi.org/10.1007/s00216-011-4898-2>.
- [144] J.L. Gottfried, F.C. De Lucia, C.A. Munson, A.W. Miziolek, Laser-induced breakdown spectroscopy for detection of explosives residues: A review of recent advances, challenges, and future prospects, *Anal. Bioanal. Chem.* 395 (2009) 283–300. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-2802-0>.
- [145] M.J. Witte, C.G. Parigger, N.A. Bullock, J.A. Merten, S.D. Allen, Carbon swan spectra measurements following breakdown of nitro compound explosive simulants, *Appl. Spectrosc.* 68 (2014) 367–370. <https://doi.org/10.1366/13-07230>.
- [146] P. Lucena, A. Doña, L.M. Tobaría, J.J. Laserna, New challenges and insights in the detection and spectral identification of organic explosives by laser induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 66 (2011) 12–20. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2010.11.012>.
- [147] Á. Fernández-bravo, T. Delgado, P. Lucena, J.J. Laserna, *Spectrochimica Acta Part B Vibrational emission analysis of the CN molecules in laser-induced breakdown spectroscopy of organic compounds*, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 89 (2013) 77–83. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2013.08.004>.
- [148] J.J. Camacho, L. Díaz, M. Santos, D. Reyman, J.M.L. Poyato, Optical emission spectroscopic study of plasma plumes generated by IR CO₂ pulsed laser on carbon targets, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 (2008). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/10/105201>.
- [149] M. Dong, X. Mao, J.J. Gonzalez, J. Lu, R.E. Russo, Time-resolved LIBS of atomic and molecular carbon from coal in air, argon and helium, *J. Anal. At. Spectrom.* 27 (2012) 2066–2075. <https://doi.org/10.1039/c2ja30222e>.
- [150] D.J. Kalnicky, R. Singhvi, Field portable XRF analysis of environmental samples, *J. Hazard. Mater.* 83 (2001) 93–122. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(00\)00330-7](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(00)00330-7).
- [151] A.R. F Rouessac, *Chemical analysis: modern instrumentation methods and techniques*, 2007. <https://doi.org/10.1080/00032719108052923>.
- [152] J. V Ciganović, *Dejstvo impulsnog lasera na titanijumsku metu: površinski efekti*, ELEKTROTEHNIČKI FAKULTET, UNIVERZITET U BEOGRADU, 2020.
- [153] С. Живковић, *Примена спектроскопије плазме индуковане импулсним угљендиоксидним ласерским зрачењем за квалитативну и квантитативну анализу чврстих узорака*, ХЕМИЈСКИ ФАКУЛТЕТ, УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ, 2019.
- [154] J. Petrovic, J. Savovic, D. Rankovic, M. Kuzmanovic, Quantitative Analysis of Coal by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Using TEA CO₂ Laser as the Excitation Source, *Plasma Chem. Plasma Process.* (2022) 1–15.
- [155] C.M. Western, PGOPHER: A program for simulating rotational, vibrational and electronic spectra, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 186 (2017) 221–242. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2016.04.010>.
- [156] J. Luque, D.R. Crosley, LIFBASE: Database and Spectral Simulation Program (Version 1.5), SRI International

Report MP 99-009, 1999, Google Sch. There Is No Corresp. Rec. This Ref. (1999).

- [157] J. Manfroid, E. Jehin, D. Hutsemékers, A. Cochran, J.M. Zucconi, C. Arpigny, R. Schulz, J.A. Stüwe, I. Ilyin, The CN isotopic ratios in comets, *Astron. Astrophys.* 503 (2009) 613–624. <https://doi.org/10.1051/0004-6361/200911859>.
- [158] S. Acquaviva, M.L. De Giorgi, Temporal and spatial analysis of plasmas during graphite laser ablation in low-pressure N₂, *Appl. Surf. Sci.* 197–198 (2002) 21–26. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)00297-0](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00297-0).
- [159] S.S. Harilal, R.C. Issac, C. V. Bindhu, V.P.N. Nampoory, C.P.G. Vallabhan, Optical emission studies of C₂ species in laser-produced plasma from carbon, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 30 (1997) 1703–1709. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/30/12/003>.
- [160] S.S. Harilal, P.K. Diwakar, M.P. Polek, M.C. Phillips, Morphological changes in ultrafast laser ablation plumes with varying spot size, *Opt. Express*. 23 (2015) 15608. <https://doi.org/10.1364/oe.23.015608>.
- [161] X. Li, W. Wei, J. Wu, S. Jia, A. Qiu, The Influence of spot size on the expansion dynamics of nanosecond-laser-produced copper plasmas in atmosphere, *J. Appl. Phys.* 113 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4812580>.
- [162] S. Wee, S.M. Park, Reactive laser ablation of graphite in a nitrogen atmosphere: optical emission studies, *Opt. Commun.* 165 (1999) 199–205. [https://doi.org/10.1016/S0030-4018\(99\)00217-5](https://doi.org/10.1016/S0030-4018(99)00217-5).
- [163] J. Zheng, J. Lu, B. Zhang, M. Dong, S. Yao, W. Lu, X. Dong, Experimental study of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for direct analysis of coal particle flow, *Appl. Spectrosc.* 68 (2014) 672–679. <https://doi.org/10.1366/13-07278>.
- [164] S. Acquaviva, Simulation of emission molecular spectra by a semi-automatic programme package: The case of C₂ and CN diatomic molecules emitting during laser ablation of a graphite target in nitrogen environment, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 60 (2004) 2079–2086. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2003.10.040>.
- [165] S.J. Mousavi, M. Hemati Farsani, S.M.R. Darbani, N. Asadorian, M. Soltanolkotabi, A. Eslami Majd, Identification of atomic lines and molecular bands of benzene and carbon disulfide liquids by using LIBS, *Appl. Opt.* 54 (2015) 1713. <https://doi.org/10.1364/ao.54.001713>.
- [166] C. Vivien, J. Hermann, A. Perrone, C. Boulmer-Leborgne, Study of molecule formation during laser ablation of graphite in low-pressure ammonia, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 32 (1999) 518–528. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/32/4/022>.
- [167] C.G. Parigger, Atomic and molecular emissions in laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 79–80 (2013) 4–16. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2012.11.012>.
- [168] C.G. Parigger, A. Woods, J.O. Hornkohl, Analysis of time-resolved superposed atomic hydrogen Balmer lines and molecular diatomic carbon spectra, *Appl. Opt.* 51 (2012) 1–6. <https://doi.org/10.1364/AO.51.0000B1>.
- [169] X.L. Mao, M.A. Shannon, A.J. Fernandez, R.E. Russo, Temperature and Emission Spatial Profiles of Laser-Induced Plasmas during Ablation Using Time-Integrated Emission Spectroscopy, *Appl. Spectrosc.* 49 (1995) 1054–1062. <https://doi.org/10.1366/0003702953964679>.
- [170] M. Ivković, N. Konjević, Stark width and shift for electron number density diagnostics of low temperature plasma: Application to silicon LIBS, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 131 (2017) 79–92. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2017.03.015>.
- [171] N. Konjević, M. Ivković, S. Jovičević, Spectroscopic diagnostics of laser-induced plasmas, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 65 (2010) 593–602. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2010.03.009>.
- [172] H. Griem, *Spectral line broadening by plasmas*, Elsevier, 2012.
- [173] B.Y. Man, Q.L. Dong, A.H. Liu, X.Q. Wei, Q.G. Zhang, J.L. He, X.T. Wang, Line-broadening analysis of plasma emission produced by laser ablation of metal Cu, *J. Opt. A Pure Appl. Opt.* 6 (2004) 17–21. <https://doi.org/10.1088/1464-4258/6/1/304>.
-

-
- [174] A.M. Keszler, L. Nemes, Time averaged emission spectra of Nd:YAG laser induced carbon plasmas, *J. Mol. Struct.* 695–696 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2003.11.048>.
- [175] S.S. Harilal, C. V. Bindhu, R.C. Issac, V.P.N. Nampoori, C.P.G. Vallabhan, Electron density and temperature measurements in a laser produced carbon plasma, *J. Appl. Phys.* 82 (1997) 2140–2146. <https://doi.org/10.1063/1.366276>.
- [176] A. Kramida, Y. Ralchenko, J. Reader, others, NIST atomic spectra database, NIST Stand. Ref. Database. 78 (2018).
- [177] A. Kramida, K. Olsen, Y. Ralchenko, Nist libs database, Natl. Inst. Stand. Technol. US Dep. Commer. (2019).

Биографија:

Јелена Д. Петровић је рођена 24. априла 1993. године у Смедереву. Основне студије на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду је уписала 2012. а завршила их је 2016. године, одбраном дипломског рада под називом „Емисија трака молекула C_2 у плазми добијеној интеракцијом ТЕА CO_2 ласера и графита” под менторством др Мирослава Кузмановића. Исте године уписала је мастер академске студије Факултета за физичку хемију и завршила их 2017. године, одбраном рада „Одређивање баријума и мангана у узорцима чаја спектроскопијом ласерски индуковане плазме”. Од 2017. године студент је докторских академских студија на Факултету за физичку хемију, Универзитета у Београду.

Запослена је од 01. новембра 2017. у Лабораторији за физичку хемију у Институту за нуклеарне науке „Винча”. Од пријема у радни однос до краја 2019. године је била ангажована на пројекту основних истраживања из области хемије: „Ефекти дејства ласерског зрачења и плазме на савремене материјале при њиховој синтези, модификацији и анализи”, Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије (број пројекта 172019). Од 2020. године учествује на темама „Интеракција ласерског зрачења са материјалима: Основна истраживања и примена у нанотехнологијама” и „Развој ласерских метода за детекцију загађења и праћење стања животне средине”. Такође, учесник је на неколико међународних билатералних пројеката. Област ужег научног интересовања је ласерска спектроскопија и хемија животне средине са акцентом на истраживања у области спектроскопије ласерски индуковане плазме (LIBS) која имају за циљ унапређење спектрохемијске примене ове методе.

Јелена Петровић у досадашњем раду има 8 публикованих радова у међународним часописима и 18 саопштења на међународним и домаћим научним скуповима. Члан је Друштва физикохемичара Србије, Српског хемијског друштва и Клуба Младих Хемичара Србије.

Библиографија:

M21 Рад у врхунском међународном часопису

1. М. Kuzmanovic, D. Rankovic, M. Trtica, J. Ciganovic, **J. Petrovic**, J. Savovic, Optical emission of graphite plasma generated in ambient air using low-irradiance carbon dioxide laser pulses, *Spectrochimica Acta B*, 157, (2019), 37-46. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2019.05.006>
2. **J. Petrovic**, J. Savovic, D. Rankovic, M. Kuzmanovic, Quantitative Analysis of Coal by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Using TEA CO_2 Laser as the Excitation Source, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 42(3), (2022), 519-533. <https://doi.org/10.1007/s11090-022-10234-6>

M33 Саопштење са међународног скупа штампано у целини

1. **J. Petrovic**, М. Kuzmanovic, D. Rankovic, M. Trtica, J. Savovic, LIBS technique based on TEA CO_2 laser for elemental analysis of impurities in graphite, 30th Summer School and International Symposium on the Physics of Ionized gases, Belgrade, 24-28 August 2020, pp 185-188.
-

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора: Јелена Петровић

број индекса: 2017/0301

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Спектроскопско испитивање угљеничне плазме индуковане зрачењем импулсног угљендиоксидног ласера

- 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 докторанда

У Београду, _____

Прилог 2.

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

Име и презиме аутора: **Јелена Петровић**

Број индекса: **2017/0301**

Студијски програм: **Докторске академске студије Физичке хемије**

Наслов рада: **Спектроскопско испитивање угљеничне плазме индуковане
зрачењем импулсног угљендиоксидног ласера**

Ментори: **проф. др Мирослав Кузмановић, редовни професор Факултета за
физичку хемију Универзитета у Београду и др Јелена Савовић, научни
саветник Института за нуклеарну науку „Винча”, Универзитета у Београду**

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 докторанда

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:

Спектроскопско испитивање угљеничне плазме индуковане зрачењем импулсног угљендиоксидног ласера 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).

Потпис докторанда

У Београду, _____

1. Ауторство - Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.