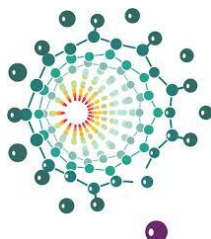


УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ



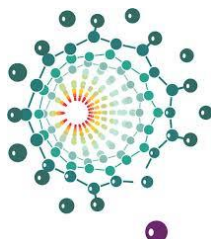
Александра М. Шајић

ПРИМЕНА СПЕКТРОСКОПИЈЕ ЛАСЕРСКИ
ИНДУКОВАНЕ ПЛАЗМЕ ЗА ЕЛЕМЕНТНУ
АНАЛИЗУ СТАКЛА

Докторска дисертација

Београд, 2026.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY



Aleksandra M. Šajić

APPLICATION OF LASER INDUCED
BREAKDOWN SPECTROSCOPY FOR
ELEMENTAL ANALYSIS OF GLASS

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2026.

Ментори

др Мирослав Ристић, ванредни професор
Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

др Драган Ранковић, виши научни сарадник
Универзитет у Београду – Институт за нуклеарне науке „Винча“,
Институт од националног значаја за Републику Србију

Чланови комисије

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

др Милан Миловановић, доцент
Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

др Милован Стоиљковић, научни саветник
Универзитет у Београду – Институт за нуклеарне науке „Винча“,
Институт од националног значаја за Републику Србију

Датум одбране

Захвалница

Највећу захвалност дугујем својим менторима др Мирославу Ристићу, ванредном професору Факултета за физичку хемију и др Драгану Ранковићу, вишем научном сараднику Института за нуклеарне науке „Винча“. Захваљујући ванр. проф. др Мирославу Ристићу, имала сам прилику да научим основе теоријских прорачуна. Његова спремност да подели своје знање са мном, као и подршка током развоја теоријског дела рада, имали су непроцењив значај за настанак ове дисертације. Др Драгану Ранковићу се захваљујем на несебичној помоћи коју ми је пружио током експерименталног рада. Сваки снимљени спектар представљао је заједнички труд, а његова прецизност и посвећеност били непресушан извор мотивације и инспирације.

Неизмерно сам захвална др Мирославу Кузмановићу, редовном професору Факултета за физичку хемију и члану комисије, за све савете и богато знање које несебично дели са мном дуги низ година – од израде дипломског рада до завршне верзије ове докторске дисертације.

Осталим члановима комисије, др Милану Миловановићу, доценту Факултета за физичку хемију и др Миловану Стоиљковићу, научном саветнику Института за нуклеарне науке „Винча“, се захваљујем на времену које су издвојили да прочитају ову докторску дисертацију и дају ми конструктивне савете и сугестије, захваљујући којима финална верзија рада изгледа управо овако.

Др Ивани Перовић, вишем научном сараднику Института за нуклеарне науке „Винча“, се захваљујем на снимању узорака методом рендгенске флуоресцентне спектроскопије.

Посебну захвалност дугујем колегици, др Милицы Марковић, на пријатељским саветима и безрезервној подршци, која ми је била од непроцењиве важности током израде и писања овог рада.

Захваљујем се својој породици, родитељима Миленку и Биљани, и сестри Сузани, на љубави, разумевању и подршци. Без њих, данас не бих била ту где јесам.

На крају се захваљујем мом Милошу, чије разумевање и подршка су ми дали снагу да истрајем и доведем овај рад до краја.

Александра Шајић

Сажетак

У овој докторској дисертацији извршена је свеобухватна анализа узорака стакла применом спектроскопије ласерски индуковане плазме (*LIBS*). За анализу су коришћене две експерименталне поставке. Прва се базира на коришћењу *TEA CO₂* ласера као извора побуђивања, док је друга као извор побуђивања користи *Nd:YAG* ласер. Истраживање је обухватило оптимизацију параметара експерименталних поставки како би се одредили оптимални услови за добијање спектра. Квалитативна анализа узорака обојеног стакла извршена је *LIBS* техником, а као контролна метода коришћена је *XRF* спектрометрија. Поред стандардне *LIBS* технике, исти узорци обојеног стакла анализирани су и *NELIBS* техником. Упоредна анализа показала је да примена *NELIBS*-а доводи до повећања интензитета спектралних линија приближно десет пута у односу на класичну *LIBS* технику. Поред значајног повећања интензитета спектралних линија, примена *NELIBS* технике имала је за циљ и смањење степена деструктивности на површини узорака стакла. Квантитативна анализа је спроведена на лабораторијски припремљеним узорцима стакла познатог састава, а добијени резултати су показали добро слагање са вредностима добијеним *XRF* техником, што потврђује валидност примењене методологије. Границе детекције су одређене за више елемената различите заступљености у стаклу, при чему су добијене довољно ниске вредности које потврђују да се *LIBS* техника може успешно применити и за детекцију елемената у траговима. Детаљна дијагностика плазме обухватила је одређивање температуре и концентрације електрона у плазми индукованој *TEA CO₂* и *Nd:YAG* ласером. Температура плазме је израчуната на основу односа интензитета две спектралне линије и применом методе Болцманове праве, док је концентрација електрона одређена из мерења Штарковог ширења спектралних линија. Профилометријска анализа ширине и дубине кратера насталих након ласерске аблације на узорцима стакла је извршена како би се утврдио степен деструктивности методе. Поред експерименталних мерења, израчуната је температурска расподела равнотежног састава плазме, релевантна за примену *LIBS* технике за анализу стакла. Поређење експерименталних и теоријских резултата показало је добро слагање, што потврђује тачност примењених дијагностичких метода. Добијени резултати потврђују да је *LIBS* поуздана и ефикасна техника за анализу стакла.

Кључне речи: стакло, елементна анализа, *LIBS*, *XRF*, *NELIBS*, дијагностика плазме, равнотежни састав плазме

Научна област: Физичка хемија

Ужа научна област: Физичка хемија – Спектрохемија

УДК број:

Abstract

In this doctoral dissertation, a comprehensive analysis of glass samples was performed using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (*LIBS*). Two experimental setups were employed for the analysis. The first was based on the use of a *TEA CO₂* laser as the excitation source, while the second utilized an *Nd:YAG* laser for excitation. The research included the optimization of experimental parameters in order to determine the optimal conditions for obtaining spectra. Qualitative analysis of colored glass samples was carried out using the *LIBS* technique, with *XRF* spectrometry employed as a control method. In addition to standard *LIBS*, the same colored glass samples were also analyzed using the *NELIBS* technique. Comparative analysis showed that the application of *NELIBS* resulted in an approximately tenfold increase in the intensity of spectral lines compared to conventional *LIBS*. Besides the significant enhancement of spectral line intensity, the use of the *NELIBS* technique also aimed at reducing the degree of destructiveness on the surface of the glass samples. Quantitative analysis was conducted on laboratory-prepared glass samples of known composition, and the obtained results showed good agreement with the values measured by the *XRF* technique, confirming the validity of the applied methodology. Limits of detection were determined for several elements with different abundances in glass, and sufficiently low values were obtained, demonstrating that the *LIBS* technique can be successfully applied for the detection of trace elements. Detailed plasma diagnostics included determining the temperature and electron density in plasma induced by the *TEA CO₂* and *Nd:YAG* lasers. Plasma temperature was calculated based on the intensity ratio of two spectral lines and by applying the Boltzmann plot method, while electron density was determined from measurements of Stark broadening of spectral lines. Profilometric analysis of crater width and depth formed after laser ablation on the glass samples was performed to assess the degree of method-induced destructiveness. In addition to experimental measurements, the temperature distribution of the equilibrium plasma composition relevant to the application of the *LIBS* technique for glass analysis was calculated. Comparison of the experimental and theoretical results showed good agreement, confirming the accuracy of the applied diagnostic methods. The obtained results demonstrate that *LIBS* is a reliable and efficient technique for glass analysis.

Keywords: glass, elemental analysis, *LIBS*, *NELIBS*, *XRF*, plasma diagnostic, equilibrium plasma composition

Scientific field: Physical chemistry

Scientific subfield: Physical chemistry – Spectrochemistry

UDC number:

Садржај

1. Увод.....	1
2. Теоријски део.....	3
2.1. Стакло	3
2.2. Плазма	9
2.2.1. Термодинамичка равнотежа у плазми	11
2.2.2. Снижење енергије јонизације у плазми.....	13
2.3. Дијагностика плазме.....	16
2.3.1. Температура плазме.....	17
2.3.2. Концентрација електрона у плазми.....	20
2.4. Ласери	21
2.4.1. Угљен – диоксидни ласер.....	25
2.4.2. <i>Nd:YAG</i> ласер.....	27
2.5. Спектроскопија ласерски индуковане плазме – <i>LIBS</i>	28
2.5.1. <i>LIBS</i> техника за анализу стакла	30
2.5.2. Спектроскопија ласерски индуковане плазме побољшана наночестицама – <i>NELIBS</i>	31
2.6. Рендгенска флуоресцентна спектрометрија – <i>XRF</i>	33
3. Циљ истраживања.....	36
4. Експериментални део	37
4.1. Припрема узорака за <i>LIBS</i> анализу	37
4.2. Припрема узорака за <i>NELIBS</i> анализу	38
4.3. <i>LIBS</i> експериментална поставка базирана на <i>TEA CO₂</i> ласеру.....	38
4.4. <i>LIBS</i> експериментална поставка базирана на <i>Nd:YAG</i> ласеру	40
4.5. Спектрометар за мерење рендгенске флуоресценције	40
4.6. Оптички профилометар.....	41
4.7. Програм за израчунавање равнотежног састава плазме	42
5. Резултати и дискусија.....	44
5.1. Оптимизација параметара <i>LIBS</i> експерименталних поставки	44
5.2. Квалитативна анализа стакла	47

5.2.1. <i>LIBS</i> анализа	48
5.2.2. <i>XRF</i> анализа.....	52
5.3. <i>NELIBS</i> анализа стакла.....	55
5.4. Квантитативна <i>LIBS</i> анализа стакла	57
5.5. Границе детекције	61
5.6. Дијагностика плазме	65
5.6.1. Одређивање температуре плазме из односа интензитета две јонске линије	65
5.6.2. Одређивање температуре плазме методом Болцманове праве	67
5.6.3. Одређивање концентрације електрона у плазми	71
5.7. Профилометријска анализа	74
5.8. Израчунавање равнотежног састава плазме индуковане на стаклу	75
6. Закључак.....	85
7. Литература.....	87
8. Биографија и библиографија.....	100
9. Изјава о ауторству	103
10. Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада	104
11. Изјава о коришћењу	105

1. Увод

Стакло је материјал који је познат по својој хемијској стабилности, транспарентности и свестраности примене. Његова способност да истовремено буде структурно чврсто и оптички провидно омогућава широку примену у науци, индустрији и уметности, од витража и декоративних производа до технолошких апликација у електроници и фармацеутици. У индустрији пића, хране и фармацеутских производа, стакло се сматра најсигурнијим и најпоузданијим инертним материјалом за паковање производа [1]. Међу различитим типовима стакла, натријум–кречно–силикатно стакло се најчешће користи, због повољне цене и добрих физичко–хемијских својстава. Оно садржи силицијум–диоксид као главну компоненту, уз натријум–карбонат, калцијум–карбонат и друге елементе у траговима који утичу на боју и транспарентност [2]. Елементи као што су гвожђе, хром, кобалт и бакар често се додају стаклу намењеном за амбалажу, јер управо ови елементи интензивно боје стакло и омогућавају добијање специфичних нијанси. Осим естетске улоге, њихово присуство има и функционални значај. Обојено стакло ефикасније апсорбује штетно ултраљубичасто и део видљивог зрачења, чиме се садржај унутар амбалаже штити од фотодеградације и продужава његова стабилност и рок употребе [3]. Обојено стакло има и естетску вредност и широко се примењује у декоративне сврхе.

Стакло је материјал који се лако рециклира, што омогућава поновну производњу без деградације својстава. Међутим, током процеса рециклаже стакло може бити контаминирано гвожђем, алуминијумом, оловом и другим тешким металима [4]. Поред тога, површинске обраде или декоративни премази могу повећати потенцијал за ослобађање ових метала у животну средину [5]. Различите боје стакла имају различит рециклажни потенцијал: транспарентно стакло толерише врло мале количине обојеног стакла, док зелено стакло може толерисати до 30% других врста [6]. Ефикасна идентификација и раздвајање стакла од других компоненти комуналног отпада, као и разликовање боја, од суштинског је значаја за рециклажу и заштиту животне средине.

За разлику од многих органских материјала, стакло остаје хемијски стабилно и добро очувано током векова, због чега представља изузетно важан археолошки материјал. Његов хемијски и елементни састав носи информације о извору сировина, технолошким поступцима и начинима производње у различитим периодима и регионима.

Стакло има и велики значај у форензичким истрагама, јер се при ломљењу распада на бројне ситне фрагменте који се лако преносе и задржавају на одећи, обући или предметима повезаним са догађајем. Његов хемијски састав, оптичка својства и морфологија фрагмената омогућавају поуздану идентификацију, односно поређење узорака са потенцијалним извором, што стакло чини једним од најважнијих материјала у форензичкој анализи.

У најосетљивије и најпрецизније методе за анализу стакла спадају: индуктивно спрегнута плазма са масеном спектрометријом (*ICP-MS*), индуктивно спрегнута плазма са оптичком емисионом спектрометријом (*ICP-OES*), ласерска аблација–индуктивно спрегнута плазма са масеном спектрометријом (*LA-ICP-MS*), као и микро рендгенска флуоресцентна спектроскопија (μ -*XRF*). Квантитативна анализа може се извршити и скенирајућом електронском микроскопијом у комбинацији са енергетско–дисперзивном рендгенском спектроскопијом (*SEM-EDX*), али ова техника није погодна за детекцију елемената у траговима [7–9]. Иако су наведене технике стандард у форензичкој и

индустријској анализи стакла, оне захтевају веома скупу инструменталну опрему и/или сложене процедуре припреме узорка [10].

У последњих неколико деценија спектроскопија ласерски индуковане плазме (*LIBS*) је алтернатива наведеним техникама [11–13]. *LIBS* омогућава брзу, неdestructивну анализу са минималном припремом узорка, што је погодније за *in situ* мерења у индустријским постројењима, рециклажним центрима, археолошким локалитетима и форензичким истрагама [10,14]. *LIBS* је успешно коришћен за разликовање различитих форензички значајних узорка стакла, укључујући боце, ветробранска стакла, ретровизоре и фарове, детектујући макро и микроелементе [7]. Приликом примене *LIBS* методе за анализу стакла постоје бројни изазови, као што су сложен састав стакла, ефекти основе, површинска хетерогеност и ограничења осетљивости, посебно за елементе у траговима. Док је *LIBS* веома ефикасан за детекцију метала и металоида, детекција неметала може представљати проблем. Проблем проистиче из чињенице да су спектралне линије неметала ниског интензитета и да се њихове најинтензивније линије налазе у вакуумској ултраљубичастој области, која је недоступна за стандардну *LIBS* поставку. Поред тога, кисеоник и азот се не могу мерити стандардном *LIBS* техником јер су присутни у атмосфери. Упркос наведеним изазовима, *LIBS* техника представља вредан алат у индустријским и научним истраживањима везаним за анализу стакла.

Наносекундни *Nd:YAG* ласер је најчешће коришћен тип ласера за *LIBS* технику. Таласне дужине овог ласера налазе се у ултраљубичастом, видљивом и блиском инфрацрвеном делу електромагнетног спектра – 1064, 532, 355 и 266 nm. Стакло је транспарентан материјал за видљиву и инфрацрвену област електромагнетног зрачења, тако да се прва три хармоника *Nd:YAG* ласера, таласних дужина 1064, 532 и 355 nm, тешко могу користити за *LIBS* анализу стакла. Ласерско зрачење ових таласних дужина обично доводи до оштећења стакла током *LIBS* мерења, као што су пуцање и фрагментација [15]. Четврти хармоник *Nd:YAG* ласера (266 nm) може се користити за *LIBS* анализу стакла, јер показује ниску транспаренцију у стаклу. Ипак, ова таласна дужина представља висок ризик по људски вид и стога се генерално ретко користи у *LIBS* техници. Ласерско зрачење *TEA CO₂* ласера, који је примењен у овом раду, има таласну дужину од 10,6 μm , интензивно се апсорбује у транспарентним материјалима и успешно се може користити за анализу стакла.

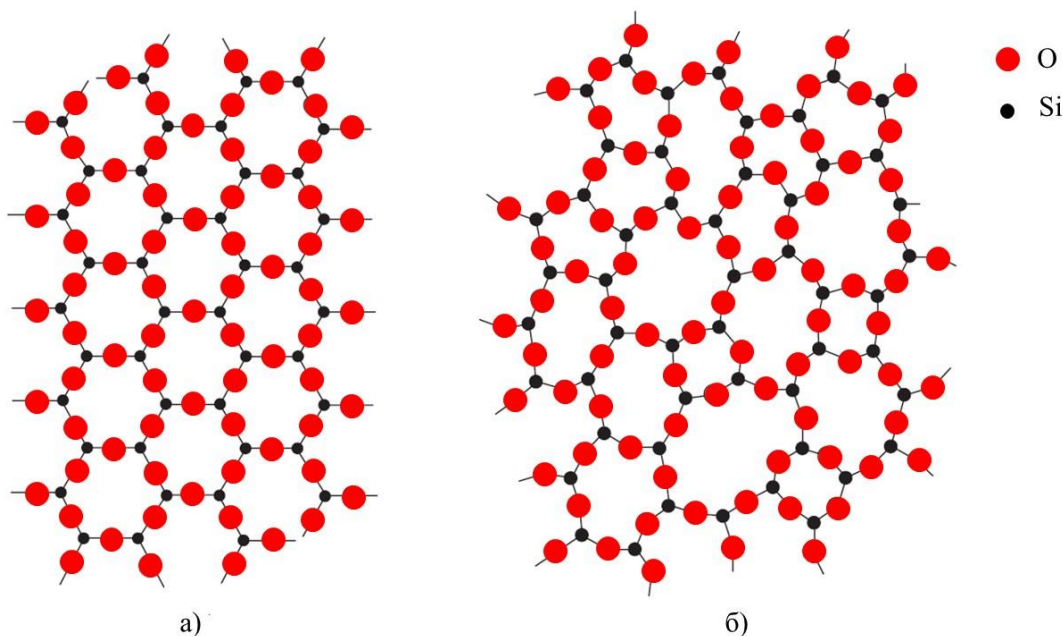
Упркос овој чињеници, у литератури је описана примена *TEA CO₂* ласера само за одређивање тврдоће стакла [16] и за опис плазме индуковане на стаклу [17] и кварцу [18]. У литератури се наводи и примена *LIBS* технике за разликовање стакла од других компоненти комуналног отпада (лименке од калаја и алуминијума, полиетиленске флаше, картон, биопластика итд.), чиме се омогућава аутоматизација процеса раздвајања отпадних материјала у поступцима рециклаже. Међутим, аутори указују да нису успели да дискриминишу различите боје стакла [19]. У овој докторској дисертацији биће показано да се стакла различитих боја могу разликовати применом *LIBS* технике, што може донети значајне користи у области рециклаже и заштите животне средине, али и пронаћи примену у форензичким истраживањима.

2. Теоријски део

2.1. Стакло

Реч *стакло* потиче од германског термина „*glaza*“, што значи ћилибар. Најранији докази о производњи стакла потичу из Месопотамије и Египта, из 4. века пре нове ере, где је стакло коришћено за израду перли и малих украсних предмета. Најстарији записани рецепт за прављење стакла пронађен је на глиненој плочици из периода 669–627. године п.н.е. и гласи: „*Узети 60 делова песка, 180 делова пепела и 5 делова креча*“. Ова плочица чува се у великој библиотеци асирског краља Асурбанипала у Ниниви, данашњи Ирак [20]. Око 200. године п.н.е. откривена је техника дувања стакла, од стране сиријских занатлија, што је омогућило производњу шупљих посуда разних облика. У Римском царству производња стакла достигла је висок степен развоја и распрострањености од 1. века п.н.е. до 4. века н.е. где су унапређене технике које су развијене у Египту и Месопотамији. У средњем веку, центри стакларске производње развијају се у Византији, а потом и у исламском свету, где је производња стакла достигла високе естетске домете. У Европи је, током 13. века, Венеција постала чувени центар за производњу стакла, нарочито острво Мурано. У истом периоду стакло је почело да се користи и у грађевинарству, нарочито у изградњи цркава и манастира. Од 17. века, велика потражња за стаклом довела је до развоја нових метода за његову производњу. Тако је 1687. године француски уметник и иноватор Бернар Перо осмислио нови процес ливења стакла: стаклена маса је изливана на глатку, унапред загрејану бакарну плочу, а затим се равнала хладним металним ваљком. Машинска производња стакла почела је 1904. године, а највећи напредак догодио се 1959. године када је британска компанија *Pilkington Brothers* развила методу за производњу *флоат* стакла, која се користи и данас [21].

Стакло је материјал неорганског порекла и аморфне структуре. Аморфни материјали представљају посебну класу чврстих материјала који по неким својствима подсећају на кристалне материјале, док су по другим ближи течностима. Атоми у аморфним материјалима, слично као у кристалима, интензивно међусобно интерагују и могу се сматрати системима формираним од повезаних, отворених структурних јединица. Основна карактеристика кристалних материјала је строга просторна уређеност, што директно утиче на њихова физичка и хемијска својства. Међутим, стакла поседују кратकोдометну уређеност, што их сврстава у посебан тип чврсте материје. На слици 2.1 а) и 2.1 б) је дводимензионални приказ SiO_2 у кристалном и аморфном облику, респективно, где је приказана уређеност дугог и кратког домета. Сваки атом силицијума је окружен са четири атома кисеоника, градећи на тај начин SiO_4 тетраедар. У кристалном облику, дужина $\text{Si}-\text{O}$ везе је приближно 1,61 Å, а угао $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ износи $\sim 109,5^\circ$, што је карактеристично за тетраедарску геометрију. Сваки атом кисеоника је заједнички за два тетраедра, што гради тродимензионалну мрежу. Структурне јединице у аморфном стању су дезоријентисане и хаотично распоређене, док дужине веза и углови између њих одступају од сталних вредности. Управо због ових одступања нема уређености дугог домета и аморфно стање карактерише изостанак тродимензионалне периодичности и велики број незасићених хемијских веза [22].



Слика 2.1 Уређеност а) дугог домета и б) кратког домета у силицијум – диоксиду

Основне сировине за производњу стакла могу се поделити у три групе:

1. Формирајући оксиди – оксиди који граде примарну тродимензионалну мрежу стакла. Најважнији је силицијум–диоксид, који се најчешће користи у облику кварцног песка, високе чистоће. Стакло на бази SiO_2 има високу хемијску отпорност (осим на хлороводоничну киселину и јаке алкалне базе), мали коефицијент топлотног ширења и добру механичку чврстоћу.
2. Модификатори мреже – једињења која не граде мрежу, већ се уграђују у њу, раскидајући везе у SiO_4 тетраедару и тиме мењају својства стакла.
 - Na_2CO_3 – снижава тачку топљења SiO_2 .
 - CaCO_3 – стабилизује мрежу и повећава хемијску отпорност.
 - K_2CO_3 – снижава тачку топљења SiO_2 , користи се у специјалним врстама стакла.
3. Стабилизатори – повећавају отпорност стакла на хемијско и механичко деловање.
 - MgCO_3 или доломит ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) – повећавају механичку и хемијску отпорност.
 - Al_2O_3 – повећава чврстоћу и отпорност на хабање.
4. Додаци и специјални адитиви:
 - Оксиди за бојење (Fe_2O_3 , CoO , CuO , MnO_2 , Cr_2O_3 , NiO) – дају специфичне боје.
 - Деколоризатори (MnO_2 , Sb_2O_3 , CeO_2) – уклањају или маскирају нежељене боје.
 - Дегазациони агенси (Na_2SO_4 , NaCl , CaF_2) – помажу ослобађање мехурића CO_2 и O_2 током топљења [23].

Производња стакла

Процес производње стакла обухвата неколико фаза: припрема сировина, топљење припремљене смеше, обликовање ужарене стаклене масе, контролисано и постепено хлађење, уз финалну контролу квалитета и дораду [24]. Први корак у процесу производње је мешање основних сировина за израду стакла. Ефикасно мешање састојака омогућава добијање хомогеног стакла, а уколико се додају агенси за бојење мешањем се постиже њихова равномерна расподела и спречава се појава неуједначене обојености. Облик, текстура и присуство дефеката у честицама кварцног песка утичу на брзину топљења стакла. Због тога је и млевање сировина веома значајан део процеса производње [25]. Мешавина сировина се уноси у пећ и загрева се на високим температурама, 1400–1600°C. На овако високим температурама материјали се топе и формира се течна, ужарена стаклена маса. Током процеса топљења долази до низа хемијских реакција, међу којима је једна од најзначајнијих разлагање карбоната (нпр. Na_2CO_3 , CaCO_3), при чему се ослобађају гасови, пре свега CO_2 . Гасови пролазе кроз ужарену стаклену масу и при великој концентрацији могу изазвати појаву мехурића у финалном производу. Такође, нечистоће излазе на површину стаклене масе, одакле се касније уклањају. Истопљено стакло се затим хлади до те мере да постане погодно за обликовање. Стаклена маса се улива у калупе, или се сече на комаде (ужарене капи) који се обликују дувањем, пресовањем или неком другом техником у жељени финални облик. Након обликовања, стаклени предмети се постепено и контролисано хладе у хладионику (тзв. одгревање) да би се елиминисале унутрашње напетости и спречило пуцање. Готови производи се потом подвргавају визуелној и механичкој провери квалитета. Могућа је и додатна обрада као што су брушење, полирање, сечење и бушење [24].

Врсте стакла

Да би се одговорило на специфичне потребе у индустрији, грађевинарству и свакодневним применама, развијене су различите врсте стакла, при чему свака врста има јединствене карактеристике. Стакло се може класификовати на више начина, а две најчешће поделе су: према хемијском саставу (врсте стакла се разликују у зависности од основних сировина) и према начину производње (класификација се врши на основу технологије и поступака добијања стаклених производа). У зависности од полазних сировина које се користе у производњи, стакла се могу поделити на:

1. Натријум–кречно–силикатно стакло – ово је најчешћи тип стакла, истовремено и најјефтинији. Типичан састав овог стакла је 70–75 % SiO_2 , 12–16 % Na_2CO_3 и 10–15 % CaCO_3 . Мала количина других материјала може бити додата ради постизања специфичних особина и захтева примене. Поред силицијум–диоксида, главни додатак овом типу стакла је натријум–карбонат, који се при загревању на високим температурама разлаже на натријум–оксид и угљен–диоксид. Иако натријум–оксид садржи атоме кисеоника, његови атоми нису везани ковалентним, већ јонским везама. Натријумови атоми у смеши предају електроне атомима кисеоника, чиме се добијају негативно наелектрисани јони кисеоника и позитивно наелектрисани јони натријума. Негативно наелектрисан јон кисеоника везује се за један атом силицијума и не формира везу између парова силицијумових атома. Због тога је температура топљења ове смеше знатно снижена. Јони натријума се растварају у води и због тога се у смешу додаје калцијум–карбонат који делује као стабилизатор стаклене

мреже, даје стабилност стакленој структури и спречава растварање у води [26]. У табели 2.1 су приказане основне физичке особине натријум–кречног–силикатног стакла и њихове вредности. Ове вредности могу варирати у зависности од тачног хемијског састава и начина производње [26,27].

Табела 2.1 Физичке особине натријум–кречног–силикатног стакла.

Особина	Типична вредност
Густина	2,4–2,6 g/cm ³
Тврдоћа	5,5–7 према Мосовој скали
Транспарентност	Висока, може варирати са додатком боја
Индекс преламања	1,50–1,52
Тачка омекшавања	Око 720–750 °C
Тачка топљења	1400–1600 °C, зависно од састава
Топлотна проводљивост	0,8–1,05 W/m·K
Термичка експанзија	$8-9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Електрична проводљивост	Веома мала, добар изолатор

2. Оловно стакло – веома је слично натријум–кречном–силикатном стаклу, али се уместо калцијум–карбоната додаје олово (II)–оксид. Типичан састав оловног стакла је 55–65 % SiO₂, 18–38 % PbO и 13–15 % Na₂CO₃ или K₂CO₃. Олово (II)–оксид повећава густину и тврдоћу стакла, структуре су потпуније у односу на натријум–кречно–силикатно стакло, што му даје већу чврстоћу. Оловно стакло се обично користи за производњу украсних предмета од стакла [28].

3. Алуминијум–силикатно стакло – има типичан састав од 52–58 % SiO₂, 15–25 % Al₂O₃ и 4–18 % CaCO₃. Захваљујући ниском коефицијенту термичког ширења и високој температури топљења, ово стакло може да издржи високе температуре, знатно више него натријум–кречно–силикатно стакло. Користи се у термометрима, цевима за сагоревање, посуђу отпорном на високе температуре и халогеним сијалицама [29].

4. Боросиликатно стакло – садржи значајне количине силицијум–диоксида и бор-оксида (B₂O₃ > 8 %), а типичан састав овог стакла је 70–80 % SiO₂, 7–13 % B₂O₃, 4–8 % Na₂CO₃ или K₂CO₃ и 2–8 % Al₂O₃. Стакло које садржи 7–13 % B₂O₃, познато је под комерцијалним именом *Pyrrex*. То је боросиликатно стакло са ниским садржајем бора и углавном се користи за израду посуђа, кухињских апарата и сијалица. Стакла која садрже 15–25 % B₂O₃ и 65–70 % SiO₂ и мање количине алкалних оксида и Al₂O₃ као додатних компоненти позната су као боросиликатна стакла са високим садржајем бора. Повећање садржаја B₂O₃ смањује хемијску отпорност и у том погледу боросиликатна стакла са високим садржајем бора се знатно разликују од оних са ниским садржајем бора. Ово боросиликатно стакло са високим садржајем бора се прерађује у контролисано порозно стакло, које се широко користи као стационарна фаза у хроматографији [30].

На основу технике производње и начина обраде, стакла се могу поделити на:

1. Флоат стакло – једна од најчешће коришћених врста стакла. Процес производње подразумева изливање течне стаклене масе у плитак базен са растопљеним калајем. Стакло се распоређује по површини калаја, формирајући глатку, равну површину једнаке дебљине, након чега се хлади. У овом процесу, две стране стаклене плоче се благо разликују. Са стране која је у контакту са калајем долази до благог дифузионог преласка калајевих атома у стаклену површину, што може довести до мање чврстоће те површине због микродефеката. Ово стакло одликују изузетна транспарентност и униформност, што га чини идеалним за израду прозора и огледала [24].

2. Ламинирано стакло – ово стакло се састоји од два или више слојева који су међусобно повезани механички и хемијски стабилним међуслојем, најчешће израђеним од поливинил бутирала (*PVB*) или сличних полимерних материјала. Оваква структура омогућава високу механичку чврстоћу и отпорност на ударце. У случају ломљења, стаклени фрагменти остају причвршћени за међуслој, што спречава њихово расипање и значајно смањује ризик од повреда. Захваљујући овим својствима, ламинирано стакло се широко примењује у аутомобилској индустрији, пре свега као ветробранско стакло, али и у објектима где је потребна повећана безбедност. Ламинирана стакла могу имати додатне функције: отпорност на метке, отпорност на експлозије, звучну изолацију и заштиту од пожара [31].

3. Каљено стакло – термички обрађено стакло, које се одликује знатно повећаном чврстоћом и отпорношћу на ударце у односу на обично стакло. Процес каљења обухвата загревање стакла до високих температура, након чега следи нагло хлађење млазевима хладног ваздуха. Брзо хлађење доводи до тога да се спољашњи слојеви стакла скупљају и очвршћавају брже од унутрашњости, чиме се ствара напон компресије у спољашњем слоју и напон затезања у унутрашњости. У случају лома, каљено стакло се распада на мале, тупе фрагменте, чиме се значајно смањује ризик од повређивања. Захваљујући својим безбедносним карактеристикама, каљено стакло има веома широку примену у грађевинарству, аутомобилској индустрији, уређењу ентеријера и другим областима где је повећана отпорност на механичке ударе и термичке промене од кључног значаја [32].

4. Армирано стакло – представља најстарију врсту безбедносног стакла и састоји се од металне жичане мреже уграђене између два слоја плочастог стакла. Основни циљ уградње металних жица јесте повећање отпорности стакла на ударце и спречавање распадања поломљене стаклене плоче. Метална жица најчешће је израђена од нерђајућег челика и има облик дијамантске или квадратне мреже. Размак између жичаних нити варира, али је најчешће у опсегу од 10 до 25 mm. Ова структура делује као арматура која равномерно распоређује механичка оптерећења и спречава ширење пукотина. Армирано стакло се обично производи ламинирањем, где се жичана мрежа поставља између два слоја стакла, након чега се цео састав термички и механички обрађује како би се обезбедила чврстоћа везе између слојева [33].

Боја стакла

Боја је једна од најатрактивнијих особина стакла и представља кључни аспект у процесу његове производње. Боја стакла зависи од тога како материјал апсорбује, расејава или рефлектује светлост у области видљивог дела спектра. Уколико стакло не садржи агенсе за бојење, као што су хемијске нечистоће, структурни дефекти или кластери, биће безбојно, јер не апсорбује светлост у видљивом делу спектра. Међутим, присуство нечистоћа или дефеката изазива селективну апсорпцију на одређеним таласним дужинама, што доводи до појаве боје. На пример, апсорпциони максимум јона Fe^{2+} лежи у инфрацрвеном делу спектра (1000–1200 nm), док се апсорпциона трака Fe^{2+} јона простире и на црвену област спектра (600-700 nm). Зато стакла која садрже Fe^{2+} јоне ефикасно апсорбују црвену светлост због чега су обојена у комплементарну, зелену боју. Боја стакла углавном потиче од електронских прелаза у прелазним металима, који имају неспарене електроне у делимично попуњеним *d*- или *f*- орбиталама. Електронски прелази између енергетских нивоа унутар ових орбитала узрокују селективну апсорпцију светлости на карактеристичним таласним дужинама, најчешће унутар или у близини видљиве области. Енергија и интензитет ових прелаза зависе од неколико фактора: тип јона прелазног метала, оксидативно стање јона и непосредно структурно окружење. Главни агенси за бојење у стаклима су *3d* прелазни елементи, као што су: Fe, Cu, Cr, Mn, Co и Ni [34]. У табели 2.2 приказана су најчешће коришћена једињења за бојење стакла, као и боје које производе. Ова једињења се додају у стаклену масу у малим концентрацијама током процеса производње, чиме се добијају различите нијансе у зависности од врсте елемента, његовог оксидационог стања, као и услова топљења.

Табела 2.2 Једињења која се користе за бојење стакла [35]

Једињење	Боја	Једињење	Боја
Кадмијум сулфид	Жута	Гвожђе оксид	Зелена и браон
Једињења олова	Жута	Селен оксид	Црвена
Кобалт оксид	Плава	Оксиди угљеника	Браон
Манган диоксид	Пурпурна	Оксиди антимона	Бела
Никл оксид	Љубичаста	Једињења бакра	Зелена и црвена
Хром оксид	Смарагдно зелена	Једињења калаја	Бела

2.2. Плазма

У природи постоје три агрегатна стања: течно, чврсто и гасовито. Када се чврста супстанца довољно загреје, термално кретање атома мења структуру кристалне решетке и формира се течност. Даљим порастом температуре, када честице из течности напуштају њену површину брже него што се поново кондензују, долази до преласка у гасовито стање. Међутим, поставља се питање шта се дешава са материјом у гасовитом стању. Када се гас довољно загреје, атоми се сударају једни са другима и одбацују своје електроне, тада настаје плазма, такозвано „четврто агрегатно стање материје“. Плазму је први идентификовао Сер Вилијам Крукс (*Sir William Crookes*) у Круксовој цеви, 1879. године и назвао ју је „материја која зрачи“. Године 1927. Ирвин Лангмир (*Irving Langmuir*), нобеловац и пионир у проучавању јонизованог гаса, дао је овом стању материје назив „плазма“. То је реч грчког порекла ($\pi\lambda\acute{\alpha}\sigma\mu\alpha$) која значи „творевина“ [36]. Природне појаве као што су муње, поларна светлост (*aurora borealis* и *aurora australis*), звезде и међузвездани простор представљају материју у стању плазме. Плазма се такође јавља и у земљиној атмосфери, на 50–1500 km од земљине површине. Тај део атмосфере се назива јоносфера и настаје јер Сунчево ултраљубичасто зрачење јонизује гасове у вишим слојевима атмосфере [37].

Плазма се најчешће дефинише као топао, јонизовани гас који се састоји од електрона, позитивно и негативно наелектрисаних јона и неутралних честица. Средња енергија по честици у плазми је значајно већа у односу на остала агрегатна стања материје [38]. Плазма представља систем наелектрисаних честица чије је понашање одређено колективном интеракцијом, доминантно условљеном Кулоновим силама. То су силе дугог домета при чему је њихов потенцијал сразмеран са r^{-1} и колективна интеракција у плазми почиње да се испољава већ при релативно ниском степену јонизације [39]. У зависности од степена јонизације плазма се може класификовати као: потпуно јонизована, слабо јонизована и делимично јонизована. У потпуно јонизованој плазми, претпоставља се да је гас 100 % јонизован, а Кулонови судари доминирају у односу на бинарне интеракције. Насупрот томе, у слабо јонизованим плазмама доминирају бинарне интеракције, док су у случају делимично јонизоване плазме јачине Кулонових и бинарних интеракција упоредиве [40].

Да би се неко јонизовано стање материје сматрало плазмом мора да задовољи одређене физичке критеријуме. Најзначајнија особина плазме јесте њена тенденција ка електронеутралности, односно укупан збир позитивног и негативног наелектрисиња мора бити једнак нули. Ова особина се испољава само када се посматрају довољно велике запремине плазме у довољно дугом временском интервалу. Наиме, јони истог наелектрисиња се међусобно одбијају услед дејства Кулонових сила, али истовремено привлаче електроне као супротно наелектрисане честице. С друге стране, електрони се такође међусобно одбијају и не дозвољавају један другоме да се сувише приближе јонима. Као последица тога, око јона се формира облак негативног наелектрисиња који екранира (заклања) електрично поље јона, што се може математички описати следећим изразом:

$$\varphi = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q}{r} \exp - \frac{r}{\lambda_D} \quad (2.1)$$

где је q наелектрисиње честице, r је растојање од јона, ϵ_0 је диелектрична константа вакуума, док је λ_D Дебајев радијус. Ово је тзв. ефекат Дебајевог екранирања. Дебајев радијус (када само електрони врше екранирање) се може представити као:

$$\lambda_D = \left(\frac{\varepsilon_0 k T}{N_e e^2} \right)^{1/2} \quad (2.2)$$

где је k Болцманова константа, T је температура, e наелектрисање електрона, а N_e је концентрација електрона. Дебајев радијус плазме даје ред величине оне сфере из које би, услед термалног кретања, могле изаћи све честице истоименог наелектрисања. Димензије плазме (L) треба да буду много веће од Дебајевог радијуса ($L \gg \lambda_D$), јер се тек при тим димензијама може говорити о електронеутралности плазме. Ово је **први критеријум** постојања плазме. **Други критеријум** за постојање плазме такође је повезан са Дебајевим радијусом и подразумева да средње међучестично растојање између електрона мора бити знатно мање од Дебајевог радијуса:

$$N_e \lambda_D^3 \gg 1 \quad (2.3)$$

Уколико се претпостави да је из мале сфере због термалног кретања изашао одређен број електрона, сфера постаје позитивно наелектрисана и ствара електростатички потенцијал који привлачи електроне. Електрони који су напустили сферу се на извесном растојању од ње заустављају и почињу да се враћају назад. Када доспеју на површину сфере, њихова кинетичка енергија неће бити довољна да их ту задржи, већ ће наставити кретање ка средишту. На тај начин у центру сфере настаје вишак негативног наелектрисања. Због одбојних електростатичких сила које се сада јављају, електрони се поново крећу из центра ка спољашњости сфере и процес се периодично понавља. Овај механизам доводи до електростатичких осцилација електрона у плазми, које се називају електронске плазмене осцилације. Фреквенција електронских плазмених осцилација се може представити изразом:

$$\omega_e = \left(\frac{N_e e^2}{m_e \varepsilon_0} \right)^{1/2} \quad (2.4)$$

где је m_e маса електрона. Плазмене осцилације електрона могу се пригушивати услед судара електрона са неутралним честицама. Уколико се фреквенција неутралних честица означи са ω_n , потребно је да $\omega_e \gg \omega_n$. Ово представља **трећи критеријум** плазменог стања [41,42].

2.2.1. Термодинамичка равнотежа у плазми

Физичко стање хомогене плазме може се описати макроскопским величинама, као што су температура, притисак и концентрација различитих компоненти плазме, без потребе за детаљним познавањем свих микроскопских процеса који се у њој одвијају. Када у систему постоји довољно интензивна размена енергије и када су колизије честе, плазма достиже термодинамичку равнотежу [43]. Унутар плазме се истовремено одвијају процеси јонизације и рекомбинације. Јонизација представља енергетски нееластичан судар електрона са неутралним атомом уз формирање позитивног јона, док рекомбинација подразумева супротан процес – захват слободног електрона и релаксацију у ниже енергетско стање. Захваљујући овом процесу концентрација јонизованих честица остаје константна током времена, што представља неопходан услов за стабилно успостављање термодинамичке равнотеже [44]. Достицањем равнотежног стања могуће је одредити карактеристике материје и зрачења користећи принципе статистичке механике. За различите врсте честица у плазми примењују се закони изведени из микроскопских особина материје који описују њено макроскопско понашање:

- Максвелов закон који дефинише расподелу брзина свих честица у плазми:

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \quad (2.5)$$

где је m маса честице, T температура, а k Болцманова константа.

- Болцманов закон расподеле који одређује вероватноћу насељености побуђених енергетских нивоа:

$$\frac{N_j}{N_i} = \frac{g_j}{g_i} \exp\left(-\frac{E_j - E_i}{kT}\right) \quad (2.6)$$

где су N_i и N_j одговарајући бројеви честица у нижем и вишем енергетском нивоу, g_i и g_j статистичке тежине, E_i и E_j енергије нижег и вишег енергетског нивоа.

- Саха–Егертов закон који описује степен јонизације плазме:

$$\frac{N_i N_e}{N_j} = 2 \frac{Z_i}{Z_j} \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_{jon} - \Delta E}{kT}\right) \quad (2.7)$$

где је N_e концентрација електрона, Z_i и Z_j су партиционе функције, h је Планкова константа, m_e је маса електрона, E_{jon} је енергија јонизације, ΔE је енергетска разлика између два нивоа. Температура која фигурише у Саха–Егертовом закону је јонизациона температура [45].

- Планков закон који повезује интензитет зрачења са температуром и фреквенцијом фотона:

$$B(\nu, T) = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT} - 1\right)} \quad (2.8)$$

где је ν фреквенција, c брзина светлости, а остали симболи имају уобичајено значење.

Комбинација ових фундаменталних закона омогућава свеобухватан опис макроскопског и микроскопског стања плазме у термодинамичкој равнотежи [46]. У плазми која се налази у термодинамичкој равнотежи не постоји градијент температуре, ни градијент концентрације честица. Она је хомогена у свим деловима своје запремине.

Услови термодинамичке равнотеже у пракси се могу остварити само у звездама, где се могу посматрати велике запремине плазме на високим температурама. У ласерски индукованим плазмама, као и у већини лабораторијских плазми, радијациона енергија је у великој мери раздвојена од осталих облика енергије, будући да радијациона равнотежа подразумева да плазма мора бити оптички густа на свим фреквенцијама, односно да се понаша као црно тело. Уколико фотони напуштају плазму, њихова расподела енергија одступа од Планковог закона, што неизбежно утиче и на равнотеже које укључују електроне, атоме и јоне [47]. Ипак, уколико је енергија изгубљена зрачењем мања од енергије која се размењује у процесима између честица, Максвелов, Болцманов и Саха–Егертон закон и даље пружају адекватан опис система и успоставља се такозвана **локална термодинамичка равнотежа (ЛТР)**. У том случају важи:

$$T_{exc} = T_e = T_H \neq T_v \quad (2.9)$$

где је T_{exc} температура екситације, T_e и T_H представљају, респективно, температуру електрона и температуру тешких честица (атома и јона), док T_v описује расподелу фотона. Одлазак фотона из плазме условљен је постојањем просторних градијената и временски променљивих услова. Због тога, да би се успоставила локална термодинамичка равнотежа неопходно је да просторне и временске варијације буду довољно мале. Плазме у којима је тај услов испуњен називају се квази–стационарне плазме и могу се описати локалним вредностима температуре и електронске густине [48,49]. Већи степен одступања од термичке равнотеже јавља се када електрони и тешке честице имају различите температуре $T_e \neq T_H$. У таквим двотемпературским плазмама, облик функције расподеле атомских стања одређује конкуренција између интеракција са атомима и електронима. У ласерски индукованим плазмама, где је степен јонизације довољно висок, у овом конкурентском процесу доминирају електрони. Температура која описује функцију расподеле атомских стања обично се назива екситациона температура, отуда важи да је $T_{exc} \approx T_e$, док је утицај различитих температура електрона и тешких честица по правилу занемарљив [50].

Када се наруше услови локалне термодинамичке равнотеже, просторни градијенти и временски зависни процеси постану изражени, а радијациони процеси преузимају доминантну улогу. Ова ситуација је посебно наглашена у плазмама малих димензија, где велики део емитованог зрачења напушта систем без поновне апсорпције, због чега интензитет зрачења одступа од Планкове формуле. Расподела насељености енергетских нивоа више не прати Болцманову расподелу, основни ниво постаје пренасељен, а виши нивои недовољно попуњени услед недостатка зрачења. Појачан транспорт наелектрисаних честица унутар и ван плазме додатно мења динамику нееластичних процеса и може довести до значајних одступања од Болцманове и Саха равнотеже. То је нарочито изражено у почетним фазама развоја ласерски индуковане плазме, непосредно након иницијације, када систем почиње из стања далеко од равнотеже и када су процеси јонизације и рекомбинације праћени неправилним енергетским билансима. Ипак, ова слика се значајно поједностављује у случајевима када је концентрација електрона довољно велика да судари електрона преузму доминантну контролу над свим процесима екситације, деекситације, јонизације и рекомбинације, услед чега се у таквим условима *ЛТР* може сматрати важећом [51,52].

Да би *ЛТР* била примењива, судари електрона морају преовладати над радијативним процесима, што захтева довољно високу концентрацију електрона. Критеријум који је предложио *McWhirter* представља услов који одређује минималну бројчану густину електрона неопходну за примену локалне термодинамичке равнотеже у плазми. Он је заснован на принципу да судари електрона морају преовладати над радијативним процесима како би расподела насељености енергетских нивоа била у складу са Болцмановом расподелом. *McWhirter*–ов критеријум се може представити изразом:

$$N_e \geq 1,6 \cdot 10^{12} T_e^{1/2} (\Delta E)^3 \quad (2.10)$$

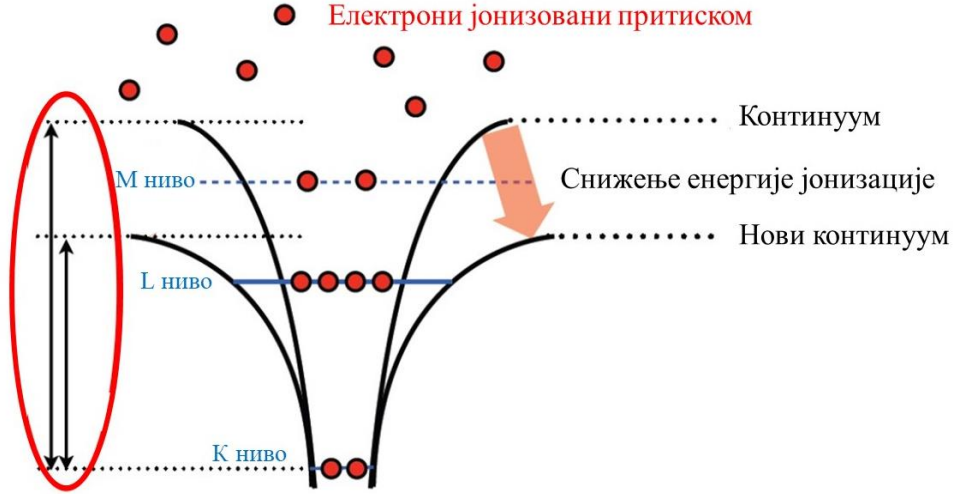
Ако је концентрација електрона већа од ове критичне вредности, судари електрона довољно често успостављају локалну термодинамичку равнотежу, што омогућава коришћење *ЛТР* за опис спектралних карактеристика плазме и извођење анализа на основу температуре електрона и насељености енергетских нивоа. Стога је поуздано одређивање концентрације електрона кључно за процену потребних услова за успостављање локалне термодинамичке равнотеже [53]. *McWhirter*–ов критеријум је једноставан за примену када се температура плазме и концентрација електрона експериментално одреде, али он може само да потврди да услови *ЛТР* не постоје, али не може да докаже њихово постојање. У случају да је измерена концентрација електрона већа од оне израчунате на основу овог критеријума, може се само закључити да *ЛТР* можда постоји, што захтева додатна испитивања. Поред тога, провера критеријума може бити успешна за поједине елементе, али у одсуству других мерења или прорачуна треба избегавати објављивање вредности концентрације електрона добијених *McWhirter*–овом једначином као доказа постојања локалне термодинамичке равнотеже [52, 54].

2.2.2. Снижење енергије јонизације у плазми

Снижење енергије јонизације (*Ionization Potential Depression – IPD*) је ефекат околине на електростатички потенцијал атома/јона у плазми и настаје као резултат интеракције атома/јона са околним честицама. *IPD* се може дефинисати као разлика јонизационог потенцијала изолованог атома и атома у плазми [55]:

$$\Delta E = IP_{\text{изолован}} - IP_{\text{плазма}} \quad (2.11)$$

Овај ефекат може значајно да промени јонизациону равнотежу и ограничи број јонизационих стања атома, што снажно утиче на термодинамичка, транспортна и радијациона својства система [56]. Када се густина плазме повећава, енергије атомских орбитала на вишим нивоима се мењају и постају више од границе континуума. Јонизација услед притиска представља прогресивну промену енергија орбитала, услед чега се сви електрони дате љуске од једном ослободе [57]. На слици 2.2 схематски је приказано снижење енергије јонизације и показано је како се смањује вредност енергије *K* нивоа. Како је јонизациона енергија снижена, долази до јонизације услед притиска за *M* ниво, чија стања постају део континуума.



Слика 2.2 Ефекат снижења енергије јонизације [58]

Тачна процена IPD је кључна за прорачуне који се баве плазмом. Дат је пример његовог утицаја на Саха једначину између атома у јонизационом стању j и $j+1$, у стању локалне термодинамичке равнотеже:

$$\frac{N_{i,j+1}}{N_{ij}} = \frac{2}{N_e} \frac{Z_{i,j+1}}{Z_{ij}} \left(\frac{2\pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(- \frac{E_{ij} - \Delta E}{k_B T} \right) \quad (2.12)$$

Снижење енергије јонизације не само да експлицитно помера равнотежу јонизације, у правцу повећане јонизације, појављивањем у експоненту Саха једначине, већ утиче и на однос партиционих функција $Z_{i,j+1}/Z_{ij}$ које су различите за различита јонизациона стања. Ова промена има утицај на свако експериментално одређивање температуре и бројчане густине честица у плазми, које се заснива на мерењу односа спектралних линија, али снижење енергије јонизације је ефекат који експерименталне спектроскопске методе тешко детектују. За описивање снижења енергије јонизације су предложени различити семиемпиријски модели који ће бити описани у наставку.

Дебај – Хикелова теорија

У случају плазме са малом концентрацијом наелектрисаних честица (слаба спрега) важи класична теорија плазме и електростатички потенцијал јона у плазми модификован је у односу на слободан јон према Дебај–Хикеловој теорији. Снижење енергије јонизације за јон наелектрисања $j-1$ може се израчунати као разлика потенцијалних енергија везаног електрона у изолованом атому и електрона који припада атому у плазми [59]:

$$\Delta E_{DH} = \lim_{r \rightarrow 0} \left(\frac{je^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{je^2}{4\pi\epsilon_0 r} \exp \left(- \frac{r}{\lambda_D} \right) \right) = \frac{je^2}{4\pi\epsilon_0 \lambda_D} \quad (2.14)$$

где је λ_D Дебајев радијус, растојање изнад кога се јони и електрони могу раздвојити у плазми, r је растојање електрона од јона, e је елементарно наелектрисање. Ова теорија важи само када је $\lambda_D \gg N_e^{-1/3}$. Следи да је IPD за плазме са малом концентрацијом наелектрисаних честица много мање од енергије Кулонове интеракције, које су заузврат

много мање него топлотна енергија (слаба спрега), остављајући јонизациони баланс углавном непромењеним [60]. Међутим, при високој концентрацији електрона, Дебај–Хикелова теорија се не може применити, јер карактеристична Дебајева дужина постаје мања од удаљености између честица [61].

Стјуарт–Пајатов модел

Модел који се најчешће користи за израчунавање снижења енергије јонизације је Стјуарт–Пајатов модел (*Stewart–Pyatt*) из 1966. године [62]. Према овом моделу, који суштински претпоставља слабу спрегу и топлотну равнотежу, да би се у плазми добио јон наелектрисања j , на температури T и електронској густини N_e , праг јонизације је смањен у односу на случај изолованог јона за:

$$\Delta E_{SP} = \frac{3}{2} \frac{j e^2}{4 \pi \epsilon_0 \lambda_D} \frac{\left[\left(\frac{r_{IS}}{\lambda_D} \right)^3 + 1 \right]^{2/3} - 1}{(r_{IS}/\lambda_D)^3} \quad (2.15)$$

где је r_{IS} радијус јонске сфере:

$$r_{IS} = \left(\frac{3j}{4 \pi N_e} \right)^{1/3} \quad (2.16)$$

где је j наелектрисање централног јона после процеса јонизације (јонизационо стање атома је 1). Дебајев радијус (λ_D) је дефинисан као:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T}{e^2 (N_e + \sum_i \sum_j (j-1)^2 N_{ij})}} \quad (2.17)$$

У условима слабе спреге између електрона и јона $r_{IS}/\lambda_D \ll 1$, Стјуарт–Пајатова формула се своди на Дебај–Хикелову формулу. У граничном случају јаке спеге $r_{IS}/\lambda_D \gg 1$, следи:

$$\Delta E_{SP} = \frac{3}{2} \frac{j e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_{IS}} \quad (2.18)$$

Ова гранична вредност снижења енергије јонизације одговара случају високе густине плазме, који се може представити моделом јонске сфере са униформном електронском густином, а ΔE_{SP} је једноставно дата Кулоновом интеракцијом између централног јона и униформне густине наелектрисања унутар сфере полупречника r_{IS} [61].

Екер–Кролов модел

Екер–Кролов модел (*Ecker–Kröll*) за снижење енергије јонизације из 1963. године [64] се слаже са Стјуарт–Пајатовим моделом у случају слабо концентроване плазме (слаба спрега), али за случај концентроване плазме (јака спрега) предвиђа другачију зависност ΔE од наелектрисања јона. Уместо извођења једне формуле, као у Стјуарт–Пајатовом моделу, Екер–Кролов модел изводи две формуле, у зависности од тога да ли је укупна бројчана густина честица $N = N_e + N_i$ изнад (јака спрега) или испод (слаба спрега) критичне густине која је дефинисана као:

$$N_{crit} = \frac{3}{4\pi} \left(\frac{4\pi\epsilon_0 k_B T}{Z^2 e^2} \right)^3 \quad (2.19)$$

где је Z атомски број елемента. За густине испод ове вредности, Екер–Кролов модел предвиђа стандардни облик снижења енергије јонизације који је описан Дебај–Хикеловим моделом. Исти ограничавајући облик се може пронаћи у Стјуарт–Пајатовом моделу, ако се узме да је $r_{IS}/\lambda_D \ll 1$. За густине изнад критичне, Екер–Кролов модел предвиђа да ће се јонизациона енергија потребна за даљу јонизацију јона наелектрисања $(z - 1)$ смањити за:

$$\Delta E_{EK} = C \frac{je^2}{4\pi\epsilon_0 r_{EK}} \quad (2.20)$$

r_{EK} је дефинисано као $4\pi r_{EK}^3/3 = 1/N$ (N је укупна бројчана густина), док је C мултипликативни фактор који се израчунава из услова да усредњени електростатички потенцијал у плазми изнад и испод њене критичне густине буде непрекидна и диференцијабилна (тзв. глатка) функција, али за већину прорачуна се узима да је $C=1$ [63,65,66]. У случају велике густине плазме и Стјуарт–Пајатов и Екер–Кролов модел предвиђају да је снижење енергије јонизације независно од температуре.

2.3. Дијагностика плазме

Дијагностика плазме обухвата скуп техника које се користе за одређивање својстава плазме, као што су хемијски састав и врсте честица присутних у плазми, густина плазме, температура електрона, расподеле енергије јона и електрона, расподеле масе јона, као и присуство неутралних честица. Међу техникама које се користе за карактеризацију плазме издвајају се Лангмирова сонда, масена спектрометрија, интерферометрија, Томсоново расејање и оптичка емисиона спектроскопија [67–69]. Од свих експерименталних техника које се примењују за дијагностику плазме, спектроскопске методе представљају најједноставнији и најмање инвазивни приступ, јер омогућавају праћење еволуције њених параметара кроз анализу зрачења које се емитује, апсорбује или расејава [70]. Генерално, спектроскопске методе настоје да утврде везу између параметара плазме и карактеристика зрачења, укључујући интензитет емисије или апсорпције, као и ширење или померање спектралних линија. Интензитет емисионих линија у директној је вези са расподелом популације по енергетским нивоима и са расподелом по јонизационим стадијумима. Истовремено, интензитет и спектрална расподела континуалне емисије пружају информације о расподели кинетичке енергије електрона. Стога, правилна интерпретација емисионог спектра омогућава детаљан увид у равнотежу елементарних процеса који доводе до попуњавања и пражњења побуђених нивоа, јонизационих стања и енергетских стања електрона [46]. Применљивост ових метода варира у зависности од испитиваног система, с обзиром на то да су неке технике универзалне, док друге захтевају услове потпуне или локалне термодинамичке равнотеже [71].

2.3.1. Температура плазме

Температура плазме дефинише се као просечна кинетичка енергија свих честица у плазми. За мерење температуре плазме развијен је велики број метода, чији избор зависи од врсте плазме, њеног физичког и хемијског састава, опсега температуре, као и од услова под којима се плазма формира и одржава. Уопштено, методе за одређивање температуре могу се поделити на термометарске, калориметријске, оптичке и спектроскопске. Термометарске методе се заснивају на директном контакту сонди са плазмом и мерењу температуре путем промена електричних или физичких параметара, али се ретко примењују због утицаја саме сонде на стабилност и својства плазме. Калориметријске методе одређују температуру на основу преноса топлоте или енергије између плазме и околине, али захтевају сложене експерименталне услове. Оптичке методе користе анализу интензитета зрачења које плазма емитује, апсорбује или расејава, чиме омогућавају процену температуре без физичког контакта са узорком. Данас се најчешће примењују спектроскопске методе које се заснивају на анализи емисионог спектра плазме, без нарушавања њеног стања или услова у систему. Ове методе омогућавају неинвазивно, прецизно и брзо одређивање температуре, као и могућност анализе у реалном времену што је од изузетног значаја у дијагностици и контроли плазме у научним и индустријским применама [72,73].

Одређивање температуре плазме из односа релативних интензитета линија

Емисија зрачења која настаје спонтаним радијационим прелазом са вишег стања енергије (E_j) у стање ниже енергије (E_i) има интензитет:

$$I_{ji} = \frac{A_{ji}N_j}{\lambda_{ji}} \quad (2.21)$$

где је A_{ji} вероватноћа прелаза, односно вероватноћа да атом у стању j спонтано емитује зрачење у произвољном правцу и врати се у стање i , N_j насељеност горњег стања, а λ_{ji} таласна дужина емитованог зрачења. Сходно томе, ако се две емисионе линије истих јонизационих стања означе индексима 1 и 2, однос њихових интензитета се може записати као:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\lambda_2 A_1 N_1}{\lambda_1 A_2 N_2} \quad (2.22)$$

ако се претпостави да у плазми постоји локална термодинамичка равнотежа и да су сви процеси који утичу на насељеност енергетских нивоа у динамичкој равнотежи. У таквом систему, број честица које се налазе на појединим енергетским нивоима зависи искључиво од температуре и може се описати Болцмановом расподелом, једначина 2.6. Однос интензитета две спектралне линије се онда може изразити као:

$$R_{12} = \frac{I_1}{I_2} = \frac{\lambda_2 g_1 A_1}{\lambda_1 g_2 A_2} \exp \left[\frac{(E_2 - E_1)}{kT_{exc}} \right] \quad (2.23)$$

Температура плазме се лако може експериментално одредити мерењем интегралних интензитета спектралних линија помоћу следећег израза:

$$T_{exc} = \frac{E_2 - E_1}{\ln \left[R_{12} \cdot \frac{\lambda_2 g_1 A_1}{\lambda_1 g_2 A_2} \right]} \quad (2.24)$$

При избору спектралних линија за одређивање температуре плазме, пожељно је да се оне налазе што ближе једна другој у спектру, како би биле регистроване истовремено и тиме избегле флукуације интензитета услед брзе временске еволуције плазме. Осим тога, мали спектрални размак између линија минимизује утицај варијација инструменталног одзива детектора у функцији таласне дужине, чиме се побољшава тачност добијене температуре [74,75].

Одређивање температуре плазме из односа интензитета јонске и атомске линије

Да би се одредио израз за израчунавање температуре плазме на основу односа интензитета јонске и атомске емисионе линије, неопходно је претпоставити да се плазма налази у стању локалне термодинамичке равнотеже. Поред тога, подразумева се да је плазма оптички танка на таласним дужинама од интереса и да су све врсте у потпуности атомизоване. Овај скуп претпоставки представља значајно поједностављење у односу на реално стање аналитичке плазме. Укупна бројчана густина атома или јона не зависи само од концентрације елемента, већ и од температуре плазме и густине електрона, у складу са Саха једначином јонизационе равнотеже (једначина 2.7). Анализа се углавном ограничава на атоме и јоне у првом јонизационом стању, јер је за већину елемената популација виших јонизационих стања занемарљива. За сваки пар јонских и атомских линија истог елемента може се извести зависност њиховог односа интензитета од температуре плазме и густине електрона. Уопштено:

$$R^{II/I} = \frac{I^{II}}{I^I} = \frac{\lambda^I N^{II} A^{II} g^{II} \exp \left(-\frac{E^{II}/kT}{Z^{II}(T)} \right)}{\lambda^{II} N^I A^I g^I \exp \left(-\frac{E^I/kT}{Z^I(T)} \right)} \quad (2.25)$$

Након замене односа N^{II}/N^I из Саха једначине (2.7), добија се:

$$R^{II/I} = \frac{I^{II}}{I^I} = \frac{4,83 \cdot 10^{21}}{N_e} T^{3/2} \frac{\lambda^I A^{II} g^{II}}{\lambda^{II} A^I g^I} \exp \left(-\frac{E_{exc}^{II} + E_{jon} - E_{exc}^I}{kT} \right) \quad (2.26)$$

Физичке константе које се појављују у Саха једначини изражене су у својим нумеричким вредностима: $(2\pi m_e k/h^2)^{3/2} = 4,83 \cdot 10^{21} \text{ m}^3 \text{ K}^{-3/2}$. Ова једначина показује да однос интензитета јонске и атомске линије расте са порастом температуре плазме, а опада са порастом концентрације електрона [76,77].

На основу познатог експерименталног односа интензитета $R^{II/I}$, могуће је одредити вредности параметара плазме у аналитичкој зони. Наиме, за чисту аргонску плазму при атмосферском притиску, веза између температуре и концентрације електрона је јединствена. То значи да је за сваку вредност температуре плазме концентрација електрона одређена, а самим тим и однос интензитета линија $R^{II/I}$ такође има константну вредност. Обрнуто, свакој вредности односа $R^{II/I}$ одговара јединствен пар вредности температуре плазме и густине електрона. Стога, у специфичном случају чисте аргонске плазме,

посматрање експерименталне вредности односа $R^{II/I}$ омогућава недвосмислену дијагностику стања плазме [77].

Одређивање температуре плазме методом Болцманове праве

Метода Болцманове праве је једноставна и широко коришћена метода за одређивање температуре плазме, која користи релативни интензитет две или више спектралних линија, чије енергије ексцитације леже у широком опсегу. Међутим, да би се ова метода практично применила за одређивање температуре, мора се претпоставити да насељеност различитих енергетских нивоа атома, јона или молекула задовољава Болцманову расподелу, односно да важе услови локалне термодинамичке равнотеже. У случају важења *ЛТР*, температура одређена методом Болцманове праве ће бити једнака температури електрона. Изабрани елемент и његове линије треба да задовољавају следеће услове: широк опсег енергија ексцитације, добро познате вероватноће прелаза, линије треба да буду у што ужем интервалу таласних дужина и не смеју да показују самоапсорпцију [78].

Ако се посматрају два енергетска нивоа, E_i (нижи ниво) и E_j (виши ниво), са одговарајућим бројем честица N_i и N_j , под условом термодинамичке равнотеже, однос између N_i и N_j може се утврдити коришћењем Болцманове расподеле, једначина 2.6. Ако се укупан број честица означи са N , Болцманов однос који се примењује на расподелу популације по одређеном атомском стању дат је као:

$$\frac{N_j}{N} = \frac{g_j}{Z(T)} \exp\left(-\frac{E_j - E_i}{kT}\right) \quad (2.27)$$

$Z(T)$ је електронска партициона функција, дефинисана као:

$$Z(T) = \sum_m g_m \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) \quad (2.28)$$

Када атом у плазми прелази са вишег енергетског нивоа E_j на нижи ниво E_i , интензитет емисије спектралне линије се може изразити следећим изразом:

$$I_{ji} = \frac{hc}{4\pi\lambda_{ji}} A_{ji} N_j \quad (2.29)$$

λ_{ji} је таласна дужина емитованог зрачења, h је Планкова константа, c брзина светлости у вакууму, A_{ji} је вероватноћа прелаза. Убацивањем Једначине (2.29) у Једначину (2.27) и њиховим преуређивањем добија се:

$$\frac{I_{ji}\lambda_{ji}}{A_{ji}g_j} = \frac{hcN}{4\pi Z(T)} \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right) \quad (2.30)$$

Логаритмовањем обе стране горњег израза добија се:

$$\ln \frac{I_{ji}\lambda_{ji}}{A_{ji}g_j} = -\frac{E_j}{kT_{exc}} + C \quad (2.31)$$

где је C константа. Израз (2.31) показје да је $\ln I_{ji}\lambda_{ji}/g_jA_{ji}$ линеарна функција енергије ексцитације. Ако се горња релација примени на групу спектралних линија које емитују атоми, јони или молекули исте врсте и ако се $\ln(I\lambda/gA)$ прикаже у функцији одговарајућих енергија ексцитације, добиће се права линија чији је нагиб једнак $-1/kT_{exc}$, што омогућава лако одређивање ексцитационе температуре [79,80].

2.3.2. Концентрација електрона у плазми

Концентрација електрона представља број слободних електрона у плазми по јединици запремине. Једна од најшире коришћених спектроскопских техника за одређивање концентрације електрона заснива се на Штарковом ширењу спектралних линија. Штарков ефекат је значајан за концентрације електрона веће од 10^{15} cm^{-3} , када Штарково ширење постаје доминантно у односу на природно, ван дер Валсово, Доплерово и инструментално ширење [81]. У плазми се Штарков ефекат приписује интеракцијама које настају услед судара емитујућих атома или јона са околним честицама. Штарково ширење спектралних линија настаје услед цепања енергетских нивоа атома емитера или атома апсорбера у присуству поља наелектрисаних честица којима су ови атоми окружени у плазми. Ово поље је променљиво, па величина Штарковог цепања нивоа варира у различитим деловима плазме. У мање интензивним пољима (до 10^7 V/cm) ширење је пропорционално јачини поља, што се назива линеарни Штарков ефекат ($\Delta\lambda = aE$). Линеарни Штарков ефекат јавља се код једноелектронских система, као што је водоник и изазива симетрично ширење линија. У пољима већег интензитета ширење постаје квадратно зависно од јачине поља, што представља квадратни Штарков ефекат ($\Delta\lambda = bE^2$). Јавља се и код сложенијих атомских система, где линеарни ефекат није доминантан.

Грим [82] је показао да се укупна Штаркова ширина спектралне линије може изразити преко половине теоријске ширине профила на половини интензитета (w), као функција концентрације електрона N_e , према следећој релацији:

$$\Delta\lambda_S \approx 2wN_e 10^{-16} [1 + gDA_N] \quad (2.32)$$

где је N_e концентрација електрона дата у cm^{-3} , gD фактор који описује динамику јона и Дебајево кретање, A_N допринос јонског ширења. Наведени параметри се математички могу описати следећим изразима:

$$g = 1,75(1 - 0,75R) \quad (2.33)$$

$$R = 8,99 \cdot 10^{-2} N_e^{1/6} T^{1/2} \leq 0,8 \quad (2.34)$$

$$A_N = AN_e^{1/4} \cdot 10^{-4} \quad (2.35)$$

Параметар R представља однос средњег међујонског растојања и Дебајевог радијуса. За елементе са већом масом важи да је $D \approx 1$. Уношењем параметара (2.33–2.35) у једначину 2.32 и њеним преуређивањем, добија се:

$$\Delta\lambda_S \approx 2wN_e 10^{-16} [1 + (1 - 0,068 \cdot N_e^{1/6} T^{-1/2}) AN_e^{1/4} \cdot 10^{-4}] \quad (2.36)$$

Табеларне вредности параметара w и A су дате у референци [83], за велики број атомских и јонских линија већине елемената. Члан $[1 + (1 - 0,068 \cdot N_e^{1/6} T^{-1/2}) A N_e^{1/4} \cdot 10^{-4}]$ се може занемарити за мале концентрације електрона и израз за ширину профила атомских линија добија облик:

$$\Delta\lambda_s \approx 2wN_e 10^{-16} \quad (2.37)$$

Уколико се горњи израз преуреди, концентрација електрона се може израчунати помоћу релације:

$$N_e = \frac{\Delta\lambda_s}{2w} \cdot 10^{-16} \quad (2.38)$$

где је $\Delta\lambda_s$ експериментално одређено. Табеларне вредности параметра w за атомске линије дате су за референтну концентрацију електрона од 10^{-16} cm^{-3} , а за јонске линије за концентрацију електрона од 10^{-17} cm^{-3} . Због тога израз за израчунавање концентрације електрона из јонских линија има следећи облик:

$$N_e = \frac{\Delta\lambda_s}{2w} \cdot 10^{-17} \quad (2.39)$$

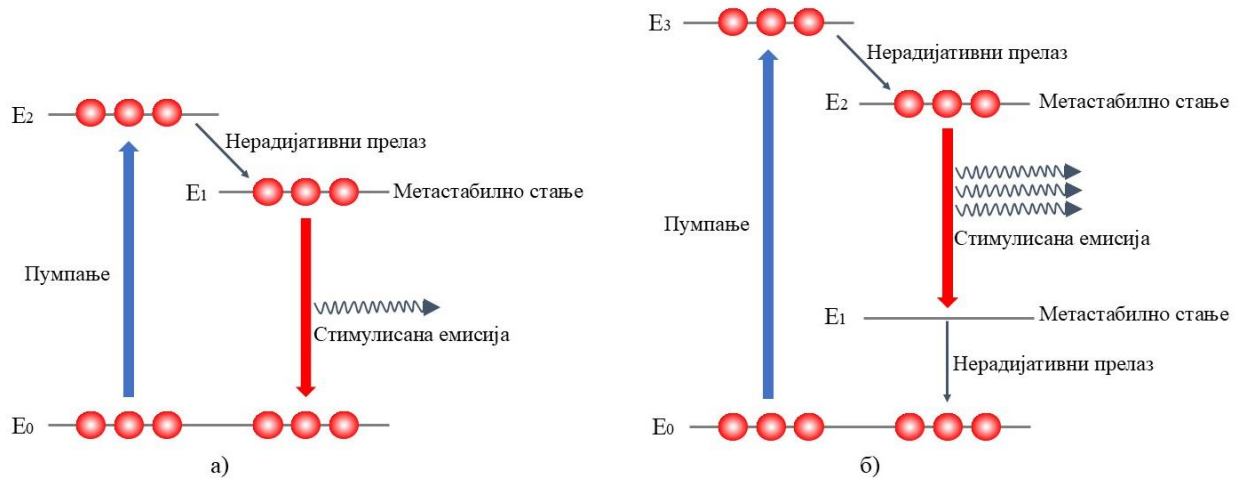
Одређивање концентрације електрона из мерења полуширине Штарковог профила представља једну од најпоузданијих и најпогоднијих метода, зато што су профили многих линија веома добро теоријски израчунати [83,84].

2.4. Ласери

Ласер је уређај који емитује електромагнетно зрачење са карактеристикама, које се не јављају код обичне светлости. Реч „*LACER*“ је акроним енглеских речи *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*, што значи појачање светлости стимулисаном емисијом зрачења. Већ у самом акрониму јасно је обухваћен принцип његовог рада, који подразумева да се светлост или било који облик електромагнетног зрачења појачава процесом стимулисане емисије. Остваривање овог појачања уједно је праћено и појавама које ласеру дају карактеристична својства, због којих је он примењив у великом броју области. Ласери су системи у којима се поред стимулисане емисије зрачења остварује и инверзна насељеност енергетских нивоа [85]. Инверзна насељеност је неопходан услов за одвијање стимулисане емисије, која за последицу има производњу ласерског зрачења, односно сам процес ласеровања. Процес ласеровања ће започети када је број атома у побуђеном стању већи него у нижем енергетском нивоу.

Стимулисана емисија зрачења и стање инверзне насељености не могу се остварити у системима са два енергетска нивоа, јер у присуству спољашњег зрачења, атоми са основног нивоа E_0 се побуђују до нивоа E_1 све док се насељености оба нивоа не изједначе. Због тога је за постизање инверзне насељености неопходан систем од три или четири нивоа. У систему од три нивоа атоми процесом побуђивања прелазе са основног нивоа E_0 на побуђени ниво E_2 , слика 2.3 а). Нерадијативни прелаз атома са нивоа E_2 на E_1 успоставља инверзну насељеност између E_1 и E_0 (тј. $N_1 > N_0$, где је N број атома). Ово је могуће само ако атоми остају дуже време у стању E_1 , које је метастабилно стање, односно стање дугог животног века, а прелаз са E_2 на E_1 је брз. Уколико су ови услови испуњени, инверзна насељеност биће остварена између E_0 и E_1 , што омогућава појачање фотона енергије $E_1 - E_0$

путем стимулисане емисије. У систему са четири нивоа атоми пумпањем прелазе из основног стања E_0 у стање E_3 , одакле брзо прелазе у метастабилно стање E_2 , чиме се постиже услов $N_2 > N_1$, односно остварује се инверзна насељеност између нивоа E_2 и E_1 , слика 2.3 б). E_1 је ниво са којег атоми веома брзо, нерадијативно прелазе на основни ниво E_0 . Због тога се број честица у E_1 одржава на врло ниском нивоу, што омогућава лакше постизање услова $N_2 > N_1$. Оваква конфигурација чини систем од четири нивоа ефикаснијим, јер омогућава стабилније и практичније одржавање инверзне насељености [86,87].



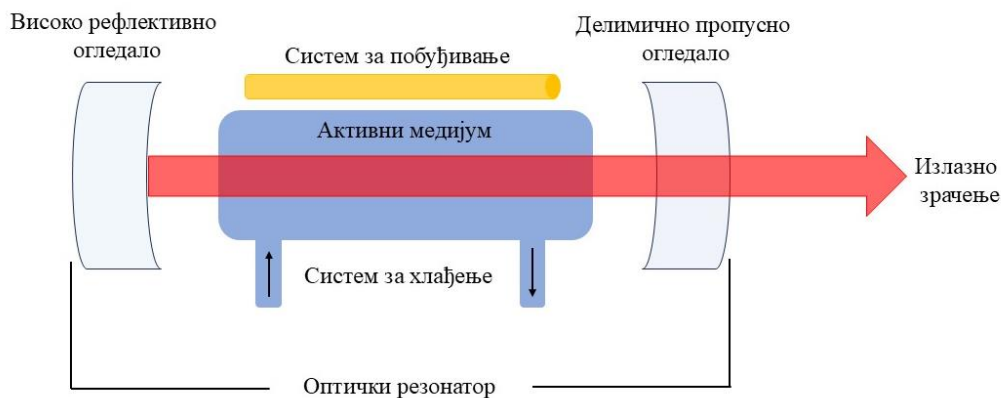
Слика 2.3 Прелаз у системима од а) три и б) четири нивоа

Ласерско зрачење је монохроматско, са изузетно уском спектралном ширином, односно сви фотони су скоро исте енергије. Ово зрачење је просторно и временски кохерентно, што подразумева да су сви таласи исте фреквенције и у истој фази осциловања. Ова особина омогућава формирање уског снопа који не дивергира значајно ни на великим растојањима. Ласерски зрак је просторно усмерен, дивергенција ласерског снопа је веома мала, што доводи до фокусирања енергије ласерског зрачења на површину и омогућава пренос енергије на велика растојања. Још једна карактеристика ласера је висок интензитет зрачења, што је последица просторне усмерености (угао на који се зрачење распоређује је мали) и стимулисане емисије зрачења, која је обично за 4 до 10 редова величине већа од интензитета спонтаног емитованог зрачења [88].

Сваки ласер се у основи састоји од три дела: активног ласерског медијума, система за побуђивање атома средине и оптичког резонатора. Главне компоненте ласерског система су приказане на слици 2.4.

Ласерски активни медијум представља основну компоненту сваког ласерског система. То је материјал у коме долази до појачања светлости захваљујући процесу стимулисане емисије зрачења. У зависности од физичког стања, активни медијум може бити: гасовит (He-Ne ласер, CO₂ ласер), течан (бојени ласери), чврст (крисали и стакла са додатим јонима ретких земаља, нпр. рубински и Nd:YAG ласер) и полупроводнички (диодни ласери). Да би активни медијум био ефикасан, енергетски нивои његових атома, молекула или јона морају имати горњи побуђени ниво са дугим спонтаним временом живота и доњи побуђени ниво који брзо може да се релаксира у основно стање. Поред активног медијума, неопходан је и **систем за побуђивање атома средине**, који доводи енергију атомима и молекулима у ласерском медијуму како би се постигла и одржала

инверзна насељеност. Процес довођења енергије активном медијуму се назива пумпање. Енергија се може доводити до ласерског медијума у облику високоенергетских електрона, енергетских тешких честица као што су протони и неутрони, или у облику оптичког зрачења. Оптичке методе (нпр. импулсна ксенонска лампа – *xenon flash lamp*) користе се за пумпање кристалних и течних ласерских медијума, док се електричне методе пумпања користе за активирање полупроводничких и гасних ласера. Да би се одржала ефикасност активног медијума, систем се мора хладити, јер процеси који се одвијају у систему доводе до повећања температуре, што мора бити контролисано како не би дошло до оштећења компоненти система [89,90].

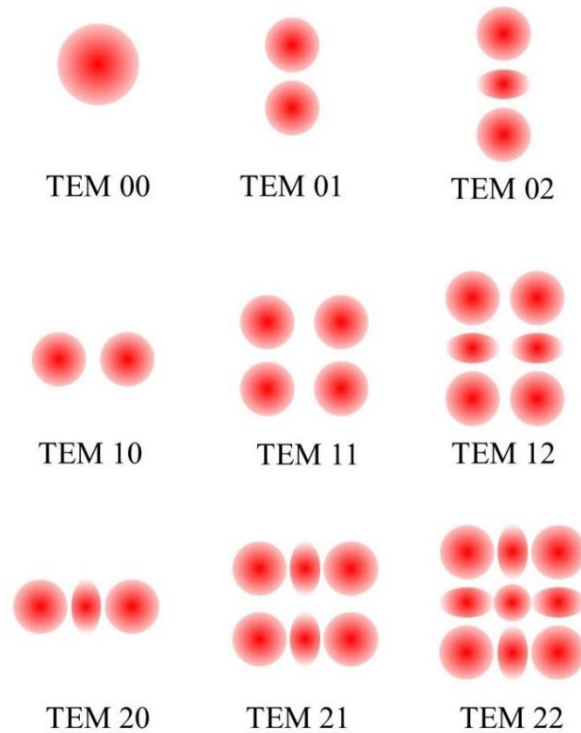


Слика 2.4 Схематски приказ компоненти ласерског система

Оптички резонатор се састоји од два рефлектујућа огледала, од којих је једно високо рефлективно, а друго делимично пропусно. Високо рефлективно огледало има улогу да фотоне врати у активну средину где се наставља побуђивање, док делимично пропусно огледало пропушта део фотона, што представља ласерско зрачење, а део се враћа у активну средину. Ова огледала могу бити равна или закривљена, или комбинација оба типа. Фотони који се ослобађају процесом стимулисане емисије појачавају се тако што се одбијају напред–назад од огледала у резонантној шупљини. Главна идеја појачања унутар резонатора је у томе што омогућава фотонима да се више пута одбијају и при том стимулишу друге атоме у побуђеном стању, што доводи до брзог умножавања фотона. Резонатори могу бити стабилни или нестабилни. Стабилност се одређује радијусима закривљености огледала, размаком између огледала и индексом преламања материјала активног медијума. У стабилном резонатору стимулисана емисија се одвија у релативно малом делу запремине ласерског медијума и губици услед дифракције су мали, што омогућава ефикасно искоришћење енергије. Нестабилни резонатори се карактеришу великим губицима услед дифракције, јер се стимулисана емисија одвија у већем делу запремине активног медијума [91,92].

Трансверзални модови представљају просторну расподелу интензитета унутар оптичког резонатора, а визуелно се манифестују као специфичне светлосне структуре на површини коју зрак обасјава. Модови се означавају са два броја n и m , у облику TEM_{nm} (*Transverse Electric and Magnetic*), при чему они представљају број подручја са минималним интензитетом у хоризонталном и вертикалном смеру, респективно. Како се сноп шири дуж резонатора, мења се и облик модова. TEM_{00} мод је трансверзални мод најнижег реда, што значи да не постоји минимум у тачки зрака и овај режим се назива једнофазни мод. Он има

најнижи праг активирања, најмању површину снопа и најмању дивергенцију. Насупрот томе, TEM_{01} показује да не постоји минимум у хоризонталном смеру, али постоји један минимум у вертикалном. Модови вишег реда су мање ефикасни и имају виши праг активирања. Неусклађеност крајњих огледала може произвести један трансверзални мод вишег реда. Више трансверзалних мода може осцилирати истовремено, што се назива мултимодним режим. Мултимодни режим се уобичајено јавља код ласера велике снаге који се пумпају лампом и омогућава постизање високе излазне снаге [93–95]. TEM модови са различитим просторним расподелама интензитета приказани су на слици 2.5.



Слика 2.5 Графички приказ TEM мода

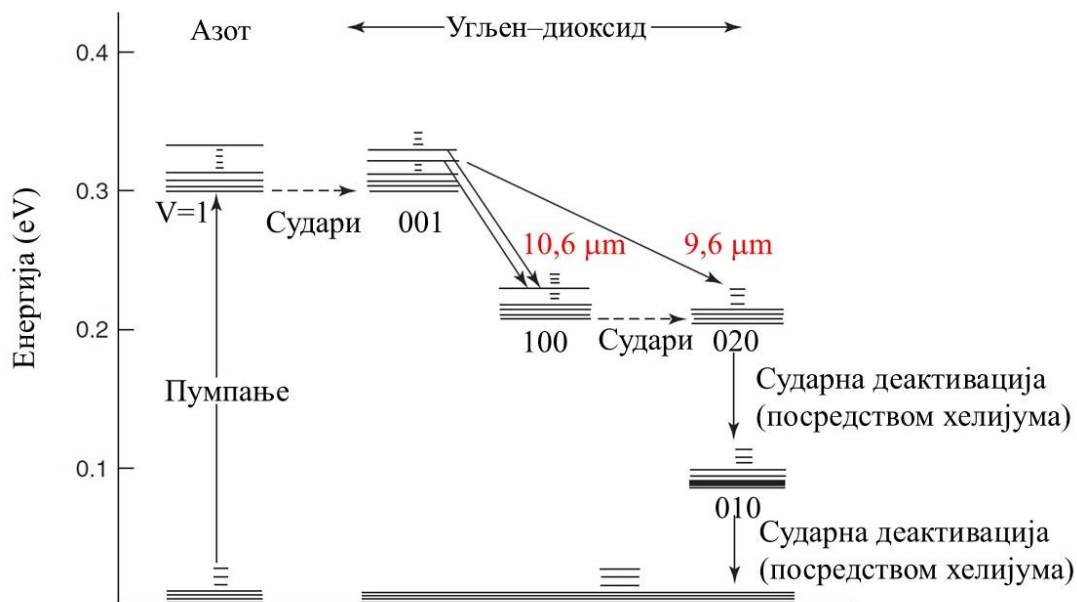
2.4.1. Угљен – диоксидни ласер

Гасни ласери су широко доступни у готово свим опсезима снаге, од mW до MW, као и у различитим таласним дужинама, од ултраљубичастог (UV) до инфрацрвеног (IR) спектра. Они могу радити у пулсном или континуалном режиму. У зависности од природе активног медијума, гасни ласери могу бити атомски, јонски и молекулски. Код већине гасних ласера инверзна насељеност се одржава електричним пражњењем. У овом процесу, електрони се у цеви за пражњење убрзавају под дејством електричног поља између електрода. Тако убрзани електрони сударају се са атомима, јонима или молекулима у активном медијуму, изазивајући прелаз на више енергетске нивое, што омогућава успостављање стања инверзне насељености и стимулисане емисије. За разлику од изолованих атома и јона у атомским и јонским ласерима, молекули имају електронске, вибрационе и ротационе енергетске нивое. Сваки електронски ниво садржи велики број вибрационих нивоа (V), а сваки вибрациони ниво обухвата више ротационих нивоа (J). Разлика енергија између суседних електронских нивоа налази се у ултраљубичастом и видљивом спектру, док се разлика енергија између суседних вибрационо-ротационих нивоа (између два ротациона нивоа истог вибрационог нивоа или између ротационог нивоа једног вибрационог нивоа и ротационог нивоа нижег вибрационог нивоа) јављају у блиској и далекој инфрацрвеној области. Због тога већина молекулских ласера емитује зрачење чија таласна дужина припада блиској или далекој области инфрацрвеног дела електромагнетног спектра.

Угљен-диоксидни ласер је врста гасног ласера који користи мешавину гасова, углавном CO_2 , N_2 и He , као активни медијум. Први вибрациони ниво ($V=1$) молекула азота налази се близу (001) вибрационог нивоа CO_2 молекула. У ласерској цеви варнично пражњење преноси енергију електронима, због чега велики број електрона има енергију већу од 0,3 eV, колика је отприлике разлика између вибрационих нивоа N_2 и CO_2 . Стање $V=1$ молекула N_2 је метастабилно, што омогућава дуже време за сударе између побуђених N_2 молекула и CO_2 молекула у основном стању, чиме се последњи побуђују до (001) стања. Молекули азота имају улогу да прихвате енергију од електрона и предају је молекулима CO_2 , јер молекули CO_2 сами имају јако ниске ефикасне пресеке за сударе са електронима и не би се ефикасно побудили без присуства азота. Ове две повољне околности олакшавају добијање високе инверзне насељености између вибрационих стања 001 и 100, као и 020 код молекула CO_2 . Прелази са почетног нивоа 001 ка вибрационим нивоима 100 и 020 доводе до стимулисане емисије више фотона са таласном дужином између 9,2 и 10,6 μm . У гасну смешу се поред азота додаје и хелијум како би се повећала ефикасност ласеровања. Хелијум одводи ослобођену топлоту ка зидовима цеви и учествује у деексцитовању енергетских нивоа (100) и (020) путем судара, слика 2.6.

Састав радног гаса у CO_2 ласеру, односно количине N_2 , CO_2 и He , зависи од типа и примене система, али обично су количине азота и угљен-диоксида приближно једнаке, док је концентрација хелијума већа. Угљен-диоксидни ласери могу радити и у импулсном и у континуалном режиму. За континуалне ласере најчешће се користи ниски притисак, око 13 mbar, док се за импулсне ласере и ласере високе енергије примењују знатно виши притисци. У зависности од нивоа снаге и квалитета ласерског зрака, користе се различите унутрашње конструкције CO_2 ласера, као што су: ласери са затвореном цеви, ласери са гасним протоком, гасно-динамички ласери и трансверзално побуђени атмосферски (TEA) ласери. У далекој инфрацрвеној области, на таласној дужини од 10 μm , убичајени оптички

материјали показују високу апсорпцију и не могу се користити као прозори или рефлектујућа огледала у резонатору. Због тога се у пракси користе материјали као што су: Ge, GaAs, ZnS и ZnSe, који су транспарентни за инфрацрвено зрачење [86]. Главне карактеристике угљен–диоксидних ласера су велика излазна енергија и снага коју могу да развију, као и висок степен искоришћења у односу на друге ласере.



Слика 2.6 Дијаграм енергетских нивоа у молекулима азота и угљен–диоксида

TEA CO₂ ласер, односно трансверзално побуђени угљен–диоксидни ласер (*Transversely excited atmospheric*) представља врсту гасног ласера који функционише на атмосферском притиску или притисцима блиским њему. За разлику од класичних CO₂ ласера, у овом систему побуда гаса се врши трансверзално у односу на оптичку осу резонатора, што омогућава ефикасније увођење енергије у целокупни попречни пресек активне средине. Побуда се остварује краткотрајним, снажним електричним пражњењем високог напона, при чему је неопходно осигурати изузетно брзу и равномерну расподелу електричног поља како би се спречило формирање лучног пражњења и обезбедила стабилна генерација ласерског зрачења. *TEA CO₂* ласери обично не раде у континуалном режиму, јер конструкција и атмосферски услови не дозвољавају стабилну континуирану емисију енергије [96].

2.4.2. *Nd:YAG* ласер

Nd:YAG ласери су најчешће коришћени типови чврстотелних ласера. Њихов активни медијум је кристал $Y_3Al_5O_{12}$ (итријум–алуминијум–гранат *YAG*), допиран Nd^{3+} јонима, у концентрацији до 1 %. Систем за побуђивање атома средине у *Nd:YAG* ласерима је обично импулсна лампа која је направљена од кварца и испуњена је инертним гасом, најчешће ксеноном. Због велике концентрације активних центара, Nd^{3+} јона, ласерски кристали имају велико појачање и могу обезбедити високу излазну снагу при релативно малој величини кристала. На пример, снага од 500 W може се постићи код кристалног елемента дужине 10 cm. *Nd:YAG* ласери могу радити и у континуалном и у импулсном режиму рада. У континуалном режиму могу да генеришу од неколико W до неколико kW оптичке снаге. Коришћењем *Q*-модулатора (*Q-switch*) могу се генерисати наносекундни импулси са енергијама од 0,1 до неколико џула по импулсу. У нормалном режиму рада, чим се успостави довољна инверзна насељеност, ласер почиње да емитује зрачење. То значи да се енергија ослобађа постепено, без могућности да се повећа акумулацијом. *Q-switch* делује као светлосни затварач унутар резонатора. У затвореном стању спречава формирање сталног ласерског снопа, омогућавајући повећање инверзије и акумулацију енергије у активном медијуму. Када се *Q-switch* нагло „отвори“, акумулирана енергија се емитује као снажан ласерски импулс трајања неколико наносекунди (до 10 ns). Главна таласна дужина *Nd:YAG* ласера је 1064 nm. У оптичкој спектроскопији ова таласна дужина има ограничену примену, али додавањем нелинеарних оптичких уређаја систему, таласна дужина ласера се може променити на 532, 355 и 266 nm, што одговара другом, трећем и четвртном хармонику [97].

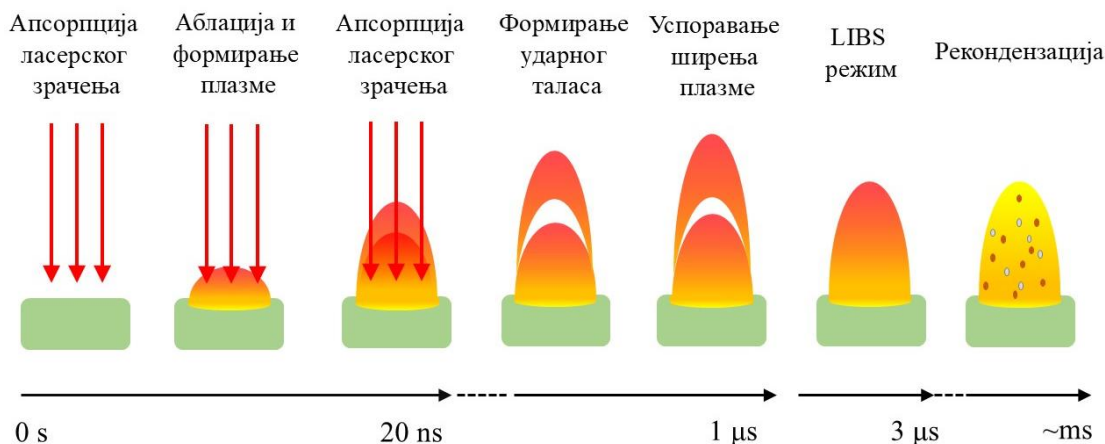
Nd:YAG ласер представља озбиљну опасност за људски вид јер његово зрачење, чак и таласне дужине 1064 nm, пролази кроз рожњачу и сочиво ока без значајне апсорпције, након чега се енергија фокусира на мрежњачи у изузетно малу тачку. Услед тога долази до наглог ослобађања топлоте у локализованој области, што у делићу секунде доводи до термичке некрозе ткива мрежњаче и неповратног губитка вида. На пример, ласерски зрак снаге 50 W/cm² након фокусирања у оку може достићи густину снаге од око 5 MW/m² на мрежњачи, што јасно објашњава брзину и тежину оштећења. Због тога је употреба специјалних заштитних наочара са инфрацрвеним филтерима обавезна мера безбедности приликом рада са овим ласером [98].

2.5. Спектроскопија ласерски индуковане плазме – *LIBS*

Спектроскопија ласерски индуковане плазме (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy* – *LIBS*) је врста атомске емисионе спектроскопије у којој се плазма као извор емисије генерише на узорку фокусираним ласерским импулсом. Ова техника је почела да се развија упоредно са појавом првих ласера, 1960. године, а већ 1963. извршена је прва аналитичка примена. У наредним годинама, интересовање је било углавном усмерено на проучавање основне физике ласерски индуковане плазме. Од 1980-их година *LIBS* добија на значају кроз примену у анализи аеросола и нуклеарног отпада, а прави технолошки процват доживљава 1990-их, када долази до интензивног развоја спектрометара и детектора. Данас је *LIBS* препозната као свестрана, брза и недеструктивна техника за елементну анализу узорака у различитим агрегатним стањима. *LIBS* је осетљива техника, која има ниске границе детекције за већину елемената и захтева малу количину материјала за анализу, а припрема узорка је најчешће минимална или није потребна. Анализа се може извршити у реалном времену, на лицу места и траје веома кратко. Због свих ових карактеристика, *LIBS* има значајну улогу у индустрији, безбедности, медицини, екологији и истраживањима свемира [99]. Међутим, на поузданост и прецизност ове технике могу утицати следећи фактори:

- Таласна дужина, трајање и енергија ласерског импулса,
- Топлотна и електрична проводљивост, апсорпција и хомогеност узорка,
- Притисак, врста и влажност околног гаса,
- Временска селекција сигнала [100].

Након интеракције ласерског зрачења са површином узорка, долази до аблације материјала. Аблација подразумева локално загревање материјала фокусираним ласерским зрачењем, што изазива његово испаравање, сублимацију или јонизацију и формирање облака аблираног материјала изнад површине узорка. Пара настала након аблације је под високим притиском и шири се великом брзином. Ово доводи до настанка ударног таласа који се шири од површине узорка ка околној атмосфери. Током трајања ласерског импулса, облак аблираног материјала и даље апсорбује енергију, што доводи до побуђивања атома и јона и стварања плазме. Како облак аблираног материјала наставља да се шири, он услед судара са околним гасом постепено успорава. Плазма потом почиње да се хлади и цео процес се завршава гашењем плазме [101]. Како се плазма шири и хлади, у њој се јавља емисија светлости различитих таласних дужина. У првој фази доминира континуално зрачење, затим се јављају емисионе линије јона, потом емисионе линије атома и на самом крају се могу уочити молекулске траке. Спектар садржи информације о елементном саставу узорка, интензитети спектралних линија о квантитативном саставу, а облик и ширина линија пружају податке о температури и електронској густини плазме [100]. Цео циклус, од тренутка када ласерско зрачење интерагује са узорком до тренутка гашења плазме, траје од неколико микросекунди до неколико десетина микросекунди и приказан је на слици 2.7. У процесу преноса енергије са ласерског зрака на плазму, доминантну улогу имају два процеса: мултифотонска јонизација и инверзни *bremsstrahlung* процес [102,103].



Слика 2.7 Еволуција ласерски индуковане плазме

Мултифотонска јонизација представља квантно–механички процес при којем атом или молекул апсорбује више фотона истовремено или у веома кратком временском интервалу, чиме се достиже укупна енергија довољна за јонизацију. Мултифотонска јонизација се може представити изразом:



Ако је ε_1 јонизациони потенцијал, онда број фотона који се мора апсорбовати (m), мора бити већи од целобројне вредности израза $(\varepsilon_1/h\nu + 1)$, како би се достигла енергија довољна за јонизацију. Ова појава настаје при веома високим густинама зрачења (већим од 10^{10} W/cm^2), при таласним дужинама мањим од $1 \mu\text{m}$. Када је таласна дужина већа од $1 \mu\text{m}$, вероватноћа да ће атом или молекул апсорбовати довољан број фотона потребних за јонизацију знатно је смањена, услед недовољне енергије појединачних фотона и опадања ефикасности процеса апсорпције. Ипак, овај процес добија на значају у условима ниског притиска, када је учесталост судара између честица смањена због ниске густине средине [104,105].

У *bremsstrahlung* процесима, електрони високе енергије интерагују са тешким честицама, при чему се успоравају и емитују електромагнетно зрачење. Насупрот томе, у процесу инверзног *bremsstrahlung-a*, слободан електрон, који се налази у близини неке тешке честице (неутрални атом или јон), може током судара са том честицом апсорбовати фотон и добити на убрзању. Када је енергија тако убрзаног електрона већа од јонизационог потенцијала неутралне врсте, он може сударом јонизовати атом или молекул и тиме ослободити два нова електрона нижих енергија, што се може представити изразом:



Ови електрони, под утицајем електричног поља унутар плазме, могу наставити да апсорбују енергију, што доводи до каскадне јонизације нових неутралних честица. Инверзни *bremsstrahlung* процес омогућава ефикасну јонизацију дела честица аблираних са површине узорка, чиме се остварује висока ефикасност искоришћења енергије ласерског импулса. Одвија се углавном при високим притисцима, где су сударни процеси између честица чести, као и при таласним дужинама већим од $1 \mu\text{m}$ [105,106].

Карактеристике ласерски индуковане плазме у великој мери зависе од радних параметара ласера и услова окружења. Радни параметри ласера, као што су таласна дужина, дужина трајање импулса и енергија, одређују начин интеракције ласерског зрачења са материјалом и покрећу формирање плазме. Поред тога, својства самог материјала имају значајан утицај, јер различити материјали апсорбују ласерску енергију на специфичан начин, што утиче на механизме индукције и развоја плазме. Састав и притисак околног гаса у коме се плазма формира и шири, представљају важне факторе који условљавају динамику ширења и процес хлађења плазме [107].

2.5.1. *LIBS* техника за анализу стакла

Најчешће примењивана *LIBS* експериментална поставка за анализу стакла је базирана на наносекундном *Nd:YAG* ласеру. Овај и други ласери чија таласна дужина лежи у видљивој и блиској инфрацрвеној области се тешко могу применити за *LIBS* анализу стакла, јер популарност стакла као материјала управо и лежи у његовој високој транспаренцији у овим областима. Примена ласерског зрачења таласне дужине 1064 nm за *LIBS* мерења обично доводи до оштећења стакла, као што су пуцање и ломљење [108,109]. За анализу сломљеног или растопљеног стакла, где оштећење узорка није релевантно, може се користити ласерско зрачење таласне дужине 1064 или 532 nm [110,111], посебно за анализу стакла у форензичке сврхе [112–114]. Поменуте таласне дужине могу се користити за *LIBS* анализу стакла без значајнијег оштећења узорка наношењем танког слоја метала [115] или графена [116] на површину стакла. Де Ђакомо и сарадници (*De Giacomo et al.*) су показали да се транспарентни материјали (као што је драго камење) могу успешно неинвазивно анализирати *LIBS* техником, наношењем слоја наночестица на површину узорка [117]. За минимално инвазивну *LIBS* анализу стакла највише се користи четврти хармоник *Nd:YAG* ласера, таласне дужине 266 nm, који има малу транспаренцију за већину типова стакла, на пример: за анализу стакленог отпада [118,119], за квантитативну анализу применом методе аналитичке криве за споредне елементе и елементе у траговима [120], археолошке узорке стакла [121,122], оловно стакло [123], стакло од форензичког значаја [124]. Примена *TEA CO₂* ласера за *LIBS* технику почела је у раним седамдесетим годинама прошлог века [125]. Овај ласер се релативно ретко користи за *LIBS* технику у поређењу са наносекундним *Nd:YAG* ласером, иако је *TEA CO₂* ласер економичнији у експлоатацији, погоднији за *LIBS* анализу мекших материјала и безбеднији за људски вид. Зрачење *TEA CO₂* ласера, таласне дужине 10,6 μm , се интензивно апсорбује у материјалима транспарентним за оптичку област електромагнетног зрачења, укључујући и стакло.

2.5.2. Спектроскопија ласерски индуковане плазме побољшана наночестицама – *NELIBS*

Спектроскопија ласерски индуковане плазме је веома флексибилна техника, погодна за *in-situ* мерења, али њена осетљивост често није довољна за детекцију елемената у траговима у узорцима са сложеним основама. Због тога су развијене различите методе за побољшање перформанси *LIBS*-а, као што су двоимпулсни *LIBS* [126], резонантно појачани *LIBS* [127] и примена спољашњег магнетног поља [18], али све ове технике захтевају додатне изворе енергије и ласере. Међу свим овим техникама истиче се спектроскопија ласерски индуковане плазме побољшана наночестицама (*Nanoparticle Enhanced Laser Induced Breakdown Spectroscopy* – *NELIBS*). Ово је релативно нова и иновативна варијанта *LIBS* технике која користи наночестице метала како би значајно побољшала осетљивост анализе. У *NELIBS*-у, наночестице се наносе на површину узорка и играју кључну улогу у појачавању локалног електромагнетног поља, што омогућава лакше стварање плазме и интензивнији спектроскопски сигнал [128].

Наночестице метала, као што су злато, сребро, платина и бакар, имају плазмоничка својства, њихови слободни електрони могу осциловати у складу са спољашним електромагнетним пољем, стварајући тзв. локализоване површинске плазмоне. Када је таласна дужина ласерског зрачења у резонанцији са овим осцилацијама, долази до јаког локалног појачања поља, нарочито у уским међупросторима између наночестица које се називају „*hot spots*“ (тачке повишене температуре), што омогућава лакше испаравање узорка, односно нижи праг аблације, брже стварање плазме, већу ефикасност емисије и могућност анализе узорака који се тешко аблирају конвенционалним *LIBS*-ом. У *NELIBS*-у, наночестице имају двоструку улогу: појачавају локално поље, омогућавајући ефикасније избијање електрона из узорка и загревањем доприносе локалној аблацији, преносећи топлоту са наночестица на узорак. Код проводних узорака, као што су метали, наночестице могу одмах отпустити електроне путем емисије из поља, чиме се много брже ствара плазма него код класичне методе. Код изолатора и течних узорака, плазмоничко грејање наночестица може изазвати локалну аблацију чак и ако узорак сам по себи не проводи струју [129].

За успешан *NELIBS* експеримент, наночестице се најчешће наносе на површину узорка у виду капица, које се затим осуше на површини узорка. Приликом испаравања капи колоидног раствора наночестица са површине узорка, честице се често не распоређују равномерно. Уместо тога, највећа концентрација наночестица остане на ивицама капи, док средина остаје скоро празна. Овај феномен личи на мрљу коју оставља кап просуте кафе и назива се „*coffee-ring*“ ефекат или ефекат кафене мрље. Како би се избегао „*coffee-ring*“ ефекат, који може умањити поновљивост мерења, важно је да ласерски сноп буде фокусиран унутар централног дела површине са нанетим наночестицама, где је њихова концентрација хомогенија. За оптималне резултате препоручује се коришћење физички синтетисаних наночестица, нпр. импулсним ласерским аблирањем у течности, како би се избегле хемијске контаминације. Препоручена концентрација наночестица које се наносе на површину узорка је $10^{-1} - 10^{-4} \text{ mg/cm}^3$ [130].

Танак слој наночестица који се нанесе на површину стакла омогућава истовремено модификацију морфологије површине нанетог слоја и побољшање *LIBS* сигнала добијеног са површине узорка. На овај начин је могуће посматрати оптичку емисију при много нижој енергији зрачења него у конвенционалном *LIBS*-у [115]. Поређењем спектра добијених

NELIBS и *LIBS* техником, уочено је да је *NELIBS* сигнал побољшан за више од једног реда величине у односу на *LIBS* сигнал. Да би се добили *NELIBS* и *LIBS* спектри са емисионим линијама упоредивих интензитета, неопходно је користити пет пута већу енергију по јединици површине за *LIBS* експеримент, што проузрокује значајно оштећење површине узорка [117].

Интеракцијом првог ласерског импулса са површином узорка добија се спектар у којем доминира линија елемента који потиче од наночестица. Сваким наредним импулсом модификује се морфологија наночестица, смањује се количина наночестица на стаклу и добијају се спектри у којима доминирају линије које потичу од елемената из узорка. После извесног броја импулса, наночестице се уклањају, остављајући наизглед чисту површину, што обезбеђује минимално оштећење површине узорка. Количина наночестица која се наноси на површину материјала представља важан параметар за повећање интензитета сигнала, јер је пренос топлоте са метала на површину узорка главни механизам који омогућава побољшање *LIBS* сигнала. Интензитет емисије расте до одређене вредности дебљине нанетог слоја и након тога постаје константан или опада, што сугерише да постоји ефекат засићења. За све дебљине слоја наночестица интензитет зрачења се смањује са повећањем бројем импулса услед испаравања наночестица које делују као апсорбер енергије [115].

Кључни фактори који утичу на ефикасност *NELIBS*-а су:

- Величина и облик наночестица – мање честице стварају гушћу „*hot spot*“ мрежу, али су подложније агрегацији [131].
- Расподела и концентрација на површини узорка – оптимална површинска концентрација зависи од односа између пречника честице ($2r$) и међучестичног размака (D). За максимално појачање важи услов $D \approx 2r$ [132].
- Чистоћа колоидног раствора – присуство нечистоћа може дати лажно позитивне сигнале [133].
- Метод депоновања – најчешће се користи сушење капи колоидног раствора на узорку, уз избегавање "*coffee ring*" ефекта.

Ова техника се успешно може користити за анализу различитих врста узорка, као што су:

- Металне легуре – детекција елемената у траговима (Pb, Sn, Mn) у легурама, са побољшаним границама детекције и до два реда величине [133].
- Течности и биолошки узорци – детекција метала у крви и идентификација литијума у протеинским растворима [134,135].
- Стакло и драго камење – *NELIBS* омогућава анализу нижом енергијом импулса, што је погодно за очување вредних узорка [130].
- Биљни узорци – елементна анализа листова биљака, са откривањем елемената попут Fe, K, Ca, Mo [136].

NELIBS доноси значајна побољшања у односу на стандардни *LIBS*, нарочито у погледу осетљивости и смањења деструктивности. Она омогућава знатно ниже границе детекције (*ppb*), као и појачану осетљивост сигнала, чак и до 100 пута већу. Захваљујући томе, могућа је анализа веома малих количина узорка, што је од посебне важности у областима као што су медицина, форензика и анализа микроузорка [137]. Међутим, ова техника захтева пажљиву и прецизну припрему узорка. Један од главних изазова је избегавање непожељне агрегације наночестица, која може умањити ефекат појачања. Поред

тога, присуство загађења у колоидним растворима може довести до нетачних или лажно позитивних резултата. Ова техника такође захтева додатну калибрацију оптичког система у односу на класични *LIBS*, како би се компензовале промене у интеракцији ласера са наночестицама. Због тога је и даље ограничена углавном на лабораторијску примену, где се услови могу строго контролисати [129].

NELIBS представља значајан напредак у области ласерске спектроскопије, пружајући висок степен појачања сигнала уз минималну додатну опрему. Примена ове технике у анализи трагова, биолошких узорака, драгог камења, као и потенцијал за комбиновање са другим спектроскопским техникама, указује на велики будући значај ове методе у научним и индустријским применама.

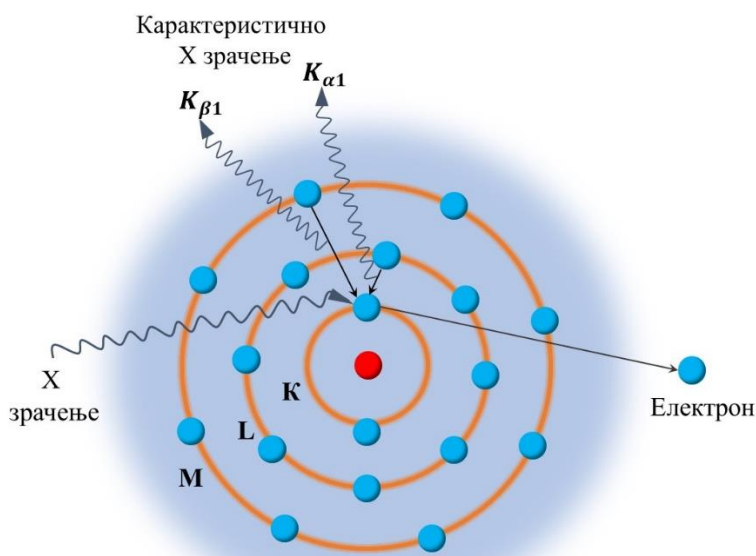
2.6. Рендгенска флуоресцентна спектрометрија – *XRF*

Рендгенска флуоресцентна спектрометрија је аналитичка техника којом се може одредити елементни састав материјала. Она припада групи атомских спектрометријских техника и има одређене аналитичке предности у односу на конкурентске технике, као што су атомска апсорпциона спектрометрија и индуктивно спрегнута плазма са атомском емисионом спектрометријом. Применом *XRF* технике могу се одредити готово сви елементи периодног система, од натријума до уранијума (укључујући електронегативне елементе као што су хлор, фосфор, сумпор, бром и јод), при чему су границе детекције често у опсегу 1–10 ppm. Могуће је и одређивање бора, али уз знатно смањену осетљивост и одређена ограничења, која произилазе из веома ниске енергије његових флуоресцентних *X* зрака (~183 eV). Мерењем карактеристичног рендгенског зрачења које узорак емитује могу се одредити елементи који су присутни у њему. Овај корак је део квалитативне анализе, док квантитативна анализа подразумева да се на основу интензитета линија у рендгенском спектру одреди количина елемената у узорку. Узорци се *XRF* техником обично анализирају у чврстом облику и најчешће без потребе за претходном припремом. Међутим, квалитетнији и тачнији резултати се могу добити уз минималну припрему узорка, као што је чишћење или полирање (код метала и легура), мрвљење и пелетирање (код керамике, минерала, руда, земљишта) или стапање узорка са другом врстом материјала (руде, керамика). На овај начин се отклањају грешке које углавном потичу од нехомогености материјала који се изучава. Једна од важних аналитичких карактеристика *XRF* технике је висока прецизност мерења, која је често супериорна у односу на многе друге технике атомске спектрометрије, али због великог ефекта основе грешке су велике, веће него код других техника атомске спектрохемије. У поређењу са *ICP-MS*, *XRF* нема могућност достизања тако ниских граница детекције за елементе виших атомских бројева. Са друге стране, код *ICP-MS* методе долази до појаве бројних интерференција код елемената нижег атомског броја и не може се достићи прецизност њиховог одређивања као код *XRF* технике. Због тога се у многим рутинским применама *XRF* и *ICP-MS* сматрају комплементарним техникама у лабораторијама које раде свеобухватну мултиелементну анализу.

XRF техника, захваљујући својим аналитичким могућностима, налази широку примену у анализи различитих материјала, укључујући керамику, метале (гвожђе, челик и обојене метале), геолошке узорке, земљиште, седименте. Због тога што припрема узорка није неопходна, рендгенска флуоресцентна спектрометрија се између осталог може користити за анализу уметничких и археолошких предмета попут слика, икона, керамике, античких стакала, оруђа/оружја и новчића. Поред тога, развијени су и специјални облици

переносивих инструмената за *in situ* мерења. Такође, може се користити и за *in vivo* процену олова у костима, као и у карактеризацији полупроводничких материјала [138–142].

Приликом озрачивања неког материјала монохроматским X зрачењем из примарног извора (рендгенска цев) може доћи до избијања електрона из унутрашњих електронских орбитала и настанка шупљина, уколико је енергија примарног зрачења довољно велика. Процес апсорпције зрачења и преноса на унутрашње електроне назива се фотоелектрични ефекат. Приликом повратка атома из побуђеног у основно стање, упражњено место (на пример у K нивоу) попуњава електрон из вишег, обично најближег нивоа (L ниво), али то могу бити и електрони из даљих нивоа. При томе се емитује квант карактеристичног X зрачења, чија енергија одговара разлици енергија побуђеног и основног нивоа атома на којем се врши прелаз. Одговарајуће спектралне линије формирају K серију (јер је шупљина настала на K нивоу) и означавају се као K_{α} , K_{β} ... у зависности од тога да ли се прелаз врши са L , M ... нивоа, слика 2.8. Електрон са вишег нивоа, који попуњава нижи, оставља празно место у нивоу који напушта и оно може бити попуњено електроном из било ког вишег нивоа [143].



Слика 2.8 Схематски приказ настајања карактеристичног X зрачења

Вероватноћа да ће након уклањања електрона из одређене љуске бити емитован X -зрак квантитативно се изражава параметром који се назива флуоресцентни принос (ω). У оквиру једне серије линија, флуоресцентни принос расте са атомским бројем. За један исти елемент, принос опада редоследом: $\omega_K > \omega_L > \omega_M$. То значи да ће најосетљивија одређивања бити заснована на K линијама. У аналитичким применама за одређивање неког елемента обично се користи најинтензивнија флуоресцентна линија, како би се максимизовала осетљивост. Без додатних разматрања, могло би се закључити да се увек користи K_{α} линија. Међутим, морају се узети у обзир и ограничења ефикасности побуде и одзива детектора у функцији енергије. У конвенционалним XRF спектрометрима, горња граница за осетљива мерења је између 20 и 30 keV, што је одређено максималним напоном који се може применити на рендгенску цев. Доња граница за рутинске примене је око 1 keV,

јер се при нижим енергијама значајно повећава апсорпција фотона у прозорима детектора. Ове инструменталне границе подразумевају:

- За елементе између натријума и молибдена, обично се користи $K\alpha$ линија.
- За елементе од рутенијума до баријума, могуће је користити и K и L линије.
- За елементе од баријума до уранијума, користи се $L\alpha$ линија.

M линије се углавном не користе у класичној XRF техници [141].

Један од важних аспеката XRF технике је тај што енергија сваке серије линија систематски расте са порастом атомског броја елемената у периодном систему. Ово је последица повећања потенцијалне енергије електронских орбитала услед већег позитивног наелектрисања језгра. Први је ову појаву описао Хенри Мозли (*Henry G. J. Moseley*) почетком 20. века, истражујући потенцијал рендгенских зрака и користећи их за нумерисање елемената, што је омогућило откриће технецијума, прометијума и ренијума, елемената који су до тада били непознати. Мозли је показао да, када хемијски елемент емитује карактеристичне рендгенске зраке, фреквенције ових рендгенских зрака су приближно пропорционалне квадрату атомског броја елемента (Z):

$$\nu = a(Z - \sigma)^2 \quad (2.42)$$

где су a и σ дефинисани као константе карактеристичне за сваку линију. Ово је постало познато као Мозлијев закон. Однос између фреквенције и атомског броја елемента је основа савремене рендгенске спектрометрије. Због свега наведеног, идентификација елемената у XRF спектрима је релативно једноставна, а предвиђање преклапања линија далеко лакше него код сложенијих оптичких емисионих спектра [144].

Постоје два типа XRF технике, у зависности од начина на који се детектују и анализирају флуоресцентни X

-зраци узорка: енергетски дисперзивни ($ED-XRF$) и таласно дисперзивни XRF ($WD-XRF$). $ED-XRF$ техника користи полупроводничке детекторе који директно мере енергију фотона и омогућавају истовремено снимање целог спектра. Предности ове методе су једноставност, брзина и могућност брзе квалитативне анализе, без сложене припреме узорака. Међутим, ограничења се односе на слабију спектралну резолуцију, отежано раздвајање преклапајућих линија и неповољан однос сигнала према шуму. Код $WD-XRF$ технике се као дисперзивни елемент користе дифракциони кристали који, по Браговом закону, раздвајају секундарно зрачење по таласним дужинама. X зраци се усмеравају ка дифракционом кристалу који ротира и усмерава зрачење ка детектору. Овим приступом обезбеђују се већа селективност, боља резолуција и ниже границе детекције у односу на $ED-XRF$. Недостаци су сложенија и скупља инструментална поставка, захтевнија припрема узорака и спорији процес мерења [143].

3. Циљ истраживања

Циљ овог истраживања је да се испита и покаже могућност примене *TEA CO₂* и *Nd:YAG* ласера за осетљиву квалитативну и квантитативну елементу анализу узорака стакла. *TEA CO₂* ласер емитује зрачење таласне дужине 10,6 μm , које се интензивно апсорбује у транспарентним материјалима и успешно индукује плазму на његовој површини. Међутим, таласне дужине *Nd:YAG* ласера имају високу транспаренцију у прозирним материјалима и тешко се може користити за анализу стакла *LIBS* техником. Поред тога, зрачење таласних дужина 1064 и 532 nm доводи до оштећења стакла, пуцања и ломљења, што ограничава њихову примену у оваквим анализама. Због ових ограничења, један од основних циљева истраживања био је испитивање могућности примене основног хармоника *Nd:YAG* ласера (1064 nm) у комбинацији са наношењем слоја бакра на површину узорака за елементну анализу стакла, у циљу добијања емисионих спектра већих интензитета и повећања осетљивости анализе.

Оптимизација параметара *LIBS* експерименталних поставки је извршена у циљу одређивања оптималних услова под којима се добијају спектри који имају најбољи однос сигнала према шуму и позадини и који се могу искористити за квалитативну и квантитативну елементну анализу узорака. Један од циљева био је и испитивање могућности примене *TEA CO₂* ласера за квантитативну анализу стакла, са посебним акцентом на израду калибрационих крива из добијених емисионих спектра, као предуслова за поуздано одређивање концентрација елемената. Као контролна метода за одређивање састава и концентрације елемената у узорцима коришћена је *XRF* техника.

Један од важних аспеката овог истраживања био је и демонстрација могућности примене *LIBS* технике за успешну дискриминацију различитих боја стакла, које потичу од присуства различитих елемената у узорцима. У истраживању су утврђене и границе детекције за неколико елемената, како главних конституената стакла, тако и споредних, што је омогућило процену аналитичке применљивости методе за анализу стаклених материјала.

У циљу карактеризације ласерски индуковане плазме и ексцитационих услова у плазми, који су важни за елементну анализу, одређена су два главна параметра плазме – концентрација електрона и температура. Концентрација електрона је одређена мерењем Штаркове ширине спектралних линија, док је температура израчуната методом Болцманове праве и из односа интензитета две линије.

Морфолошке промене површине стакла испитане су бесконтактним оптичким профилометром, што је имало за циљ процену степена деструктивности методе.

Крајњи циљ овог рада је био да пружи методолошку основу за *LIBS* анализу стакла, омогућавајући одређивање састава плазме створене ласерском аблацијом на узорцима стакла. Извршено је и израчунавање равнотежног састава плазме, а потом су добијени резултати поређени са експериментално добијеним подацима.

4. Експериментални део

4.1. Припрема узорака за LIBS анализу

За квалитативну анализу обојеног стакла коришћени су узорци стаклених боца различитих боја, купљене у локалној продавници пића: плава, зелена, браон и провидна. Пре анализе, са боца су уклоњене етикете и очишћене су етанолом и дејонизованом водом да би се уклонили површински загађивачи који би могли да ометају и уносе грешке у мерења. Узорци су затим осушени на собној температури и постављени на сталак за снимање.

За потребе квантитативне LIBS анализе направљена је серија стандарда обојеног стакла, који су имали различите концентрације елемената од интереса, чији је састав приказан у табели 4.1. Као основа за израду свих стандарда коришћено је прозорско стакло (натријум–кречно–силикатно стакло). Стакло је уситњено применом кугличног млина који је опремљен керамичком посудом и ахатним куглицама пречника 10-15 mm, а затим просејано кроз сита различитих величина отвора (3, 1 и 0,5 mm). Након просејавања, стакло је додатно спрашено у авану са тучком. Основи су додата четири једињења: хром (III) оксид (Cr_2O_3), кобалт (II) оксид (CoO), кадмијум карбонат (CdCO_3) и бакар (II) оксид (CuO). Ова једињења су изабрана јер интензивно боје стакло. Хром и кобалт су веома моћна средства за бојење стакла и њихове боје доминирају у израђеним стандардима. Израчунате потребне количине поменутих једињења су одмерене и помешане са спрашеним прозорским стаклом, тако да је укупна маса износила 10 грама и добијена смеша је хомогенизована интензивним мешањем у авану са тучком. Након хомогенизације, смеше су пренете у графитне калупе и загреване су три сата у пећи на 1100 °C. Након спонтаног хлађења, које је трајало око 24 сата, сви стандарди су полирани фином воденом шмирглом гранулације 600–1000, како би се обезбедила равна површина за анализирање, без неправилности и очишћени етанолом и дејонизованом водом да би уклонили трагове шмиргле. На исти начин као и стандарди, направљени су и анализирани узорци са познатом количином елемената од интереса, ради провере аналитичке методе.

Табела 4.1 Елементни састав калибрационих стандарда

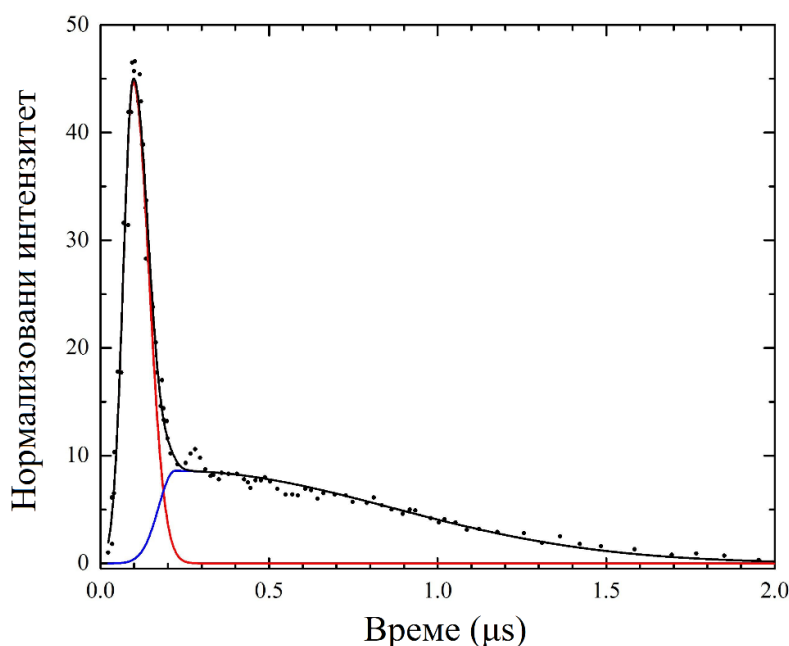
	Концентрација (ppm)			
	Хром	Кадмијум	Бакар	Кобалт
Стандард 1	500	750	500	500
Стандард 2	750	500	750	750
Стандард 3	1500	2000	2500	1500
Стандард 4	2000	2500	1500	2000
Стандард 5	2500	1500	2000	2500
Стандард 6	250	250	100	100
Стандард 7	100	100	250	250

4.2. Припрема узорака за *NELIBS* анализу

Након извршене квалитативне анализе узорака обојеног стакла који су описани у претходном поглављу, узорци су подвргнути анализи *NELIBS* техником. Ради постизања ефекта појачања сигнала, површина узорака је претходно напарена танким слојем бакра помоћу уређаја за напаравање – *Plasma coated sputtering apparatus (Zhengzhou CY Scientific Instrument Co., Ltd, модел CY-PSP180G-ITA)*. Овај уређај је дизајниран за нискотемпературско физичко таложење слоја метала на узорцима. У комори за напаравање се најпре успоставља вакуум, а затим се уводи аргон. Током напаравања, притисак аргона у комори је био у опсегу од 16 до 20 Pa, уз радну струју стабиллизовану у интервалу од 7 до 9 mA. Одабрани распон радних параметара био је у складу са препорученим оперативним опсегом инструмента, уз очекивано минимално термичко оптерећење узорака. Укупно је припремљено пет узорака, а за сваки узорак примењено је различито време напаравања и то: 10, 20, 30, 45 и 60 секунди, чиме су добијени слојеви различитих дебљина у циљу испитивања утицаја количине депонованог металног филма на појачање *LIBS* сигнала у *NELIBS* конфигурацији.

4.3. *LIBS* експериментална поставка базирана на *TEA CO₂* ласеру

Експериментална поставка се састоји од извора побуђивања, оптичког система за фокусирање и прикупљање зрачења плазме и од система за детекцију зрачења (спектрограф у комбинацији са *CCD* детектором). Као извор побуђивања коришћен је *TEA CO₂* ласер, минијатурни и компактан, лабораторијски направљен систем [145]. То је ласер који емитује зрачење таласне дужине 10,6 μm у форми кратких импулса, максималне енергије 180 mJ. Фреквенција понављања ласерског импулса је 1–2 Hz. Ласерски импулс се састоји од почетног пика ($FWHM=10\text{ ns}$) који је праћен репом импулса ($\sim 2\text{ }\mu\text{s}$), слика 4.1.

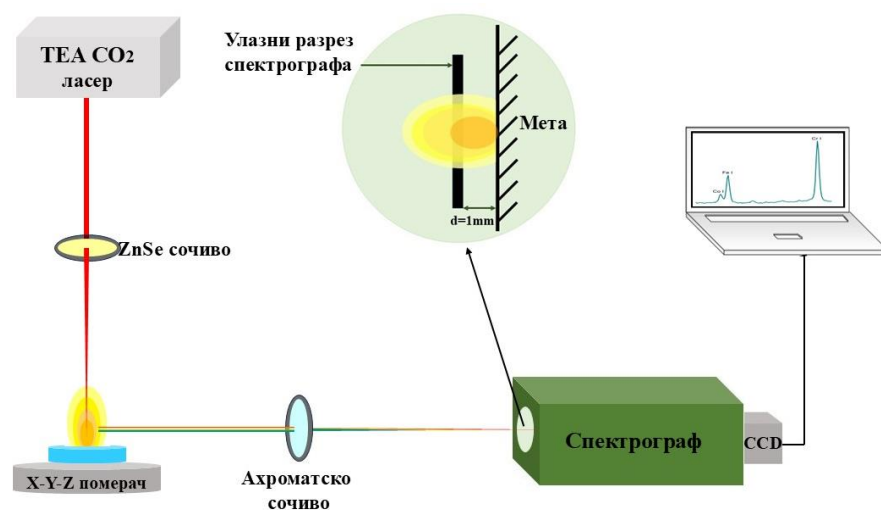


Слика 4.1 Облик импулса *TEA CO₂* ласера

Око 35 % енергије ласерског импулса садржано је у почетном пику, док реп импулса садржи 65% енергије. Израчуната густина снаге почетног пика је $4 \times 10^7 \text{ W cm}^{-2}$, док је густина снаге репа импулса $4 \times 10^6 \text{ W cm}^{-2}$. Пик доводи до аблације мете и иницијације плазме, а реп импулса додатно загрева плазму. Ласерски сноп се фокусира на узорак ZnSe сочивом, жижне даљине 140 mm које је смештено на посебан метални држач који омогућава прецизно померање. Оптичка емисија плазме се пројектује на улазни разрез *Carl Zeiss PGS2* спектрографа (ширина улазног разреза 30 μm , висина 1 mm) помоћу ахроматског сочива жижне даљине 273 mm. Спектрограф је опремљен са дифракционом решетком са 650 уреза/mm и са блејзом на 280 nm, док је дисперзија око 0,7 nm/mm. Као систем за детекцију зрачења плазме коришћена је CCD камера (*SOL instruments, U2C-16H11850*), чији је спектрални интервал 200–1100 nm, са максималном спектралном осетљивошћу на 600 nm. Чип камере садржи 2048×64 пиксела, величина сваког пиксела је 14×14 μm . Камера је синхронизована са ласерским импулсом, а време детекције сигнала је 8 ms (минимално време детекције), како би се смањили тамна струја и шум. Овим интегрисаним системом спектрограф–камера региструје се спектрални интервал од око 21 nm. Схематски приказ *LIBS* експерименталне поставке базиране на *TEA CO₂* ласеру дат је на слици 4.2.

Узорак (мета) се поставља на *X-Y-Z* померач и помера се између два ласерска импулса, како би се осигурало да сваки импулс интерагује са новом површином мете. На овај начин се производи стабилна плазма. За добијање емисионих спектра примењена је временски интегралена просторно разложена спектроскопија [146,147]. Померањем мете у правцу долазећег ласерског зрачења, уз одржавање константне удаљености између сочива за фокусирање и мете, различите зоне плазме су пројектоване на улазни разрез монохроматора, односно постигнута је просторна резолуција плазме.

Сваки приказани резултат мерења је представљао средњу вредност најмање 10 узастопних појединачних мерења, при чему су одбачени спектри који су значајно одступали од средње вредности интензитета, након чега су преостали спектри усредњени. Величина спота ласерског зрака на узорку била је $\sim 1,3 \text{ mm}$ за ласерски сноп фокусиран на површину узорка и $\sim 1,9 \text{ mm}$ за ласерски сноп фокусиран 5 mm иза површине мете. Енергија ласерског импулса по јединици површине била је $9,8 \text{ J cm}^{-2}$, док је густина снаге била 34 MW cm^{-2} .



Слика 4.2 Схематски приказ *LIBS* експерименталне поставке базиране на *TEA CO₂* ласеру

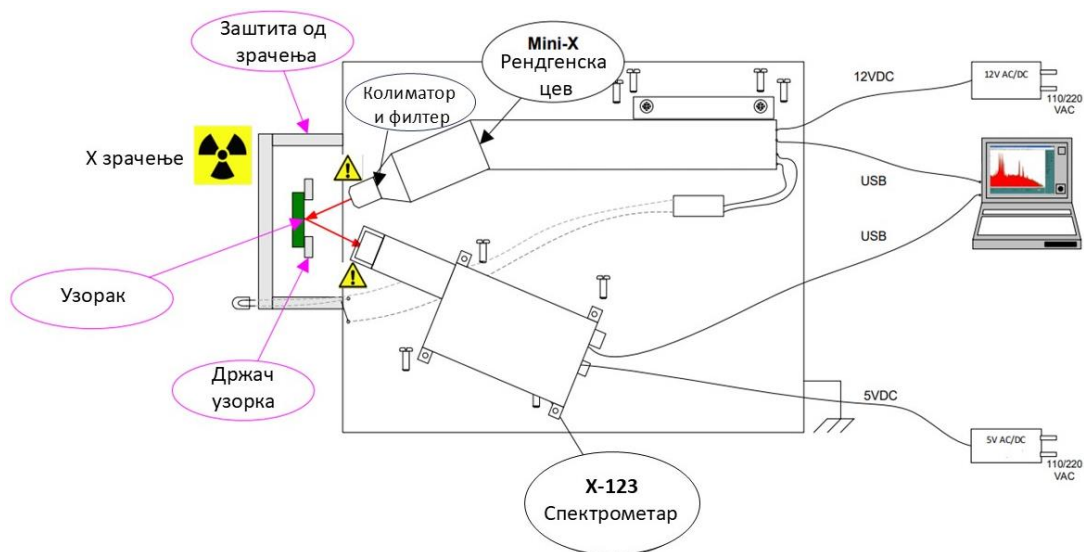
4.4. LIBS експериментална поставка базирана на *Nd:YAG* ласеру

Експериментална поставка се базира на наносекундном *Nd:YAG* ласеру са ваздушним хлађењем (*SOLAR laser systems*, модел: *LQ115*) који емитује зрачење таласне дужине 1064 nm. Трајање ласерског импулса је 8–12 ns, а брзина понављања импулса је 1–2 Hz, док је максимална енергија 90 mJ. Ласерски сноп се фокусира на мету помоћу стакленог сочива жижне даљине 83 mm, које се налази на држачу који омогућава његово прецизно померање. Након што ласерски зрак падне на површину мете и формира плазму, оптичка емисија плазме се детектује на исти начин као у случају *TEA CO₂* ласера, што је детаљно описано у поглављу 4.3. Сва мерења су извршена коришћењем максималне енергије импулса, ласерски сноп је био фокусиран на површину мете, а зрачење је детектовано из дела плазме који се налазио 1 mm испред површине мете. Пречник спота ласерског импулса на површини мете у фокусу је ~ 300 μ m.

4.5. Спектрометар за мерење рендгенске флуоресценције

Рендгенска флуоресцентна спектрометрија (*XRF*) је коришћена за елементну анализу узорак стакла. За потребе експеримента коришћена су два Рендгенска флуоресцентна спектрометра. Анализа стаклених флаша је извршена уређајем *Thermos Fisher Scientific Nitin XL3t Gold+ analyzer*, који је монтиран на специјално дизајнираном постољу са извором напајања. Ово постоље омогућава оптималну геометрију зрак–узорак–детектор и обезбеђује контролисано и чисто аналитичко окружење. Сваки узорак је прошао три узастопна мерења у режиму *SOIL*, свако у трајању од 90 секунди. Овај режим је изабран због његове оптимизоване калибрације за детекцију више елемената у узорцима са сложеном основом, као што је стакло. Радни напон рендгенске цеви био је 50 kV, а јачина струје 200 μ A, обезбеђујући адекватну побуду широког спектра елемената који су типично присутни у стаклу. Пречник анализираниог места на узорку био је око 3 mm. Инструмент је калибрисан коришћењем комерцијалног стандарда за калибрацију. Контролна мерења на инструменту се врше периодично коришћењем сертифицираних референтних материјала како би се осигурала тачност и поновљивост резултата. Обрада података и спектрална деконволуција су извршени коришћењем софтвера *Nitin Data Transfer (NDT)*, који је омогућио квантификацију елемената и корекцију позадине.

Састав прозорског стакла, које је послужило као основа за израду свих стандарда и узорака, одређен је применом рендгенског флуоресцентног спектрометра *Amptek's EXP-2 Complete Experimenter's Kit* (слика 4.3). Овим инструментом извршена је и процена површинске и вертикалне хомогености узорака и стандарда, на основу мерења концентрације анализата на више различитих позиција са обе стране мете. Инструмент је опремљен са *X-123 FAST SDD (Silicon Drift Detector)* спектрометром и *Mini-X2* рендгенском цеви. За калибрацију енергетске скале коришћен је стандард нерђајућег челика (*Stainless steel standard 316*). Рендгенска цев ради на максималном напону од 50 kV и јачини струје од 200 μ A. За потребе експеримента коришћен је напон од 30 kV и струја од 100 μ A. Пречник анализираниог места на узорку био је око 2 mm.



Слика 4.3 Схематски приказ Amptek's EXP-2 Complete Experimenter's Kit [148]

4.6. Оптички профилометар

Оптички профилометар *Zygo NewView 7100* је коришћен за мерење дубине и профила кратера који су настали аблацијом материјала при интеракцији *TEA CO₂* ласера са површином узорка стакла. Овај профилометар користи напредну оптичку интерферометрију за снимање детаљних површинских профила материјала. Мерења су безконтактна, што је идеално за осетљиве површине, спречавајући било какво оштећење узорка. Систем пружа високу просторну резолуцију за прецизно мерење површине, са прецизношћу до нанометарског нивоа. Опсег вертикалног скенирања инструмента је 150 μm , а резолуција висине 0,1 nm. Овим инструментом је могуће мерење широког спектра површина, укључујући равне, закривљене, грубе и глатке материјале. Профилометар може брзо да генерише детаљне 3D топографије површине, које су корисне за анализу својстава као што су храпавости површине и текстура.

За потребе експеримента видно поље профилометра се кретало у опсегу 0,07 – 9,3 mm, у зависности од коришћеног интерферометријског објектива (10x до 100x). Оптичка резолуција је варијала од 0,36 до 9,5 μm . Софтвер *ZYGO MetroPro* је коришћен за аквизицију и анализу података.

4.7. Програм за израчунавање равнотежног састава плазме

Равнотежни састав плазме је израчунат помоћу програма који се заснива на следећим принципима:

Претпоставља се да постоји локална термодинамичка равнотежа на датој температури T , за почетне концентрације атома свих елемената који чине плазму. Претпоставља се да свака компонента плазме, на пример A , улази у сукцесивне процесе јонизације и тако досеже виша јонизациона стања:



За сваку атомску врсту i , јонизационо-рекомбинациона равнотежа између атома у јонизационом стању j и $j+1$ је описана Саха једначином:

$$S_{ij} = \frac{N_{i,j+1}N_e}{N_{ij}} = 2 \left(\frac{2\pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{Z_{i,j+1}(T)}{Z_{ij}(T)} \exp \left(- \frac{E_{ij} - \Delta E}{k_B T} \right) \quad (4.4)$$

где је S_{ij} Саха коефицијент, N_{ij} и $N_{i,j+1}$ су бројчане густине врсте i у јонизационим стањима j и $j+1$, респективно, N_e је концентрација електрона, h је Планкова константа и E_{ij} је одговарајућа јонизациона енергија. $Z_{ij}(T)$ и $Z_{i,j+1}(T)$ су партиционе функције врсте i у јонизационим стањима j и $j+1$. Електронске партиционе функције се израчунавају из следећег израза:

$$Z(T) = \sum_{i=1}^n g_i \exp \left(- \frac{E_i}{k_B T} \right) \quad (4.5)$$

где су g_i и E_i , респективно, статистичке тежине и енергије електронског нивоа i (у односу на енергију на основном нивоу), док је n највиши ниво који се стварно јавља. Статистичке тежине и енергије свих атомских и јонских врста које су разматране у овом раду су преузете из *NIST* базе података (*National Institute of Standards and Technology*) [149]. ΔE представља снижење енергије јонизације; у овом кораку прорачуна његова вредност се сматра непознатом и узима се да је једнака нули.

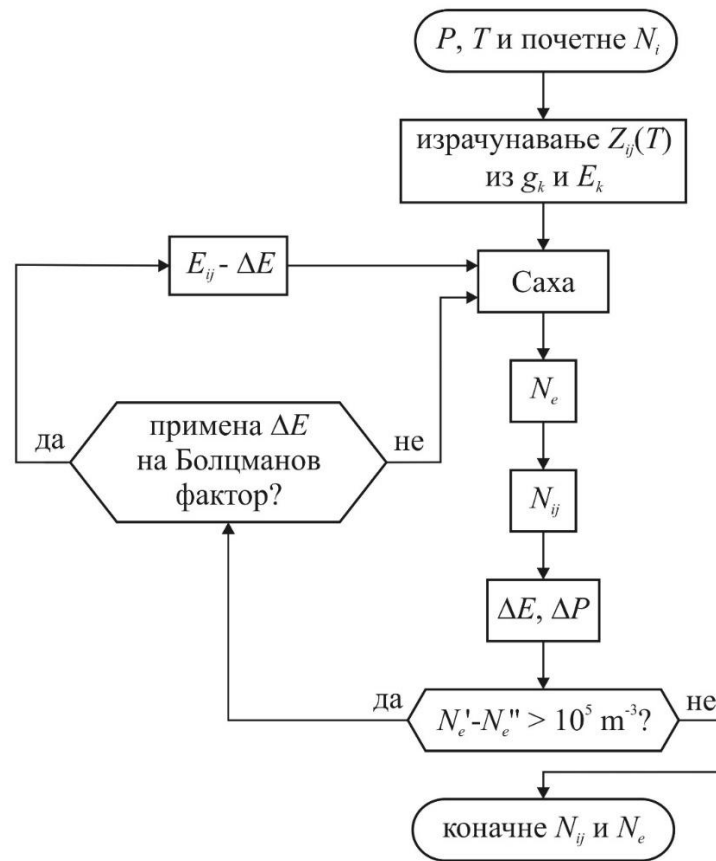
На основу услова квазинеутралности плазме, парцијални притисак слободних електрона p_e ће бити:

$$p_e = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M (j-1) p_{ij} \quad (4.6)$$

где је N број елемената који сачињавају плазму, M је максимални број јонизационих стања, док је p_{ij} парцијални притисак атомске врсте i , у јонизационом стању j . Такође се примењује и Далтонов закон парцијалних притисака, па је укупни притисак:

$$P = p_e + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M p_{ij} \quad (4.7)$$

Све Саха једначине су међусобно зависне кроз вредност p_e (или N_e), а након што се израчуна N_e , програм израчунава све вредности N_{ij} [150]. На основу сета вредности N_e и N_{ij} , ΔE се израчунава из једначине (израз за снижавање енергије јонизације). Све Саха равнотеже се поново израчунавају итеративно да би се добио нови, тачнији скуп вредности за N_e и N_{ij} , на основу којих се израчунава нова и тачнија вредност за ΔE . Итерације се изводе све док се не испуни жељени критеријум. У приказаним прорачунима, итерације се заустављају када две узастопне вредности N_e имају разлику мању од 10^5 m^{-3} . Графички приказ рачунског алгоритма је дат на слици 4.4.



Слика 4.4 Графички приказ рачунског алгоритма за израчунавање равнотежног састава плазме

5. Резултати и дискусија

5.1. Оптимизација параметара *LIBS* експерименталних поставки

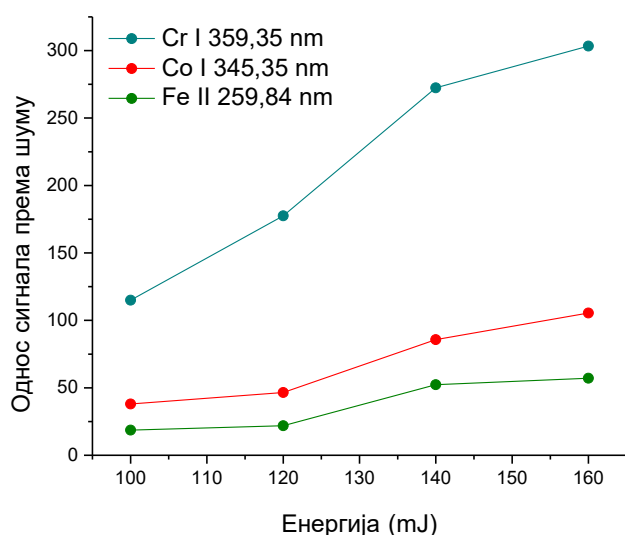
Оптимизација параметара експерименталне поставке базиране на *TEA CO₂* ласеру

Оптимизација параметара *LIBS* експерименталне поставке је извршена како би се одредили услови под којима се добијају спектри који имају најбољи однос сигнала према шуму (*Signal to Noise Ratio* – *SNR*). Однос сигнала према шуму се израчунава коришћењем следећег израза:

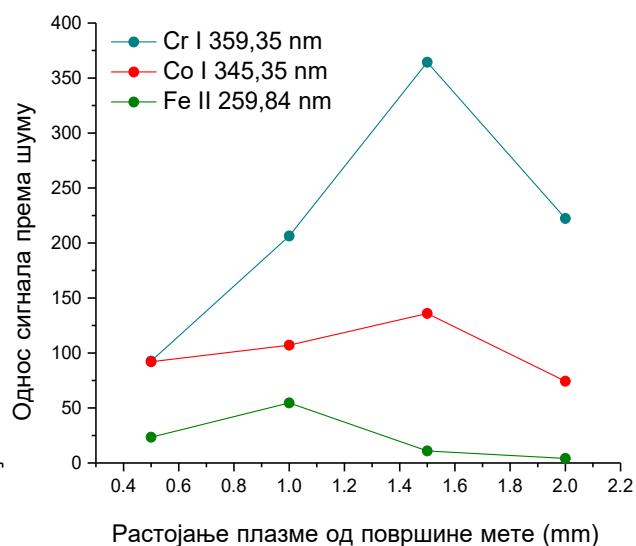
$$SNR = \frac{I}{rms} \quad (5.1)$$

где је *I* интензитет емисионе линије анализата, док је *rms* (*root mean square*) позадинска емисија у области око емисионог пика. *Rms* се добија линеарним фитовањем уске спектралне области (10–20 пиксела) и представља варијације међу пикселима интензитета континуалне емисије.

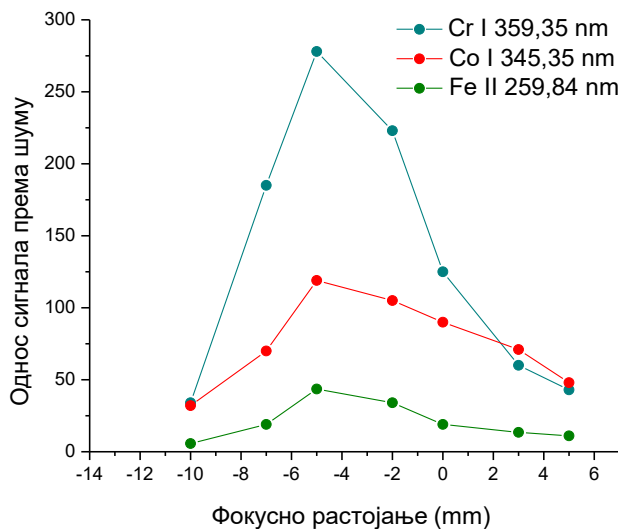
Праћењем односа сигнала према шуму спектралних линија гвожђа, хрома и кобалта је извршена оптимизација енергије, фокусног растојања и растојања плазме од површине мете. Са слике 5.1 се може видети да се најбољи однос сигнала према шуму добија при максималној енергији ласерског зрачења од 160 mJ. Однос сигнала према шуму има највећу вредност када је растојање мете од оптичке осе спектрографа 1 mm, за јонске линије, док за атомске линије *SNR* има највећу вредност када је то растојање 1,5 mm, (слика 5.2) и када је ласерски сноп фокусиран 5 mm иза површине мете, слика 5.3. Ови резултати наглашавају значај прецизног подешавања експерименталних параметара у *LIBS* анализи, јер и минималне варијације у фокусном растојању или позиционирању плазме могу значајно утицати на квалитет добијених спектра и на поузданост добијених аналитичких података.



Слика 5.1 Зависност сигнал/шум од енергије ласерског зрачења



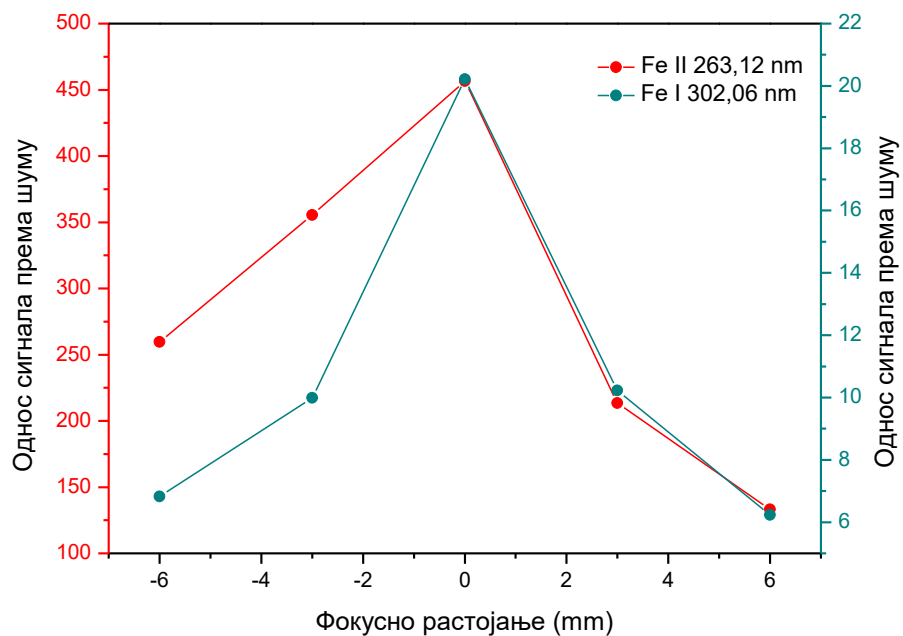
Слика 5.2 Зависност сигнал/шум од растојања плазме од површине мете



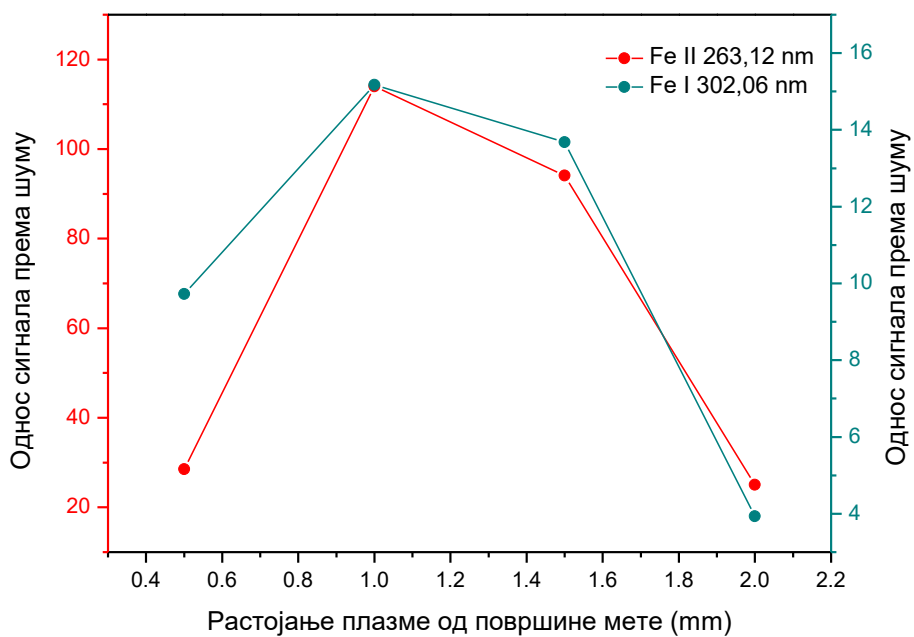
Слика 5.2 Зависност сигнал/шум од фокусног растојања

Оптимизација параметара експерименталне поставке базиране на *Nd:YAG* ласеру

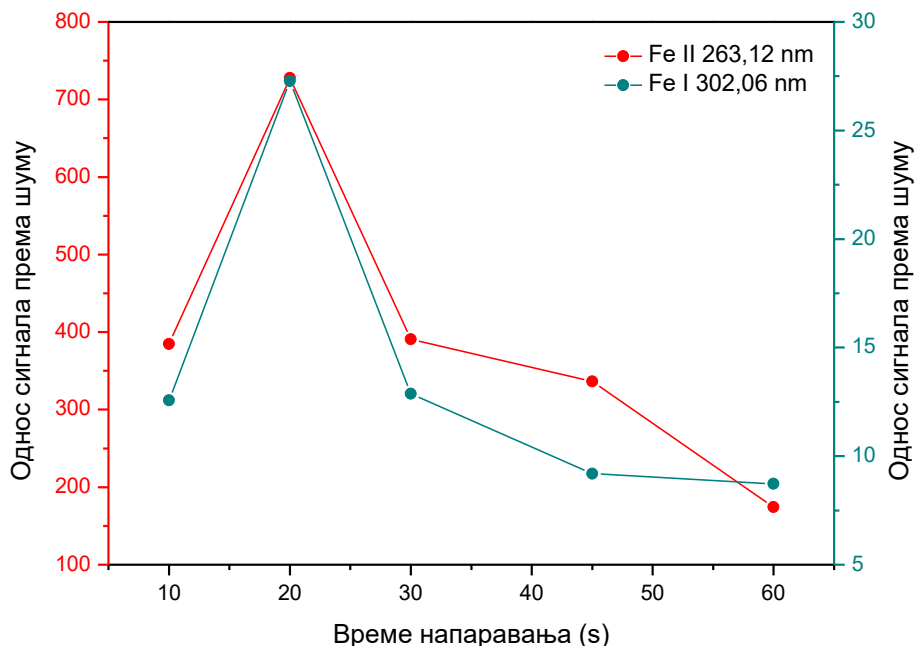
Оптимизација параметара *LIBS* експерименталне поставке базиране на *Nd:YAG* ласеру је извршена праћењем односа сигнала према шуму једне атомске и једне јонске линије гвожђа. Однос сигнала према шуму је израчунат помоћу једначине 5.1. Приликом оптимизације разматрани су кључни експериментални параметри који директно утичу на квалитет спектралних података, а то су: фокусно растојање, растојање плазме од површине мете и време напаравања узорака слојем бакра. Добијени резултати, чији је графички приказ дат на сликама 5.4 – 5.6, указују на то да се оптимални спектри, са најбољим односом сигнала према шуму, добијају када је ласерски зрак фокусиран директно на површину узорка, растојање плазме од површине мете износи 1 mm, а време напаравања бакром је 20 секунди. Дебљина металног слоја на површини узорка има пресудан утицај на квалитет добијених спектра и представља кључни параметар оптимизације. На приказаним графицима дате су две ординате, по једна за сваку линију, будући да је интензитет атомске линије гвожђа значајно мањи у односу на интензитет јонске линије. Као последица тога, однос сигнала и шума за атомску линију је мањи. Овај приступ омогућава јаснију визуелну презентацију резултата, јер би у супротном подаци који се односе на атомску линију били не приметни у односу на јонску. Сви спектри су снимљени под наведеним условима, при константној енергији ласерског зрачења од 90 mJ, која представља максималну енергију за коришћење *Nd:YAG* ласер.



Слика 5.4 Зависност сигнал/шум од фокусног растојања



Слика 5.5 Зависност сигнал/шум од растојања плазме од површине мете



Слика 5.6 Зависност сигнал/шум од времена напаравања

5.2. Квалитативна анализа стакла

Основа сваке *LIBS* квалитативне анализе је проналажење информација о елементима присутним у узорку, што подразумева идентификацију емисионих линија које се налазе на одређеним таласним дужинама на снимљеним спектрима. Када се врши идентификација емисионих линија, кључно је:

- Познавање елементног састава испитиваног материјала.
- Познавање релативних интензитета емисионих линија. Вредности релативних интензитета могу се пронаћи у табелама које садрже податке о таласним дужинама елемената. Најзначајнија база података која пружа информације о релативним интензитетима емисионих линија је *NIST* база података [149]. Важно је напоменути да релативни интензитети неутралних и јонизованих врста нису директно упоредиви у свим фазама јонизације. Поред тога, релативни интензитети емисионих линија добијених *LIBS*-ом делимично зависе од основе узорка и услова побуђивања.
- Познавање степена јонизације датог елемента. Ово је посебно важно када постоји једнака вероватноћа да се два елемента нађу у узорку и ако њихове линије спектрално интерферирају. У ситуацији када је једна линија атомска или једном јонизована, а друга линија два пута или три пута јонизована, већа је вероватноћа да линија потиче од атомске или једнострукто јонизоване врсте. Једнострукто јонизоване врсте се чешће јављају у ласерски индукованој плазми, док се појава виших јонизационих стања веома ретко јавља.
- Посматрање најинтезивнијих линија. Сваки елемент периодног система има неколико карактеристичних (ултимних) емисионих линија. Уколико се у узорку идентификује бар једна ултимна линија неког елемента, то указује да је посматрани елемент присутан у узорку [151].

Квалитативна анализа стакла пружа важне информације о његовим својствима, пореклу и могућим применама, чинећи је кључним алатом у научним, историјским и индустријским истраживањима. Анализа стакла има важну примену у различитим областима, као што су:

- Идентификација материјала. Квалитативном анализом могуће је утврдити састав стакла и његово порекло. Такође, може помоћи у препознавању врсте стакла које је коришћено у археолошким предметима, савременим производима или у форензичким истраживањима [152].
- Разумевање техника производње. Кроз анализу стакла може се открити начин његове производње. Различите врсте стакла (оловно стакло, натријум – кречно стакло, боросиликатно стакло) имају специфичне процесе производње, што се квалитативном анализом може утврдити [153].
- Форензичка истраживања. У форензици, анализа стакла може повезати осумњиченог или жртву са местом злочина. Поређењем стаклених фрагмената пронађених на месту злочина са фрагментима са осумњиченог, истражитељи могу доћи до важних закључака о околностима злочина [154].
- Археолошка истраживања. У археологији анализом стакла може се утврдити период из којег стаклени предмети потичу. Анализом боје, облика и састава стакла може се сазнати више о технолошким вештинама древних народа [155].
- Контрола квалитета. У индустрији стакла, квалитативна анализа помаже у процени стаклених производа, обезбеђујући испуњеност потребних стандарда за употребу у прозорским стаклима, амбалажи или електроници, као и да се идентификују недостаци или слабости материјала [156].
- Еколошка и безбедоносна питања. Анализа стакла може открити присуство штетних материја, као што су олово или арсен, што је важно за јавно здравље и заштиту животне средине. Ово је посебно важно код старих стаклених производа или индустријског отпада [157].
- Рестаурација и конзервација. У уметничкој конзервацији, разумевање састава стакла помаже у очувању и рестаурацији историјских објеката, као што су стаклени уметнички предмети или витражи [158].

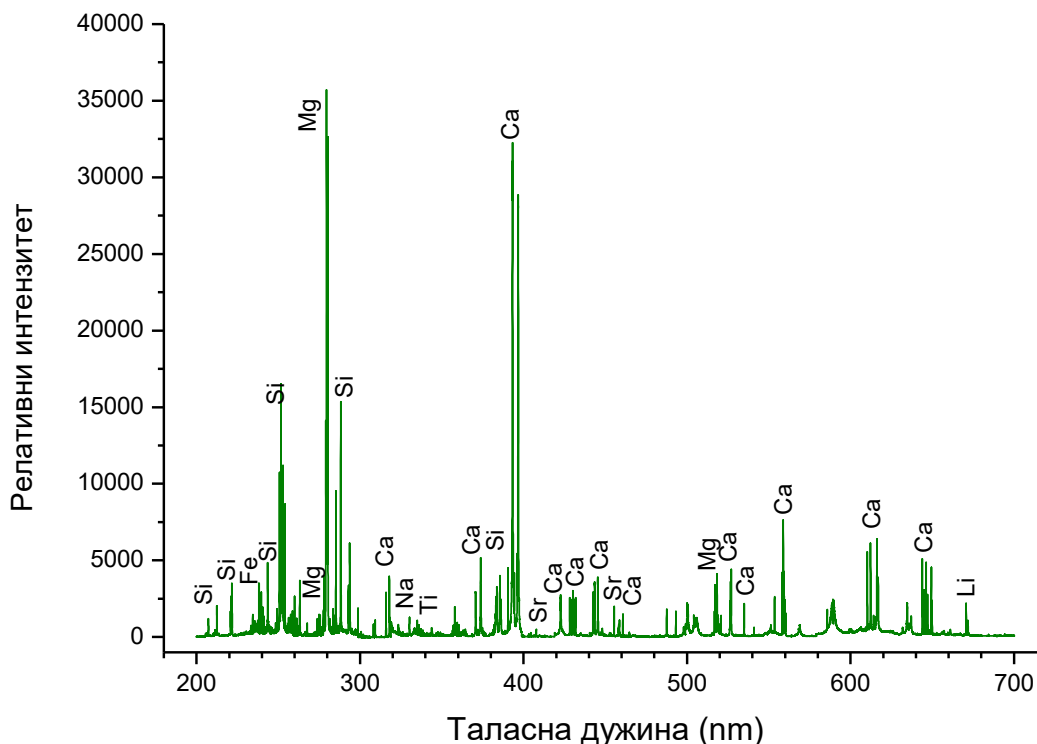
5.2.1. *LIBS* анализа

Након оптимизације параметара *LIBS* експерименталне поставке, пронађени су оптимални услови под којима се добијају спектри са најбољим односом сигнала према позадини и сигнала према шуму. Сви спектри су снимљени под следећим условима: енергија ласерског импулса је била 160 mJ, ласерски сноп је фокусиран 5 mm иза површине мете, а ласерско зрачење је детектовано из дела плазме који се налазио 1 mm испред површине мете. За сваки спектрални регион снимљено је 10 спектара, са различитих места на површини стакла, а затим су ови спектри усредњени. На слици 5.7 приказан је *LIBS* спектар стакла зелене боје, у области од 200 до 700 nm, који је добијен спајањем више спектара ширине 21 nm, при чему је тамна струја одузета од сигнала. Спектар садржи атомске и јонске линије елемената који су главни конституенти стакла, као што су Si, Ca, Mg, Na и Ti. Под оптималним условима аквизиције спектра, линије елемената из атмосфере нису детектоване и ниво позадине је низак. Добијене линије су уске (осим за најинтензивније спектралне линије Ca, Mg и Si, где је самоапсорпција веома изражена због

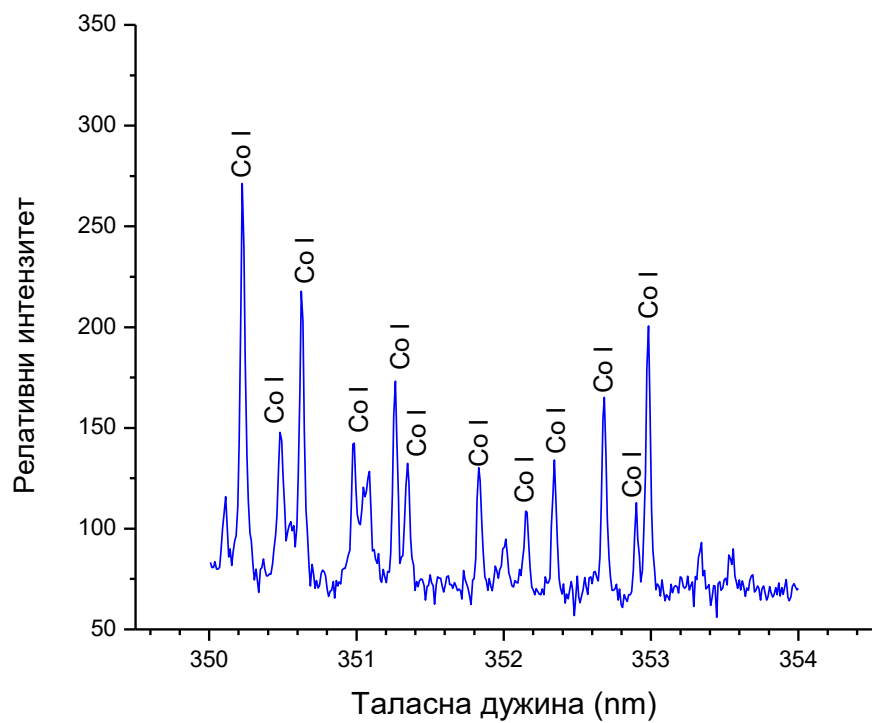
високе концентрације у стаклу), са добрим односом сигнала према позадини. Делови спектра у којима су видљиве линије елемената који боје стакло, а које су знатно мањег интензитета, приказани су на сликама 5.7–5.11. Хром је одговоран за зелену боју стакла, а кобалт за плаву. Гвожђе је елемент који доприноси браон боји у стаклу [159]. Спектар провидног стакла приказује линије елемената који чине главне конSTITUTE стакла. Осим главних састојака и елемената који се додају ради бојења, стакло садржи и елементе из нечистоћа присутних у сировинама као што су силицијумски песак, сода и кречњак. Након детаљне анализе свих спектра који су снимљени за четири узорка, у области 200 – 700 nm, добијени су резултати приказани у табели 5.1.

Табела 5.1. *Квалитативна LIBS анализа обојеног стакла*

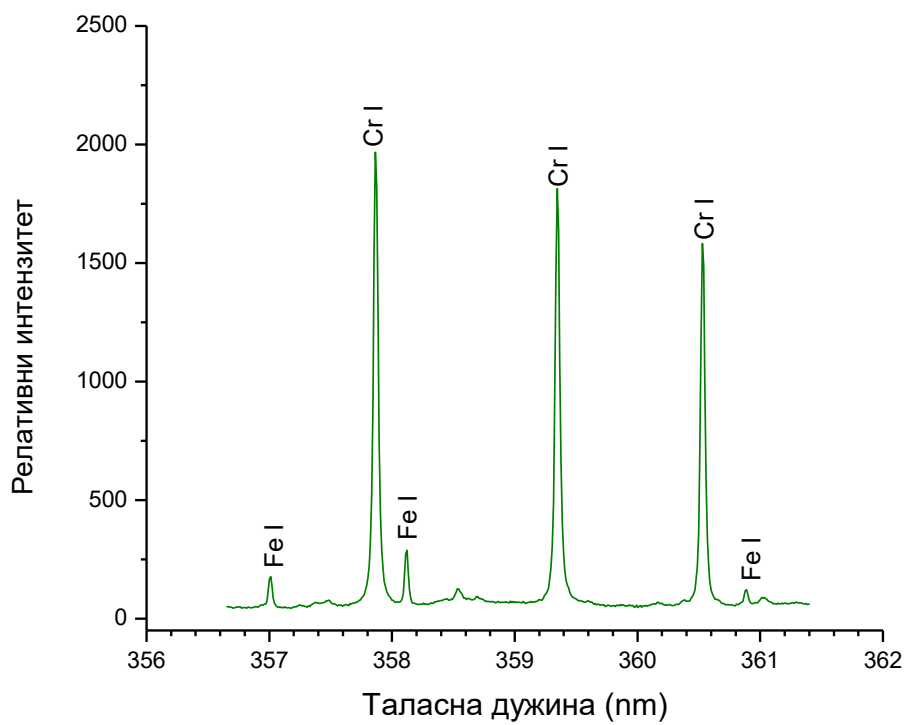
Боја стакла	Елементи
Плава	Si, Ca, Fe, Al, Mg, Ti, Na, Mn, Cr, Co, K, Pb, Sr, Ba, Li
Зелена	Si, Ca, Fe, Al, Mg, Ti, Na, Mn, Cr, K, Pb, Sr, Ba, Li
Браон	Si, Ca, Fe, Al, Mg, Ti, Na, Mn, Cr, K, Pb, Sr, Ba, Li
Провидна	Si, Ca, Fe, Al, Mg, Ti, Na, K, Sr, Ba, Li



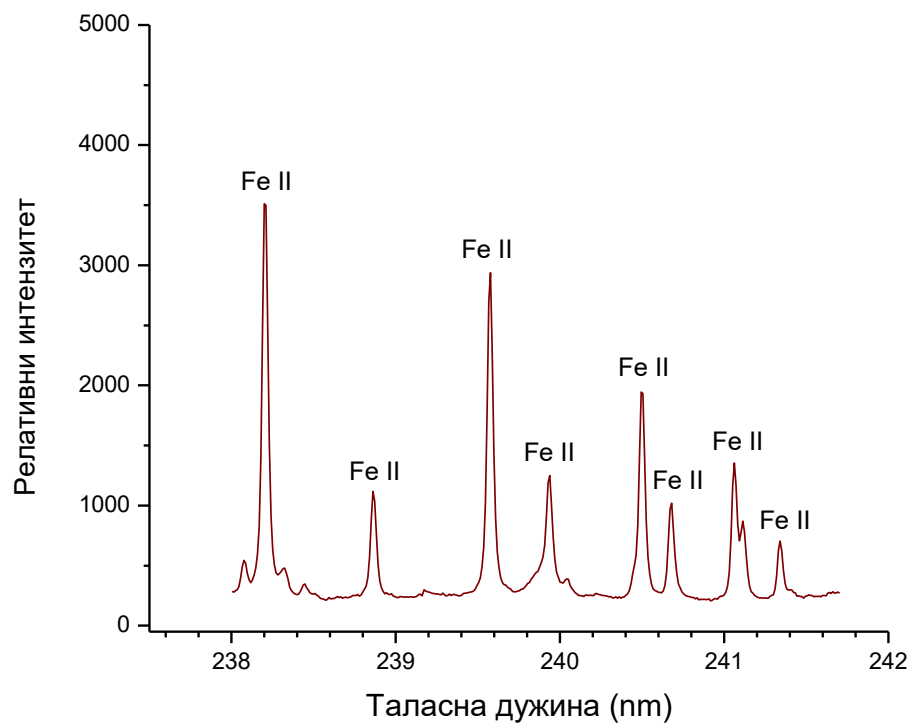
Слика 5.7 *LIBS спектар зеленог стакла у области 200–700 nm*



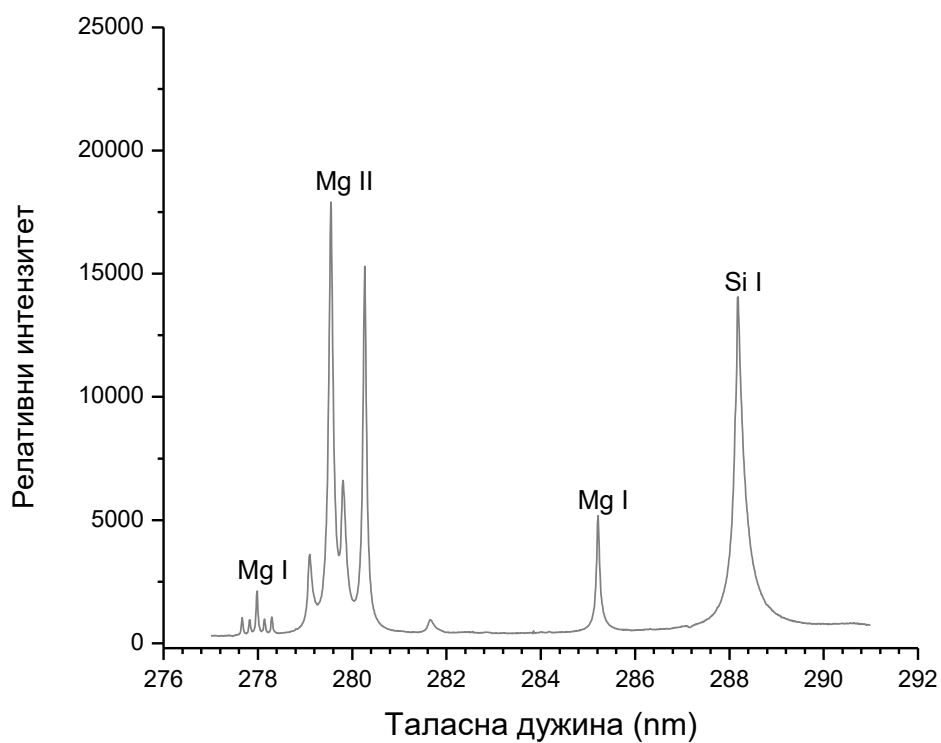
Слика 5.8 LIBS спектар плавог стакла у области 350–354 nm



Слика 5.9 LIBS спектар зеленог стакла у области 357–361 nm



Слика 5.10 LIBS спектар браон стакла у области 238–242 nm



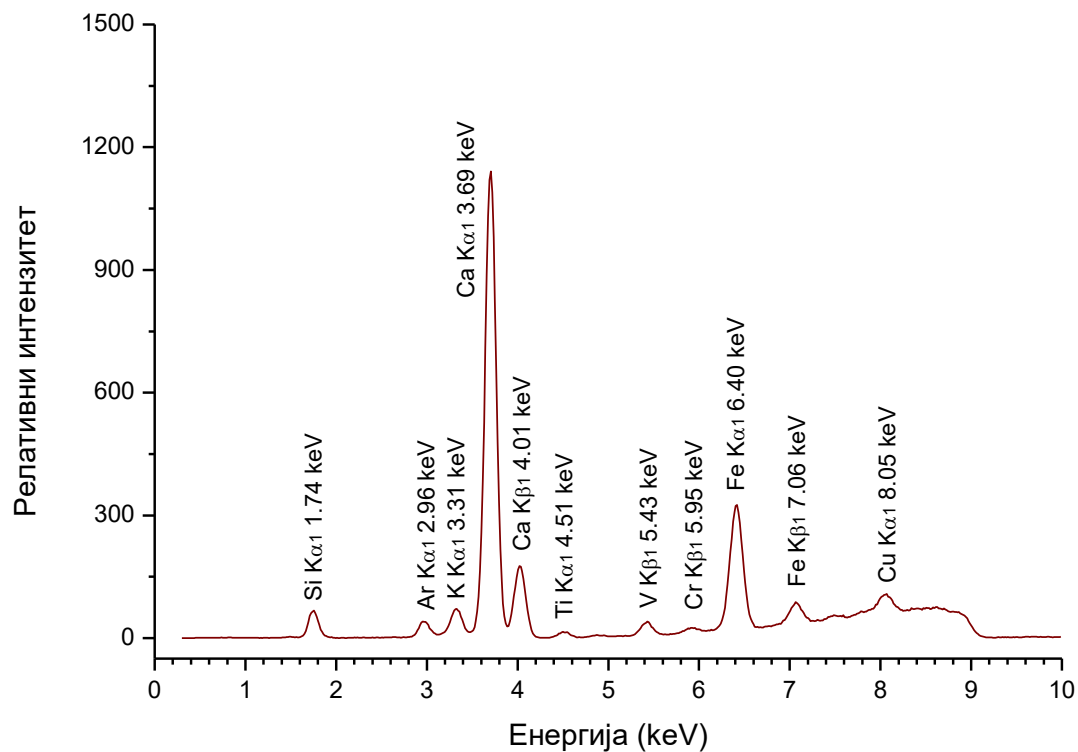
Слика 5.11 LIBS спектар провидног стакла у области 278–291 nm

5.2.2. *XRF* анализа

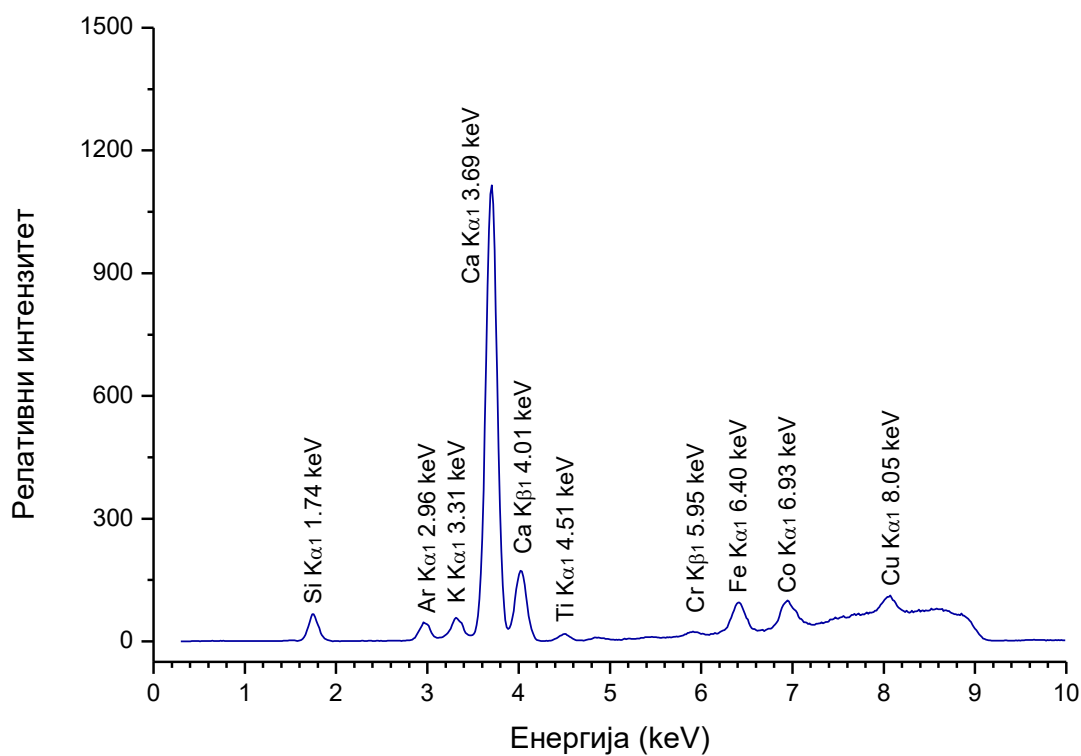
Квалитативна *XRF* анализа подразумева снимање спектра узорка и одређивање енергија на којима се пикови налазе у снимљеном спектру, након чега се линије у спектру идентификују поређењем вредности одређених енергија са табличним вредностима. Анализа четири узорка обојеног стакла извршена је *XRF* техником и добијени подаци су приказани у табели 5.2. На сликама 5.12–5.15 приказани су типични *XRF* спектри обојеног стакла. Највећи недостатак коришћене *XRF* експерименталне поставке је немогућност детекције лаких елемената, који су главни конституенти стакла. Берилијумски прозор у *XRF* детектору апсорбује нискоенергетске рендгенске зраке које емитују лаки елементи, додатно ограничавајући њихову детекцију. Овом методом није било могуће одредити концентрације следећих елемената: Si, Al, Mg и Na. У зависности од примене, коришћена експериментална поставка може детектовати до 30 елемената, од сумпора до уранијума. Резултати *XRF* анализе су искоришћени за одређивање граница детекције *LIBS* методе.

Табела 5.2 Концентрације елемената у обојеном стаклу одређене *XRF* техником

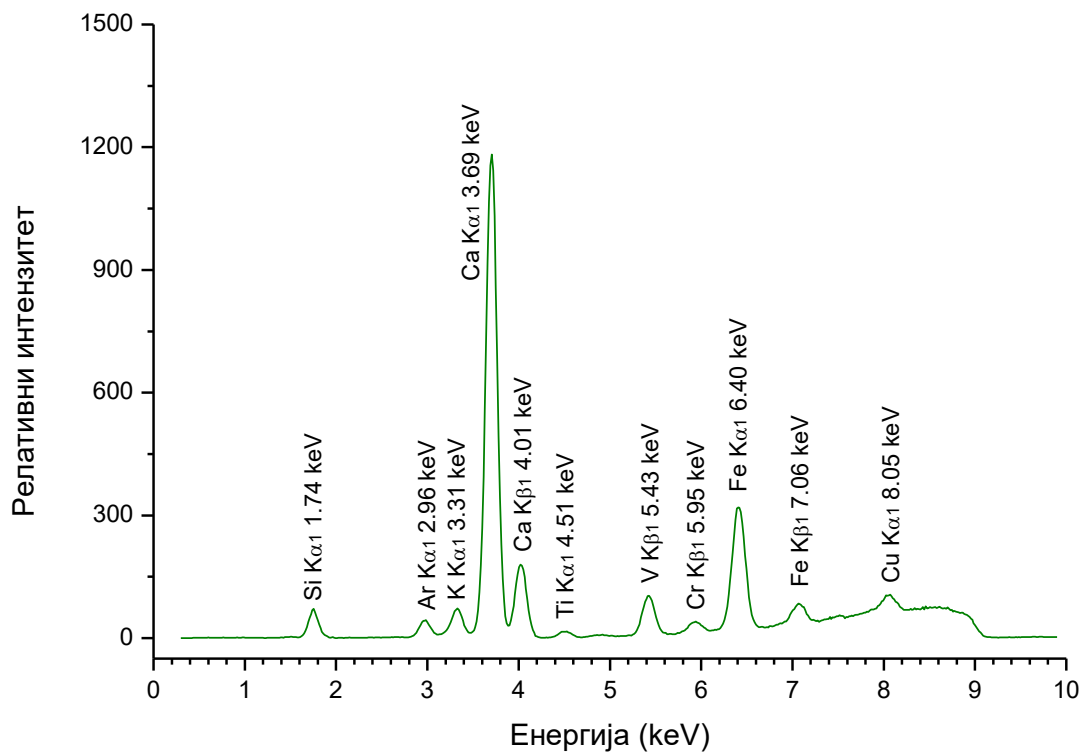
Елемент	Концентрација (ppm)			
	Браон стакло	Плаво стакло	Зелено стакло	Провидно стакло
Zr	120 ± 4	89 ± 4	116 ± 4	180 ± 4
Sr	83 ± 3	101 ± 3	106 ± 3	37 ± 2
Pb	85 ± 7	70 ± 6	112 ± 8	0
Co	0	500 ± 30	50 ± 20	0
Fe	1880 ± 60	300 ± 30	1900 ± 60	270 ± 30
Mn	120 ± 40	130 ± 40	160 ± 40	80 ± 40
Cr	380 ± 20	0	1280 ± 20	0
Ti	220 ± 40	160 ± 40	250 ± 40	370 ± 30
Sc	300 ± 50	250 ± 50	260 ± 50	280 ± 50
Ca	67000 ± 4000	59000 ± 3000	70000 ± 3000	78000 ± 4000
K	6800 ± 200	4800 ± 200	6600 ± 200	980 ± 90
Ba	450 ± 30	780 ± 40	630 ± 30	250 ± 30
Cs	33 ± 5	43 ± 6	47 ± 6	39 ± 5
Sb	19 ± 6	39 ± 7	32 ± 7	24 ± 6
Sn	29 ± 5	26 ± 5	31 ± 5	22 ± 5



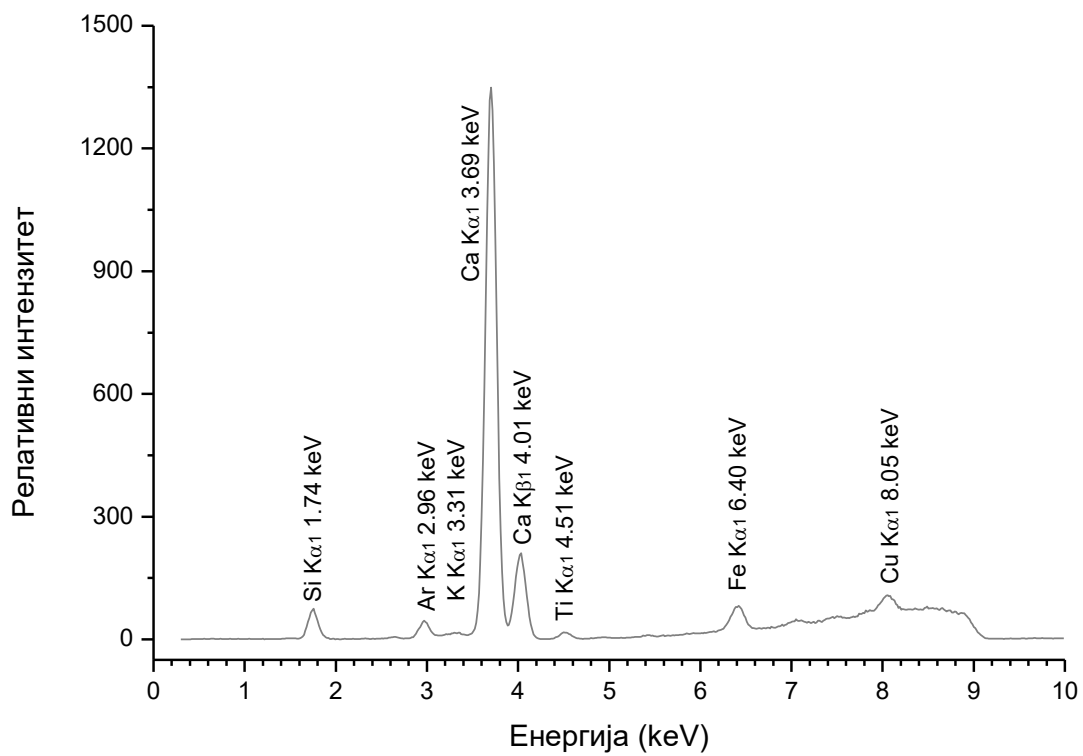
Слика 5.12 XRF спектар браон стакла



Слика 5.13 XRF спектар плавог стакла



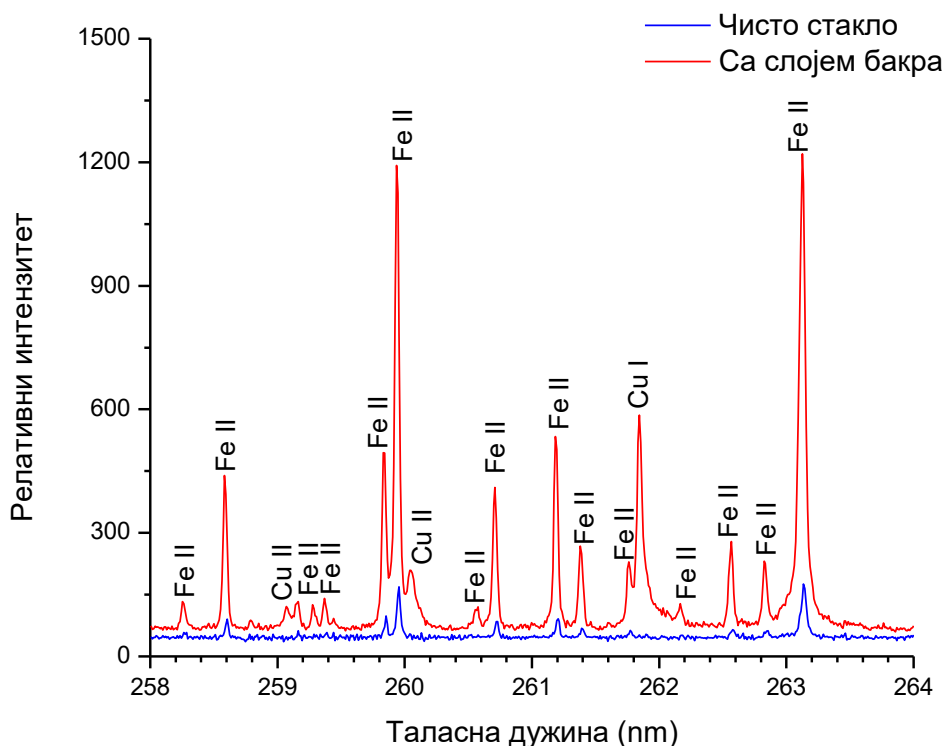
Слика 5.14 XRF спектар зеленог стакла



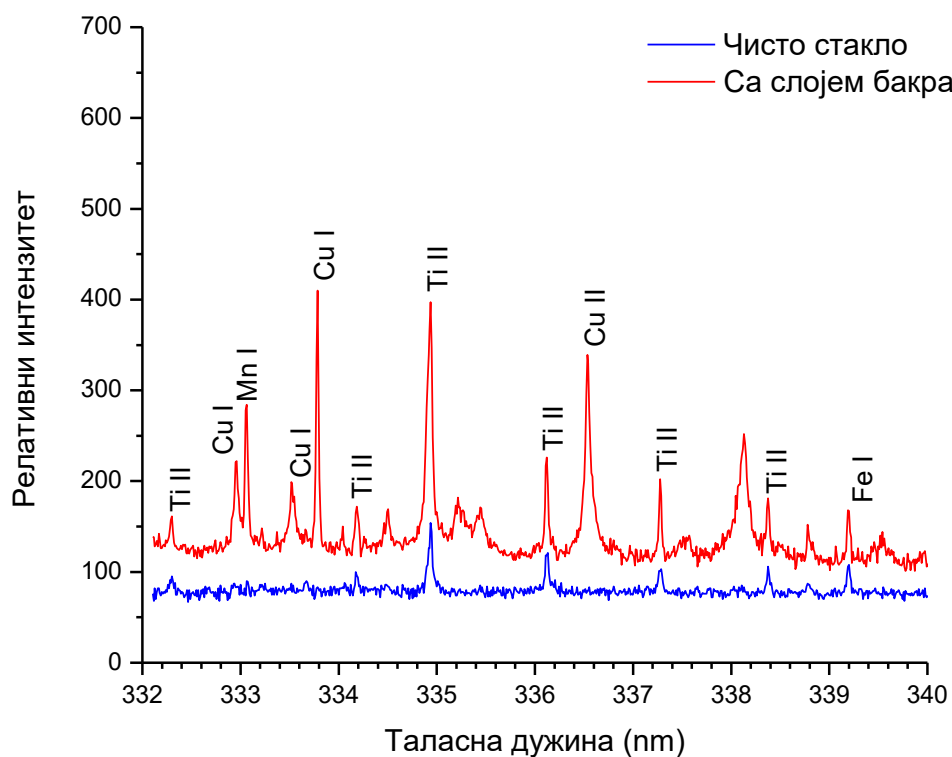
Слика 5.15 XRF спектар провидног стакла

5.3. *NELIBS* анализа стакла

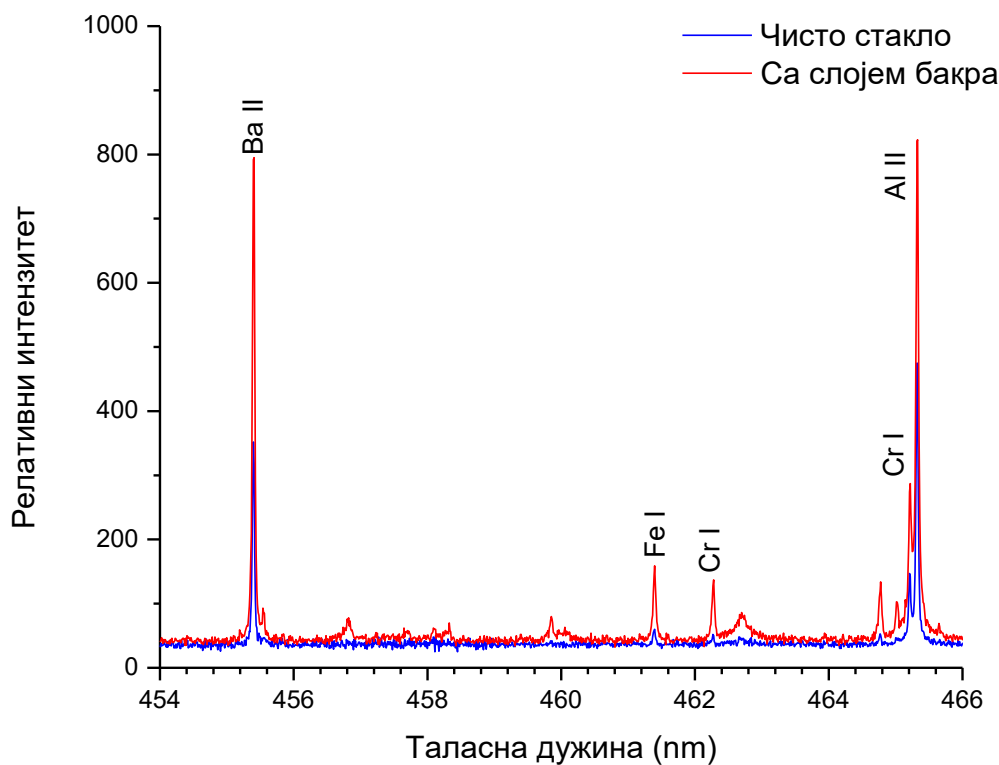
За потребе *NELIBS* анализе коришћена су четири узорка обојеног стакла, који су претходно напарени танким слојем бакра, у трајању од 20 секунди. Приликом напаравања, део површине сваког узорка био је заштићен, да би се омогућило директно поређење резултата добијених из области са баком и без бакра. На овај начин омогућено је испитивање утицаја слоја бакра на интензитете емисионих линија, однос сигнала према шуму (*SNR*) и однос сигнала према позадини (*SBR*). Добијени емисиони спектри су приказани на сликама 5.16–5.18. Спектри добијени применом *NELIBS* технике одликују се уским и добро дефинисаним емисионим линијама, што указује на стабилне услове у плазми. Поређењем са спектрима добијеним класичним *LIBS* поступком уочено је значајно повећање интензитета емисионих линија, у појединим случајевима и до десет пута. Ово повећање интензитета резултат је ефикаснијег формирања плазме, где је пренос топлоте са металног слоја на површину узорка главни механизам за побољшање *LIBS* сигнала. У табели 5.3 представљене су вредности односа сигнала према шуму и позадини за шест спектралних линија, како за области прекривене баком, тако и за области чистог стакла. *NELIBS* значајно утиче на побољшање односа сигнала према шуму и сигнала према позадини у поређењу са конвенционалним *LIBS*-ом.



Слика 5.16 *LIBS* спектар браон стакла у области 258–264 nm



Слика 5.17 LIBS спектар браон стакла у области 332–340 nm



Слика 5.18 LIBS спектар браон стакла у области 454–466 nm

Табела 5.3 Вредности односа сигнала према шуму (SNR) и сигнала према позадини (SBR) за шест спектралних линија узорака чистог стакла и са слојем бакра

Линија	Таласна дужина (nm)	SNR		SBR	
		Чисто стакло	Са слојем бакра	Чисто стакло	Са слојем бакра
Fe II	258,59	12,40	79,85	0,90	5,07
Fe II	261,18	18,76	93,34	1,02	6,24
Ti II	334,93	13,70	65,17	0,73	1,77
Ti II	336,12	11,83	28,32	0,50	0,85
Ba II	455,45	74,99	175,38	8,35	17,17
Cr I	462,27	4,02	28,75	0,35	1,92

5.4. Квантитативна *LIBS* анализа стакла

Квантитативна анализа подразумева одређивање концентрације анализата у испитиваном узорку. За квантитативну *LIBS* анализу могу се применити два приступа:

- *LIBS* без калибрације (*Calibration Free LIBS – CF LIBS*). Основна идеја која стоји иза овог приступа је компензација ефекта основе применом основних једначина, изведених из претпоставке да постоји локална термодинамичка равнотежа, на спектралне податке како би свако појединачно мерење било доследно и да би се избегло поређење са калибрационим кривама и референтним узорцима. Ова идеја настала је из запажања да је емисија плазме у *LIBS*-у веома осетљива на промене основе узорка и да се основа посматра као део аналитичког проблема и да се анализира заједно са анализом [160].
- Калибрациони приступ који захтева коришћење скупа калибрационих стандарда чији је састав сличан саставу узорка који се анализира. Примена ових стандарда помаже у смањењу ефекта основе, с обзиром на то да су основа стандарда и узорка идентичне [161]. Након идентификације линија у снимљеним спектрима, приступа се квантитативној анализи. Ова анализа захтева мерење интензитета емисионе линије анализата, одређивањем површине пика. Површина пика заједно са ширином на полувисини пика добијају се фитовањем емисионе линије одговарајућим функцијама профила који најбоље описују ту линију. Две најчешће коришћене функције за фитовање спектралних линија су Гаусова и Лоренцова [162].

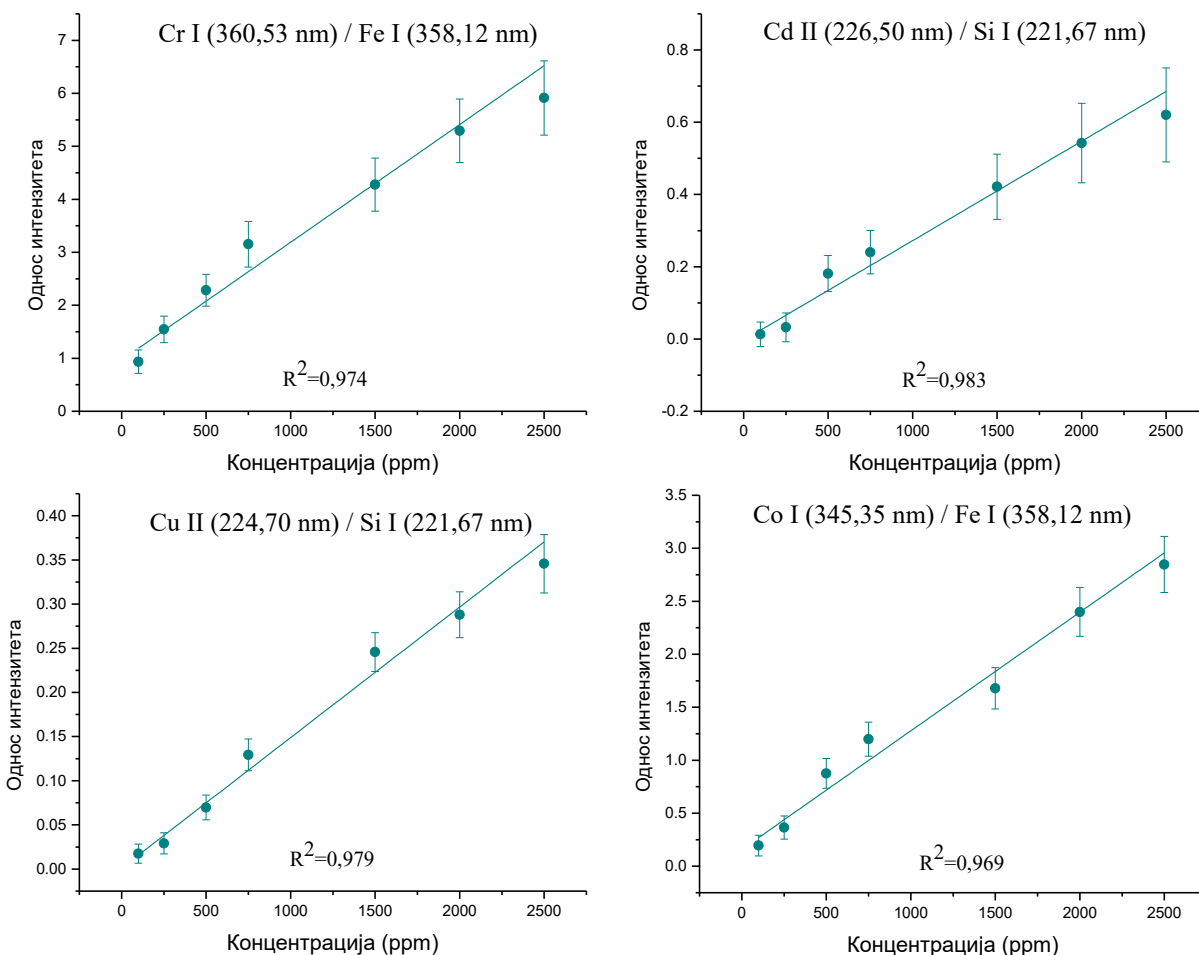
Како *CF LIBS* метода није погодна за анализу материјала са значајним садржајем неметала, посебно ако се ради о елементима који су присутни у ваздуху, примењена је метода калибрационе криве, односно коришћени су стандардни узорци стакла познате концентрације. Методом калибрационе криве извршена је квантитативна елементна анализа стакла за неколико елемената од интереса који боје стакло: Cd, Cr, Co и Cu. У табели 5.4. дати су спектрални параметри линија које су коришћене за калибрацију. Да би се превазишао проблем флукуације интензитета, сигнал линије анализата је нормализован коришћењем интензитета линије унутрашњег стандарда. Унутрашњи стандард је обично једна од компоненти испитиваног материјала познате концентрације [163]. У идеалном

случају, када су енергије експитације и јонизације анализата и унутрашњег стандарда веома блиске, утицај флукутације температуре ће бити елиминисан, односно примена унутрашњег стандарда је максимално ефикасна. У већини случајева не могу се избећи одређене разлике у енергијама експитације и јонизације анализата и унутрашњег стандарда. Без обзира на ову чињеницу, утицај температурних флукутација је несумњиво смањен. За све анализе, калибрационе криве су конструисане коришћењем односа интензитета емисионе линије анализата и интензитета линије унутрашњег стандарда. Као унутрашњи стандарди коришћени су гвожђе и силицијум. Линија Si I 221,67 nm коришћена је за нормализацију линија кадмијума и бакра, док је линија Fe I 358,12 nm коришћена за нормализацију линија хрома и кобалта. Избор елемената и њихових линија за поређење, као унутрашњег стандарда, био је ограничен ширином спектралног интервала који може да се сними коришћењем експерименталном поставком (око 21 nm).

Табела 5.4 Спектрални параметри емисионих линија коришћених за конструкцију калибрационих кривих [149]

Елемент	Врста	Енергија јонизације $E_{ion}(eV)$	Таласна дужина λ (nm)	Доњи ниво E_i (eV)	Горњи ниво E_k (eV)	$g_k A_{ki}$ ($10^8 s^{-1}$)
Cr	Cr I	6,77	360,53	0,00	3,44	8,10
Cd	Cd II	16,91	226,50	9,28	14,76	0,84
Cu	Cu II	20,29	224,70	2,72	8,23	16,00
Co	Co I	7,88	345,35	0,43	4,02	13,00

Добијене аналитичке криве приказане су на слици 5.19, а добијени су из LIBS спектра лабораторијски припремљених калибрационих стандарда, чије су концентрације приказане у табели 4.1. Нормализацијом аналитичког сигнала са интензитетом линија унутрашњег стандарда добијене су аналитичке криве добре линеарности у читавом анализираном опсегу концентрација, од 100 до 2500 ppm. Коефицијент детерминације (R^2) био је у распону од 0,969 до 0,983, у зависности од елемента. Без нормализације, R^2 је био у опсегу од 0,741 до 0,903. Упркос неким разликама у вредностима енергија експитације и јонизације за анализе и унутрашње стандарде, примена унутрашњег стандарда је значајно побољшала линеарност калибрационих кривих.

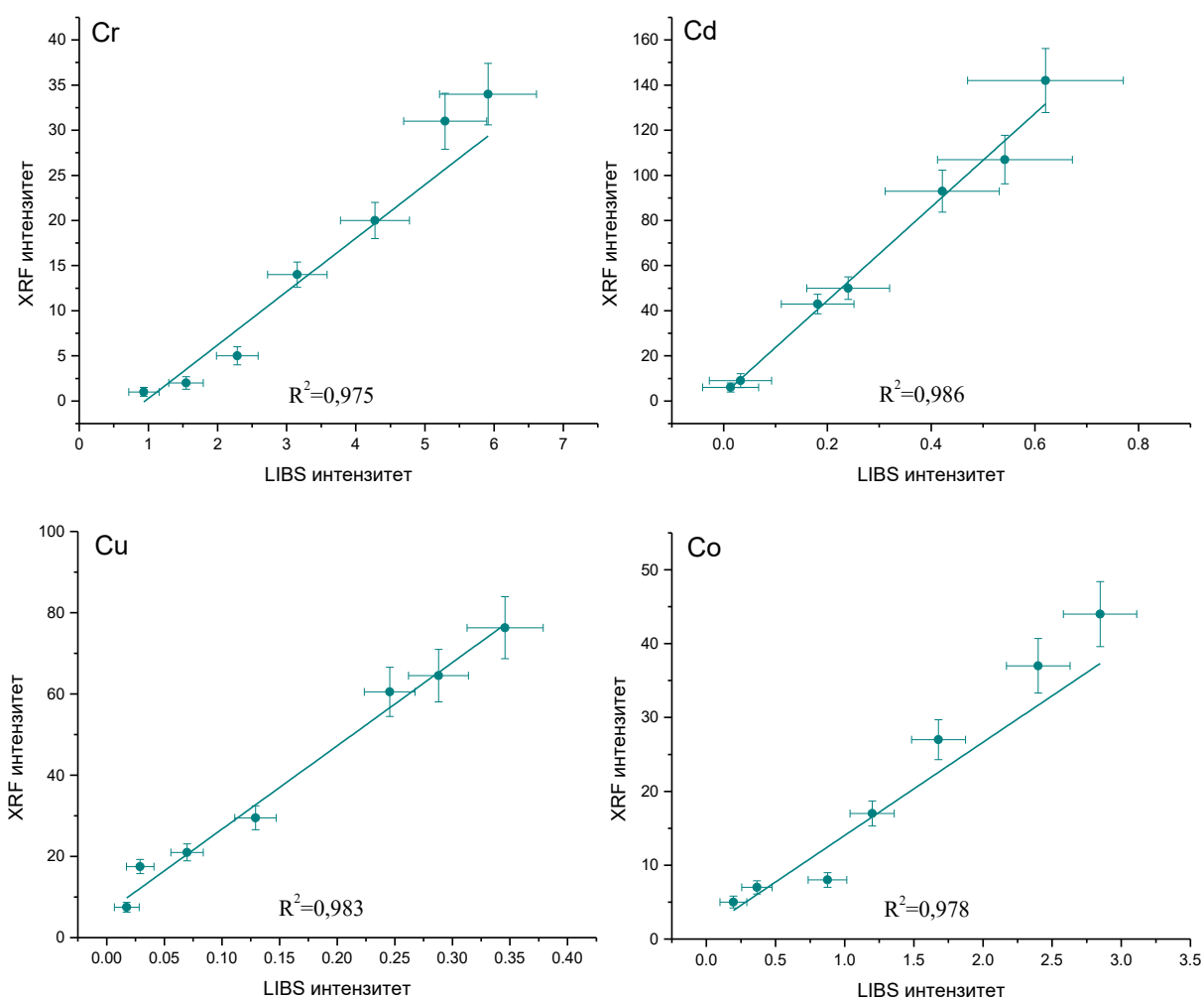


Слика 5.19 Калибрациони дијаграми за хром, кадмијум, бакар и кобалт

На основу добијених калибрационих графика процењене су непознате концентрације елемената у три узорка стакла. Концентрације анализата у узорцима стакла су такође одређене *XRF* техником, као контролном методом. Добијено је добро слагање експерименталних резултата, што је и приказано у табели 5.5. За ниже концентрације разлика је око 10 %, а за веће концентрације анализата слагање је још боље. С обзиром на ограничену прецизност *XRF* технике, може се претпоставити да је прецизност описане *LIBS* технике за анализу стакла свакако боља од 10 %, што је чини погодном за квантитативну анализу стакла. Слика 5.20 приказује интензитет *XRF* сигнала као функцију интензитета *LIBS* сигнала, за сва четири анализирана анализата. Добијена је добра корелација, што је још једна потврда употребљивости *LIBS* технике за квантитативну анализу стакла.

Табела 5.5 Концентрације елемената у узорцима стакла одређене LIBS и XRF техником

Елемент	Концентрација (ppm)					
	Узорак 1		Узорак 2		Узорак 3	
	LIBS	XRF	LIBS	XRF	LIBS	XRF
Cr	330 ± 20	380 ± 30	1900 ± 300	1800 ± 200	1100 ± 200	1200 ± 100
Cd	390 ± 40	370 ± 20	1300 ± 200	1200 ± 90	1700 ± 200	1800 ± 200
Cu	1900 ± 300	1800 ± 200	370 ± 60	340 ± 30	1120 ± 200	1200 ± 200
Co	380 ± 50	330 ± 70	1700 ± 200	190 ± 200	1200 ± 100	1200 ± 200



Слика 5.20 Поређење XRF и LIBS интензитета сигнала

5.5. Границе детекције

Граница детекције (*Limit of Detection*–*LOD*) дефинише се као најнижа концентрација анализираног елемента која се може поуздано уочити примењеном аналитичком техником и представља један од основних параметара у аналитичкој хемији. Граница детекције зависи од основе у којој се налази, али и од експерименталне поставке која се користи за анализу. Из тог разлога, *LOD* се често користи за упоређивање перформанси различитих техника или варијације исте технике, у смислу њихових аналитичких способности. Границе детекције елемената за које су у претходном поглављу конструисане калибрационе криве (Cr, Co, Cd и Cu) израчунате су применом формуле:

$$LOD = \frac{3 \cdot \sigma}{s} \quad (5.2)$$

где је σ стандардна девијација интензитета позадине, а s нагиб калибрационе криве. Параметар σ се може одредити као стандардна грешка калибрационе криве и лако се добија регресионом анализом [164]. Границе детекције за остале елементе су израчунате коришћењем формуле:

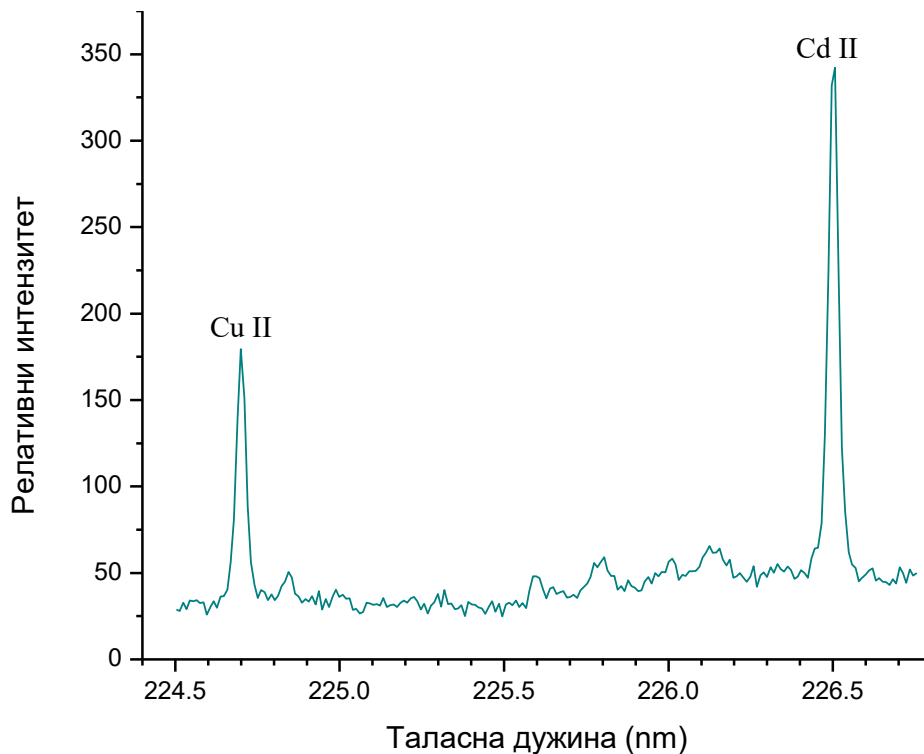
$$LOD = \frac{3 \cdot c}{SNR} \quad (5.3)$$

где је c позната концентрација анализата, одређена *XRF* техником, *SNR* је однос сигнала према шуму, који се израчунава помоћу једначине 5.1. У табели 5.6 су приказане вредности граница детекције за елементе присутне у стаклу.

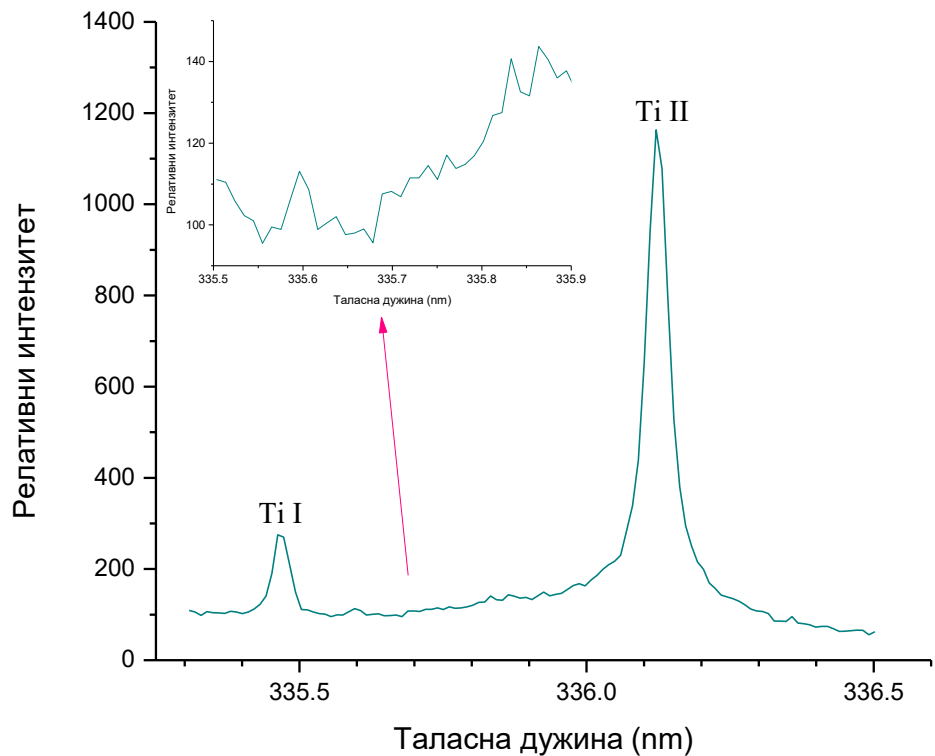
Табела 5.6 Границе детекције за *LIBS* анализу стакла

Елемент	Таласна дужина линије (nm)	Граница детекције (ppm)
Cr	357,87	13
Co	356,93	15
Cd	226,51	19
Cu	224,69	24
Mn	257,61	19
Ti	334,94	22
Ca	370,60	303
Fe	371,99	8
K	404,41	145
Pb	405,78	32

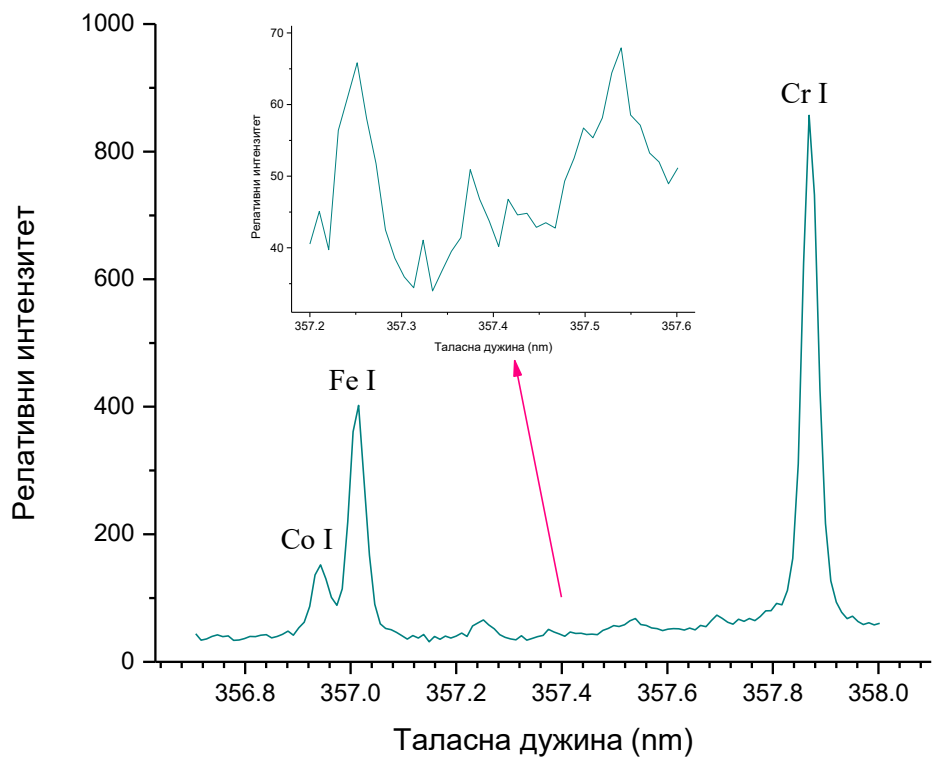
Због високог садржаја Са у стаклу, вредност границе детекције је процењена коришћењем спектралне линије која не показује самоапсорпцију (Са II 370,60 nm) за примењене експерименталне услове. Добијена је велика вредност јер линија Са II 370,60 nm има значајно мањи интензитет од најинтензивнијих спектралних линија калцијума, па је процењена вредност релевантна за анализиране узорке са високим садржајем калцијума. Исти аргумент важи за вредност границе детекције за калијум. Добијене вредности су довољно ниске да би се одредио хемијски састав различитих узорака стакла. Спектри на којима се налазе линије коришћене за одређивање граница детекције приказани су на сликама 5.21–5.24.



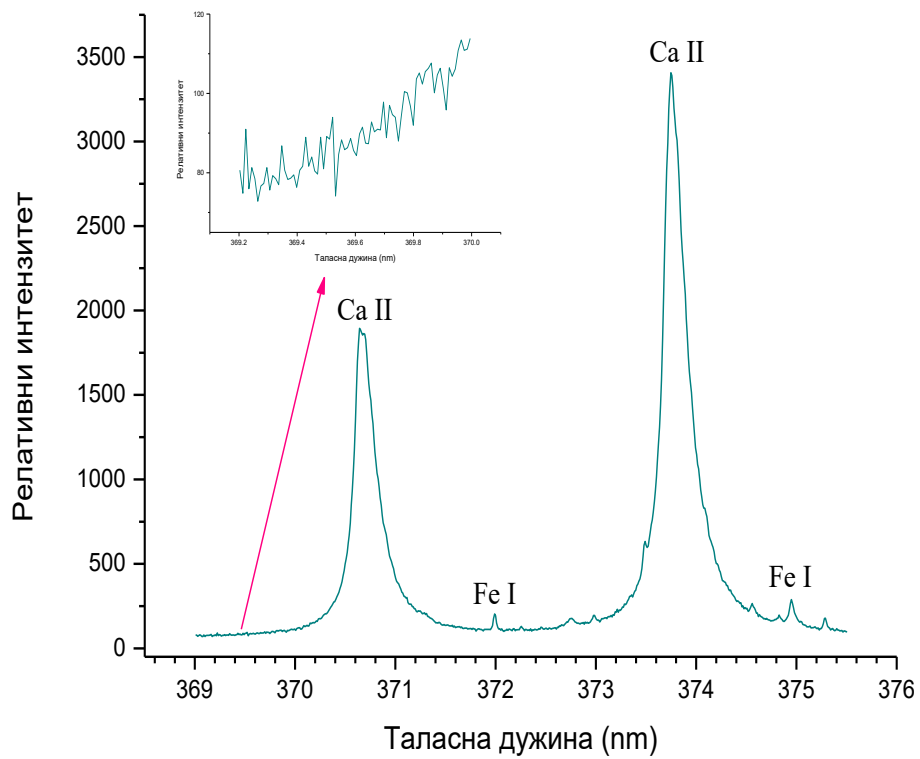
Слика 5.21 Део LIBS спектра на коме су приказане линије Cd II и Cu II



Слика 5.22 Део LIBS спектра на коме су приказане линије Ti I и Ti II



Слика 5.23 Део LIBS спектра на коме су приказане линије Co I, Fe I и Cr I



Слика 5.24 Део LIBS спектра на коме су приказане линије Ca II

5.6. Дијагностика плазме

У циљу карактеризације ласерски индуковане плазме и ексцитационих услова у плазми, који су важни за елементну анализу, два главна параметра плазме, концентрација електрона и температура, одређени су коришћењем уобичајених метода оптичке емисионе спектрометрије.

5.6.1. Одређивање температуре плазме из односа интензитета две јонске линије

Под условом да постоји локална термодинамичка равнотежа у плазми, температура плазме се може израчунати из односа интензитета две спектралне линије истог елемента, које потичу из различитих горњих нивоа и истог су степена јонизације. Ако се узму у обзир две линије, таласних дужина λ_1 и λ_2 , исте врсте, које имају различите вредности енергије горњих нивоа $E_1 \neq E_2$, релативни однос интензитета се може применити за израчунавање температуре плазме [99]. Однос интензитета две јонске линије гвожђа (Fe II 256,25 nm и Fe II 261,19 nm) искоришћен је за одређивање температуре плазме, помоћу једначине (2.21). Спектрални параметри линија коришћених за прорачун температуре плазме преузети су из *NIST* базе података [149] и приказани су у табели 5.7. Део *LIBS* спектра са линијама коришћеним за одређивање температуре плазме приказан је на слици 5.25. Температура одређена применом једначине 5.4. износила је 12600 K.

Предност ове методе је у томе што представља најједноставнији и најбржи начин за одређивање температуре плазме, због предуслова да су потребне само две емисионе линије које имају довољно различите енергије горњих нивоа. Такође, температура се може одредити и за узорке који не емитују спектар богат линијама или садрже само неколико емисионих линија које су унутар регистрованог спектралног опсега инструмента [165].

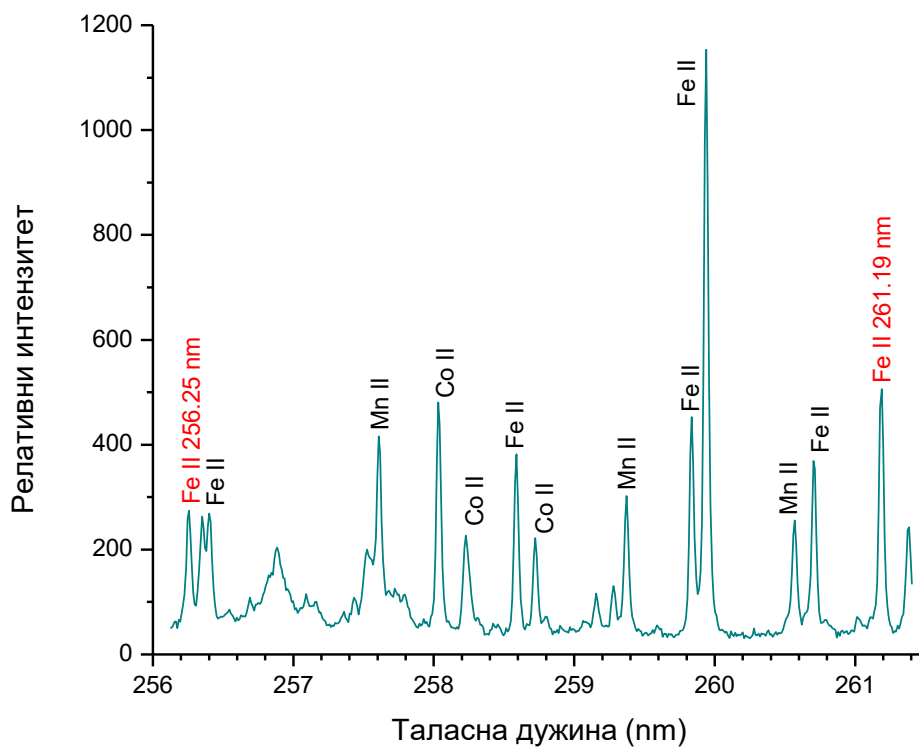
Коришћена *LIBS* експериментална поставка региструје спектралну емисију интегрално у времену и делимичо интегрално у простору, с обзиром на то да део плазме пројектован на улазни разрез спектрографа обухвата топлије зоне ближе оси плазме и хладније периферне зоне. Овај начин аквизиције емисије плазме је погодан за спектрохемијску анализу јер избегава интензивно континуално зрачење које се емитује у раним фазама еволуције плазме. Са друге стране, код оваквог начина аквизиције, посебну пажњу треба обратити на физички смисао мерених параметара плазме. Температура и густина електрона морају бити одређени и временски и просторно, што подразумева временски и просторно разложена мерења, тј. примену Абелове инверзије. Параметри плазме одређени без временског и просторног разлагања спектралне емисије, као што је урађено у овом раду, у литератури се обично називају „*apparent*“ вредностима, тј. вредностима које су измерене примењеним дијагностичким методама, иако немају пун физички смисао, као вредности добијене просторно–временски разложеним мерењима [166]. Јони и атоми различитих елемената имају максималну емисију у различитим временима еволуције плазме и то из различитих делова плазме (топлијих или хладнијих), у зависности од енергије јонизације и побуђивања.

Ипак, привидна температура и концентрација електрона су значајни за описивање ексцитационих услова емисије анализата у плазми, посебно за поређење различитих услова у плазми, у зависности од параметара *LIBS* експерименталне поставке. Такође, коришћењем добијених вредности за N_e и T , може се испитати испуњеност критеријума за постојање *LTP* у плазми добијеној под различитим експерименталним условима [52]. Иако се

испуњеност критеријума процењује коришћењем „*apparent*“ вредности за N_e и T , такав закључак ће бити релевантан за описивање услова побуђивања у плазми, имајући у виду аналитичке примене.

Табела 5.7 Спектрални параметри линија гвожђа [149]

Линија	Измерени интензитет	Енергија ексцитације (eV)	$g_k A_{ki} (10^8 s^{-1})$
Fe II 256,25 nm	200	5,82	10,7
Fe II 261,19 nm	450	4,79	9,6

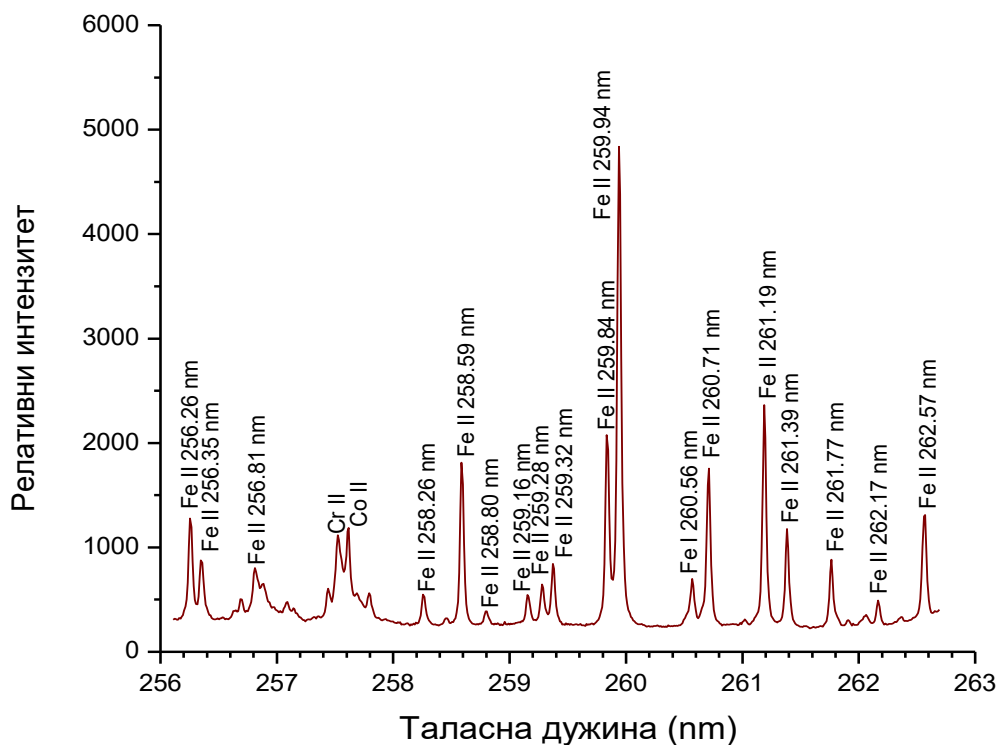


Слика 5.25 Део LIBS спектра на коме су приказане линије гвожђа које су коришћене за одређивање температуре плазме

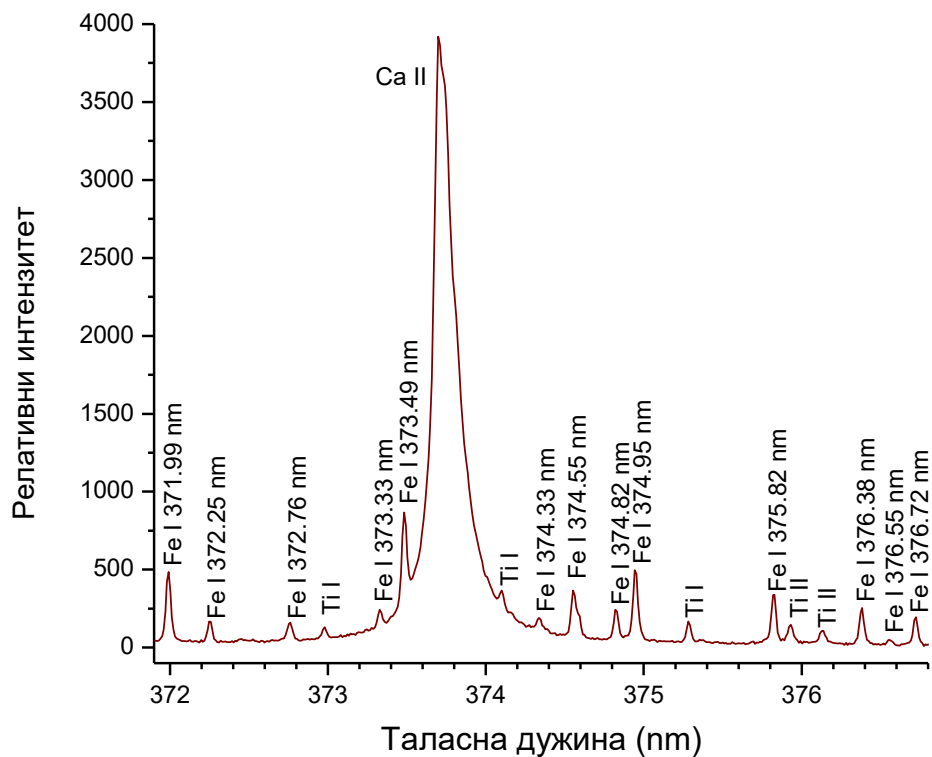
5.6.2. Одређивање температуре плазме методом Болцманове праве

Одређивање температуре плазме индуковане *TEA CO₂* ласером

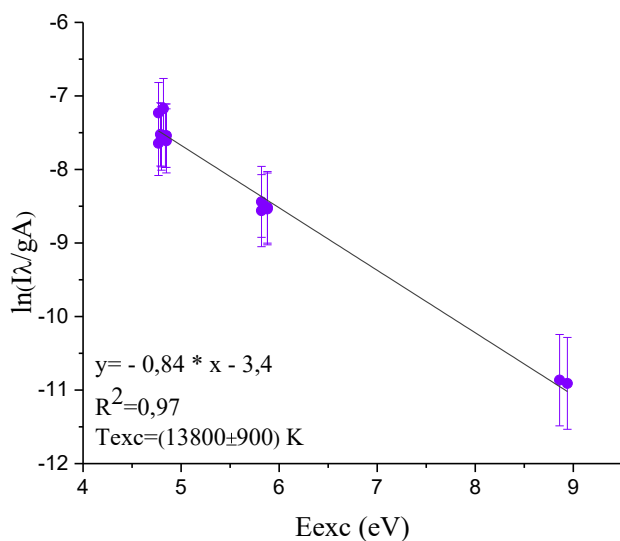
Екситациона температура плазме индуковане *TEA CO₂* ласером на браон стаклу, одређена је методом Болцманове праве, коришћењем измереног интегралног интензитета неколико јонских и атомских линија гвожђа, које су обележене на *LIBS* спектрима на слици 5.26 и слици 5.27. Температура је израчуната из нагиба Болцманове праве, $\ln(I\lambda/g_k A_{ki}) = f(E_{exc})$. У табели 5.8 дати су спектрални параметри емисионих линија коришћени за конструисање Болцманове праве. Све константе су преузете из *NIST* базе података [149]. На слици 5.28 и слици 5.29 су приказане Болцманове праве за атомске и јонске линије гвожђа, респективно. Температура од $(7300 \pm 600) K$ је добијена на основу атомских линија гвожђа, док је на основу јонских линија израчуната температура од $(13800 \pm 900) K$. Грешке су одређене као стандардна девијација нагиба Болцманове праве и износиле су око 10%. Разлика у температури која је добијена на основу атомских и јонских линија указује да се атомске и јонске линије емитују из различитих делова плазме. Периферни део плазме има значајно нижу температуру од централног дела и садржи већу концентрацију атома, док се у средишњем делу плазме налази већа концентрација јона.



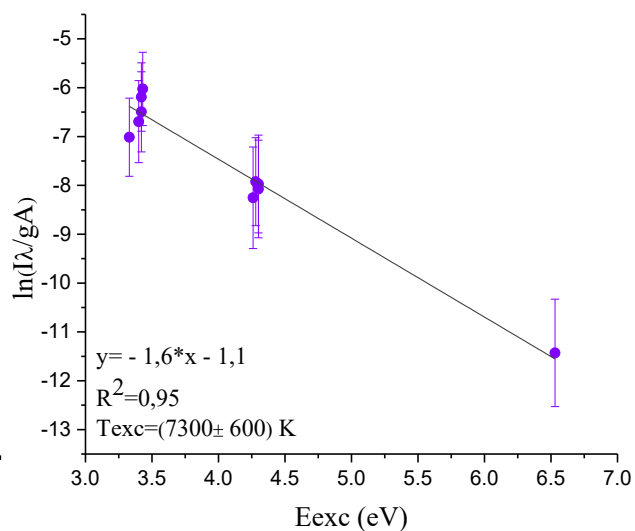
Слика 5.26 Део *LIBS* спектра браон стакла на коме су приказане јонске линије гвожђа



Слика 5.27 Део LIBS спектра браон стакла на коме су приказане атомске линије гвођџа



Слика 5.28 Болцманова права конструирана коришћењем јонских линија



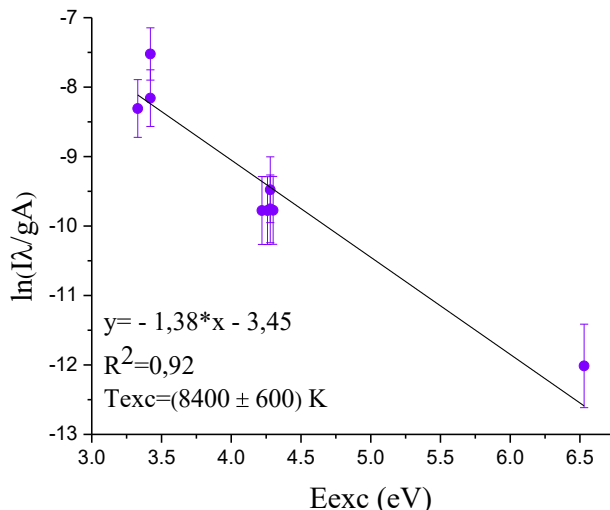
Слика 5.29 Болцманова права конструирана коришћењем атомских линија

Табела 5.8 *Спектрални параметри емисионих линија гвожђа који су коришћени за конструисање Болцманове праве [149]*

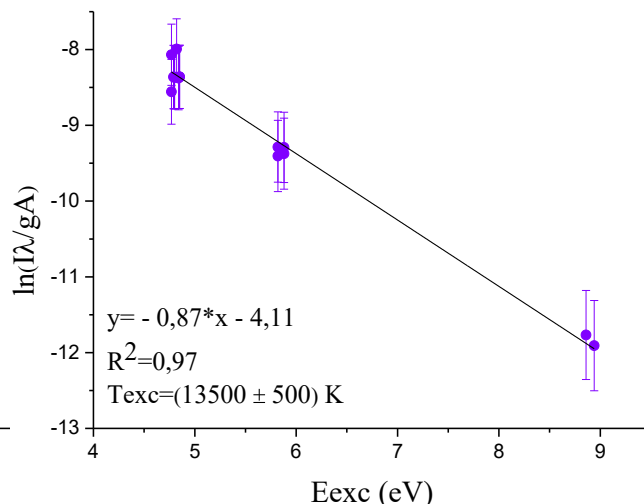
Fe II			Fe I		
$\lambda(nm)$	$g_k A_{ki}$ ($10^8 s^{-1}$)	$E_k (eV)$	$\lambda(nm)$	$g_k A_{ki}$ ($10^7 s^{-1}$)	$E_k (eV)$
256,26	10,7	5,82	371,99	17,8	3,33
256,35	6,04	5,88	372,25	2,48	3,42
258,26	3,50	5,88	372,76	11,2	4,28
258,59	7,15	4,80	373,33	1,94	3,43
258,80	16,9	8,94	374,33	7,80	4,30
259,16	3,40	5,82	374,55	8,05	3,40
259,28	43,8	8,86	374,82	4,58	3,42
259,84	5,58	4,82	375,82	44,4	4,26
259,94	23,5	4,77	376,55	143	6,53
260,71	6,92	4,84	376,72	19,2	4,30
261,19	9,60	4,79			
261,39	4,24	4,85			
261,77	2,93	4,8			
262,17	1,12	4,85			
262,57	3,52	4,77			

Одређивање температуре плазме индуковане *Nd:YAG* ласером

Након анализе истог узорка браон стакла, који је претходно напарен танким слојем бакра, извршено је одређивање температуре плазме индуковане *Nd:YAG* ласером. Температура плазме је одређена методом Болцманове праве на основу интензитета одабраних атомских и јонских линија у емисионим спектрима. На основу атомских линија добијена је температура од (8400 ± 600) K, док је из јонских линија процењена виша вредност температуре, од (13500 ± 500) K. Разлика између ових вредности последица је различитих зона емисије атомских и јонских линија унутар плазме. Добијени резултати показују добру сагласност са температурама одређеним применом *TEA CO₂* ласера, при чему се све вредности слажу у оквиру експерименталне грешке. Ово потврђује поузданост примене методе Болцманове праве за одређивање температуре плазме и указује да се, упркос разликама у типу ласера, добијају упоредиви резултати за исти узорак стакла.



Слика 5.30 Болцманова права конструирана коришћењем атомских линија



Слика 5.31 Болцманова права конструирана коришћењем јонских линија

5.6.3. Одређивање концентрације електрона у плазми

Концентрација електрона у плазми индукованој *TEA CO₂* ласером

Концентрација електрона у плазми индукованој на узорцима стакла *TEA CO₂* ласером одређена је мерењем Штаркове ширине три емисионе линије: Fe II 261,19 nm, Si II 385,60 nm и Si I 390,55 nm, слике 5.32–5.34. Доплерово и Штарково ширење су два механизма која највише доприносе ширењу спектралних линија. Допринос Доплеровог ширења потиче углавном од термалног кретања емитујућих врста и процењује се да је реда величине 0,01 nm [167]. Израчунавање концентрације електрона заснива се на Штарковом ефекту уоченом на јонским или атомским спектралним линијама. Лоренцова компонента експериментално одређеног профила је деконволуирана коришћењем једначине 5.4 [168], под претпоставком да је Гаусова компонента једнака инструменталном профилу. Лако се може показати да се за типичне температуре ласерски индуковане плазме, које су релевантне за добијање спектра за аналитичке сврхе, Доплеров допринос Гаусовом профилу може занемарити у односу на инструменталну ширину, изузев код спектралних апарата највиших резолуција, који се ипак ређе користе у спектрохемијске сврхе. Може се претпоставити да је Лоренцова компонента последица Штарковог ширења:

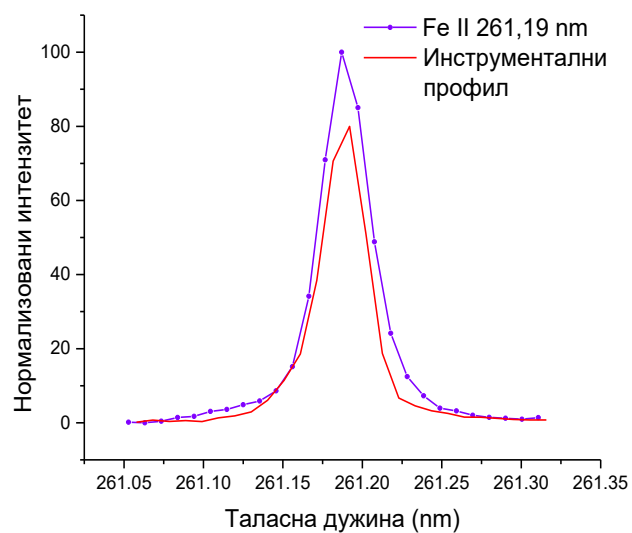
$$w_m = 0,5346w_L + \sqrt{0,2169w_L^2 + w_G^2} \quad (5.4)$$

где је $w_L = w_S$, $w_G = (w_D^2 + w_i^2)^{1/2} \approx w_i$, и $w_m, w_L, w_S, w_G, w_D, w_i$ су измерена, Лоренцова, Штаркова, Гаусова, Доплерова и инструментална ширина, респективно. За одређивање инструменталне ширине (w_i) коришћене су линије живе (Hg I 253,65 nm и Hg I 404,65 nm), емитоване из лампе са ниским притиском живе. Инструментални профил зависи од таласне дужине, па су ове две линије живе одабарне јер се налазе на таласним дужинама које су блиске експерименталним линијама. Инструментални профил Hg I 253,65 nm линије је $FWHM = 0,034$ nm, док је за Hg I 404,65 nm $FWHM = 0,032$ nm. Концентрација електрона је израчуната коришћењем апроксимативне формуле:

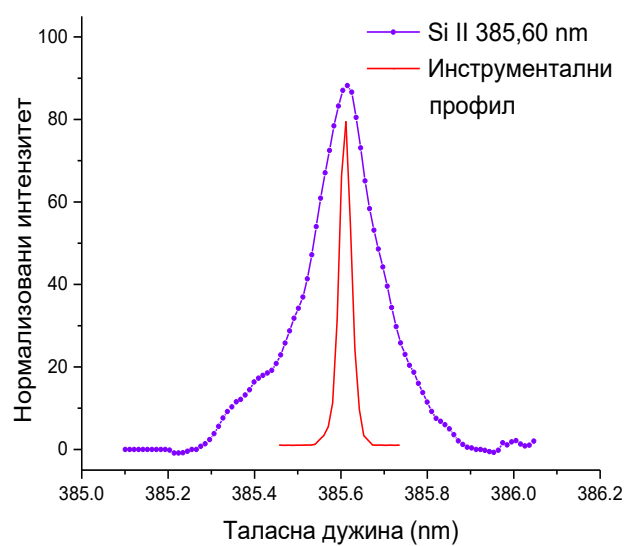
$$N_e = \frac{\Delta\lambda}{2w} \cdot 10^a [cm^{-3}] \quad (5.5)$$

где је N_e концентрација електрона у cm^{-3} , $\Delta\lambda$ је Штаркова ширина ($FWHM$ у nm), w је теоријски параметар Штарковог ширења (за Fe II 261,19 nm $w = 0,0062$ nm, Si II 385,66 nm $w = 0,059$ nm, а за Si I 390,55 nm $w = 0,00135$ nm) [169,170]. За атомске линије параметар a има вредност 16, а за јонске линије 17.

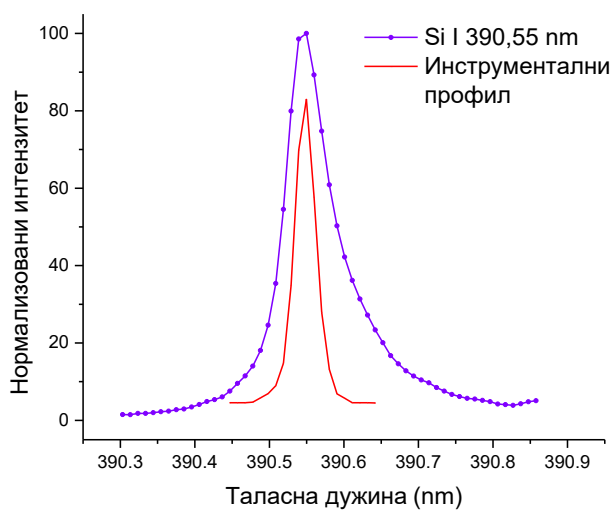
Процењена концентрација електрона за линију Fe II је $2,49 \cdot 10^{17} cm^{-3}$, за Si II је $1,5 \cdot 10^{17} cm^{-3}$, док је за линију Si I ова вредност $2,1 \cdot 10^{17} cm^{-3}$. Вредност добијена коришћењем атомске линије силицијума је мало прецењена, због грешке изазване асиметријом линије [170]. Линија Si I показује очекивану асиметрију профила са доминацијом квадратног Штарковог ефекта, за разлику од линије Si II и то је разлог због којег је вредност концентрације електрона добијена из профила јонске линије поузданија.



Слика 5.32 Профил линије Fe II 261,19 nm и инструментални профил



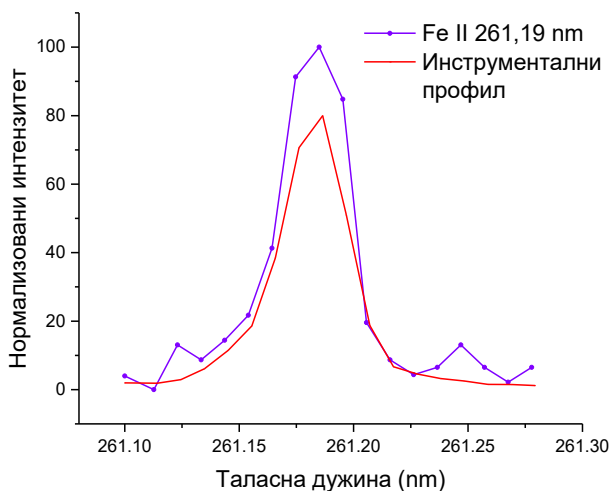
Слика 5.33 Профил линије Si II 385,60 nm и инструментални профил



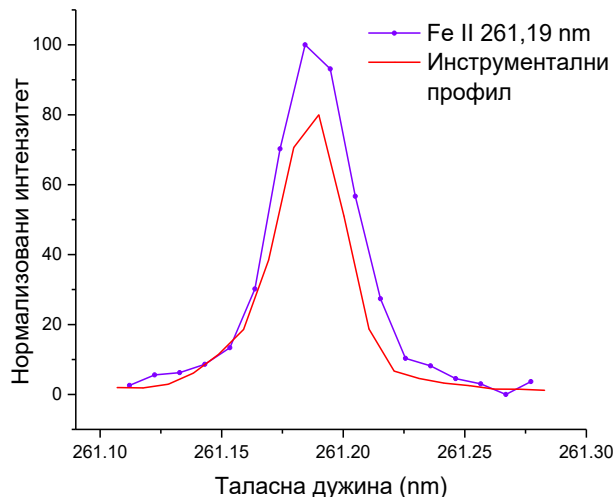
Слика 5.34 Профил линије Si I 390,55 nm и инструментални профил

Концентрација електрона у плазми индукованој *Nd:YAG* ласером

Концентрација електрона у плазми индукованој *Nd:YAG* ласером на браон стаклу, одређена је мерењем Штаркове ширине линије гвожђа, Fe II 261,19 nm. За исти узорак одређене су две вредности концентрације електрона у плазми. Прва вредност је за плазму која је индукована на делу узорка чистог стакла, док је друга вредност за плазму са дела узорка који је био напарен слојем бакра. На сликама 5.35 и 5.36 приказани су Штаркови профили линија из којих су одређене концентрације електрона. Процењена концентрација електрона за линију са чистог стакла је $2,22 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, док је за линију са слојем бакра ова вредност $2,52 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, што представља пораст од приближно 13–14% и указује да присуство танког слоја бакра на површини узорка доводи до формирања гушће плазме током LIBS експеримента. Бакар као метал високе топлотне проводљивости олакшава иницијалну аблацију и јонизацију материјала, чиме се повећава број слободних електрона у плазми.



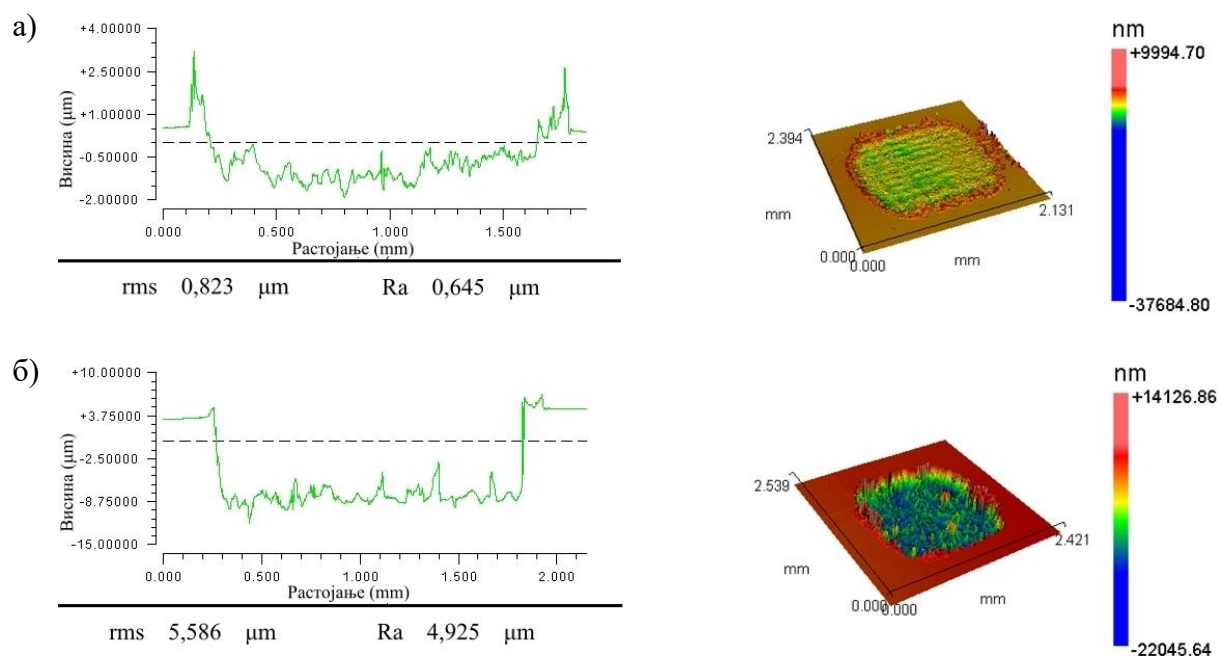
Слика 5.35 Профил линије Fe II 261,19 nm и инструментални профил са дела узорка који није напарен бакром



Слика 5.36 Профил линије Fe II 261,19 nm и инструментални профил са дела узорка који је напарен бакром

5.7. Профилометријска анализа

Морфолошке промене површине узорака испитане су безконтактним оптичким профилометром. Профилометријска анализа узорака озрачених ласерским импулсом енергије 160 mJ, са једним и са три акумулирана импулса, приказује линеарни површински профил и 3D топографску мапу оштећеног подручја, слика 5.37. У оба случаја, оштећено подручје је добро изражено, са ободом кратера формираним од очврслог растопљеног материјала. Линеарни површински профили показују да је дубина кратера $\sim 2 \mu\text{m}$ за један импулс и $\sim 12 \mu\text{m}$ за три акумулирана импулса. Већи степен аблације за други и трећи ласерски импулс је проузрокован већим коефицијентом апсорпције, у поређењу са равном и глатком површином стакла при удару првог ласерског импулса. Храпавост површине се значајно повећава унутар подручја озрачених ласером. Вредности параметара храпавости, Ra (просечна храпавост) и rms (квадратна храпавост), су ниже од $0,1 \mu\text{m}$ за неоштећена подручја и повећавају се на $Ra \sim 0,6 \mu\text{m}$ и $rms \sim 0,8 \mu\text{m}$ за један ласерски импулс, док је за три ласерска импулса $Ra \sim 4,9 \mu\text{m}$ и $rms \sim 5,5 \mu\text{m}$.



Слика 5.37 Профил дубине кратера и 3D морфологија површине узорка стакла за а) један ласерски импулс б) три акумулирана ласерска импулса

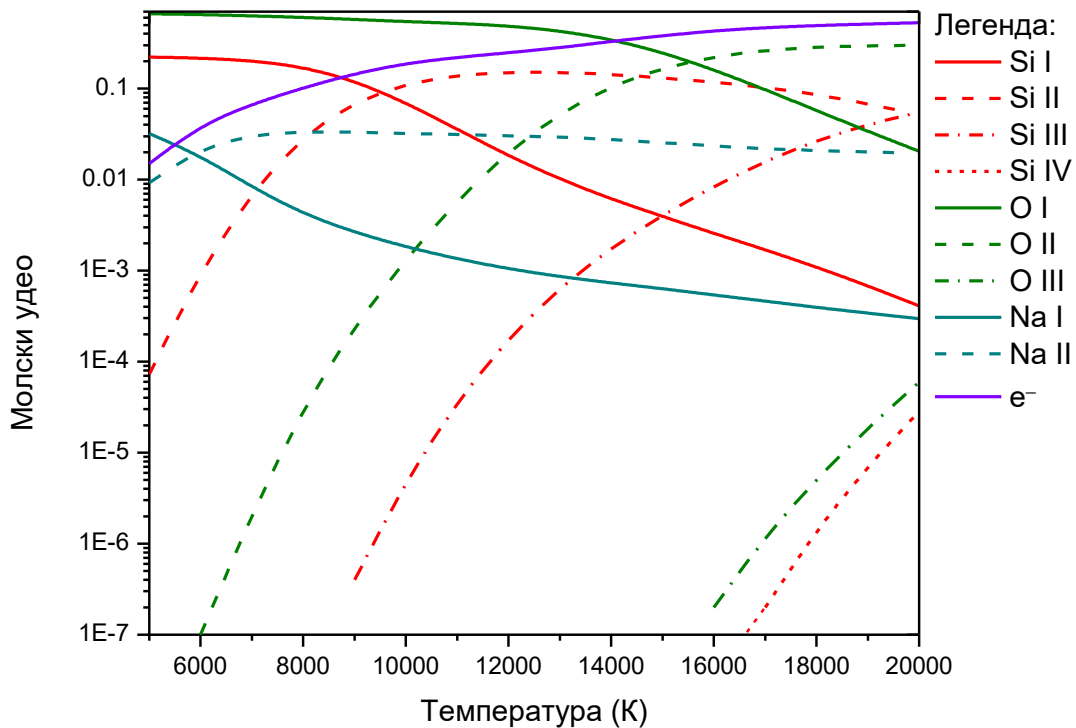
5.8. Израчунавање равнотежног састава плазме индуковане на стаклу

Равнотежни састав плазме добијене ласерском аблацијом израчунат је коришћењем програма који је описан у поглављу 4.6, за четири обојена стакла чији је елементни састав утврђен *XRF* техником. Приликом прорачуна, у обзир су узети елементи чија је концентрација била ≥ 300 ppm. Молски проценти елемената приказани су у табели 5.9. Прорачуни су извршени под претпоставком да након ласерске аблације у генерисаној плазми нема молекулских врста, већ је сва супстанца у стању атома, јона и слободних електрона. Анализа састава плазме односи се на одређени интервал времену када је плазма у условима локалне термодинамичке равнотеже и пре него што дође до мешања са околним гасом, што се дешава приближно 1 до 100 ns након ласерског импулса. Равнотежни састав плазме је рачунат у температурском интервалу од 5000 до 20000 K, релевантном за *LIBS* технику, са кораком од 1000 K. Израчунавање састава плазме на свакој температури је вршено под претпоставком да је укупни притисак константан, 1 atm (101 325 Pa). Такође су израчунати параметри плазме као што су Дебајева дужина, полупречник јонске сфере и смањење јонизационог потенцијала.

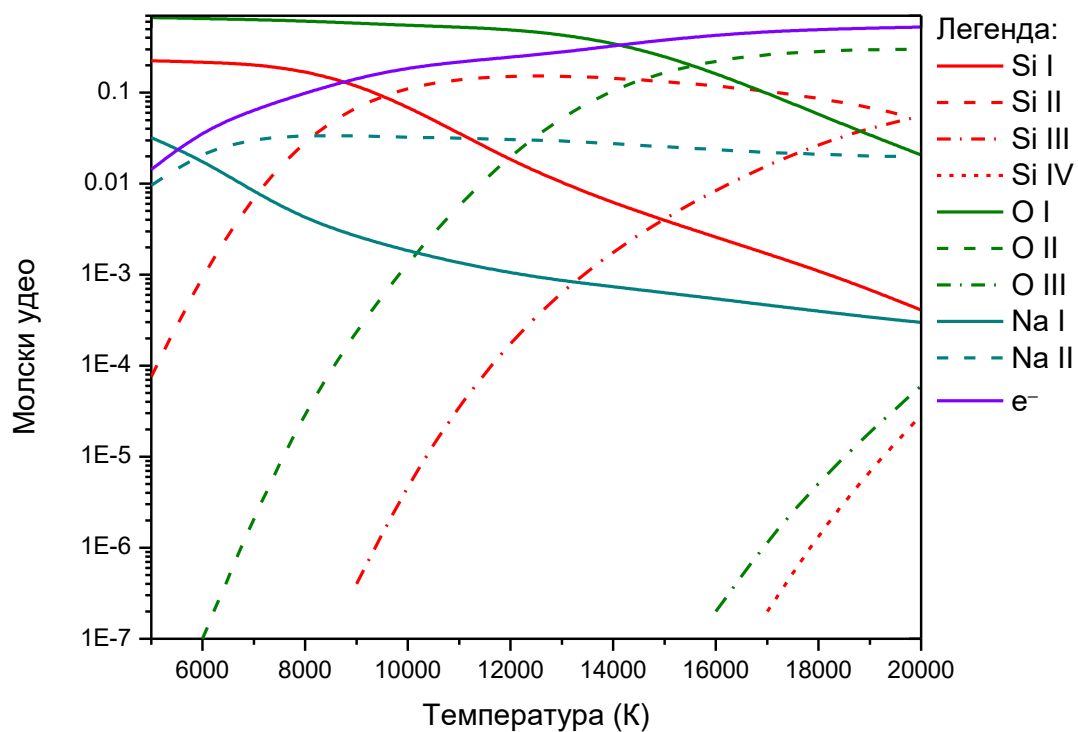
Равнотежни молски удели главних компоненти плазме (Si, O и Na) индуковане на четири узорка стакла, у датом опсегу температура, заједно са молским уделом електрона приказани су на сликама 5.38–5.49. Молски удели споредних компоненти које су присутне у нижим концентрацијама (Ca, K, Mg и Al) су приказани на сликама 5.38–5.41, док су молски удели компонената у траговима приказани на сликама 5.42–5.45. На сликама 5.46–5.49 се може видети како се удео неутралних врста постепено смањује са порастом температуре, тако да на 20000 K оне постају занемарљиве. Изузетак је O I, који има високу енергију јонизације и опстаје чак и на високим температурама. У опсегу од 5000 до 15000 K, доминирају једноструко јонизоване врсте. На температурама преко 15000 K, у плазми доминирају двоструко јонизоване врсте и наравно електрони, чија концентрација константно расте са порастом температуре.

Табела 5.9 Елементни састав стакла

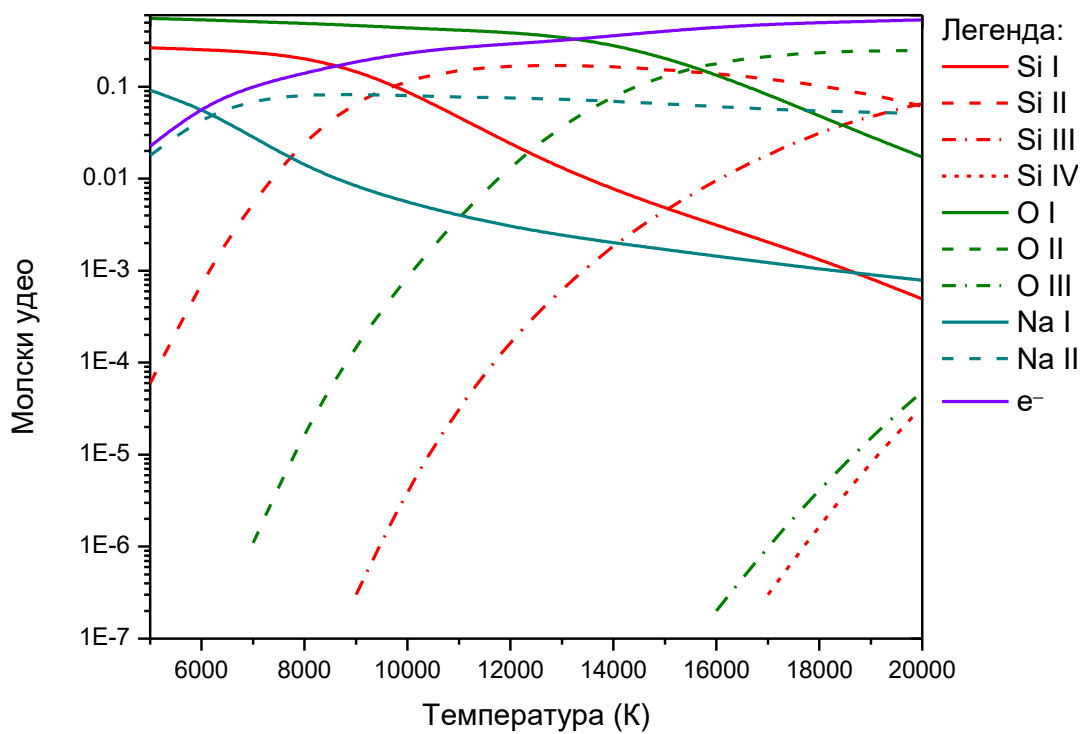
Браон стакло		Плаво стакло		Зелено стакло		Провидно стакло	
Елемент	Молски проценат (%)	Елемент	Молски проценат (%)	Елемент	Молски проценат (%)	Елемент	Молски проценат (%)
Si	22,5	Si	22,7	Si	22,5	Si	22,5
O	67,6	O	67,9	O	67,5	O	67,4
Na	4,19	Na	4,22	Na	4,18	Na	4,18
Ca	3,35	Ca	2,94	Ca	3,51	Ca	3,91
K	0,35	K	0,15	K	0,34	K	0,05
Mg	1,84	Mg	1,85	Mg	1,84	Mg	1,84
Al	0,03	Al	0,03	Al	0,03	Al	0,03
Fe	0,07	Fe	0,01	Fe	0,07	Ti	0,01
Cr	0,02	Co	0,02	Cr	0,05		
Ba	0,01	Ba	0,01	Ba	0,09		



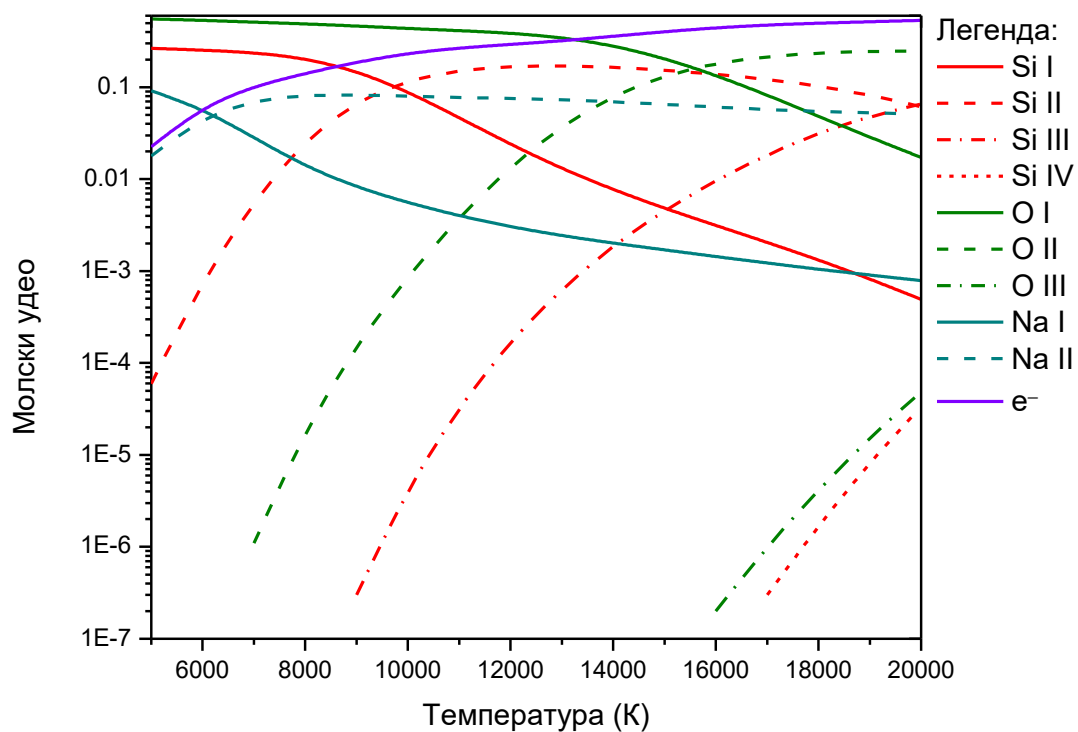
Слика 5.38 Равнотежни молски удели електрона и главних елемената плазме (Na, O и Si) индуковане на браон стаклу



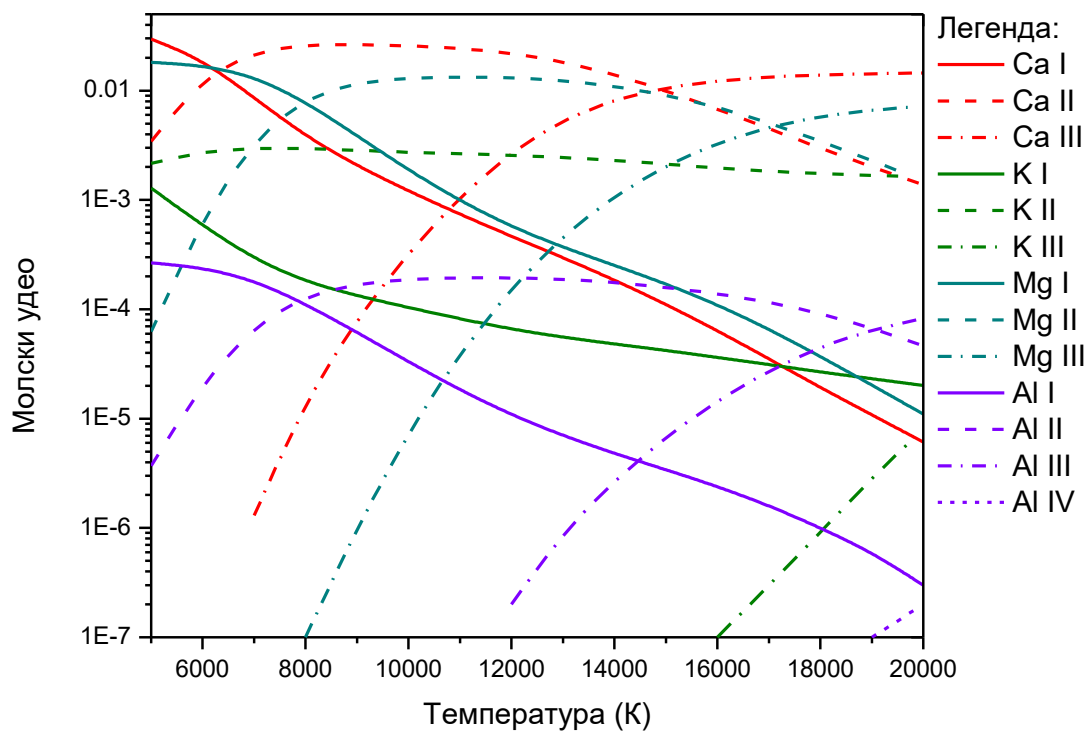
Слика 5.39 Равнотежни молски удели електрона и главних елемената плазме (Na, O и Si) индуковане на плавом стаклу



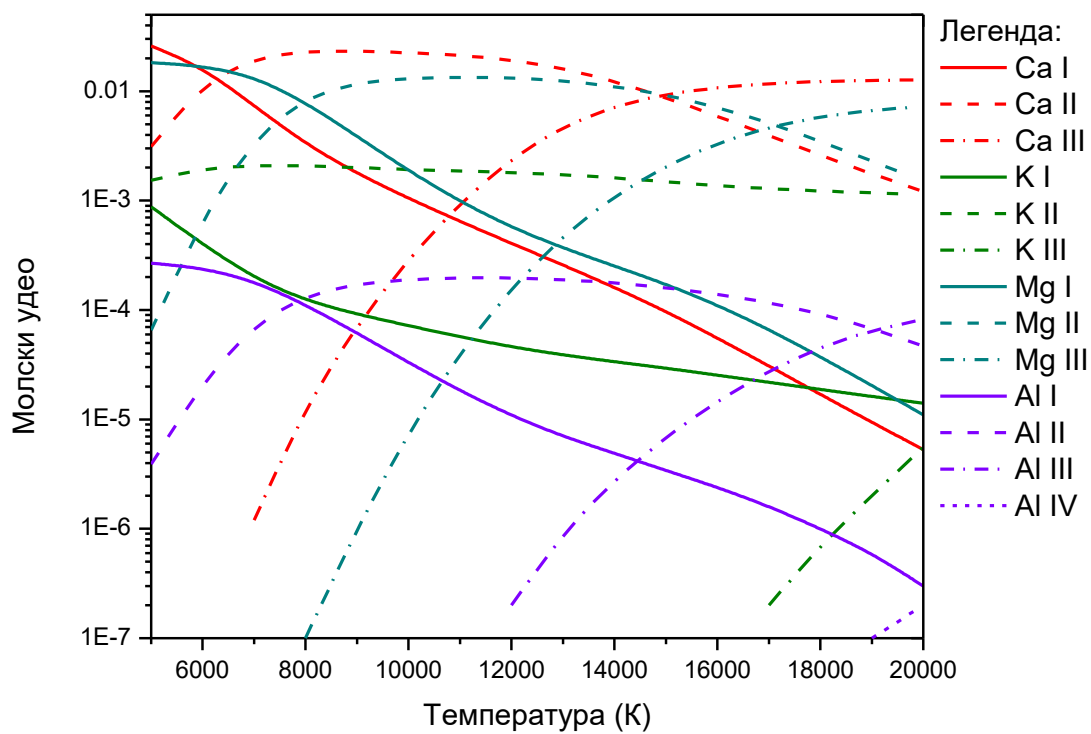
Слика 5.40 Равнотежни молски удели електрона и главних елемената плазме (Na, O и Si) индуковане на зеленом стаклу



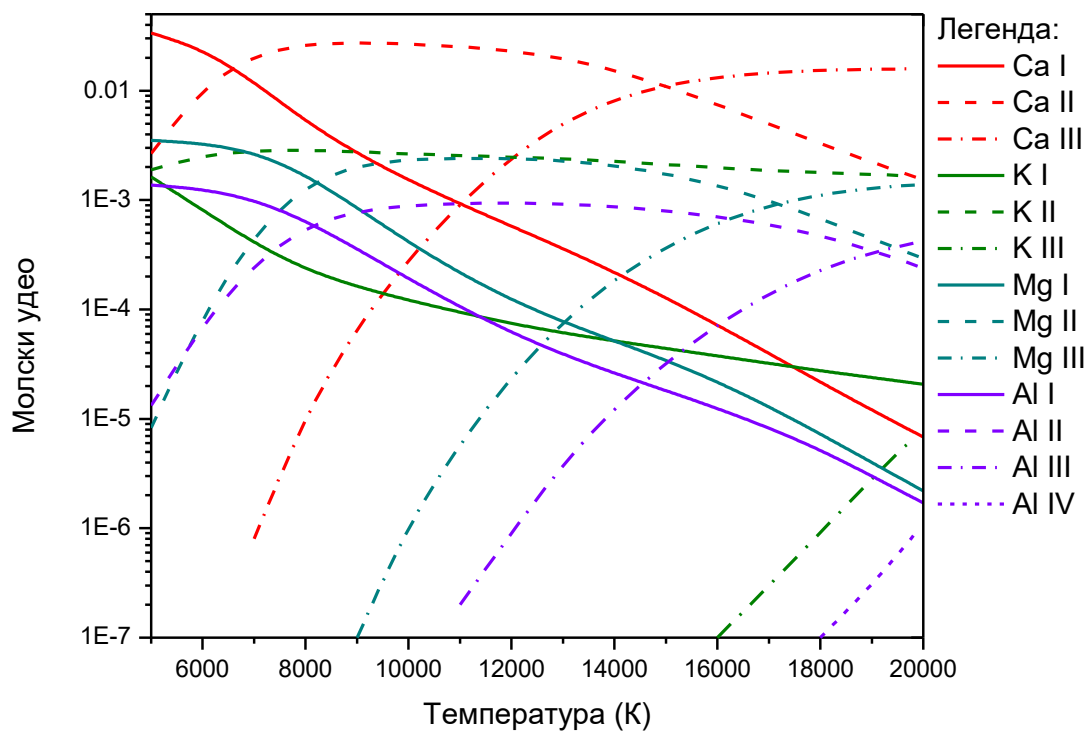
Слика 5.41 Равнотежни молски удели електрона и главних елемената плазме (Na, O и Si) индуковане на провидном стаклу



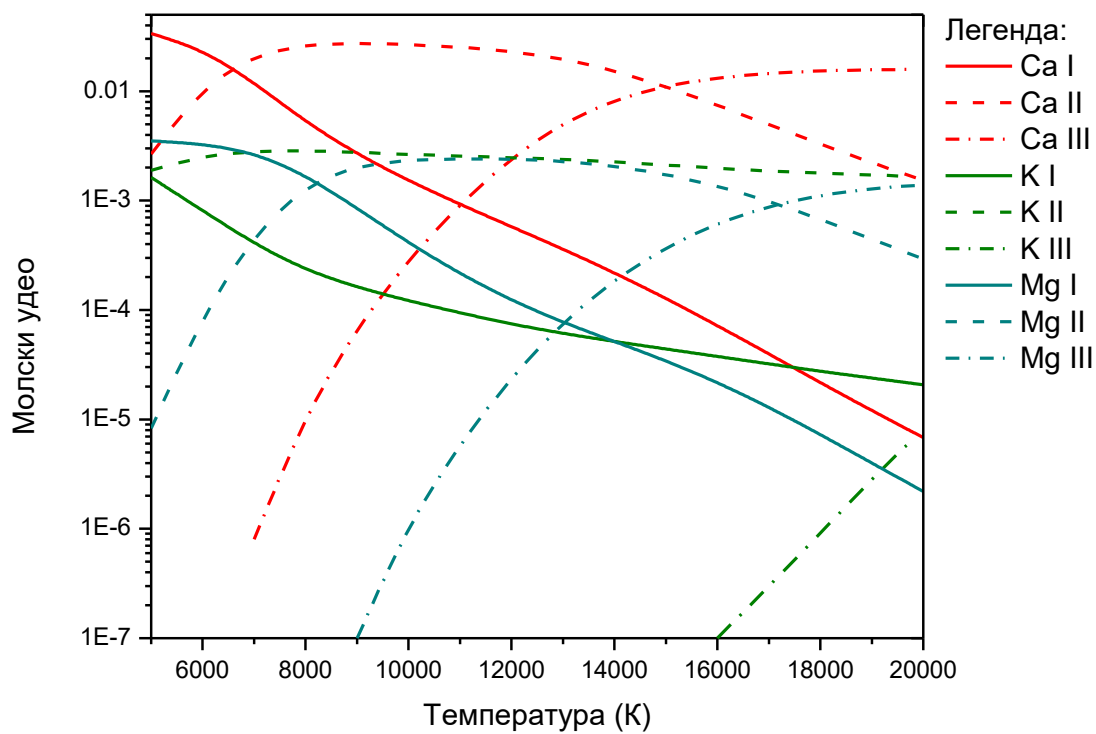
Слика 5.42 Равнотежни молски удели споредних елемената плазме (Ca, K, Mg и Al) индуковане на браон стаклу



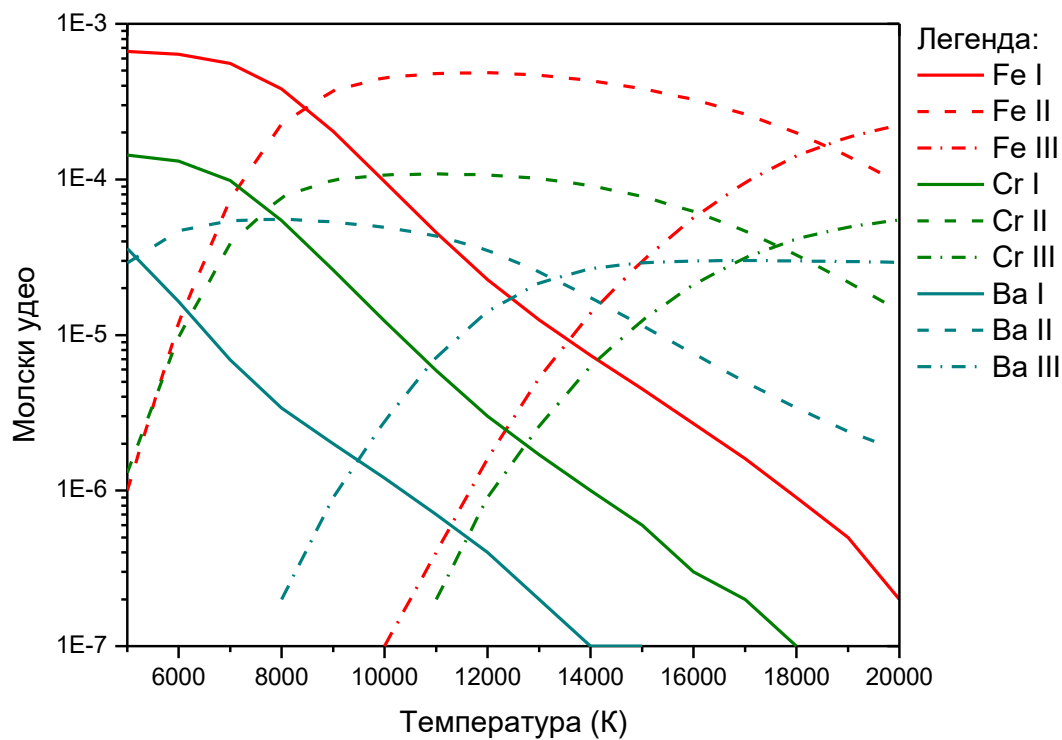
Слика 5.43 Равнотежни молски удеои споредних елемената плазме (Ca, K, Mg и Al) индуковане на плавом стаклу



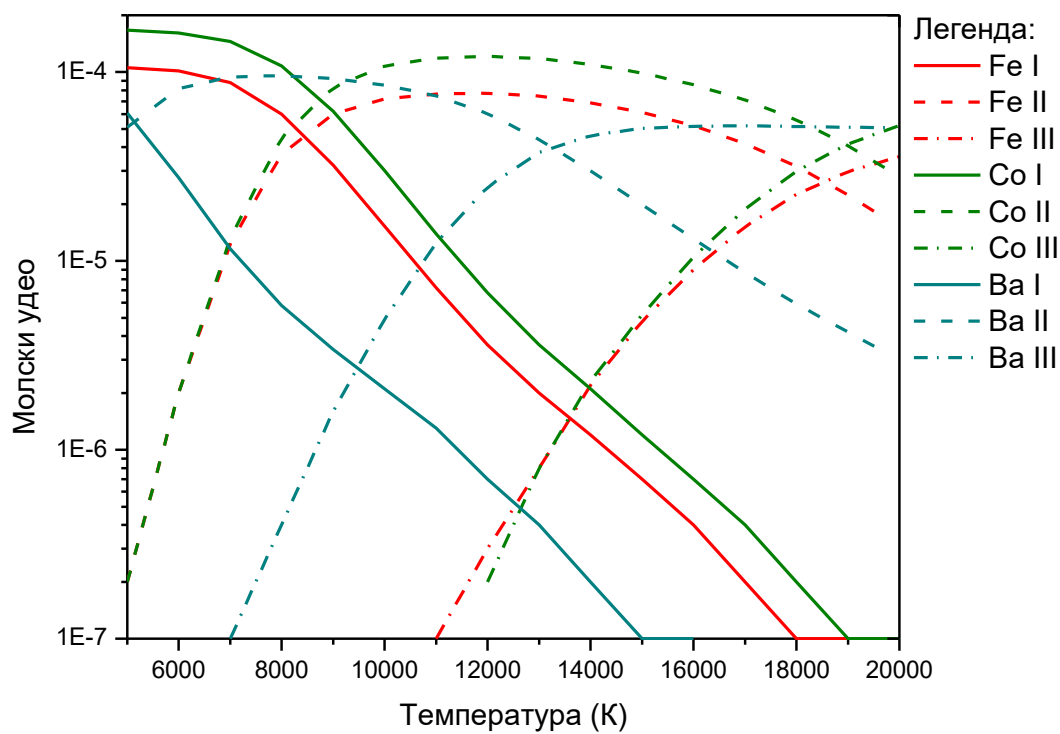
Слика 5.44 Равнотежни молски удеои споредних елемената плазме (Ca, K, Mg и Al) индуковане на зеленом стаклу



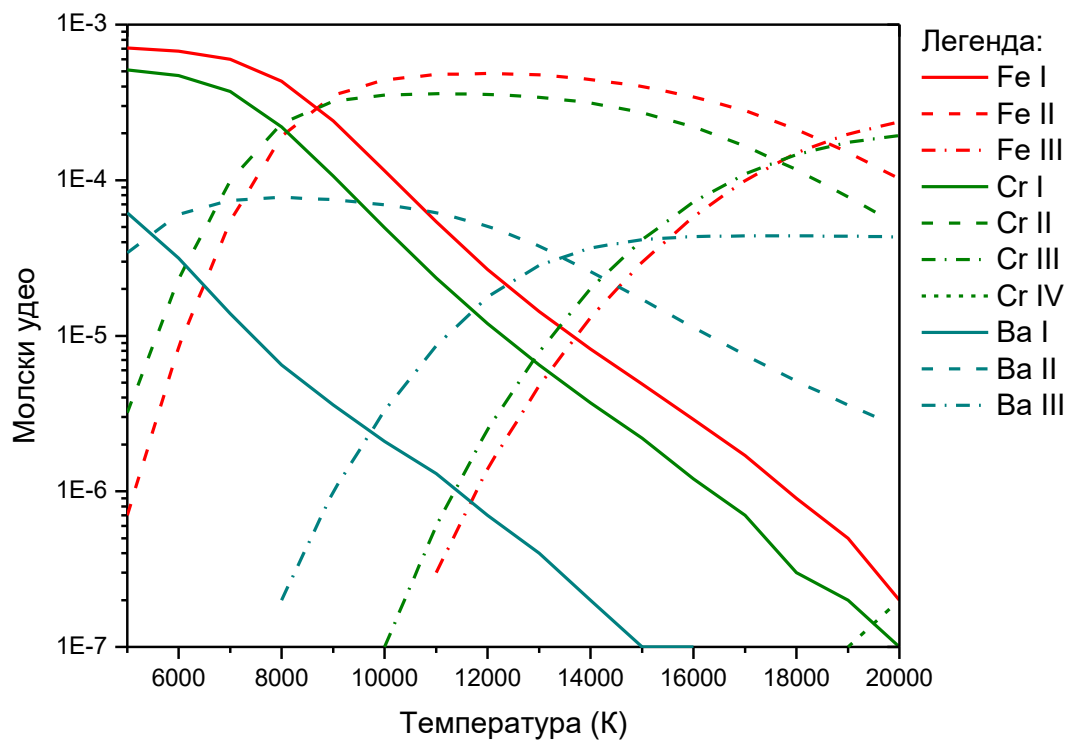
Слика 5.45 Равнотежни молски удели споредних елемената плазме (Ca, K и Mg) индуковане на провидном стаклу



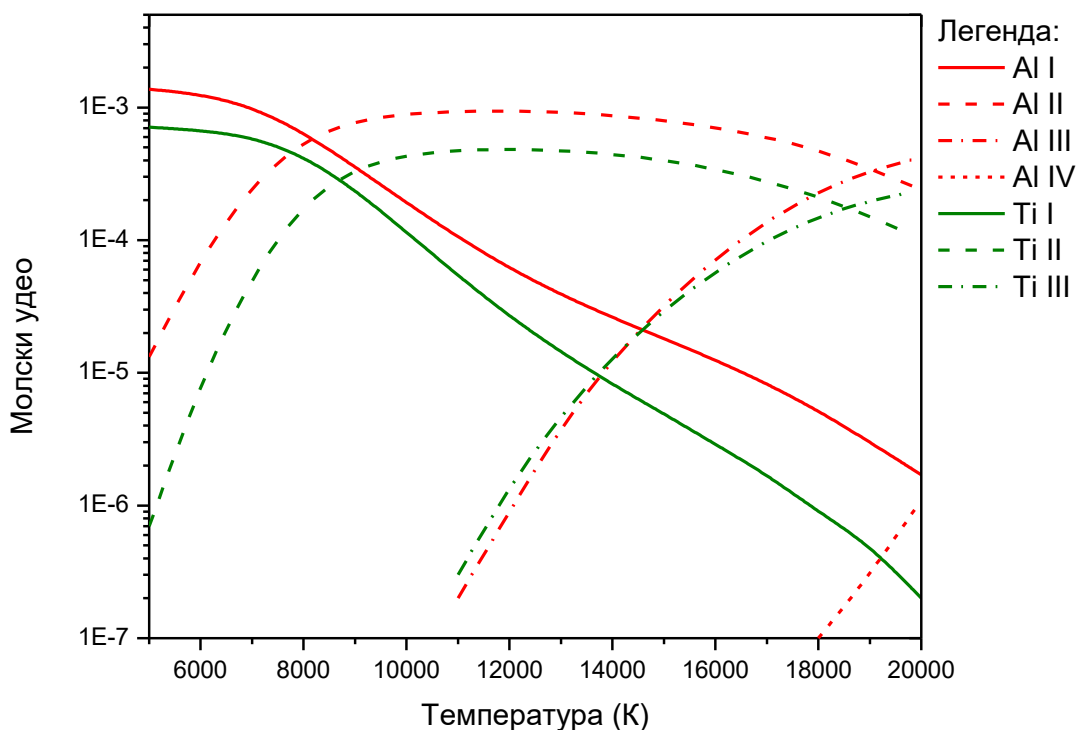
Слика 5.46 Равнотежни молски удели елемената у траговима плазме (Fe, Cr и Ba) индуковане на браон стаклу



Слика 5.47 Равнотежни молски удели елемената у траговима плазме (Fe, Co и Ba) индуковане на плавом стаклу

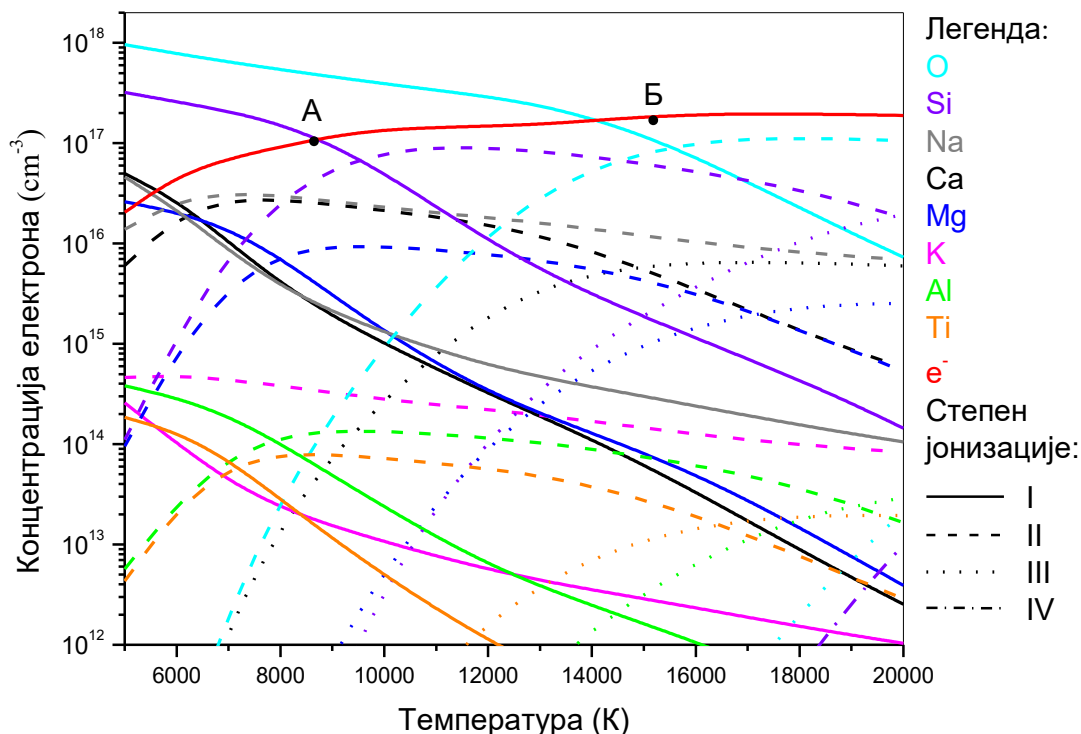


Слика 5.48 Равнотежни молски удели елемената у траговима плазме (Fe, Cr и Ba) индуковане на зеленом стаклу



Слика 5.49 Равнотежни молски удели елемената у траговима плазме (Al и Ti) индиковане на провидном стаклу

На слици 5.50 приказани су резултати за плазму добијену ласерском аблацијом узорка провидне боце, под претпоставком да је њен састав (у ppm): O – 536317 ppm; Si – 314041 ppm; Na – 47819 ppm; Ca – 77900 ppm; Mg – 22207 ppm; K – 980 ppm, Al – 366 ppm, Ti – 370 ppm. Свака линија на слици 5.50 представља бројчану густину одређеног елемента у одређеној фази јонизације. Црвена линија одговара електронима, који постају главни конституент плазме на температурама изнад 14000 К. Повећање концентрације електрона прати повећање концентрације једноструко наелектрисаних јона, који су приказани испрекиданим линијама. Може се видети да су главни извори електрона на нижим температурама јонизације атома Na и Ca (црна и сива испрекидана линија). Јонизација атома Si је доминантна у подручју од 10000 до 15000 К (испрекидана линија љубичасте боје), док изнад 15000 К пораст N_e углавном потиче од јонизације кисеоника (испрекидана линија светлоплаве боје), али и од све већих процеса формирања двоструко јонизованих врста (тачкасте линије). Одговарајуће бројке за узорке браон, зеленог и плавог стакла су и квалитативно и квантитативно веома сличне слици 5.50, јер су елементи који су одговорни за обојење узорка стакла присутни у траговима, док је концентрација електрона углавном одређена главним конституентима стакла.



Слика 5.50 Концентрација састојака плазме као функција температуре за проводно стакло

Очитане вредности концентрације електрона са слике 5.50, за температуре добијене у поглављу 5.5.3. из атомских и јонских линија (тачка А за 7300 K и тачка Б за 13800 K), показују да је концентрација електрона $7,7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ и $16,6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, респективно. Ове вредности се могу сматрати релативно блиским вредности $24,9 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, приказаној у одељку 5.6.3. Приликом поређења ових вредности треба имати у виду да термичка равнотежа у плазми може постојати само кратак временски период ($\sim 100 \text{ ns}$), док је време експозиције коришћене CCD камере било знатно дуже (8 ms). Стога су снимљени профили спектралних линија интегрисани и током периода када је плазма била у термичкој равнотежи и када није била, па је очекивано да постоји извесно одступање. Осим тога притисак у индукованој плазми био је током већег дела времена емисије значајно већи од 1 атмосфере. Узимајући све наведено у обзир, слагање вредности N_e је изненађујуће добро, поготово за вредност која одговара температури добијеној из јонских линија (која одговара делу плазме који је ближи условима локалне термодинамичке равнотеже).

Преглед осталих важних параметара плазме дат је у табели 5.10. Полупречник јонске сфере и снижење енергије јонизације зависе од степена јонизације, па су њихове вредности приказане за сваки степен јонизације који је релевантан у разматраним условима (од I до IV). Електрон-јонско спрезање (изражено као однос r_{IS}/λ_D) кретало се у опсегу од 1,18 до 1,56.

Табела 5.10 Израчунати параметри плазме добијене ласерском аблацијом узорка прозирне боце при константном притиску од 1 bar, на одабраним температурама

T (K)	λ_D (nm)	Јонизационо стање							
		I		II		III		IV	
		r_{IS} (nm)	ΔE (meV)	r_{IS} (nm)	ΔE (meV)	r_{IS} (nm)	ΔE (meV)	r_{IS} (nm)	ΔE (meV)
5000	24,0	22,6	54	28,5	99	32,6	140	35,9	179
10000	13,2	12,0	98	15,2	183	17,4	260	19,1	330
15000	13,7	10,9	97	13,8	185	15,7	265	17,3	339
20000	14,8	10,8	92	13,6	175	15,6	253	17,1	326

6. Закључак

У оквиру ове докторске дисертације испитана је могућност примене *LIBS* технике за анализу стакла, како би се проценила њена применљивост за квалитативну и квантитативну елементну анализу, уз утврђивање степена подударача добијених резултата са референтним аналитичким методама.

Како би се добили спектри са најбољим односом сигнала према шуму и позадини, извршена је оптимизација експерименталних параметара. За поставку базирану на *TEA CO₂* ласеру, оптимални параметри утврђени су: енергија ласерског импулса 160 mJ, фокусно растојање 135 mm (ласерски сноп је био фокусиран 5 mm иза површине мете), док је плазма детектована из дела који се налазио на 1 mm од површине мете. За експерименталну поставку базирану на *Nd:YAG* ласеру, оптимални услови су били следећи: фокусно растојање 83 mm (ласерски сноп је био фокусиран на површину узорка), растојање плазме од површине мете је било 1 mm, а оптимално време напаравања узорака је било 20 секунди. Овако одабрани параметри омогућили су добијање репродуктивних спектралних сигнала са повољним односом сигнал/шум, што је било од кључног значаја за поуздану елементну анализу.

Квалитативна анализа је омогућила јасну идентификацију елемената присутних у узорцима. Показано је да *LIBS* техника не само да омогућава елементну анализу стакла, већ и пружа могућност дискриминације различитих боја стакла. Треба нагласити да се применом *LIBS* технике побољшане наночестицама (*NELIBS*) добијају емисиони спектри у којима су интензитети спектралних линија и до 10 пута већи у односу на линије у конвенционалном *LIBS*-у. Квантитативна *LIBS* анализа извршена је за четири елемента: хром, кобалт, кадмијум и бакар. Конструисане су калибрационе криве за наведене елементе, са којих је потом одређена непозната концентрација анализата. Добијено је веома добро слагање са резултатима добијеним *XRF* техником. За ниже концентрације разлика у *LIBS* и *XRF* вредностима је око 10 %, док је за веће концентрације анализата слагање још боље.

Границе детекције одређене су за десет елемената и биле су у опсегу од 8 ppm за гвожђе, до 303 ppm за калцијум. Добијене вредности граница детекције указују да се *LIBS* може успешно применити за детекцију елемената у траговима у стаклу. Због високог садржаја калцијума у стаклу, добијена је велика вредност границе детекције, али она је свакако релевантна за узорке са високим садржајем калцијума.

Дијагностика плазме извршена је применом две експерименталне поставке, од којих је једна заснована на *TEA CO₂*, а друга на *Nd:YAG* ласеру. Треба нагласити да су резултати добијени *Nd:YAG* ласером уствари добијени применом *NELIBS* технике. Температура плазме индуковане *TEA CO₂* ласером одређена је из односа интензитета две емисионе линије гвожђа (Fe II 256,25 nm и Fe II 261,19 nm), при чему је добијена вредност од 12 600 K. Поред тога, температура је одређена и применом методе Болцманове праве за атомске и јонске линије гвожђа. Исти узорак обојеног стакла је анализиран најпре *LIBS*, потом и *NELIBS* техником. У случају *LIBS* технике добијене су температуре од (7300 ± 600) K и (13800 ± 900) K, из атомских и јонских линија, респективно. За *NELIBS* технику израчунате су температуре од (8400 ± 600) K и (13500 ± 500) K, анализом атомских и јонских спектралних линија. Добијене вредности температура обе технике показују добру међусобну сагласност, односно одступања која су у границама експерименталне грешке.

Применом *LIBS* технике засноване на *TEA CO₂* ласеру израчунате су концентрације електрона на основу Штарковог ширења три емисионе линије: Fe II 261,19 nm,

Si II 385,60 nm и Si I 390,55 nm. Респективно, добијене су следеће вредности: $2,49 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $1,15 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ и $2,1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Концентрација електрона је додатно одређена на основу емисионе линије гвожђа (Fe II 261,19 nm) добијене коришћењем *Nd:YAG* ласера као извора побуђивања. Плазма је индукована на истом узорку обојеног стакла и то на два места: на делу узорка на којем је био напарен слој бакра и на делу узорка чистог стакла. Добијене су следеће вредности: $2,52 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ и $2,1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Добијене вредности концентрације електрона за узорак напарен слојем бакра и за узорак чистог стакла биле су блиске. Овај резултат указује да присуство танког слоја бакра не утиче значајно на основне параметре плазме, јер локална модификација површине утиче првенствено на интензитет емисионих линија, а не на температуру и густину електрона.

Профилметријска анализа је извршена за узорке који су озрачени *TEA CO₂* ласером, једним и са три акумулирана ласерска импулса. Тродимензионалне топографске мапе оштећених подручја у оба случаја јасно показују формирање добро дефинисаног кратера, са израженим ободом који настаје очвршћавањем растопљеног материјала. Уочено је да дубина кратера износи приближно 2 μm након деловања једног импулса, док се са повећањем броја акумулираних импулса дубина кратера повећава на око 12 μm . Параметри хрпавости површине унутар озраченог подручја показали су значајно повећање у односу на неозрачене регионе.

Поред експерименталних мерења, израчунате су и температурске расподеле равнотежног састава плазме добијене аблацијом стакла, тј. интеракцијом ласерског зрака и површине стакла. Теоријски су израчунати важни параметри плазме: концентрација електрона, полупречник јонске сфере, снижење енергије јонизације и електрон – јонско спрезање. Теоријски израчунате температурске расподеле концентрације електрона су у доброј корелацији са измереним вредностима параметара плазме. Ово потврђује валидност примењеног теоријског модела и адекватност физичких претпоставки у опису динамике плазме.

Резултати ове докторске дисертације потврђују да *LIBS* представља брзу и ефикасну технику за анализу стакла. Спроведене анализе показале су да ова техника пружа поуздане и репродуктивне резултате у одређивању елементног састава, као и непознате концентрације аналита у узорцима. Ово потврђује да *LIBS* може бити адекватна замена за стандардне аналитичке технике које захтевају сложену припрему узорка. Њена способност да омогући брзу, поуздану и минимално инвазивну анализу чини је посебно погодном за примену у областима у којима је очување узорка од кључног значаја. Техника такође омогућава дискриминацију узорака различитих боја, што је важно за примене у конзервацији културне баштине, форензици, археологији, као и у контроли квалитета.

7. Литература

- [1] R. Coles, M. Kirwan, Food and Beverage Packaging Technology, 1st edition, Wiley, 2011. <https://doi.org/10.1002/9781444392180>.
- [2] L. Guerrini, O. Pantani, S. Politi, G. Angeloni, P. Masella, L. Calamai, A. Parenti, Does bottle color protect red wine from photo-oxidation?, Packaging Technology and Science 32 (2019) 259–265. <https://doi.org/10.1002/pts.2433>.
- [3] M. D’Auria, L. Emanuele, R. Racioppi, The effect of heat and light on the composition of some volatile compounds in wine, Food Chemistry 117 (2009) 9–14. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.03.070>.
- [4] K.S. Gerace, J.C. Mauro, Characterization of soda–lime silicate glass bottles to support recycling efforts, International Journal of Ceramic Engineering and Science 6 (2024) e10217. <https://doi.org/10.1002/ces2.10217>.
- [5] A. Turner, Heavy Metals in the Glass and Enamels of Consumer Container Bottles, Environmental Science and Technology 53 (2019) 8398–8404. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b01726>.
- [6] Regulation (EC) No 1935/2004, https://food.ec.europa.eu/food-safety/chemical-safety/food-contact-materials/legislation_en. (18. Церрембap 2025.)
- [7] C.M. Bridge, J. Powell, K.L. Steele, M.E. Sigman, Forensic comparative glass analysis by laser-induced breakdown spectroscopy, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 62 (2007) 1419–1425. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2007.10.015>.
- [8] T. Ernst, T. Berman, J. Buscaglia, T. Eckert-Lumsdon, C. Hanlon, K. Olsson, C. Palenik, S. Ryland, T. Trejos, M. Valadez, J.R. Almirall, Signal-to-noise ratios in forensic glass analysis by micro X-ray fluorescence spectrometry, X-Ray Spectrometry 43 (2014) 13–21. <https://doi.org/10.1002/xrs.2437>.
- [9] T. Trejos, R. Koons, S. Becker, T. Berman, J. Buscaglia, M. Duecking, T. Eckert-Lumsdon, T. Ernst, C. Hanlon, A. Heydon, K. Mooney, R. Nelson, K. Olsson, C. Palenik, E.C. Pollock, D. Rudell, S. Ryland, A. Tarifa, M. Valadez, P. Weis, J. Almirall, Cross-validation and evaluation of the performance of methods for the elemental analysis of forensic glass by μ -XRF, ICP-MS, and LA-ICP-MS, Analytical and Bioanalytical Chemistry 405 (2013) 5393–5409. <https://doi.org/10.1007/s00216-013-6978-y>.
- [10] K. Müller, H. Stege, Evaluation of the analytical potential of laser-induced breakdown spectrometry (LIBS) for the analysis of historical glasses, Archaeometry 45 (2003) 421–433. <https://doi.org/10.1111/1475-4754.00119>.
- [11] K. Kagawa, H. Hattori, M. Ishikane, M. Ueda, H. Kurniawan, Atomic emission spectrometric analysis of steel and glass using a TEA CO₂ laser-induced shock wave plasma, Analytica Chimica Acta 299 (1995) 393–399. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(94\)00316-E](https://doi.org/10.1016/0003-2670(94)00316-E).
- [12] E.H. Piepmeier, Analytical Application of Lasers, Wiley, New York, 1986.

- [13] Y. Yoon, T. Kim, M. Yang, K. Lee, G. Lee, Quantitative analysis of pottery glaze by laser induced breakdown spectroscopy, *Microchemical Journal* 68 (2001) 251–256. [https://doi.org/10.1016/S0026-265X\(00\)00155-7](https://doi.org/10.1016/S0026-265X(00)00155-7).
- [14] W. Hardjoutomo, H. Munechika, H. Kurniawan, I. Hattori, T. Kobayashi, K. Kagawa, A compact TEA CO₂ laser for field-based spectrochemical analysis of geological samples, *Optics and Laser Technology* 24 (1992) 273–277. [https://doi.org/10.1016/0030-3992\(92\)90070-I](https://doi.org/10.1016/0030-3992(92)90070-I).
- [15] C. Barnett, E. Cahoon, J.R. Almirall, Wavelength dependence on the elemental analysis of glass by Laser Induced Breakdown Spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 63 (2008) 1016–1023. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2008.07.002>.
- [16] M. Momcilovic, S. Zivkovic, J. Petrovic, I. Cvijovic-Alagic, J. Ciganovic, An original LIBS system based on TEA CO₂ laser as a tool for determination of glass surface hardness, *Applied Physics B* 125 (2019) 222. <https://doi.org/10.1007/s00340-019-7329-2>.
- [17] A.M. Marpaung, R. Hedwig, M. Pardede, T.J. Lie, M.O. Tjia, K. Kagawa, H. Kurniawan, Shock wave plasma induced by TEA CO₂ laser bombardment on glass samples at high pressures, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 55 (2000) 1591–1599. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(00\)00264-0](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(00)00264-0).
- [18] R. Hedwig, T. Jie Lie, M. On Tjia, K. Kagawa, H. Kurniawan, Confinement effect in enhancing shock wave plasma generation at low pressure by TEA CO₂ laser bombardment on quartz sample, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 58 (2003) 531–542. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(03\)00009-0](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(03)00009-0).
- [19] H. Jull, J. Bier, R. Künnemeyer, P. Schaare, Classification of recyclables using laser-induced breakdown spectroscopy for waste management, *Spectroscopy Letters* 51 (2018) 257–265. <https://doi.org/10.1080/00387010.2018.1466806>.
- [20] H. Dutton, P. Rice, *Structural Glass*, 2nd edition, Taylor & Francis, 1995.
- [21] C. Schittich, G. Staib, D. Balkow, M. Schuler, W. Sobek, *Glass Construction Manual*, München: Birkhäuser, 2007. <https://doi.org/10.11129/detail.9783034615549>.
- [22] W. Vogel, *Glass Chemistry*, 2nd edition, Springer Berlin, Heidelberg, 1994.
- [23] R.E. Smallman, R.J. Bishop, *Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering*, Sixth edition, Elsevier, 1999.
- [24] A. Berenjian, G. Whittleston, History and Manufacturing of Glass, *American Journal of Materials Science* 7 (2017) 18–24. <https://doi.org/10.5923/j.materials.20170701.03>.
- [25] J. Henderson, The raw materials of early glass production, *Oxford Journal of Archaeology* 4 (1985) 267–291. <https://doi.org/10.1111/j.1468-0092.1985.tb00248.x>.
- [26] J.E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology*, 2nd edition, The Royal Society of Chemistry, 2005.
- [27] J. Zarzycki, *Glasses and the Vitreous State*, Cambridge University Press, Cambridge, 1991.
- [28] M. Čalogović, T. Marjanac, Staklo, od Antike do svemirskog doba, *Kemija u industriji* 71 (1-2) (2022) 67–74. <https://doi.org/10.15255/KUI.2021.045>.

- [29] L. Cormier, Glasses: Aluminosilicates, in: Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses, Elsevier, (2021) 496–518. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818542-1.00076-X>.
- [30] H. Elmer, Porous and Reconstructed Glasses, Engineered Materials Handbook, vol. 4, 427-432, 1992.
- [31] M.Y. Zang, S.H. Chen, Laminated Glass, in: Wiley Encyclopedia of Composites, 1st edition, Wiley (2011) 1–7. <https://doi.org/10.1002/9781118097298.weoc121>.
- [32] S. Hussain, S. Moiz, An Overview of Tempered Glass Load Bearing Capability and Mechanical Behavior, ENG Transactions 3 (2022) 1–9. <https://doi.org/10.52547/engt.3.2210152112819>.
- [33] S. Atiq, R.D. Rawlings, A.R. Boccaccini, Behaviour of a commercial wired glass under low energy ballistic impact, Glass Science and Technology 77 (2004) 31-35.
- [34] G. Calas, L. Galois, L. Cormier, The Color of Glass, in: P. Richet, R. Conradt, A. Takada, J. Dyon, Encyclopedia of Glass Science, Technology, History, and Culture, 1st edition, Wiley, (2021) 677–691. <https://doi.org/10.1002/9781118801017.ch6.2>.
- [35] D. de Ligny, D. Möncke, Colors in Glasses. In: Springer Handbook of Glass. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-93728-1_9
- [36] R.J. Goldston, P.H. Rutherford, Introduction to plasma physics, 1st edition, CRC press, 2003.
- [37] P. Stubbe, T. Hagfors, The earth's ionosphere: a wall-less plasma laboratory, Surveys in Geophysics 18, 57–127 (1997). <https://doi.org/10.1023/A:1006583101811>.
- [38] S. Macura, J. Radić-Perić, Atomistika i atomistički pogled na strukturu materije, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 1994.
- [39] B.S. Milić, Osnove fizike gasne plazme, Naučna knjiga, Beograd, 1997.
- [40] P.K. Karmakar, Plasma: A unique state of matter, Souvenir of the Silver Jubilee Edition of the National Conference “Condensed Matter Days (CMDAYS17)”, Tezpur University, August 29-31, 2017, 14-18.
- [41] J. Radić-Perić, M. Kuzmanović, Fizička hemija plazme, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2019.
- [42] F.F. Chen, Introduction to Plasma Physics, Springer, 1974.
- [43] A. Fridman, Plasma Chemistry, Cambridge University Press, 2008.
- [44] A. Nouri, A. De La Bourdonnaye, Ionization and recombination in plasmas, Journal of Statistical Physics 87 (1997) 643–660. <https://doi.org/10.1007/BF02181241>.
- [45] F.G. Rudenauer, W. Steiger, H.W. Werner, On the use of the Saha-Eggert equation for quantitative SIMS analysis using argon primary ions, Surface Science, 54 (1976) 553-560, [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(76\)90204-1](https://doi.org/10.1016/0039-6028(76)90204-1).
- [46] G. Cristoforetti, E. Tognoni, L.A. Gizzi, Thermodynamic equilibrium states in laser-induced plasmas: From the general case to laser-induced breakdown spectroscopy plasmas, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 90 (2013) 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2013.09.004>.

- [47] J.A.M. van der Mullen, On the atomic state distribution function in inductively coupled plasmas-II. The stage of local thermal equilibrium and its validity region, *Spectrochimica Acta* 45B (1990) 1–33.
- [48] M. Capitelli, F. Capitelli, A. Eletskii, Non-equilibrium and equilibrium problems in laser-induced plasmas, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 55 (2000) 559–574. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(00\)00168-3](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(00)00168-3).
- [49] T. Fujimoto, Plasma Spectroscopy, in: *Plasma Polarization Spectroscopy*, Springer Berlin, 2008: pp. 29–49. https://doi.org/10.1007/978-3-540-73587-8_3.
- [50] J.A.M. Van Der Mullen, Excitation equilibria in plasmas; a classification, *Physics Reports* 191 (1990) 109–220. [https://doi.org/10.1016/0370-1573\(90\)90152-R](https://doi.org/10.1016/0370-1573(90)90152-R).
- [51] J. Jonkers, J.M. De Regt, B. Van Der Sijde, J.A.M. Van Der Mullen, Spectroscopic Techniques for the Characterisation of Spectrochemical Plasma Sources, *Physica Scripta* T83 (1999) 146. <https://doi.org/10.1238/Physica.Topical.083a00146>.
- [52] G. Cristoforetti, A. De Giacomo, M. Dell’Aglia, S. Legnaioli, E. Tognoni, V. Palleschi, N. Omenetto, Local Thermodynamic Equilibrium in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Beyond the McWhirter criterion, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 65 (2010) 86–95. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2009.11.005>.
- [53] R.W.P. McWhirter, in: *Plasma Diagnostic Techniques*, Academic Press, New York, 1965.
- [54] L. Pardini, S. Legnaioli, G. Lorenzetti, V. Palleschi, R. Gaudiuso, A. De Giacomo, D.M. Diaz Pace, F. Anabitarte Garcia, G. de Holanda Cavalcanti, C. Parigger, On the determination of plasma electron number density from Stark broadened hydrogen Balmer series lines in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy experiments, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 88 (2013) 98-103. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2013.05.030>.
- [55] R. Jin, M.M. Abdullah, Z. Jurek, R. Santra, S.-K. Son, Transient ionization potential depression in nonthermal dense plasmas at high x-ray intensity, *Physical Review E* 103 (2021) 023203. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.103.023203>.
- [56] J.C. Pain, Multi-Configuration Calculation of Ionization Potential Depression, *Plasma* 5 (2022) 384–407. <https://doi.org/10.3390/plasma5040029>.
- [57] M. Busquet, Pressure ionization in partition function algebra, *High Energy Density Physics* 9 (2013) 535–541. <https://doi.org/10.1016/j.hedp.2013.05.007>.
- [58] H.K. Chung, Atomic Processes in the Extreme States of Matter (Applications to X-ray free electron lasers generated plasmas), in: KAIST, 2016.
- [59] P. Debye, E. Hückel, Zur Theorie der Elektrolyte, *Physikalische Zeitschrift* (1923) 185–206.
- [60] H.R. Griem, *Plasma Spectroscopy*, Mc-Graw Hill, 1964.
- [61] O. Ciricosta, S.M. Vinko, H.-K. Chung, B.-I. Cho, C.R.D. Brown, T. Burian, J. Chalupský, K. Engelhorn, R.W. Falcone, C. Graves, V. Hájková, A. Higginbotham, L. Juha, J. Krzywinski, H.J. Lee, M. Messerschmidt, C.D. Murphy, Y. Ping, D.S. Rackstraw, A. Scherz, W. Schlotter, S. Toleikis, J.J. Turner, L. Vysin, T. Wang, B. Wu, U. Zastrau, D. Zhu, R.W. Lee, P. Heimann, B. Nagler, J.S. Wark, Direct Measurements of the Ionization

- Potential Depression in a Dense Plasma, *Physical Review Letters* 109 (2012) 065002. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.065002>.
- [62] J.C. Stewart, K.D. Pyatt Jr., Lowering of Ionization Potentials in Plasmas, *The Astrophysical Journal* 144 (1966) 1203. <https://doi.org/10.1086/148714>.
- [63] D. Benredjem, J.C. Pain, A. Calisti and S. Ferri, Ionization by electron impacts and ionization potential depression, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 55 (2022) 105001. [10.1088/1361-6455/ac68b9](https://doi.org/10.1088/1361-6455/ac68b9).
- [64] G. Ecker, W. Kröll, Lowering of the Ionization Energy in a Plasma with Different Temperatures, *The Physics of Fluids* 8 (1965) 354–357. <https://doi.org/10.1063/1.1761229>.
- [65] O. Ciricosta, S.M. Vinko, H.-K. Chung, C. Jackson, R.W. Lee, T.R. Preston, D.S. Rackstraw, J.S. Wark, Detailed model for hot-dense aluminum plasmas generated by an x-ray free electron laser, *Physics of Plasmas* 23 (2016) 022707. <https://doi.org/10.1063/1.4942540>.
- [66] A. Calisti, S. Ferri, B. Talin, Ionization potential depression for non equilibrated aluminum plasmas, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 48 (2015) 224003. <https://doi.org/10.1088/0953-4075/48/22/224003>.
- [67] J. Chen, J.G. Lunney, T. Lippert, A. Ojeda-G-P, D. Stender, C.W. Schneider, A. Wokaun, Langmuir probe measurements and mass spectrometry of plasma plumes generated by laser ablation of $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$, *Journal of Applied Physics* 116 (2014) 073303. <https://doi.org/10.1063/1.4893479>.
- [68] G.C.-Y. Chan, J.T. Shelley, A.U. Jackson, J.S. Wiley, C. Engelhard, R.G. Cooks, G.M. Hieftje, Spectroscopic plasma diagnostics on a low-temperature plasma probe for ambient mass spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 26 (2011) 1434. <https://doi.org/10.1039/c0ja00230e>.
- [69] K. Muraoka, K. Uchino, M.D. Bowden, Diagnostics of low-density glow discharge plasmas using Thomson scattering, *Plasma Physics and Controlled Fusion* 40 (1998) 1221–1239. <https://doi.org/10.1088/0741-3335/40/7/002>.
- [70] W.L. Wiese, Spectroscopic diagnostics of low temperature plasmas: techniques and required data, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 46 (1991) 831–841. [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(91\)80084-G](https://doi.org/10.1016/0584-8547(91)80084-G).
- [71] D.M. Devia, L.V. Rodriguez-Restrepo, E. Restrepo-Parra, Methods Employed in Optical Emission Spectroscopy Analysis: a Review, *Ingeniería Y Ciencia* 11 (2015) 239–267. <https://doi.org/10.17230/ingciencia.11.21.12>.
- [72] K. Sasaki, R. Engeln, E.V. Barnat, Editorial for plasma diagnostics using spectroscopic methods, *Journal of Physics D: Applied Physics* 51 (2018) 040202. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aaa1b5>.
- [73] U. Fantz, Basics of plasma spectroscopy, *Plasma Sources Science and Technology* 15 (2006) S137–S147. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/15/4/S01>.

- [74] S.F. Adams, C.S. Murray, N.A. Pohl, Electron temperature measurement from neutral atomic tungsten emission line ratio, *Review of Scientific Instruments* 96 (2025) 013502. <https://doi.org/10.1063/5.0238579>.
- [75] A. Cremona, F. Causa, A. Uccello, D. Ricci, A. Giunta, M. O'Mullane, GyM Team, Empirical line ratios for optical emission spectroscopy in low-temperature, low-density, magnetised Ar plasmas, *Journal of Physics D: Applied Physics* 57 (2024) 365203. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ad5357>.
- [76] J. Dennaud, A. Howes, E. Poussel, J.-M. Mermet, Study of ionic-to-atomic line intensity ratios for two axial viewing-based inductively coupled plasma atomic emission spectrometers, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 56 (2001) 101–112. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(00\)00299-8](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(00)00299-8).
- [77] E. Tognoni, M. Hidalgo, A. Canals, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, A. Salvetti, V. Palleschi, Combination of the ionic-to-atomic line intensity ratios from two test elements for the diagnostic of plasma temperature and electron number density in Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62 (2007) 435–443. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2007.05.006>.
- [78] N. Ohno, M.A. Razzak, H. Ukai, S. Takamura, Y. Uesugi, Validity of Electron Temperature Measurement by Using Boltzmann Plot Method in Radio Frequency Inductive Discharge in the Atmospheric Pressure Range, *Plasma and Fusion Research* 1 (2006) 028–028. <https://doi.org/10.1585/pfr.1.028>.
- [79] B. Bousquet, V. Gardette, V.M. Ros, R. Gaudiuso, M. Dell'Aglia, A. De Giacomo, Plasma excitation temperature obtained with Boltzmann plot method: Significance, precision, trueness and accuracy, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 204 (2023) 106686. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2023.106686>.
- [80] J. Thouin, M. Benmouffok, P. Freton, J.-J. Gonzalez, Interpretation of temperature measurements by the Boltzmann plot method on spatially integrated plasma oxygen spectral lines, *The European Physical Journal Applied Physics* 98 (2023) 65. <https://doi.org/10.1051/epjap/2023230072>.
- [81] F.P. Sainct, K. Urabe, E. Pannier, D.A. Lacoste, C.O. Laux, Electron number density measurements in nanosecond repetitively pulsed discharges in water vapor at atmospheric pressure, *Plasma Sources Science and Technology* 29 (2020) 025017. <https://doi.org/10.1088/1361-6595/ab681b>.
- [82] H.R. Griem, *Spectral line broadening by plasmas*, Academic Press, New York, 1974.
- [83] I. Holclajtner - Antunović, *Induktivno spregnuta plazma-karakteristike i primena*, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2000.
- [84] N. Konjević, M. Ivković, S. Jovičević, Spectroscopic diagnostics of laser-induced plasmas, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 65 (2010) 593–602. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2010.03.009>.
- [85] H. Haken, *Laser Theory*, Springer Berlin Heidelberg, 1984. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-45556-8>.

- [86] S.C. Singh, H. Zeng, C. Guo, W. Cai, Lasers: Fundamentals, Types, and Operations, in: Nanomaterials, 1st edition, Wiley, (2012) 1–34. <https://doi.org/10.1002/9783527646821.ch1>.
- [87] R.M. Mahamood, Laser Basics and Laser Material Interactions, in: Laser Metal Deposition Process of Metals, Alloys, and Composite Materials, Springer International Publishing, Cham, (2018) 11–35. https://doi.org/10.1007/978-3-319-64985-6_2.
- [88] R.M. Herd, J.S. Dover, K.A. Arndt, Basic laser principles, Dermatologic Clinics (1997) 15 355-72. doi: 10.1016/s0733-8635(05)70446-0.
- [89] C. Guo, S.C. Singh, Handbook of Laser Technology and Applications: Lasers: Principles and Operations, 2nd edition, CRC Press (2021). <https://doi.org/10.1201/b21828>.
- [90] J.F. Ready, Fundamentals of Lasers, in: Industrial Applications of Lasers, Elsevier, (1997) 1–30. <https://doi.org/10.1016/B978-012583961-7/50003-X>.
- [91] S.W. Koch, M.R. Hofmann, Lasers | Semiconductor Lasers, in: Encyclopedia of Modern Optics, Elsevier, 2005: pp. 502–508. <https://doi.org/10.1016/B0-12-369395-0/00910-6>.
- [92] R. Paschotta, Optical Resonators - an encyclopedia article, in: RP Photonics Encyclopedia, (2004). <https://doi.org/10.61835/llf>
- [93] R. Magnusson, Light Sources and Optics, Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry, Elsevier, 1999.
- [94] M. Brambilla, M. Cattaneo, L.A. Lugiato, R. Pirovano, F. Prati, A.J. Kent, G.-L. Oppo, A.B. Coates, C.O. Weiss, C. Green, E.J. D’Angelo, J.R. Tredicce, Dynamical transverse laser patterns. I. Theory, Physical Review A 49 (1994) 1427–1451. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.49.1427>.
- [95] M. Harris, C.A. Hill, P.R. Tapster, J.M. Vaughan, Laser modes with helical wave fronts, Physical Review A 49 (1994) 3119–3122. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.49.3119>.
- [96] A.J. Beaulieu, Transversely excited atmospheric pressure CO₂ lasers, Applied Physics Letters 16 (1970) 504–505. <https://doi.org/10.1063/1.1653083>.
- [97] N.V. Tkachenko, Lasers for Spectroscopy Applications, in: Optical Spectroscopy, Elsevier, 2006: pp. 39–59. <https://doi.org/10.1016/B978-044452126-2/50027-7>.
- [98] J. Davis, 7 The principles and use of the neodymium-YAG laser in gynaecological surgery, Baillière’s Clinical Obstetrics and Gynaecology 1 (1987) 331–352. [https://doi.org/10.1016/S0950-3552\(87\)80058-5](https://doi.org/10.1016/S0950-3552(87)80058-5).
- [99] A.W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter, Laser-Induced breakdown spectroscopy (LIBS): Fundamentals and Applications, Cambridge University Press, 2006.
- [100] S. Musazzi, U. Perini, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Theory and Applications, Springer Berlin Heidelberg, 2014. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-45085-3>.
- [101] C. Pasquini, J. Cortez, L.M.C. Silva, F.B. Gonzaga, Laser Induced Breakdown Spectroscopy, Journal of the Brazilian Chemical Society, 18 (2007) 463-512, <https://doi.org/10.1590/S0103-50532007000300002>.

- [102] J.J. Camacho, J.M.L. Poyato, L. Díaz, M. Santos, Optical emission studies of nitrogen plasma generated by IR CO₂ laser pulses, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 40 (2007) 4573–4590. <https://doi.org/10.1088/0953-4075/40/24/003>.
- [103] Y.M. Li, J.N. Broughton, R. Fedosejevs, T. Tomie, Formation of plasma columns in atmospheric pressure gases by picosecond KrF laser pulses, *Optics Communications* 93 (1992) 366–377. [https://doi.org/10.1016/0030-4018\(92\)90201-2](https://doi.org/10.1016/0030-4018(92)90201-2).
- [104] X. Bai, Laser-induced plasma as a function of the laser parameters and the ambient gas, Université Claude Bernard - Lyon I, 2014.
- [105] D.M. Wong, A.A. Bol'shakov, R.E. Russo, Laser Induced Breakdown Spectroscopy, in: *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, Elsevier, (2010) pp. 1281–1287. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374413-5.00062-2>.
- [106] D.L. Wiggins, C.T. Raynor, J.A. Johnson, Evidence of inverse bremsstrahlung in laser enhanced laser-induced plasma, *Physics of Plasmas* 17 (2010) 103303. <https://doi.org/10.1063/1.3501995>.
- [107] F.J. Fortes, J. Moros, P. Lucena, L.M. Cabalín, J.J. Laserna, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, *Analytical Chemistry* 85 (2013) 640–669. <https://doi.org/10.1021/ac303220r>.
- [108] P. Gadoros, I. Péczeli, L. Kocsányi, P. Richter, Crater Formation and Damage Optimisation on Soda-Lime Glass for LIBS Analysis, *Journal of Laser Micro/Nanoengineering* 18 (2023). <https://doi.org/10.2961/jlmn.2023.01.2009>.
- [109] E.M. Cahoon, J.R. Almirall, Wavelength dependence on the forensic analysis of glass by nanosecond 266 nm and 1064 nm laser induced breakdown spectroscopy, *Applied Optics* 49 (2010) C49. <https://doi.org/10.1364/AO.49.000C49>.
- [110] U. Panne, C. Haisch, M. Clara, R. Niessner, Analysis of glass and glass melts during the vitrification process of fly and bottom ashes by laser-induced plasma spectroscopy. Part I: Normalization and plasma diagnostics, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 53 (1998) 1957–1968. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(98\)00238-9](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(98)00238-9).
- [111] A.-M. Matiaske, I.B. Gornushkin, U. Panne, Double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy for analysis of molten glass, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 402 (2012) 2597–2606. <https://doi.org/10.1007/s00216-011-5165-2>.
- [112] C. Martinez-Lopez, O. Ovide, R. Corzo, Z. Andrews, J. R. Almirall, T. Trejos, Homogeneity assessment of the elemental composition of windshield glass by μ -XRF, LIBS and LA-ICP-MS analysis, *Forensic Chemistry* 27 (2022) 100384. <https://doi.org/10.1016/j.forc.2021.100384>.
- [113] E.M. Rodriguez-Celis, I.B. Gornushkin, U.M. Heitmann, J.R. Almirall, B.W. Smith, J.D. Winefordner, N. Omenetto, Laser induced breakdown spectroscopy as a tool for discrimination of glass for forensic applications, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 391 (2008) 1961–1968. <https://doi.org/10.1007/s00216-008-2104-y>.
- [114] M.M. El-Deftar, N. Speers, S. Eggins, S. Foster, J. Robertson, C. Lennard, Assessment and forensic application of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for the discrimination

- of Australian window glass, *Forensic Science International* 241 (2014) 46–54. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2014.04.040>.
- [115] C. Sánchez-Aké, T. García-Fernández, J.L. Benítez, M.B. De La Mora, M. Villagrán-Muniz, Intensity enhancement of LIBS of glass by using Au thin films and nanoparticles, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 146 (2018) 77–83. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.05.007>.
- [116] B. Stefanuk, C. Sánchez-Aké, J.L. Benítez, O. Depablos-Rivera, T. García-Fernández, S. Negrete-Aragón, M. Villagrán-Muniz, Laser-induced breakdown spectroscopy enhancement of glass by few-layer graphene coating, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 167 (2020) 105823. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2020.105823>.
- [117] C. Koral, M. Dell’Aglia, R. Gaudiuso, R. Alrifai, M. Torelli, A. De Giacomo, Nanoparticle-Enhanced Laser Induced Breakdown Spectroscopy for the noninvasive analysis of transparent samples and gemstones, *Talanta* 182 (2018) 253–258. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.02.001>.
- [118] O. Ovide, R. Corzo, T. Trejos, Assessment of performance rates on the elemental comparison of small and irregular glass fragments using μ -XRF and LIBS, *Forensic Chemistry* 38 (2024) 100567. <https://doi.org/10.1016/j.forc.2024.100567>.
- [119] B.E. Naes, S. Umpierrez, S. Ryland, C. Barnett, J.R. Almirall, A comparison of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, micro X-ray fluorescence spectroscopy, and laser induced breakdown spectroscopy for the discrimination of automotive glass, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 63 (2008) 1145–1150. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2008.07.005>.
- [120] E. Negre, V. Motto-Ros, F. Pelascini, S. Lauper, D. Denis, J. Yu, On the performance of laser-induced breakdown spectroscopy for quantitative analysis of minor and trace elements in glass, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 30 (2015) 417–425. <https://doi.org/10.1039/C4JA00363B>.
- [121] M. Oujja, M. Sanz, F. Agua, J.F. Conde, M. García-Heras, A. Dávila, P. Oñate, J. Sanguino, J.R. Vázquez De Aldana, P. Moreno, M.A. Villegas, M. Castillejo, Multianalytical characterization of Late Roman glasses including nanosecond and femtosecond laser induced breakdown spectroscopy, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 30 (2015) 1590–1599. <https://doi.org/10.1039/C5JA00150A>.
- [122] T. Palomar, M. Oujja, M. García-Heras, M.A. Villegas, M. Castillejo, Laser induced breakdown spectroscopy for analysis and characterization of degradation pathologies of Roman glasses, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 87 (2013) 114–120. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2013.05.004>.
- [123] N. Carmona, M. Oujja, S. Gaspard, M. García-Heras, M.A. Villegas, M. Castillejo, Lead determination in glasses by laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62 (2007) 94–100. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2007.01.003>.
- [124] R. Corzo, T. Hoffman, T. Ernst, T. Trejos, T. Berman, S. Coulson, P. Weis, A. Stryjnik, H. Dorn, E. Pollock, M. S. Workman, P. Jones, B. Nytes, T. Scholz, H. Xie, K. Igowsky, R.

- Nelson, K. Gates, J. Gonzalez, L. M. Voss, J. Almirall, An interlaboratory study evaluating the interpretation of forensic glass evidence using refractive index measurements and elemental composition, *Forensic Chemistry*, 22 (2021) 100307.
- [125] A.F. Gibson, T.P. Hughes, C.L.M. Ireland, CO₂ laser generation of plasma for spectroscopy and spectrochemical analysis, *Journal of Physics D: Applied Physics* 4 (1971) 1527–1534. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/4/10/310>.
- [126] A. De Giacomo, M. Dell’Aglia, D. Bruno, R. Gaudiuso, O. De Pascale, Experimental and theoretical comparison of single-pulse and double-pulse laser induced breakdown spectroscopy on metallic samples, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 63 (2008) 805–816. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2008.05.002>.
- [127] G. Xiong, S. Li, S.D. Tse, Tuning excitation laser wavelength for secondary resonance in low-intensity phase-selective laser-induced breakdown spectroscopy for in-situ analytical measurement of nanoaerosols, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 140 (2018) 13–21. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2017.11.013>.
- [128] J. Liu, Z. Hou, T. Li, Y. Fu, Z. Wang, A comparative study of nanoparticle-enhanced laser-induced breakdown spectroscopy, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 35 (2020) 2274–2281. <https://doi.org/10.1039/D0JA00257G>.
- [129] M. Dell’Aglia, R. Alrifai, A. De Giacomo, Nanoparticle Enhanced Laser Induced Breakdown Spectroscopy (NELIBS), a first review, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 148 (2018) 105–112. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.06.008>.
- [130] A. De Giacomo, M. Dell’Aglia, R. Gaudiuso, C. Koral, G. Valenza, Perspective on the use of nanoparticles to improve LIBS analytical performance: nanoparticle enhanced laser induced breakdown spectroscopy (NELIBS), *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 31 (2016) 1566–1573. <https://doi.org/10.1039/C6JA00189K>.
- [131] P.K. Jain, M.A. El-Sayed, Noble Metal Nanoparticle Pairs: Effect of Medium for Enhanced Nanosensing, *Nano Letters* 8 (2008) 4347–4352. <https://doi.org/10.1021/nl8021835>.
- [132] L. Zhao, K.L. Kelly, G.C. Schatz, The Extinction Spectra of Silver Nanoparticle Arrays: Influence of Array Structure on Plasmon Resonance Wavelength and Width, *The Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) 7343–7350. <https://doi.org/10.1021/jp034235j>.
- [133] A. De Giacomo, R. Gaudiuso, C. Koral, M. Dell’Aglia, O. De Pascale, Nanoparticle-Enhanced Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of Metallic Samples, *Analytical Chemistry Journal* 85 (2013) 10180–10187. <https://doi.org/10.1021/ac4016165>.
- [134] M. Giustini, M. Parente, A. Mallardi, G. Palazzo, Effect of ionic strength on intra-protein electron transfer reactions: The case study of charge recombination within the bacterial reaction center, *Biochimica et Biophysica Acta - Bioenergetics* 1857 (2016) 1541–1549. <https://doi.org/10.1016/j.bbabi.2016.06.003>.
- [135] A. De Giacomo, C. Koral, G. Valenza, R. Gaudiuso, M. Dell’Aglia, Nanoparticle Enhanced Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Microdrop Analysis at subppm Level, *Analytical Chemistry* 88 (2016) 5251–5257. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b00324>.

- [136] T. Ohta, M. Ito, T. Kotani, T. Hattori, Emission Enhancement of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy by Localized Surface Plasmon Resonance for Analyzing Plant Nutrients, *Applied Spectroscopy* 63 (2009) 555–558. <https://doi.org/10.1366/000370209788346896>.
- [137] A. De Giacomo, R. Gaudiuso, C. Koral, M. Dell’Aglia, O. De Pascale, Nanoparticle Enhanced Laser Induced Breakdown Spectroscopy: Effect of nanoparticles deposited on sample surface on laser ablation and plasma emission, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 98 (2014) 19–27. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2014.05.010>.
- [138] M.S. Shackley, X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF), in: *The Encyclopedia of Archaeological Sciences*, 1st edition, Wiley, (2018) pp. 1–5. <https://doi.org/10.1002/9781119188230.saseas0620>.
- [139] D.J. Kalnicky, R. Singhvi, Field portable XRF analysis of environmental samples, *Journal of Hazardous Materials* 83 (2001) 93–122. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(00\)00330-7](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(00)00330-7).
- [140] A. Antić-Jovanović, *Atomska spektroskopija-spektrohemijski aspekt*, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2015.
- [141] P.J. Potts, X-ray fluorescence and emission, in: *Encyclopedia of Analytical Science*, Elsevier, (2005) pp. 408–418. <https://doi.org/10.1016/B0-12-369397-7/00673-7>.
- [142] K. Tsuji, J. Injuk, R. Van Grieken, *X-Ray Spectrometry: Recent Technological Advances*, 1st edition, Wiley, 2004. <https://doi.org/10.1002/0470020431>.
- [143] E.T. Hall, X-ray fluorescent analysis applied to archaeology, *Archaeometry* 3 (1960) 29–35. <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.1960.tb00514.x>.
- [144] R. Zhou, Calculation of the Characteristic X-ray Lines with Slater’s Rules for a Better Understanding of Quantum Transition and Moseley’s Law, *Journal of Chemical Education* 101 (2024) 3326–3332. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.4c00396>.
- [145] M.S. Trtica, B.M. Gakovic, B.B. Radak, S.S. Miljanic, Efficient small-scale TEA CO₂ laser for material surface modification, in: V.F. Tarasenko, G.V. Mayer, G.G. Petrash, Tomsk, Russia, (2002) p. 44. <https://doi.org/10.1117/12.460156>.
- [146] M. Momcilovic, M. Kuzmanovic, D. Rankovic, J. Ciganovic, M. Stoiljkovic, J. Savovic, M. Trtica, Optical Emission Studies of Copper Plasma Induced Using Infrared Transversely Excited Atmospheric (IR TEA) Carbon Dioxide Laser Pulses, *Applied Spectroscopy* 69 (2015) 419–429. <https://doi.org/10.1366/14-07584>.
- [147] A. Khumaeni, M. Ramli, Y. Deguchi, Y.I. Lee, N. Idris, K.H. Kurniawan, T.J. Lie, K. Kagawa, New Technique for the Direct Analysis of Food Powders Confined in a Small Hole Using Transversely Excited Atmospheric CO₂ Laser-Induced Gas Plasma, *Appl Spectrosc* 62 (2008) 1344–1348. <https://doi.org/10.1366/000370208786822151>.
- [148] <https://www.amptek.com/products/exp-2-complete-experimenters-kit>, (20. Јул 2025)
- [149] A. Kramida, Y. Ralchenko, NIST Atomic Spectra Database, NIST Standard Reference Database 78, (1999). <https://doi.org/10.18434/T4W30F>.
- [150] Семенова О. П., *Изв. Вузов. Физика* 1 (1958).

- [151] D.A. Cremers, L.J. Radziemski, Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy, Second edition, Wiley, A John Wiley & Sons, Publication, Chichester, West Sussex, 2013.
- [152] J. Almirall, B. Naes, E. Cahoon, T. Trejos, Elemental Analysis of Glass by SEM-EDS, μ XRF, LIBS and LA-ICP-MS, Final Technical Report: 2005-IJ-CX-K069.
- [153] D.J. Palásti, J. Kopniczky, T. Vörös, A. Metzinger, G. Galbács, Qualitative Analysis of Glass Microfragments Using the Combination of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and Refractive Index Data, *Sensors* 22 (2022) 3045. <https://doi.org/10.3390/s22083045>
- [154] T. Trejos, Forensic glass examinations-A review focused on elemental spectrochemical analysis. *WIREs Forensic Science*, 5(2) (2023) e1476. <https://doi.org/10.1002/wfs2.1476>
- [155] A. Giakoumaki, K. Melessanaki, D. Anglos, Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in archaeological science-applications and prospects, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 387 (2007) 749–760. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0908-1>.
- [156] R. Agrawal, R. Kumar, S. Rai, A.K. Pathak, A.K. Rai, G.K. Rai, LIBS: A Quality Control Tool for Food Supplements, *Food Biophysics* 6 (2011) 527–533. <https://doi.org/10.1007/s11483-011-9235-y>.
- [157] A. Leonidova, V. Aseev, D. Prokuratov, D. Jolshin, M. Khodasevich, Application of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Quantitative Analysis of the Chemical Composition of Historical Lead Silicate Glasses, *Quantum Beam Science* 7 (2023) 24. <https://doi.org/10.3390/qubs7030024>.
- [158] A. Botto, B. Campanella, S. Legnaioli, M. Lezzerini, G. Lorenzetti, S. Pagnotta, F. Poggialini, V. Palleschi, Applications of laser-induced breakdown spectroscopy in cultural heritage and archaeology: a critical review, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 34 (2019) 81–103. <https://doi.org/10.1039/C8JA00319J>.
- [159] G. Calas, L. Galois, L. Cormier, The Color of Glass, in: P. Richet, R. Conradt, A. Takada, J. Dyon (Eds.), *Encyclopedia of Glass Science, Technology, History, and Culture*, 1st edition, Wiley, 2021: pp. 677–691. <https://doi.org/10.1002/9781118801017.ch6.2>.
- [160] A. Ciucci, M. Corsi, V. Palleschi, S. Rastelli, A. Salvetti, E. Tognoni, New Procedure for Quantitative Elemental Analysis by Laser-Induced Plasma Spectroscopy, *Applied Spectroscopy* 53 (1999) 960–964. <https://doi.org/10.1366/0003702991947612>.
- [161] T. Takahashi, B. Thornton, Quantitative methods for compensation of matrix effects and self-absorption in Laser Induced Breakdown Spectroscopy signals of solids, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 138 (2017) 31–42. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2017.09.010>.
- [162] C. Aragón, J.A. Aguilera, Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: A review of experiments and methods, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 63 (2008) 893–916. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2008.05.010>.
- [163] E. Tognoni, G. Cristoforetti, Signal and noise in Laser Induced Breakdown Spectroscopy: An introductory review, *Optics and Laser Technology* 79 (2016) 164–172. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2015.12.010>.

- [164] F. Poggialini, S. Legnaioli, B. Campanella, B. Cocciaro, G. Lorenzetti, S. Raneri, V. Palleschi, Calculating the Limits of Detection in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Not as Easy as It Might Seem, *Applied Sciences* 13 (2023) 3642. <https://doi.org/10.3390/app13063642>.
- [165] C. Aragón, J.A. Aguilera, Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: A review of experiments and methods, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 63 (2008) 893–916. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2008.05.010>.
- [166] J.A. Aguilera, C. Aragón, Characterization of a laser-induced plasma by spatially resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 59 (2004) 1861–1876. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2004.08.003>.
- [167] B. Lei, B. Xu, J. Wang, J. Li, Y. Wang, J. Tang, W. Zhao, Y. Duan, Time-resolved characteristics of laser induced breakdown spectroscopy on non-flat samples by single beam splitting, *RSC Advances* 10 (2020) 39553–39561. <https://doi.org/10.1039/D0RA06582J>.
- [168] J.J. Olivero, R.L. Longbothum, Empirical fits to the Voigt line width: A brief review, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 17 (1977) 233–236. [https://doi.org/10.1016/0022-4073\(77\)90161-3](https://doi.org/10.1016/0022-4073(77)90161-3).
- [169] C. Aragón, P. Vega, J.A. Aguilera, Stark width measurements of Fe II lines with wavelengths in the range 260–300 nm, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 44 (2011) 055002. <https://doi.org/10.1088/0953-4075/44/5/055002>.
- [170] M. Ivković, N. Konjević, Stark width and shift for electron number density diagnostics of low temperature plasma: Application to silicon Laser Induced Breakdown Spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 131 (2017) 79–92. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2017.03.015>.

8. Биографија и библиографија

Александра Шајић рођена је 1. септембра 1994. године у Мркоњић Граду. Факултет за физичку хемију Универзитета у Београду уписала је школске 2013/2014 године. Дипломирала је 3. априла 2019. године са оценом 10 (десет) на завршном раду. Завршни рад под називом „Квалитативна анализа керамичких глазура спектроскопијом ласерски индуковане плазме“ урадила је под менторством професора др Мирослава Кузмановића. Мастер академске студије на Факултету за физичку хемију уписала је школске 2019/2020 године, а завршила их је 28. септембра 2020. године са оценом 10 (десет) на завршном раду. Завршни рад под називом „Спектроскопија ласерски индуковане плазме за анализу аеросола – изучавање састава плазме и линијских спектра“ урадила је под менторством професора др Мирослава Кузмановића. Докторске академске студије на Факултету за физичку хемију уписала је школске 2020/2021 године.

Александра Шајић је од 1. априла 2021. године запослена на Факултету за физичку хемију као Самостални стручнотехнички сарадник за рад у лабораторијама. До сада је била ангажована на извођењу експерименталих вежби на више курсева: Увод у лабораторијски рад, Хемијска термодинамика, Атомска спектрохемија, Молекулска спектрохемија, Физичкохемијска анализа и Физичка хемија чврстог стања. Активно учествује на манифестацијама које имају за циљ популаризацију науке, као што су „Наука око нас“ и „Фестивал науке“. Од страних језика говори енглески и служи се руским језиком.

Одлуком Већа научних области природних наука Универзитета у Београду на седници одржаној 27. фебруара 2025. године дата је сагласност на предлог теме за израду докторске дисертације под називом „Примена спектроскопије ласерски индуковане плазме за елементну анализу стакла“ ментора др Мирослава Ристића, ванредног професора Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду и др Драгана Ранковића, вишег научног сарадника Института за нуклеарне науке „Винча“ Универзитета у Београду.

ОБЈАВЉЕНИ НАУЧНИ РАДОВИ И САОПШТЕЊА

Публикације проистекле из докторске дисертације

1. Врхунски међународни часописи (M21)

1.1. A. Šajić, D. Ranković, M. Ristić, M. Marković, J. Ciganović, M. Kuzmanović, Quantitative analysis of soda-lime glass by the LIBS technique based on TEA CO₂ laser, *Spectrochimica Acta: Part B Atomic Spectroscopy*, 224C (2025) 107113. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2024.107113>

2. Истакнути међународни часописи (M22)

2.1. A. Šajić, D. Ranković, M. Ristić, M. Marković, I. Perović, M. Kuzmanović, Elemental analysis of bottle glass by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy based on TEA CO₂ laser, *Spectroscopy letters*, 1–12. <https://doi.org/10.1080/00387010.2025.2574458>

3. Саопштења са међународних скупова штампана у целини (M33)

3.1. A. Šajić, M. Kuzmanović, D. Ranković, I. Stojić, M. Stoiljković, J. Savović, Laser induced breakdown spectroscopy study of archeological glass samples, 15th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, September 20-24, 2021, Belgrade, Serbia, Book of Abstract 78-81.

3.2. A. Šajić, D. Ranković, M. Savić, J. Savović, M. Kuzmanović, Determination of nickel, cobalt and chromium in a soda-lime glass by using LIBS based on pulsed IR laser, 16th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, September 26-30, 2022, Belgrade, Serbia, Book of Abstract 105-108.

3.3. A. Šajić, D. Ranković, M. Ristić, M. Marković, M. Kuzmanović, Chemical analysis of glass by laser induced plasma spectroscopy, The XV Belarusian-Serbian Symposium "Physics and Diagnostics of Laboratory and Astrophysical Plasmas", September 9-14, 2024, Minsk, Belarus, Book of Abstract 15-18.

4. Саопштења са међународних скупова штампана у изводу (M34)

4.1. A. Šajić, D. Ranković, M. Ristić, M. Kuzmanović, Determination of unknown analyte concentration in glass samples using the LIBS method, 32nd Summer School and International Symposium on the Physics of Ionized Gases, Belgrade, Serbia, August 26-30, 2024, Book of Abstract 146.

4.2. M. Ristić, A. Šajić, J. Babić, M. Kuzmanović, Equilibrium composition of plasma obtained by laser ablation of glass, 32nd Summer School and International Symposium on the Physics of Ionized Gases, Belgrade, Serbia, August 26-30, 2024, Book of Abstract 86.

5. Саопштења са националних скупова штампана у изводу (M64)

5.1. A. Šajić, D. Ranković, M. Kuzmanović, Spectroscopic investigation of plasma induced by TEA CO₂ laser on a glass target, 9th Conference of Young Chemists of Serbia, 4th November 2023, Novi Sad, Book of Abstract 107.

Остале публикације

1. Врхунски међународни часописи (M21)

- 1.1. M. Marković, M. Kuzmanović, D. Ranković, D. Bajuk-Bogdanović, **A. Šajić**, D. Dimić, From Structure to Strength: Analyzing the Impact of Sulfuric Acid on Pig Bone Demineralization Through FTIR, LIBS, and AAS, *International Journal of Molecular Sciences*, 25, 12250, 2024. <https://doi.org/10.3390/ijms25221225>

2. Истакнути међународни часописи (M22)

- 2.1. M. Ristić, N. Krstevski, D. Ranković, M. Marković, **A. Šajić**, M. Kuzmanović, The influence of continuum lowering on the equilibrium composition of plasma: case study of laser-induced plasma on a WC–Cu target, *Plasma Physics and Controlled Fusion*, 66, 125014, 2024. <https://doi.org/10.1088/1361-6587/ad8b68>

3. Међународни часопис (M23)

- 3.1. M. Ristić, N. Krstevski, M. Marković, **A. Šajić**, M. Kuzmanović, Influence of pressure and mixing with air on the equilibrium composition of laser-induced plasma on ODS steel, *Journal of Serbian Chemical Society* 90 (7–8) 915–927, 2025. <https://doi.org/10.2298/JSC250130022R>

9. Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Александра Шајић

Број индекса 2020/0321

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

ПРИМЕНА СПЕКТРОСКОПИЈЕ ЛАСЕРСКИ ИНДУКОВАНЕ ПЛАЗМЕ ЗА ЕЛЕМЕНТНУ АНАЛИЗУ СТАКЛА

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

Потпис докторанда

У Београду, _____

10. Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Александра Шајић

Број индекса 2020/0321

Студијски програм Докторске академске студије физичке хемије

Наслов рада Примена спектроскопије ласерски индуковане плазме за елементну анализу стакла

Ментори др Мирослав Ристић, ванредни професор, Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

др Драган Ранковић, виши научни сарадник, Универзитет у Београду – Институт за нуклеарне науке „Винча“

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

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

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

Потпис докторанда

У Београду, _____

11. Изјава о коришћењу

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

ПРИМЕНА СПЕКТРОСКОПИЈЕ ЛАСЕРСКИ ИНДУКОВАНЕ ПЛАЗМЕ ЗА ЕЛЕМЕНТНУ АНАЛИЗУ СТАКЛА

која је моје ауторско дело.

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

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

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис докторанда

У Београду, _____

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