



УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ
ПРИРОДНО- МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ
ДЕПАРТМАН ЗА ФИЗИКУ



Временска анализа оптичких спектра снимљених стрик камером

- Мастер рад -

Кандидат:
Давид Веселиновић

Ментори:
Проф. др Теодора Гајо
др Маја Рабасовић

Нови Сад, 2026.

Садржај

Увод.....	3
1. Плазма	5
1.1. Услови за формирање плазменог стања	5
1.2. Термодинамичка равнотежа плазменог стања	8
1.2.1. Локална термодинамичка равнотежа	8
1.3.1. Парцијална локална термодинамичка равнотежа	9
1.3. Емисиони спектар плазме.....	10
1.4. Механизми ширења и профили спектралних линија плазме.....	11
1.4.1. Природно ширење.....	12
1.4.2. Доплерово ширење.....	12
1.4.3. Ширење услед притиска.....	13
1.4.3.1. Ван дер Валсово ширење.....	13
1.4.3.2. Резонантно ширење.....	14
1.4.3.3. Штарково ширење.....	15
2. Ласери.....	16
2.1. Принцип стимулисане емисије зрачења	16
2.2. Квантни појачавач и квантни генератор.....	18
2.3. Nd:YAG ласер.....	20
3. Оптичка спектроскопија.....	22
3.1. Увод.....	22
3.2. Примене ласерски индуковане спектроскопије пробоја.....	23
3.3. Формирање микроплазме.....	24
3.4. Оптичка емисија током ширења и хлађења плазме.....	26
3.5. Временска еволуција плазме добијене ласером.....	27
4. Експериментална поставка.....	28
4.1. Систем за снимање оптичких спектра.....	28
4.2. Екситациони систем.....	29
4.3. Оптички параметарски осцилатор.....	31
4.4. Q-прекидач (Q-switch).....	32
4.5. Детекциони систем.....	33
4.5.1. Спектрограф.....	33
4.5.2. Стрик камера.....	35
4.6. Поступак снимања спектра и нумеричка обрада слика.....	38
4.6.1. Снимање оптичких спектра.....	38
4.6.2. Нумеричка обрада.....	39
5. Резултати мерења.....	40
5.1. Оптички спектри ласерски индуковане плазме у ваздуху.....	40
5.1.1. Спектроскопски стрик снимци.....	40
5.1.2. Просторни снимци стрик камере.....	42
5.2. Оптички спектри индијума.....	43
Закључак.....	49
Литература.....	50
Биографија.....	51

Увод

Плазма се често описује као четврто агрегатно стање материје, међутим оваква дефиниција није у потпуности адекватна, јер не постоји оштра граница која нам говори да од неког момента гас престаје бити гас и постаје плазма. Наиме, материја са којом се свакодневно сусрећемо се налази у чврстом, течном или гасовитом агрегатном стању и свако од ових стања је окарактерисано одређеним особинама и фазним прелазима. Уколико супстанци чврстог стања доведемо одређену количину енергије она ће постати течна и честице у њој ће се кретати далеко слободније. Када ту течност загрејемо можемо добити гасно стање материје, где се честице хаотично крећу и сударају једне са другима. При нормалним условима, у оваквом стању не постоји много наелектрисаних честица и судари су еластичне природе, те се тек након довођења велике количине енергије у оваквим системима могу догодити и нееластични судари, где долази до размене енергије и процеса попут јонизације и рекомбинације, али и побуђивања и деексцитације атома и молекула. Процесом јонизације добијамо слободне носиоце наелектрисања, електроне и јоне. У заједничкој смеши атома, јона, молекула и електрона добијамо појаву коју зовемо јонизовани гас.

Да би се плазма формирала, јонизовани гас треба имати довољно велику концентрацију електрона и јона да би настало унутрашње електромагнетно поље, путем кога свака наелектрисана честица интерагује са осталим наелектрисаним честицама, а то се постиже даљим загревањем. Тада настаје нешто што се назива колективна интеракција и она, заједно са равнотежом између директних (јонизација, ексцитација) и инверзних (рекомбинација, деексцитација) процеса, представља главни критеријум плазменог стања и тада ово стање можемо назвати плазмом. Остали критеријуми биће размотрени у наставку.

Знатније присуство јонизованог гаса и плазме можемо наћи тек у јоносфери Земље, где неутралне честице бивају јонизоване сунчевим ултраљубичастим или X-зрачењем. Појава поларне светлости настаје управо интеракцијом велике количине наелектрисаних честица са магнетним пољем Земље, те долази до електричног пражњења.

Атмосферско пражњење је, поред звезда, вероватно најпознатији пример плазме и јонизованог гаса, а оно се манифестује појавом муња. Тада температуре усијаног јонизованог гаса могу достићи чак 30 000 келвина.

Постоје бројни начини којима се плазма може генерисати у лабораторијским условима, где су најчешће методе разна електрична пражњења кроз гасове, коришћење ударних таласа или електронско бомбардовање неутрала, али у овом раду ће бити речи о плазми инудкованој путем ласерског зрачења, као и о оптичкој спектроскопији исте.

Спектроскопија представља научну дисциплину која се бави испитивањем особина и међудејства електромагнетног зрачења и материје. Нужно је да се свака експериментална поставка за спектроскопска мерења састоји од извора зрачења, система за спектралну детекцију и одговарајуће врсте детектора. На основу проучавања зрачења на овај начин можемо добити разне информације о самом извору и процесима који се у њему одвијају.

Лабораторија за атомске сударне процесе Института за физику у Земуну, у којој је овај рад рађен, као једну од својих главних експерименталних поставки користи временски разложену ласерски индуковану спектроскопију пробоја (eng. Time-Resolved Laser Induced Breakdown Spectroscopy или LIBS) за детекцију и анализу спектра разних узорака.

Тема овог мастер рада је анализа оптичких спектра плазме добијених при пробоју у ваздуху, али и при интеракцији ласерског зрачења са метом индијумових узорака, односно употребом LIBS технике. Као сам извор монохроматског зрачења коришћен је ласер Nd:YAG (eng. Neodymium-Doped Yttrium Aluminium Garnet) чији је основни хармоник 1064 nm, док је систем за детекцију чинио спектрограф са стрик камером. Подаци су мерени, прикупљени и обрађени уз помоћ софтвера HPD-TA (eng. High Performance Digital Temporal Analyzer).

Плазма која је индукована на овај начин се шири и хлади, односно има временску еволуцију, па је веома корисна могућност временског разлагања система за детекцију. Овако добијени оптички спектри пружају нам увид у различита времена током којих се плазма хладила, те могућност интеграљења опсега од интереса. Могуће је избећи ефекте самоапсорпције, као и ширење линија у плазми подешавањем времена кашњења и одређених експерименталних услова, те на тај начин спречити непотребно нарушавање оптичких сигнала.

Циљ овог рада јесте проучавање временске еволуције спектралних карактеристика и процеса који се одвијају приликом настанка пробоја у ваздуху, као и процеса након интеракције ласерског зрачења са индијумовим узорцима, на основу оптичких емисионих спектра снимљених стрик камером.

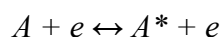
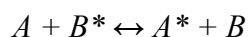
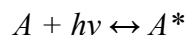
1. Плазма

1.1. Услови за формирање плазменог стања

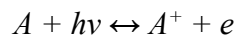
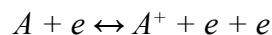
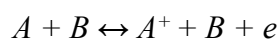
Поред већ наведеног услова за добијање плазме, односно колективне интеракције, где се концентрација наелектрисаних честица повећава довођењем веће количине енергије јонизованом гасу и тако путем унутрашњег електромагнетног поља настаје колективна интеракција међу конституентима гаса, постоји још неколико критеријума који се морају задовољити да би јонизовани гас постао плазма.

Један од најважнијих јесте равнотежа између директних и инверзних процеса. Наиме, најчешћи процеси који се у плазми одвијају су:

1) Екситација и деекситација



2) Јонизација и рекомбинација



У овом приказу са A и B су означени атоми, са e електрони, док $h\nu$ представља енергију фотона. Звездицом су означени побуђени атоми, а плусом јони, док је директан и њему инверзан процес означен двоструком стрелицом. Дакле, уколико су примарни и реверзибилни процеси у равнотежи, можемо рећи да је гас у стању плазме.

За тачнију дефиницију плазме, навешћемо још неколико критеријума. Наредни је да плазма у целини мора бити електронеутрална у одсуству спољашњих фактора. Ово значи да је неопходно да имамо једнак број електрона и јона. Овакву макроскопску неутралност можемо записати као:

$$n_e = \sum_i n_i \quad (1)$$

Могуће је, међутим, да се ова неутралност наруши уколико посматрамо неку малу запремину простора услед термалног кретања честица.

Наиме, уколико електрони изађу из посматране области услед термалних кретања, у том простору ће настати вишак позитивног наелектрисања. Ова област тада тежи да се врати у стање електронеутралности, те привлачи околне спољашње електроне. Када они уђу у ту област, неће се зауставити на првобитном броју услед инерцијалних сила, па ће у овој области сада настати вишак негативног наелектрисања. У том случају ће настати одбојне силе између електрона, те ће они поново напустити ову област након неког времена. Овакав процес се понавља и систем се поново враћа на старо стање. Тако настају електронске плазмене осцилације великих фреквенција. На овај начин се електронеутралност нарушава у плазми, али само у малим областима и за кратко време. Дебајева сфера представља највећу област простора из које могу изаћи слободни носиоци наелектрисања истог знака. Дебајев радијус је дат као:

$$\lambda_D = \left(\frac{\varepsilon_0 k_B T}{N_e e^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

где је са λ_D означен радијус Дебајеве сфере, ε_0 представља пермеабилност вакуума, T је температура, k_B Болцманова константа, e је наелектрисање, док је N_e концентрација електрона. Одавде је јасно да је услов да се неутралност одржи тај да посматрамо области које су далеко веће од Дебајеве сфере.

Још један од услова за плазмено стање јесте тај да се унутар ове сфере налази довољно велики број електрона, односно да је средње растојање између носилаца наелектрисања мало у поређењу са Дебајевим радијусом.

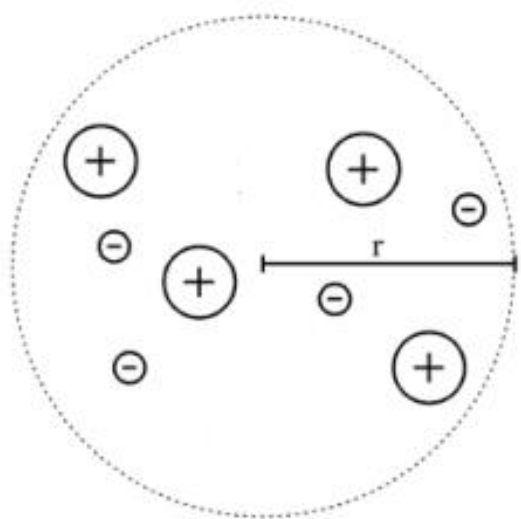
Идући критеријум се тиче плазмених осцилација. Њихову фреквенцију можемо записати на следећи начин:

$$\omega_p = \left(\frac{N_e e^2}{m_e \varepsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

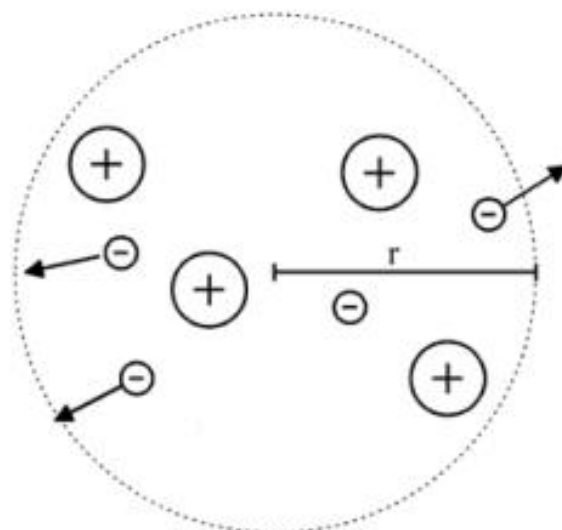
где m_e представља масу електрона. Као што је већ речено, када се у плазми наруши неутралност догађају се плазмене осцилације које су у суштини начин на који се успоставља макроскопска неутралност и равнотежа. Судари пригушују кретање и отежавају развој ових осцилација, те је стога неопходно да учестаност ових осцилација буде знатно већа од учестаности судара наелектрисаних честица и неутрала.

Поред свих ових услова битно је напоменути и ефекат Дебајевог екранирања, када јони привуку знатан део слободних електрона, који потом услед међусобног одбијања не дозвољавају пут до јона и стварају облак који иницира промену електричног поља код јона.

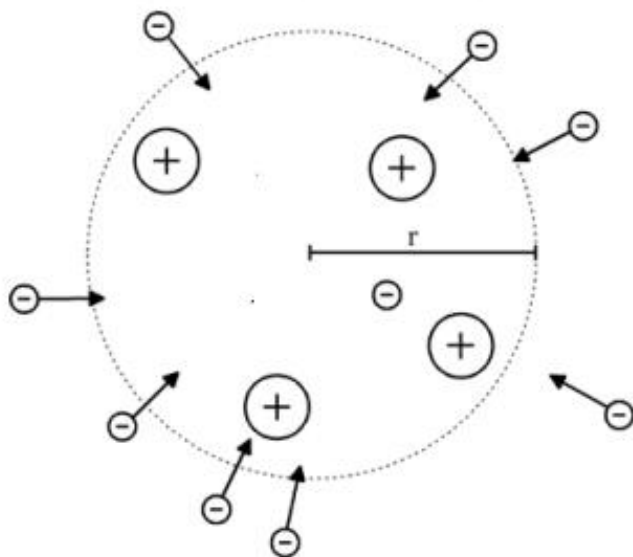
Наведени критеријуми представљају строгу формулацију појма плазменог стања. Пошто је по оваквим критеријумима идеалну плазму малтене немогуће остварити, често се користе појмови као што су равнотежна и неравнотежна плазма, као и ниско и високотемпературна плазма. На сликама 1-4 је приказан процес плазмених осцилација у области Дебајеве сфере:



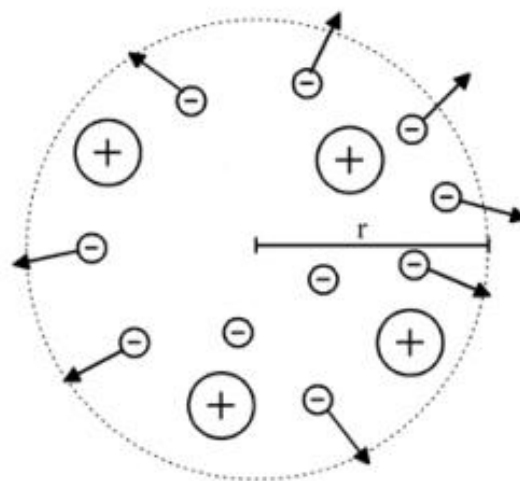
Слика 1. Неутрална Дебајева сфера



Слика 2. Електрони излазе из сфере, електронеутралност се нарушава



Слика 3. Вишак позитивног наелектрисања привлачи електроне у сферу



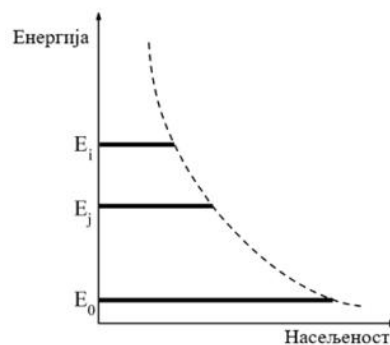
Слика 4. Вишак електрона тежи да напусти Дебајеву сферу

1.2. Термодинамичка равнотежа плазменог стања

Сасвим је јасно да идеалну и термодинамички стабилну плазму, која би задовољавала све претходно наведене критеријуме, не можемо произвести у лабораторијским условима. Стога се за карактеризацију и описивање плазме користе апроксимације стања плазме, као што су локална и парцијална локална термодинамичка равнотежа.

1.2.1. Локална термодинамичка равнотежа

Лабораторијски произведена плазма може бити доведена у стање локалне термодинамичке равнотеже (ЛТР). Генерисањем великог броја слободних електрона, учестаност сударних процеса у лабораторијској плазми знатно је већа од учестаности радијативних процеса, а таква појава се онда одражава на попуњеност енергетских стања система, односно она бивају одређена сударима. У оваквој плазми важи принцип детаљне равнотеже, где сваки могући микропроцес неког система има једнако вероватан инверзни процес, а стање термодинамичке равнотеже се постиже када је брзина сваког микропроцеса понаособ једнака брзини одговарајућег инверзног процеса. Разлика између ЛТР и тоталне термодинамичке равнотеже је у томе што се код ЛТР концентрација и температура електрона мењају од тачке до тачке плазме, али се мењају и током времена. Температуре честица се у једној тачки ЛТР такође разликују. Одавде би се могло закључити да је стање локалне термодинамичке равнотеже оно у ком се услови разликују од тачке до тачке, али у свакој тачки плазме важи термодинамички еквилибријум.



Слика 5. Попуњеност енергетских нивоа атома дата Болцмановом расподелом

На слици 5 можемо видети приказ енергетских нивоа код ЛТР, где за однос два попуњена енергетска нивоа i и j неког атома имамо:

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{g_i}{g_j} \exp\left(-\frac{E_i - E_j}{k_B T_e}\right) \quad (4)$$

где су енергије E_i и E_j , а g_i и g_j статистичке тежине стања, док је T_e температура електрона. Уколико сумирамо N_j по свим нивоима, добићемо везу између N_i и укупног броја атома типа $N=N_1+N_2+N_3+\dots$, где су $N_1, N_2, N_3\dots$ концентрације атома енергија $E_1, E_2, E_3\dots$ и тај израз имаће облик:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{\sum_{j=1}^{j_{max}} g_j e^{-\frac{E_j}{k_B T}}} = \frac{g_i}{Z(T)} e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \quad (5)$$

Овде j_{max} представља максималан могући број енергетских нивоа. Сума $Z(T)$ која се појављује у имениоцу јесте статистичка сума или ти партициона функција.

Честице се у стању локалне термодинамичке равнотеже покорављају Максвеловој расподели по брзинама и поред различитих маса и температура. Поред овога, у ЛТР стању плазме важи и једначина Саха која нам говори како се у зависности од температуре и притиска мења степен јонизације плазме или гаса, односно који проценат атома је јонизован. Њу записујемо на следећи начин:

$$\frac{N_e N_1^Z}{N_n^{Z-1}} = \frac{2g_1^Z}{g_n^{Z-1}} \left(\frac{2\pi m_e k_B T_e}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{E_{ion}^*}{k_B T} \right) \quad (6)$$

где N_e представља концентрацију електрона, N_1^Z концентрацију јона степена јонизације Z , N_n^{Z-1} концентрацију јона степена $Z-1$, h Планкову константу, g_1^Z и g_n^{Z-1} статистичке тежине неутралног атома и једноструко јонизованог атома.

1.2.2. Парцијална локална термодинамичка равнотежа

Претпоставимо да је концентрација електрона у плазми недовољна да би она била у стању локалне термодинамичке равнотеже. Ово би значило да сударни процеси више нису доминантни у односу на радијативне, што се манифестује најпре на најнижим енергетским нивоима, а то су основно и прво побуђено стање. До овога долази управо зато што је вероватноћа за одигравање сударног процеса све мања ка нижим стањима, па се та стања празне превише брзо путем радијативне деексцитације и не стижу да се довољно брзо попуне сударним процесима. Као резултат овога настаје одступање од Болцманове расподеле тих енергетских стања.

Међутим, ипак постоји могућност да се изнад неког критичног енергетског стања плазма и даље налази у стању ЛТР, где су сударни процеси и даље доминантни и важе Болцманова и Максвелова расподела, као и Саха једначина, а испод њега ово није случај. Можемо да кажемо да је парцијална локална термодинамичка равнотежа плазме или ПЛТР стање код ког изнад неког критичног енергетског нивоа ЛТР и даље важи, а испод њега не.

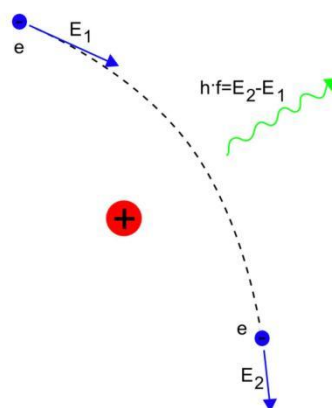
1.3. Емисиони спектар плазме

Према начину на који долази до појаве емисије фотона у плазми, разликујемо некохерентне и кохерентне процесе, односно индивидуалне и колективне. Код индивидуалних процеса електрон из једног квантног стања прелази у друго и притом емитује фотон, при чему сума зрачења појединачних електрона представља тоталну емисију. У другом случају, цео колектив слободних носилаца наелектрисања емитује зрачење.

Индивидуалне процесе делимо на три групе: слободно-слободни, слободно-везани и везано-везани прелази. Код првог типа, у који спадају и циклотронско и закочно зрачење, електрон је и у иницијалном и у крајњем стању слободан, а зрачење се јавља услед промене брзине кретања слободног електрона, док је спектар континуалан. Слободно-везане прелазе карактерише слободан електрон у почетном стању, који бива захваћен у атомски омотач у неком крајњем тренутку, што је својствено процесима рекомбинације и захвата. Спектар зрачења је и тада континуалан, а таласна дужина емитованог фотона мања је од неке максималне која зависи од нивоа којим је електрон захваћен. Везано-везани прелази су они код којих је електрон и у почетном и у крајњем стању везан за атомски омотач, а енергија у виду фотона се ослобађа при преласку из једног квантног стања у друго. Код ових прелаза спектар је линијски за атоме, док присуство молекула ствара тракасти спектар плазме.

Колективно зрачење плазме назива се још и нетопотно, узимајући у обзир чињеницу да интензитет зрачења може бити већи од интензитета зрачења црног тела исте учестаности. Јавља се код нестабилних плазми, а највише се догађа на фреквенцијама у близини електронске плазмене фреквенције.

Некохерентни и кохерентни процеси се међусобно не искључују. Електрон се не може сматрати у потпуности изолованим при некохерентној емисији, јер је присутно поље које стварају околни носиоци наелектрисања, па се на тај начин индивидуални процеси донекле трансформишу постојањем кохерентних процеса.

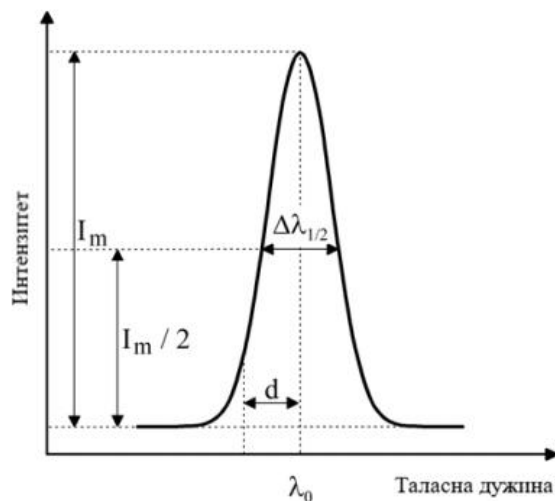


Слика 6. Шематски приказ закочног зрачења при скретању електрона у пољу атомског језгра, слободно-слободни прелаз

1.4. Механизми ширења и профили спектралних линија плазме

Атоми и јони у плазми се налазе у константној интеракцији са околним честицама, те стога никад нису у стању мировања. Ово за последицу има то да емитоване спектралне линије немају тачно одређену таласну дужину, већ су проширене и имају карактеристичан облик. Профил спектралне линије представља приказ расподеле зрачења дате линије.

Када се говори о облику спектралне линије, он може бити и симетричан и асиметричан, а зависи од карактеристика спектралног уређаја и услова под којим је линија емитована. Под ширином спектралне линије се подразумева њена ширина на половини висине, односно на половини максималне вредности пика илити интензитета и често се назива и полуширином, а обележава се са $\Delta\lambda_{1/2}$. Спектрални интензитет зрачења је пропорционалан броју фотона и највећи је у центру линије, а удаљавањем од њега опада у такозваним крилима линије.



Слика 7. Приказ профилу спектралне линије

На слици 7 је са I_m обележен максимални интензитет линије илити њена висина, док је са d означен померај. Узроци ових померања спектралних линија су бројни, а углавном делују истовремено. Према начину на који може доћи до ширења линија, разликују се природно ширење, Доплерово ширење и ширење услед притиска, у које спадају три различита механизма ширења, а то су Ван дер Валсово, Штарково и резонантно ширење.

Битно је напоменути и то да поред тога што сви ови механизми на ширење плазме утичу истовремено, у мањој или већој мери, постоји и извесно инструментално ширење које може настати као последица проласка зрачења кроз спектрометар. Поред овог, постоји и понекад незанемарљив допринос промене ширине спектралне линије услед присуства самоапсорпције.

1.4.1. Природно ширење

Природно ширење спектралних линија је свеприсутно, а узрок његовог настанка крије се у квантној механици, односно Хајзенберговом принципу неодређености. Конкретно, енергетски нивои атома имају неку неодређеност, то јест побуђена стања имају неко време живота τ које је коначно, па из Хајзенбергове релације следи да је $\Delta E \leq \hbar/\tau$ и зато ће од збира неодређености почетног и крајњег стања енергија зависити и проширеност спектралне линије. У интервалу фреквенција линија ће имати облик:

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{\tau_n} + \frac{1}{\tau_m} \right) \quad (7)$$

где τ_n и τ_m представљају средња времена живота стања између којих је прелаз извршен. Ширењу спектралне линије ће доприносити само побуђено стање ако дође до прелаза на основно стање. Из једначине (7) закључује се да је природна ширина спектралне линије сразмерна суми вероватноћа прелаза. Природно ширење је различито за различите прелазе јер се вероватноће за одређени прелаз разликују за различите нивое. Природна ширина је мала величина и налази се испод могућности спектралних уређаја, па је допринос овог ширења поприлично занемарљив у односу на остале механизме ширења линија емитованих из плазме. Профил који може описати спектралну расподелу природног ширења назива се Лоренцов профил.

1.4.2. Доплерово ширење

Једноставно речено, Доплерово ширење спектралне линије је последица Доплеровог ефекта у плазми. Настаје када се емитер зрачења креће ка посматрачу, те је учестаност детектованог зрачења већа од учестаности емитованог или, у другом случају, када је компонента брзине емитера усмерена у супротном правцу од посматрача, па је регистрована фреквенција мања од стварне. Различити емитери се на различите начине и различитим брзинама крећу у плазми према или од посматрача услед њихових хаотичних кретања, а у обзир се узимају и кретања у разним правцима. Тако се детектовано зрачење налази у одређеном спектралном интервалу око фреквенције емитованог зрачења. Овако настала спектрална линија има Гаусов профил и симетрична је у односу на централну фреквенцију, а сама Доплерова ширина је сразмерна односу $(T/M)^{1/2}$ где је T температура, а M маса атома емитера. Промена учестаности се описује изразом:

$$\frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} = \frac{v}{c} \quad (8)$$

1.4.3. Ширење услед притиска

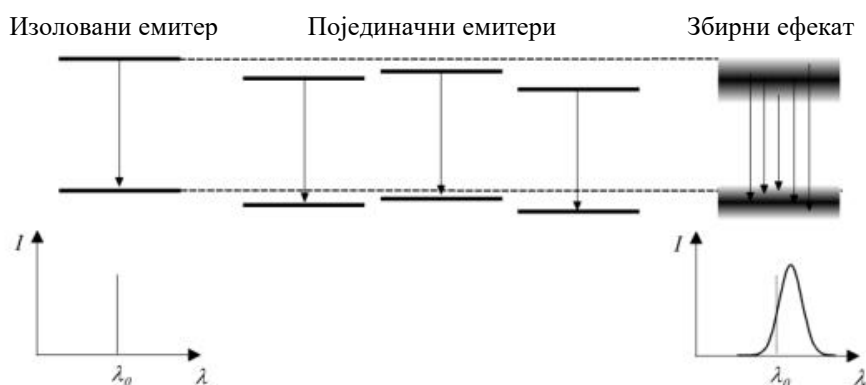
Приликом ширења спектралних линија услед притиска долази до интеракција атома или јона емитера са осталим честицама у плазми, које се називају пертурберима и овај тип ширења зависи од концентрације околних честица, што се и одражава на притисак. Разликују се три типа ширења услед притиска у зависности од врсте пертурбера, а то су Ван дер Валсово, резонантно и Штарково ширење.

Потенцијал који описује међусобно деловање честица у плазми се може записати на следећи начин:

$$V_k = -\frac{C_k}{r^k} \quad (9)$$

где k одговара различитим типовима интеракције. Ако преовладава утицај слободних носилаца наелектрисања, вредност k ће бити 2 и то је линеарни Штарков ефекат. Вредност $k = 4$ ће одговарати квадратичном Штарковом ефекту, $k = 6$ Ван дер Валсовом ширењу, а $k = 3$ ће представљати резонантно ширење.

Штарков ефекат представља најдоминантнији механизам ширења линија у плазми, док су друга два типа ширења услед притиска заступљена у већој мери тек при малим густинама наелектрисаних честица.



Слика 8. Начин на који пертурбери утичу на енергетске нивое

1.4.3.1. Ван дер Валсово ширење

Када неутрални пертурбери делују на емитере зрачења силама кратког домета долази до Ван дер Валсовог ширења и тада померање енергетских нивоа емитера зависи од удаљености између пертурбера и емитера. Проширена спектрална линија се добија управо услед тога што су могућа различита растојања од пертурбера за различите емитере у тренутку емисије, а тиме су и помераји енергетских нивоа различити. Уколико се усредње вероватноће сваког могућег растојања добиће се Лоренцов профил проширене спектралне линије.

Полуширина Ван дер Валсове линије се рачуна уз помоћ формуле:

$$\Delta\lambda_{1/2w} = 4.09 \cdot 10^{-12} \lambda^2 (\bar{\alpha} \bar{R}^2)^{\frac{2}{5}} \left(\frac{T}{\mu}\right)^{\frac{3}{10}} N \quad (10)$$

Овде μ представља редуковану масу система пертурбер-емитер, λ је таласна дужина, T температура, док је $\bar{\alpha}$ средња вредност поларизабилности неутралних пертурбера. $\bar{R}^2$ је разлика квадрата вектора позиција електрона на иницијалном и крајњем нивоу прелаза. Само када је концентрација неутралних конституената плазме велика, а средње растојање међу њима мало, Ван дер Валсов механизам ширења спектралних линија долази до изражаја. Овај механизам, поред ширења, доводи и до помераја спектралних линија, а битно је и напоменути да у случају када су Ван дер Валсово и резонантно ширење незанемарљиви, њихов утицај не можемо просто сабирати.

1.4.3.2. Резонантно ширење

Када улогу пертурбера преузму честице које су исте врсте као и сам емитер и нађу се у његовој непосредној близини, долази до појаве резонантног ширења спектралних линија плазме. Услов који овај процес захтева јесте да макар један енергетски ниво има дозвољен прелаз на основно стање, а у таквој ситуацији долази до дегенерације посматраних нивоа и наступа ширење линије, чији је резултујући профил Лоренцов. Други начин да се посматра овај процес је заправо редукција времена живота стања која су ексцитована. Постоји случај да до овог типа ширења дође и када пертурбер није исте врсте као и емитер, али тада енергетски нивои пертурбера морају бити врло блиски нивоима емисионог прелаза. Израз за полуширину спектралне линије настале резонантним ефектом дат је као:

$$\Delta\lambda_{1/2R} = 4.30 \cdot 10^{-14} \left(\frac{g_1}{g_R}\right)^{\frac{1}{2}} \lambda^2 \lambda_R f_R N \quad (11)$$

при чему су g_1 и g_R статистичке тежине основног и побуђеног стања, N је концентрација пертурбера, e елементарно наелектрисање, f_R јачина осцилатора, λ таласна дужина, док је λ_R таласна дужина резонантног прелаза. Полуширина, као и наведене таласне дужине се изражавају у сантиметрима. Померај спектралне линије је приликом резонантног ширења готово занемарљив, а сам ефекат ширења нема значајан допринос целокупном профилу спектралне линије плазме.

1.4.3.3. *Штарково ширење*

Доминантан узрок ширења спектралних линија плазме настаје услед Штарковог ефекта, који се догађа када се под дејством електричног поља енергетски нивои атома и јона у плазми померају и цепају. У оваквим случајевима, Кулоновске дугодометне силе постају надмоћне јер је концентрација наелектрисаних честица довољно велика и тада су спектралне линије појединачних емитера поцепане и померене у односу на линије изолованих емитера. Узимајући у обзир да електрично микропоље плазме у различитим тачкама простора и различитим тренуцима времена има различиту јачину, сам процес померања и цепања енергетских нивоа је другачији за другачије врсте емитера. Резултанта ових процеса је проширена и померена спектрална линија настала као збирни ефекат групне емисије емитера на различитим местима у простору. Штарков ефекат се дели на две врсте, а то су линеарни и квадратични Штарков ефекат.

Линеарни Штарков ефекат се јавља уколико су емитери атоми или јони водониковог типа и иако он доводи до значајног ширења спектралне линије плазме, померај који произведе је занемарљив у поређењу са ширином линије. Дакле, износ енергије за који се енергетски ниво атома помери је линеарно сразмеран јачини спољног електричног поља. Овако настале проширене линије могу бити од велике користи при дијагностици плазме, али није увек погодно да се користе линије водоника, а некад није ни могуће, јер не садржи свака плазма овај елемент. Ако су на линију често суперпониране спектралне линије других атома и јона велика ширина спектралне линије и није предност, па онда профили водоникових линија неће бити довољно адекватно одређени.

Квадратични Штарков ефекат је, са друге стране, карактеристика атомских и јонских емитера који порекло не воде од водоника. Квадратна зависност промене енергије нивоа у атому од јачине електричног поља је одлика овог ефекта. Померај спектралних линија је у овом случају упоредив са самом полуширином линије, а због знатно мањег ширења спектралних линија у односу на случај линеарног Штарковог ефекта, квадратични Штарков ефекат је погодно аплицирати у случајевима дијагностике плазме која у себи садржи већу густину и температуру електрона.

Спектрална линија има Лоренцов профил када су емитери јони и тада судари са електронима имају највећи утицај на ширење. Ако су емитери неутрални, електронски судари имају највећи допринос при ширењу спектралне линије, али се ни јонски судари не занемарују, а сам профил спектралне линије плазме је тада асиметричан.

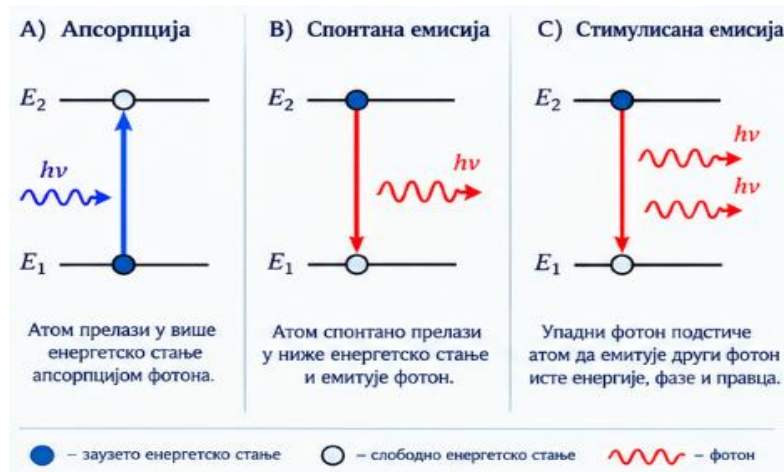
Треба напоменути и то да се мерењем квадратичног Штарковог ефекта могу директно одредити поларизабилност атома и мапирати локална електрична поља у плазми или звезданим атмосферама.

2. Ласери

2.1. Принцип стимулисане емисије зрачења

Атом се може наћи у неком вишем побуђеном енергетском стању уколико апсорбује зрачење. У неком моменту ће се, ако не постоји спољашњи утицај, вратити на ниже побуђено или основно стање уз емисију фотона енергије $h\nu = E_2 - E_1$, где E_1 представља основно или крајње стање, док E_2 означава неко више побуђено стање атома. Код спонтане емисије зрачења великог броја атома не постоји веза што се тиче времена емисије, фазе или правца појединачних процеса.

Могућ је процес при коме фотон одговарајуће енергије присили атом који се налази у вишем побуђеном стању да емитује додатни фотон при преласку на неко ниже енергетско стање, заједно са оним упадним. Тај процес се назива стимулисана емисија зрачења и заједно са спонтаном емисијом је приказан на слици 9.

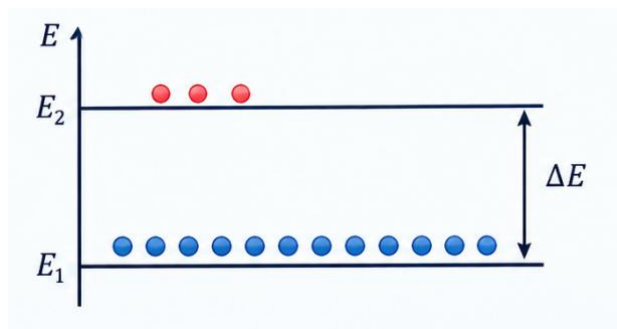


Слика 9. Спонтана и стимулисана емисија зрачења

Правец и смер стимулисаног зрачења се поклапају са правцем и смером зрачења које га је изазвало, али се поклапају и фаза, фреквенција и поларизација стимулисаног и спољашњег зрачења. Болцманова расподела нам даје однос концентрација атома у различитим стањима. Сумирањем концентрације крајњег стања N_f по свим нивоима добија се облик:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum_{f=1}^{f_{max}} g_f e^{-\frac{E_f}{kT}}} = \frac{g_i}{Z(T)} e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (12)$$

где f_{max} представља максималан број могућих енергетских нивоа, а $Z(T)$ је већ поменута партициона функција.



Слика 10. Приказ насељености енергетских нивоа при термалном еквилибријуму

Уколико се температура смањује, са њом ће опадати и популација виших енергетских нивоа, те је јасно да је концентрација атома на неком вишем енергетском нивоу увек мања од густине атома на нижем енергетском стању у случају термодинамичке равнотеже (Слика 10.). Ово се може записати као:

$$N_i < \frac{g_i}{g_f} N_f \quad (13)$$

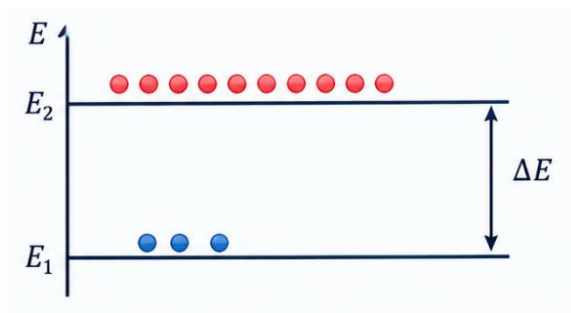
Да би се атоми неке супстанце оспособили за изазивање стимулисане емисије, неопходно је нарушити термодинамичку равнотежу, односно постићи то да бар један виши ниво буде насељенији од нижег:

$$N_i > \frac{g_i}{g_f} N_f \quad (14)$$

За такву супстанцу кажемо да је активна, а атом је у стању инверзне насељености нивоа. Израз за негативну вредност температуре ће у овом случају имати облик:

$$T = \frac{E_i - E_f}{k \ln \frac{g_i N_f}{g_f N_i}} < 0 \quad (15)$$

Јасно је да се инверзна насељеност не може остварити термичким побуђивањем, те се користе методе као што су оптичко побуђивање, при чему се апсорбује светлост, затим судари са честицама (електрична пражњења), пуштање струје кроз П-Н спој, хемијским реакцијама у гасовима и многе друге.



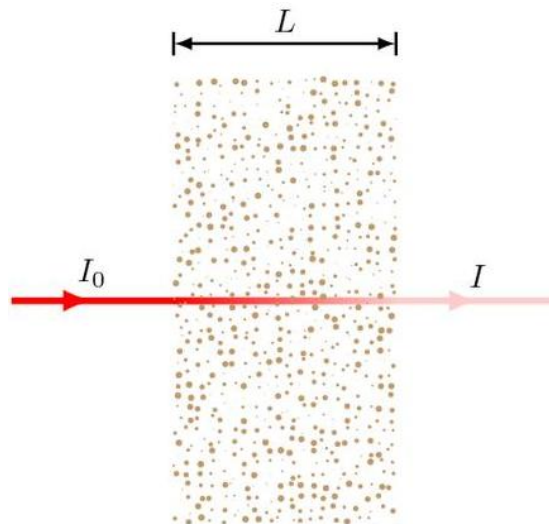
Слика 11. Приказ инверзне насељености енергетских нивоа

2.2. Квантни појачавач и квантни генератор

Уколико се кроз неку супстанцу пропусти сноп зрака интензитета I_0 , Ламберов закон нам каже да ће интензитет пропуштеног зрачења бити формулисан у облику:

$$I_0 = I e^{-\alpha L} \quad (16)$$

где је L дебљина материјала, а α коефицијент апсорпције. Овај процес приказан је на слици 12.



Слика 12. Апсорпција зрачења у материји

У случају термодинамичке равнотеже концентрација насељености неког вишег побуђеног стања је мања од концентрације насељености основног или првобитног, па постоји губитак енергије упадног зрачења. Број емитованих фотона који настају спонтано имаће расејање у свим правцима.

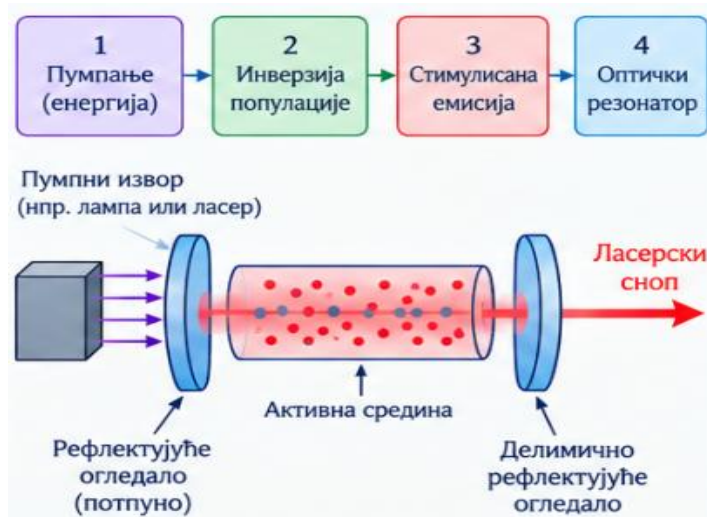
Међутим, ако електромагнетно зрачење пролази кроз активну супстанцу доћи ће до појачања упадног снопа, а то се записује као:

$$I_0 = I e^{\alpha L} \quad (17)$$

Коефицијент α сада називамо коефицијент квантног појачања и онда се услед стимулисане емисије светлости мења популација енергетских стања и супстанца у овом процесу делује као појачавач зрачења одређене фреквенције, односно постаје квантни појачавач. Треба узети у обзир да зрачење може бити рефлектовано или расејано услед нехомогености и нечистоћа присутних у супстанци.

Коефицијент појачања није велик и може се постићи практично. Активна супстанца се постави између два паралелна огледала на неком међусобном растојању. Светлост која кроз супстанцу пролази се појачава, рефлектује од огледала и потом поново појачава.

Притом је неопходно да је коефицијент рефлекције једног огледала стопроцентан, док је друго огледало делимично пропусно. Одавде је јасно да зрачење настаје само по правцу који је нормалан на огледала, а остали зраци су изгубљени. Тако се вишеструким проласком зрачења кроз активну супстанцу постиже жељено појачање и квантни појачавач постаје квантни генератор.



Слика 13. Основни принцип рада ласера

Осветљавањем супстанце блиц лампом или неким другим извором, већина атома ће у њој бити преведена у неко побуђено стање услед апсорпције светлости. Тада се инверзна насељеност постиже оптичким пумпањем. Побуђени атоми потом спонтано емитују зрачење у свим правцима, а само они фотони спонтаног зрачења који су емитовани у нормалном правцу на огледала отпочињу стимулисану емисију. Тако долази до њиховог каскадног умножавања, док остали фотони напуштају радну супстанцу. Овакав процес се даље одвија тако што фотони изнова све више и више пролазе кроз активну супстанцу између огледала, која овако постављена представљају оптички резонатор. Појачан сноп делом излази из овог система кроз полупропусно огледало и такав сноп има велику уређеност, монохроматичност, кохерентност, поларизацију и усмереност. У почетку ће интензитет излазног зрачења бити у порасту, али ће се током времена смањивати број побуђених атома и интензитет ће опадати. Овај процес је приказан на слици 13.

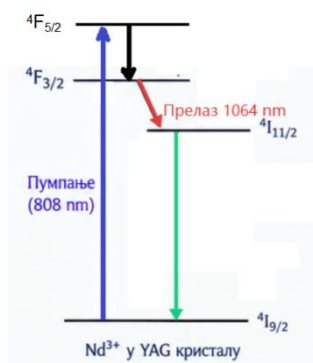
Стимулисана емисија се може јавити на различитим таласним дужинама. Квантни генератори микроталасног подручја се називају масери, док се они који раде у оптичком делу спектра називају ласери (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation). У зависности од врсте радне супстанце ласери се деле на гасне, течне и чврсте, а Nd:YAG ласер коришћен за потребе овог рада спада у чврсте.

2.3. Nd:YAG ласер

Једна од главних компонената апаратуре на којој је рађен овај мастер рад је управо Nd:YAG ласер и он је заправо један од најзначајнијих и најчешће коришћених ласера са чврстом радном супстанцом. Део Nd у његовом називу потиче од активног јона неодиимијума (Nd^{3+}), док YAG означава кристалну матрицу индијум-алуминијумског граната. Дакле овде су активна супстанца јони Nd^{3+} , а домаћинска матрица у коју су уграђени је YAG кристал. Инверзна насељеност и настанак зрачења су овде омогућени електронском структуром коју неодиимијумски јони праве када замене јоне итријума у кристалној решетки. Неодиимијум се одликује dobrим термичким и оптичким својствима, као и могућношћу рада у широком режимском опсегу, па је погодан при разним научним истраживањима, медицини и спектроскопији.

Основна карактеристика овог ласера је систем од четири енергетска нивоа. Током оптичког пумпања јони неодиимијума из основног стања прелазе на више побуђене нивое, међу којима су најзначајнији у области од око 808nm. Већ поменуте блиц лампе су се некада користиле за пумпање, а данас се најчешће користе полупроводничке ласерске диоде. Након апсорпције јони брзо прелазе на метастабилни ниво $^4\text{F}_{3/2}$ и он има релативно дуго време живота, што дозвољава гомилање побуђених јона и инверзну насељеност нивоа. Доњи ласерски ниво $^4\text{I}_{11/2}$ на собној температури није знатно насељен и налази се изнад основног стања, што олакшава настанак инверзне насељености.

Када је инверзна насељеност довољно велика долази до стимулисане емисије, при чему фотон одговарајуће енергије стимулише јон неодиимијума у активној средини и он са метастабилног нивоа $^4\text{F}_{3/2}$ прелази на ниво $^4\text{I}_{11/2}$, те долази до емисије новог фотона исте енергије, правца, фазе и фрекценције као и упадни фотон. Тако настаје зрачење таласне дужине 1064 нанометра и оно припада блиској инфрацрвеној области електромагнетног спектра. Овај процес је приказан на слици 14.



Слика 14. Енергетска шема Nd:YAG ласера

Битно својство овог ласера јесте то да није ограничен на један режим рада, што је и коришћено током ових експеримената. Наиме, у зависности од пумпања и конструкције, може радити у импулсном режиму, када се енергија унутар активног медијума сакупи и ослободи у виду краткотрајних импулса велике снаге, а може радити и у континуалном режиму, при чему ласер малтене непрекидно производи зрачење.

Наредна битна карактеристика неодимијумског ласера јесте та да се путем нелинеарних оптичких процеса може добити зрачење других таласних дужина. Основни хармоник од 1064 нанометра се оваквим процесима може удвостручити по фреквенцији, те имати дупло мању таласну дужину од 532 нанометра, што представља други хармоник, који је такође коришћен за потребе овог рада. Даљом обрадом се могу добити и виши хармоници, а поред ових, неодимијумски ласер може бити конструисан на тај начин да емитује зрачење и на другим таласним дужинама инфрацрвеног дела спектра, премда је емисија на 1064 нанометра знатно значајнија.

YAG матрица има добру топлотну проводљивост, чиме се ефикасно одводи топлота настала током рада ласера, што је врло битно код ласера велике снаге, јер промена активне средине може довести до промена поларизационих, али и неких других особина зрачења.

Nd:YAG ласери имају врло широк спектар примена. Код површинске обраде материјала се користе за сечење, заваривање, бушење, обележавање и сличне процесе, а нарочито су погодни тамо где је неопходна велика густина енергије на малој површини. Примењују се и у медицини, при разним терапијским и хируршким поступцима, као што су офтамолошке операције, где се захтева изузетна прецизност дејства ласерског зрачења на ткиво. Примена у Рамановој спектроскопији је такође вредна помена, где се користе и први и други хармоник овог ласера.

За овај рад, најбитнија примена Nd:YAG ласера је управо при ласерски индукованој спектроскопији пробоја (LIBS). Импулсни ласерски сноп велике снаге се тада фокусира на површину испитиваног узорка. Услед велике густине енергије долази до загревања, топљења и јонизације материјала, те се краткотрајно формира плазма. Анализом емисионих спектра карактеристичног електромагнетног зрачења које се емитује са ових материјала услед побуђивања јона и атома у плазми, може се одредити састав посматраног узорка.

Поред ових примена, овај тип ласера се такође користи и у даљинским мерењима и у LIDAR (Light Detection and Ranging) системима, где се импулси ласера користе за одређивање удаљености и испитивање атмосфере. Наравно, услед своје велике практичности се примењују у разним областима фундаменталне физике, у које поред физике плазме спадају и атомска и молекулска физика, као и нелинеарна оптика.

3. Оптичка спектроскопија

3.1. Увод

За детекцију и анализу спектралних линија различитих узорака ласерски индукована спектроскопија пробоја (LIBS) је од великог значаја. Детектор код оваквог типа анализирања и карактеризације узорака може бити удаљен од саме мете, што представља велику предност ове методе, јер се она тада током мерења не нарушава.

Као што је већ напоменуто, код емисионе спектроскопије основне делове експерименталне поставке чине извор зрачења, дисперزيونи елемент (спектрограф) и детекторски систем (CCD и стрик камера), док се путем управљачке електронике и компјутера обрађују подаци. Ласери су интензиван извор монохроматског зрачења у оптичкој спектроскопији, а поред већ поменутог неодимијумског ласера чији је основни хармоник 1064 нанометра, коришћен је и оптички параметарски осцилатор (ОРО) који ради у опсегу таласних дужина од 320 до 475 нанометара. Сочиво фокалне дужине 40.5 милиметара је коришћено за потребе фокусирања ласерских зрака.

Ласерско зрачење својим великим интензитетом може да изазове појаву пробоја у ваздуху услед нагомилавања честица прашине пре фокуса на површини испитиваног узорка, те се фокусирајуће сочиво, да би се овакве ствари избегле и постигао постојан пробојски ефекат, поставља на неко растојање које је мало краће од фокалне дужине. Слично сочиво се после користи ради аквизиције зрачења оптички емитованих плазмених линија, које се даље води на спектрограф.

Последица интеракције ласерски индукованог пробоја на површини узорка зависи од услова који су експерименталном поставком задати, а у њих улазе и својства ласерског извора зрачења, као што су таласна дужина, трајање импулса, густина ласерске снаге и многа друга. Поред њих, битне су и карактеристике околне средине (притисак, гас), али и саме мете. Доминантне методе при којима се одвија ласерска аблација код наносекундних ласерски импулса мањег интензитета јесу термални, што подразумева топљење и испаравање, док су за пикосекундне и наносекундне импулсе већих интензитета својствени и термални и нетермални механизми. Кулонова експлозија је главни механизам аблације снажних фемтосекундних ласера. Густине снаге које су карактеристичне код наносекундних ласера при формирању LIBS плазме за чврста тела на атмосферском притиску износе око 10^8 - 10^{11} W/cm².

3.2. Примене ласерски индуковане спектроскопије пробоја

Битне особине и информације о јонима и атомима у плазми, као и сазнања о густини и температури, даје нам анализа оптичких спектра добијених LIBS методом. У фундаменталним истраживањима и индустрији су предности ове методе највеће, при чему је могуће анализирање разних хемијских елемената који неки материјал сачињавају, путем прикупљања спектра и детекције широких подручја спектра. Неки елементи се традиционалним методама спектроскопије теже детектују услед велике осетљивости, а најбољи пример за то су флуор и хлор. Посебна припрема узорака за испитивање, независно од агрегатног стања, није неопходна код ове методе и постоји могућност вишеелементне анализе материјала. Услед своје минималне инвазивности и деструктивности, ова техника је погодна у медицинској дијагностици, код испитивања токсичних материја у храни или води, као и при анализи музејских експоната и археолошких ископина. Још једна примена јесте и отклањање нечистоћа на разним површинама, што је чест случај у индустрији и стоматологији.

LIBS је применљив и због чињенице да се у плазми продукованој путем ласерске аблације могу добити нови молекули који могу имати велики значај за развој нових технологија, у шта спадају и настанак нових извора светлости, стварање наночестица и танких филмова и слично. Користи се на разним врстама узорака, од полупроводника и метала, до изолатора, пластике, стакала, биљака, биолошких ткива и разних типова земљишта.

Недостаци ове методе су ипак присутни. Наиме, уколико се ради са комплексним узорцима, може доћи до тога да матрични елементи створе нелинеарност у емисионим спектрима услед аблације материјала, те тако довести до поремећаја при квантитативним одређивањима хемијског састава. Условима мерења и флукуацијама у плазми се приписује још једна мана ове методе, а то је слаба репродуцибилност у плазми.

LIBS техника је заснована на претпоставци локалне термодинамичке равнотеже плазме, коју је врло тешко продуковати, па је ово још једна од њених мана, а такође захтева и оптички танку плазму, што у суштини значи да су у поређењу са спонтаном емисијом зрачења стимулисана емисија и апсорпција светлости занемарљиви. У супротном случају самоапсорпција ће смањити интензитет емисионих линија, па онда спољашњи делови плазме апсорбују зрачење емитовано из њене унутрашњости, па и сам интензитет знатно опада. Најчешће се самоапсорпција догађа у емисионим линијама код којих је најнижи побуђени енергетски ниво врло близу основном. При раду у лабораторији се претпоставља да је плазма оптички танка, односно да ефекта самоапсорпције нема.

3.3. Формирање микроплазме

Код наносекундног подручја се креирање ласерски индуковане плазме одвија на неколико етапа и нешто спорије него што је то случај код фемтосекундних ласера великих густина, где мета прелази из чврстог у гасовито стање директно. Наиме, прва етапа при формацији плазме је интеракција снопа са површином мете, при чему долази до пробоја односно већ поменутог загревања, испаравања и растављања веза, а потом и до уклањања честица са мете. Ове процесе подразумевамо при употреби израза ласерска аблација. Затим долази до формирања микроплазме, а након тога и до њеног ширења и хлађења. Процес аблације и наведених процеса приказан је на слици 15.



Слика 15. Шематски приказ ласерске аблације и формирања индуковане плазме

До апсорпције зрачења које ласер емитује, која зависи од таласне дужине, рефлексије и трајања ласерског импулса, долази када се ласерски импулс на мету фокусира сочивом. Настаје конверзија ове енергије у топлоту, што за последицу има испаравање дела мете. Овај процес се малтене тренутно дешава и траје краће од наносекундног импулса. Формира се аблацијски облак изнад површине мете и налази се у стању високог притиска.

Механизми који утичу на јонизацију аблационог облака су фотојонизација и инверзно закочно зрачење (inverse bremsstrahlung). Слободни електрони апсорпцијом фотона из ласерског зрачења повећавају своју кинетичку енергију и даљим сударима са неутралним честицама и јонима врше јонизације, те тако долази до инверзног закочног зрачења. Овај процес је ефикаснији при интеракцијама електрона и јона, а коефицијен апсорпције овог типа зрачења се записује као:

$$\alpha_{IB} \approx 1.37 \cdot 10^{-35} \lambda^3 N_e^2 T_e^{-\frac{1}{2}} \quad (18)$$

одакле је јасно да ефикасност овог процеса опада са порастом температуре, али и да је оваква апсорпција ефикаснија у инфрацрвеној области него у ултраљубичастој.

Други механизам, фотојонизација, јесте процес током ког молекули и атоми апсорбују фотоне и тако се јонизују. Енергија фотона који јонизује мора бити барем онолико велика колика је и енергија јонизационог потенцијала датог атома. Апсорпциони коефицијент тада има облик:

$$\alpha_{PI} \approx \sum_n \frac{(E_{ion})^{\frac{5}{2}}}{(h\nu)^3} \cdot N_n \quad (19)$$

при чему N_n представља густину атома n-тог стања.

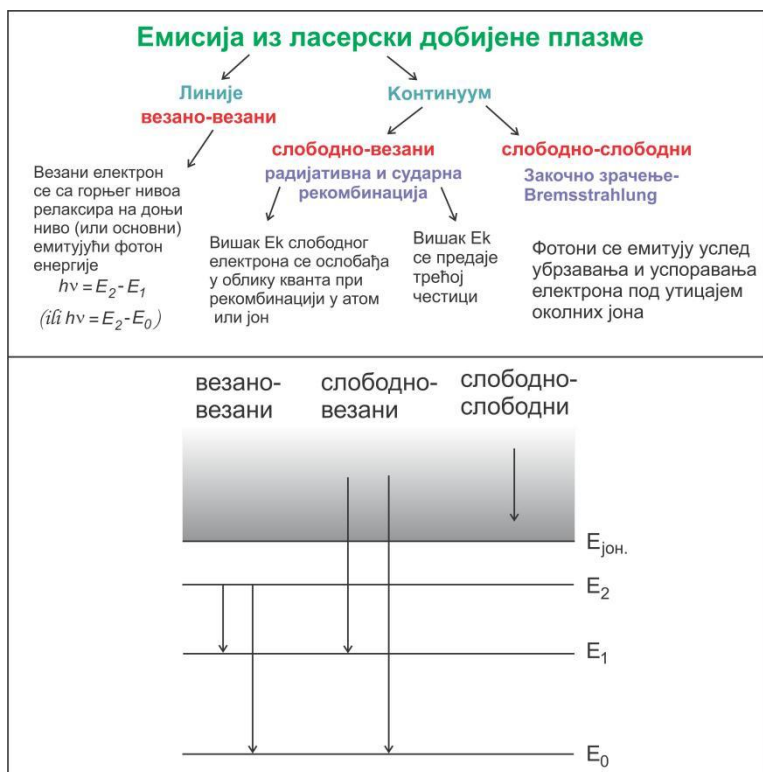
Новонастала плазма као своје конституенте има слободне носиоце наелектрисања, јоне и електроне, али и неутралне атоме. Када у фокалној запремини плазма достигне максималан притисак, долази до њеног ширења у околину уз звук пуккетања. Током процеса ширења и хлађења долази до емисије континуума, а потом и карактеристичних линија које су битне за LIBS анализу. На зиду кратера и околној површини ће се при хлађењу поново депоновати материјал који је настао током аблације, а ивице плазме ће се брзо ширити, па ће за фотоне бити транспарентнији тај даљи део од површине.

Плазма оклоп (plasma shielding) је још један процес који настаје као последица аблације и формирања плазме и тај оклоп фактички штити мету од даљих разлагања путем ласерске енергије. Мултифотонска јонизација, која је доминантна на кратким таласним дужинама, као и процес инверзног закочног зрачења су заслужни за формирање овог оклопа. Плазма ће бити оптички густа у случају да се овај оклоп прерано оформи, те ће се вишак енергије ослободити у виду интензивног континуумског зрачења, које ће заклонити емитовање линија из ране фазе плазме. Управо из овог разлога LIBS методама се подешавају време кашњења и време интеграције да би се избегли велики континууми.

3.4. Оптичка емисија током ширења и хлађења плазме

Шематски приказ емисије светлости из ласерски добијене плазме приказан је на слици 16. Оптички спектар се састоји из емисије континуума и емисије линија, а електронски прелази који су такође приказани на овој слици су објашњени у одељку 3.1.

Континуум настаје близу површине мете и покрива спектрални опсег од 2 до 600 нанометара. Резултат слободно-слободних и слободно-везаних прелаза јесте управо континуално зрачење које се емитује у раној фази настанка плазме. Закочно зрачење је део слободно-слободних процеса, а рекомбинација, која је други битан процес који доприноси континууму, припада слободно-везаним прелазима. Услед електронског захвата на неутралу настаће негативан јон. Везано-везани прелази су одговорни за настанак дискретних емисионих линија елемената датог узорка.

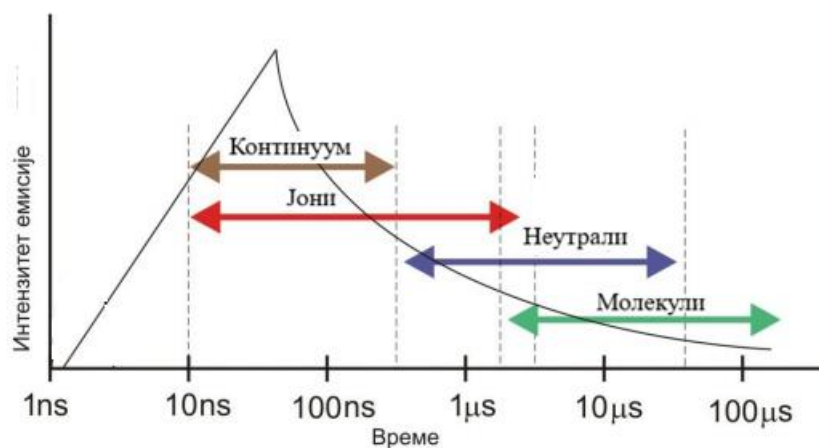


Слика 16. Приказ прелаза који доприносе оптичкој емисији

Свака детектована линија има одговарајући спектрални пик, а однос концентрација елемената у датом узорку се може одредити на основу интензитета тих пикова. Трајање живота емисионих линија добијених из ласерски индуковане спектроскопије пробоја у плазми износи од 300 наносекунди до 40 микросекунди, у зависности од густине плазме околног гаса.

3.5. Временска еволуција плазме добијене ласером

Модел који би на прави начин описао интеракције код ласерске плазме, које су умногоме брзе и компликоване, још увек не постоји, јер је временска скала која описује формирање и еволутивни пут ласерски индуковане плазме врло кратка. У раној фази плазма добијена на овај начин има врло висок степен јонизације, међутим, услед процеса рекомбинације и релаксације постаје слабије јонизована. Рекомбинационо зрачење се емитује тек у каснијој фази, па је време живота плазме тада најзанимљивије. На слици 17. дат је приказ временске еволуције плазме добијене Nd:YAG ласером, а са ње се да приметити да одмах након ласерског импулса долази до емисије, са максимумом на 100 наносекунди након формације облака. Са ширењем и хлађењем плазме емисионе линије се издижу из континуума у виду оптичког сигнала који тада преовлађује, док се у раној фази емисиони континуум претежно истиче. На ободу облака који се шири се налазе неутрали, док су вишеструко јонизоване јонске линије емитоване током ширења из дела облака који се налази уз површину мете.



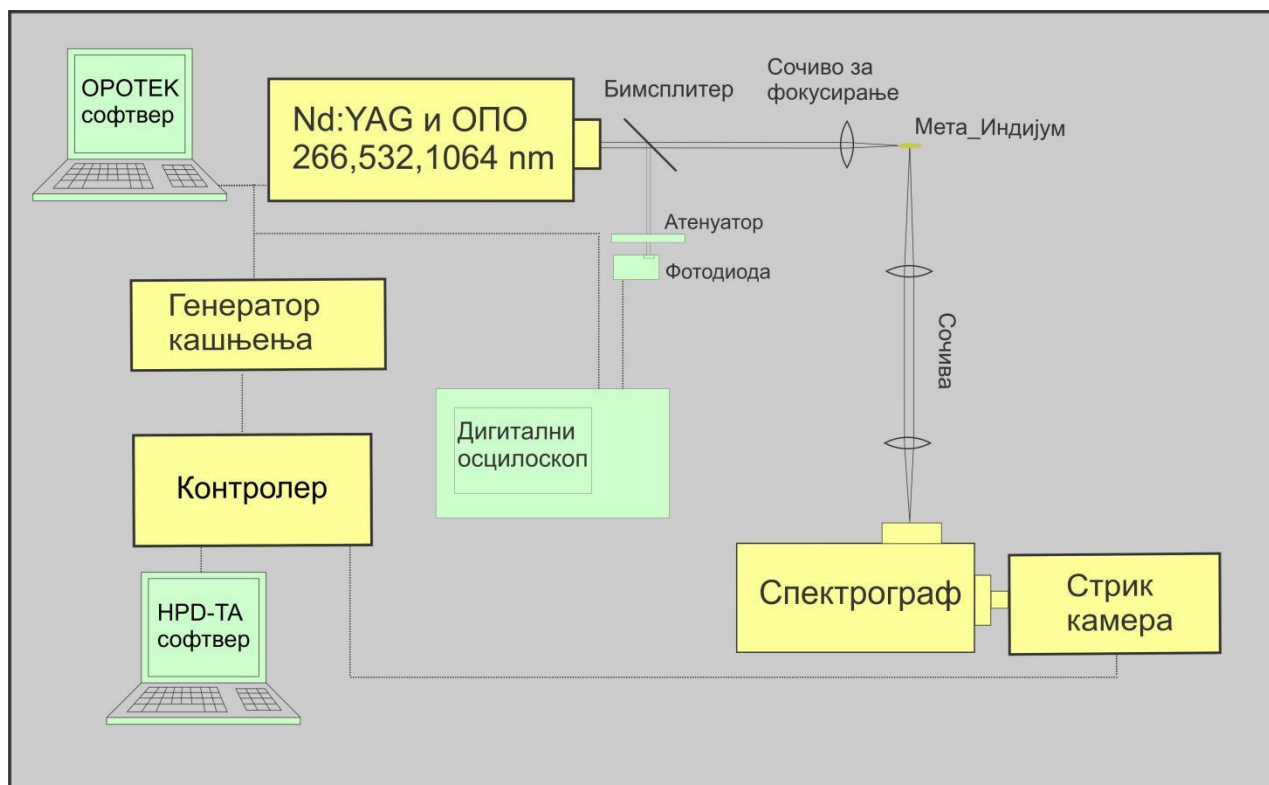
Слика 17. Временска еволуција емисионог интензитета плазме индуковане наносекундним ласером

Током стварања плазме долази до емисије вишеструко јонизованих атома, а линије које потичу од неутралних атома или једнострукто јонизованих атома се примећују неколико стотина наносекунди након креирања плазме. Од избора времена кашњења (eng. Delay time) ће зависити снимање спектралних линија у сврхе експерименталних истраживања и треба одабрати оно време за које ће однос емисије линије и континуума бити што је могуће већи. У методи LIBS плазме време живота зависи од уложене ласерске енергије, а креће се у опсезима од наносекунде до микросекунде. Брзо ширење овакве плазме стаје на пут претпоставци локалне термодинамичке равнотеже.

4. Експериментална поставка

4.1. Систем за снимање оптичких спектра

Детекциони систем електромагнетног зрачења, као и извор зрачења који екситује атоме чине главне елементе овог уређаја, а као извор је коришћен већ поменути неодимијумски ласер. Спектрограф са стрик камером представља детекциони систем. Минијатурни спектрометар (Ocean Optics, USB 2000) је такође коришћен при детекцији. Шематски приказ експерименталног система је приказан на слици 18.



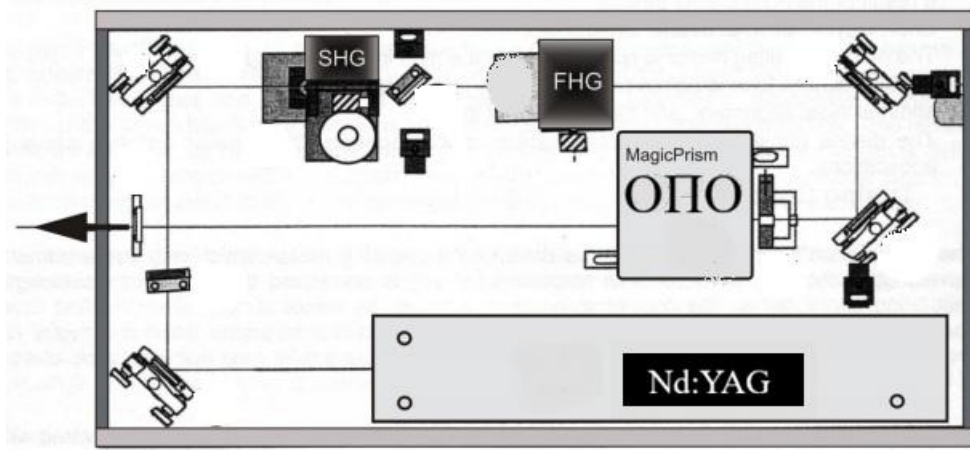
Слика 18. Шематски приказ експерименталне поставке LIBS методе

При мерењима временски разложених LIBS спектра, као и ласерски индуковане флуоресценције, до изражаја долази предност стрик камере која се огледа у дводимензионалности слике. Подаци који су измерени прикупљени су HPD-TA софтвером који комуницира са камером и служи за обраду слика и информација добијених са слике, као и за подешавање саме камере. Време кашњења између стрик камере и ласера се подешава уз помоћ генератора кашњења (DG535 Stanford Research Systems, четвороканални генератор). На њему се налази улаз за тригер, односно спољашњи окидач, као и четири независна излазна сигнала за слање сигнала са задатим временским кашњењем. Два сабирна сочива користе се као фокусери зрака који до мете долазе, као и оних који се из ње одашиљу.

4.2. Експитациони систем

Ласерски систем за експитовање, коме се може подесити таласна дужина светлости у опсегу од 320 до 475 нанометара чине Nd:YAG ласер, модули за креирање његовог другог и четвртог хармоника, оптички параметарски осцилатор ОПО (Magic Prism) који је пумпан четвртим хармоником неодимијумског ласера, електроника и управљачка оптика. Систем за хлађење и напајач су такође повезани са овом конфигурацијом. Инверзна насељеност се код Nd:YAG ласера постиже оптичким пумпањем путем бљескалице, али и код других ласера чија је активна средина у чврстом стању, а конкретно у овом случају се користила ксенонска импулсна лампа као извор високоенергетске светлости. Активна средина продукује термалне прелазе путем којих ослобађа топлоту, а у којима се не догађа емисија светлости. Тако се нарушава инверзна насељеност, па је било неопходно конструисати систем за хлађење ласера који је користио дејонизовану воду. Неопходно је одржавати температуру собе од око 18-24 степена целзијуса да би ласер неометано функционисао. Пречник емитованог ласерског зрачења износи око 6 милиметара.

Поларизатор и четврт-таласна плочица заједно са покелсовом ћелијом омогућава Q switch мод рада ласера. Основни хармоник Nd:YAG ласера од 1064 нанометра емитује зрачење у инфрацрвеној области спектра и поларисан је хоризонтално када наиђе на $\lambda/2$ таласну плочицу, која га преусмери за угао од 45 степени ради задовољавања услова фазног усклађивања за креирање другог хармоника на 532 нанометра. Процеси у којима фотони креирају нове фотоне удвојене енергије при интераговању са двојно преламајућим срединама се називају нелинеарни оптички процеси и у њих спадају и хармонијски генератори. Ово значи да су и таласне дужине дупло мање, а кристал који двојно прелама има другачије индексе преламања за паралелне и таласе нормалне на оптичку осу. Слика 19. шематски приказује овај ласерски систем.



Слика 19. Шема Nd:YAG и ОПО ласерског система

Угао другог хармонијског генератора (SHG) се може подешавати механичким шрафом, а сигнал на фреквенцији другог хармоника 532 се ствара уз помоћ међусобно ортогоналних улазних поларизација два фотона 1064 нанометра, који су један хоризонталне, а други вертикалне поларизације. Дихроична огледала издвајају одговарајућу таласну дужину и усмеравају сноп ка излазу.

Дихроично огледало чија је функција да пропусти зрачење таласне дужине 532 нанометра се налази после SHG модула, а остатак зрачења основне таласне дужине 1064 нанометра, што је око 99%, се рефлектује и усмерава ка блокатору. Тако се спречава да заостало зрачење доспе до кристала за генерисање четвртог хармоника и смањује се могућност да се он оштети. Зрачење четвртог хармоника од 266 нанометара се добија након проласка кроз FHG модул, а блокирањем се уклањају компоненте светлости на осталим фреквенцијама.

Код неодимијумског ласера су кристали који се употребљавају за генерисање хармоника често израђени од KDP (Potassium Dihydrogen Phosphate) и деутерисаног KDP кристала. Ови се кристали користе и као део Покелсових ћелија и Q-прекидача, а значајне особине су им висок праг оштећења, добра трансмисија у ултраљубичастом делу спектра, велики индекс преламања и изражена нелинеарна оптичка својства.

Ова два кристала су смештени у запечаћену ћелију која их штити од утицаја влаге и доприноси стабилности температурних услова, а разлог томе је њихова хигроскопност. Део енергије се током рада ласера апсорбује у кристалу и то као последицу има пораст температуре у кристалу, што потом изазива промену угла фазног слагања, те се услови за ефикасно креирање четвртог хармоника знатно мењају током рада. Из тог разлога се након паљења ласера и подешавања угла за добијање зрачења на 266 нанометара овај угао накнадно коригује услед загревања кристалне структуре. Антирефлексионни слој који је прилагођен одређеној таласној дужини додатно штити прозоре заштитне ћелије и служи као нека врста облоге.

Зрачење четвртог хармоника од 266 нанометара које је на овај начин произведено се усмерава ка оптичком параметарском осцилатору - ОПО. Избор таласних дужина и генерално управљање ласером се врши преко компјутера, а промена таласне дужине излаза оптичког параметарског осцилатора се добија подешавањем угла између правца простирања ласерског снопа и оптичке осе кристала. Степ-мотор је одговоран за контролу овог система и он је повезан са системом за подешавање угла кристала. Тако је могуће бирати таласну дужину у опсегу од 320 нанометара до 475 нанометара, а тај опсег обухвата део ултраљубичастог и део видљивог дела електромагнетног спектра.

4.3. Оптички параметарски осцилатор

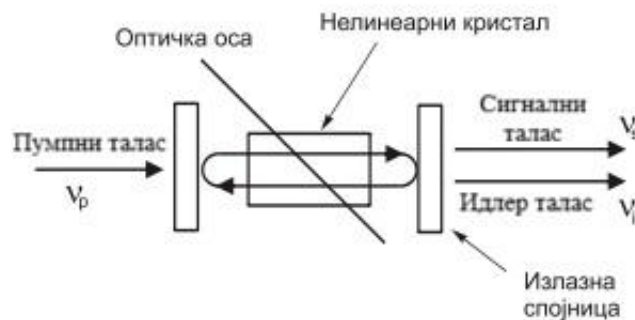
Оптички уређај нелинеарног карактера који служи да подели упадни ласерски сноп на два зрака мањих енергија се назива оптички параметарски осцилатор или ОПО. У његовој оптичкој кутији се налази један или више нелинеарних оптичких кристала, а ОПО уз помоћ ког је овај експеримент рађен садржи бета баријум борат кристал који је пумпан са 266 нанометара.

Ласерски сноп интензивне фреквенције се усмерава на тај кристал, а он потом креира два зрака, сигнални зрак и идлер зрак, чије су фреквенције ν_s и ν_i респективно. Закон одржања енергије налаже да се ове две фреквенције односе као $\nu_p = \nu_s + \nu_i$.

Само уколико се поларизовани таласи кроз кристал крећу истом брзином као и упадни талас из ког су креирани енергија ће се моћи пренети са ласера на параметарске снопове на ефикасан начин. У супротном, у нелинеарном окружењу новонастали талас током времена мења фазу и није више у истој фази у којој је индукована поларизација. Талас који настаје касније се поништава са таласом који је претходно настао, а ово се може избећи у случају да индукована поларизација и таласи произведени из ње имају исте фазне брзине. Сходно томе, фазно усклађивање ће бити могуће уколико је задовољен закон одржања импулса, при чему можемо писати:

$$\frac{n_p}{\lambda_p} = \frac{n_s}{\lambda_s} + \frac{n_i}{\lambda_i} \quad (20)$$

Овај услов је могуће остварити у двојно преламајућим срединама где од поларизације светлости и њене оријентације у простору у односу на оптичку осу кристала зависи индекс преламања зрака. Исти индекси преламања за различите таласне дужине су могући уколико су поларизације међусобно ортогоналне. Треба напоменути и да је битно да сва три снопа буду колинеарна за ефикасност читавог процеса, који је шематски приказан на слици 20.



Слика 20. Шема оптичког параметарског осцилатора

4.4. Q-прекидач (Q-switch)

Ласер коришћен у овом експерименту поседује активни електрооптички Q-прекидач чији је принцип рада заснован на Покелсовом ефекту. При довођењу напона на одговарајући материјал долази до појаве двојног преламања, односно дешава се то да материјал има различите индексе преламања за две међусобно ортогоналне компоненте поларизације. Тако се између ових компоненти ствара фазна разлика при проласку кроз кристал, а разлика индекса преламања зависи од примењеног напона. Ово представља основу Покелсовог ефекта.

Применом напона доведеног на Покелсову ћелију могуће је контролисати фазни померај између две ортогоналне компоненте зрачења. Рецимо да се оствари фазна разлика од $\pi/2$, односно кашњење од једне четвртине таласне дужине, линеарно поларизовано зрачење ће постати циркуларно. Осим Покелсове ћелије, у резонатору постоји и поларизатор, па зрачење које из њега излази има линеарну поларизацију. На Покелсову ћелију је доведен напон реда величине неколико киловолти, и при проласку кроз њу поларизација зрачења ће се мењати услед промене поларизације самог поларизатора, те зрачење постаје циркуларно. Зрачење се након одбијања од огледала у резонатору враћа назад кроз Покелсову ћелију, а при поновном проласку долази до промене поларизације, па зрачење постаје линеарно поларизовано у правцу који је нормалан на правац првобитне поларизације. Зато оно више не може проћи кроз поларизатор и тако се спречава повратна спрега неопходна за ласерско генерисање и Q-прекидач се налази у затвореном стању. Инверзна насељеност се у овом периоду повећава, али се ласерско зрачење не емитује. Уколико искључимо напон нестаје и двојно преламање на Покелсовој ћелији, па зрачење које тада кроз њу прође више неће бити поларизовано. Када зрачење прође кроз поларизатор, Q-прекидач се отвара и енергија се у виду интензивног краткотрајног импулса ослобађа услед акумулације у активној средини за веома кратак временски интервал.

Изразна енергија ласера је мања него у случају ласера без Q-прекидача, јер сама примена Q-прекидача доводи до одређених губитака. Међутим, услед знатно краћег трајања импулса, добијају се велике тренутне излазне снаге. Карактеристике импулса зависе и од брзине затварања Q-прекидача. Ако је време отварања кратко у односу на карактеристично време трајања ласерског импулса, енергија се ослобађа у виду једног циновског импулса, док при споријем отварању може доћи до појаве више узастопних импулса.

За снимање емисионог спектра је неопходно обезбедити временску синхронизацију ласера и детекционог система. Окидање камере је реализовано екстерним триггровањем, при чему се као окидач могу користити Q-прекидач или бљескалица ласера.

При коришћењу сигнала са Q-прекидача, за већа времена аквизиције сигнал окидања стиже са закашњењем, па камера не може регистровати временски интервал сигнала који је био од интереса за експеримент.

Зато је као извор тригера коришћен сигнал са бљескалице ласера. Овакав начин окидања омогућава знатно већи опсег временске синхронизације система, што је било од нарочитог значаја за снимање временског развоја емисионог спектра. Његов недостатак јесте веће временско померање положаја регистроване слике од снимка до снимка.

4.5. Детекциони систем

4.5.1. Спектрограф

За потребе овог експеримента, као систем за детекцију емитованог зрачења са узорака индијума коришћен је спектрограф „Triple Grating Monochromator/Spectrograph SpectraPro 2300i, као и камера „Hamamatsu Streak Camera (C4334-01)” са CCD чипом на излазу са великом просторном и временском резолуцијом.

Сочиво фокусира емитовано зрачење на улазну пукотину. Дифракционе решетке на ротирајућем постољу се користе као дисперزيونи елемент. Оптичка резолуција одређена је фокалном дужином која износи 300 нанометара и величином решетке. Дисперзија је већа што је већа фокална дужина.

Једначина која описује положаје главних максимума дифракционе решетке је дата у виду:

$$m\lambda = d(\sin \alpha + \sin \beta) \quad (21)$$

при чему α представља упадни угао зрака у односу на нормалу решетке, док је β одбојни угао. Ред дифракције је означен са m , d је константа решетке, а λ таласна дужина. Зависност угла дифракције од таласне дужине је оно што омогућава да се решетке користе као дисперزيونи елементи. Моћ разлагања линије дефинишемо као:

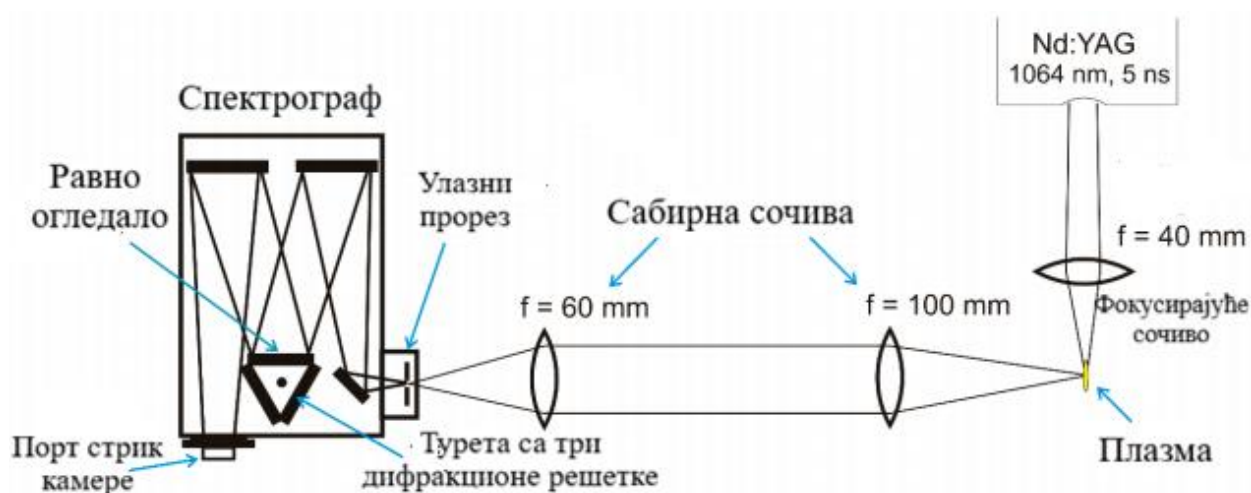
$$\frac{\Delta\beta}{\Delta\lambda} = \frac{m}{d \cos \beta} \quad (22)$$

где је $\Delta\beta$ разлика у углу под којим се две блиске линије са решетке одбијају, а по таласним дужинама се разликују за $\Delta\lambda$. Из овог израза се види да виши ред дифракције увек даје бољу резолуцију, као и мали корак односно константа решетке. Битно је напоменути и да сама дисперзија не зависи од броја зареза на решетки. Поред овга, линије које се налазе на међусобно блиским таласним дужинама морају бити уске да би се боље разликовале.

Моћ разлагања дифракционе решетке тада дефинишемо као:

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = mN \quad (23)$$

при чему је N број зареза, док је $\Delta\lambda$ најмања разлика таласних дужина коју је могуће разликовати у околини таласне дужине λ . Одавде је јасно да ће моћ разлагања решетке бити боља са већим бројем зареза, као и већим редом дифракције. Шематски приказ коришћеног спектрографа приказан је на слици 21.



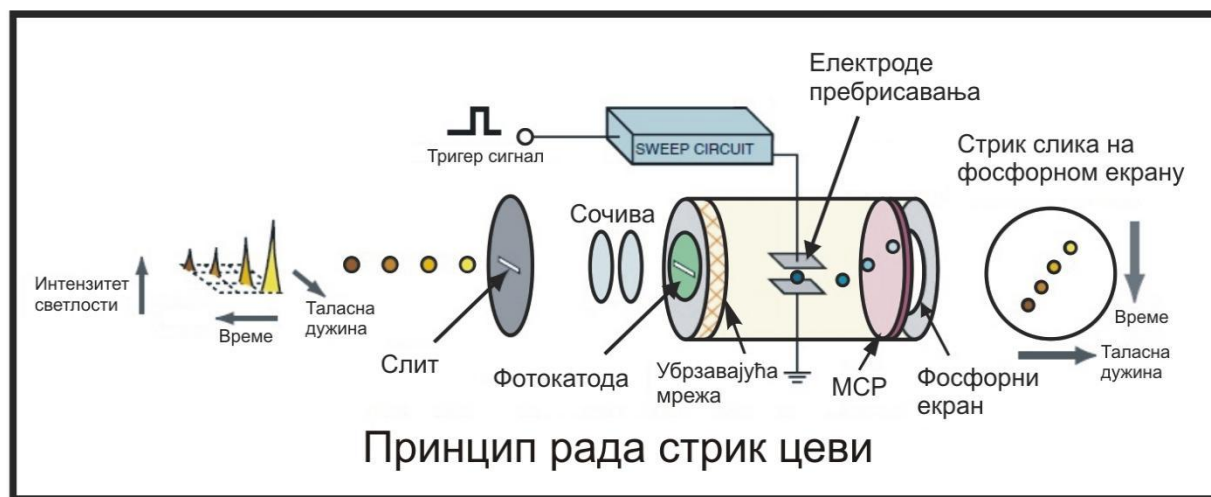
Слика 21. Шематски приказ попречног пресека спектрографа

Од дифракционог угла β зависиће рефлективност решетке, али и од угла између нормале решетке и нормале на зарезу, а он се назива "blaze" угао. Од "blaze" таласне дужине зависи ефикасност решетке на датој таласној дужини и она износи око 70% апсолутне ефикасности, а за друге таласне дужине ефикасност је мања. Кроз варирање "blaze" угла решетке су овакве решетке оптимизоване на одређену таласну дужину, а за коришћене решетке од 50, 150 и 300 зареза по милиметру, вредности таласних дужина износе 600, 500 и 500 нанометара респективно.

Монохроматска слика улазне пукотине се добија на излазу из спектрографа, захваљујући систему огледала који се налази у спектрографу. Ширине за улазну и излазну пукотину могу бити посебно подешаване, а излазни порт спектроскопа је везан за улазни слит стрик камере, која ће бити описана у наредном поглављу и која је пружила детаљан увид у динамику хлађења и ширења плазме на ултра-кратким временским скалама.

4.5.2. Стрик камера

Стрик камера је уређај који има способност да мери брзе светлосне феномене уз могућност мерења интензитета у временској и просторној димензији, а исто тако може да врши мерења на већем броју таласних дужина истовремено. Шематски приказ принципа рада стрик камере, односно стрик цеви, приказан је на слици 22.



Слика 22. Принцип рада стрик цеви

Просторна оса ће у комбинацији са спектрографом одредити таласну дужину и тада се промена интензитета упадне светлости на различитим таласним дужинама може детектовати у различитим временским интервалима. Електрони се мултипликују преко микроканалске плоче великог појачања. Стрик камера се одликује врло великом временском резолуцијом, која у овом систему достиже 15 пикосекунди, али и високом осетљивошћу. Зато је могуће регистровати и врло слабе оптичке сигнале, до нивоa појединачних електрона, али и пратити изузетно краткотрајне процесе.

Стрик цев представља основни елемент ове камере и њен пресек је приказан на слици 22. Кроз улазни отвор или слит улази зрачење и формира слику на фотокатоци стрик цеви. Притом долази до конверзије фотона упадног зрачења у фотоелектроне на фотокатоци. Настали фотоелектрони се потом убрзавају системом електрода и усмеравају ка микроканалној плочи. Висок напон се доводи на електроде у одређеном тренутку на скретајуће електроде, а тај тренутак је синхронизован са доласком упадног зрачења. Тако се успоставља врло брзо скенирање и притом се електрони скрећу у вертикалном правцу. Зато новонастали фотоелектрони из различитих временских тренутака завршавају на различитим вертикалним положајима.

До умножавања броја електрона ће доћи при проласку кроз микроканалну плочу, где је фактор појачања реда величине 10^4 . Умножени електрони потом падају на фосфорни екран и ту се њихова енергија претвара у светлосни сигнал. На тај начин се на фосфорном екрану временска информација о доласку електрона претвара у просторну информацију. На горњем делу екрана ће се регистровати зрачење које је прво стигло, а каснији сигнали се редом распоређују на екрану ка нижим деловима. Одавде следи да на фосфорном екрану вертикални правац представља временску осу, а хоризонтална координата задржава информацију о таласним дужинама светлости. Оптичка слика која садржи две димензије и која се формира на фосфорном екрану се зове стрик слика.

CCD (Charge-Coupled Device) детектор који је повезан на стрик цев региструје ову слику. Овај детектор суштински речено претвара светлосне сигнале у електричне, а његова активна површина јесте матрица фотоосетљивих микроћелија, односно пиксела, који у овој поставци имају резолуцију 640x480. Осветљавањем CCD чипа накопља се електрични набој у сваком пикселу, а његова количина је сразмерна количини примљеног светлосног зрачења.

При врло малим интензитетима упадног зрачења, неопходно је додатно појачати сигнал ради његовог ефикаснијег регистровања. Спектрална резолуција целокупног система је одређена резолуцијом CCD чипа, те не може бити боља од једног пиксела. Током мерења за потребе овог рада, спектрална резолуција је износила око 0.5 нанометара, што одговара величини једног пиксела у хоризонталном правцу.

Као што је већ поменуто, главна предност стрик камере јесте снимање временски разложених емисионих спектра и притом је могуће регистровати зрачење у опсегу таласних дужина до око 300 нанометара. Ово је нарочито значајно при анализи ласерски индуковане плазме чија се својства знатно мењају током времена. Плазма се налази у стању високе енергије непосредно након интеракције ласерског зрачења и узорка, а потом долази до постепеног ширења и хлађења. Временски параметри се могу подешавати у зависности од тога који је циљ мерења, као и од врсте узорка, а овде се првенствено мисли на време кашњења и време интеграције. На тај начин је могуће изабрати временски интервал у ком је оптички спектар регистрован и пратити његову еволуцију током времена.

Уз помоћ софтвера HPD-TA врши се управљање камером и обрада података. Он омогућава комуникацију са стрик камером, као и подешавање њених параметара и читавање података са фосфорног екрана. Функције потребне за корекцију, калибрацију и квантитативну анализу дводимензионалних информација су такође омогућене, а преко истог софтверског система је могућа контрола спектрографа и генератора кашњења. У оквиру овог софтвера је доступан и модул намењен анализи времена живота и омогућава мерења са временском резолуцијом од око 50 пикосекунди.

Стрик камера поседује четири аквизициона режима, а то су Live, Acquire, Analog Integration и Photon Counting. Live режим се користи за контролу и подешавање система, док се Acquire употребљава за прецизну аквизицију података и користи максималну расположиву резолуцију. Слика се континуално освежава и приказује у Live режиму и то омогућава проверу подешавања пре почетка мерења. Споро скенирање се примењује у Acquire и Analog Integration режимима, док су друга два режима корисни при брзом скенирању.

Мимо различитих режима, постоје и два начина да се сигнал интегрално. Код аналогне интеграције, излазни сигнал детектора се интегрише директно, те се тако формира коначна слика и могуће је користити меморију фрејма 16 или 32. Код методе бројања фотона сигнал се издваја од шума тако што се постави одговарајући праг, па се интегришу само они сигнали који пређу задату вредност. Такав начин рада је погодан при детекцији слабијих оптичких сигнала.

Снимљене слике садрже информације попут датума и времена снимања, података о калибрацији и параметара камере, а један од битнијих параметара аквизиције је време експозиције које сама камера интерно одређује.

Неопходно је обезбедити временску синхронизацију упадног светлосног сигнала и тригер сигнала да би се добила правилно позиционирана стрик слика у центру фосфорног екрана, а тригер сигнал мора стићи до отвора односно слита пре упadne светлости, док се одговарајуће временско подешавање постиже уз помоћ delay команде.

Током рада и аквизиције података стрик камере могу се јавити померања положаја регистрованих стрик слика на фосфорном екрану у вертикалном правцу. Ово се догађа као последица варијација у времену окидања. Померање слике представља један од фактора који утичу на ефективну временску резолуцију читавог детекторског система.



Слика 23. Спољашњи изглед модела стрик камере коришћеног у овом експерименту

4.6. Поступак снимања спектра и нумеричка обрада слика

4.6.1. Снимање оптичких спектра

Мерења која су вршена за потребе овог рада ће бити описана у овом поглављу. За почетак је неопходно активирати ласер, јер он тригерује стрик камеру преко delay јединице, док је камера везана за излазну фокалну раван спектрографа преко CCD улаза, а све се то налази на оптичком столу причвршћено на носачима. Затим је потребно подесити остале параметре, попут опсега таласне дужине, отвора слита и времена снимања, а такође је битно и време експозиције и подешавања напона на микроканалној плочи, где се при већим вредностима напона добијају већа појачања, а ово је посебно значајно за режим бројања фотона, где је највиши напон микроканалне плоче неопходан. Извршена је корекција на позадинско зрачење ради што веће тачности прикупљених података, јер на стрик камеру долази и околно зрачење и ствара шум.

Фотодиода која је повезана са осцилоскопом и усмерена ка излазу ласера користила се за детекцију разлике у временима између бљескалице и ласерског импулса, односно Q-прекидача и ласерског зрака. Кратко време прекидања од око 20 наносекунди ове диоде је недовољно брзо за ласерске импулсе од 5 наносекунди, али корекције нису неопходне јер егзактан облик ласерског импулса није био од интереса.

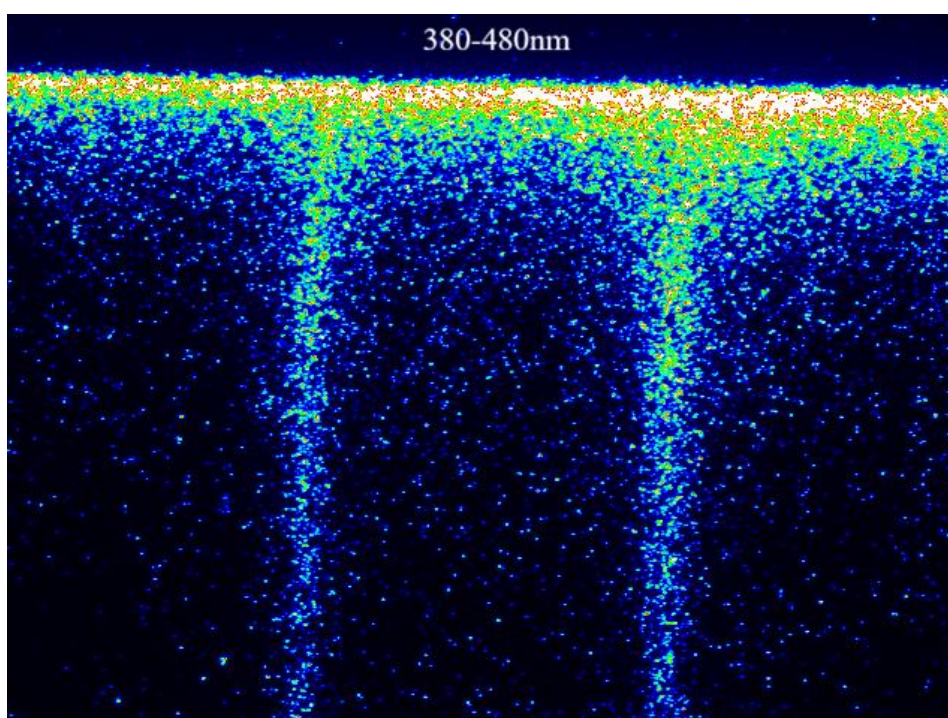
Уколико је тригер Q-прекидач треба подесити кашњење од неколико стотина наносекунди, а када је у питању бљескалица, за синхронизацију је потребно кашњење од око 300 микросекунди.

На време кашњења које је потребно за синхронизацију ласера и стрик камере утичу два главна фактора. Први је енергија којом се бљескалица активира, јер њеном променом долази и до промене момента окидања Q-прекидача, а други фактор је временска база снимања, јер се њеном променом мења и интерно кашњење дефлекционог система камере.

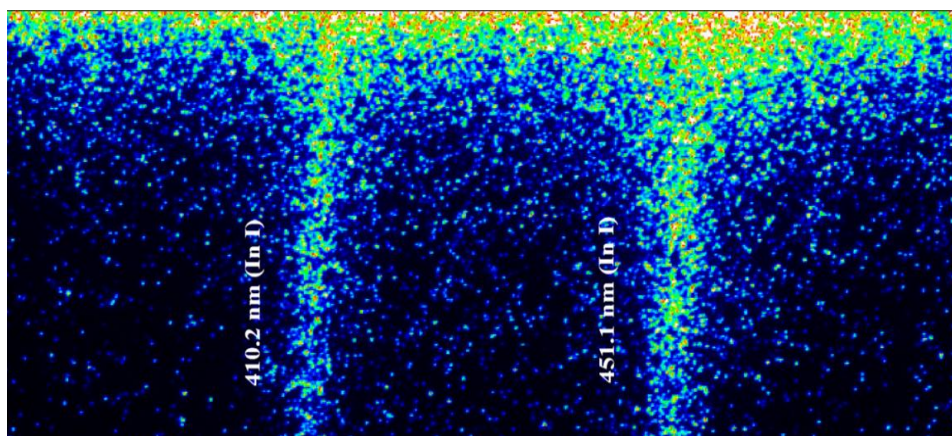
Утицај интерног кашњења стрик камере је израженији када се бирају дуже временске базе, па је тада за правилно регистровање временског развоја плазме од самог момента њеног настанка много погодније користити тригер сигнал са бљескалице. Окидање камере сигналом са Q-прекидача је могуће код кратких временских база. Предност оваквог поступка синхронизације јесте малтене занемарљиво временско померање снимка услед временске нестабилности самог окидања.

4.6.2. Нумеричка обрада

Анализа и обрада добијених оптичких спектра се врши у HPD-TA софтверу након што су снимљени стрик камером, која снима слике у .img формату. При самом снимању спектра може доћи до грешке у геометријској представи слике, односно дешава се да су континуум и снимљене линије благо нагнути на једну страну у односу на хоризонталну раван. Ово се догађа услед чињенице да скретање електронског снопа није у потпуности линеарно. Овакво изобличење, које је приказано на слици 24, се коригује тако што се у програму HPD-TA изврши корекција криве. Након тога се онај део спектра који није битан за даљу анализу одсеца и добијамо коригован спектар, чији је пример приказан на слици 25.



Слика 24. Првобитни, некориговани спектар атома индијума добијен LIBS методом



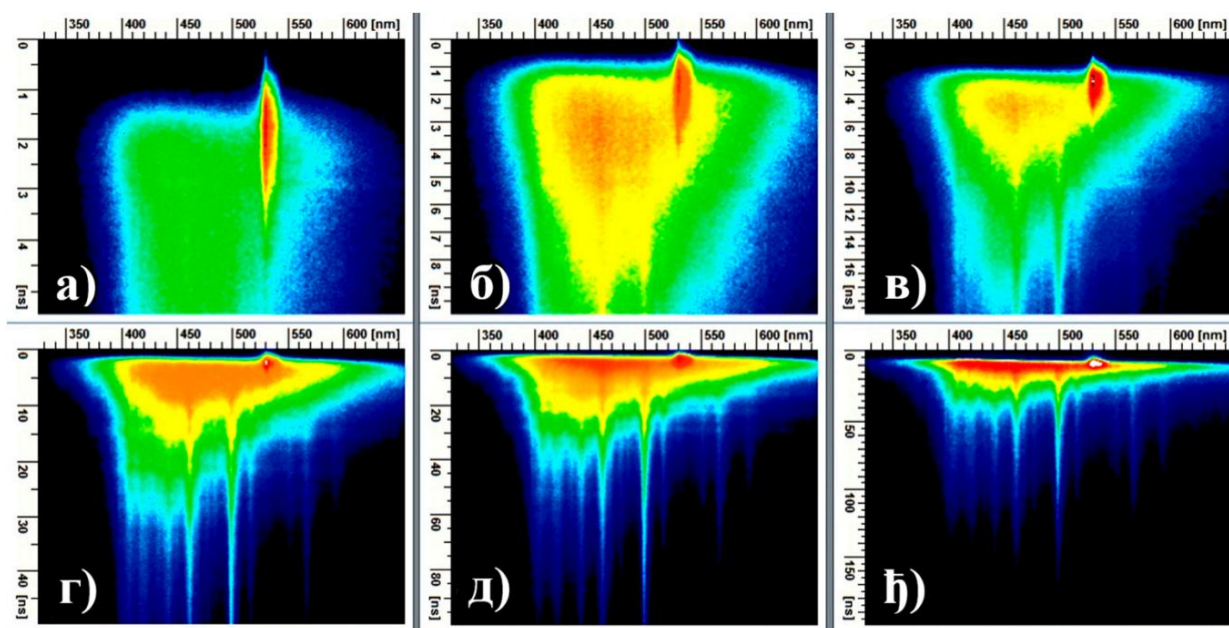
Слика 25. Спектар индијума са коригованом кривом

5. Резултати мерења

5.1. Оптички спектри ласерски индуковане плазме у ваздуху

5.1.1. Спектроскопски стрик снимци

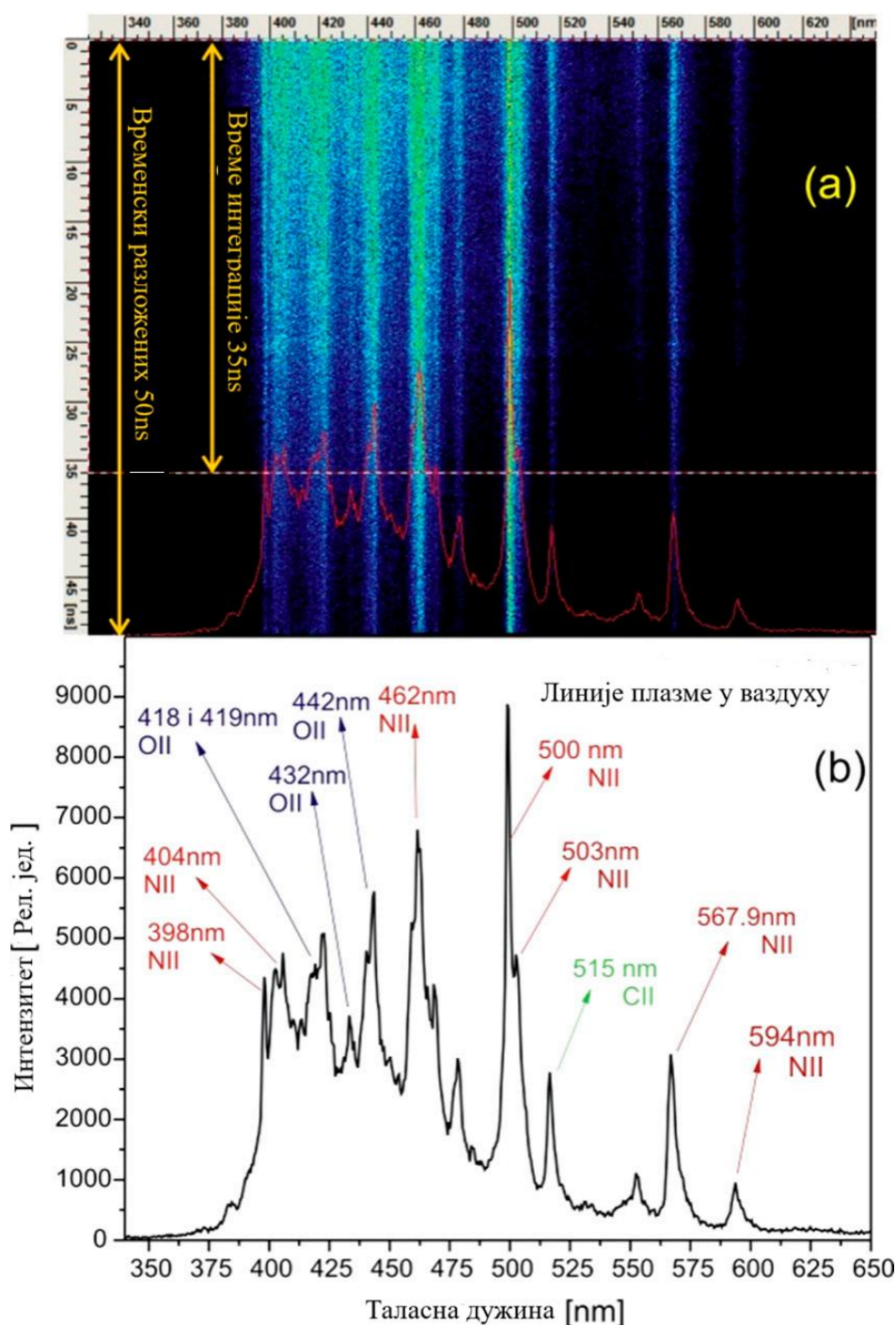
Пре снимања снимака насталих при интеракцији ласерске светлости са метом индијума, снимљени су оптички спектри који су настали као последица ласерски индукованог пробоја у ваздуху, те су овако настали временски разложени спектри приказани на слици 26. Као извор побуђивања је коришћен други хармоник Nd:YAG ласера на 532 nm, а притом је на контролеру ласера подешен номинални ниво енергије од 70%, што одговара измереној енергији од приближно 45mJ по импулсу. Такође, видљиве су временске расподеле ласерских импулса, а снимци су добијени коришћењем режима Acquire стрик камере. Дифракциона решетка спектрографа од 50 зареза по милиметру је коришћена да се омогући снимање у опсегу таласних дужина од 325 nm, што представља хоризонталну осу. Вертикална оса јесте развој плазме у времену и он на слици 26. износи од 5 до 200 ns.



Слика 26. Временска еволуција облака плазме у ваздуху у опсегу 5-200 ns

Све фазе развоја плазменог облака су добро размотрене овим резултатима, а са слика се да приметити да је ласерски импулс био присутан пре настанка плазме. Слика 7а нам приказује континуални део спектра плазме, као и ласерски импулс у трајању од 5 ns. Спектралне линије се почињу појављивати на слици 7б, док су на слици 7в јасно видљиве. На преосталим сликама се могу уочити линије елемената који су присутни у ваздуху, попут кисеоника, азота и угљеника.

За прецизније одређивање оптичког емисионог спектра плазме коришћен је режим рада бројања фотона стрик камере, при чему је одрађено 1000 експозиција. Резултати ових мерења су приказани на слици 27a. Почетак развоја плазме није обухваћен јер је време окидања камере било померено. На овај начин се избегло знатно присуство континуума у раној фази плазме. Слика 27b приказује профиле спектралних линија насталих из снимка, као и линије неутралних и једнострукто јонизованих атома кисеоника, угљеника и азота.

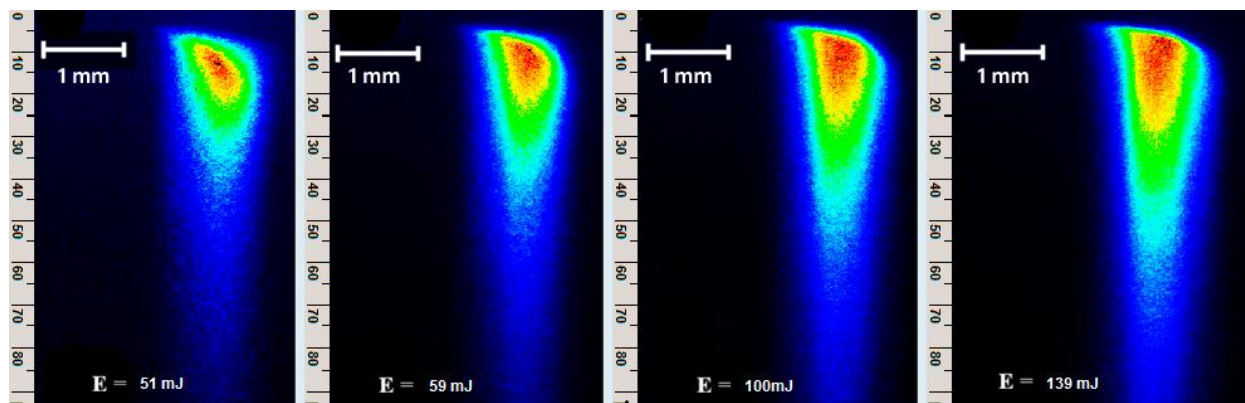


Слика 27. (a) Снимак емисионих линија са стрик камере настао током плазме индиковане у ваздуху.

(b) Једнодимензионални профил снимка (a) са интеграцијом времена од 35 ns.

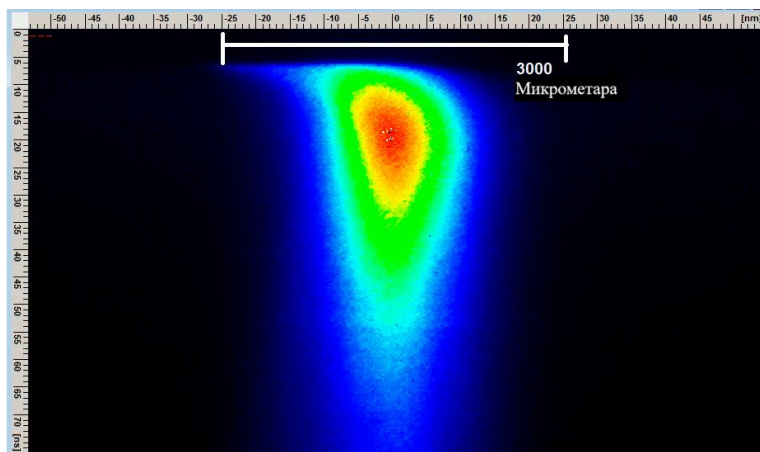
5.1.2. Просторни снимци стрик камере

На слици 28. су приказани добијени стрик снимци облака плазме у ваздуху који се током времена развијају у простору, за различите енергије екситације. На сваком од снимака плазменог облака ласерски сноп је падао са десне стране. Плазмени облак се ширио, као што је и очекивано, у правцу ласерског снопа који је долазио са десне стране снимака. Уочена је већа количина плазме са постепеним повећавањем улазне енергије са 51mJ на 139mJ, као и дужа фаза њеног ширења и дуже трајање саме плазме.



Слика 28. Временска еволуција плазме у ваздуху за различите вредности енергије ласерског снопа

Процес при ком долази до ширења плазме након ласерски индукованог пробоја у ваздуху приказан је на временској скали на слици 29. Енергија импулса неодимијумског ласера, односно његовог основног хармоника 1064 nm, износила је око 140mJ. Калибрацијом је утврђено да 1 милиметру у области мете одговара 120 пиксела CCD камере. Просторна резолуција је побољшана тако што је смањен угао посматрања стрик камере, а снимак је добијен коришћењем максималне вредности улазног слита од 3000 микрометара. Брзина ширења плазме од око 35km/s је одређена праћењем померања максималне осветљености.

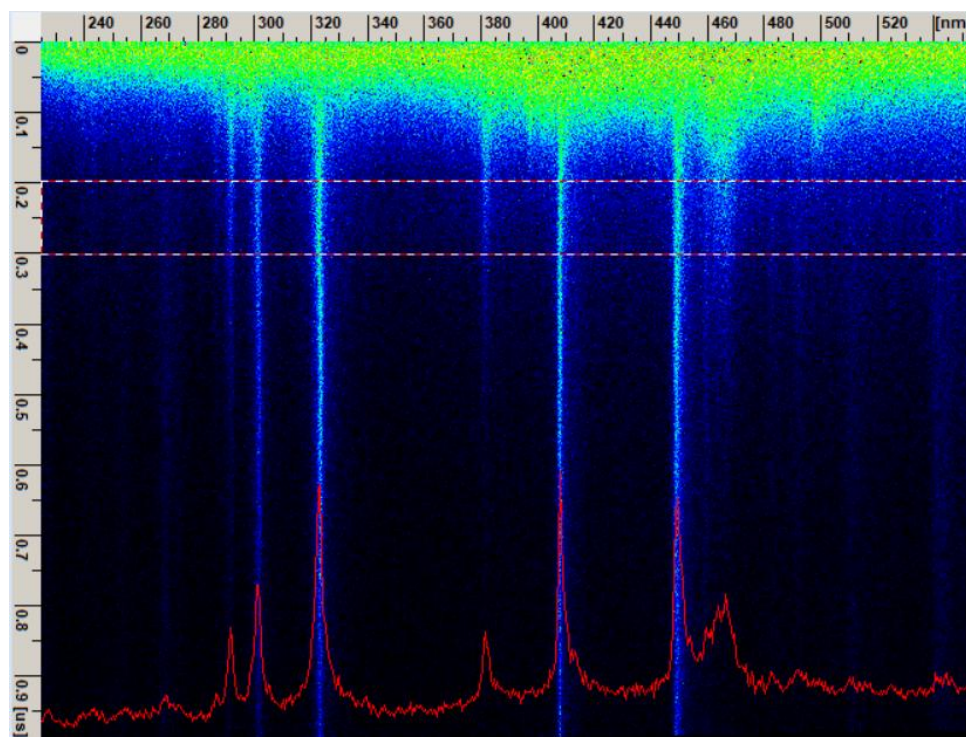


Слика 29. Оптимизована стрик слика за мерење брзине ширења плазме

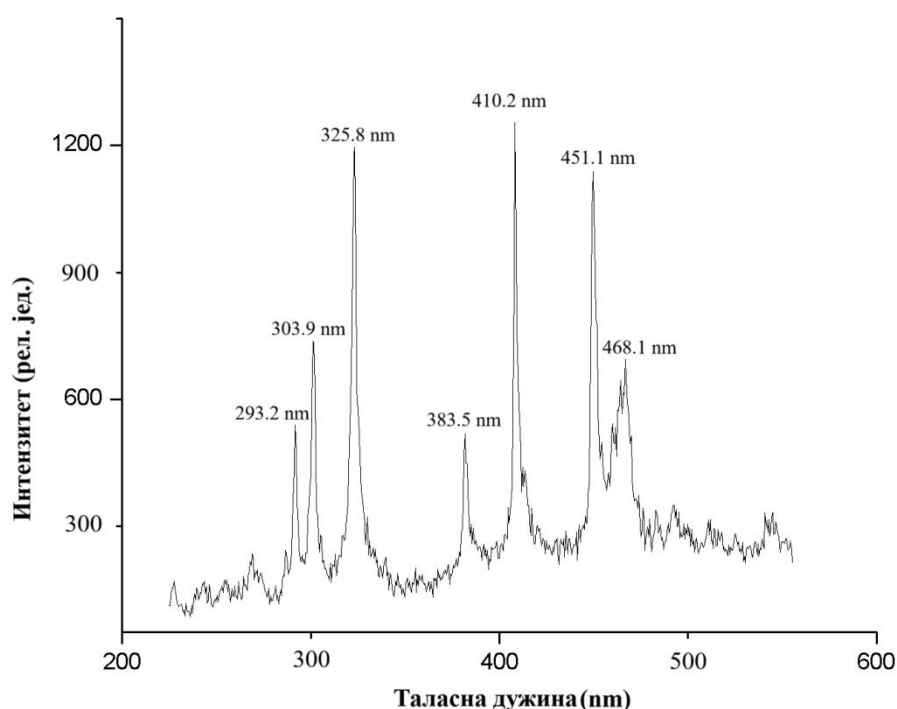
5.2. Оптички спектри индијума

Дводимензионална слика, коју је стрик камера снимила услед ласерске аблације на узорку индијума, приказана је на слици 30. Софтверски је обрађена тако да има кориговану криву, а добијена је у моду бројања фотона. Притом је за добијање плазме коришћен основни хармоник неодимијумског ласера, који је радио на 15% снаге. Јасно су приказани линијски и континуални део спектра, при чему су за континуум одговорни заочно зрачење, односно слободно-слободни прелази, као и слободно-везани прелази у које спадају сударна и радијативна рекомбинација. Везано-везани прелази нам дају линијски спектар који је суперпониран на континуални део, при чему електрони прелазе са неких виших на нижа енергетска стања атома.

На слици 30. је такође приказан временски развој од $1\mu\text{s}$, док је опсег таласних дужина од 225 до 555nm. Да бисмо, такође, добили трећу димензију ове слике, интегрална је нека област, у овом случају временског опсега од 0.2 до 0.3 μs , те је тако извучен профил линијског спектра у том делу временске еволуције плазме, који је представљен у једнодимензионом формату на слици 31. Са њега су потом уз помоћ NIST-ове базе података пронађене вредности за најинтензивније линије In (I) и In (II), а лако се може закључити да су вредности добијене на графику у добром слагању са оним из базе података.



Слика 30. Оптички спектар индијума са временским развојем од $1\mu\text{s}$ добијен LIBS методом при снази Nd:YAG ласера од 15%



Слика 31. Једнодимензионални профил слике 30. са датим вредностима најинтензивнијих линија атома индијума

Са ове две слике се несумњиво може закључити да су линије In (I) на 410.2 и 451.1 nm најдоминантније, док су друге две линије које припадају In (I), на 325.8 и 303.9 nm, такође добро видљиве на стрик слици. Линије In (II) су такође значајне и видљиве, понајвише на 468.1 nm, која заправо представља конволуцију те и још две линије, а затим и она на 383.5 nm. Ипак, вреди напоменути да јонске линије In (II) чине свега четвртину укупног доприноса интензитета линија које потичу из плазменог облака.

Табела 1. Најинтензивније линије In (I) и In (II) детектоване LIBS методом

λ (nm)	Атом, Јон	Енергија (eV)	Прелаз
468.1	In (II)	$E_{\text{high}} - E_{\text{low}} = 2.647$	$5s5d^3D_3 - 5s4f^3F_2^0$
451.1	In (I)	2.75	$5s^25p^2P_{3/2}^0 - 5s^26s^2S_{1/2}$
410.2	In (I)	3.02	$5s^25p^2P_{1/2}^0 - 5s^26s^2S_{1/2}$
383.5	In (II)	$E_{\text{high}} - E_{\text{low}} = 3.233$	$5s5d^1D_2 - 5s4f^1F_3^0$
325.8	In (I)	3.806	$5s^25p^2P_{3/2}^0 - 5s^25d^2D_{5/2}$
303.9	In (I)	4.08	$5s^25p^2P_{1/2}^0 - 5s^25d^2D_{3/2}$
293.2	In (I)	4.23	$5s^25p^2P_{3/2}^0 - 5s^27s^2S_{1/2}$

Индијум је одабран као мета због расположивости и присуства изражених и лако идентификованих атомских емисионих линија, које су погодне за праћење временске еволуције плазме. Спектар индијума је релативно једноставан, а сам материјал је погодан модел за испитивање могућности примене стрик камере при LIBS техници. Снимани су спектри атома индијума за различите временске интервале, односно развоје, што је приказано на стрик слици 32. На овим спектрима се, као и на претходном, може изучавати и посматрати трајање емисионих линија In (I) и In (II) током процеса хлађења и ширења плазме која је ласерски индукована у узорку.

Приказани спектри добијени су неодимијумским ласером који је радио на 15% снаге, а временски опсези се крећу од 1μs до 50μs. Из ових спектра је могуће израчунати температуру плазме током мерења, односно током њеног временског ширења и хлађења, а за то се користи метода Болцман плота у комбинацији са методом две линије, при чему је добро узети више парова линија. Овакви прорачуни су углавном сличног конклузивног карактера, односно из њих се може закључити да у раним фазама ласерски индукована плазма има изузетно високе температуре, док при емисији јонских и атомских линија индијума она почиње рапидно опадати. При методи Болцман плота користи се израз једначине праве са нагибом:

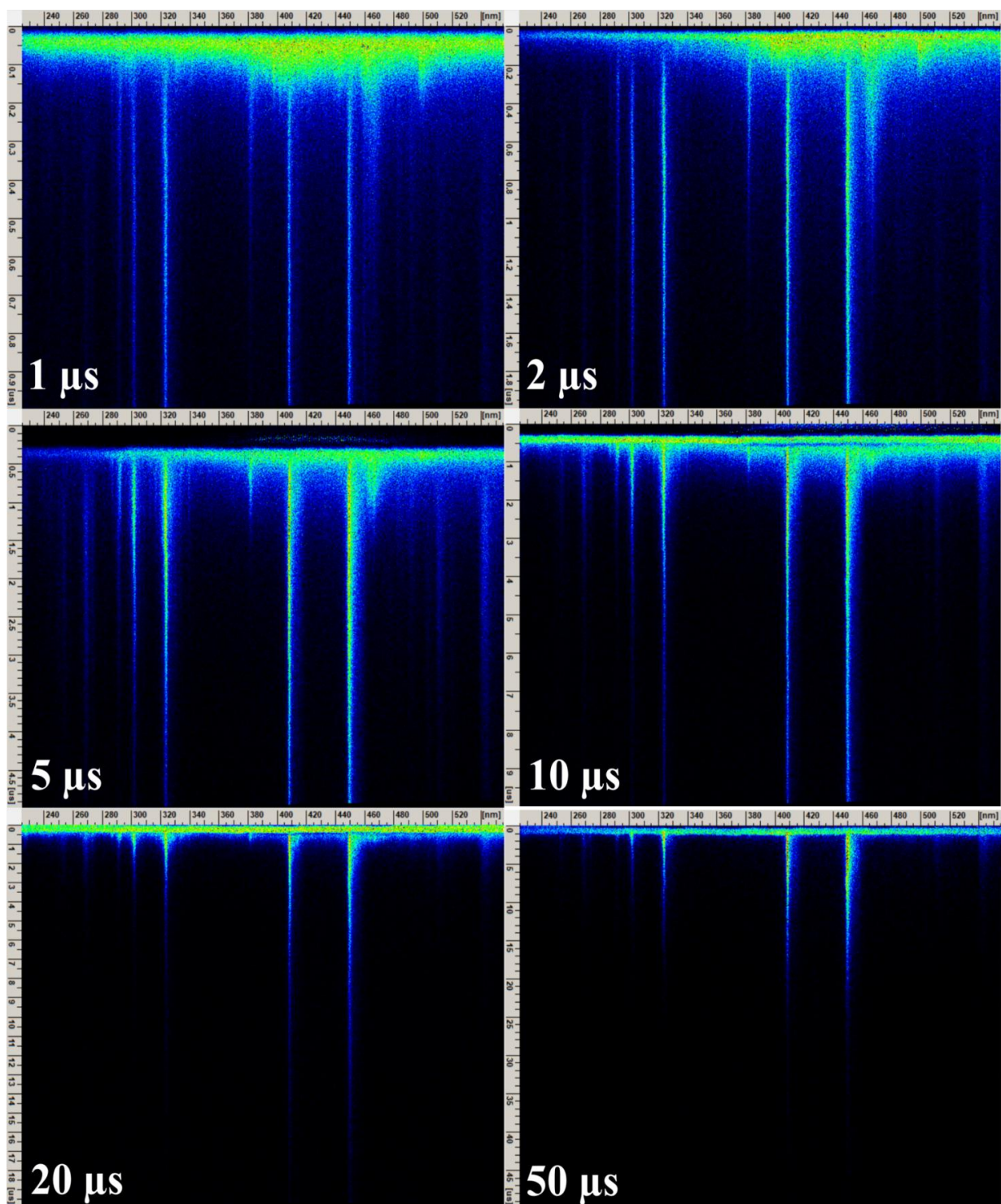
$$\ln\left(\frac{I\lambda}{gA}\right) + \ln\left(\frac{4\pi Q}{hcN_o}\right) = -\frac{E}{kT} \quad (24)$$

Још један битан метод, који се користи при израчунавању електронске густине, то јест концентрације електрона у плазми, јесте Саха-Болцман метод. Неопходно је да важи претпоставка о LTR у плазми како би овај поступак био применљив, те се онда може одредити електронска концентрација преко односа интензитета две линије суседних јонизационих стања. У том случају формула за израчунавање електронске густине из оптичких спектра се може записати у облику:

$$n_e = \frac{I_Z^*}{I_{Z+1}^*} * 6.04 * 10^{21} (T)^{\frac{3}{2}} * e^{\frac{-E_{Z+1} + E_Z - E_{ion}}{kT}} cm^{-3} \quad (25)$$

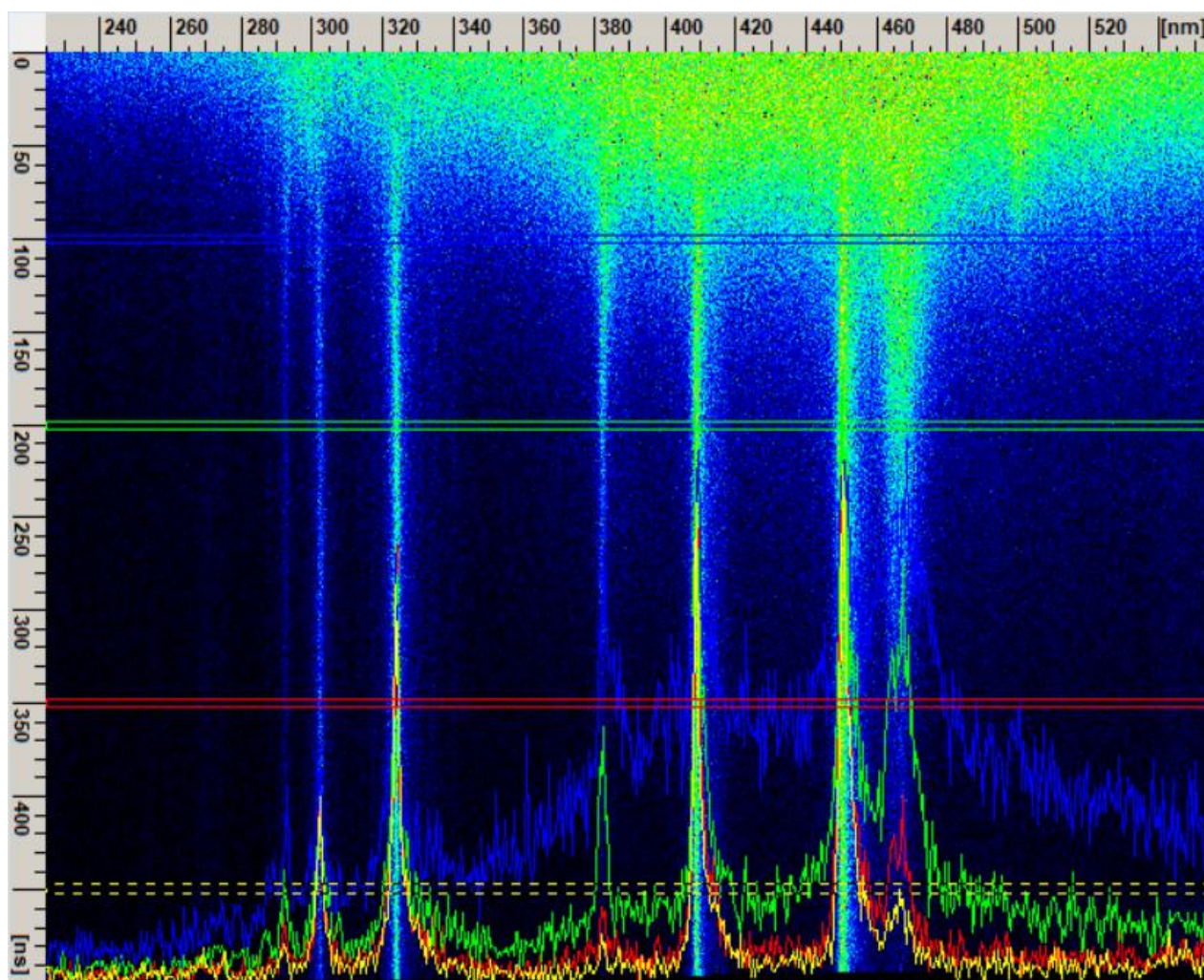
где је E_{ion} енергија јонизације атома у стању Z , $I_Z^* = I_Z \lambda_Z / g_Z A_Z$, g_Z и E_Z су дегенерација и енергија горњег побуђеног стања, док су A_Z и λ_Z вероватноћа и таласна дужина прелаза.

Током развоја плазме на већим временима долази до нестајања јонских линија на спектрима, те је овом методом тада немогуће израчунати електронску концентрацију. Слика 32. приказује шест спојених стрик снимака ради лепшег прегледа и поређења развоја линија плазме.



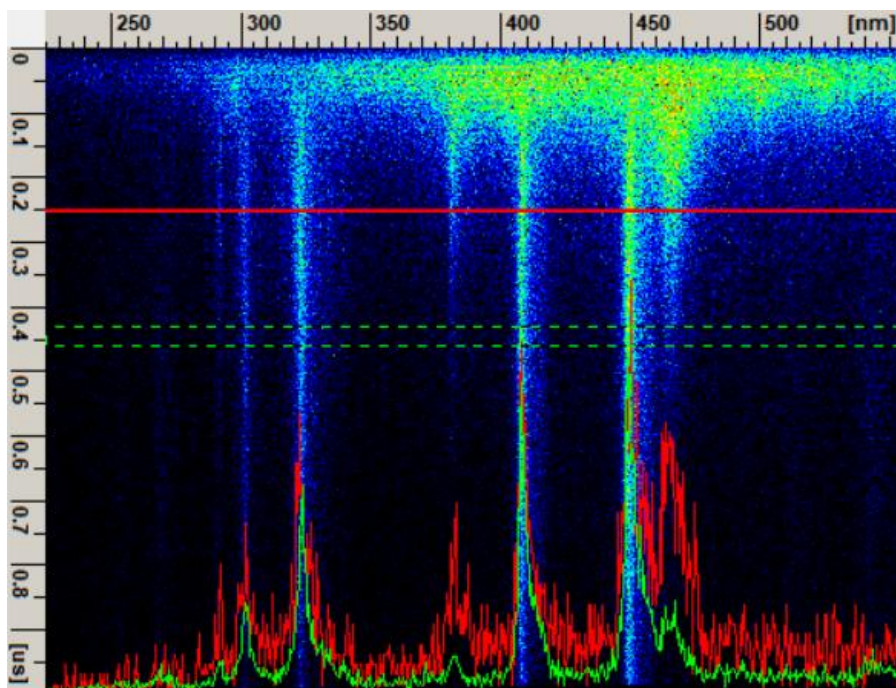
Слика 32. Оптички спектри атома индијума добијени стрик камером, методом ласерски индуковане спектроскопије пробоја на 15% снаге неодимијумског ласера Nd:YAG. Хоризонталне осе приказују вредности таласних дужина у распону од 225 до 555 nm, док вертикалне осе представљају временске опсеге.

Слика 33. приказује спектар атома индијума добијен LIBS методом са временским развојем од 500 ns. У овом случају, ласер је подешен да ради на 10% снаге, а време кашњења је одабирано тако да се континуални део спектра губи већ на око 100 ns. Рађене су интеграције за временске профиле спектралних линија на 100, 200, 350 и 450 ns и са слике се тако може пратити временски развој линија индијума током ране фазе формирања плазме. Од 100 ns је могуће пратити и проучавати самосталне структуре које извиру из континуума и јасно је да са временом интензитет јонских линија In (II) опада знатно брже, а атомске линије су све боље изоловане што време више одмиче. Далеко од површине мете током еволуције у плазми доминирају неутрали због учестаности рекомбинационих процеса, док је јонска густина највећа близу саме површине узорка, те из овог разлога интензитети атомских линија трају знатно дуже од јонских.

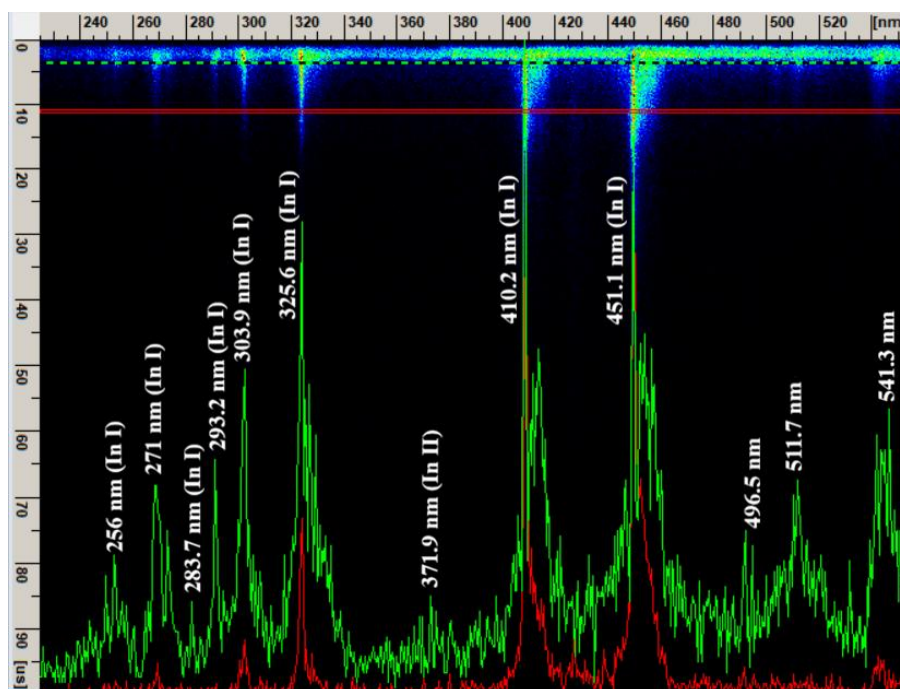


Слика 33. Спектар индијума са временским развојем од 500 ns и нацртаним профилима на 100, 200, 350 и 450 ns.

Слика 34. представља снимак спектра индијума са временским развојем од 1 микросекунде, добијен са 10% снаге ласера и нацртаним профилима на 250 и 450 ns. На слици 35. је приказан развој од 100 μ s и профилима нацртаним на око 3 и 10 μ s, где до изражаја долазе још неке интензивне линије индијума.



Слика 34. Слика оптичког спектра индијума са развојем од 1 μ s при 10% снаге ласера и уцртаним једнодимензионалним профилима



Слика 35. Спектар индијума са развојем од 100 μ s при 15% снаге

Линије на 497.4 nm, 511.7 nm и 541.3 nm су остале необележене на слици 35. са намером, а разлог је тај да постоји шанса да оне потичу од компонената ваздуха (највероватније азота или кисеоника) које су се јонизовале или побудиле током формирања плазме, а не од јонских линија индијума.

Линија на 496.5 nm би могла да потиче од једноструко јонизованог азота N II. Уколико ова линија јесте настала у ваздуху, она је јонска линија ваздуха и на стрик слици се понаша исто као и јонске линије индијума, односно појављује се у раној фази, одмах након главног континуума и краткотрајна је.

Линија 511.7 nm би се могла приписати неутралном азоту, а за разлику од јонских линија, ова атомска линија ваздуха може трајати знатно дуже на стрик слици јер неутрални атоми ваздуха настављају да светле и током фазе хлађења плазме.

На око 540 nm би кривац могао да буде поново неутрални азот или можда и N₂ односно молекуларне траке азота. У овој области се налази неколико линија неутралног азота, али ако се плазма почне хладити често се пале широке молекуларне траке такозваног првог позитивног система молекуларног азота. Оне на слици не изгледају као оштре линије, већ као препознатљиве замрљане и широке траке.

Закључак

Оптички спектри плазме настале у ваздуху, као и спектри атома индијума снимани стрик камером који су анализирани у овом раду, значајни су јер не носе само информације о саставу материје, већ и о процесима који се одвијају током ласерски индуковане плазме и њеног хлађења. Циљ ове тезе је био да се укаже на могућности које оваква анализа пружа при проучавању феномена који настају као последица пробоја, са посебним акцентом на значај временске компоненте спектралног сигнала.

Теоријски део овог рада описује плазму као природну појаву, начине на које она може настати, као и строге критеријуме које је неопходно испунити да би се неки гас могао назвати плазмом. Описани су механизми ширења спектралних линија који настају приликом спектроскопских мерења, како природним путем тако и као последица експерименталних техника. Објашњен је принцип рада квантних појачивача и ласера, а такође је описан и Nd:YAG ласер који је коришћен за потребе добијања анализираних спектра. Експериментална поставка, коју су поред овог ласера сачињавали системи сочива за фокусирање зрачења, спектрограф са стрик камером, генератор кашњења и контролер, оптички параметарски осцилатор и софтвер за обраду података и оптичких снимака, описани су у глави 4. Стрик камером је добијен детаљнији увид у промене спектра током трајања плазменог стања, услед истовременог праћења и тумачења спектралне и временске зависности сигнала. Даљом анализом је било могуће пратити промене интензитета спектралних линија и њихових односа за различите временске интервале.

Резултати и анализа спектра су указали на то да се током ширења и хлађења ласерски индуковане плазме пробоја континуални делови спектра губе већ при малим вредностима времена, који настају као последица слободно-слободних и слободно-везаних прелаза електронских стања. Суперпонирани линијски делови спектра, који настају при везано-везаним прелазима, истичу најинтензивније линије атома индијума, међу којима су линије In (I) знатно доминантније у односу на јонске линије In (II) које су најизраженије у близини континуума. Интеграљени су различити опсези за различите дужине трајања временског развоја плазме, при чему су добијани једнодимензионални профили спектралних линија, те су упоређивани интензитети у зависности од временских интервала на којима су нацртани. Због овога избор времена посматрања битно утиче на изглед и садржај добијеног спектра и из тог разлога је временски разложена ласерски индукована спектроскопија пробоја значајна допуна класичним снимањима, код којих се не може директно раздвојити временска зависност сигнала.

Литература

1. Б. Милић, *Основе физике гасне плазме*, Грађевинска књига, Београд, (1989).
2. И. Савић, С. Ђуровић, Р. Кобиларов, *Основи физике јонизованих гасова*, Природно-математички факултет, Универзитет у Новом Саду, Нови Сад, (2014).
3. H. R. Griem, *Phys. Rev.* **128**, 515, (1962).
4. М. С. Рабасовић, *Докторска дисертација*, Физички факултет, Београд, (2013).
5. H. R. Griem, *Principles of Plasma Spectroscopy*, Cambridge University Press, Cambridge, (1997).
6. Л. Гавански, Т. Гајо, *Експерименталне вежбе из физике јонизованих гасова*, Природно-математички факултет, Универзитет у Новом Саду, Нови Сад, (2021).
7. Л. Гавански, *Докторска дисертација*, Природно-математички факултет, Нови Сад, (2016).
8. Н. Симић, *Мастер рад*, Природно-математички факултет, Нови Сад, (2021).
9. J. E. Harry, *Introduction to Plasma Technology*, Wiley-Vch, (2010).
10. С. Ђуровић, И. Јанић, *Атомска физика II део*, Природно-математички факултет, Универзитет у Новом Саду, Нови Сад, (1997).
11. И. Јанић, *Експерименталне вежбе из атомске физике (Практикум)*, Природно-математички факултет, Универзитет у Новом Саду, (1990).
12. Т. Гајо, *Магистарски рад*, Природно-математички факултет, Нови Сад, (2013).
13. <https://hofstragroup.com/product/hamamatsu-c4334-02s-streak-camera-system-for-time-resolved-spectroscopy/>
14. NIST, „*Atomic Spectra Database*”, <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>

Биографија



Давид Веселиновић рођен је 06.11.1999. године у Новом Саду. Основну школу „Михајло Пупин” је похађао у Ветернику, а гимназију „Светозар Марковић” завршио је у Новом Саду. 2018. године уписује Природно-математички факултет, смер физика. Основне студије завршава 2025. године и уписује мастер студије из области физике плазме и јонизованог гаса. Од 2022. године је члан Астрономског друштва Новог сада, а од 2023. члан управног одбора Клуба физичара Природно-математичког факултета.



КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА

Редни број: РБР	
Идентификациони број: ИБР	
Тип документације: ТД	Монографска публикација
Тип записа: ТЗ	Текстуални штампани материјал
Врста рада: ВР	Мастер рад
Аутор: АУ	Давид Веселиновић
Ментор: МН	Проф. др Теодора Гајо, др Маја Рабасовић
Наслов рада: НР	Временска анализа оптичких спектра снимљених стрик камером
Језик публикације: ЈП	Српски (ћирилица)
Језик извода: ЈИ	Српски/енглески
Земља публикавања: ЗП	Република Србија
Уже географско подручје: УГП	Војводина
Година: ГО	2026.
Издавач: ИЗ	Ауторски репринт
Место и адреса: МА	Природно-математички факултет, Нови Сад, Трг Доситеја Обрадовића 3
Физички опис рада: ФО	Број поглавља 5 / број страна 51 / број литерарних навода 14/ број табела 1 / број слика 35
Научна област: НО	Физика
Научна дисциплина: НД	Физика плазме и јонизованог гаса
Предметна одредница/ кључне речи: ПО УДК	Временска анализа, оптички спектри, спектроскопија, стрик камера
Чува се: ЧУ	Библиотека Департмана за физику, Природно-математички факултет, Нови Сад
Важна напомена: ВН	Нема

<i>Извод:</i> ИЗ	Анализирани су оптички спектри добијени временски разложивом, ласерски индукованом спектроскопијом пробоја плазме, који су снимљени стрик камером.
<i>Датум прихватања теме:</i> ДП	17.09.2026.
<i>Датум одбране:</i> ДО	09.10.2026.
<i>Чланови комисије:</i> КО	
<i>Председник:</i>	др Лазар Гавански, ванредни професор, Природно-математички факултет, Универзитет у Новом Саду
<i>Члан:</i>	др Соња Гомбар, научни сарадник, Природно-математички факултет, Универзитет у Новом Саду
<i>Члан, ментор:</i>	др Теодора Гајо, ванредни професор, Природно-математички факултет, Универзитет у Новом Саду др Маја Рабасовић, научни саветник, Институт за физику, Универзитет у Београду - Институт од националног значаја за Републику Србију



KEY WORDS DOCUMENTATION

<i>Accession number:</i> ANO	
<i>Identification number:</i> INO	
<i>Document type:</i> DT	Monograph publication
<i>Type of record:</i> TR	Textual printed material
<i>Content code:</i> CC	Master Thesis
<i>Author:</i> AU	David Veselinović
<i>Mentor/comentor:</i> MN	Prof. Dr. Teodora Gajo, Dr. Maja Rabasović
<i>Title:</i> TI	Time-Resolved Analysis of Optical Spectra Recorded with a Streak Camera
<i>Language of text:</i> LT	Serbian (Cyrilic)
<i>Language of abstract:</i> LA	English
<i>Country of publication:</i> CP	Republic of Serbia
<i>Locality of publication:</i> LP	Vojvodina
<i>Publication year:</i> PY	2026.
<i>Publisher:</i> PU	Author's reprint
<i>Publication place:</i> PP	Faculty of Sciences, Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3
<i>Physical description:</i> PD	Chapters 5/ pages 51 / references 14 / tables 1 / figures 35
<i>Scientific field:</i> SF	Physics
<i>Scientific discipline:</i> SD	Physics of Plasma and Ionized Gasses
<i>Subject/ Key words:</i> SKW UC	Time-Resolved Analysis, Optical Spectra, Spectroscopy, Streak Camera
<i>Holding data:</i> HD	Library of Department of Physics, Faculty of Sciences, Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3
<i>Note:</i> N	None
<i>Abstract:</i> AB	The optical spectra obtained by time-resolved laser induced breakdown spectroscopy and recorded using a streak camera were analyzed.

<i>Accepted by the Scientific Board:</i> ASB	17/09/2026
<i>Defended on:</i> DE	09/10/2026
<i>Thesis defend board:</i> DB	
<i>President:</i>	Dr. Lazar Gavanski, Associate Professor, Faculty of Sciences, Novi Sad
<i>Member:</i>	Dr. Sonja Gombar, Research Associate, Faculty of Sciences, Novi Sad
<i>Member, supervisor:</i>	Dr. Teodora Gajo, Associate Professor, Faculty of Sciences, Novi Sad Dr. Maja Rabasović, Principal Research Fellow, Institute of Physics, University of Belgrade - An Institute of National Importance for the Republic of Serbia