

# Dijagnostika i primjena pulsnih hladnih atmosferskih plazma

---

**Popović, Dean**

**Doctoral thesis / Disertacija**

**2019**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:986074>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-15**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

Dean Popović

**DIJAGNOSTIKA I PRIMJENA PULSNIH  
HLADNIH ATMOSFERSKIH PLAZMA**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, ožujak 2019.





UNIVERSITY OF ZAGREB  
FACULTY OF SCIENCE  
DEPARTMENT OF PHYSICS

Dean Popović

**DIAGNOSTICS AND APPLICATION OF  
PULSED COLD ATMOSPHERIC PRESSURE  
PLASMA**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, March 2019







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

Dean Popović

**DIJAGNOSTIKA I PRIMJENA PULSNIH  
HLADNIH ATMOSFERSKIH PLAZMA**

DOKTORSKI RAD

Mentor:  
dr. sc. Slobodan Milošević

Zagreb, ožujak 2019.





UNIVERSITY OF ZAGREB  
FACULTY OF SCIENCE  
DEPARTMENT OF PHYSICS

Dean Popović

**DIAGNOSTICS AND APPLICATION OF  
PULSED COLD ATMOSPHERIC PRESSURE  
PLASMA**

DOCTORAL THESIS

Supervisor:  
dr. sc. Slobodan Milošević

Zagreb, March 2019



# Životopis mentora

Slobodan Milošević, rođen je 26.3.1958. u Rijeci, oženjen, te je otac dvoje djece. Osnovnu školu pohađao je u Rijeci i Zagrebu. Maturirao je u Matematičkoj gimnaziji u Zagrebu 1976. Diplomirao je eksperimentalni smjer studija fizike na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu 1981. godine. Magistrirao je na istom fakultetu 1984., a doktorirao 1986. na Institutu Ruđer Bošković Sveučilišta u Zagrebu u području atomske i molekularne fizike. Od 20.11.1981. zaposlen je na Institutu za fiziku gdje je napredovao od mladog istraživača do znanstvenog savjetnika u trajnom zvanju u veljači 2004. Od 2013. do 2017. obavljao je dužnost ravnatelja Instituta za fiziku. Trenutno radi kao znanstveni savjetnik u trajnom zvanju. Proveo je ukupno preko pet godina na poslijedoktorskom usavršavanju i studijskim boravcima u Goettingenu, Pisi i Kopenhagenu u razdoblju od 1987. do 1995. godine. Od 2001. vodio je izborni kolegij "Metode atomskih i molekularnih snopova" na poslijediplomskom studiju PMF-a u Zagrebu. Bio je voditelj i suradnik na više od deset domaćih i međunarodnih projekata. Mentor je diplomskih radova Nikole Šegedina, Marka Zemana, Ognjena Jarića, Tibora Balića, Marijana Biščana, Zlatka Kregara, Nine Čutića, Nikše Krstulovića, Eduarda Vrbaneke, Svemira Rudića, Irene Labazan i Srećka Gogića. Mentor je doktorskih disertacija Deana Popovića, Vedrana Šantaka (su-mentor), Marijana Biščana, Zlatka Kregara, Nikše Krstulovića, i Irene Labazan. Dosad je publicirao 157 originalnih znanstvenih radova od kojih 96 kao "journal papers" u CC bazi, 2 CC kao zbornik konferencije, 14 u drugim međunarodnim časopisima, i 45 radova u zbornicima konferencija. Koautor je preko 150 konferencijskih sažetaka, održao je 8 pozvanih predavanja, preko 20 usmenih saopćenja, 17 seminara, 6 predavanja na ljetnim školama (fizika i astronomija), više popularnih članaka te desetak notica na internetu. Održao je desetak popularnih predavanja i radionica u školama i znanstvenim festivalima, sudjelovao je u nekoliko TV i radio emisija. 2005. godine vodio je EU projekt Svjetske godine fizike u Hrvatskoj (#516938 WYP2005-EUROPE). Njegovi znanstveni radovi citirani su 1259 puta (u WoS, 18.2.2019.), h indeks = 19, Google scholar (1859 citacija, h =22, 18.2.2019.). Koautor je na jednom patentu u Sloveniji 2007. Član je Hrvatskog fizikalnog društva, Hrvatskog astronomskog društva i Hrvatskog vakuumskeg društva, gdje je obnašao funkciju predsjednika od 2011. do 2017. Područje interesa zadnjih dvadesetak godina je vezano uz dijagnostiku i primjene laserski induciranih plazmi i neravnotežnih hladnih plazmi od niskog do atmosferskog tlaka.



## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet, Fizički odsjek  
Sveučilišni poslijediplomski studij prirodnih znanosti  
Fizika - smjer Atomska i molekularna fizika i astrofizika

Doktorska disertacija

### **Dijagnostika i primjena pulsni hladnih atmosferskih plazma**

Dean Popović, mag. phys.

Institut za fiziku, Zagreb

**Mentor:** dr.sc. Slobodan Milošević, znanstveni savjetnik u trajnom zvanju, Institut za fiziku

Ova disertacija bavi se dijagnostikom atmosferskog plazmenog mlaza koji pripada širokoj grupi hladnih neravnotežnih plazmi. U tu svrhu razvijen je eksperimentalni uređaj za generaciju visokonaponskih DC pulseva koji uzrokuju paljenje izboja na repetitiji od nekoliko kiloherca. Slobodni plazmeni mlaz karakteriziran je posredstvom optičke emisijske spektroskopije i mjerenjem struje izboja. Laserskom apsorpcijskom spektroskopijom u optičkom rezonatoru istražen je utjecaj različitih meta na koncentraciju atoma helija u metastabilnom stanju. Razvijen je eksperimentalni postav koji omogućava proučavanje međudjelovanja laserski inducirane plazme i plazmenog mlaza. Istraženi su efekti predionizacije na paljenje laserski inducirane plazme, te su napravljena prostorno razlučiva emisijska mjerenja i mjerenja za različita vremena kašnjenja između laserskog i naponskog pulsa. Predložena je nova eksperimentalna tehnika za dijagnostiku plazmenog mlaza, ali i ostalih tipova hladne plazme. Napravljena su emisijska mjerenja za vrijeme kontakta plazmenog mlaza i vode, te je istražen utjecaj plazmenog mlaza na pH vrijednost tretirane vode.

(131 stranica, 80 slika, 3 tablice, 160 literarnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

**Ključne riječi:** Niskotemperaturna plazma, atmosferski plazmeni mlaz, laserski inducirana plazma, optička emisijska spektroskopija, laserska apsorpcijska spektroskopija u optičkom rezonatoru, utjecaj mete na plazmu

**Datum obrane:** 13. 03. 2019.

**Povjerenstvo za obranu:**

1. dr. sc. Nikša Krstulović (Predsjednik povjerenstva), Institut za fiziku, Zagreb
2. prof. dr. sc. Hrvoje Buljan, Prirodoslovno-matematički fakultet, Fizički odsjek
3. dr. sc. Slobodan Milošević (mentor), Institut za fiziku, Zagreb

Rad je pohranjen u Središnjoj knjižnici za fiziku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu, Bijenička cesta 32.





## BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb

Ph.D. Thesis

Faculty of Science, Department of Physics

Postgraduate study in Atomic and Molecular Physics and Astrophysics

### **Diagnostics and application of pulsed cold atmospheric pressure plasma**

Dean Popović, mag. phys.

Institute of Physics, Zagreb

**Supervisor:** dr.sc. Slobodan Milošević, Scientific advisor (permanent), Institute of Physics, Zagreb

This dissertation deals with diagnostics of atmospheric pressure plasma jet which belongs to a group of cold nonequilibrium plasmas. To that purpose, an experimental device has been developed for the generation of high voltage DC pulses used for repetitive (kHz) discharge ignition. Free plasma jet was characterised by means of optical emission spectroscopy (OES) and electrical measurements. Influence of different targets on helium metastable concentrations was investigated by means of cavity ring-down spectroscopy. Experimental setup that enables study of laser induced plasma interacting with the plasma jet was developed. Effects of preionisation on the ignition of laser induced plasma were investigated, as were effects of spatial coupling and synchronisation of laser and high voltage pulse by means of OES and absorbed energy measurements. A new experimental technique was proposed for the diagnostics of plasma jet and other types of cold plasma. OES measurements were performed during the interaction of the plasma jet with the water target and the pH value of the plasma treated water was measured for different treatment parameters.

(131 pages, 80 figures, 3 tables, 160 references, original in: Croatian)

**Keywords:** Low-temperature plasma, atmospheric pressure plasma jet, laser induced plasma, optical emission spectroscopy, cavity ring-down spectroscopy, target influence on plasma

**Date of thesis defense:** 13. 03. 2019.

**Thesis committee:**

1. dr. sc. Nikša Krstulović (Committee Chair), Institute of Physics, Zagreb
2. prof. dr. sc. Hrvoje Buljan, Faculty of Science, Department of Physics
3. dr. sc. Slobodan Milošević (Mentor), Institute of Physics, Zagreb

Thesis is deposited in Central Physics Library, Faculty of Science, Physics Department, Bijenička cesta 32.



Ovaj doktorski rad izrađen je na Institutu za fiziku u Zagrebu u Laboratoriju za lasersku spektroskopiju hladne plazme pod mentorstvom dr. sc. Slobodana Miloševića, u sklopu projekta financiranog od Hrvatske zaklade za znanost, pod šifrom projekta HrZZ-IP-11-2013-2753 i nazivom: Dijagnostika interakcija lasera i hladne plazme.



*Mojoj obitelji*



# Zahvale

**Z**ahvaljujem svome dragom mentoru, dr. sc. Slobodanu Miloševiću, što mi je otvorio put u svijet eksperimentalne fizike i istraživanja. Hvala Vam na strpljenju, entuzijazmu, i upornosti. Trebalo je to sve izdržati.

Hvala bivšem kolegi, ali prije svega prijatelju dr. sc. Marijanu Biščanu, što me gurao naprijed kada je bilo potrebno. Od stručnih savjeta u laboratoriju do moralne podrške, odradio si junački posao.

Hvala i kolegi dr. sc. Nikši Krstuloviću na uvijek zabavnim pričama s neočekivanim radnjama iz (ne)stvarnog života.

Hvala dr. sc. Zlatku Kregaru na belgijskim pralinama, učinile su život slađim.

Zahvaljujem se dr. sc. Roku Zaplotniku što je u mojim ranim počecima vodio eksperiment. Bez njega bi metastabili helija još kraće živjeli.

Mariji Sobol velika hvala na pomoći svaki put kada bih ušetao u njen ured kao muha bez glave s glupim pitanjima.

Ekipi iz podruma, čvrstim temeljima našeg Instituta, Ivanu Čičku i Franju Zadravcu veliko hvala za svaku izbušenu rupu i navoj koji su morali napraviti, a bilo je toga... Jozi Zovku hvala na radosti koju je donosio. Od Marijana i mene još jednom vam hvala na delicijama.

Hvala elektroničarima na pomoći pri izradi uređaja, na popravcima i savjetima.

Hvala Bertiju Erjavcu i Marku Movri na druženjima na Znanstvenom pikniku.

Marku Humu hvala na formalnim i neformalnim savjetima te profesionalizmu.

Hvala svim prijateljima koji su uvijek bili tu negdje, žao mi je što nisam našao više vremena za vas.

Hvala mojoj obitelji, za bezuvjetnu ljubav i podršku sve ove godine. Bez vas bi bilo teže.

Posebno hvala mojoj Sari na ljubavi i strpljenju, još od davnih dana. Laura moja, tebi hvala na svakom osmijehu kad dođem doma, ti si moja snaga...





# Extended abstract

This dissertation deals with diagnostics and application of atmospheric pressure plasma jet which belongs to a group of low temperature nonequilibrium plasmas. Research done during my employment was a part of the research project titled "Laser - Cold Plasma Interaction and Diagnostics", lead by dr. sc. Slobodan Milošević at the Institute of Physics, Zagreb.

The dissertation is organised as follows:

In the introduction (chapter 1), research area is presented along with the motivation and goals of this research.

In chapter 2 a well-known process of streamer generation is explained in short, and different approaches in modelling the low temperature nonequilibrium plasmas are presented. Open questions and challenges in experimental and theoretical work are discussed, and most important applications of low temperature nonequilibrium plasmas are mentioned, such as water treatment.

In chapter 3 the interplay of multiphoton ionisation and inverse Bremsstrahlung as two main processes responsible for laser induced plasma in gases is discussed. The case of preionised gas target is considered and simplified model for nanosecond laser pulse absorption on free electrons in gas is proposed. In theory, knowing the total energy absorbed during the laser pulse duration along with reaction constants and laser pulse profile is enough to determine the initial electron density right before the arrival of the laser pulse.

Plasma reactors used, along with high voltage sources, are described in chapter 4. Mostly pulsed DC voltage source is used, at typical repetition rate of 10 kHz. The discharge occurs on the rising and falling edge of the high voltage pulse, and is a transient phenomenon. Experimental setups are described both for optical emission spectroscopy (OES) and cavity ring-down spectroscopy.

In chapter 5.1 basic characterisation of single electrode atmospheric pressure plasma jet is presented, by means of optical emission spectroscopy and electrical measurements. In the emission spectra  $N_2^+$  molecular bands are observed with higher intensities than it is usual for these plasmas, which could indicate higher electron and helium metastable concentrations than with different design of plasma reactor. Intensity ratios of different atomic and molecular spectral lines are calculated with respect to high voltage amplitude. Discharge current waveforms are recorded for different high voltage amplitudes and risetimes. Emission spectra are recorded for different voltage pulse durations, and local

---

maxima are observed for very short and very long pulses indicating the effect of primary discharge on the secondary discharge and vice versa. Same is done for burst of two pulses with fixed duration where only the off time between pulses was changed. It was observed that different species have different dependence on the off time between pulses.

Chapter 5.2 contains results on measuring the helium metastable density in atmospheric pressure plasma jet, with and without solid target, by means of cavity ring-down spectroscopy. Absorption profiles were measured on helium metastables along with spatially resolved helium metastable density in free plasma jet. Maximum density of  $7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  was measured, while the detection limit was  $4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ . Already at 3 mm under the capillary orifice, density was below the limit of detection, even though plasma jet could be observed with the naked eye 15 mm below the capillary orifice. From time resolved measurements, the effective lifetime of helium metastables was derived, and in our case was  $(0.27 \pm 0.03) \mu\text{s}$ . In the case of conductive target, metastable density was increased up to factor of ten. Different materials lead to different axial distributions of helium metastables in the plasma jet, where titanium and iron showed local maxima close to the capillary orifice. Results of this part of dissertation confirm the hypothesis that the presence of conductive target can influence plasma parameters significantly which is very important for plasma applications, especially in the field of biomedicine.

Chapter 5.3 deals with the effect of preionisation on laser induced breakdown in helium. The ionisation is achieved by means of atmospheric pressure plasma jet. The ionisation degree at the moment of laser pulse arrival is controlled by tuning the time delay ( $T_{DELAY}$ ) between rising edge of the voltage pulse and laser pulse, and spatial overlap of the laser focal volume and the plasma jet. It was shown that free electrons in the plasma jet lower the threshold for laser induced breakdown, especially at the moment of ignition of primary and secondary discharges. The influence of laser pulse energy and high voltage amplitude on the laser plasma ignition was investigated. It was shown that lowering the high voltage amplitude leads to discharge ignition later in time, which is deduced from  $T_{DELAY}$  at which laser plasma ignites. From OES and absorbed energy measurements for different focal positions of the laser with respect to plasma jet axis it was confirmed that spatial distribution of the electron density is donut shaped. The fact that parameters of the plasma jet reflect on the laser induced plasma is also used to investigate the effect of previous discharge on the following one. In that purpose laser pulse was synchronised either with maximum of the primary or secondary discharge, while the high voltage pulse width was changing during the measurements. It was confirmed that short enough off

---

time between two consecutive discharges reinforces the following one.

The interaction of plasma jet and water is explored in the chapter 5.4. Considering water treatment with plasma jet, it has been observed that longer treatment time and use of higher voltage amplitudes result in a greater reduction in the pH of water. Depending on the treatment parameters, the pH value of the treated samples shows a different stability during seven days. Thus, for mild treatments, the pH value is returned to its original value, for intense treatments it even continues to decrease, while for moderate treatments, the pH remains stable over seven days after the treatment. In addition, emission measurements were performed for different electrode distances from the surface of the water. By lowering the electrode-water distance, the ratio of the different lines/bands changes. Apart from the fact that water as the second electrode affects the system impedance, more water near the electrode where the concentration of helium metastables and electrons are higher, can lead to a stronger excitation of the water molecule, ie its dissociation and excitation of OH molecules, which is observed in emission spectra.

The pulsed DC high voltage source created built during this dissertation opens up the possibility of continuation of research in several directions. As for experiments with laser-induced plasma, a good theoretical model should be developed to allow accurate determination of the initial concentration of electrons on which the laser pulse impinges. Such a method, which is sensitive to sufficiently low electron concentration, could be applied in different types of plasma and potentially replace some of the inadequate methods currently being applied. The other direction of the research would be to develop new reactors for atmospheric and low pressure plasma where the kHz plasma would serve as a pre-ionisation for radiofrequency or microwave radiation ignition, and synchronisation and spatial alignment could influence the chemical processes in plasma with or without targets. Regarding the interaction of plasma jet and water, studies on the effects of high-voltage pulses and their repetition on plasma-treated water are required, where it would be possible to achieve treatment control in terms of desired concentrations of different chemical species in water, but also their stability.



<b>1</b>	<b>Uvod</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Hladne neravnotežne plazme</b>	<b>5</b>
2.1	Vodeni ionizacijski valovi - atmosferski plazmeni mlaz . . . . .	5
2.2	Modeliranje hladne neravnotežne plazme . . . . .	10
2.3	Neravnotežne plazme u tekućinama ili u kontaktu s tekućinama . . . . .	13
<b>3</b>	<b>Laserski inducirana plazma</b>	<b>15</b>
3.1	Nastanak laserski inducirane plazme . . . . .	15
3.2	Utjecaj predionizacije na nastanak laserske plazme . . . . .	16
<b>4</b>	<b>Eksperimentalni postav i metode mjerenja</b>	<b>19</b>
4.1	Plazmeni reaktor i izvori napona . . . . .	19
4.1.1	Pulsni DC izvor . . . . .	21
4.1.1.1	Snimanje valnih formi napona i struje . . . . .	23
4.1.2	Izvor sinusoidalnog napona . . . . .	25
4.2	Optička emisijska spektroskopija . . . . .	26
4.3	Laserska apsorpcijska spektroskopija u optičkom rezonatoru . . . . .	31
<b>5</b>	<b>Rezultati i diskusija</b>	<b>37</b>
5.1	Emisijska i električna mjerenja slobodnog pulsnog atmosferskog plazmenog mlaza . . . . .	37
5.1.1	OES APM-a za različita trajanja i repeticije visokonaponskih pulseva	45
5.2	Koncentracija metastabilnih atoma helija u atmosferskom plazmenom mlazu	50
5.2.1	Slobodni plazmeni mlaz . . . . .	50
5.2.2	Plazmeni mlaz u kontaktu s čvrstom metom . . . . .	53
5.3	Laserski inducirana plazma u atmosferskom plazmenom mlazu . . . . .	58
5.3.1	Neutralna meta . . . . .	58
5.3.2	Predionizirana meta . . . . .	63
5.3.3	Prostorno razlučiva mjerenja . . . . .	76
5.3.4	Paljenje izboja . . . . .	81
5.3.5	Utjecaj prethodnog izboja na idući . . . . .	86
5.4	Atmosferski plazmeni mlaz u kontaktu s vodom . . . . .	90
5.4.1	Emisijska mjerenja . . . . .	90

## SADRŽAJ

---

5.4.1.1	Utjecaj udaljenosti elektrode od mete . . . . .	91
5.4.1.2	Utjecaj trajanja visokonaponskih pulseva . . . . .	96
5.4.2	Utjecaj plazme na vodu . . . . .	100
5.4.2.1	pH vrijednost tretirane vode . . . . .	100
<b>6</b>	<b>Zaključak</b>	<b>105</b>
	<b>Reference</b>	<b>109</b>
	<b>Curriculum Vitae</b>	<b>125</b>
	<b>Popis publikacija</b>	<b>127</b>

# 1

## Uvod

**H**ladne neravnotežne plazme u zadnjih dvadesetak godina sve više postaju predmet istraživanja u fizici plazme, ali i u drugim disciplinama. Osim fundamentalnih pitanja, sve je veći broj njihovih potencijalnih (ali i postojećih) primjena, od kojih bi svakako trebalo izdvojiti primjene u biomedicini [1–9], prehrambenoj tehnologiji [10–14], poljoprivredi [15–19], sintezi i obradi materijala [20–27], pročišćavanju voda [28–32], ili pak u konverziji ugljičnog dioksida u iskoristive produkte [33–37]. Iako imaju zajedničke točke, svako od tih područja je trenutno dovoljno veliko da se formiraju istraživačke zajednice posvećene pojedinoj temi. Također, zbog širokih primjena, potreban je izniman interdisciplinarni pristup problematici.

Ono što hladne neravnotežne plazme čini drugačijima u odnosu na ostale plazme jest niska (sobna) temperatura teških čestica i visoka temperatura elektrona ( $\sim 10^4$  K) koji su uzrok prisustva velikog broja različitih radikala u plazmi, kao i pobuđenih atoma/ionu, metastabila, ali i fotona. Također, elektroni u repu energijske raspodjele su ti koji otvaraju kanale za različite kemijske reakcije koje inače nisu moguće. Niska temperatura iona i neutrala je vrlo važan faktor u primjeni ovih plazmi, jer su time one pogodne za tretman osjetljivih materijala, pogotovo bioloških tkiva. Upravo zbog različitih primjena plazme gdje je ona u neposrednom kontaktu s metom, potrebna je dijagnostika za vrijeme tretmana. U literaturi je većinom prisutna dijagnostika plazme same za sebe, dok su tek u zadnjih par godina sve više vidljiva istraživanja povratnog utjecaja mete na plazmu. Tako su Urabe et al. [38], Darny et al. [39] i Zaplotnik et al. [40] u slučaju metalne mete opazili veću koncentraciju helijevih metastabila nego u slučaju slobodnog plazmenog mlaza. Yonemori et al. [41] su opazili povećanje koncentracije OH što je meta sadržavala više vode, dok su Ries et al. [42] također opazili povećanje ali za veće vodljivosti tekućine. Jedan dio ove disertacije upravo je posvećen utjecaju prisustva različitih meta na koncentraciju



helijevih metastabila u plazmenom mlazu. Osim što su helijevi metastabili vrlo važni u procesima ionizacije i pobude u atmosferskom plazmenom mlazu, helijev plazmeni mlaz je eksperimentalno najjednostavniji za izvedbu, a uz argon je dosad najčešće korišten u literaturi, bilo eksperimentalno ili u simulacijama.

Za bolje razumijevanje procesa u plazmi, potrebne su eksperimentalne tehnike koje između ostalog pružaju uvid u vremensku i prostornu evoluciju različitih vrsta u plazmi, bili to elektroni, pobuđeni atomi, ioni ili molekule. U tu svrhu koriste se različite tehnike od kojih svaka ima prednosti i nedostatke, tj. ograničenja. Većinom se radi o optičkim (laserskim) spektroskopijama koje su selektivne na određene vrste čestica, tj. kvantne prijelaze u istima. Najčešće korištene metode su optička emisijska spektroskopija (OES) [43–45], niz apsorpcijskih spektroskopija koje koriste optički rezonator za povećanje apsorpcijskog puta (npr. CRDS - *engl.* Cavity Ring-Down Spectroscopy [46, 47], OF-CEAS - Optical Feedback-Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy [48]), LIF (*engl.* Laser Induced Fluorescence [49]), TALIF (*engl.* Two-photon Absorbed Laser Induced Fluorescence) [50, 51], Thomsonovo raspršenje [52–55]. Ne smijemo zaboraviti uporabu brzih iCCD kamera zahvaljujući kojima je ustanovljeno da se atmosferski plazmeni mlaz zapravo sastoji od diskretnih paketa plazme gdje se ionizacijska fronta širi brzinom i do  $10^7$  m/s [56–58]. Osim optičke dijagnostike, tu su još i električna mjerenja visokonaponskim i strujnim sondama.

Osim spomenutih hladnih plazmi koje nastaju upotrebom visokog napona (najčešće sinusoidalnog ili pulsnog istosmjernog na visokim frekvencijama/repeticijama), tipične laboratorijske plazme su laserski inducirane plazme. One su nešto viših temperatura, te se mogu smatrati ravnotežnima u određenim vremenskim prozorima, kada je intenzitet lasera u području  $10^8 - 10^{12}$  W/cm<sup>2</sup>. Njihovo istraživanje počelo je vrlo brzo nakon izuma lasera, nakon čega je uslijedio razvoj LIBS tehnike (*engl.* Laser Induced Breakdown Spectroscopy) kao svestrane tehnike za elementarnu analizu čvrstih materijala, uz tek poneke slučajeve tekućih uzoraka, te aerosola [59]. LIBS tehnika je područje za sebe, te se razvija i dan danas, s fokusom na kvantitativnoj analizi uzoraka i poboljšanju osjetljivosti/pojačanju optičkog signala. Od laserske ablacije s dva laserska pulsa [60] do korištenja helija kao pozadinskog plina [61], postoji niz načina kako poboljšati osjetljivost LIBS tehnike. Tako je uočeno da paljenje tinjavog izboja kada je laserski inducirana plazma u fazi gašenja/rekombinacije može dovesti do pojačanja optičkog signala, odnosno detekcije molekula koje se u standardnoj LIBS tehnici ne mogu opaziti [62]. Iako se zahvaljujući razvoju lasera većih intenziteta i kraćih laserskih pulseva kroz godine fokus istraživanja

---

plazme inducirane nanosekundnim laserima u plinu između ostalog prebacio i na fiziku jakih polja [63], razvoj novih dijagnostičkih tehnika i primjena doveo je do povećanja interesa za laserski inducirane plazme [64].

Glavni dio ove disertacije bavi se upravo kombinacijom laserski inducirane plazme i hladne neravnotežne plazme (atmosferskog plazmenog mlaza helija) na sljedeći način. Umjesto da laserski puls bude fokusiran u neutralni plin helija, postignuta je predionizacija atmosferskim plazmenim mlazom te je istraženo kako slobodni elektroni u njemu utječu na nastanak laserski inducirane plazme. S obzirom da su elektroni ti koji sudjeluju u procesu interakcije s laserskim pulsom (fotonima) kroz proces obrnutog zakočnog zračenja, diskutirana je mogućnost određivanja koncentracije slobodnih elektrona u plazmenom mlazu kroz analizu laserski inducirane plazme nastale u plazmenom mlazu. Sinkronizacijom laserskog i naponskog pulsa te prostornim preklapanjem dviju plazmi, moguće je postići određenu vremensku i prostornu razlučivost. S obzirom da su postojeće metode za određivanje koncentracija elektrona (iz Starkovog širenja ili Thomsonovim raspršenjem) prigodnije kod plazmi s većim koncentracijama elektrona od onih u hladnim atmosferskim plazmama, potrebne su nove dijagnostičke metode [65].

Disertacija je podijeljena u šest poglavlja. U drugom poglavlju ukratko je opisan princip nastanka tipične hladne plazme na atmosferskom tlaku i različiti pristupi u modeliranju istih. Predstavljena su neka otvorena pitanja i izazovi u eksperimentalnom i teorijskom pogledu, te su spomenute neke od važnih primjena hladnih plazmi, kao što je tretman tekućina. U trećem poglavlju ukratko je opisan proces nastanka laserski inducirane plazme, za intenzite lasera u području  $10^8 - 10^{12}$  W/cm<sup>2</sup>. Razmotren je slučaj kada je plinska meta slabo ionizirana, kao i mogućnost određivanja koncentracije elektrona u njoj mjerenjem apsorbirane energije na elektronima. Četvrto poglavlje sadržava opis plazmenog reaktora i korištenih naponskih izvora, kao i eksperimentalnih postava za optičku emisijsku spektroskopiju laserski inducirane plazme, te lasersku apsorpcijsku spektroskopiju plazmenog mlaza. U petom poglavlju prikazani su rezultati mjerenja i diskusija rezultata grupirani u više cjelina: 5.1 o dijagnostici plazmenog mlaza za različite izbojne parametre kroz optičku emisijsku spektroskopiju i električna mjerenja, 5.2 o mjerenjima koncentracije metastabilnih atoma helija u plazmenom mlazu i utjecaju različitih meta na istu, 5.3 o dijagnostici laserki inducirane plazme u plazmenom mlazu helija, te 5.4 o proučavanju atmosferskog plazmenog mlaza u kontaktu s površinom vode, kao jednoj od najznačajnijih primjena. U tom kontekstu rađena su emisijska mjerenja i mjerenja pH vrijednosti vode tretirane plazmom.



# 2

## Hladne neravnotežne plazme

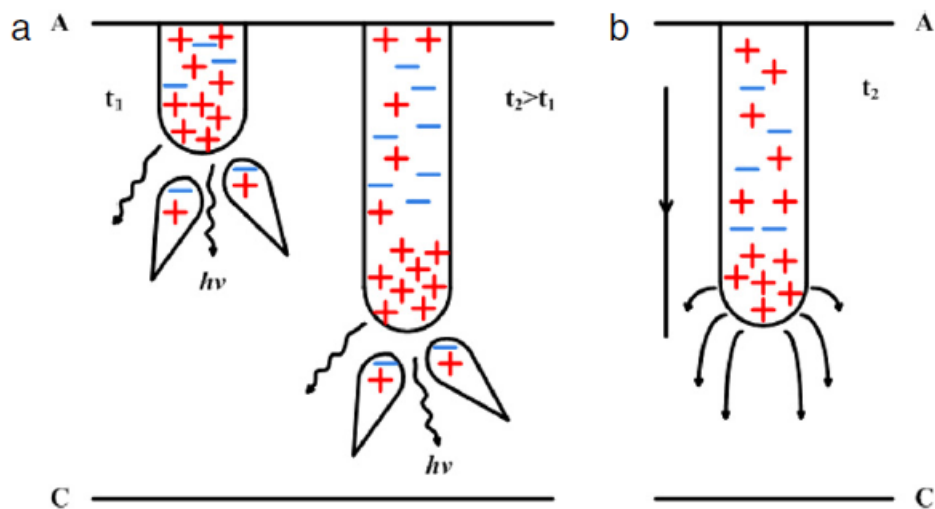
**Z**a plazmu se kaže da je kvazineutralni plin, što znači da je kao cjelina električki neutralna iako u njoj pored neutralnih čestica postoje i slobodne nabijene čestice (elektroni, ioni). Laboratorijske plazme najčešće nastaju primjenom visokog napona, tj. električnog polja kojim se energija prvo prenosi na lagane elektrone koji dalje sudarima pobuđuju i ioniziraju teške čestice. Termodinamički gledano, plazme ne moraju biti u ravnoteži, odnosno moguće je da svaka grupa čestica ima svoju temperaturu. To se događa zbog neefikasnog prijenosa energije prilikom sudara elektrona i teških čestica (iona i neutrala) zbog velike razlike u masi. Plazme kod kojih je temperatura elektrona ( $10^4 - 10^5$  K) puno veća od temperature teških čestica ( $\sim 300$  K) nazivamo hladnim plazmama [66]. Osim temperature, plazme imaju i različit stupanj ionizacije, tj. odnos broja iona i neutralnih čestica. Kod tipičnih hladnih laboratorijskih plazmi, taj stupanj ionizacije kreće se u intervalu  $10^{-7} - 10^{-4}$ , a koncentracija elektrona od  $10^{12} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Dimenzije laboratorijskih plazmi mogu biti od nekoliko mikrometara do nekoliko metara. Naponi za generiranje plazme mogu biti u kilohercnom području, RF [67], pa čak i mikrovalnom području frekvencija [68]. Često se koriste i pulsni istosmjerni naponi s kilohercnim repetitivijama koji zbog brzog porasta napona dovode do većih energija elektrona potrebnih za stvaranje različitih radikala u plazmi [69].

### 2.1 Vođeni ionizacijski valovi - atmosferski plazmeni mlaz

Električni izboji u plinovima često su povezani s pojavom i širenjem tzv. ionizacijskih valova sa svijetlećom frontom koja se širi brzinama  $10^3 - 10^7 \text{ ms}^{-1}$  [70]. Ionizacijski

## POGLAVLJE 2. HLADNE NERAVNOTEŽNE PLAZME

valovi mogu imati različite strukture u prostoru, od kojih je čest primjer strimera, rastućeg kanala plazme sa glavom najčešće sfernog oblika. Koncept strimera formulirali su prije više od sedamdeset godina Loeb, Meek i Raether. Detaljniji opis strimera može se naći u [71–74]. Ukratko, strimer se širi tako da ispred njegove glave fotoionizacijom nastaje mala ali dovoljna koncentracija tzv. *seed* elektrona koji krenu ubrzavati prema glavi strimera i pritom uzrokuju novu lavinu elektrona (slika 2.1). Tako se širi područje pozitivnog naboja na rubu glave i povećava lokalno električno polje ispred glave strimera. Osim fotoionizacijom, *seed* elektroni mogu nastati vanjskim utjecajem, ili u slučaju elektronegativnog medija odvajanjem elektrona od negativnih iona ispred glave strimera. U slučaju repetitivnih strimera koji se propagiraju po istoj putanji, moguće je da prethodni strimeri ostave za sobom *seed* elektrone, što je čest slučaj u laboratorijskim plazmama gdje se koriste naponi visoke frekvencije/repeticije.



**Slika 2.1:** Strimer usmjeren prema katodi. a) Strimer u dva bliska trenutka, sa sekundarnom lavinom elektrona koji se kreću prema pozitivnoj glavi strimera. b) Silnice električnog polja blizu glave strimera. Preuzeto iz [65]

Ionizacijski valovi se u slučaju strimera u uniformnom mediju šire stohastički te se često granaju. Specifični primjer širenja ionizacijskih valova otkriven je u eksperimentima s atmosferskim plazmenim mlazom (engl. *atmospheric pressure plasma jet - APPJ*) gdje postoji protok plemenitog plina (najčešće helija ili argona) iz staklene cjevčice u zrak na atmosferskom tlaku [57, 75]. U tom slučaju, ionizacijski valovi se šire u smjeru kojeg određuje os cjevčice, odnosno protok plina kojeg je lakše ionizirati u odnosu na zrak. Uočeno je da se plazmeni mlaz zapravo sastoji od diskretnih paketića plazme koji su nazvani plazmeni meci (engl. *plasma bullets*). U usporedbi sa strimerima, takvi izboji

## 2.1. VOĐENI IONIZACIJSKI VALOVI - ATMOSFERSKI PLAZMENI MLAZ

---

su dobro definirani u prostoru i vremenu, što olakšava eksperimentalna mjerenja. Osim helija i argona, moguće je koristiti i molekularne plinove poput dušika ili kisika, ali su onda potrebni veći naponi. Postoje različite konfiguracije plazmenog mlaza, ovisno o vrsti i aranžmanu elektroda, pa tako elektrode mogu i ne moraju biti u kontaktu s radnim plinom [76, 77]. Česta je konfiguracija gdje su i visokonaponska elektroda i uzemljenje omotane oko staklene cjevčice koja predstavlja dielektričnu barijeru. U tom slučaju se plazma prvo formira unutar cjevčice između elektroda nakon čega se propagira u okolni zrak. Nedostatak takve konfiguracije leži u činjenici da se puno energije gubi u plazmi u cjevčici a manji je dio dostupan za plazmeni mlaz kojim bi se tretiralo neki uzorak [78]. Prednost konfiguracije je stabilnost plazme, osim ako se uzorak jako približi kapilari, pri čemu može osjetno utjecati na svojstva plazme jer se ponaša kao druga elektroda. U slučaju jednoelektrodne konfiguracije gdje je visokonaponska elektroda unutar cjevčice, postižu se jača električna polja i moguće su veće koncentracije pobuđenih vrsti i radikala u plazmi. Nedostatak ove konfiguracije je veći utjecaj mete kao druge elektrode na plazmu [78].

2014. godine objavljen je revijalni članak u kojem je ukratko opisana osnovna teorija i nedavni pomaci u eksperimentalnom istraživanju i simulacijama vođenih strimera, posebno vezano za njihovu propagaciju i utjecaje različitih parametara na plazmeni mlaz [65]. Neka od pitanja na koja se nastoji dati što bolji odgovor redom su:

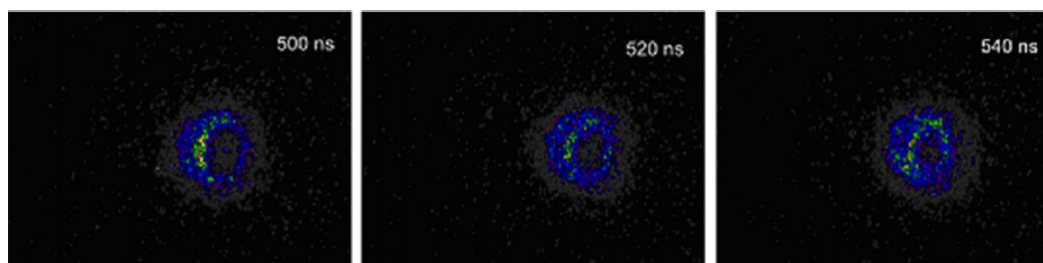
- Je li tamno područje između elektrode i glave strimera vodljivo ili ne?
- Ponašaju li se plazmeni meci reproducibilno?
- Igra li fotoionizacija ili *seed* elektroni glavnu ulogu u propagaciji plazme?
- Ima li plazmeni mlaz oblik torusa zbog Penning ionizacije?
- Zašto se plazma propagira znatno unutar dielektrične cjevčice za veliki protok plina?

U početku nije bilo jasno da li se plazmeni metak propagira samo zbog lokalnog električnog polja induciranog zbog lokalnog naboja ili i vanjsko električno polje utječe na njega. Drugim riječima, nije bilo jasno je li taj kanal vodljiv ili ne. Uporabom kratkih DC pulseva potvrđeno je da gašenje napona u nekom trenutku inhibira daljnju propagaciju plazmenog metka koji se u tom trenutku nalazi nekoliko centimetara od elektrode [79]. U slučaju nešto dužih pulseva, plazma se propagira dalje, što znači da je tamno područje

## POGLAVLJE 2. HLADNE NERAVNOTEŽNE PLAZME

---

ipak vodljivo. Osim toga, detaljnijim snimanjem emisije svjetlosti pomoću brzih iCCD kamera otkriveno je da tamni kanal ipak nije toliko taman, tj. da emitira svjetlost puno slabijeg intenziteta nego sama glava strimera [80]. Što se tiče utjecaja fotoionizacije i *seed* elektrona na propagaciju plazme, rađene su simulacije koje ne uzimaju u obzir fotoionizaciju, nego samo početnu vrijednost koncentracije elektrona u širokom intervalu  $0 - 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  [81–84]. Rezultati pokazuju da ovisno o aksijalnoj distribuciji električnog polja plazmeni meci se mogu ili ne mogu propagirati za određenu pozadinsku koncentraciju elektrona. Kada se u obzir uzme i doprinos fotoionizacije, tada simulacije pokazuju da fotoionizacija dovodi do brže propagacije plazme nego kad postoji utjecaj samo *seed* elektrona [85, 86].



**Slika 2.2:** Fotografije plazmenog mlaza snimljene iCCD kamerom koje ukazuju na torusni 2D profil. Preuzeto iz [87]

Jedan od zanimljivih fenomena u atmosferskim plazmenim mlazovima jest njegov oblik torusa ili krafne (engl. *donut shape*) kada se iCCD kamerom snima frontalno, tj. uzduž smjera propagacije (slika 2.2). U slučaju helijevog plazmenog mlaza, opažena šuplja struktura moguća je posljedica Penning ionizacije [88]. Pokazano je da se "šuplji" kanal, iz kojeg je optička emisija slabija ( $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2^+$ , He), sužava što smo dalje od izlaza cjevčice, tj. elektrode [89]. Također, radijalna distribucija helijevih metastabila ima istu prstenastu strukturu s rupom u centru [90]. Radijus tog prstena se također smanjuje što smo dalje od izlaza kapilare. Moguće je da difuzija helija u zrak utječe na formaciju prstenaste strukture. To znači da bi dodavanjem dušika u radni plin dovelo do nestajanja prstenaste strukture, što je i opaženo [91]. Osim miješanja dušika i helija, dodavanje argona postiže isti efekt. Da bi se efekt još malo bolje razjasnio, napravljen je eksperiment u kojem se postepeno povećavala amplituda napona, te je uočeno da se izboj prvo počne paliti u području s većim udjelom zraka, što je dalje od osi plazmenog mlaza [92]. Eksperiment je pokazao iste rezultate u slučaju helija i neona, ali kod kriptona se izboj prvo palio u području gdje je manji udio zraka što je uzrok premale energije metastabila kriptona (9.9 eV,

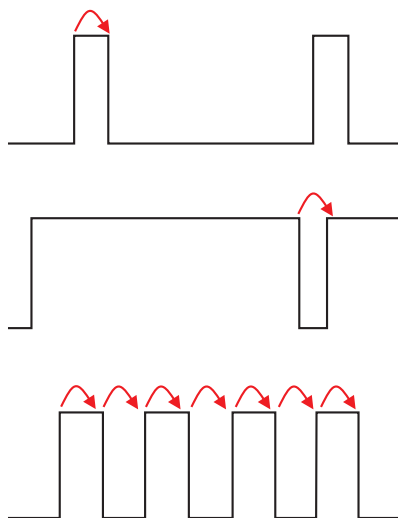
## 2.1. VOĐENI IONIZACIJSKI VALOVI - ATMOSFERSKI PLAZMENI MLAZ

---

10.6 eV) koji ne mogu napraviti Penning ionizaciju dušika. Ukratko, niz eksperimenata i simulacija podržava hipotezu da su difuzija zraka u protok helija i Penning ionizacija uzrok prstenaste strukture plazmenog mlaza. Usprkos tome, napravljene su simulacije u kojima je vrijednost konstante reakcije za Penning ionizaciju fiksirana na nulu, a ipak postoji prstenasta struktura [82]. Osim pobuđenih molekula dušika, i koncentracija elektrona ima prstenastu strukturu i s Penning ionizacijom i bez nje. Ti su rezultati konzistentni sa simulacijama rađenim u [86] gdje je predložena ideja da je ionizacija helijevih atoma i dušikovih molekula kroz sudare s elektronima dominantnija u glavi strimera, dok Penning ionizacija doprinosi ionizaciji u području iza glave strimera u tamnijem kanalu. To je moguće zbog veće koncentracije i dugog vremena života helijevih metastabila.

Iako je poznato da kod plazmenih mlazeva propagacija plazme općenito jest reproducibilna, u određenim uvjetima to nije nužno točno. Opaženo je da pri korištenju naponskih pulseva preniske repeticije [93] i premale amplitude [94, 95] dolazi do nereproducibilne propagacije plazme u prostoru, tj. od pulsa do pulsa plazma ne nastaje na dobro definiranom mjestu u dobro definirano vrijeme. Razlog leži u tome što je ovakva plazma tranzijentna pa nakon svakog izboja u prostoru ostaje određena koncentracija elektrona i pobuđenih atoma koja opada u vremenu. To znači ako je preniska repeticija naponskih pulseva, nema *seed* elektrona koji bi diktirali gdje će se idući izboj paliti. U slučaju kada je vrijeme između dva izboja jako malo, može se dogoditi da prethodni izboj utječe na drugi, ne samo u smislu reproducibilnosti, nego u smislu pojačanja plazme. Kada govorimo o pulsnim DC plazmama, onda do tog efekta može doći ako imamo vrlo kratke naponske pulseve gdje primarni izboj utječe na sekundarni, ili kod dugih pulseva gdje sekundarni izboj utječe na primarni izboj kod idućeg pulsa. Naravno, na vrlo visokim repeticijama moguća su oba slučaja (slika 2.3).





**Slika 2.3:** Shema različitih širina visokonaponskih pulseva i repeticija kada prethodni izboj utječe na idućí

## 2.2 Modeliranje hladne neravnotežne plazme

Informacije koje se mogu dobiti koristeći različite modele i simulacije vrlo su korisne u razumijevanju hladnih neravnotežnih plazmi [96]. S obzirom da postoje različiti tipovi hladnih plazmi (na različitim tlakovima, prostornim i vremenskim skalama, energijama elektrona i različitih kemijskih reaktivnosti), bitno je koristiti odgovarajuće modele za određene uvjete i svojstva pojedinog sustava [97]. Općenito, hladna plazma je mješavina nabijenih i neutralnih čestica gdje svaka vrsta čestica ima svoju funkciju raspodjele, koja ovisi o brzinskim i prostornim koordinatama. Evolucija pojedine funkcije raspodjele može se opisati Boltzmannovom transportnom jednađbom [98], a one se međusobno vežu zbog sudarne interakcije. Da bi stvar bila još kompleksnija, postoji vezanje nabijenih čestica s elektromagnetskim poljem, koje je ili lokalno ili vanjsko. Da bi ta polja bila konzistentna s čestičnim funkcijama raspodjele, set Boltzmannovih jednađbi se mora vezati s Maxwellovim jednađbama. Rješavanje takvog sustava jednađbi nije trivijalno, te se obično moraju raditi pojednostavljenja. U većini slučajeva, da bi se numerički riješio skup parcijalnih diferencijalnih jednađbi, kontinuirane se funkcije zamjenjuju konačnim skupom vrijednosti te se osim toga može smanjiti broj prostornih i brzinskih koordinata što u konačnici skрати vrijeme računanja.

Jedna od poznatih tehnika koja smanjuje vrijeme računanja jest tzv. PIC (engl. *particle in cell*) simulacija [99–101]. U njoj se uvodi skup čestica koje se gibaju kroz brzinski i realni prostor pod utjecajem elektromagnetskog polja. Realni prostor podijeli

## 2.2. MODELIRANJE HLADNE NERAVNOTEŽNE PLAZME

---

se u ćelije pa se svaka čestica nalazi u jednoj od tih ćelija. Sudarne interakcije također su uzete u obzir u simulaciji [101–103]. PIC simulacije su često praktične i vrlo precizne u opisu hladnih plazmi. Jedan drugačiji pristup gdje je cilj opisati plazmu u vremenu i prostoru, ali ne i raspodjelu čestica po energiji, jest korištenjem modela fluida [104–107]. U njima, plazma je makroskopski gledano fluid sastavljen od elektrona, iona (pozitivnih i negativnih) i neutrala (atoma, molekula, radikala) koji se kreću u plinu. U sklopu tog modela, rješavaju se jednadžbe fluida (kontinuiteta, momenta, difuzije) za sve vrste čestica u plazmi, ali uz dvije razlike od klasičnih fluida. Prva razlika je što se elektroni ne kreću samo pod utjecajem vanjskog električnog polja, nego i lokalnog polja. To znači da se konzistentno rješava i Poissonova jednadžba [106–111]. Druga razlika dolazi od činjenice da je plazma reaktivna, što znači da u njoj nastaju i nestaju različite vrste čestica što se u jednadžba mora dodati kao poseban član. Ako je naglasak simulacija na kemijskim reakcijama u plazmi, bilo to u kontaktu s nekakvim uzorkom, tada se koriste globalni modeli [112–116]. Oni se baziraju na rješavanju jednostavnih jednadžbi balansa (engl. *rate equations*) baziranih na velikom broju kemijskih reakcija [117–122]. Činjenica da globalni modeli vrlo detaljno opisuju kemijske procese u plazmi ukazuje na njihovu slabu točku, a to je njihova ovisnost o dostupnosti i točnosti koeficijenata brzine reakcija. Osim toga, u pravilu daju prostorno usrednjene vrijednosti koncentracija čestica. U tablici 2.1 prikazani su neki važniji sudarni procesi i kemijske reakcije u hladnoj plazmi, tj. u helijevom plazmenom mlazu u prisustvu vode.

## POGLAVLJE 2. HLADNE NERAVNOTEŽNE PLAZME

**Tablica 2.1:** Neki važniji sudarni procesi i kemijske reakcije u hladnoj plazmi

Sudari s elektronima		Sudari s ionima i neutralima	
$e^- + A \rightarrow A + e^-$	elastični sudar	$A^+ + B \rightarrow B^+ + A$	izmjena naboja
$e^- + A \rightarrow A^+ + e^- + e^-$	ionizacija	$A^+ + B \rightarrow B + A^+$	elastični sudar
$e^- + A \rightarrow A^* + e^-$	ekscitacija	$A^+ + B \rightarrow A^+ + B^* + e^-$	ekscitacija
$e^- + A^* \rightarrow e^- + A + h\nu$	deekscitacija	$A^+ + B \rightarrow A^+ + B^+ + e^-$	ionizacija
$e^- + A^* \rightarrow A^+ + e^- + e^-$	stepenasta ionizacija	$A + B^* \rightarrow A^+ + B + e^-$	Penning ionizacija
$e^- + AB \rightarrow A + B + e^-$	fragmentacija	$A^+ + BC \rightarrow A^+ + B + C$	fragmentacija/disoc.
$e^- + AB \rightarrow A^+ + e^- + B + e^-$	disocijativna ionizacija	$e^- + A^+ + B \rightarrow A + B$	volumna rekombinacija
$e^- + AB \rightarrow A^- + B$	disocijativno vezanje	$A^\pm + B \rightarrow AB^\pm$	oligomerizacija
$e^- + A^+ + B \rightarrow A + B$	volumna rekombinacija	$A + B \rightarrow AB$	oligomerizacija
Helijev plazmeni mlaz u prisustvu vode			
$e + He \rightarrow He + e$	$e + He \rightarrow He^* + e$	$e + He \rightarrow He^+ + 2e$	
$e + He^* \rightarrow He^+ + 2e$	$e + He_2^* \rightarrow He_2^+ + 2e$	$e + H_2O \rightarrow H_2O^+ + 2e$	
$e + H_2O \rightarrow OH + H + e$	$e + H_2O \rightarrow OH + H^-$	$e + O_2 \rightarrow 2O + e$	
$e + O_2 \rightarrow O_2^* + e$	$e + O_2 \rightarrow O + O^* + e$	$e + N_2 \rightarrow 2N + e$	
$He^* + He^* \rightarrow He_2^+ + e$	$He^* + He^* \rightarrow He^+ + He + e$	$He_2^* + He_2^* \rightarrow He_2^+ + 2He + e$	
$He_2^* + He_2^* \rightarrow He^+ + 3He + e$	$He^* + O_2 \rightarrow O_2^+ + He + e$	$He^+ + e + e \rightarrow He^* + e$	
$He^* + O_3 \rightarrow He + O + O_2^+ + e$	$He^* + N_2 \rightarrow He + N + N^+ + e$	$He^* + N_2 \rightarrow He + N_2^+ + e$	
$He_2^+ + N_2 \rightarrow He_2^* + N_2^+$	$He^* + H_2O \rightarrow He + H_2O^+ + e$	$2OH + He \rightarrow H_2O_2 + He$	
$2OH \rightarrow H_2O + O$	$H + OH + He \rightarrow H_2O + He$	$H + HO_2 \rightarrow 2OH$	
$OH + HO_2 \rightarrow O_2 + H_2O$	$H + HO_2 \rightarrow 2OH$	$H + H_2O_2 \rightarrow OH + H_2O$	
$OH + O \rightarrow O_2 + H$	$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$	$H_2O_2 \rightarrow H_2 + O_2$	
$OH + O \rightarrow O_2 + H$	$H_2O^+ + H_2O \rightarrow OH + H^+(H_2O)$	$O + NO_2 \rightarrow NO + O_2$	
$H + NO_2 \rightarrow NO + OH$	$N_2^* + O \rightarrow NO + N$	$e + NO_2 \rightarrow O + NO + e$	

## 2.3 Neravnotežne plazme u tekućinama ili u kontaktu s tekućinama

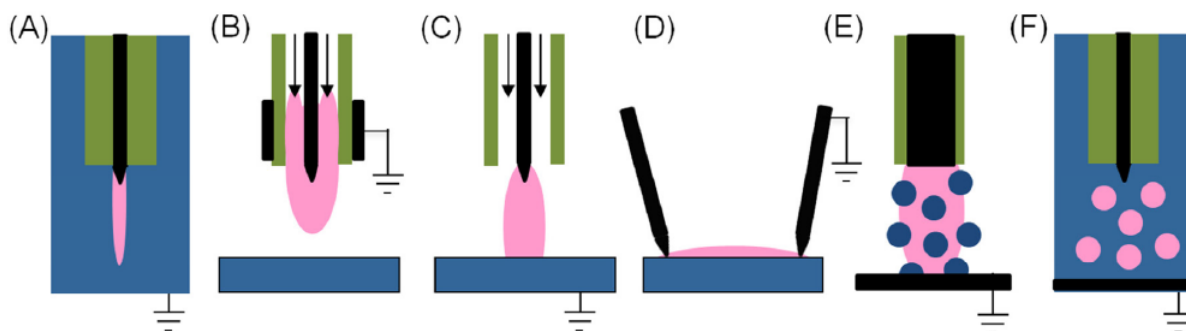
Interakcija plazme i tekućina postaje sve važnija tema u znanosti i tehnologiji, o čemu svjedoče mnogobrojni znanstveni radovi [123–125] kao i važne primjene u zaštiti okoliša (pročišćavanje i dezinfekcija voda), biomedicini (liječenje rana, koagulacija krvi) [126–128], analitičkoj kemiji [129–132] i dr. S obzirom da u tipičnim atmosferskim neravnotežnim plazmama nastaju brojne kemijski reaktivne vrste (dušikovi radikali (engl. *reactive nitrogen species*, RNS), kisikovi radikali (engl. *reactive oxygen species*, ROS), OH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>...), te su plazme pogodne za tretman tekućina, bilo to u svrhu sterilizacije, pročišćavanja ili dobivanja tzv. aktivirane vode (engl. *plasma activated water*). Općenito, postoje tri načina generiranja plazme kad je riječ o tekućinama:

- direktnim izbojem u tekućini
- izbojem u plinskoj fazi iznad tekućine
- izbojem u višefaznom mediju kao što su izboji u mjehurićima unutar tekućina

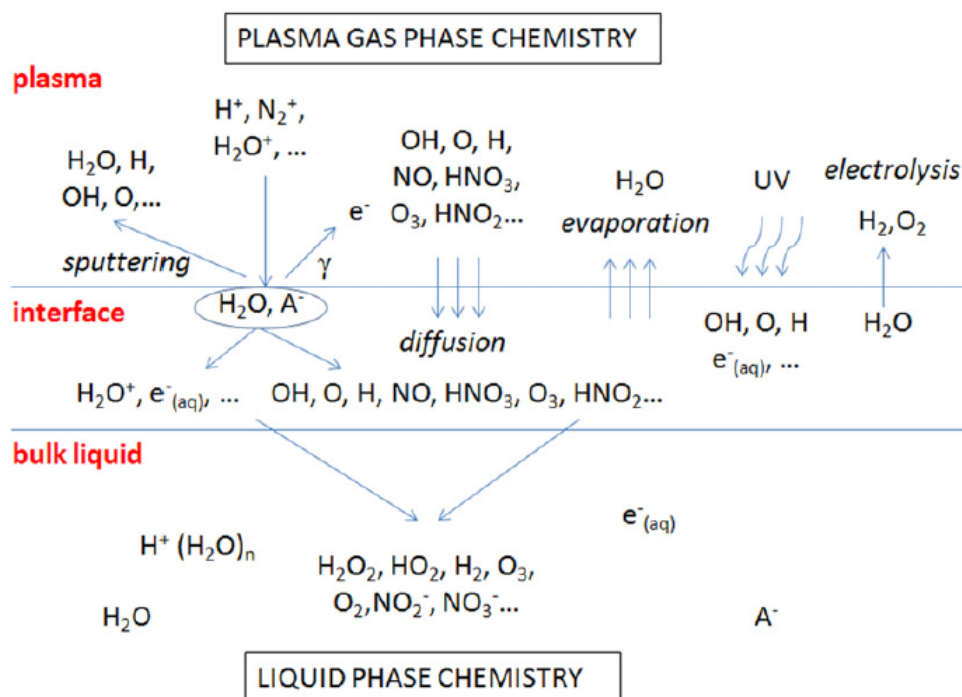
Izboji u plinskoj fazi proučavani su u literaturi za različite geometrije reaktora (slika 2.4), uključujući i konfiguraciju sa šiljastom metalnom elektrodom iznad površine vode (engl. *pin-water*) koja služi kao druga elektroda. Shematski pregled nekih najvažnijih procesa koji se događaju na granici plazme i tekućine dan je na slici 2.5. Općenito, razlikujemo tri područja: područje tekućine, područje gdje se miješaju plazma i tekućina u plinskoj fazi, te područje plazme. Takva predodžba bitna je i kod modeliranja koje uzima u obzir kemijske procese koji su specifični za svako od tih područja. Moguće je da određeni spojevi nastaju isključivo u plinskoj fazi ali se ne otapaju u tekućini, kao što je moguće da nastaju na samoj granici plazme i tekuće faze pa se dalje otapaju u njoj. Također, različite kemijski reaktivne vrste imaju različita vremena života, što stvara izazove u dijagnostici, odnosno detekciji istih. Atmosferski plazmeni mlazovi najčešće su korišteni u konfiguraciji s dielektričnom barijerom i dvije elektrode gdje je električno polje u plazmi okomito na smjer protoka, te plazma najčešće nije u kontaktu s vodom. U slučaju jednoelektrodnih konfiguracija, električno polje je paralelno protoku, te je plazma u kontaktu s vodom pa je jača i interakcija. Unatoč mnogim izazovima u modeliranju interakcije plazme i tekućine, ostvaren je velik napredak u zadnjih nekoliko godina [123].

## POGLAVLJE 2. HLADNE NERAVNOTEŽNE PLAZME

Najveći problem predstavljaju izboji direktno u tekućoj fazi gdje razumijevanje procesa nije na nivou potrebnom za precizno modeliranje.



**Slika 2.4:** Sheme različitih vrsta izboja korištenih u interakciji plazme i tekućine: a) direktni izboj u tekućini, b-d) izboji u plinskoj fazi, e-f) višefazni izboji. Preuzeto iz [125]



**Slika 2.5:** Shematski prikaz nekih najvažnijih procesa u interakciji plazme i vode. Preuzeto iz [124].

# 3

## Laserski inducirana plazma

Istraživanje laserskih plazmi potječe još od samih početaka lasera [133]. Usporedno s razvojem znanosti i laserske tehnologije, u zadnjih pedeset godina rastao je i broj primjena laserskih plazmi, poput analize sastava materijala, proizvodnje x-zračenja, strukturiranja površina [134], nuklearne fuzije [135] i drugih. Ovisno o snazi laserskog sustava, moguće je inducirati plazmu iz plinova, tekućina i krutina. Pojam laserski inducirane plazme vezan je za širok raspon parametara, od energije lasera, njegove valne duljine sastava pa do agregatnog stanja mete na koju se laser fokusira. Parametar koji je važniji od same energije laserskog pulsa jest intenzitet i trajanje pulsa. U ovom radu fokusiramo se na plazme inducirane u plinu, koristeći nanosekundni laser tipičnih intenziteta u području  $10^8 - 10^{12}$  W/cm<sup>2</sup>. Takve plazme tipično imaju elektronske temperature u intervalu 0.5 – 3 eV i koncentracije elektrona u intervalu  $10^{16} - 10^{19}$  cm<sup>-3</sup> [136].

### 3.1 Nastanak laserski inducirane plazme

Pri interakciji fotona u infracrvenom području (1 μm) s atomima/molekulama plina ne može doći do ionizacije kroz apsorpciju jednog fotona jer je njegova energija premala (~1 eV) u usporedbi s energijom ionizacije (24.6 eV za He). Općeprihvaćena teorija je da su procesi koji vode do nastanka laserske plazme multifotonska ionizacija i kaskadna ionizacija kroz proces obrnutog zakočnog zračenja (engl. *inverse bremsstrahlung absorption*) [137]. Obrnuto zakočno zračenje je proces koji uključuje interakciju fotona i slobodnog elektrona koji se u nekom trenutku nađe u polju teške čestice (atoma ili iona). Ako je meta neutralni plin, pitanje je otkud slobodni elektroni? Dovoljno je da multifotonskom ionizacijom u početku laserskog pulsa nastane dovoljan broj elektrona koji bi dalje apsorbirao energiju laserskog pulsa kroz obrnuto zakočno zračenje. Ovisno o uvjetima kao

što su tlak plina, trajanje naponskog pulsa i njegov intenzitet, moguće je da jedan od ta dva procesa bude dominantniji. U praksi to znači ako je laserski puls visokog intenziteta ( $10^{12}$  W/cm<sup>2</sup>), kratkog trajanja ( $<1$ ns), ili je tlak prenizak pa su sudari elektrona s teškim česticama prerijetki, tada dominira multifotonska ionizacija. Ovisno o stupnju ionizacije u plazmi, moguće je da kod obrnutog zakočnog zračenja dominiraju sudari elektrona i atoma, ili elektrona i iona [138]. S obzirom na dugodosežnu interakciju elektrona i iona, obično je već mali stupanj ionizacije dovoljan da sudari s ionima budu dominantniji u apsorpciji fotona, ali ne znači da se olako smiju zanemariti sudari s neutralima.

### 3.2 Utjecaj predionizacije na nastanak laserske plazme

Utjecaj ioniziranja plina prije laserski inducirane plazme dosad je slabo istražen u literaturi. Brown et al. istražili su kako predionizacija nastala izbojem u heliju na atmosferskom tlaku utječe na granični intenzitet za slom medija [139]. Koristili su CO<sub>2</sub> laser na 10.6  $\mu$ m, a razina predionizacije u trenutku dolaska laserskog pulsa ovisila je o kašnjenju laserskog pulsa u odnosu na početak izboja, s obzirom da je bila riječ o tranzijentnoj plazmi. Pokazano je da tranzijentna plazma u ranoj fazi više smanjuje granični intenzitet za slom medija nego plazma u kasnoj fazi. Yalin et al. fokusirali su dva laserska pulsa u zrak, jedan za drugim [140]. Prvi laserski puls (266 nm, 10 ns) služio je za predionizaciju plina bez nastanka kritične koncentracije elektrona ( $10^{15}$  cm<sup>-3</sup>), tj. sloma medija, a drugi (1064 nm, 13 ns) za određivanje graničnog intenziteta sloma medija ovisno o intenzitetu prvog laserskog pulsa. Uočeno je da veća predionizacija dovodi do većeg smanjenja intenziteta drugog pulsa potrebnog za slom medija.

Razmotrimo što se događa za vrijeme trajanja laserskog pulsa koji se fokusira na predioniziranu metu. Pretpostavimo da do interakcije dolazi samo u fokalnom volumenu jer je van njega intenzitet preslab, i da su u njemu elektroni jednoliko raspoređeni, s početnom koncentracijom  $n_0$ . Pretpostavimo dalje da se energija lasera troši isključivo na ubrzavanje elektrona prilikom sudara sa teškim česticama (zanemarimo raspršenja), te da se koncentracija elektrona mijenja (raste) zbog ionizacije atoma u plinu, gdje smo zanemarili doprinos rekombinacije i širenja plazme [136]. Tada općenito imamo sustav jednadžbi koji opisuje promjenu apsorbirane energije i koncentracije elektrona u vremenu:

$$\frac{dE_{ABS}}{dt} = n_e(t)n_a(t)k_{IB-a}(t, I) + n_e(t)n_i(t)k_{IB-i}(t, I) \quad (3.1)$$

### 3.2. UTJECAJ PREDIONIZACIJE NA NASTANAK LASERSKE PLAZME

---

$$\frac{dn_e(t)}{dt} = n_e(t)n_a(t)k_{io}(t) \quad (3.2)$$

gdje je  $E_{ABS}$  apsorbirana energija na elektronima,  $n_e$  koncentracija elektrona,  $n_a$  i  $n_i$  koncentracija atoma i iona,  $k_{IB}$  su koeficijenti reakcije za obrnuto zakočno zračenje u slučaju sudara elektrona s atomima ili ionima,  $I$  je intenzitet lasera u danom trenutku, a  $k_{io}$  je koeficijent reakcije za ionizaciju atoma sudarom s elektronom. Bitno je naglasiti da se koeficijenti reakcija mijenjaju tokom trajanja laserskog pulsa jer se mijenja temperatura elektrona zbog apsorpcije, a koeficijenti reakcije zapravo su integral po brzinskom prostoru produkta raspodjele elektrona po brzini i udarnog presjeka za obrnuto zakočno zračenje ili ionizacije. Taj sustav jednadžbi možemo interpretirati na sljedeći način, korak po korak. Početna koncentracija elektrona uzrokuje određenu apsorbiranu energiju u tom trenutku. Idući korak je porast koncentracije elektrona zbog ionizacije. Povećana koncentracija elektrona znači i više apsorbirane energije u idućem koraku, kada se ciklus ponavlja. Ukratko, za vrijeme trajanja laserskog pulsa eksponencijalno brzo raste koncentracija elektrona što paralelno utječe i na apsorpciju u sljedećem trenutku. Početna koncentracija elektrona tu jako igra ulogu jer ako je ona dovoljno velika, znači da se u startu apsorbira puno energije u elektrone što će u konačnici rezultirati slomom medija za intenzitete lasera s kojima to možda ne bi bilo moguće bez početne koncentracije elektrona.

Pretpostavka da se energija lasera prebacuje na elektrone isključivo kroz proces obrnutog zakočnog zračenja znači da bi teoretski iz izmjerene apsorbirane energije na predioniziranoj meti mogli odrediti početnu koncentraciju elektrona. To znači da bi se ova metoda mogla koristiti za dijagnostiku hladnih neravnotežnih plazmi. Obično je od interesa da laserske dijagnostike nisu invazivne tj. da ne mijenjaju parametre plazme poput temperature čestica. Tako je u [141] pokazano da relativno povećanje temperature elektrona ovisi linearno o toku energije laserskog pulsa.



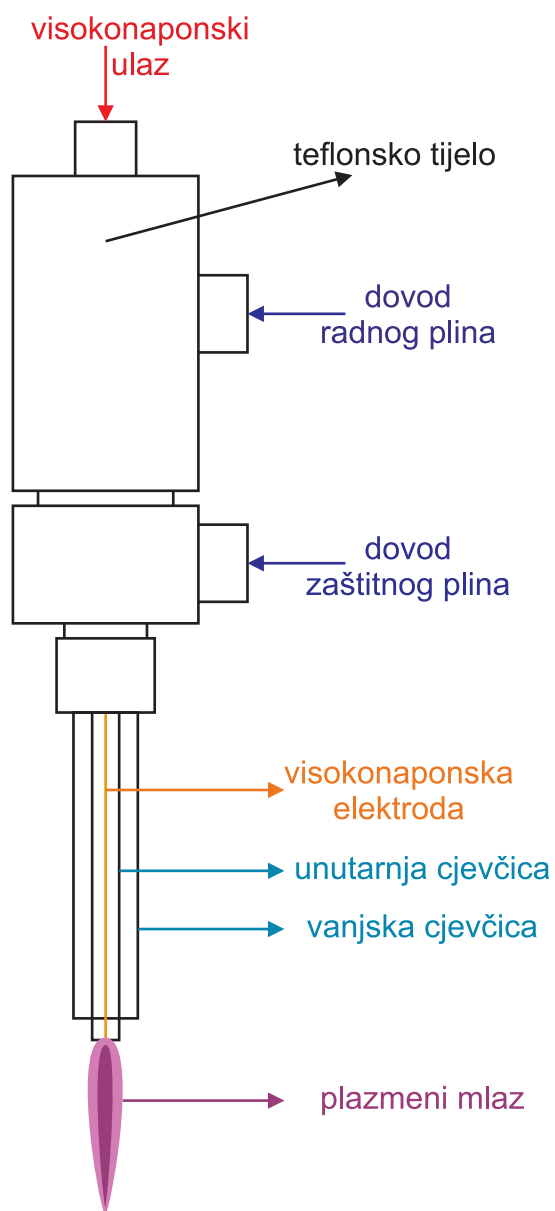


# 4

## Eksperimentalni postav i metode mjerenja

### 4.1 Plazmeni reaktor i izvori napona

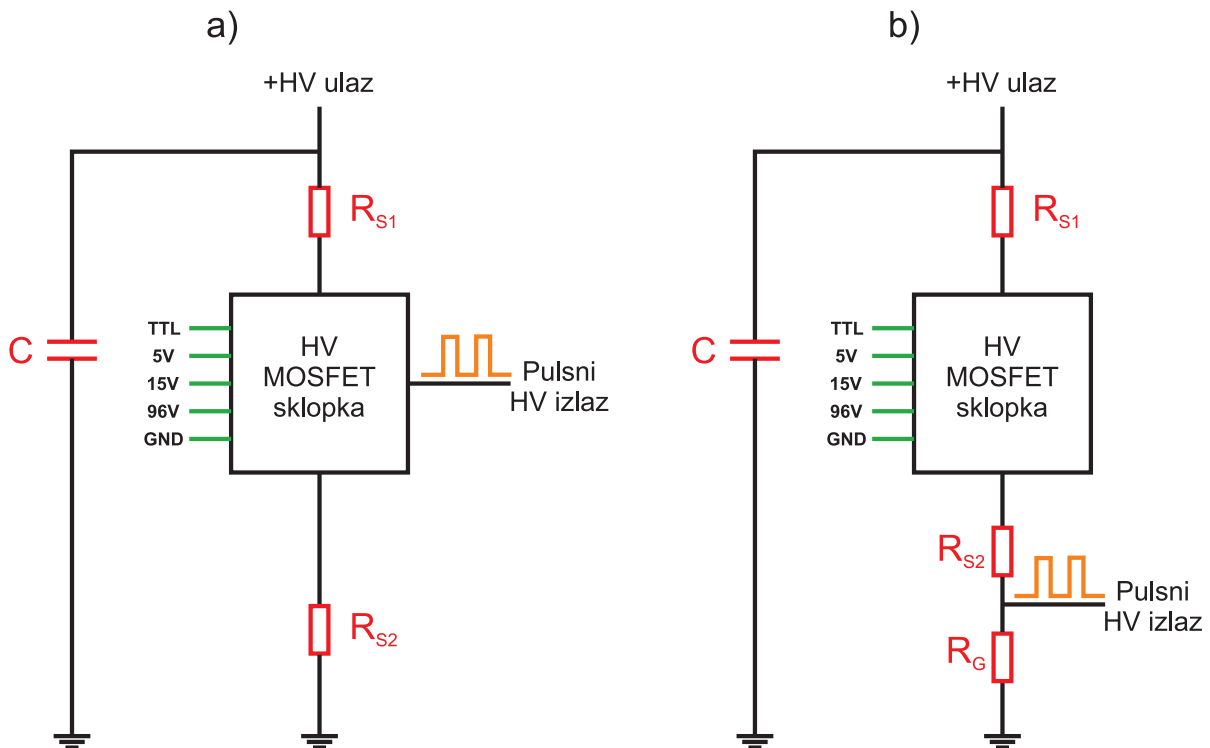
Tokom izrade ove disertacije izrađeno je i korišteno je više različitih plazmenih reaktora za atmosferski plazmeni mlaz. Zadnja verzija reaktora prikazana je na slici 4.1. Reaktor se sastojao od teflonskog tijela na kraju kojeg su montirane dvije koaksijalne staklene cjevčice. Kroz unutarnju cjevčicu (unutarnjeg promjera 2 mm) protjecao je radni plin, a kroz vanjsku (unutarnjeg promjera 5 mm) zaštitni plin koji je služio tome da smanji interakciju okolnog zraka s atomima radnog plina u plazmenom mlazu. Naime, atom helija u metastabilnom stanju lako će neradijativno izgubiti energiju pri sudaru s molekulom dušika i pritom je ionizirati (proces poznat kao Penning ionizacija). Bakrena elektroda debljine 100  $\mu\text{m}$  protezala se uzduž osi cjevčica do BNC konektora gdje je dovođen visoki napon, pulsni ili sinusoidalni.



Slika 4.1: 2D shema plazmenog reaktora

### 4.1.1 Pulsni DC izvor

Pulsevi DC napona dobiveni su na sljedeći način. DC izvor visokog napona Hitek OL400W bio je spojen na visokonaponsku sklopku na koju je doveden TTL signal čiji porast i pad određuju kada se sklopka aktivira. Zavisno od eksperimenta korišten je jedan od dva dostupna modela sklopki (Behlke HTS 151-02 i HTS 91-01-HB-C), a TTL signal je dolazio ili od generatora signala Keysight Arbitrary Waveform Generator 33522B ili od generatora kašnjenja signala Stanford Research Systems (model 535 i 645). Iako DC izvor nominalno radi i na 30 kV uz maksimalnu moguću struju od 13.3 mA, element koji stvara ograničenja jest visokonaponska sklopka. Shema spajanja sklopki dana je na slici 4.2.

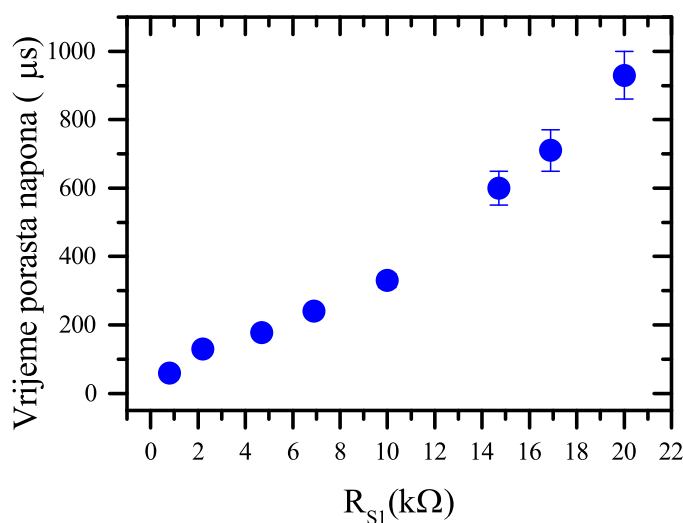


**Slika 4.2:** Shema spajanja MOSFET visokonaponske sklopke a) HTS 91-01-HB-C i b) HTS 151-02

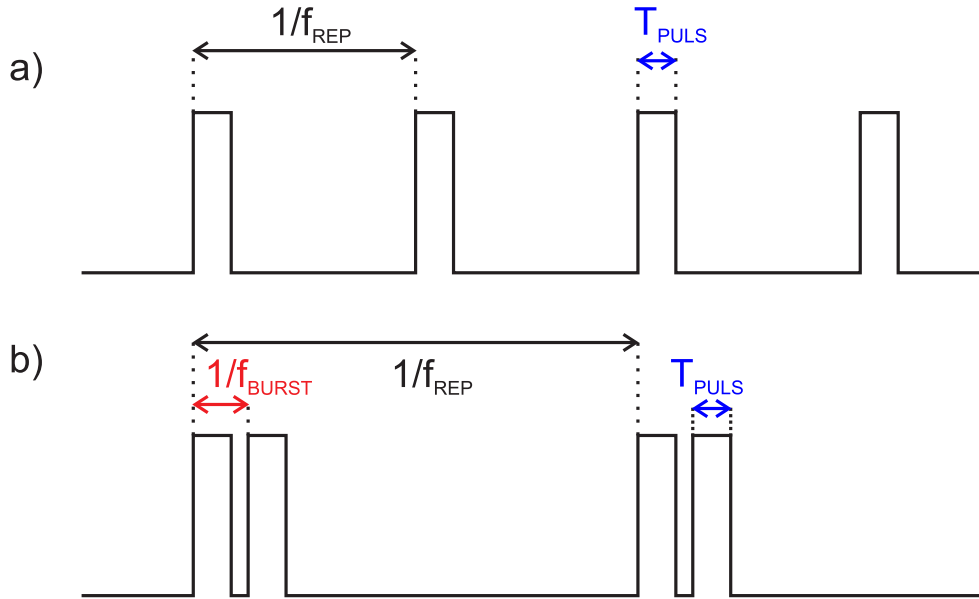
S obzirom da sklopka HTS 151-02 ima dva kontakta (+ i -) od kojih je (-) ujedno i izlaz, izlaz je potrebno uzemljiti preko otpornika velikog otpora. Korištenje takvog otpornika, iako omogućava rad sklopke, dovodi do veće struje i na manjim naponima (u eksperimentu s ovom sklopkom smo se fiksirali na 3 kV). Otpornik na ulazu (+) služio je reguliranju

## POGLAVLJE 4. EKSPERIMENTALNI POSTAV I METODE MJERENJA

vremena porasta napona, a dodatni otpornik na izlazu reguliranju vremena pada napona. Kondenzator preko kojega je izvor uzemljen služio je da ograniči inducirane struje zbog parazitnog induktiviteta, te je iznosio 1 nF. U slučaju korištenja sklopke HTS 91-01-HB-C, situacija je bila fleksibilnija jer je riječ o tzv. *push-pull* ili *half bridge* sklopki. Pored kontakta (+) i (-), ta sklopka ima i pravi izlaz za pulseve visokog napona. Već spomenuti otpornici spajaju se na kontakte (+) i (-), dok se pravi izlaz spaja direktno na elektrodu. U tablici ?? prikazane su izmjerene vrijednosti vremena porasta za amplitudu napona 4 kV za različite vrijednosti otpornika na ulazu (+). Visokonaponski ulaz uzemljen je preko kondenzatora kapaciteta 4.7 nF. Visokonaponska sklopka HTS 91-01-HB-C najčešće je radila na repeticiji od 10 kHz, jer bi veće repeticije dovele do pada napona na izlazu. Unatoč tome, sklopka može raditi u tzv. *burst* modu kada se radi na nižim repeticijama od 10 kHz, ali umjesto jednog pulsa na sklopku se šalje paket od 2 ili više pulseva na većoj repeticiji (i do 1 MHz). Tako je moguće proučavati izboje bliske u vremenu (slika 4.4).



**Slika 4.3:** Vrijeme porasta napona amplitude 4 kV, za različite vrijednosti otpora  $R_{S1}$



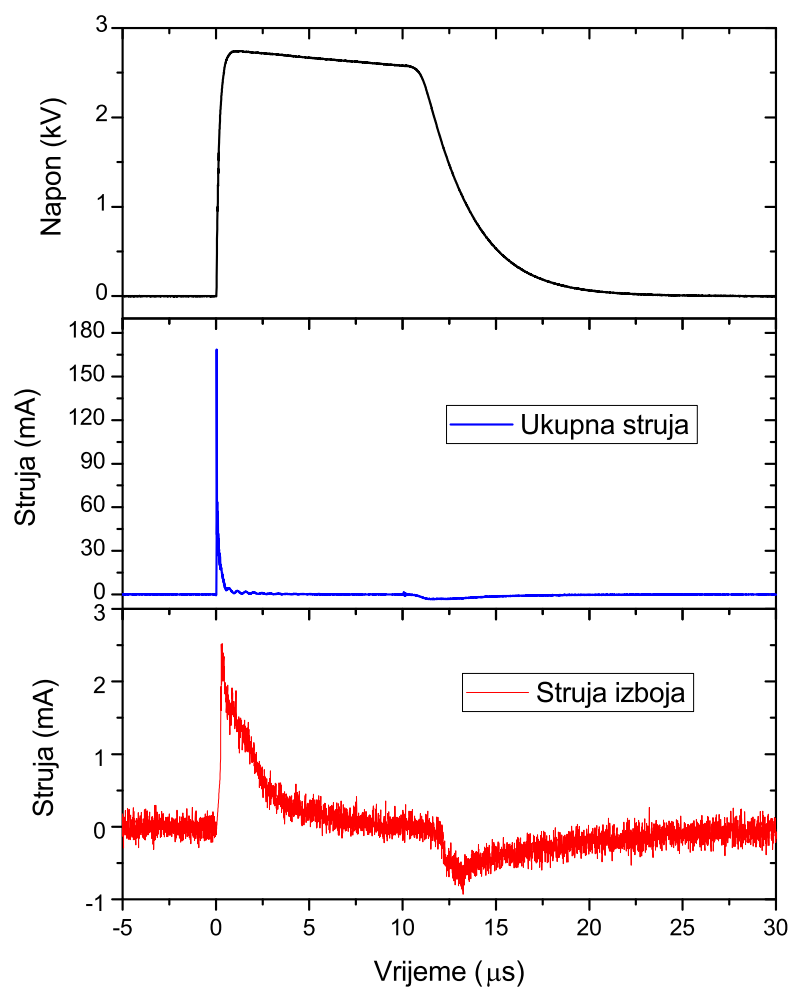
**Slika 4.4:** TTL signal za visokonaponsku sklopku za a) jedan puls po repeticiji, i b) paket od 2 pulsa po repeticiji (*burst* mod)

#### 4.1.1.1 Snimanje valnih formi napona i struje

Za snimanje valnih formi napona i struje atmosferskog plazmenog mlaza korištene su redom naponska sonda Tektronix P6015A i strujna sonda Pearson 2877. Valne forme su mjerene pomoću USB osciloskopa Picoscope 5244B te spremene na osobno računalo. Mjerena struja se, u slučaju atmosferskog plazmenog mlaza, općenito sastoji od dva člana. Prvi je tzv. struja pomaka (engl. *displacement current*) koja dolazi zbog naglog porasta/pada napona/električnog polja. Drugi član je tzv. struja izboja (engl. *discharge current*) čija se valna forma dobije tako da se od ukupne struje mjerene kada ima izboja oduzme struja mjerena kada nema izboja (nema protoka radnog plina). Amplituda struje izboja obično je i do 2 reda veličine manja od struje pomaka, pa je i njeno mjerenje podložno šumu, zbog čega se valne forme moraju usrednjavati, u našem slučaju i do 1000 puta. Također, jedan od problema pri mjerenju struje izboja jesu oscilacije napona pri porastu i padu koje su najjače ako je brzina porasta/pada signala velika, kada su vrijednosti otpornika RS1 i RS2 malene (manje od 500 Ohma). Ukoliko koristimo veće otpore dobivamo dulji porast/pad signala i oscilacije su manje, što pogoduje mjerenju, ali fizikalno gledajući više nemamo istu situaciju što se tiče izboja. U našim eksperimentima, najmanji korišteni otpori bili su 800 Ohma, pri čemu je za napon od 4 kV vrijeme porasta/pada iznosilo približno 60 ns. Slika 4.5 prikazuje primjer valne forme napona, ukupnu struju

## POGLAVLJE 4. EKSPERIMENTALNI POSTAV I METODE MJERENJA

te struju izboja za puls širine 10 mikrosekundi, amplitude 3 kV, koristeći visokonaponsku sklopku Behlke 151-02, koja je davala brzi porast i spori pad napona. Izboj nastao pri porastu napona u nastavku disertacije zvat ćemo primarni, a izboj nastao pri padu napona sekundarni. Sekundarni izboj se pali zbog rezidualnog naboja koji je skupljen na površini kapilare.

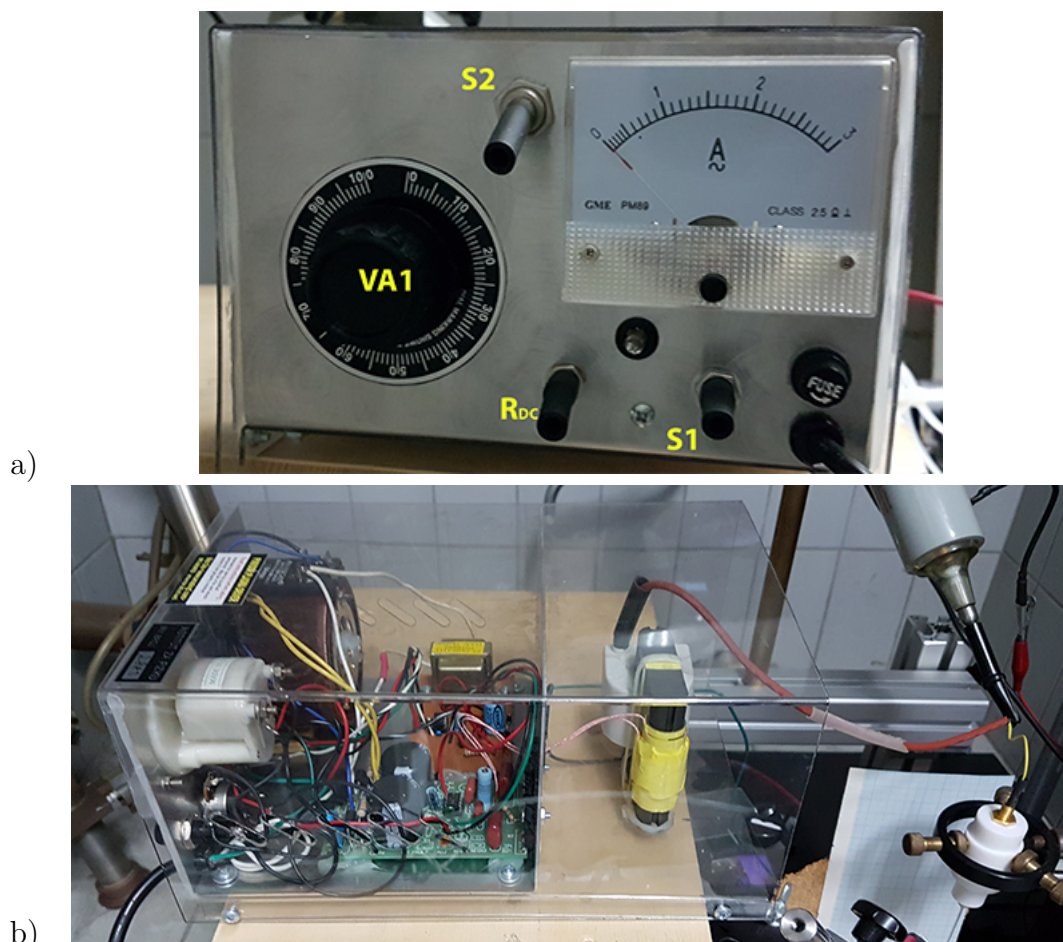


**Slika 4.5:** Valne forme a) napona, b) ukupne struje i c) struje izboja za napon amplitude 3 kV, puls širine 10  $\mu\text{s}$ , za sklopku Behlke HTS 151-02

## 4.1. PLAZMENI REAKTOR I IZVORI NAPONA

### 4.1.2 Izvor sinusoidalnog napona

Komercijalni izvor sinusoidalnog napona PVM500 (Information Unlimited, SAD) ovisno o opterećenju može davati napone amplitude i do 15 kV (30 kV *peak to peak*). Na slici 4.6 uređaj je prikazan s prednje i bočne strane. Potencijometar VA1 kontrolira amplitudu napona, S1 služi za paljenje izvora i namještanje radne frekvencije izvora. Prekidač S2 služi za dobivanje još većih napona. Iako izvor nominalno radi u području frekvencija od 20 do 64 kHz, u slučaju naših reaktora rezonantna frekvencija je između 25 i 30 kHz, dok za ostale raspone amplituda napona previše opada.



Slika 4.6: Fotografija sinusoidalnog izvora s a) prednje i b) bočne strane.



## 4.2 Optička emisijska spektroskopija

Optička emisijska spektroskopija je metoda mjerenja koja se bazira na činjenici da kvantni sustav (atom, ion, molekula) prelaskom iz kvantnog stanja više energije u stanje niže energije emitira elektromagnetsko zračenje. Tako u plazmi možemo opaziti različite vrste zračenja koje odgovaraju različim vrstama čestica. U slučaju elektronskih prijelaza, bilo u atomima ili molekulama, razlikujemo tri vrste prijelaza: vezano-vezane, slobodno-vezane i slobodno-slobodne. Prijelazi iz vezanog stanja u vezano stanje rezultiraju diskretnim atomskim linijama u emisijskom spektru. Kod prijelaza koji uključuju slobodno stanje (npr. pri radijativnoj rekombinaciji) dolazi do pojave kontinuuma u emisijskom spektru, a ne diskretnih linija. Primjer slobodno-slobodnog prijelaza je zakočno zračenje do kojeg dolazi kada nabijena čestica (npr. elektron) akcelerira u električnom polju druge nabijene čestice (npr. jezgre atoma/ion), tj. prilikom njihovog sudara. S obzirom da početna energija elektrona ne mora biti strogo definirana, tako razlika početne i konačne energije nije strogo definirana, kao i u konačnici energija fotona (ali je ograničena početnom energijom elektrona) što rezultira kontinuumom. Što se tiče molekula, situacija je nešto složenija. Molekule mogu biti u različitim elektronskim, vibracijskim i rotacijskim stanjima, i u tom slučaju ne govorimo o molekulskim linijama nego vrpčama jer su rotacijski prijelazi vrlo blizu po energiji pa se često ne mogu razlučiti.

Praktičnost ove metode jest da ona nije invazivna, te detektor ne mora biti u dodiru s plazmom. Jedino može postojati problem u slučaju optički debelih plazmi, gdje je moguća reapsorpcija svjetlosti emitirana iz unutarnjih dijelova plazme. Općenito intenzitet emitirane svjetlosti iz atoma ovisi o električnom dipolnom momentu atomskog sustava te o valnim funkcijama početnog i konačnog stanja, što možemo napisati kao:

$$I_{em.}^{nm} = \frac{64\pi^4 c}{3} N_n \nu_{nm}^4 |R^{nm}|^2 \quad (4.1)$$

Ovdje je  $N_n$  koncentracija atoma u početnom (gornjem) stanju,  $\nu_{nm}$  je frekvencija emitiranog fotona, a  $|R^{nm}|$  je matrični element dipolnog momenta. Upravo je kvadrat matričnog elementa  $|R^{nm}|$  ono što određuje vjerojatnost prijelaza između stanja  $n$  i  $m$ . Za određene kombinacije nivoa  $n$  i  $m$  matrični element iščezava što znači da prijelaz između tih stanja nije moguć, ukoliko atom ima samo električni dipolni moment. U stvarnosti, atom može imati i magnetski dipolni moment te električni kvadrupolni moment pa su ti prijelazi mogući, iako s puno manjom vjerojatnosti u odnosu na električne dipolne prijelaze [142].

## 4.2. OPTIČKA EMISIJSKA SPEKTROSKOPIJA

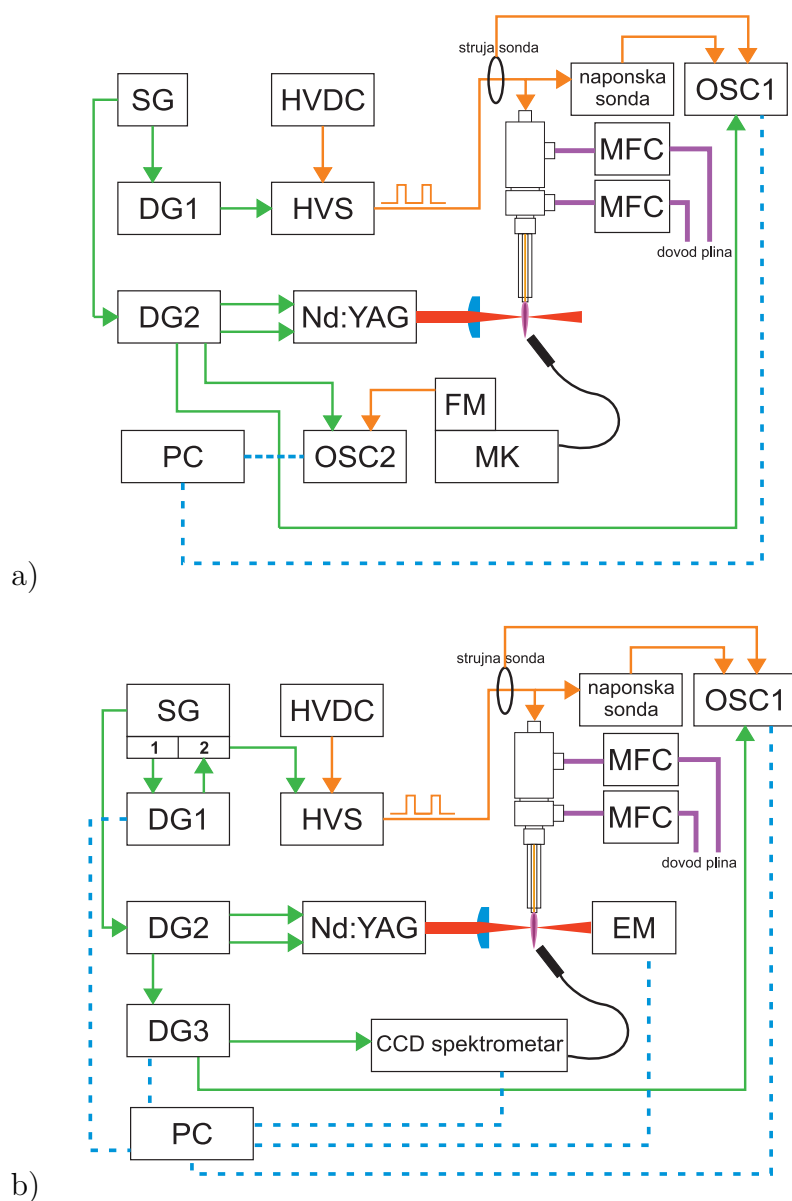
---

Eksperimentalni postav za optičku emisijsku spektroskopiju prikazan je na slici 4.7, u dvije varijante. U oba slučaja za laserski induciranu plazmu korišten je pulsni nanosekundni Q-switch Nd:YAG laser (engl. *neodimium-doped yttrium aluminium garnet*; Nd:Y3Al5O12). Komercijalno ime lasera je Brilliant, a njegova valna duljina 1064 nm. Maksimalna energija pulsa lasera iznosi 360 mJ, a može se smanjiti ili koristeći optički atenuator napravljen od  $\lambda/2$  pločice i kocke za razdvajanje snopa (CCM1-PBS25-1064-HP/M, Thorlabs), ili povećanjem trajanja pulsa (standardno trajanje pulsa je 4 ns). Repeticijska frekvencija lasera može se mijenjati od 1 do 20 Hz, a u našim eksperimentima uvijek je iznosila 5 Hz. Laserski snop vođen je po optičkom stolu pomoću prizmi te je upadao na planokonačnu leću fokalne duljine 5 cm koja ga je fokusirala u protok plina (promjer snopa u fokusu  $\approx 80 \mu\text{m}$ ), odnosno u atmosferski plazmeni mlaz (Slika 4.8). Svjetlost emitirana iz plazme upadala je na optičko vlakno (*solarisation resistant*) postavljeno neposredno ispred fokusa leće okomito na laserski snop, te je dalje vodilo ili do monokromatora s fotomultiplikatorom ili do USB spektrometra s CCD detektorom. Leća za fokusiranje laserskog snopa, optičko vlakno, te plazmeni mlaz bili su postavljeni na nekoliko translatora koji su omogućavali prostornu kontrolu eksperimenta.

U varijanti postava (a), rađena je vremenski razlučiva optička emisijska spektroskopija koristeći monokromator (MDR 23, LOMO) i fotomultiplikator kao detektor emitirane svjetlosti iz plazme. Prednost ove metode je dobra vremenska rezolucija (10 ns), zbog čega se može pratiti vremenska evolucija optičke emisije laserski inducirane plazme, koja traje  $\sim 10 \mu\text{s}$ . Spektralno razlučivanje monokromatora bilo je 0.3 nm, s ulaznom pukotinom od 50  $\mu\text{m}$ , i izlaznom pukotinom od 200  $\mu\text{m}$ . Visokonaponski pulsevi bili su sinkronizirani s laserskim pulsevima pomoću generatora kašnjenja signala DG1 i DG2, koji su primali signal okidanja od generatora signala Keysight na repeticiji od 10 kHz. Pritom je na generatoru kašnjenja signala DG2 za bljeskalice (engl. *flashlamp*, FL) lasera rađena konverzija sa 10 kHz na 20 Hz, za Q-switch (QS) i osciloskope na 5 Hz, a visokonaponska sklopka B2 je primala signal od generatora kašnjenja signala DG1 na repeticiji 10 kHz. Osciloskop Hameg 1508 služio je za mjerenje, prikazivanje i prijenos signala s fotomultiplikatora na računalo. Vremensko odvijanje eksperimenta u (a) varijanti prikazano je na slici 4.9. Pomicanje visokonaponskog pulsa u vremenu radilo se na generatoru kašnjenja signala DG1, a za svako željeno vremensko kašnjenje ( $T_{DELAY}$ ) između početka visokonaponskog pulsa i laserskog pulsa, snimljeno je otprilike 100 emisijskih signala s fotomultiplikatora. Zatim je u računalnom programu napravljenom u LabVIEW-u za svako vremensko kašnjenje usrednjeno tih 100 emisijskih signala, te je odabran vremenski prozor širine  $w$  u kojem se

## POGLAVLJE 4. EKSPERIMENTALNI POSTAV I METODE MJERENJA

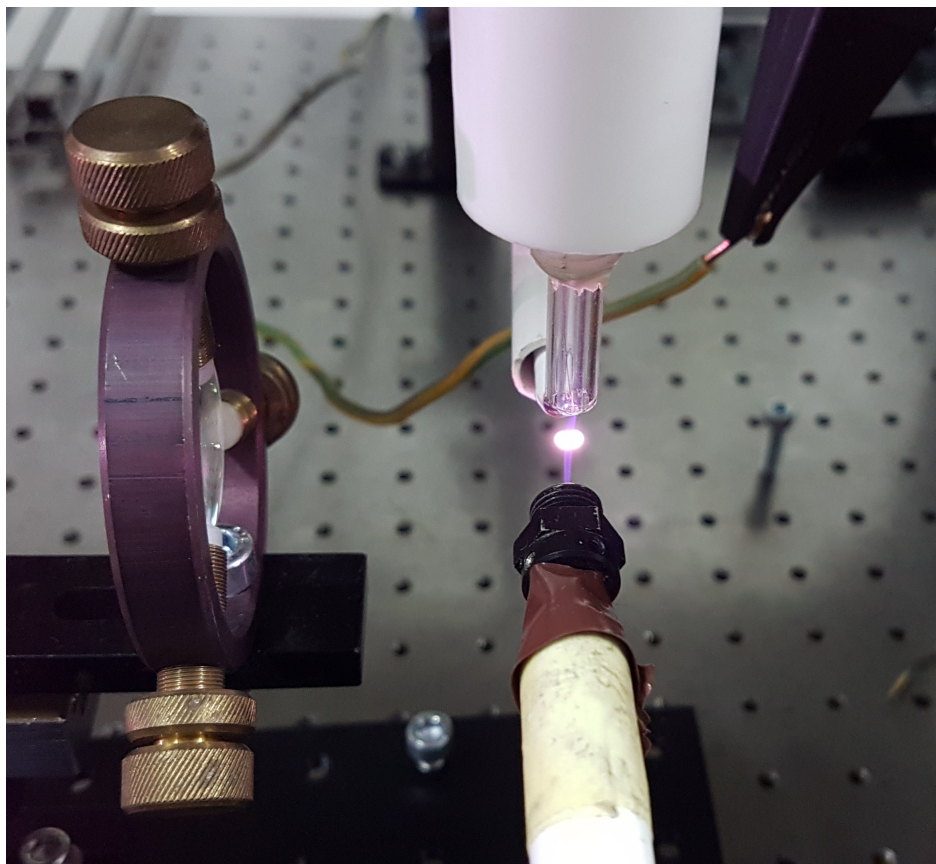
signal integrirao.



**Slika 4.7:** Shema eksperimentalnog postava za vremenski razlučivu optičku emisijsku spektroskopiju s a) fotomultiplikatorom i b) CCD spektrometrom. SG - generator signala, DG - generator kašnjenja signala, HVDC - izvor visokog (DC) napona, HVS - visokonaponska sklopka, Nd:YAG - nanosekundni laser, FM - fotomultiplikator, MK - monokromator, MFC - mjerač protoka plina, OSC - osciloskop, PC - računalo, EM - detektor za mjerenje energije laserskog pulsa.

U varijanti postava (b) korišten je USB spektrometar s CCD detektorom (model Avantes AvaSpec 3648), koji je pokrивao spektralno područje od 180 do 1100 nm, sa spektral-

## 4.2. OPTIČKA EMISIJSKA SPEKTROSKOPIJA

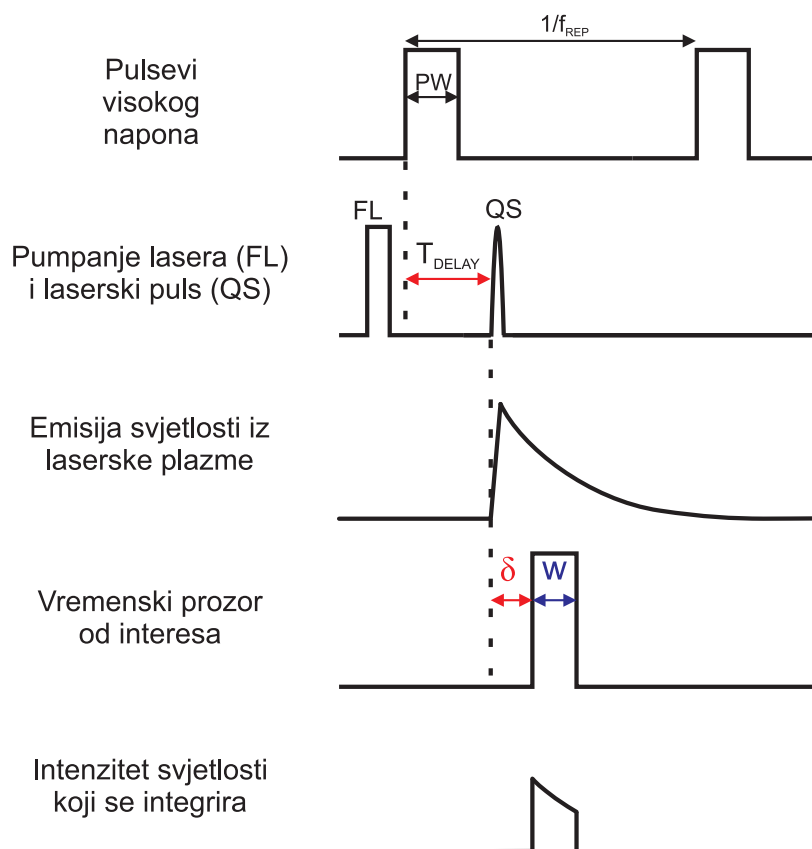


**Slika 4.8:** Fotografija laserski inducirane plazme u atmosferskom plazmenom mlazu

nom rezolucijom od 0.6 nm. Za sva mjerenja vrijeme integracije bilo je fiksirano na 10  $\mu\text{s}$ , što je ujedno i minimalno moguće vrijeme integracije za taj spektrometar. Prednost njegovog korištenja je što za svaki laserski puls imamo snimljen široki spektar, a ne samo emisiju na jednoj valnoj duljini kao kod monokromatora s fotomultiplikatorom. Naravno, njegov nedostatak jest loša vremenska i spektralna rezolucija. Eksperimentalni postav bio je sličan kao i u varijanti (a), osim što je korištena visokonaponska sklopka 91-01-HB-C kod koje je bilo moguće smanjiti vrijeme pada napona, i radila je i u tzv. burst modu, spojena na kanal 2 signal generatora koji je bio okidan preko generatora kašnjenja signala DG1. Treći generator kašnjenja signala DG3 služio je za okidanje spektrometra na repetitivnosti lasera, i najčešće je bio sinkroniziran na način da je snimana optička emisija prvih 10 mikrosekundi trajanja laserske plazme. Dulje vrijeme integracije nije bilo potrebno s obzirom da je nakon tog vremena svjetlost emitirana iz laserske plazme preslaba da bismo je detektirali. Vrlo kratkim vremenom integracije šum CCD detektora je sveden na minimum, a razlog zašto intenzitet oscilira od pulsa do pulsa leži u činjenici da se ekspe-

## POGLAVLJE 4. EKSPERIMENTALNI POSTAV I METODE MJERENJA

riment odvija na atmosferi, gdje u fokus lasera može doći i koja čestica prašine, zatim su tu prisutne turbulencije u protoku plina, energija lasera varira od pulsa do pulsa, a i nije svaki izboj uvijek jednak za neki trenutak. Za mjerenje energije laserskog pulsa i apsorpcijska mjerenja korišten je mjerac snage Nova Ophir II, s detektorom PE25BB-DIF-SH. U slučaju apsorpcijskih mjerenja, glava detektora bila je postavljena približno 5 cm nakon fokusa laserskog snopa.



Slika 4.9: Vremensko odvijanje eksperimenta

### 4.3 Laserska apsorpcijska spektroskopija u optičkom rezonatoru

Klasična apsorpcijska spektroskopija temelji se na činjenici da svjetlost prolaskom kroz neki medij u nekoj mjeri bude "izgubljena", odnosno raspršuje se ili se apsorbira na atomima i molekulama medija. Što je veći optički put svjetlosti  $l$  te broj čestica koje mogu apsorbirati svjetlost, to je i vjerojatnost apsorpcije veća. Matematički se to formulira tzv. Beer-Lambertovim zakonom:

$$I = I_0 \cdot e^{-\sigma \cdot l \cdot N} \quad (4.2)$$

gdje su  $I$  i  $I_0$  ulazni i izlazni intenzitet svjetlosti,  $\sigma$  je apsorpcijski udarni presjek, a  $N$  koncentracija apsorbirajućih čestica duž optičkog puta. Mjerenjem omjera ulaznog i izlaznog intenziteta, te poznavajući  $\sigma$  i  $l$ , može se odrediti koncentracija apsorbirajućih čestica  $N$ :

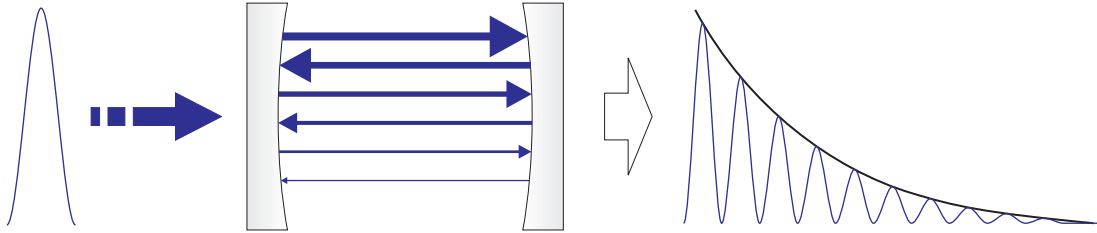
$$N = \frac{1}{\sigma l} \cdot \ln \frac{I_0}{I} \quad (4.3)$$

Eksperimentalno gledajući, postoji problem u nestabilnosti ulaznog intenziteta  $I_0$  što se preslikava i na koncentraciju  $N$ . Posebno se javlja problem kada je koncentracija čestica koju želimo izmjeriti jako mala, odnosno razlika u ulaznom i izlaznom intenzitetu je mala (usporediva s amplitudom fluktuacija). Tada je pogreška pri određivanju vrijednosti  $N$  velika. Trik kojim se rješava problem male apsorpcije i velike pogreške jest povećanje apsorpcijskog optičkog puta. To se efektivno postiže korištenjem optičkog rezonatora koji se sastoji od dva visokoreflektivna zrcala između kojih se nalazi apsorptivni medij. Postoji cijela kategorija eksperimentalnih tehnika (*engl.* Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy) gdje optički rezonator na različite načine drastično povećava osjetljivost mjerenja/prag detekcije neke vrste. Jedna od tih tehnika podrazumijeva upotrebu pulsnog lasera koji "odzvanja" unutar optičkog rezonatora u kojem je medij (*engl.* Cavity Ring-Down Spectroscopy, skraćeno CRDS). U nastavku je dan vrlo sažeti opis općenitog principa CRDS tehnike te kako je ona primijenjena u slučaju atmosferskog plazmenog mlaza kao mete. Detaljniji uvid u problematiku može se dobiti u opsežnoj literaturi [143, 144].

Osnova CRDS tehnike jest optički rezonator s visoko reflektivnim zrcalima na krajevima, reflektivnosti  $R$ . Laserski puls upada izvana na prvo zrcalo te jedan dio svjetlosti

## POGLAVLJE 4. EKSPERIMENTALNI POSTAV I METODE MJERENJA

prolazi kroz zrcalo u rezonator. Prolaskom kroz optički rezonator svjetlost dolazi do drugog zrcala te se na njemu jedan dio svjetlosti reflektira nazad prema prvom zrcalu, a drugi dio prolazi kroz zrcalo te se dalje detektira. Svakom idućom refleksijom tj. prolazom kroz rezonator, intenzitet svjetlosti koja dopire do detektora je manji (shematski prikazano na slici 4.10).



**Slika 4.10:** Shematski prikaz uzastopnih refleksija laserskih pulseva unutar optičkog rezonatora te signala koji se dobiva na izlazu.

U slučaju praznog rezonatora (nema apsorpcije), nakon  $n$  obilazaka izlazni intenzitet  $I_0$  iznosi:

$$I_n = I_0 \cdot e^{-2(n-1) \cdot |\ln R|} \quad (4.4)$$

gdje je  $R$  reflektivnost zrcala. Za rezonator duljine  $L$ , vrijeme koje prođe od prvog ulaska pulsa u rezonator do  $n$ -te transmisije je  $t = 2nL/c$  pa se vremenski ovisan izlazni intenzitet [145] može napisati kao:

$$I(t) = I_0 \cdot e^{-\frac{c|\ln(R)|}{L} \cdot t} = I_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_0}} \quad (4.5)$$

Potrebno je napomenuti da je  $\tau_0$  karakteristično vrijeme života pulsa u rezonatoru kada nema apsorbirajućeg medija. Tada očito ono ovisi samo o reflektivnosti zrcala  $R$  zbog koje se puls uguši nakon određenog broja refleksija. U slučaju apsorptivnog medija u rezonatoru, tada uz  $R$  imamo i apsorpcijski koeficijent  $k_\lambda$  koji ovisi o valnoj duljini te duljinu apsorpcijskog puta  $l$ . Izraz 4.5 tada postaje:

$$I(t) = I_0 \cdot e^{-\frac{c(|\ln(R)| + k_\lambda \cdot l)}{L} \cdot t} \quad (4.6)$$

gdje se  $k_\lambda$  može izraziti kao:

$$k_\lambda = \frac{L}{l \cdot c} \left( \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right), \quad [cm^{-1}] \quad (4.7)$$

### 4.3. LASERSKA APSORPCIJSKA SPEKTROSKOPIJA U OPTIČKOM REZONATORU

---

Ukratko, mjerenjem vremena života u slučaju praznog i punog rezonatora može se odrediti apsorpcijski koeficijent  $k_\lambda$ . Mjerenja se odvijaju tako da se skenira po valnoj duljini lasera i snimi odgovarajući apsorpcijski koeficijent. Ako medij koji se proučava nije homogen u prostoru i konstantan u vremenu, tada  $k_\lambda$  ovisi i o vremenu i prostoru. U našem slučaju taj medij je atmosferski plazmeni mlaz, u kojem se koncentracija metastabila helija mijenja i u vremenu i prostoru.

Prednost ove tehnike jest što je ona kvantitativna, te je moguće iz koeficijenta apsorpcije doći do koncentracije čestica od interesa preko relacije:

$$\int k_{12}(\omega)d\omega = \frac{\hbar\omega_{12}}{c}B_{12}N_1 \quad (4.8)$$

gdje je  $\omega$  kutna frekvencija svjetlosti,  $\omega_{12}$  frekvencija prijelaza između donjeg i gornjeg stanja,  $B_{12}$  Einsteinov koeficijent inducirane apsorpcije, a  $N_1$  je koncentracija čestica u donjem stanju. Koristeći vezu između Einsteinovih koeficijenata:

$$B_{12} = \frac{g_2}{g_1}B_{21} = \frac{g_2}{g_1} \frac{c^3}{8\pi h\nu^3}A_{21} \quad (4.9)$$

lako se dođe do ovisnosti koncentracije čestica  $N$  o vremenu života pulsa  $\tau$ :

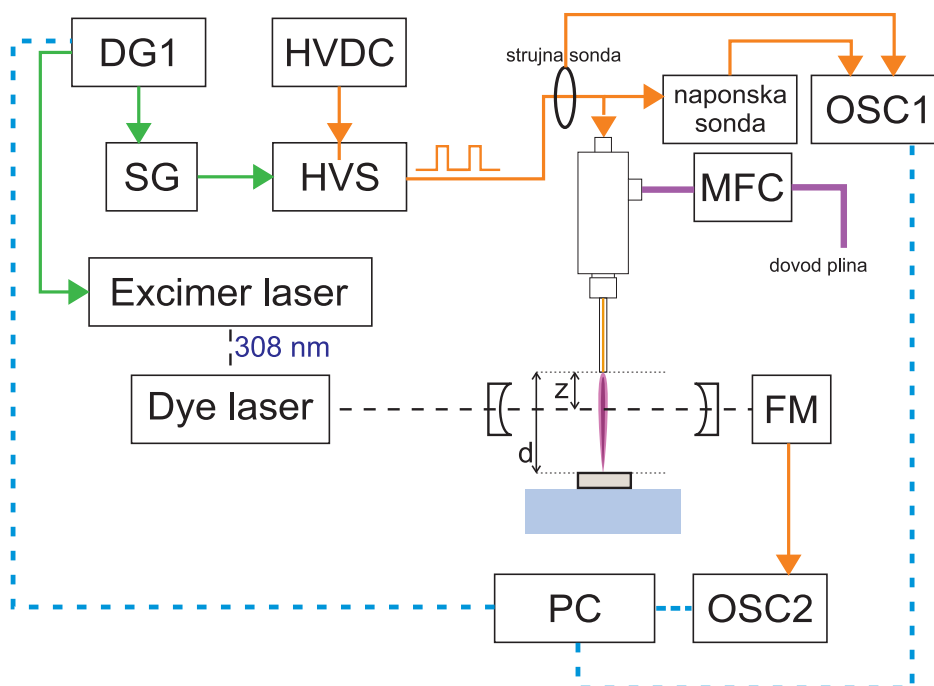
$$N = 8\pi \frac{\tau_{21}}{\lambda^2} \frac{g_1}{g_2} \frac{L}{l_{ef} \cdot c} \int \left( \frac{1}{\tau(\omega)} - \frac{1}{\tau_0} \right) d\omega \quad (4.10)$$

gdje je  $\tau_{12}$  vrijeme života gornjeg stanja,  $\lambda$  je valna duljina sredine linije, a  $g_1$  i  $g_2$  su statističke težine donjeg i gornjeg stanja. Efektivni apsorpcijski put  $l_{ef}$  u našem slučaju iznosi približno 1 mm, što je jednako promjeru plazmenog mlaza u našem eksperimentu.

Eksperimentalni postav korišten u eksperimentu prikazan je na slici 4.11. Visokonaponska elektroda bila je bakrena žica promjera 0.1 mm, te se nalazila unutar staklene (borosilikat) kapilare dugačke 75 mm, unutarnjeg promjena 1.2 mm i vanjskog promjera 1.5 mm. Za ovaj eksperiment korišten je DC izvor visokog napona Power Designs 3K10B i Behlke visokonaponska sklopka HTS 31-03-GSM u "push-pull" konfiguraciji spojena na generator signala Hameg HM8131-2 koji je davao pravokutne pulseve s radnim ciklusom od 50% na repetitiji od 10 kHz. Pulsevi visokog napona amplitude 2.5 kV bili su sinkronizirani s laserskim pulsevima za CRDS pomoću generatora kašnjenja signala (DG 535 Stanford Research Systems). Protok helija od 2 l/min bio je kontroliran pomoću mjerača/kontrolera protoka Alicat MC-5SLPM-D. Čistoća helija bila je 99.996%. Za prostorno razlučiva mjerenja koncentracije helijevih metastabila u plazmenom mlazu, plazmeni reaktor mogao se micati uzduž osi kapilare, i okomito na nju i laserski snop.



## POGLAVLJE 4. EKSPERIMENTALNI POSTAV I METODE MJERENJA

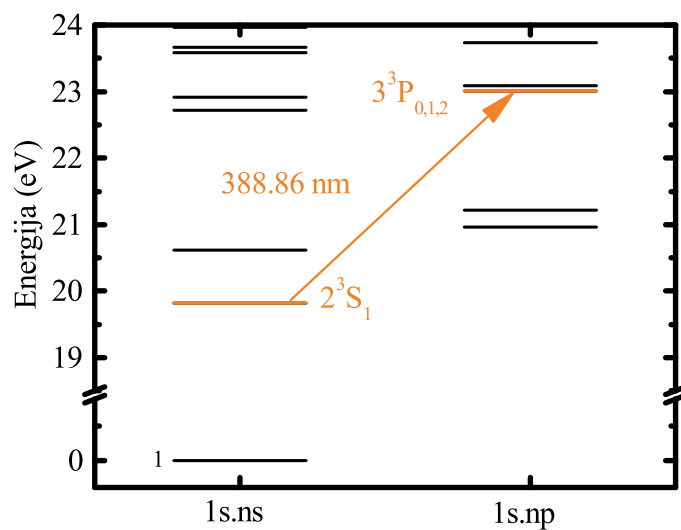


**Slika 4.11:** Eksperimentalni postav korišten za CRDS mjerenja. DG1 - generator kašnjenja signala, HVDC - izvor visokog (DC) napona, SG - generator signala, HVS - visokonaponska sklopka, OSC - osciloskop, FM - fotomultiplikator, MFC - mjerac protoka plina, PC - računalo. Plavim crtkanim linijama označena je digitalna komunikacija, narančastom analogni signal, a punim zelenim signal okidanja.

Plazmeni mlaz nalazio se u optičkom rezonatoru duljine 83 cm sa zrcalima reflektivnosti od 99.95% i zakrivljenosti od 1 m. Laser na organske boje (LPD 3002E Lambda Physik, širine pulsa 15 ns,  $\Delta\lambda = 0.0026$  nm) korišten za CRDS radio je s BiBuQ (LC 3860, raspon valnih duljina od 370-390 nm) bojom te je bio pumpan egzimernim laserom (LPX 105E Lambda Physik, 308 nm). Najniže metastabilno stanje helija ( $2^3S_1$ ) na 19.8 eV može se pobuditi u stanje na 23 eV ( $3^3P_{0,1,2}$ ) laserom valne duljine 388.86 nm, kao što je prikazano na slici 4.12. Da bi se odredila koncentracija helijevih metastabila, valna duljina lasera se mijenjala od 388.817 do 388.907 u koracima od 0.0016 nm. Neposredno prije upada na prvo zrcalo, energija laserskog pulsa bila je oko  $80 \mu\text{J}$ . Širina laserskog snopa u centru optičkog rezonatora izračunata pomoću formule  $w_0 = \sqrt{\frac{\lambda L}{\pi}}$  iznosila je 0.3 mm, dok je izmjerena vrijednost iznosila oko 1 mm. Fotomultiplikator (RCA C31034) bio je korišten kao detektor optičkog signala nakon drugog zrcala, te je bio spojen na 8-bitni digitalni osciloskop povezan s računalom.

### 4.3. LASERSKA APSORPCIJSKA SPEKTROSKOPIJA U OPTIČKOM REZONATORU

---



**Slika 4.12:** Djelomični Grotrian dijagram za helijev atom s naznačenim prijelazom  $2^3S_1 \rightarrow 3^3P_{0,1,2}$  na 388.86 nm



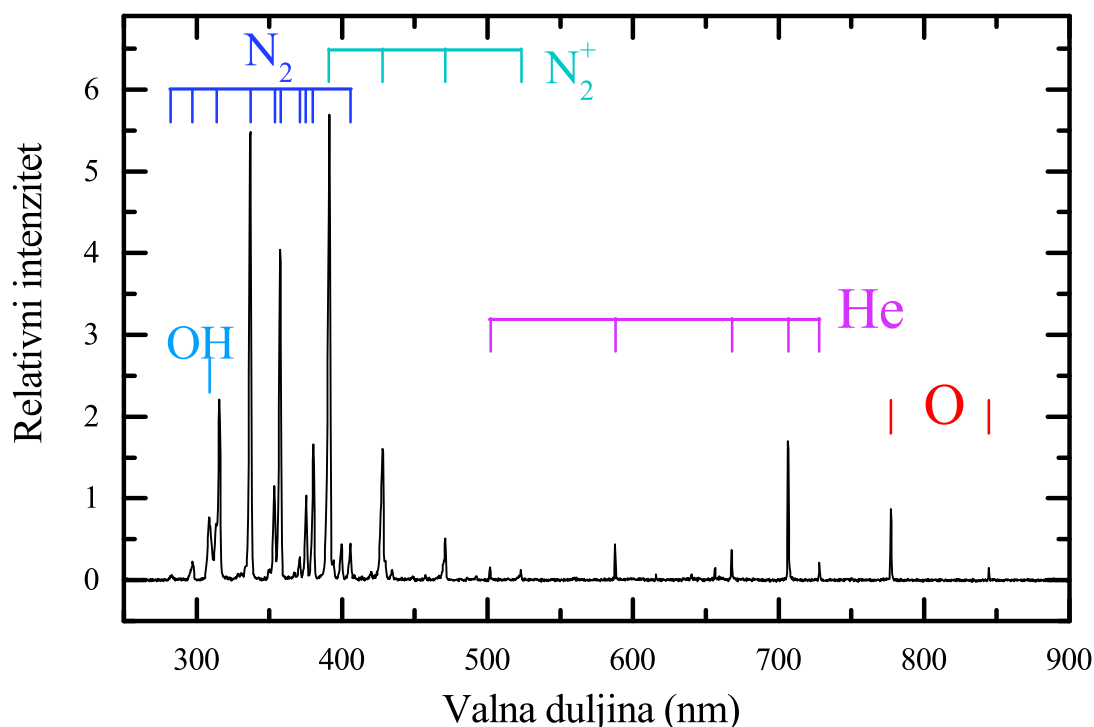
# 5

## Rezultati i diskusija

### 5.1 Emisijska i električna mjerenja slobodnog puls-nog atmosferskog plazmenog mlaza

U literaturi je prisutan niz radova kojima je fokus na optičkoj emisijskoj spektroskopiji kao metodi karakterizacije osnovnih parametara izboja. Tako se iz širenja spektralnih linija pokušava odrediti koncentracija elektrona [146, 147], iz modeliranja molekularnih vrpci određuje se temperatura plina (rotacijska i vibracijska), a moguće je i mjerenjem optičke emisije iz pobuđenih stanja odrediti elektronsku temperaturu pretpostavljajući Boltzmannovu raspodjelu po pobuđenim elektronskim stanjima [148]. Ova zadnja metoda se bazira na poistovjećivanju ekscitacijske temperature s elektronskom temperaturom, što ne mora nužno biti točno. Na atmosferskom tlaku, u slučaju blizu termodinamičke ravnoteže, postoji efikasan prijenos energije među svim stupnjevima slobode, zbog velikog broja sudara. Zbog velike gustoće plina radijativni procesi su obično zanemareni u usporedbi s procesima koji uključuju sudare pobuđenih atoma s elektronima, a moguće je i zarobljavanje zračenja u slučaju optički debljih plazmi. U slučaju hladnih plazmi, kada su temperature elektrona puno veće od temperature teških čestica, sudari pobuđenih atoma s drugim atomima/ionima mogu dovesti do drugačije promjene populacije nego kod sudara s elektronima, zbog razlike u temperaturi. Općenito, za neravnotežne plazme, nije preporučljivo poistovjetiti elektronsku temperaturu s ekscitacijskom zbog mogućeg podcjenjivanja temperature elektrona.

Na slici 5.1 dan je primjer emisijskog spektra atmosferskog plazmenog mlaza mjenjenog neposredno ispod otvora kapilare, u slučaju napona amplitude 4 kV, repeticije 10 kHz i širine pulsa 10  $\mu$ s. Popis opaženih prijelaza dan je u tablici 5.1. U spektru dominiraju



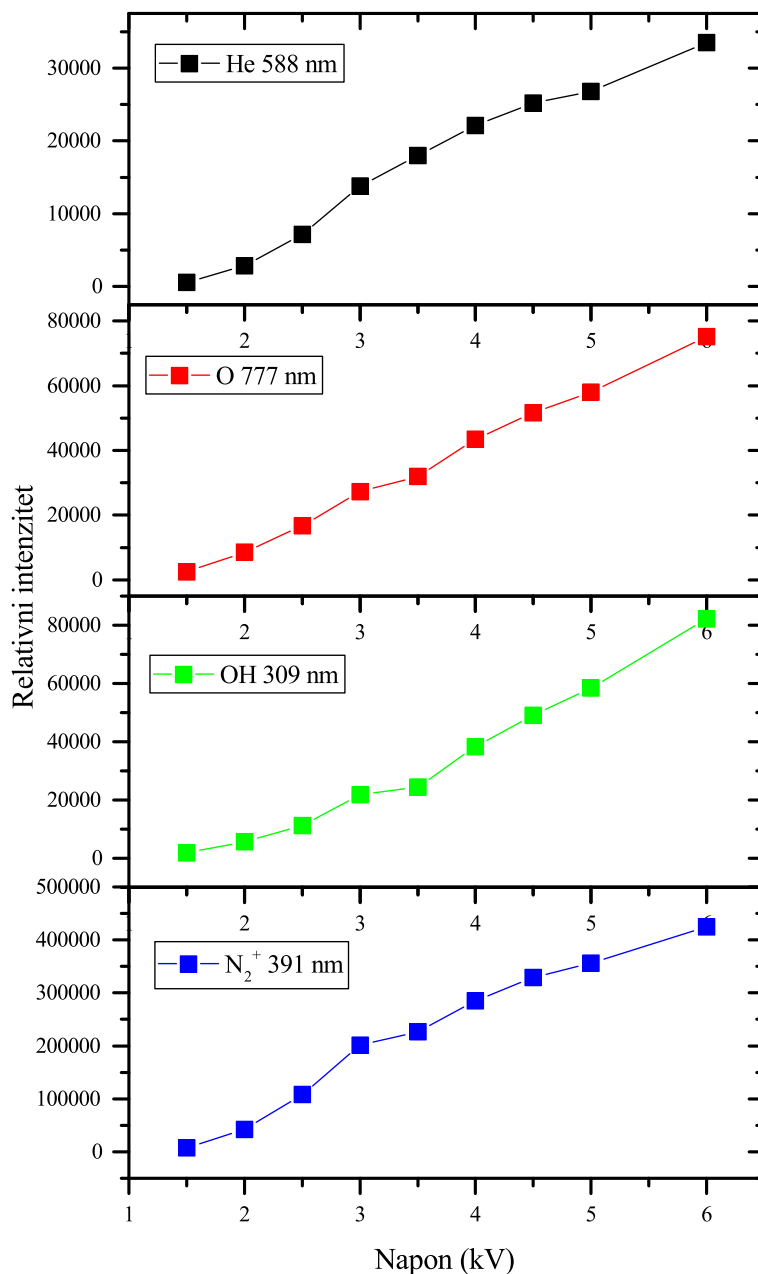
**Slika 5.1:** Emisijski spektar atmosferskog plazmenog mlaza helija za napon amplitude 4 kV, puls širine 10  $\mu$ s, repeticije 10 kHz, vrijeme integracije 1 s.

molekularne vrpce neutralne molekule dušika  $N_2$ (C-B) i ionizirane molekule dušika  $N_2^+$ (B-X), a opažaju se i atomske linije helija na 707 nm ( $2p \ ^3P^\circ - 3s \ ^3S$ ), 668 nm ( $2p \ ^1P^\circ - 3d \ ^1D$ ), i 588 nm ( $2p \ ^3P^\circ - 3d \ ^3D$ ). Osim toga opažaju se i atomske linije kisika na 777.2 nm i 844.4 nm, kao i molekularna vrpca molekule OH(A-X) na 309 nm. Opažene vrpce  $N_2^+$  znak su Penning ionizacije dušikove molekule helijevim metastabilima. U odnosu na tipične spektre kod dielektrično barijernog pražnjenja, koje je najčešći primjer hladne plazme, ovdje se u spektrima opažaju nešto veći intenziteti  $N_2^+$ . To je moguća posljedica dizajna reaktora, odnosno uporaba samo jedne elektrode (žice) koja je u kontaktu s plinom. Električno polje je u tom slučaju veće nego kada su elektrode izvan kapilare (dielektrika) pa je i sam izboj više koncentriran u kapilari između dviju elektroda. Jače električno polje dovodi i do većeg ubrzanja elektrona i stvaranja više metastabila helija koji dalje ioniziraju molekule dušika. Osim toga, uporaba DC pulseva s brzim porastom dovodi do većeg broja elektrona u repu energijske raspodjele koji opet mogu ili direktno ionizirati molekulu dušika ili stvoriti više metastabila helija.

## 5.1. EMISIJSKA I ELEKTRIČNA MJERENJA SLOBODNOG PULSNOG ATMOSFERSKOG PLAZMENOG MLAZA

Tablica 5.1: Opaženi prijelazi u emisijskim spektrima atmosferskog plazmenog mlaza.

$\lambda$ (nm)	$E_i$ (eV)	$E_k$ (eV)	Konfiguracija (i-k)		Term	J	
<b>Kisikov atom</b>							
777.1944	9.14609	10.74093	$2s^2 2p^3 ({}^4S^\circ) 3s$	$2s^2 2p^3 ({}^4S^\circ) 3p$	${}^5S^\circ$	${}^5P$	2 3
777.4166	9.14609	10.74048	$2s^2 2p^3 ({}^4S^\circ) 3s$	$2s^2 2p^3 ({}^4S^\circ) 3p$	${}^5S^\circ$	${}^5P$	2 2
777.5388	9.14609	10.74022	$2s^2 2p^3 ({}^4S^\circ) 3s$	$2s^2 2p^3 ({}^4S^\circ) 3p$	${}^5S^\circ$	${}^5P$	2 1
844.6247	9.52136	10.98888	$2s^2 2p^3 ({}^4S^\circ) 3s$	$2s^2 2p^3 ({}^4S^\circ) 3p$	${}^3S^\circ$	${}^3P$	1 0
844.6359	9.52136	10.98886	$2s^2 2p^3 ({}^4S^\circ) 3s$	$2s^2 2p^3 ({}^4S^\circ) 3p$	${}^3S^\circ$	${}^3P$	1 2
844.6758	9.52136	10.98879	$2s^2 2p^3 ({}^4S^\circ) 3s$	$2s^2 2p^3 ({}^4S^\circ) 3p$	${}^3S^\circ$	${}^3P$	1 1
<b>Vodikov atom</b>							
434.0472	10.198835	13.0545009	2	5	${}^2P^\circ$	${}^2D$	
656.279	10.198835	12.087504	2	3			
<b>Helijev atom</b>							
501.5678	20.61577	23.08702	$1s 2s$	$1s 3p$	${}^1S$	${}^1P^\circ$	0 1
587.5621	20.96409	23.07364	$1s 2p$	$1s 3d$	${}^3P^\circ$	${}^3D$	2 2
587.5621	20.96409	23.07365	$1s 2p$	$1s 3d$	${}^3P^\circ$	${}^3D$	2 3
587.5621	20.96410	23.07366	$1s 2p$	$1s 3d$	${}^3P^\circ$	${}^3D$	1 1
587.5621	20.96410	23.07365	$1s 2p$	$1s 3d$	${}^3P^\circ$	${}^3D$	1 2
667.8151	21.21802	23.07407	$1s 2p$	$1s 3d$	$P^\circ$	${}^1D$	1 2
706.5190	20.96409	22.71847	$1s 2p$	$1s 3s$	${}^3P^\circ$	${}^3S$	2 1
706.5190	20.96410	22.71847	$1s 2p$	$1s 3s$	${}^3P^\circ$	${}^3S$	1 1
<b>Ion dušika</b>							
399.500	18.49693	21.59954	$2s^2 2p 3s$	$2s^2 2p 3s$	$1P^\circ$	$1D$	1 2
<b>Dušikova molekula N<sub>2</sub></b>							
$\lambda$ (nm)		vrpca		prijelazi			
281.98				(3,0)			
297.68				(2,0)			
313.60, 315.93		Druga pozitivna vrpca		(2,1) (1,0)			
333.89, 337.13		N <sub>2</sub> C <sup>3</sup> Π <sub>u</sub> → B <sup>3</sup> Π <sub>g</sub>		(1,1) (0,0)			
353.67, 357.69				(1,2) (0,1)			
375.54, 380.49				(1,3) (0,2)			
<b>Dušikov molekularni ion N<sub>2</sub><sup>+</sup></b>							
388.4				(1,1)			
391.3		Prva negativna vrpca		(0,0)			
423.6		N <sub>2</sub> <sup>+</sup> C <sup>3</sup> Π <sub>u</sub> → B <sup>2</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup>		(1,2)			
427.8				(0,1)			
<b>Hidroksilni radikal OH</b>							
283, 309		A <sup>2</sup> Σ → X <sup>2</sup> Π		(1,0) (0,0)			



Slika 5.2: Ovisnost emisijskih intenziteta za različite vrste čestica u plazmi o naponu, za naponski puls širine 10  $\mu$ s, repeticije 10 kHz

Slika 5.2 prikazuje ovisnost emisijskog intenziteta za različite vrste čestica ovisno o amplitudi napona. Očekivano, pojedinačni intenziteti određenih linija rastu što ukazuje da raste i koncentracija elektrona. Ono što je zanimljivo su omjeri linija, za početak

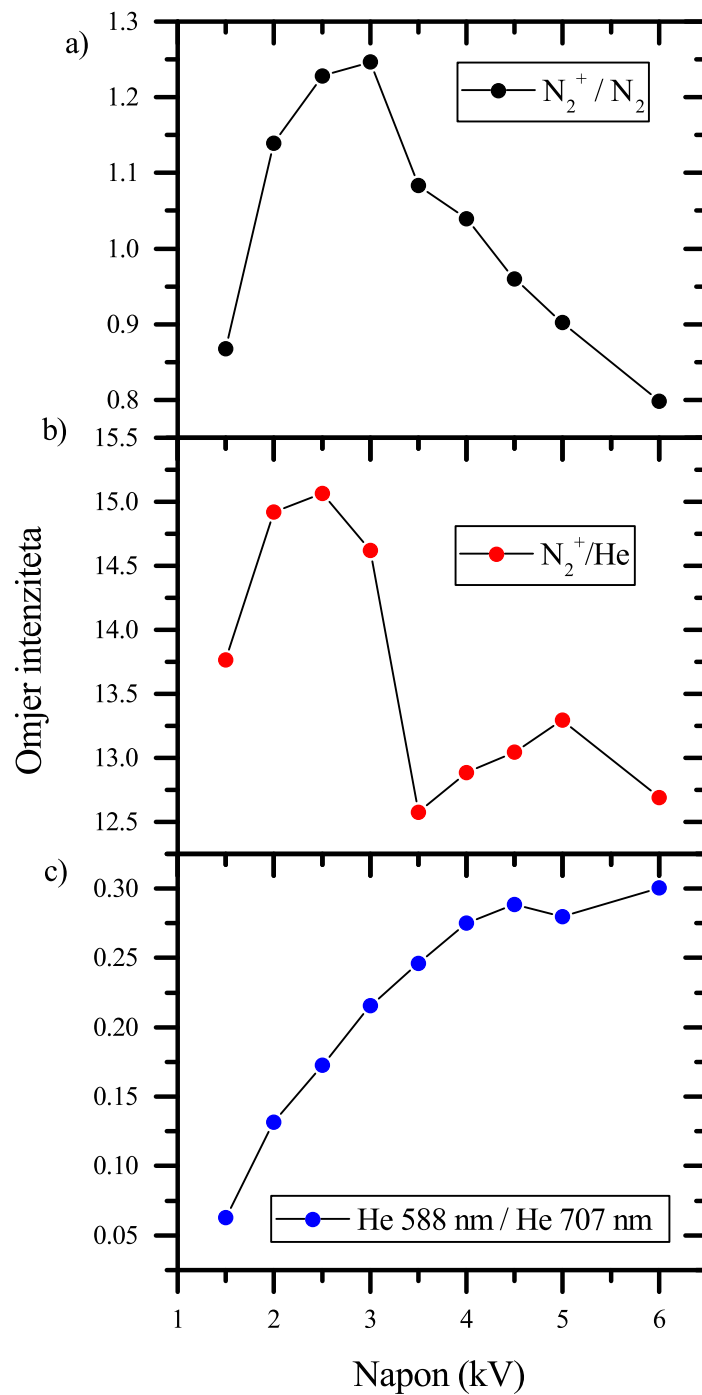
## 5.1. EMISIJSKA I ELEKTRIČNA MJERENJA SLOBODNOG PULSNOG ATMOSFERSKOG PLAZMENOG MLAZA

---

$N_2^+(B-X)$  i  $N_2(C-B)$  (slika 5.3). Od 1.5 do 3 kV taj omjer raste da bi nakon toga pao s 1.5 na 0.8 što znači da je Penning ionizacija manje izražena ako previše povećamo napon. Ako gledamo omjer intenziteta He 588 nm ( $2p\ ^3P^\circ - 3d\ ^3D$ ) i He 707 nm ( $2p\ ^3P^\circ - 3s\ ^3S$ ), on praktički homogeno raste s povećanjem napona (slika 5.3), što znači da raste i ekscitacijska temperatura. Ekscitacijska temperatura je efektivna temperatura koja odgovara raspodjeli naseljenosti pobuđenih stanja atoma. S obzirom da je ona rezultat različitih procesa (sudarnih i radijativnih) u plazmi, to znači da s povećanjem napona raste temperatura elektrona, odnosno mijenja se i njihova raspodjela po energiji što utječe na udarni presjek i konstantu reakcije. Kada bi iz omjera helijevih linija pokušali odrediti temperaturu elektrona pretpostavljajući pritom Boltzmannovu raspodjelu po stanjima, ona bi za ove omjere bila u intervalu od 0.1 do 0.4 eV, što je manje od tipičnih vrijednosti, upravo zbog pogrešnog poistovjećivanja s ekscitacijskom temperaturom. Također je važno napomenuti da je izmjerena temperatura zapravo prosječna temperatura za cijelo vrijeme trajanja izboja, tj. procijenjena je iz omjera mjerenih intenziteta spektralnih linija čije je vrijeme integracije reda veličine sekunde, gdje je svjetlost prikupljena od približno  $10^4$  događaja (izboja).

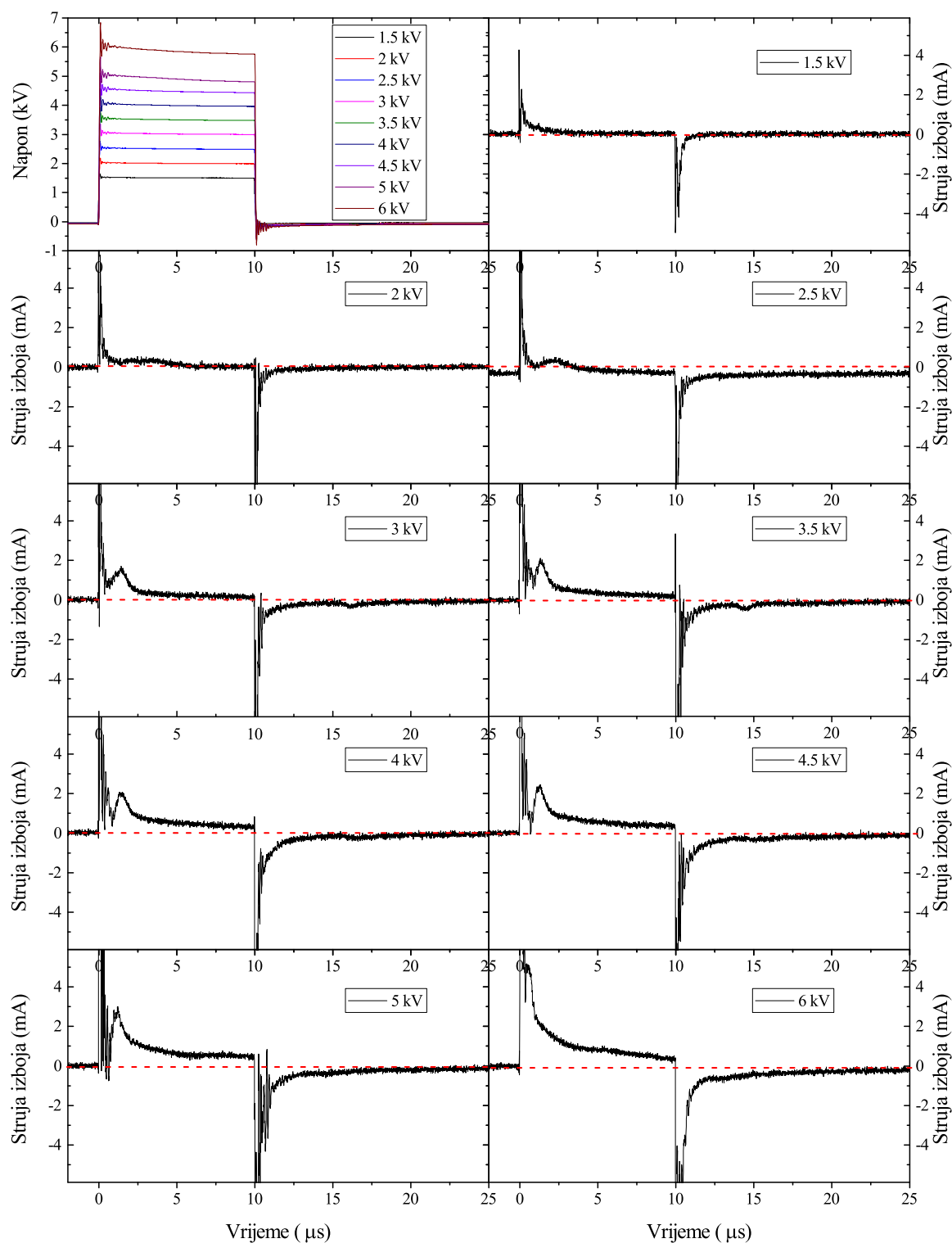
Pogledajmo dalje što se događa sa strujama izboja za različite izbojne parametre. Slika 5.4 prikazuje valne forme struje i napona za različite amplitude napona, u slučaju brzog porasta napona, za  $R_{S1} = 0.8\text{ k}\Omega$ . Teško je reći kolika je struja prvog vrha jer je on uklopljen u šum koji dolazi od brzih oscilacija napona. Kasnije ćemo pokazati da taj vrh postoji, tj. da se izboj pali u prvih 100 ns od paljenja napona (barem za veće amplitude). Osim što povećanjem napona struja raste po iznosu, drugi vrh se pojavljuje ranije, pa čak za 6 kV ne možemo razlučiti prvi vrh od drugoga. U slučaju sporog porasta napona ( $R_{S1} = 20\text{ k}\Omega$ ) prvog vrha nema, te se isto opaža porast struje s naponom, ali osim toga postoji vrlo oštar vrh vidljiv za napone veće od 2 kV (slika 5.5). Kako napon raste, tako se i vrh javlja ranije u vremenu (slika 5.6). Pomoću optičke emisijske spektroskopije laserski inducirane plazme nastale u plazmenom mlazu može se pokazati da vremenski razmak između tih vrhova približno odgovara razmaku između trenutaka kada se pali laserski inducirana plazma. To znači da taj vrh predstavlja nastanak kritične koncentracije elektrona za apsorpciju fotona iz laserskog pulsa kroz proces obrnutog zakočnog zračenja. Što se tiče prvog vrha uklopljenog u šum, na slici 5.7 vidi se kako se s povećanjem vremena porasta (povećanjem otpora  $R_{S1}$ ) on spaja s drugim vrhom. Također, za veće otpornike napon nema brze oscilacije tokom porasta napona pa je i šum manji.





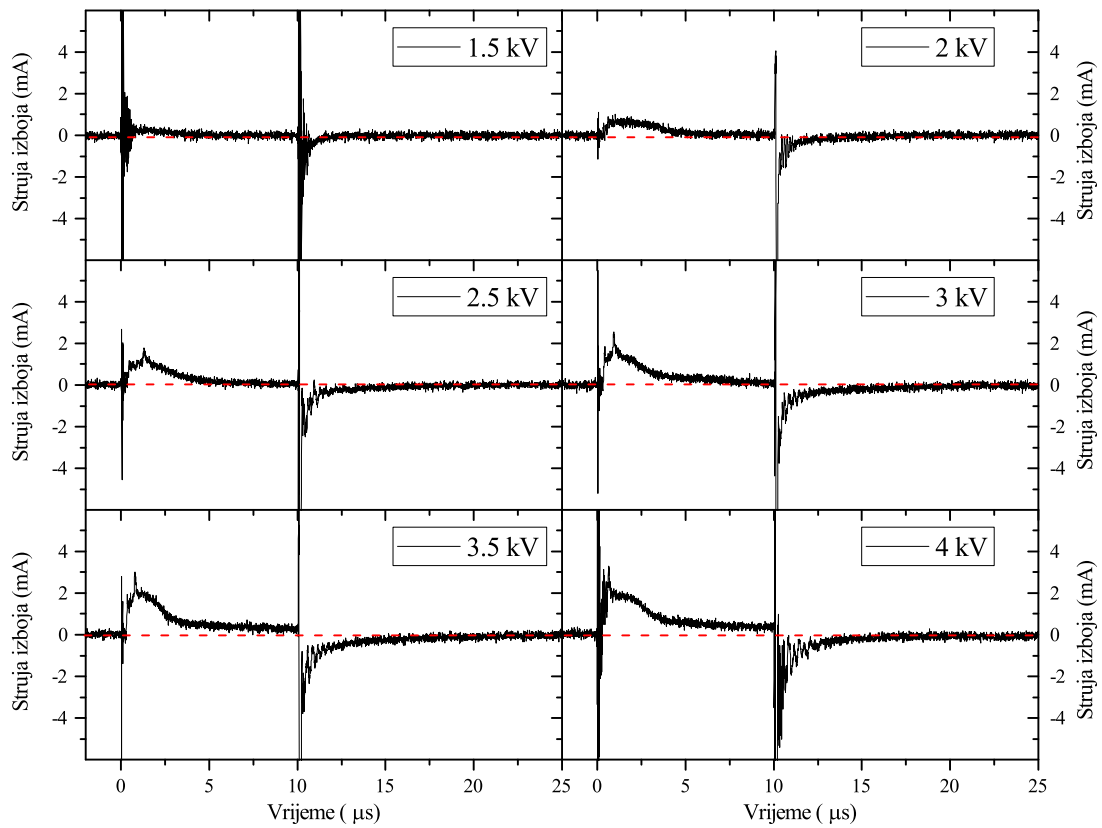
**Slika 5.3:** Omjer emisijskih intenziteta a)  $N_2^+$  (391 nm) i  $N_2$  (337 nm), b)  $N_2^+$  (391 nm) i He (588 nm), i c) He (588 nm) i He (707 nm) za različite amplitude napona

## 5.1. EMISIJSKA I ELEKTRIČNA MJERENJA SLOBODNOG PULSNOG ATMOSFERSKOG PLAZMENOG MLAZA

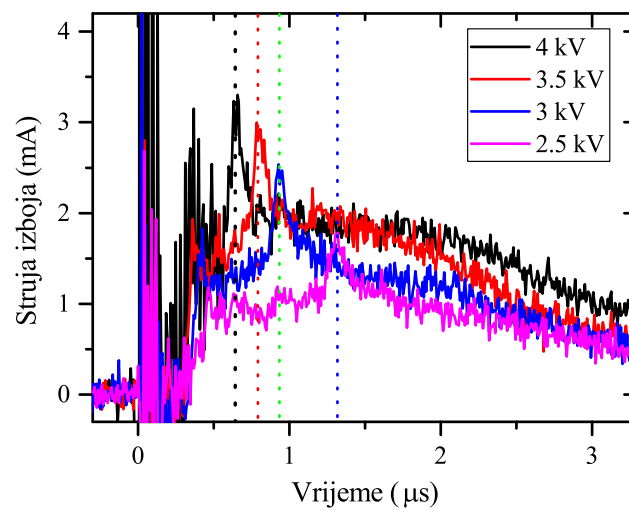


**Slika 5.4:** Valne forme napona i struja izboja za amplitude napona 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5 i 6 kV, za pulseve širine 10  $\mu$ s i repeticije 10 kHz, za  $R_{S1} = 0.8 \text{ k}\Omega$

## POGLAVLJE 5. REZULTATI I DISKUSIJA

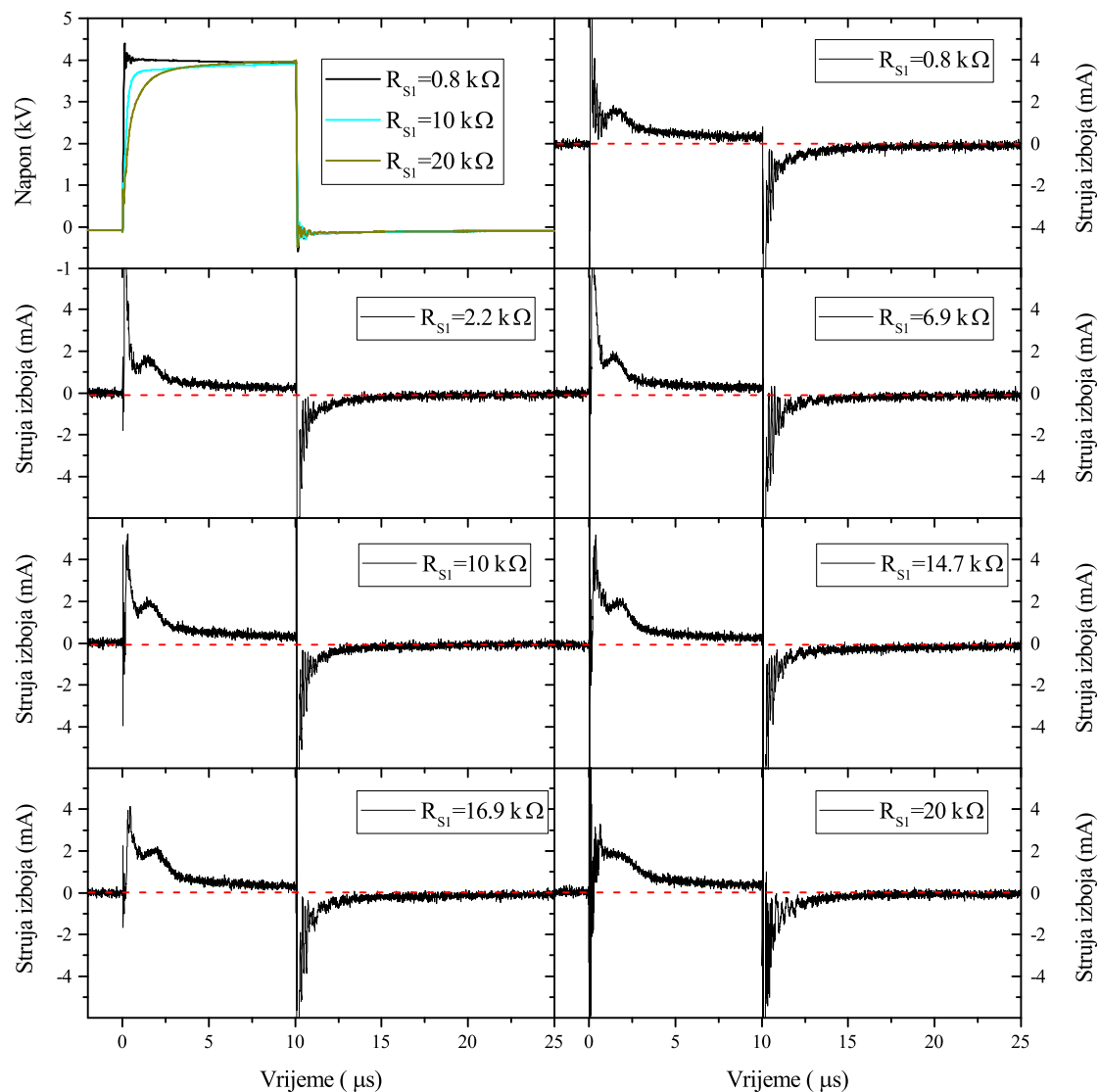


**Slika 5.5:** Struja izboja za amplitude napona 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5 i 4 kV, za pulseve širine  $10 \mu\text{s}$  i repeticije 10 kHz, za  $R_{S1} = 20 \text{ k}\Omega$ .



**Slika 5.6:** Opaženi maksimumi struje izboja za napone amplituda 4, 3.5, 3 i 2.5 kV

## 5.1. EMISIJSKA I ELEKTRIČNA MJERENJA SLOBODNOG PULSNOG ATMOSFERSKOG PLAZMENOG MLAZA



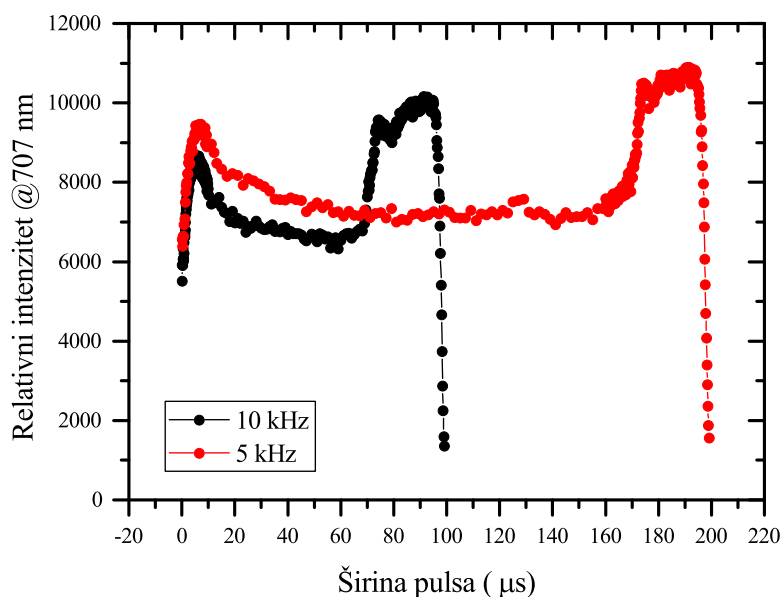
Slika 5.7: Struja izboja za različite vrijednosti otpora  $R_{S1}$ . Valna forma napona prikazana je za  $R_{S1} = 0.8, 10$  i  $20$  k $\Omega$ .

### 5.1.1 OES APM-a za različita trajanja i repeticije visokonaponskih pulseva

Kao što je već spomenuto u poglavlju 2, prisutnost *seed* elektrona zaostalih od prethodnog izboja može utjecati na formaciju idućeg izboja. Metoda kojom ovdje ispitujeemo utjecaj prethodnog izboja na idući jest optička emisijska spektroskopija. Bitno je naglasiti da je vrijeme integracije iznosilo  $\sim 1$  s što znači da nemamo vremensku rezoluciju dovoljnu da vidimo emisiju od pojedinog izboja, nego ukupnu emisiju usrednjenu u vremenu. Mje-

## POGLAVLJE 5. REZULTATI I DISKUSIJA

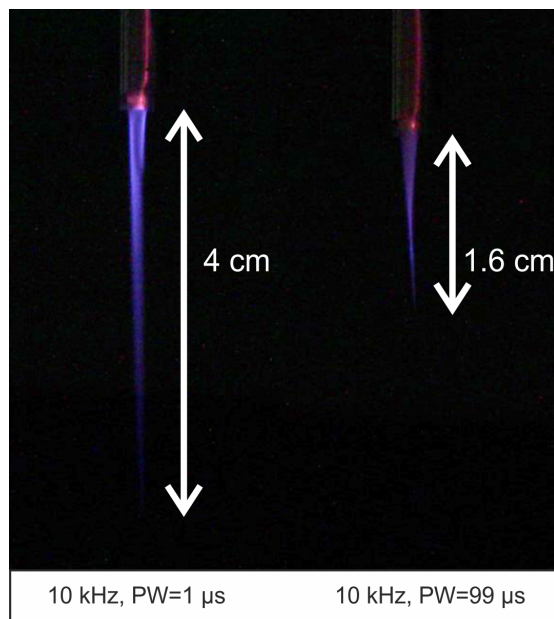
renja su rađena na sljedeći način. Početna širina naponskog pulsa bila je namještena na 100 ns. U programu napravljenom u LabVIEW-u automatizirano je snimanje spektara na način da se prvo poveća širina naponskog pulsa za jedan korak (npr. 100 ns) te se snimi jedan spektar. Tako je nastavljeno do maksimalne širine pulsa (npr. 99  $\mu$ s). Na slici 5.8 vidi se ovisnost emisijskog intenziteta helijeve linije na 707 nm o širini naponskog pulsa, za repeticije pulseva 5 kHz i 10 kHz. Odmah se vidi da je intenzitet gotovo konstantan u slučaju kada porast i pad naponskog pulsa nisu bliski u vremenu. Za repeticiju od 5 kHz to je u slučaju širine pulsa od 60 do 160  $\mu$ s, a za repeticiju od 10 kHz u slučaju širine pulsa od 50 do 70  $\mu$ s. Za kraće i dulje pulseve od navedenih dolazi do porasta intenziteta jer dolazi do utjecaja primarnog izboja na sekundarni i sekundarnog na primarni. Za još kraće odnosno dulje pulseve dolazi do pada intenziteta jer se prethodni izboj prekida promjenom napona, odnosno paljenjem idućeg izboja. Slika 5.9 prikazuje plazmeni mlaz u slučaju kratkog (1  $\mu$ s) i dugog (99  $\mu$ s) naponskog pulsa, iz čega se vidi da je plazmeni mlaz duži u slučaju kratkog pulsa.



**Slika 5.8:** Ovisnost emisijskog intenziteta linije He (707 nm) o širini naponskih pulseva repeticije 10 kHz i 5 kHz, amplituda napona 4 kV

Osim generacije plazmenog mlaza s jednim naponskim pulsem na repeticiji od 5 kHz, napravljena su mjerenja gdje se širina pulsa fiskirala na 6  $\mu$ s ili 500 ns, ali se umjesto jednog pulsa radilo s paketom od 2 jednaka pulsa, gdje se varirala njihova međusobna repeticija (čime se mijenjalo i vrijeme između njih, tzv. *off time*). Širina pulsa od 6  $\mu$ s

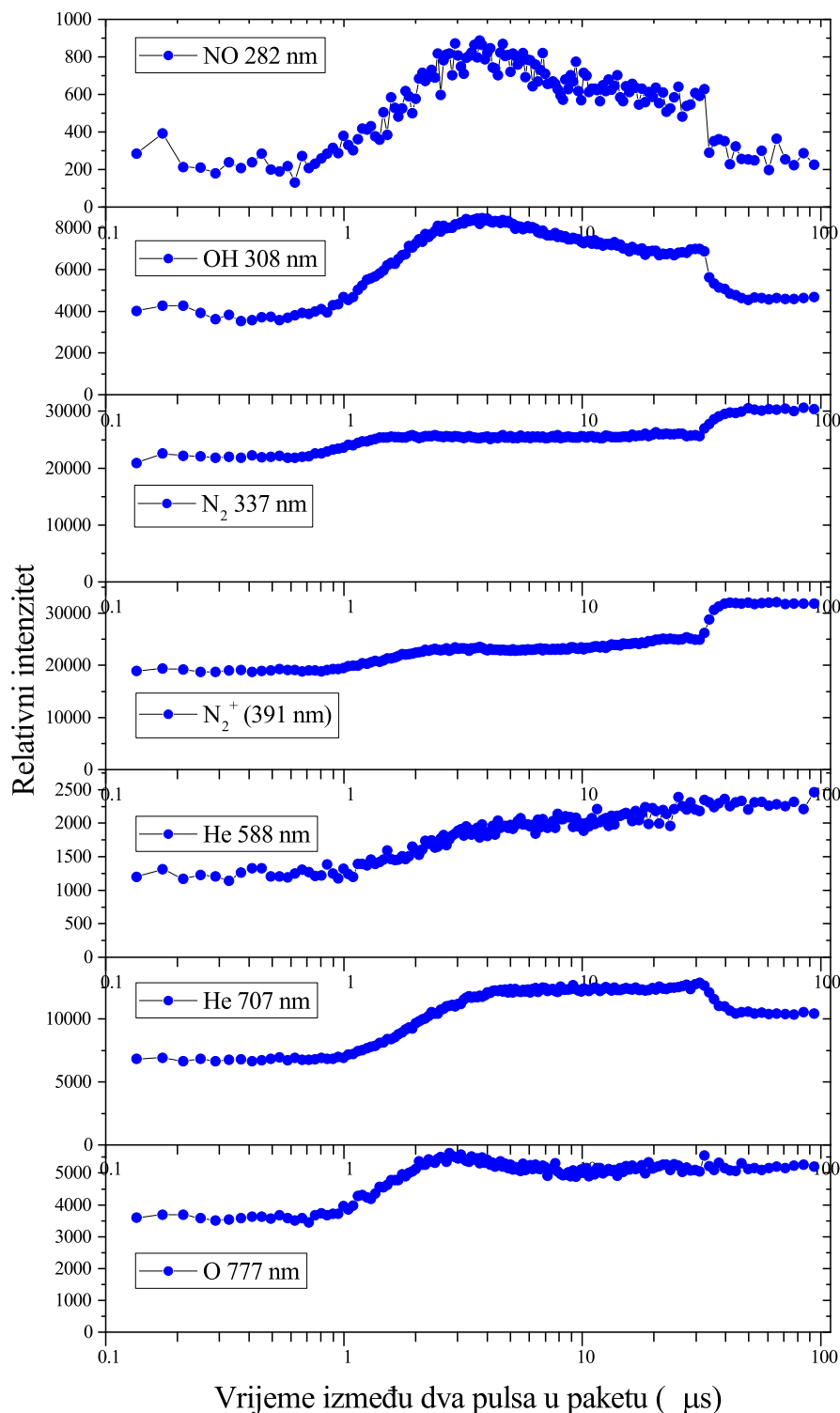
## 5.1. EMISIJSKA I ELEKTRIČNA MJERENJA SLOBODNOG PULSNOG ATMOSFERSKOG PLAZMENOG MLAZA



**Slika 5.9:** Fotografije plazmenog mlaza u slučaju pulsa trajanja  $1 \mu\text{s}$  (lijevo) i  $99 \mu\text{s}$  na repeticiji 10 kHz, protok helija 2 slpm, amplituda napona 4 kV

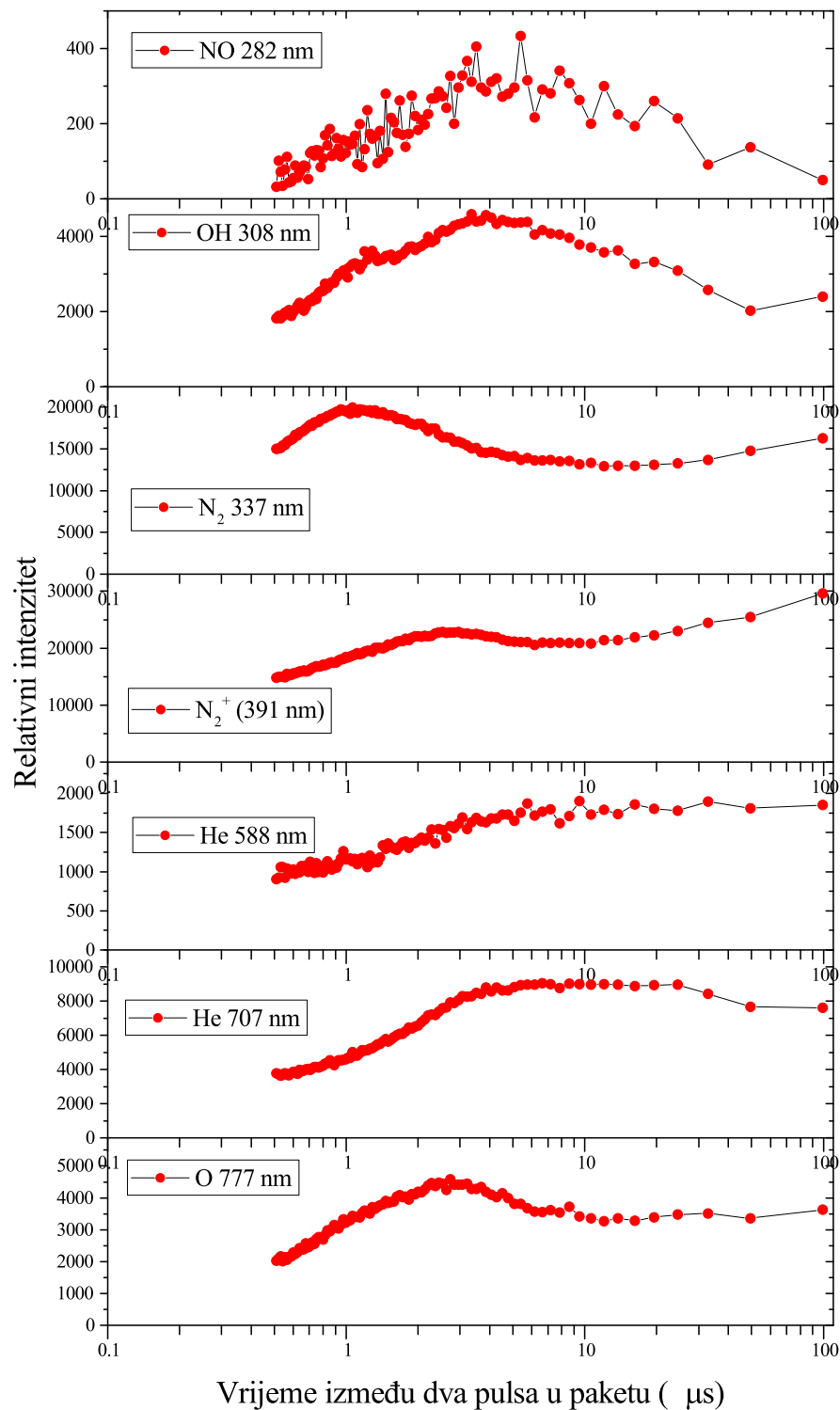
izabrana je jer smo za tu vrijednost opazili najjači emisijski intenzitet, a  $500 \text{ ns}$  jer je za tu vrijednost plazmeni mlaz bio najdulji. Na slici 5.10 prikazani su rezultati mjerenja za paket dva pulsa širine  $6 \mu\text{s}$ . Za razmake između pulseva u intervalu od 0 do  $1 \mu\text{s}$  intenziteti svih opaženih linija su praktički konstantni. Intenziteti od NO, OH i O imaju jasan maksimum na približno  $3 \mu\text{s}$  nakon čega postepeno padaju. Intenziteti od NO, OH i He na  $707 \text{ nm}$  imaju nagli pad na  $30 \mu\text{s}$  kada  $\text{N}_2^+$  ima nagli porast u intenzitetu. Moguće je da do toga dolazi zbog paljenja trećeg izboja za duže pulseve. Kod pulseva širine  $500 \text{ ns}$  nije uočen skok u intenzitetu za  $30 \mu\text{s}$  (slika 5.11). Zanimljiva je razlika u intenzitetu  $\text{N}_2(\text{C-B})$ . U slučaju pulsa širine  $500 \text{ ns}$  intenzitet ima lokalni maksimum za pulseve udaljene  $1 \mu\text{s}$ , dok je za  $6 \mu\text{s}$  intenzitet konstantan što je duže vrijeme između dva pulsa. Osim toga, optička emisija molekularnog dušika  $\text{N}_2(\text{C-B})$  ima maksimum za manje razmake između pulseva ( $1 \mu\text{s}$ ) u odnosu na ostale opažene prijelaze (He, OH, NO,  $\text{N}_2^+$  na  $3 \mu\text{s}$ ). Uzrok tome može biti veća temperatura elektrona u trenutku kada nastaje idući izboj ako je prethodni izboj blizu u vremenu.

## POGLAVLJE 5. REZULTATI I DISKUSIJA



**Slika 5.10:** Ovisnost emisijskog intenziteta za različite vrste u plazmi o vremenu između dva pulsa u paketu, za širinu pulsa  $6 \mu\text{s}$ , repeticija paketa  $5 \text{ kHz}$ ,  $V=4 \text{ kV}$

## 5.1. EMISIJSKA I ELEKTRIČNA MJERENJA SLOBODNOG PULSNOG ATMOSFERSKOG PLAZMENOG MLAZA



**Slika 5.11:** Ovisnost emisijskog intenziteta za različite vrste u plazmi o vremenu između dva pulsa u paketu, za širinu pulsa 500 ns, repeticija paketa 5 kHz,  $V=4$  kV



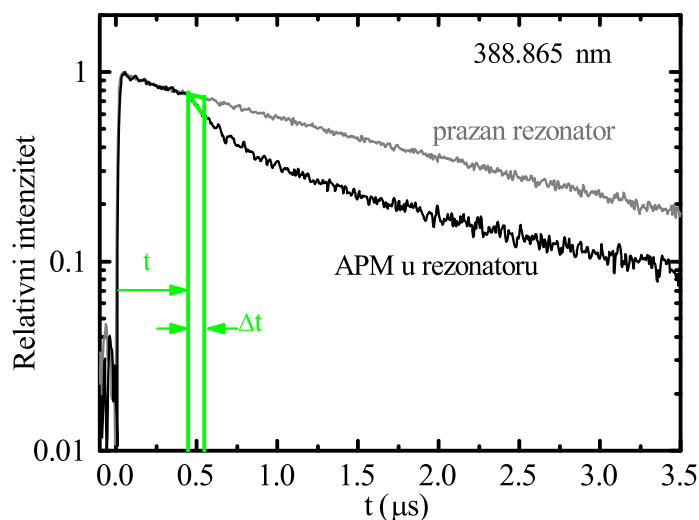
## 5.2 Koncentracija metastabilnih atoma helija u atmosferskom plazmenom mlazu

Poznavanje koncentracija različitih pobuđenih vrsta, metastabilnih stanja i reaktivnih vrsta u plazmi je od velikog interesa u istraživanju atmosferskih plazmi. Zato se kontinuirano radi na razvoju novih eksperimentalnih tehnika koje bi idealno pružale visoko vremensko, ali i prostorno razlučivanje vrsta od interesa. Primjerice, atomi helija u metastabilnom stanju  $2s^3S$  važni su jer nose veliku količinu energije i to kroz dugo vrijeme (vrijeme života u vakuumu 7870 s). Pri sudaru s drugim česticama mogu ih ili pobuditi ili ionizirati (Penning ionizacija) pa tako utječu na sastav i energetiku plazme. S obzirom da svojstva plazme između ostalog ovise o dizajnu plazmenog reaktora, npr. o konfiguraciji elektroda, tada je potrebno za svaki reaktor posebno napraviti dijagnostiku plazme. Osim toga, ako u kontakt s plazmom dovedemo različite materijale, moguće je da dođe do osjetnog utjecaja mete na plazmu, bila ona kruta, tekuća ili plinovita. U ovom istraživanju, fokusiramo se na vremenski i prostorno razlučiva mjerenja koncentracije helijevih metastabila u atmosferskom plazmenom mlazu CRDS tehnikom, te utjecaja različitih uzoraka na koncentraciju metastabila. Rezultati prikazani u ovom potpoglavlju dio su dvaju objavljenih znanstvenih radova [40, 46].

### 5.2.1 Slobodni plazmeni mlaz

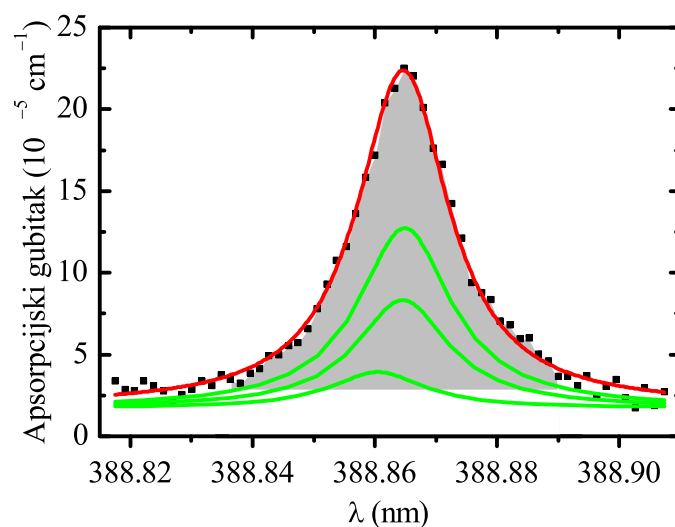
Na slici 5.12 prikazana su dva signala na 388.865 nm, koji odgovaraju situacijama kada je rezonator prazan (nema apsorpcije) i kada je u njemu plazmeni mlaz (apsorpcija na helijevim metastabilima). Vidi se da se do nekog trenutka  $t$  ti signali podudaraju, nakon čega dolazi do pada (nagiba) signala u slučaju plazmenog mlaza. Do pada signala dolazi jer se izboj počinje paliti u tom trenutku, tj. raste koncentracija helijevih metastabila koji apsorbiraju dio laserskog pulsa u rezonatoru. Nakon određenog vremena nagibi obaju signala postanu jednaki što znači da više nema apsorpcije tj. nema ni helijevih metastabila u plazmenom mlazu. Apsorpcijski gubitak se određivao iz nagiba CRDS signala u vremenskom intervalu  $\Delta t = 100$  ns. Kada se nacrtava ovisnost apsorpcijskog gubitka o valnoj duljini lasera, dobije se apsorpcijski profil za helijeve metastabile (Slika 5.13). S obzirom da je gornje stanje zapravo tripletno stanje, apsorpcijska linija se sastoji od 3 linije: 388.8605 nm ( $2^3S_1-3^3P_0$ ), 388.8646 nm ( $2^3S_1-3^3P_1$ ) i 388.8649 nm ( $2^3S_1-3^3P_2$ ). Zato se radi prilagodba izmjerenog profila na sumu 3 Voigtova profila. Za sva 3 profila

## 5.2. KONCENTRACIJA METASTABILNIH ATOMA HELIJA U ATMOSFERSKOM PLAZMENOM MLAZU



**Slika 5.12:** Usporedba CRDS signala za prazan rezonator i kada je u njemu plazmeni mlaz

uzete su jednake poluširine Lorentzovog i Gaussovog profila, uz fiksirane omjere površine ispod profila 5 : 3 : 1 zbog težinskih faktora  $2J + 1$ . Izmjerena poluširina ukupnog apsorpcijskog profila iznosi približno 0.01 nm.

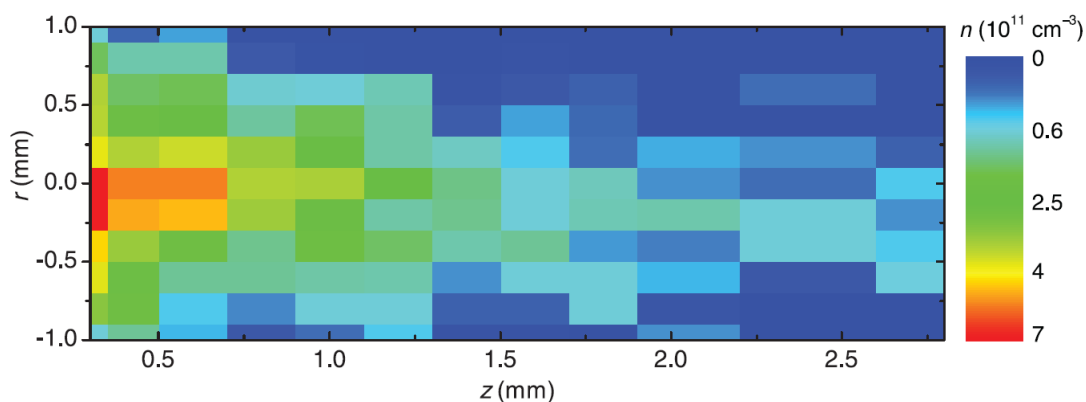


**Slika 5.13:** Izmjereni apsorpcijski profil na helijevim metastabilima; zelene linije predstavljaju funkcije prilagodbe za pojedinačne prijelaze, a crvena linija njihovu sumu. Sivom bojom označena je površina ispod crvene krivulje iz koje se određuje koncentracija čestica

Površina ispod apsorpcijskog profila na slici 5.13 predstavlja integral u izrazu 4.10 preko kojeg se lako izračuna koncentracija čestica. Na slici 5.14 je prikazana raspodjela

## POGLAVLJE 5. REZULTATI I DISKUSIJA

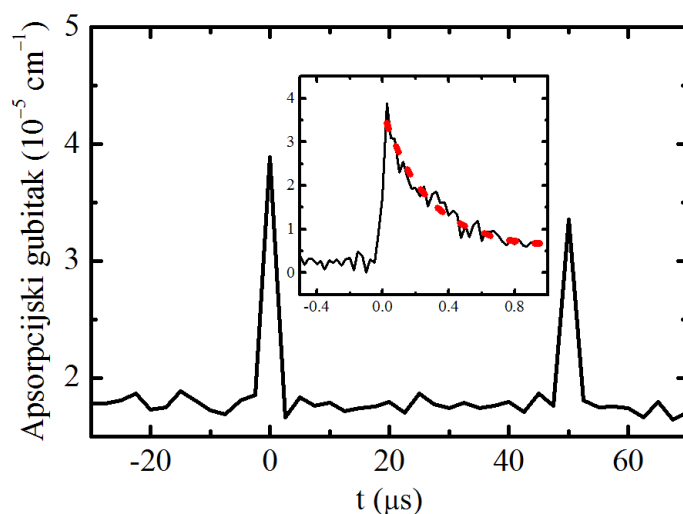
koncentracije helijevih metastabila u slobodnom plazmenom mlazu, u dvije dimenzije. S obzirom da je širina laserskog snopa u centru rezonatora 0.5 mm, prikazani rezultati su zapravo 2D konvolucija stvarne raspodjele koncentracije metastabila i profila lasera. Mjerenja su rađena u koracima od 0.2 mm, a ukupno je skenirano područje od  $11 \times 12$  točaka. Maksimalna koncentracija helijevih metastabila blizu vrha kapilare iznosila je  $7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ . Granica detekcije iznosila je  $4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  što određuje reflektivnost zrcala rezonatora. U našem slučaju, već na 3 mm ispod kapilare koncentracija metastabila padne ispod granice detekcije, iako je plazmeni mlaz vidljiv okom i 15 mm ispod kapilare.



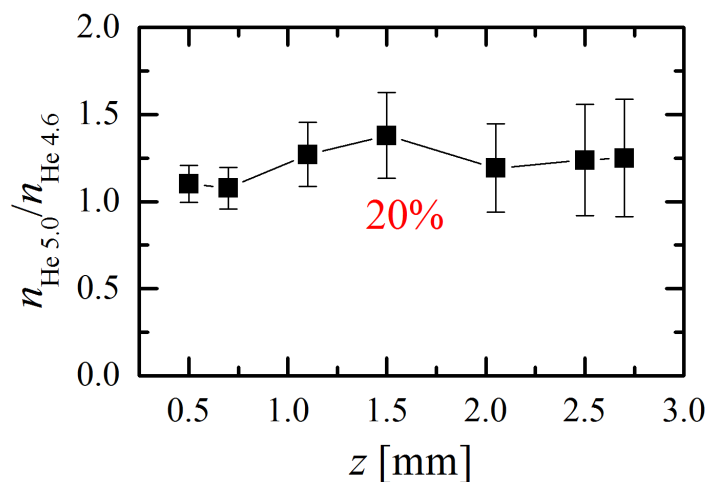
**Slika 5.14:** Prostorno razlučiva koncentracije helijevih metastabila u slobodnom plazmenom mlazu

Što se tiče vremenske ovisnosti vrha apsorpcijskog profila na 388.86 nm, ona je prikazana na slici 5.15. Vidi se da su metastabili helija prisutni u kratkom vremenskom intervalu neposredno nakon paljenja primarnog i sekundarnog izboja, tj. nakon porasta i pada naponskog pulsa. Kod porasta napona ta je vrijednost nešto veća nego kod pada napona. Ako podatke prilagodimo na eksponencijalnu funkciju, dobije se efektivno vrijeme života helijevih metastabila od  $(0.27 \pm 0.03)\mu\text{s}$ . S obzirom na brzo opadanje, te su vrijednosti izračunate u kraćim vremenskim prozorima ( $\Delta t = 25 \text{ ns}$ ). Efektivno vrijeme života nešto je manje nego prethodno izmjereno ( $1\mu\text{s}$ ) u [149], vrlo vjerojatno jer je u tom slučaju korišten helij čistoće 5.0, a ne 4.6. U našem slučaju, efektivno vrijeme života je vjerojatno kraće zbog gubitka helijevih metastabila kroz Penning ionizaciju dušikovih atoma, koji je u plinu prisutan kao nečistoća. To znači da za helij veće čistoće i vrijeme života može biti dulje, ali i koncentracija metastabila može biti veća, što u našem slučaju iznosi oko 20% (slika 5.16).

## 5.2. KONCENTRACIJA METASTABILNIH ATOMA HELIJA U ATMOSFERSKOM PLAZMENOM MLAZU



**Slika 5.15:** Tipična ovisnost maksimuma apsorpcijskog profila helijevih metastabila u slučaju slobodnog plazmenog mlaza. Crvena boja odgovara funkciji prilagodbe (eksponencijalno trnjenje) s efektivnim vremenom života helijevih metastabila od  $(0.27 \pm 0.03)\mu\text{s}$ .



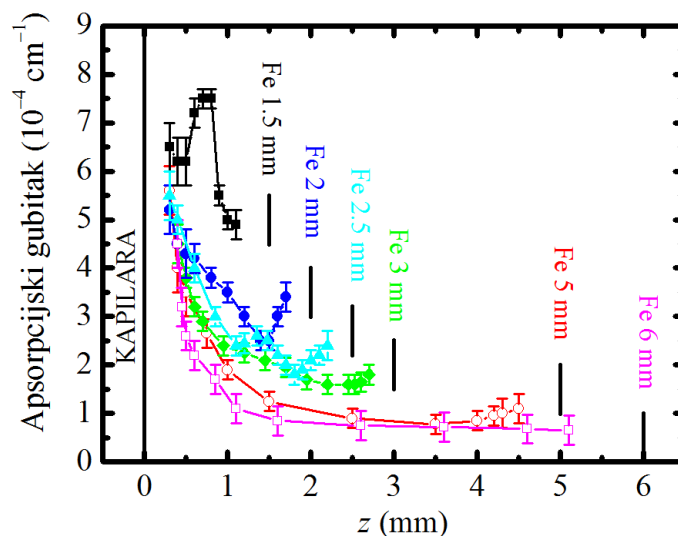
**Slika 5.16:** Omjer koncentracija helijevih metastabila u slučaju helija čistoće 5.0 i 4.6, izračunato na različitim udaljenostima od kapilare

### 5.2.2 Plazmeni mlaz u kontaktu s čvrstom metom

Kada uključimo čvrstu metu u interakciju s plazmenim mlazom, tada dolazi do različitih efekata. Ne samo da se mijenja koncentracija helijevih metastabila, već i njihova aksijalna raspodjela. To je prikazano na slici 5.17 gdje su dani maksimumi apsorpcijskih profila na različitim udaljenostima od vrha kapilare, za nekoliko udaljenosti željezne mete od kapilare. Dva su moguća uzroka promjene aksijalne raspodjele. Prvi je činjenica da je

## POGLAVLJE 5. REZULTATI I DISKUSIJA

uzorak druga elektroda pa je električno polje između dviju elektroda veće kad se uzorak približi. Drugi razlog je veća koncentracija helija u okolnoj atmosferi kada je uzorak blizu. Zato je difuzija zraka u plazmeni mlaz smanjena, pa je smanjen doprinos Penning ionizacije u gubitku helijevih metastabila. Utjecaj okolne atmosfere na helijeve metastabile istražen je u [150].

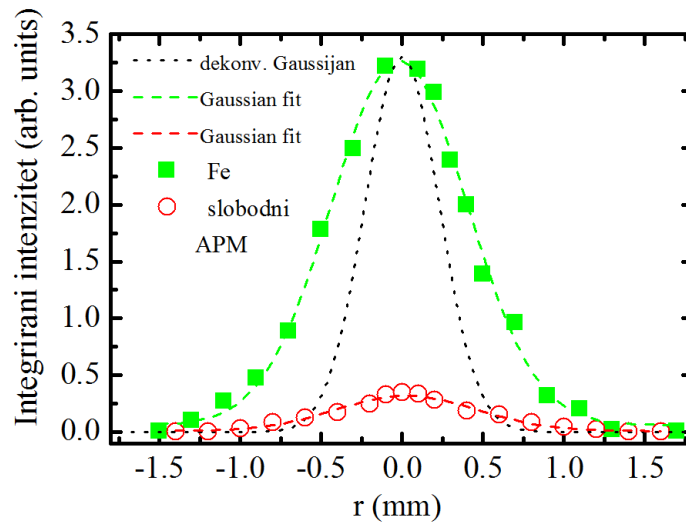


**Slika 5.17:** Maksimum apsorpcijskog profila ovisno o  $z$  za željeznu metu na različitim udaljenostima ( $d = 1.5, 2, 2.5, 3, 5, 6$  mm)

Radijalna raspodjela integriranog intenziteta za slobodni plazmeni mlaz i plazmeni mlaz u kontaktu sa željeznom metom na udaljenosti 3 mm od kapilare prikazana je na slici 5.18. Apsorpcija je mjerena na udaljenosti 1 mm od kapilare, a izmjereni su podaci prilagođeni na Gaussijan. Iz slike se vidi da dolazi do povećanja intenziteta za faktor 10 u slučaju željezne mete. Napravljena je dekonvolucija Gaussove radijalne raspodjele s profilom laserskog snopa (Gaussijan) poluširine 0.5 mm. Iz toga slijedi efektivni apsorpcijski put  $l_{ef} = 1$  mm na temelju kojega se računa koncentracija metastabila.

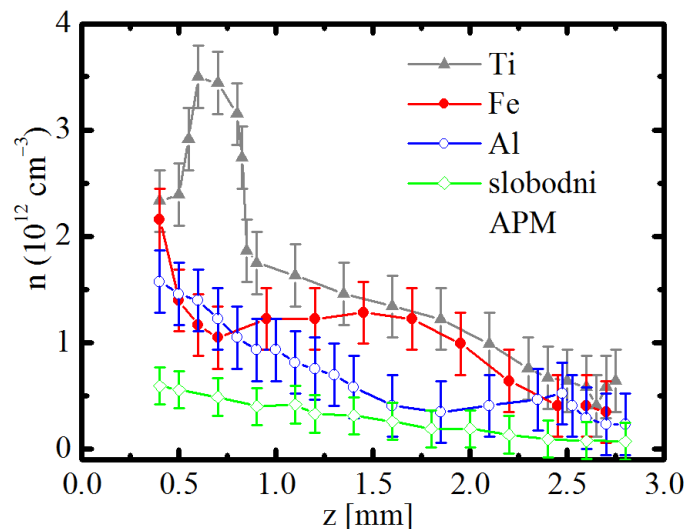
Različiti materijali mogu različito utjecati na aksijalnu distribuciju helijevih metastabila u plazmenom mlazu. Na slici 5.19 prikazana je koncentracija helijevih metastabila ovisno o  $z$  za različite materijale mete i slobodni plazmeni mlaz. U slučaju slobodnog plazmenog mlaza, koncentracija metastabila ima gotovo linearni pad. U slučaju meta, koncentracija se posebno povećava što smo bliže kapilari. Za različite materijale aksijalna raspodjela je različita, pa tako za titan i željezo postoje lokalni maksimumi. Uzrok različitih distribucija može biti zbog površinskog naboja/elektrona koji dolaze od lokaliziranog grijanja i Augerove deekscitacije helijevih metastabila. Istraživanje utjecaja

## 5.2. KONCENTRACIJA METASTABILNIH ATOMA HELIJA U ATMOSFERSKOM PLAZMENOM MLAZU



**Slika 5.18:** Radijalna raspodjela integriranog intenziteta 1 mm od vrha kapilare za slobodni plazmeni mlaz i za APM u kontaktu s željeznom metom udaljenom 3 mm od kapilare. Zelene i crvene točke su izmjerene vrijednosti, iscrtkane linije su prilagodbe Gaussijana na mjerene vrijednosti, a točkaste linije su dekonvolucija laserskog profila i Gaussijana prilagođenog na mjerenja u slučaju željezne mete

površine mete na raspodjelu gustoće u atmosferskom plazmenom mlazu mjereno TALIF (engl. *two-photon absorption laser induced fluorescence*) tehnikom također je pokazalo da raspodjela ovisi o materijalu mete [151].

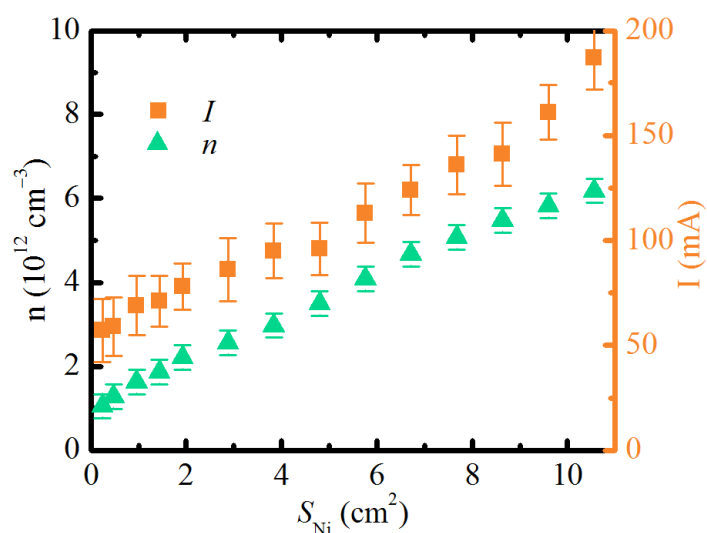


**Slika 5.19:** Ovisnost koncentracije helijevih metastabila o  $z$  za različite mete i slobodni APM. Udaljenost mete je fiksirana na 3 mm

Osim udaljenosti mete i njenog materijala, veličina mete također utječe na plazmeni

## POGLAVLJE 5. REZULTATI I DISKUSIJA

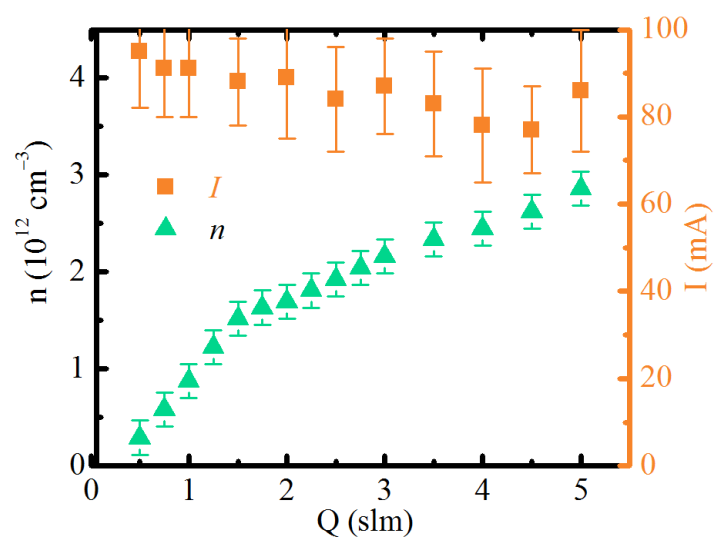
mlaz. U slučaju mete nikla, koncentracija metastabila rasla je linearno s površinom mete (5.20). Uzorci su bili jednake debljine, te tretirani na udaljenosti od 3 mm, dok su apsorpcijska mjerenja rađena 0.5 mm od mete. Na slici 5.20 također se vidi kako i ukupna struja raste linearno s površinom mete, što još jednom potvrđuje ulogu mete kao druge elektrode. Što je površina vodljive mete veća, više se elektrona može skupiti na njoj što na kraju utječe na plazmeni mlaz. U slučaju da je potrebna veća koncentracija helijeveih metastabila neovisno o prisutnosti uzorka, potrebno je povećati protok helija. Iz slike 5.21 jasno se vidi da se amplituda struje ne mijenja s protokom, tj. promjena protoka ne utječe bitno na energiju deponiranu u plazmi, iz čega možemo zaključiti da je uzrok veće koncentracije metastabila promjena položaja na kojem okolni zrak ulazi u mlaz helija i deekscitira metastabile helija kroz sudare, što je opisano i u [152].



**Slika 5.20:** Ovisnost koncentracije helijeveih metastabila i amplitude struje o površini uzorka nikla, za udaljenost mete 3 mm od kapilare, mjereno na 0.5 mm od uzorka

## 5.2. KONCENTRACIJA METASTABILNIH ATOMA HELIJA U ATMOSFERSKOM PLAZMENOM MLAZU

---



**Slika 5.21:** Ovisnost koncentracije helijevih metastabila i amplitude struje o protoku helija za metu grafita udaljenu 3 mm, mjereno na 0.5 mm od uzorka



### 5.3 Laserski inducirana plazma u atmosferskom plazmenom mlazu

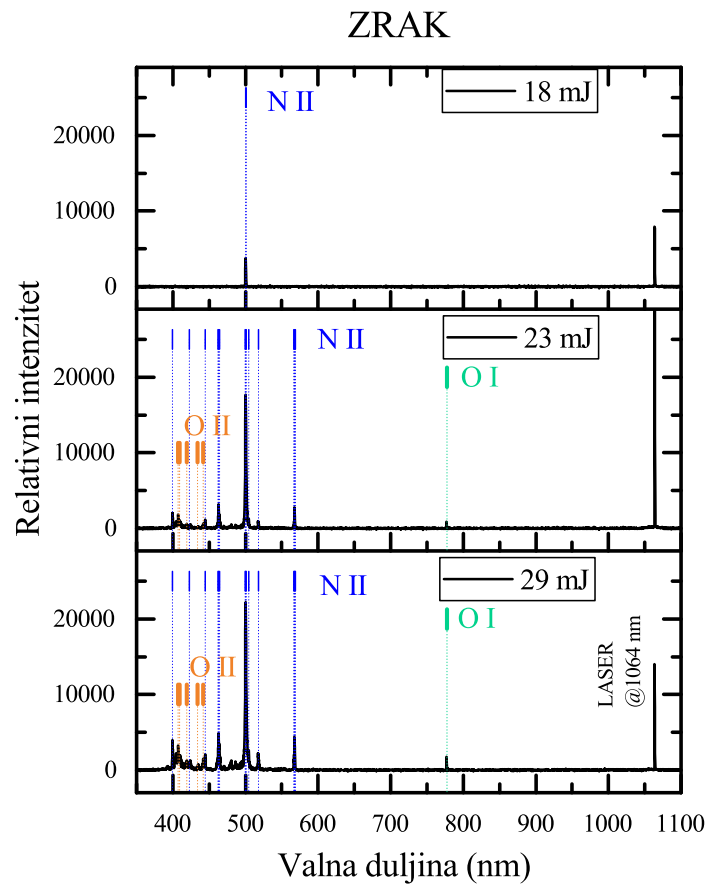
Kao što je već spomenuto u 3. poglavlju (laserski inducirana plazma), upotreba predionizirane plinske mete u koju se fokusira laserski puls može dovesti do nastanka laserske plazme s većim stupnjem ionizacije. Taj efekt omogućuju veće koncentracije slobodnih elektrona dostupnih za proces obrnutog zakočnog zračenja, ali i pobuđenih atoma/molekula i iona u plinu, što čini proces ionizacije energetski lakšim. U našem slučaju, ta predionizirana plinska meta jest atmosferski plazmeni mlaz koji ima svoju prostornu i vremensku evoluciju. Vremenska skala na kojoj se plazmeni mlaz bitnije mijenja je veća od trajanja laserskog pulsa (4-5 ns) što znači da tokom interakcije laserskog pulsa i plazmenog mlaza dolazi do promjene u koncentracijama različitih vrsta isključivo zbog te interakcije, a ne i zbog same evolucije plazmenog mlaza. U ovom potpoglavlju prikazani su rezultati dijagnostike laserski inducirane plazme na atmosferskom plazmenom mlazu helija pomoću optičke emisijske spektroskopije. U prvom dijelu prikazane su razlike emisijskih spektara za neutralnu metu i plazmeni mlaz, ovisno o vremenskoj sinkronizaciji između naponskog i laserskog pulsa te je prikazana vremenska evolucija laserski inducirane plazme. Dalje su analizirana prostorno razlučiva emisijska mjerenja s ciljem određivanja raspodjele koncentracije elektrona u plazmenom mlazu. Određen je trenutak paljenja izboja u odnosu na trenutak porasta napona za različite amplitude napona, te utjecaj prethodnog izboja na idući.

#### 5.3.1 Neutralna meta

S obzirom da atmosferski plazmeni mlaz nastaje u protoku neutralnog plina u otvorenoj atmosferi (zraku), korisno je proučiti nastanak laserski inducirane plazme u samom zraku, a zatim u neutralnom heliju kao meti. Optičkom emisijskom spektroskopijom laserski inducirane plazme u zraku dolazimo do nekoliko informacija. Za početak, plazma u zraku nastaje već na energijama od 10 mJ (intenzitet  $\approx 5 \cdot 10^{10}$  W/cm<sup>2</sup>). Nadalje, u emisijskim spektrima vidljive su linije koje odgovaraju prijelazima u neutralnom i jednostruko ioniziranom atomu dušika (Slika 5.22). Upotrebom laserskih pulseva većih energija uočava se i kontinuum u spektru, koji se javlja kao posljedica zakočnog zračenja u ranim počecima laserski inducirane plazme. Iako je optičko vlakno pozicionirano okomito na laserski snop, u spektru se opaža i laserska linija na 1064 nm. Razlog leži u Thomsono-

### 5.3. LASERSKI INDUCIRANA PLAZMA U ATMOSFERSKOM PLAZMENOM MLAZU

vom raspršenju laserskog snopa na elektronima koji nastaju za vrijeme trajanja laserskog pulsa, u prvih nekoliko nanosekundi. Jedan bitan faktor u nastanku laserski inducirane plazme, ali i njejoj (ne)reproducibilnosti jest prisutnost čestica prašine u laboratoriju. Naime, u trenutku kada se pojavi veća čestica prašine u fokusu lasera, nastala plazma može biti puno intenzivnija od prosjeka. Također, moguće je i da plazma nastane ispred fokusa jer je za to uz prašinu dovoljan i manji tok energije lasera.



**Slika 5.22:** Emisijski spektri laserski inducirane plazme u zraku za različite energije lasera

Što se tiče stvaranja laserske plazme u mlazu neutralnog helija, situacija je bitno drugačija. Helij ima puno veću energiju ionizacije u odnosu na dušik i kisik, tj. potrebne su veće energije elektrona ubrzane u laserskom polju da ioniziraju atom helija. To se opaža i u emisijskim spektrima (Slika 5.24). Da bi u heliju došlo do nastanka plazme za svaki laserski puls, potrebna je energija i do 40 mJ (intenzitet  $\approx 1.9 \cdot 10^{11}$  W/cm<sup>2</sup>), što je u zraku energija na kojoj se vidi i kontinuum. Uspoređujući spektre laserski inducirane plazme (slika 5.24) i plazmenog mlaza u heliju (slika 5.1), i uzimajući u obzir vrijeme

## POGLAVLJE 5. REZULTATI I DISKUSIJA

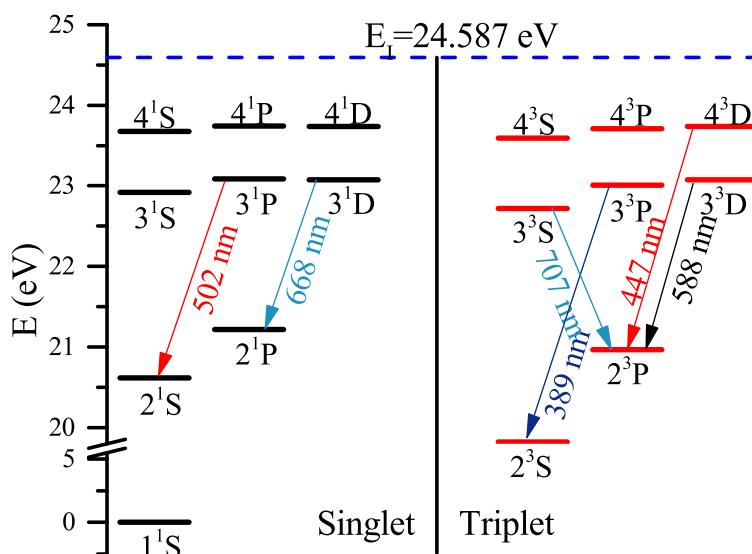
integracije redom od 10  $\mu$ s i 1 s, jasno je da je svjetlost emitirana iz laserske plazme puno intenzivnija (za usporedbu, plazmeni mlaz se sastoji od 10000 događaja/izboj po sekundi). Što se tiče spektralnih linija, najizraženija je linija (2p  $^3P^\circ$  - 3d  $^3D$ ) na 588 nm, a tek za veće energije opažaju se i spektralne linije helija na 668 (2p  $^1P^\circ$  - 3d  $^1D$ ), 389 (2s  $^3S$  - 3p  $^3P^\circ$ ), 707 (2p  $^3P^\circ$  - 3s  $^3S$ ), 447 nm (2p  $^3P^\circ$  - 4d  $^3D$ ) i 502 nm (2s  $^1S$  - 3p  $^1P^\circ$ ). Na još većim energijama dolazi do nastanka plazme i van mlaza helija, u zraku, što se vidi u spektru. Osim što se tako dio energije troši prije fokusa gdje ne želimo, to se događa i na nestabilan način zbog već spomenute prašine. Zato je potrebno koristiti relativno male energije lasera (u praksi je to manje od 50 mJ). Ako želimo da do laserski inducirane plazme u heliju ne dolazi uopće, ograničit ćemo se na energije ispod 29 mJ. Opaženi prijelazi navedeni su u tablici 5.2, a na slici 5.23 prikazan je Grotrian dijagram helijeovog atoma.

**Tablica 5.2:** Opaženi prijelazi u emisijskim spektrima laserski inducirane plazme.

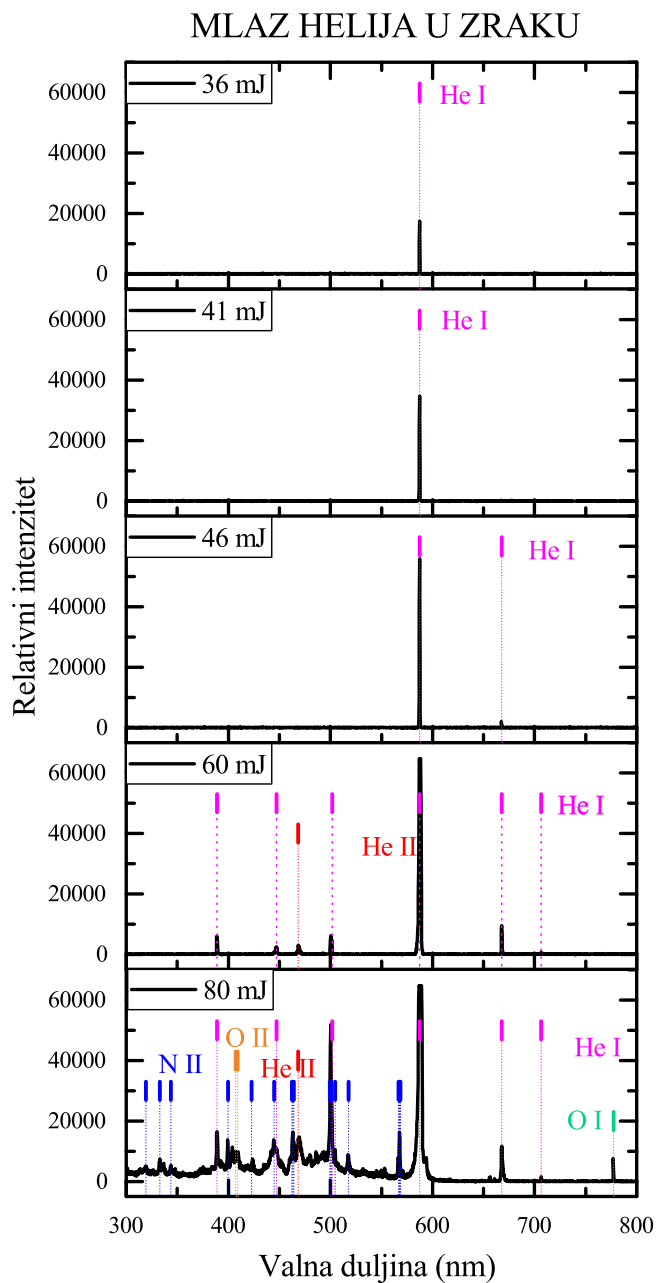
$\lambda$ (nm)	$E_i$ (eV)	$E_k$ (eV)	Konfiguracija (i-k)		Term	J
<b>Kisikov atom</b>						
777.3373	9.1460911	10.7406381	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)3s$	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)3p$	$^5S^\circ$	$^5P$
<b>Kisikov ion</b>						
407.47780	25.6516716	28.6935355	$2s^2 2p^2(^3P)3p$	$2s^2 2p^2(^3P)3d$	$^4D^\circ$	$^4F$
409.01694	25.8441867	28.8746042	$2s^2 2p^2(^3P)3p$	$2s^2 2p^2(^3P)3d$	$^4P^\circ$	$^2F$
418.7921	25.8441867	28.8746042	$2s^2 2p^2(^1D)3p$	$2s^2 2p^2(^1D)3d$	$^2F^\circ$	$^2G$
434.1274	22.9869555	25.8420930	$2s^2 2p^2(^3P)3s$	$2s^2 2p^2(^3P)3p$	$^4P$	$^4P^\circ$
441.8070	23.4340701	26.2395799	$2s^2 2p^2(^3P)3s$	$2s^2 2p^2(^3P)3p$	$^2P$	$^2D^\circ$
<b>Helijev atom</b>						
447.15022	20.964105	23.736091	$1s2p$	$1s4d$	$^3P^\circ$	$^3D$
501.5678	20.61577	23.08702	$1s2s$	$1s3p$	$^1S$	$^1P^\circ$ 0 1
587.5621	20.96409	23.07364	$1s2p$	$1s3d$	$^3P^\circ$	$^3D$ 2 2
587.5621	20.96409	23.07365	$1s2p$	$1s3d$	$^3P^\circ$	$^3D$ 2 3
587.5621	20.96410	23.07366	$1s2p$	$1s3d$	$^3P^\circ$	$^3D$ 1 1
587.5621	20.96410	23.07365	$1s2p$	$1s3d$	$^3P^\circ$	$^3D$ 1 2
667.8151	21.21802	23.07407	$1s2p$	$1s3d$	$P^\circ$	$^1D$ 1 2
706.5190	20.96409	22.71847	$1s2p$	$1s3s$	$^3P^\circ$	$^3S$ 2 1
706.5190	20.96410	22.71847	$1s2p$	$1s3s$	$^3P^\circ$	$^3S$ 1 1
<b>Helijev ion</b>						
468.54608	48.3713143	51.0167213	$3s$	$4p$	$^2S$	$^2P^\circ$
468.55988	48.3714405	51.0167695	$3p$	$4d$	$^2P^\circ$	$^2D$
468.57647	48.3715548	51.0167902	$3d$	$4f$	$^2D$	$^2F^\circ$

### 5.3. LASERSKI INDUCIRANA PLAZMA U ATMOSFERSKOM PLAZMENOM MLAZU

468.57785	48.3714405	51.0166681	3p	4s	<sup>2</sup> P°	<sup>2</sup> S
468.58869	48.3715548	51.0167213	3d	4p	<sup>2</sup> D	<sup>2</sup> P°
<b>Ion dušika</b>						
319.4064	20.650766	24.531351	$2s^2 2p 3p$	$2s^2 2p 4s$	3D	1P°
332.8214	20.657649	24.381825	$2s^2 2p 3p$	$2s^2 2p 4s$	3D	3P°
343.715	18.496930	22.103082	$2s^2 2p 3s$	$2s^2 2p 3p$	1P°	1S
399.500	18.49693	21.59954	$2s^2 2p 3s$	$2s^2 2p 3s$	1P°	1D 1 2
422.774	21.599539	24.531351	$2s^2 2p 3p$	$2s^2 2p 4s$	1D	1P°
444.703	20.409133	23.196373	$2s^2 2p 3p$	$2s^2 2p 3d$	1P	1D°
462.139	18.46623	21.14831	$2s^2 2p 3s$	$2s^2 2p 3s$	3P°	3P 1 0
463.054	18.48313	21.15992	$2s^2 2p 3s$	$2s^2 2p 3s$	3P°	3P 2 2
464.308	18.48313	21.15268	$2s^2 2p 3s$	$2s^2 2p 3s$	3P°	3P 2 1
499.436	25.49787	27.97967	$2s 2p^2(^4P) 3s$	$2s 2p^2(^4P) 3p$	5P	5P° 2 3
500.148	20.65359	23.13185	$2s^2 2p 3s$	$2s^2 2p 3d$	3D	3F° 2 3
500.515	20.66552	23.14196	$2s^2 2p 3s$	$2s^2 2p 3d$	3D	3F° 3 4
500.732	20.93997	23.41533	$2s^2 2p 3s$	$2s^2 2p 3d$	3S	3P° 1 2
501.062	18.46623	20.93997	$2s^2 2p 3s$	$2s^2 2p 3s$	3P°	3S 1 1
504.510	18.48313	20.93997	$2s^2 2p 3s$	$2s^2 2p 3s$	3P°	3S 2 1
566.663	18.46623	20.65359	$2s^2 2p 3s$	$2s^2 2p 3s$	3P°	3D 1 2
567.602	18.46231	20.64606	$2s^2 2p 3s$	$2s^2 2p 3s$	3P°	3D 0 1
567.956	18.48313	20.66552	$2s^2 2p 3s$	$2s^2 2p 3s$	3P°	3D 2 3
568.621	18.46623	20.64606	$2s^2 2p 3s$	$2s^2 2p 3s$	3P°	3D 1 1



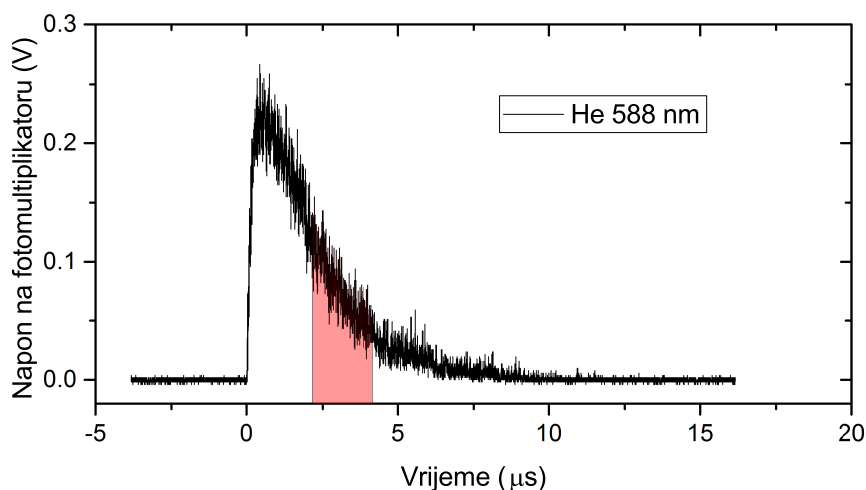
**Slika 5.23:** Grotrian dijagram helijeovog atoma s naznačenim prijelazima opaženim u emisijskim spektrima atmosferskog plazmenog mlaza i laserski inducirane plazme



**Slika 5.24:** Emisijski spektri laserski inducirane plazme u mlazu helija za različite energije lasera, bez izboja

### 5.3. LASERSKI INDUCIRANA PLAZMA U ATMOSFERSKOM PLAZMENOM MLAZU

Dosad prikazani spektri prikazuju ukupni intenzitet emitirane svjetlosti na odgovarajućim valnim duljinama, točnije za vrijeme integracije od  $10 \mu\text{s}$ . Uz fotomultiplikator kao detektor možemo dobiti informaciju o vremenskom odvijanju optičke emisije iz laserski inducirane plazme. Tipičan signal s fotomultiplikatora prikazan je na slici 5.25, za slučaj helijeve plazme. S obzirom da svjetlost iz plazme prvo prolazi kroz monokromator, signal fotomultiplikatora zapravo odgovara emisiji na određenoj valnoj duljini (ovisno o širini pukotine monokromatora instrumentalna širina je veća ili manja). Karakteristika mjerenog intenziteta svjetlosti je brzi porast nakon kojeg slijedi eksponencijalno trnjenje. Razlog tome je proporcionalnost intenziteta s koncentracijom atoma u gornjem stanju. U početku su dominantni procesi koji pune gornje stanje, nakon čega pobuda slabi te ulogu počnu igrati procesi koji prazne gornje stanje.



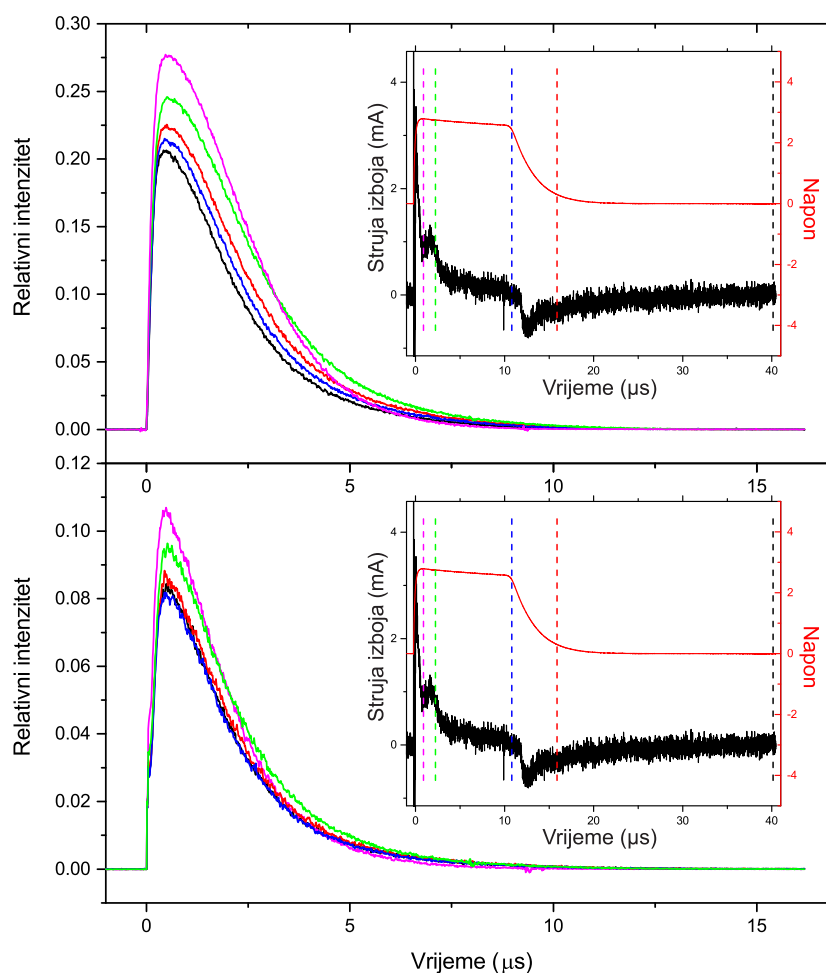
**Slika 5.25:** Primjer signala na fotomultiplikatoru za optičku rešetku monokromatora namještenu na vrh linije He 588 nm, te primjer vremenskog prozora u kojem se signal integrira

#### 5.3.2 Predionizirana meta

Ako laserski puls fokusiramo na predioniziranu plinsku metu, situacija će biti nešto drugačija. Veća koncentracija elektrona u meti dovest će do više apsorbirane energije lasera, a pobuđene atome će biti lakše ionizirati nego one u osnovnom stanju, što će dovesti do jače emisije pri rekombinaciji. Na slici 5.26 prikazana je vremenska evolucija emisijskog intenziteta atomskih linija helija (588 nm i 389 nm) za 5 različitih vremenskih kašnjenja

## POGLAVLJE 5. REZULTATI I DISKUSIJA

između naponskog i laserskog pulsa. Ono što se uočava jest da, u slučaju kada laserski puls pogodi metu kada je ona najviše ionizirana (gledano po struji izboja u tom trenutku), pojačanje signala je najveće, te odgovara približno 35% u maksimalnom, odnosno 56% u ukupnom intenzitetu u odnosu na slučaj kada se laser fokusira u neutralnu metu. Ono što je također vidljivo, iako efekt nije osobito izražen, jest brži pad u emisiji kada se laserski puls poklapa s maksimumom izboja, odnosno kada imamo i intenzivniju lasersku plazmu. Iako je broj atoma u gornjem stanju u tom slučaju veći, veći je i broj elektrona te ostalih pobuđenih atoma što dovodi do češćih sudara u kojima atomi u dotičnom gornjem stanju neradijativno gube energiju, npr. kroz ionizaciju u sudaru dva pobuđena atoma.

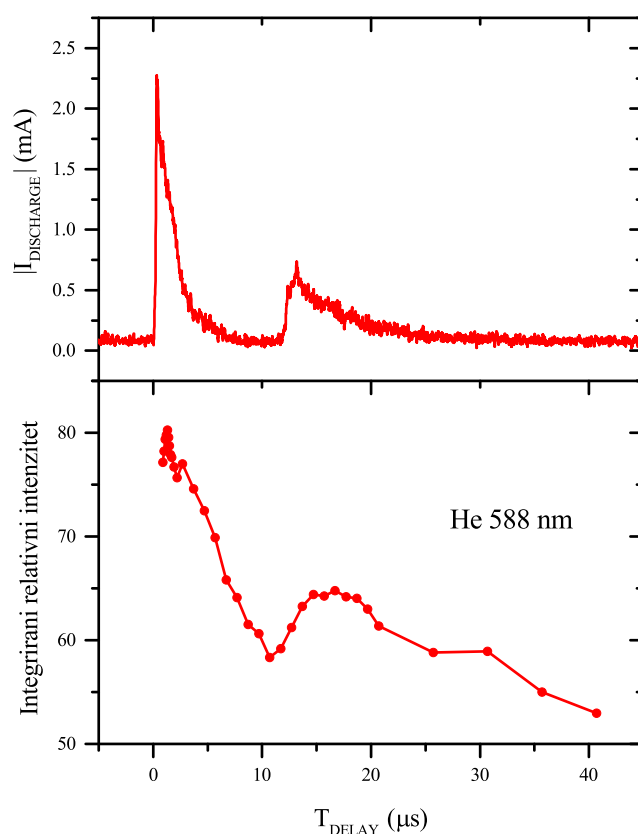


**Slika 5.26:** Vremenska evolucija helijeve linije na 588 nm (gore) i 389 nm (dolje) za 5 različitih vremenskih kašnjenja između laserskog pulsa i pulsa visokog napona (boje isprekidanih linija na umetnutom grafu odgovaraju bojama pripadnih krivulja intenziteta)

Iako je efekt pojačanja emisijskog intenziteta najjači kada laserski puls pogađa plazmeni mlazu u trenutku maksimuma struje izboja, korisno je napraviti emisijska mjerenja

### 5.3. LASERSKI INDUCIRANA PLAZMA U ATMOSFERSKOM PLAZMENOM MLAZU

za široki raspon vremenskog kašnjenja između naponskog i laserskog pulsa, odnosno „skenirati“ s laserskim pulsom cijelu evoluciju atmosferskog plazmenog mlaza. Primjerice, za naponski puls trajanja 10 mikrosekundi, poželjno je pogledati što se događa i 30 mikrosekundi nakon pada napona, jer je moguće da u fokusu lasera ostane dovoljna koncentracija elektrona i pobuđenih atoma. Na slici 5.27 prikazana je ovisnost ukupnog emisijskog intenziteta (na 588 nm) o vremenskom kašnjenju između naponskog i laserskog pulsa, i odgovarajuća struja izboja, iz čega se vidi dobra korelacija između struje i emisijskog intenziteta. Potrebno je napomenuti da je naponski puls u pitanju brzog porasta i sporog pada, što rezultira slabijim sekundarnim izbojem pri padu napona nego što bi bio slučaj za brzi pad napona. Kao posljedica toga, pojačanje emisije iz laserske plazme je slabije na padu nego na porastu napona.



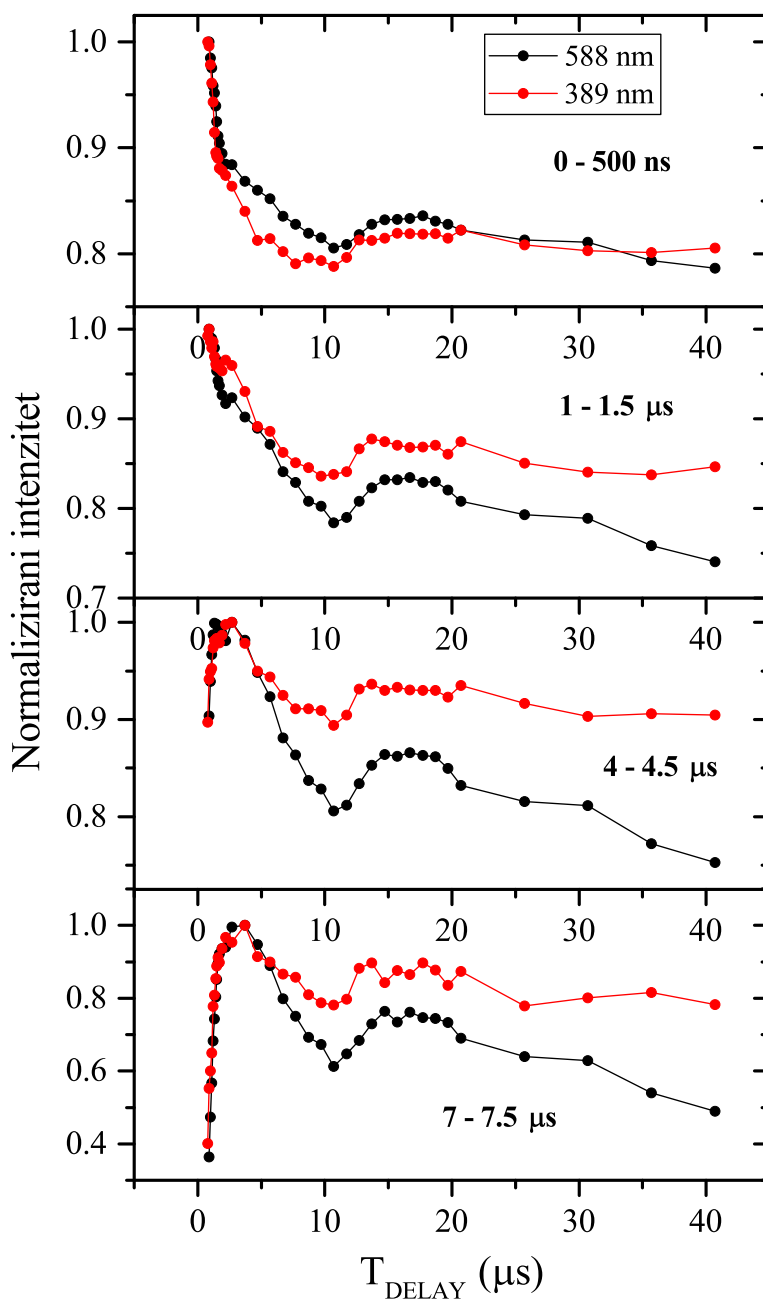
**Slika 5.27:** Usporedba ukupnog integriranog optičkog emisijskog intenziteta helijeve linije na 588 nm (dolje) sa strujom izboja (gore), za puls napona brzog porasta i sporog pada, amplitude napona 3 kV

Na slici 5.28 prikazana je ovisnost normaliziranog emisijskog intenziteta o kašnjenju između naponskog i laserskog pulsa gledano u različitim vremenskim prozorima. Za kas-



## POGLAVLJE 5. REZULTATI I DISKUSIJA

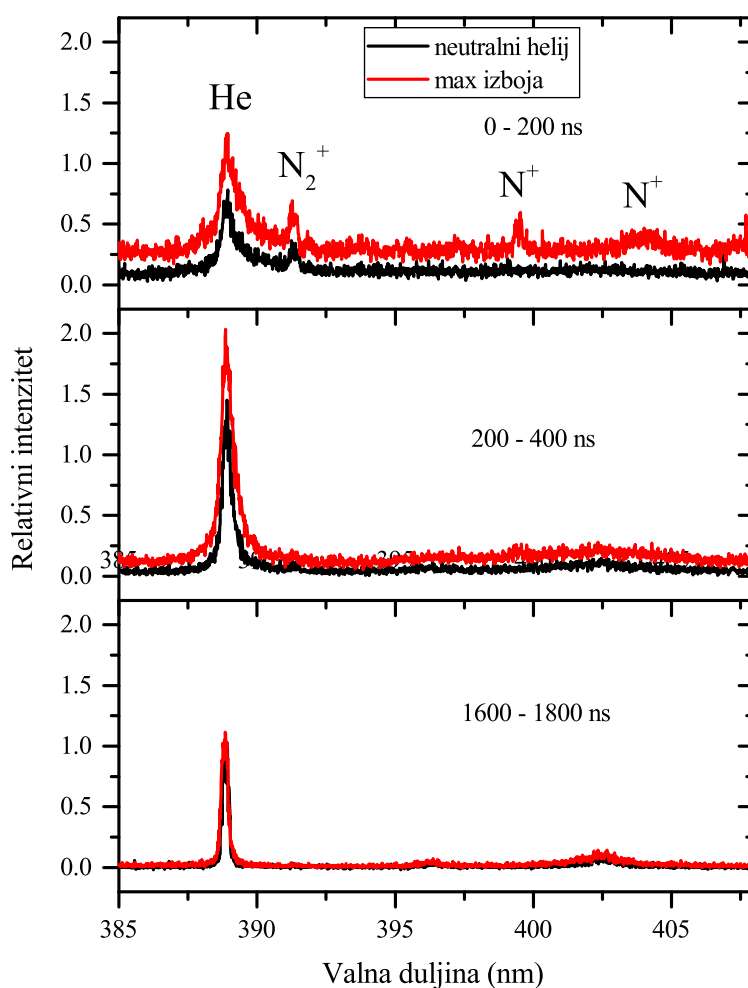
nije vremenske prozore, vidi se drastična promjena u ovisnosti intenziteta o vremenskom kašnjenju. Umjesto da prvih nekoliko točaka predstavlja najveće pojačanje intenziteta, tamo je intenzitet puno manji. Uzrok tome je brže trnjenje mjenog intenziteta kada se laserski puls poklapa s maksimumom izboja, a ovo je samo drugačiji prikaz tog istog ponašanja.



**Slika 5.28:** Ovisnost normaliziranog optičkog emisijskog intenziteta o vremenskom kašnjenju između laserskog pulsa i pulsa visokog napona, za različite vremenske prozore

### 5.3. LASERSKI INDUCIRANA PLAZMA U ATMOSFERSKOM PLAZMENOM MLAZU

Osim analize vremenske evolucije intenziteta vrha atomske linije, možemo pogledati kako izgleda cijela atomska linija na 389 nm, i malo šire, u različitim vremenskim prozorima (Slika 5.29). U prvih 200 nanosekundi vidljivo je Starkovo širenje atomskih linija, zbog velike koncentracije elektrona u laserskoj plazmi. Osim širenja linija, vidljivo je i nešto ionskih linija koje brzo nestanu zbog rekombinacije iona sa slobodnim elektronima. U slučaju kada je laser sinkroniziran s maksimumom izboja, izraženija je pozadina u spektru, koja dolazi od zakočnog zračenja.

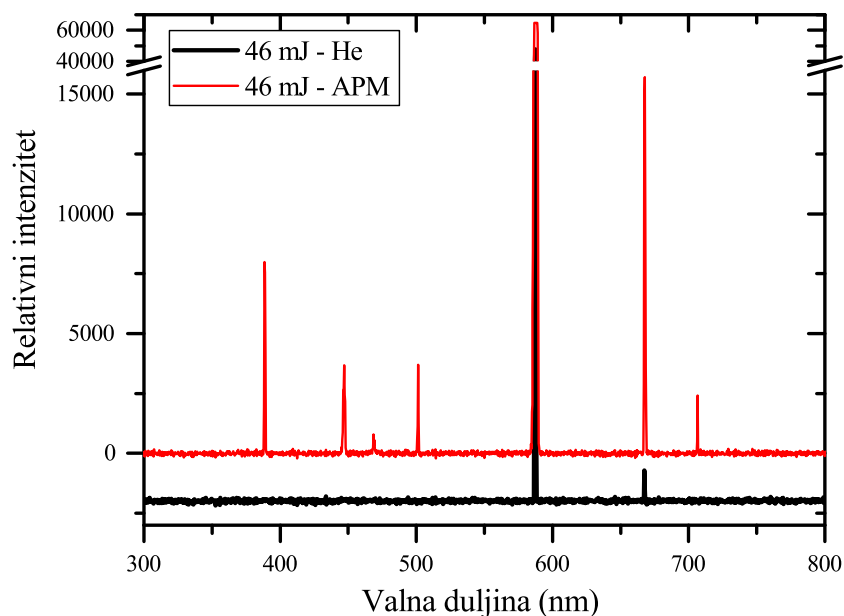


**Slika 5.29:** Optički emisijski spektar laserski inducirane plazme za različite vremenske prozore

Na slici 5.30 poblizje se vidi razlika u spektrima kada je laserski puls fokusiran na neutralni helij u odnosu na slučaj kada je sinkroniziran s primarnim izbojem za amplitudu napona 4 kV te energiju lasera 46 mJ. Već je i za ovu energiju prisutna dušikova linija na 502 nm, ali ne zbog prevelikog intenziteta lasera u zraku, već zbog dimenzije laserski

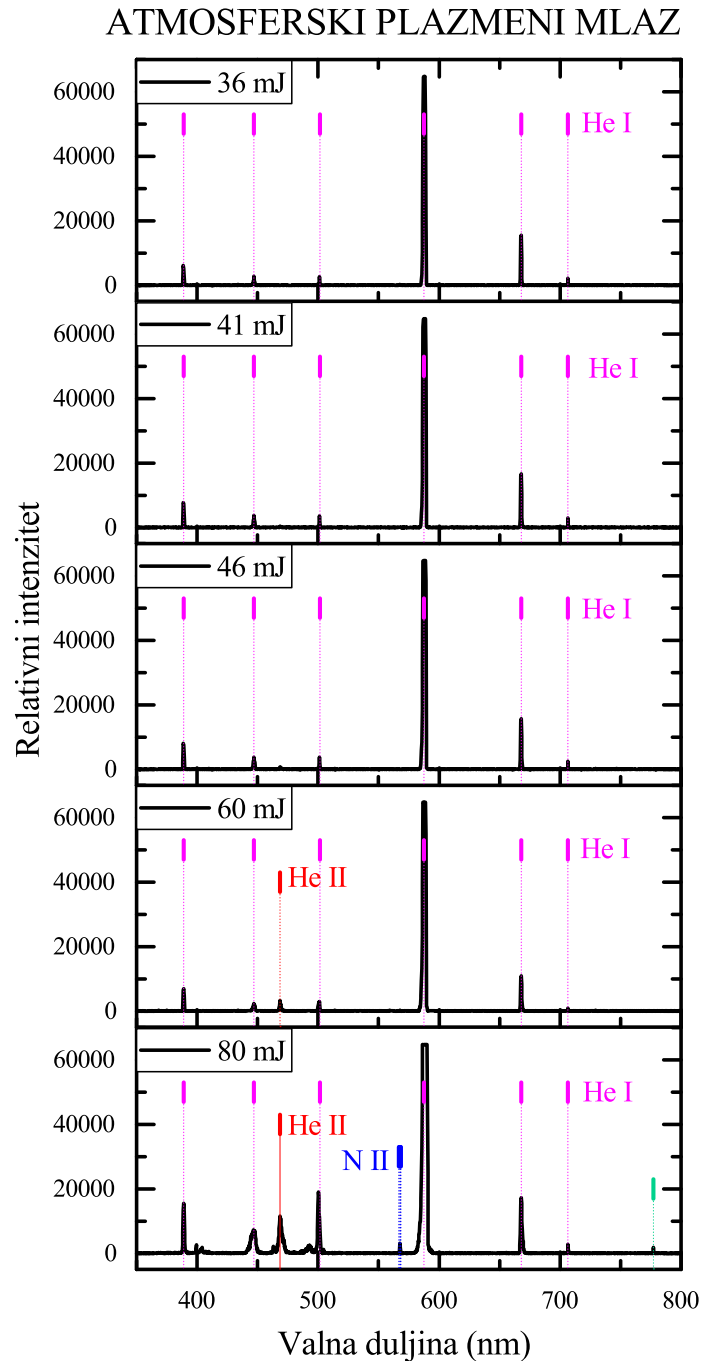
## POGLAVLJE 5. REZULTATI I DISKUSIJA

inducirane plazme koja svojom ekspanzijom izlazi iz volumena helija te ionizira dušik u zraku. Za druge energije lasera emisijski spektri su prikazani na slici 5.31. Suprotno slučaju s neutralnom metom, čak i manje energije lasera (12 mJ) dovode do nastanka laserski inducirane plazme. Radi dijagnostike je poželjno imati energiju lasera oko 29 mJ, da nema previše saturacije na 588 nm, a i da imamo optički signal za veća kašnjenja između naponskog i laserskog pulsa. Zanimljivo je što za velike energije lasera i predioniziranu metu u spektru ne opažamo u većoj mjeri prijelaze vezane za dušik. Mogući razlog je promjena u hidrodinamici helija zbog izboja.



**Slika 5.30:** Usporedba emisijskih spektara kada je laser fokusiran na neutralnu plinsku metu (crna boja) i maksimum izboja (crvena boja) za energiju lasera od 46 mJ

### 5.3. LASERSKI INDUCIRANA PLAZMA U ATMOSFERSKOM PLAZMENOM MLAZU



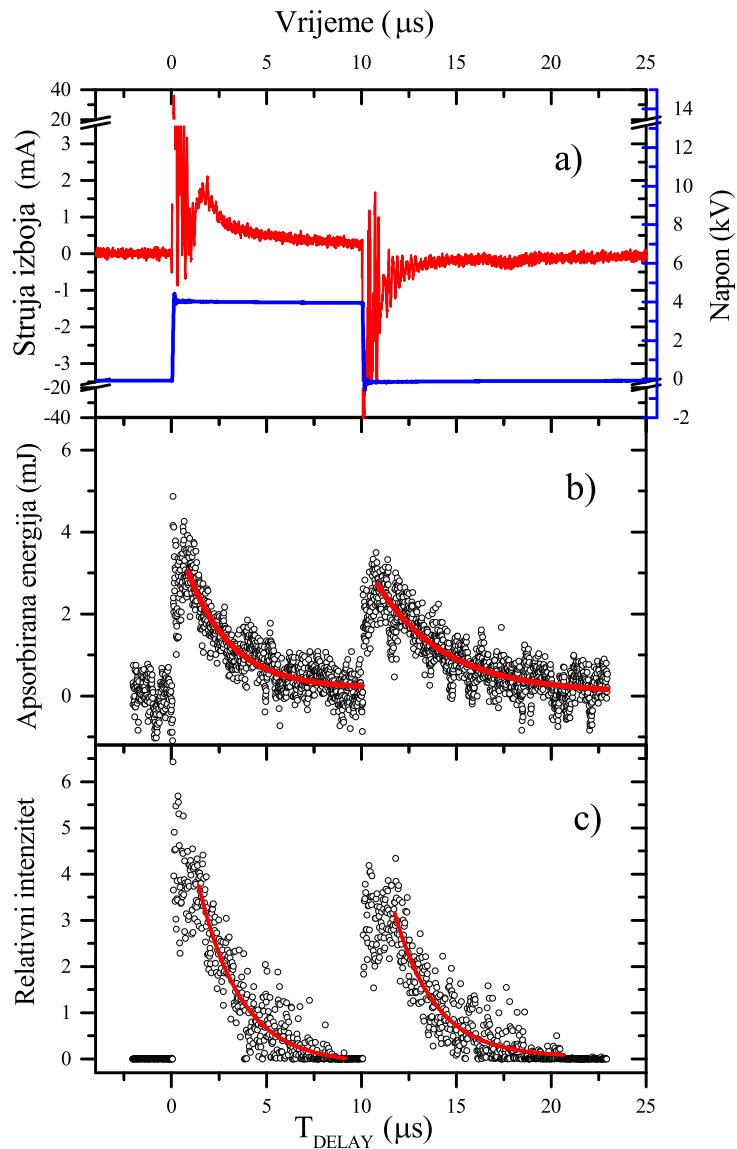
**Slika 5.31:** Emisijski spektri laserski inducirane plazme u atmosferskom plazmenom mlazu helija (laser sinkroniziran s maksimumom izboja) za različite energije lasera

## POGLAVLJE 5. REZULTATI I DISKUSIJA

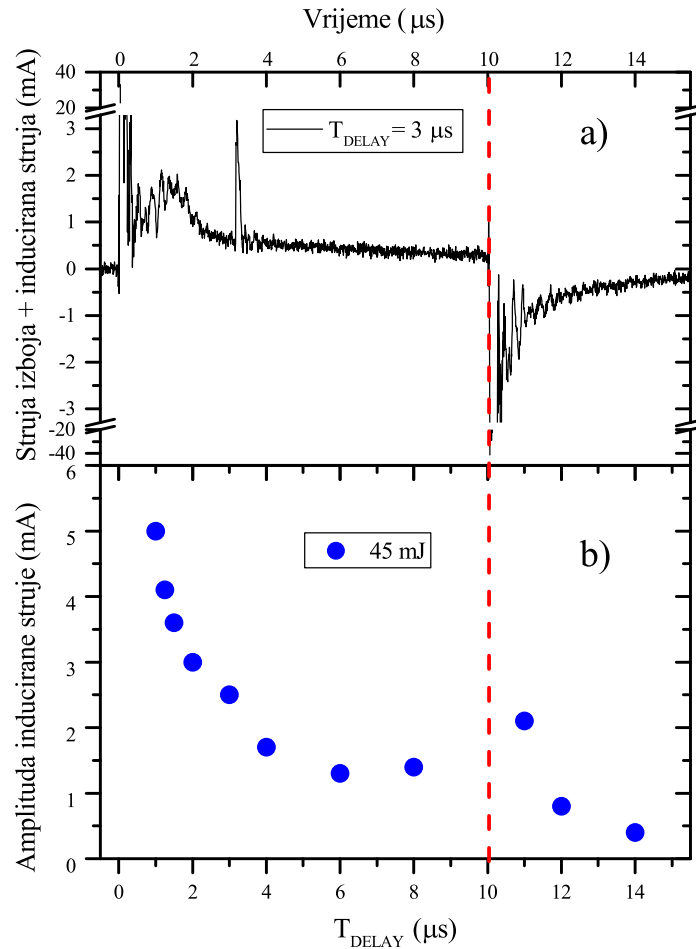
---

Mjerenja vezana za rezultate koji slijede rađena su upotrebom sklopke koja je davala naponske pulseve brzog porasta i brzog pada, osim ako je negdje naglašeno drugačije. Također, optička emisijska spektroskopija je rađena CCD spektrometrom. Na slici 5.32 prikazani su redom struja izboja i napon, ovisnost apsorbirane energije i emisijskog intenziteta o kašnjenju između naponskog i laserskog pulsa ( $T_{DELAY}$ ) za naponski puls širine  $10 \mu s$  i amplitude 4 kV, te energiju lasera 29 mJ. S obzirom da su naponski pulsevi vrlo brzog porasta i pada, naponski izvor stvara jake smetnje na mjernoj opremi u trenutku porasta i pada napona. To se odražava i na valne forme struje izboja, gdje je jako teško dobro oduzeti struju pomaka od ukupne mjerene struje pa dolazi do preuveličanog prvog vrha u strujnoj valnoj formi. Iako se tako ne čini po amplitudi, taj prvi vrh je realan što se vidi po pojačanju laserske plazme kada je laser sinkroniziran s tim vrhom. Približno  $2 \mu s$  nakon prvog vrha javlja se i drugi vrh koji dulje traje, odnosno nakon njega imamo slabu, ali mjerljivu struju, što se preslikava i na ovisnost apsorbirane energije i emisijskog intenziteta o kašnjenju između naponskog i laserskog pulsa. Na slici 5.32 se jasno vidi da i apsorbirana energija i emisijski intenzitet trnu eksponencijalno s kašnjenjem između naponskog i laserskog pulsa (napravljena je prilagodbe eksponencijalne trnuće funkcije na mjerene podatke). S obzirom da se energija lasera troši na ubrzavanje elektrona u meti, pad u apsorbiranoj energiji znači i pad koncentracije elektrona u meti. Do optičke emisije dolazi zbog rekombinacije u laserskoj plazmi, što znači da intenzitet emitirane svjetlosti ovisi o konačnoj koncentraciji elektrona nastalih po završetku laserskog pulsa, koja pak ovisi o početnoj koncentraciji elektrona u plazmenom mlazu i intenzitetu lasera. Osim apsorbirane energije i emisijskog intenziteta, može se izmjeriti i struja inducirana laserom plazmom, za različiti  $T_{DELAY}$ , što je prikazano na slici 5.33. Ovisnost amplitude struje inducirane laserom o kašnjenju između naponskog i laserskog pulsa jako nalikuje istoj ovisnosti apsorbirane energije ili emisijskog intenziteta, što se slaže s time da više slobodnih elektrona u plinu dovodi do laserske plazme većeg stupnja ionizacije.

### 5.3. LASERSKI INDUCIRANA PLAZMA U ATMOSFERSKOM PLAZMENOM MLAZU



**Slika 5.32:** a) Vremenska ovisnost struje izboja (crveno) i napona (plavo), b) apsorbirana energija lasera ovisno o kašnjenju između naponskog i laserskog pulsa i c) emisijski intenzitet laserske plazme na 588 nm ovisno o kašnjenju između naponskog i laserskog pulsa, za energiju lasera 29 mJ. Crvene krivulje na grafu pod b) i c) su prilagodba eksponencijalne funkcije na podatke.

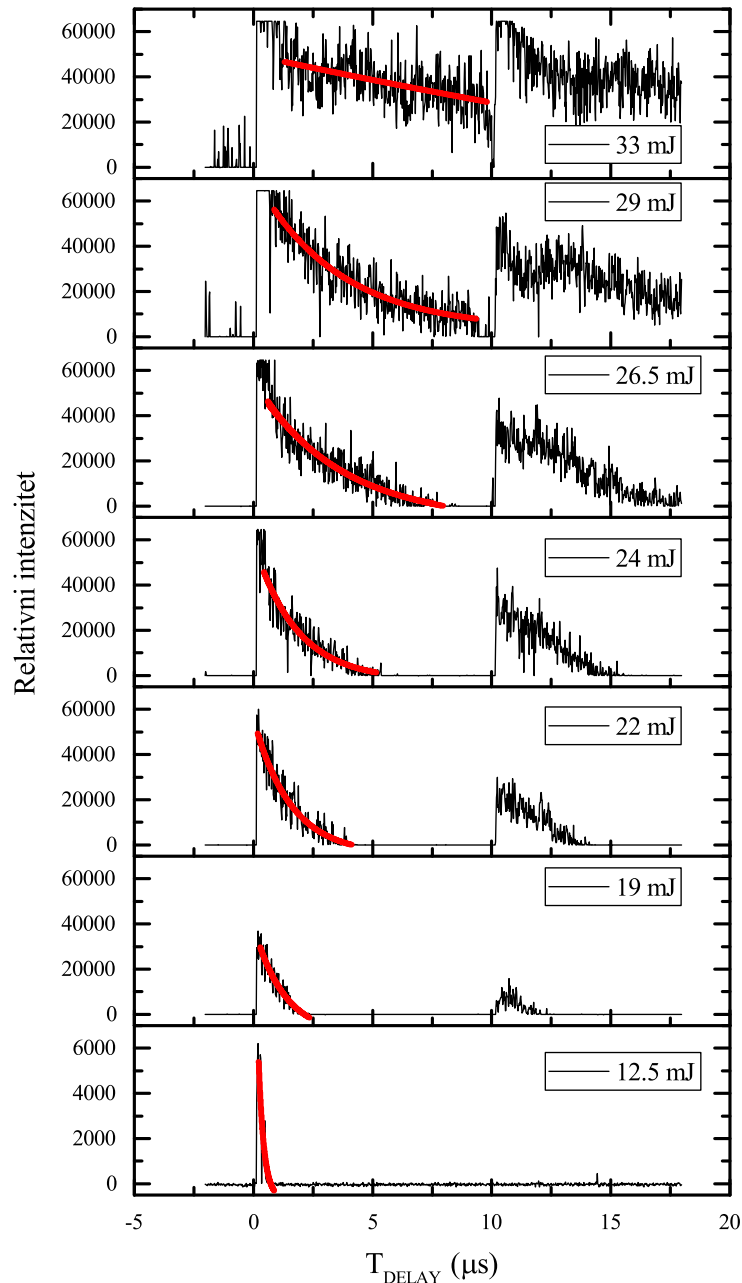


**Slika 5.33:** a) Struja izboja zajedno sa strujom induciranom laserom za  $T_{\text{DELAY}} = 3 \mu\text{s}$  i b) amplituda struje inducirane laserom za različiti  $T_{\text{DELAY}}$ . Energija lasera 45 mJ.

Iz 5.34 je vidljivo da za manje energije lasera laserski inducirana plazma nastaje samo u početku paljenja izboja, kada su i koncentracije elektrona veće. Manje koncentracije elektrona u kasnijim trenucima kompenzirane su većom energijom lasera. Osim što je emisijski intenzitet za manje energije lasera slabiji, također i brže trne s kašnjenjem naponskog i laserskog pulsa. Na slici 5.35 prikazana je relativno linearna ovisnost vremenskog intervala u kojem dolazi do laserski inducirane plazme o energiji laserskog pulsa. Osvrnimo se malo na sam izboj. Po [153–155] u vrlo kratkom vremenu nakon primjene visokog napona, dolazi do povećanja koncentracije elektrona. Iz modeliranja u [156] dobilo se da već za 20–30 ns koncentracija elektrona iznosi  $n_e \sim 10^{13} - 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . Nakon sljedećih 500–1000 ns ta koncentracija elektrona može pasti na vrijednosti tipične za atmosferski zrak ( $10^3 - 10^4 \text{ cm}^{-3}$ ) [147, 157]. Teoretski, analizom laserski inducirane plazme u pre-

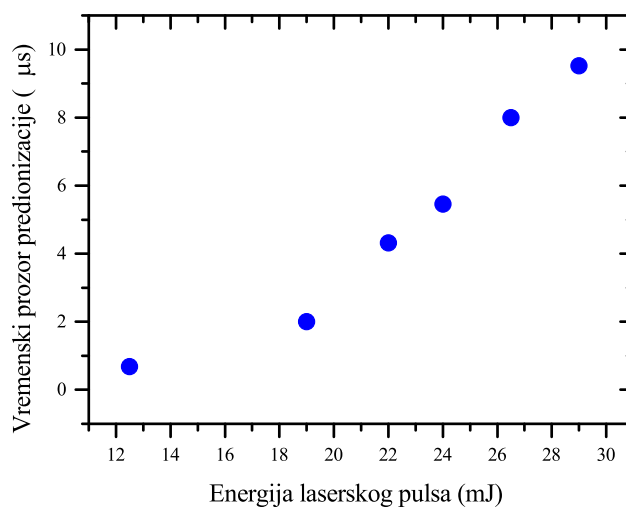
### 5.3. LASERSKI INDUCIRANA PLAZMA U ATMOSFERSKOM PLAZMENOM MLAZU

dioniziranom mediju, mogla bi se odrediti koncentracija elektrona. Prisutnost elektrona nastalih u plazmenom mlazu očito smanjuje granični tok energije lasera za slom medija. U [158] je pokazano da se ta granica smanjuje već za koncentracije elektrona od  $n_e \sim 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ .



**Slika 5.34:** Emisijski intenzitet laserske plazme na 588 nm ovisno o kašnjenju između naponskog i laserskog pulsa, za različite energije lasera, uz krivulje prilagodbe (crvena boja)

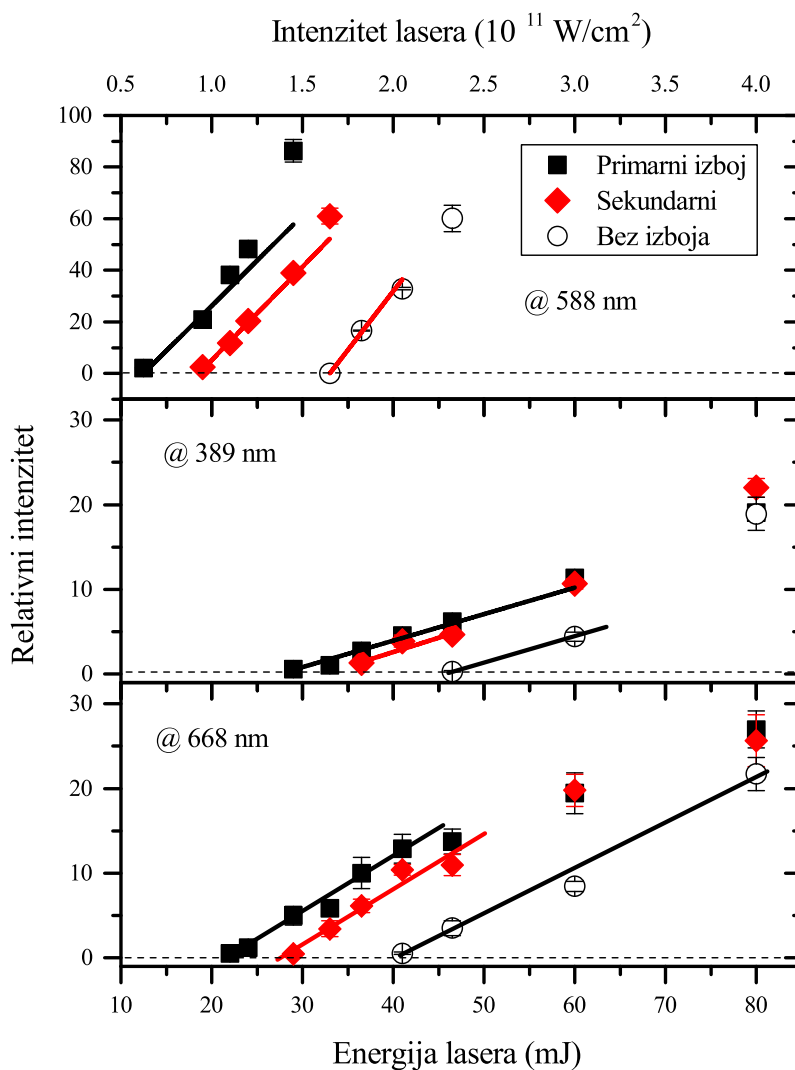




**Slika 5.35:** Interval parametra  $T_{DELAY}$  za koji dolazi do laserski inducirane plazme zbog dovoljne koncentracije elektrona u fokusu lasera, za različite energije lasera

Na slici 5.36 prikazani su relativni emisijski intenziteti za He 588 nm ( $2p\ ^3P^\circ - 3d\ ^3D$ ), 389 nm ( $2s\ ^3S - 3p\ ^3P^\circ$ ) i 668 nm ( $2p\ ^1P^\circ - 3d\ ^1D$ ), za različite energije lasera u slučaju kada je laser sinkroniziran na primarni odnosno sekundarni izboj. Amplituda napona je bila 4 kV, a širina pulsa 10  $\mu s$ . Dani su i intenziteti u slučaju neutralne mete za usporedbu. Intenziteti su dobiveni usrednjavanjem spektara za prvih 10 vrijednosti  $T_{DELAY}$  za primarni i sekundarni izboj. Zatim je rađena prilagodba na Voigtov profil te je izračunat intenzitet kao površina ispod profila linije. Prijelaz na 588 nm bio je najintenzivniji pa je omogućavao detekciju laserski inducirane plazme na najmanjim energijama. Napravljena je linearna prilagodba na podatke te je iz odsječka na x-osi dana ocjena za graničnu energiju (intenzitet) sloma medija koji u slučaju neutralnog helija iznosi  $1.6 \cdot 10^{11}$  W/cm<sup>2</sup> (33 mJ). Za primarni i sekundarni izboj granični intenzitet redom iznosi  $6 \cdot 10^{10}$  W/cm<sup>2</sup> (12 mJ) i  $9 \cdot 10^{10}$  W/cm<sup>2</sup> (18 mJ). Prijelaz na 668 nm opaža se iznad 40 mJ u slučaju neutralne mete, a za primarni i sekundarni izboj redom na  $1.1 \cdot 10^{11}$  W/cm<sup>2</sup> (21.5 mJ) and  $1.4 \cdot 10^{11}$  W/cm<sup>2</sup> (28 mJ). Prijelaz na 389 nm opaža se tek preko 46 mJ, a za primarni i sekundarni izboj preko 28 i 34 mJ.

### 5.3. LASERSKI INDUCIRANA PLAZMA U ATMOSFERSKOM PLAZMENOM MLAZU



**Slika 5.36:** Relativni intenziteti za He 588 nm ( $2p \ ^3P^o - 3d \ ^3D$ ), 389 nm ( $2s \ ^3S - 3p \ ^3P^o$ ) i 668 nm ( $2p \ ^1P^o - 3d \ ^1D$ ) ovisno o energiji lasera, za neutralni helij, primarni i sekundarni izboj kao mete

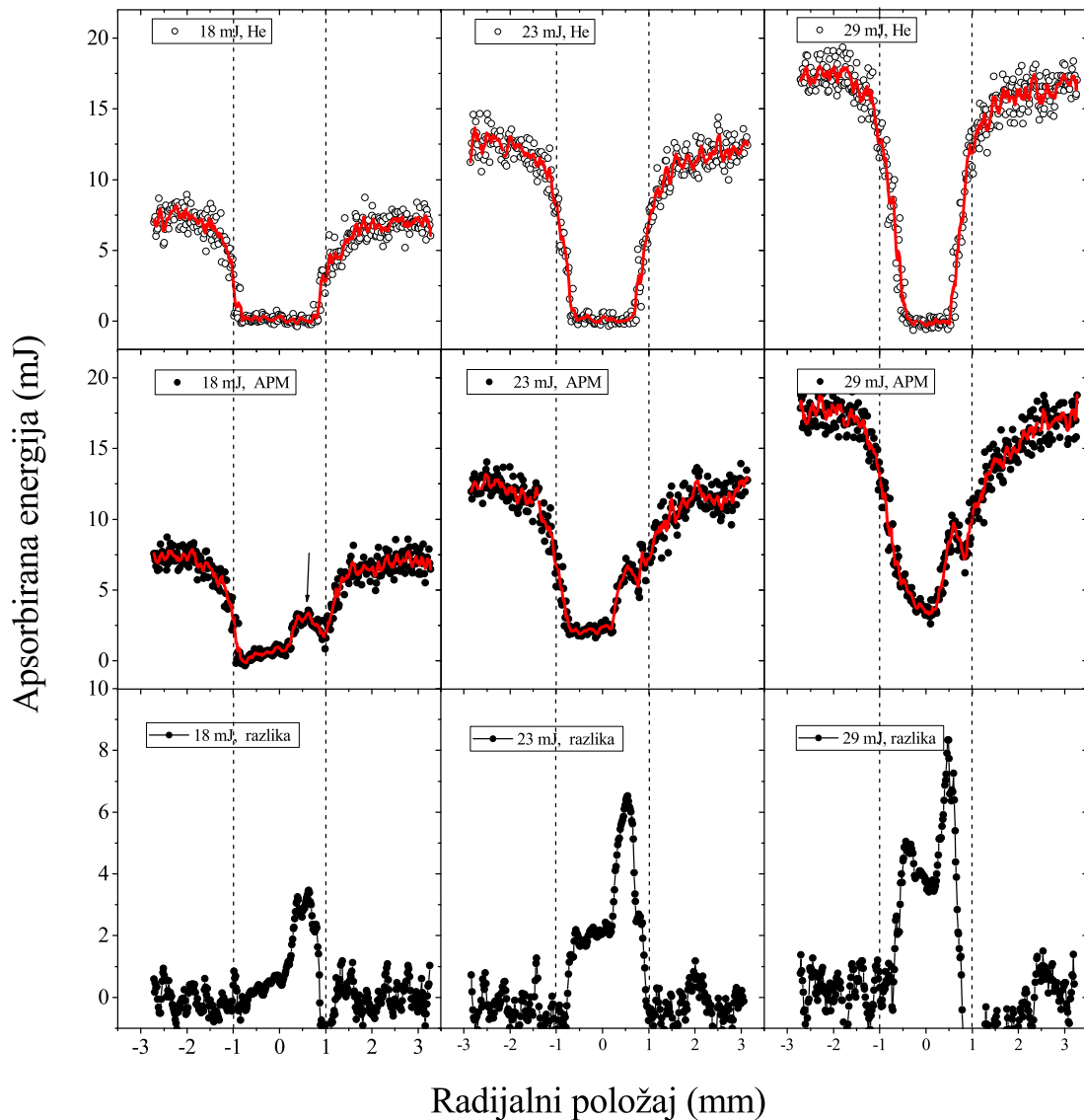
### 5.3.3 Prostorno razlučiva mjerenja

Promjer laserskog snopa u fokusu iznosio je oko  $80 \mu\text{m}$ , a dubina fokusa oko  $200 \mu\text{m}$ , što nam definira volumen interakcije u plinu. Možemo reći da se u fokalnom volumenu lasera nalazi neka srednja koncentracija elektrona koja pri sudarima s neutralnim atomima i ionima plina apsorbira fotone. S obzirom da je širina plazmenog mlaza približno 2 mm, to nam daje nekakav interval u kojem možemo raditi prostorno razlučiva mjerenja bilo to mjereći apsorbiranu energiju na elektronima, ili emisiju nastale laserske plazme. Na slici 5.37 prikazana je apsorbirana energija laserskog pulsa za različite položaje fokusa lasera u odnosu na os plazmenog mlaza (radijalna udaljenost). Za ovaj set mjerenja  $T_{DELAY}$  je bio fiksiran na  $\sim 100$  ns što je rezultiralo maksimalnim signalom pri naponu od 4 kV. Prvi red na slici 5.37 prikazuje apsorbiranu energiju u slučaju neutralne mete, drugi red se odnosi na plazmeni mlaz, a treći red je razlika dvaju navedenih mjerenja, što nam daje doprinos apsorpcije isključivo na elektronima iz plazmenog mlaza. Svaki stupac odnosi se na jednu energiju lasera (18, 23, ili 29 mJ). I leća za fokusiranje i leća za prikupljanje emitirane svjetlosti kontinuirano su se pomicala u horizontalnom smjeru pomoću preciznog translatora (minimalni korak  $10 \mu\text{m}$ ) za vrijeme snimanja apsorpcije i emitirane svjetlosti. Vertikalne isprekidane linije na  $-1$  i  $+1$  mm na slici 5.37 označavaju unutarnje stijenke kapilare razmaknute 2 mm. U slučaju bez izboja i za manje energije lasera, do apsorpcije laserskog pulsa odnosno paljenja laserske plazme nije došlo u cijelom stupcu helija (2 mm). Na granici između helija i okolnog zraka, dolazi do prodiranja zraka u mlaz helija što omogućuje paljenje laserske plazme. Tako apsorbirana energija raste što se laser fokusira dalje od osi kapilare. Podaci prikazani u trećem redu mogli bi se interpretirati kao radijalna distribucija elektrona u plazmenom mlazu, što se slaže s torusnim profilom plazmenog mlaza već opaženom u literaturi (engl. *donut shaped*). Na slici 5.38 i 5.39 prikazani su rezultati mjerenja u slučaju dodatnog protoka helija kao štita, redom za 0.5 slpm i 1 slpm. Jasno se vidi da se širi područje u kojem nema paljenja laserske plazme zbog otežane difuzije dušika u helij. Također, pojačana je apsorpcija u području plazmenog mlaza.

Što se tiče optičke emisije za različite položaje fokusa lasera, ta su mjerenja prikazana na slici 5.40. Potrebno je napomenuti da je u ovim mjerenjima emisija snimana u smjeru okomito na smjer propagacije laserskog pulsa. Prikazani su relativni intenziteti linija He na 588 nm i dušikova ionska linija na 501 nm (tj. nekoliko nerazlučenih prijelaza). Dušik je odabran jer se iz njega dobro vidi efekt miješanja okolnog zraka u helij. Slično kao i

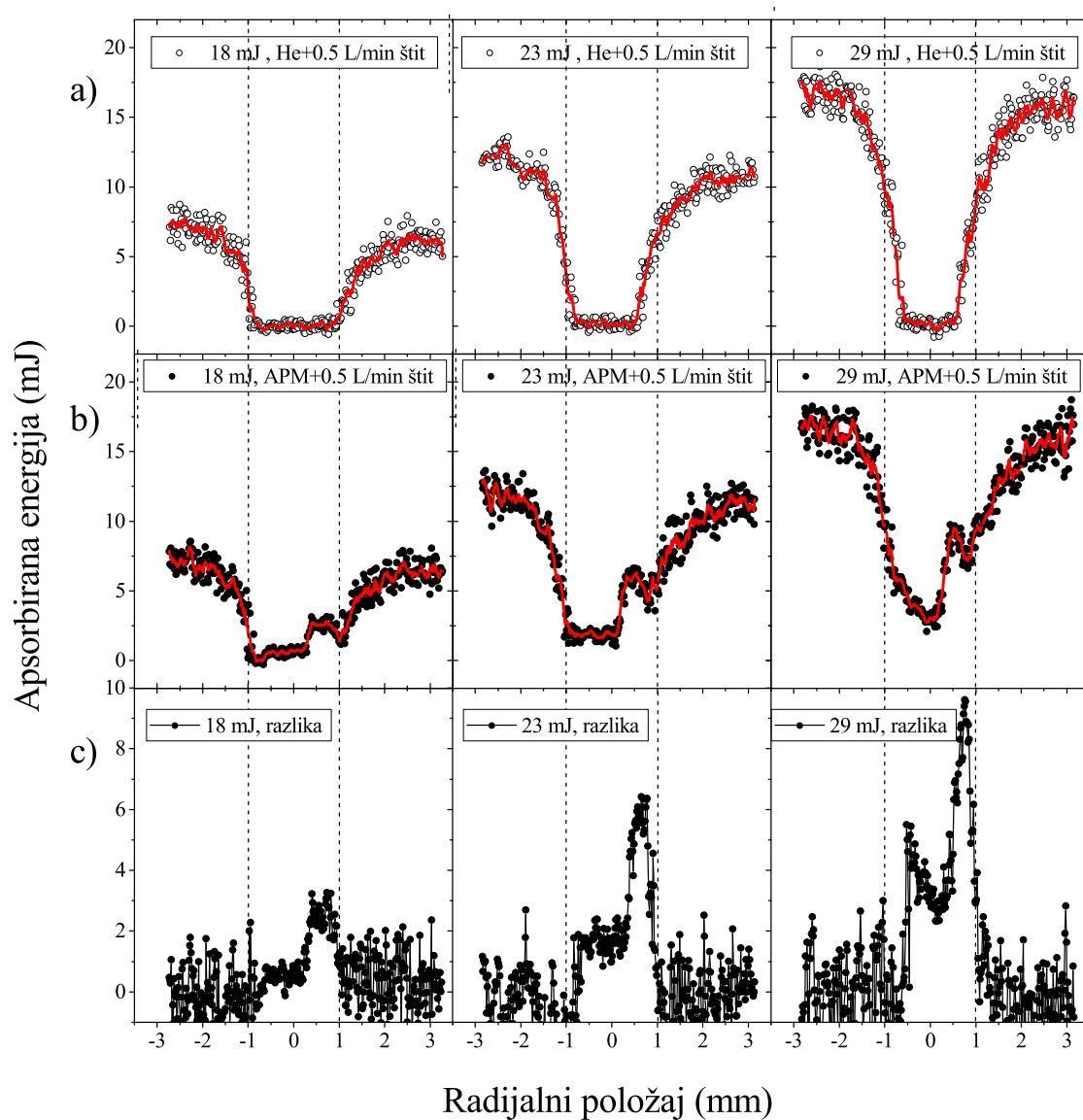
### 5.3. LASERSKI INDUCIRANA PLAZMA U ATMOSFERSKOM PLAZMENOM MLAZU

kod apsorpcije, emisija na 588 nm je jača desno u odnosu na os kapilare, vjerojatno zbog elektrode koja nije centrirana. U slučaju neutralne mete, kod asimetrije možda igra ulogu dolazi li laserski puls iz medija kojeg je teže ionizirati (helij) u medij kojeg je lakše (zrak) ili obrnuto. U odnosu na apsorpcijska mjerenja, ovdje je torusni oblik izraženiji, a zaštitni plin helija ima isti efekt pojačanja emisije na 588 nm.



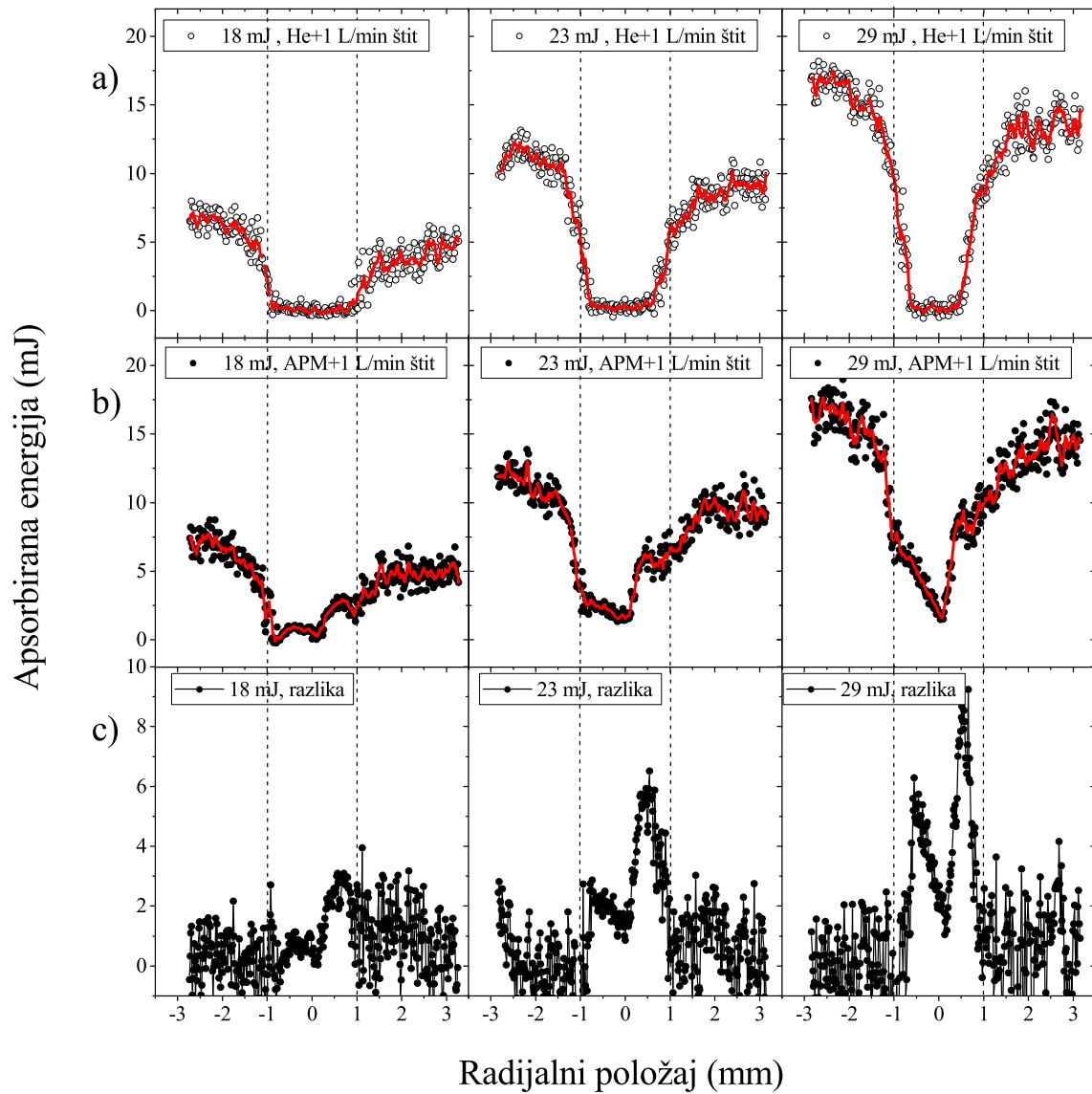
**Slika 5.37:** Apsorbirana energija lasera ovisno o položaju fokusa lasera u odnosu na os kapilare, za  $E=18, 23, 29$  mJ, za a) neutralnu metu (protok helija 2 L/min), b) predioniziranu metu (maksimum izboja), i c) razlika apsorbiranih energija. Puna linija predstavlja zaglađene vrijednosti.

## POGLAVLJE 5. REZULTATI I DISKUSIJA

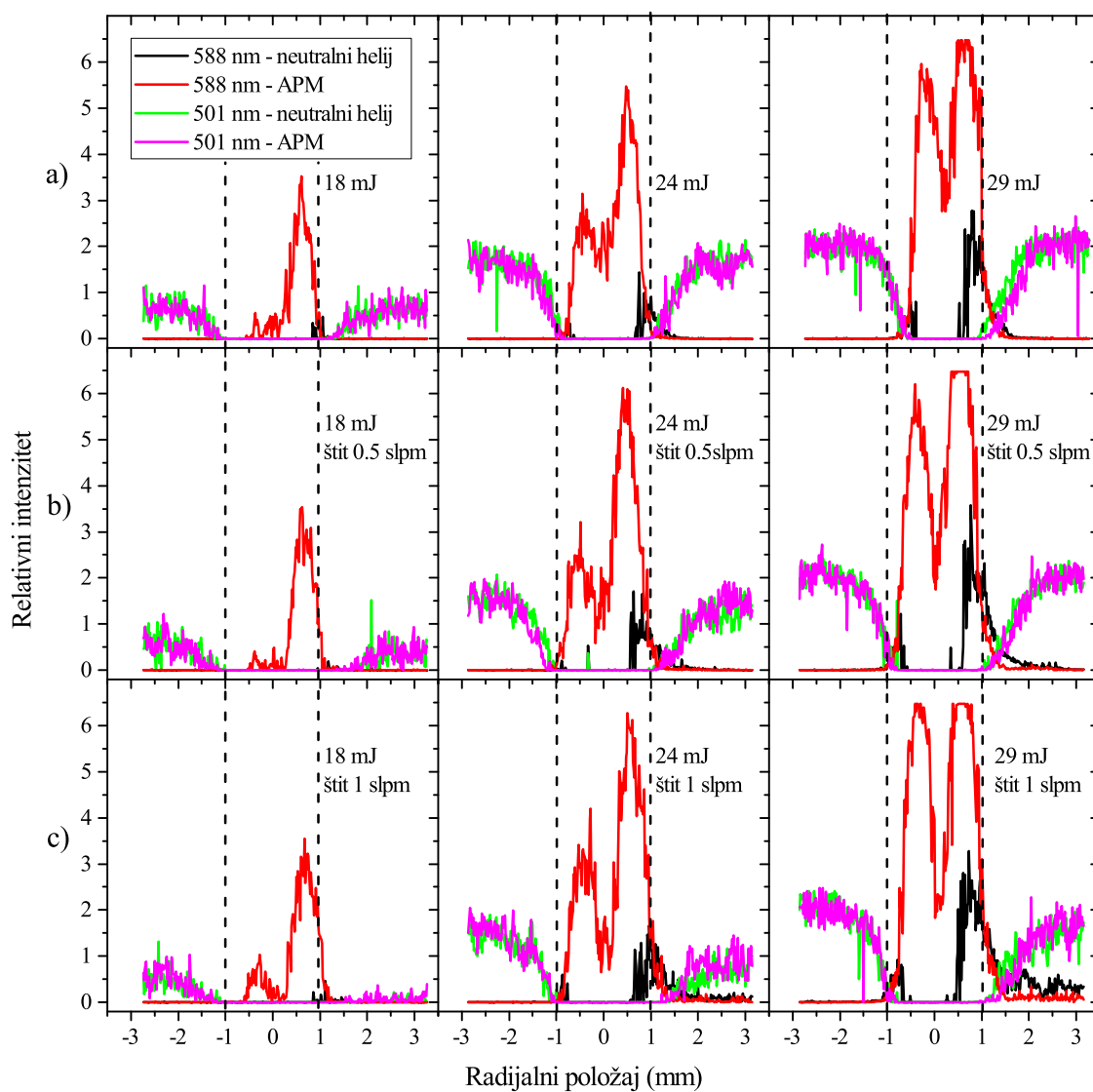


**Slika 5.38:** Apsorbirana energija lasera ovisno o položaju fokusa lasera u odnosu na os kapilare, za  $E=18, 23, 29$  mJ, u slučaju dodatnog štita helija s protokom 0.5 L/min za a) neutralnu metu, b) predioniziranu metu (maksimum izboja), i c) razlika apsorbiranih energija. Puna linija predstavlja zaglađene vrijednosti.

### 5.3. LASERSKI INDUCIRANA PLAZMA U ATMOSFERSKOM PLAZMENOM MLAZU

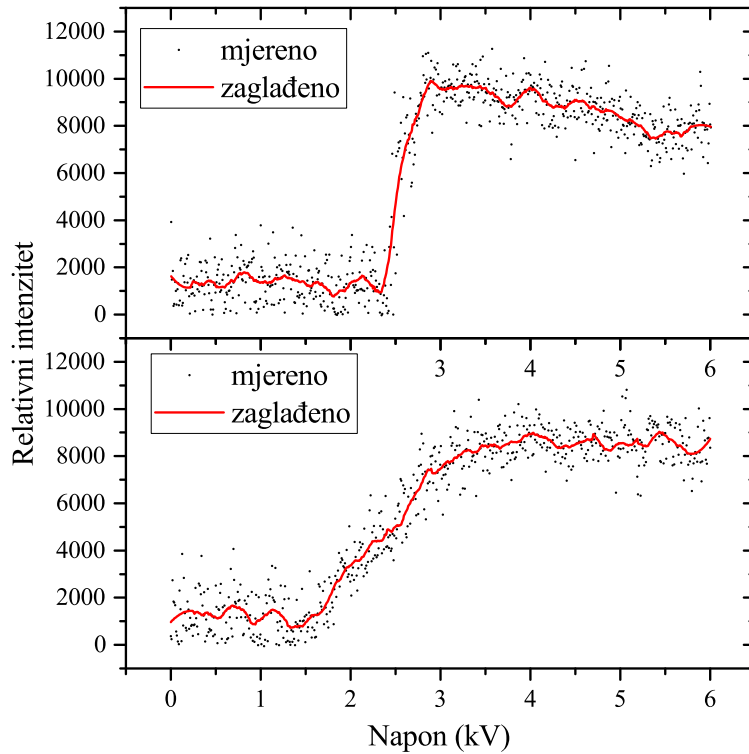


**Slika 5.39:** Apsorbirana energija lasera ovisno o položaju fokusa lasera u odnosu na os kapilare, za  $E=18, 23, 29$  mJ, u slučaju dodatnog štita helija s protokom 1 L/min za a) neutralnu metu, b) predioniziranu metu (maksimum izboja), i c) razlika apsorbiranih energija. Puna linija predstavlja zaglađene vrijednosti.



**Slika 5.40:** Emisijski intenziteti helijeve atomske linije na 588 nm i dušikove ionske linije na 501 nm, ovisno o položaju fokusa lasera u odnosu na os kapilare, za  $E=18, 24, 29$  mJ, u slučaju neutralne i predionizirane mete (maksimum izboja), za protok helija od a) 2 slpm, b) 2slpm i štitom 0.5 slpm, c) 2 slpm i štitom 1 slpm

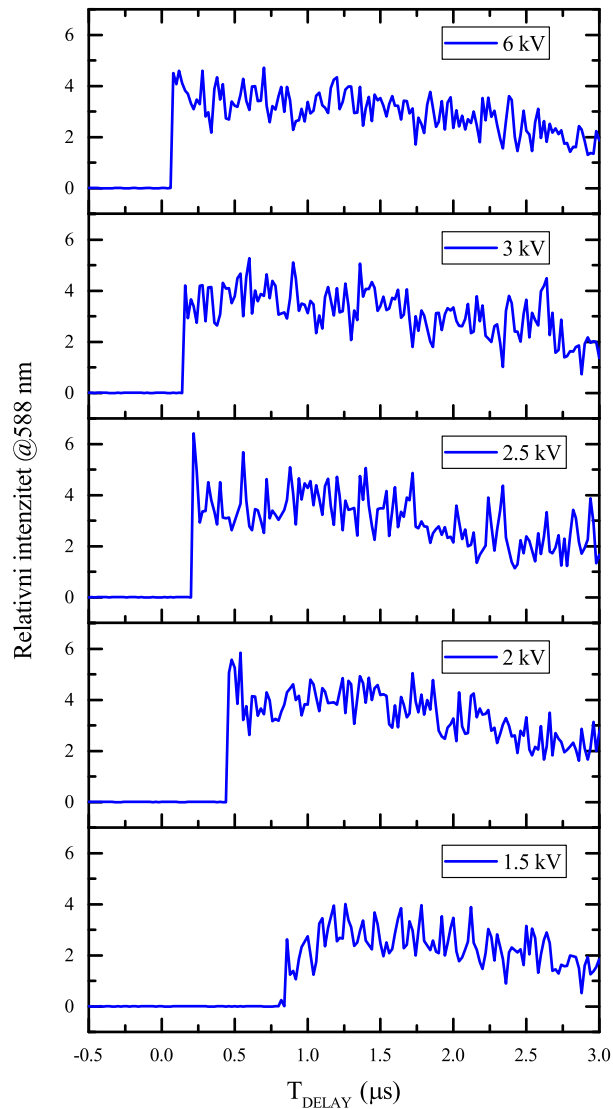
### 5.3.4 Paljenje izboja



**Slika 5.41:** Ovisnost emisijskog intenziteta (He 389 nm) o amplitudi naponskog pulsa kad je laserski puls fiksiran u vremenu na primarni izboj (gore) i sekundarni izboj (dolje)

Tipično, veća amplituda napona dovodi do jačeg izboja, odnosno do veće koncentracije i temperature elektrona i raznih pobuđenih/ioniziranih atoma/molekula. Zato je za očekivati da povećanje napona dovodi i do jačeg emisijskog intenziteta laserske plazme koja nastaje fokusiranjem lasera na takav izboj. Realna situacija je nešto drugačija (Slika 5.41). Kada je laser sinkroniziran s maksimumom struje izboja, za napone manje od 2.5 kV pojačanja intenziteta s porastom napona nema. Pojačanje optičke emisije javlja se od 2.5 do 3 kV nakon čega dolazi do pada, što je pomalo neočekivano. Prije nego prihvatimo taj rezultat kao točan, moramo biti svjesni jedne činjenice. Intenziteti prikazani na slici 5.41 dobiveni su za fiksno vrijeme kašnjenja ( $T_{DELAY}$ ), a maksimum pojačanja optičke emisije za različite amplitude napona ne mora uvijek biti za isti  $T_{DELAY}$ . Drugim riječima, izboj se ne mora paliti u istom trenutku. Zato je potrebno provjeriti kako se pojačanje optičke emisije ponaša za prvih nekoliko mikrosekundi evolucije plazmenog mlazu (Slika 5.42).



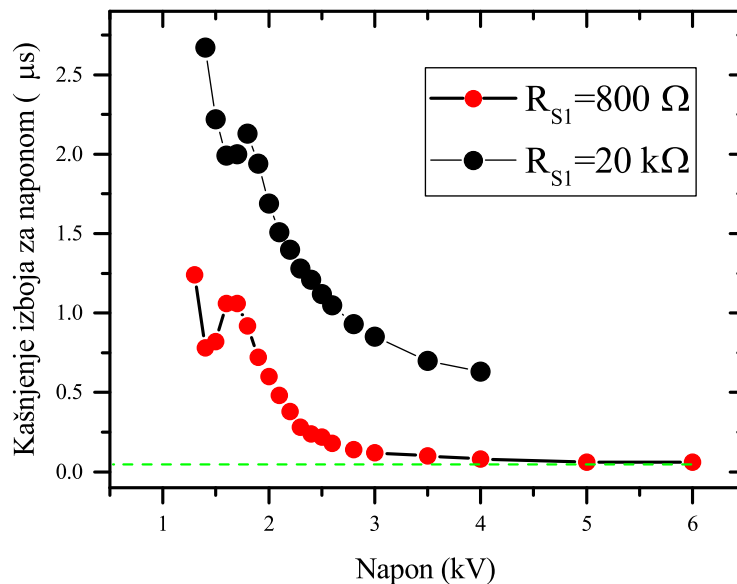


**Slika 5.42:** Ovisnost emisijskog intenziteta (He 588 nm) o vremenu kašnjenja između laserskog i naponskog pulsa za amplitude napona 6, 5, 4, 3, 2.5, 2 i 1.5 kV, i  $R_{S1} = 800 \Omega$  iz čega je vidljivo kasnije paljenje izboja za manje napone

Za početak, pogledajmo slučaj kada je porast napona brz, u našem slučaju to je za vrijednost otpornika  $R_{S1} = 800 \Omega$ . Iz slike 5.42 se jasno vidi da se pojačanje optičke emisije laserske plazme na manjim naponima događa kasnije, tj. za veći  $T_{DELAY}$  nego kod većih napona. To se događa jer se izboj na manjim naponima pali kasnije. Klasično gledajući, manji napon znači manju akceleraciju elektrona u plinu, što znači da će elektron tek kasnije imati dovoljnu energiju da ionizira atome plina, tj. da dođe do lavine elektrone/samog izboja. Iz napravljenih mjerenja za različiti  $T_{DELAY}$  može se odrediti

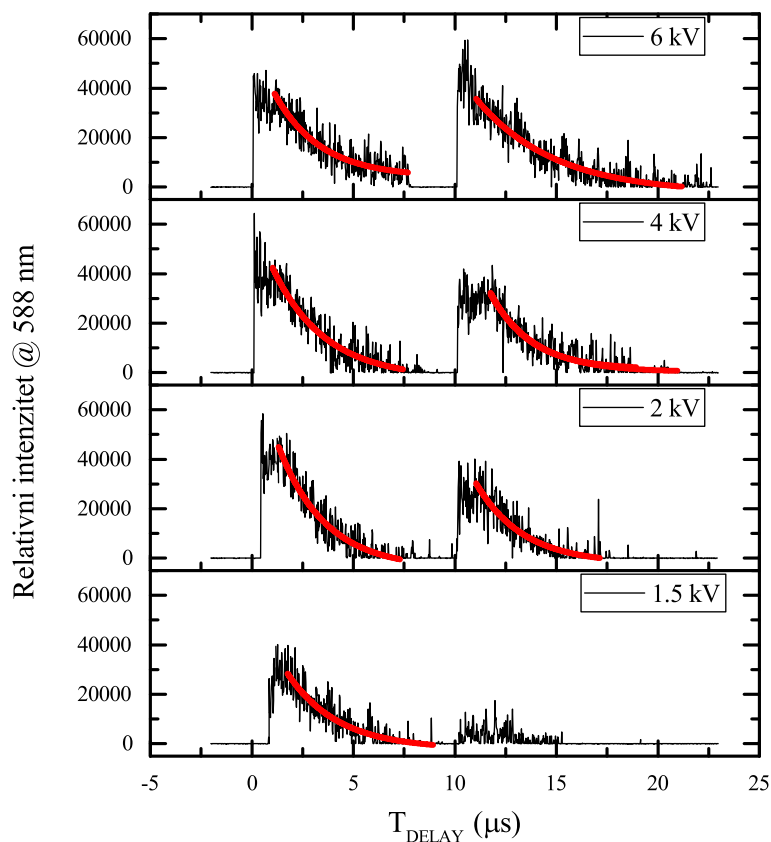
### 5.3. LASERSKI INDUCIRANA PLAZMA U ATMOSFERSKOM PLAZMENOM MLAZU

trenutak paljenja izboja za svaku amplitudu napona posebno (5.43). Idući od 6 do 3 kV, izboj se pali otprilike 60 do 120 ns nakon paljenja napona. Za još manje napone, kašnjenje paljenja naglo raste do približno 1  $\mu$ s za 1.8 kV. Ispod tih vrijednosti amplituda izboj je nereproducibilan te se pali kaotičnije, što se vidi i po postepenom pojačanju optičke emisije iz laserske plazme na slici 5.42. Iako visokonaponska sklopa nominalno radi do 9 kV, mjerenja s pulsevima napona amplitude veće od 6 kV nisu bila moguća zbog nastalih smetnji u komunikaciji sa USB spektrometrom i USB osciloskopom. U slučaju sporog porasta napona ( $R_{S1} = 20 \text{ k}\Omega$ ), izboj se u pravilu pali kasnije nego kod brzog porasta napona, što ne čudi jer napon raste puno duže ( $t_{rise} = 930 \text{ ns}$ ).

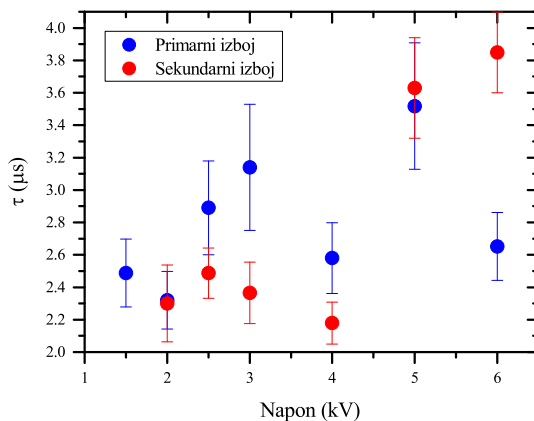


**Slika 5.43:** Ovisnost kašnjenja između početka naponskog pulsa i paljenja izboja za različite amplitude napona, za otpornik na ulazu  $R_{S1} = 800 \Omega$  i  $R_{S1} = 20 \text{ k}\Omega$

Široki sken koji pokriva i primarni i sekundarni izboj za različite amplitude napona prikazan je na slici 5.44. Za manje napone, emisijski intenzitet laserske plazme fokusirane na drugi izboj je manji nego u slučaju prvog izboja. Porastom napona ti su intenziteti usporedivi, čak je i za 6 kV pojačanje veće kod drugog izboja. Na slici 5.45 dana su efektivna vremena života emisijskog intenziteta ovisno o  $T_{DELAY}$  iz čega slijedi da za veće napone dulje imamo pojačanje emisije, odnosno sporije trne s  $T_{DELAY}$ , barem za sekundarni izboj. Mjerenja apsorbirane energije pokazuju iste trendove (Slika 5.46).

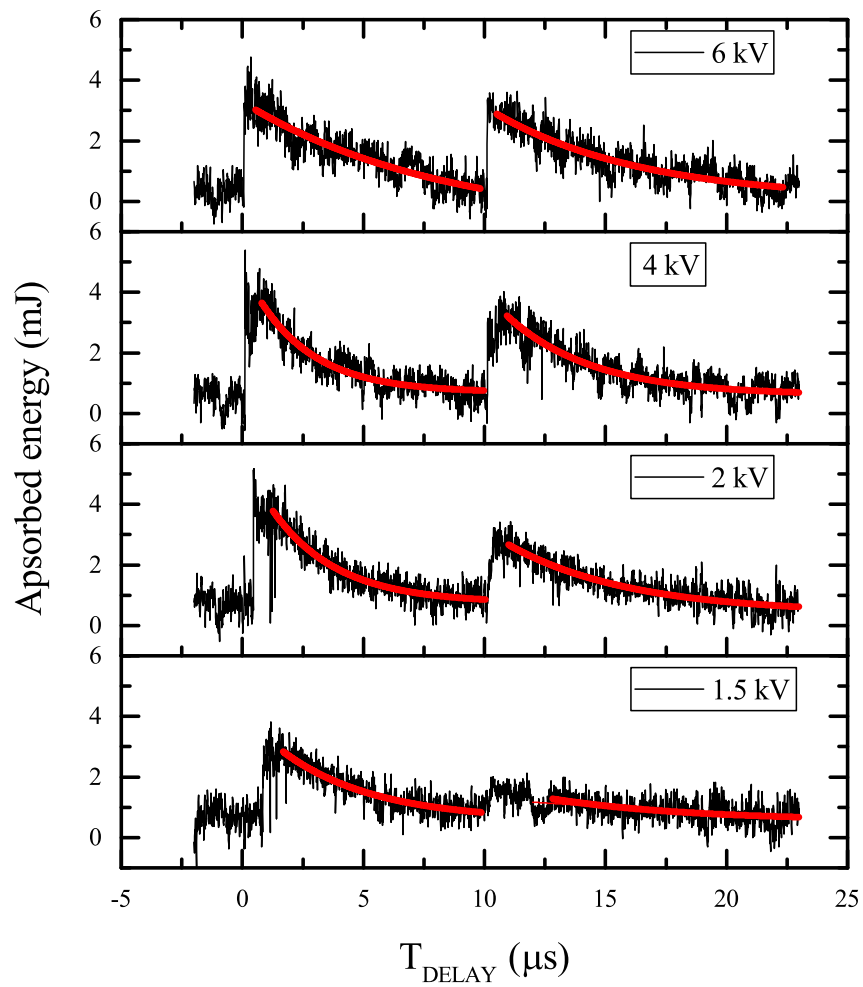


Slika 5.44: Ovisnost emisijskog intenziteta (He 588 nm) o vremenu kašnjenja između naponskog i laserskog pulsa za amplitude napona 6, 4, 2 i 1.5 kV. Energija lasera 29 mJ.



Slika 5.45:  $T_{DELAY}$  za koji emisijski intenzitet padne na  $1/e$  svoje početne (maksimalne) vrijednosti, za različite amplitude napona

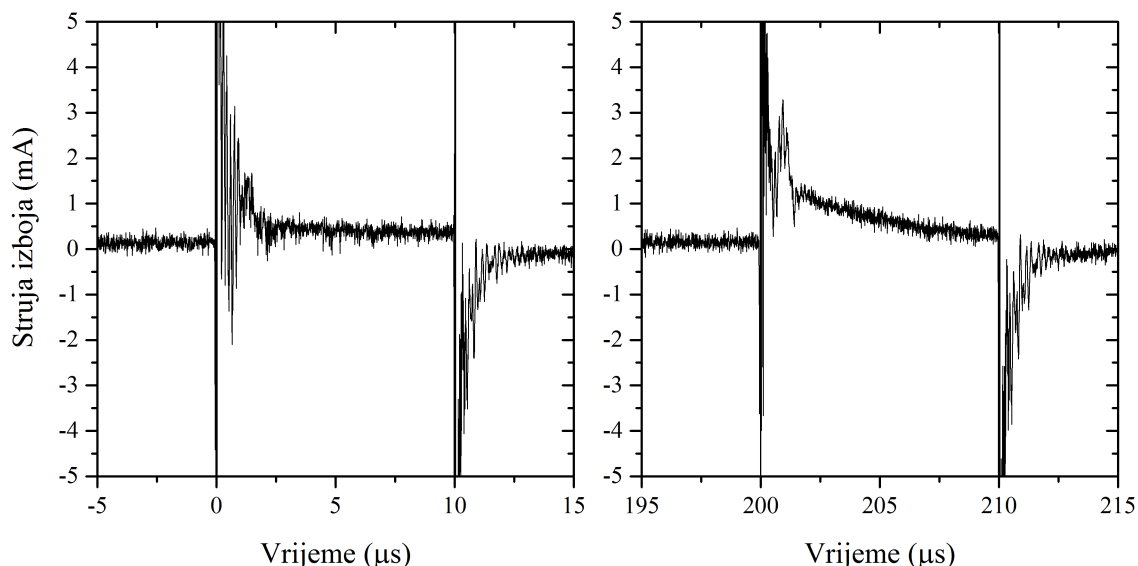
### 5.3. LASERSKI INDUCIRANA PLAZMA U ATMOSFERSKOM PLAZMENOM MLAZU



**Slika 5.46:** Ovisnost apsorbirane energije o vremenu kašnjenja između naponskog i laserskog pulsa za amplitude napona 6, 4, 2 i 1.5 kV. Energija lasera iznosila je 29 mJ.

### 5.3.5 Utjecaj prethodnog izboja na idući

Ako pošaljemo na visokonaponsku sklopku na repeticiji od 20 Hz paket od 2 pulsa širine  $10 \mu\text{s}$  na međusobnoj repeticiji od 5 kHz, tada je situacija prije početka svakog od ta 2 pulsa drugačija. 50 ms prije prvog pulsa je više nego dovoljno vremena da zadnji puls iz prethodnog paketa ne utječe na njega, tj. to je dovoljno vremena da se pri svakom prvom pulsu u paketu primarni izboj ponaša kao da se napon upalio prvi put. Razlika je primjetna na struji izboja (Slika 5.47). Kod prvog pulsa, struja je vidno manja nego kod drugog pulsa. Prikazane struje odgovaraju usrednjenim strujama od 250 istovrsnih paketa pulseva.

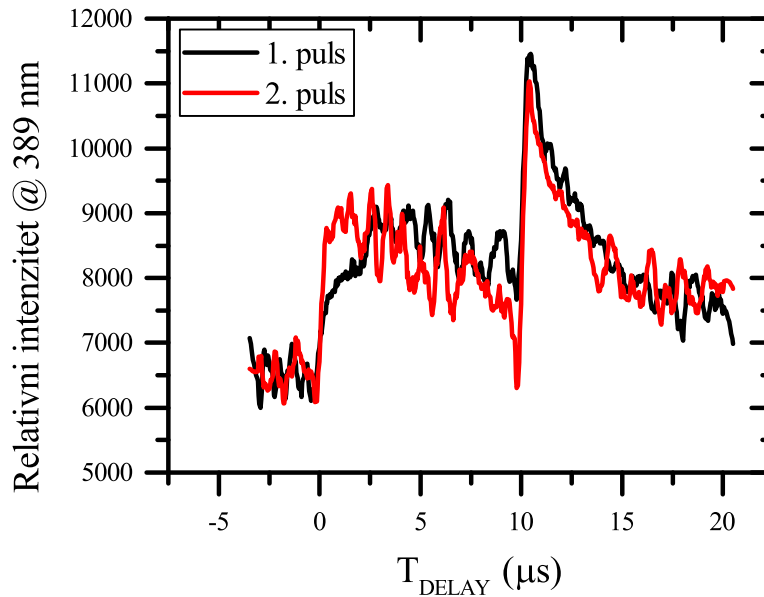


**Slika 5.47:** Struja izboja za (a) prvi puls u paketu i (b) drugi puls u paketu, gdje je amplituda napona 4 kV, repeticija paketa 20 Hz, a repeticija unutar paketa 5 kHz

Što se tiče laserske plazme nastale na prvom izboju prvog pulsa, emisijski intenzitet u početku ima sporiji rast s povećanjem  $T_{DELAY}$ , ali kasnije i sporiji pad nego kod drugog pulsa (Slika 5.48). Kod drugog pulsa, izboj je reproducibilniji, tj. njegov početak je bolje definiran u vremenu, zbog već prisutne koncentracije elektrona. Kada je riječ o prvom izboju bez početne koncentracije elektrona, on se pali kaotičnije, kasnije u vremenu.

Usporedimo još prvi i drugi puls kada je repeticija paketa 5 kHz, a repeticija pulseva u paketu 20 kHz (Slika 5.49). U ovom slučaju razlika između primarnih izboja je drastičnija nego kad se usporede primarni izboji za repeticiju pulseva od 20 Hz i 5 kHz. Za 5 kHz emisijski intenzitet kod primarnog izboja i dalje ima spori porast s povećanjem  $T_{DELAY}$ ,

### 5.3. LASERSKI INDUCIRANA PLAZMA U ATMOSFERSKOM PLAZMENOM MLAZU

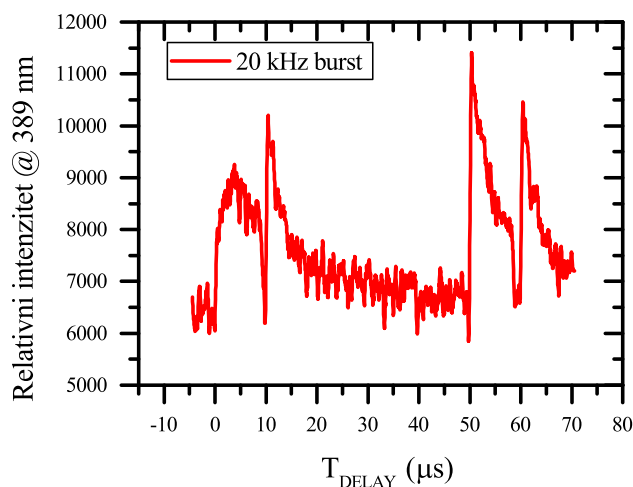


**Slika 5.48:** Usporedba ovisnosti emisijskog intenziteta (He 389 nm) o vremenu kašnjenja između laserskog i naponskog pulsa za prvi i drugi puls u paketu repeticije 20 Hz, repeticije pulseva u paketu 5 kHz, za energiju lasera 45 mJ

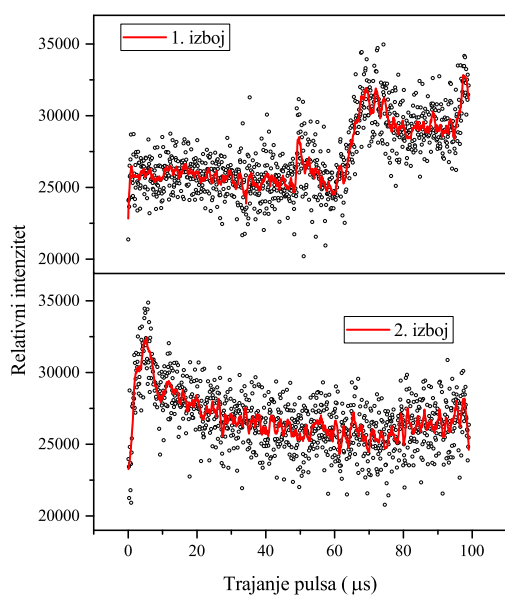
dok za 20 kHz intenzitet poraste vrlo brzo, i veći je za približno 20% (ako gledamo pojačanje intenziteta u odnosu na neutralnu metu, tada je ono 70% veće nego kod prvog pulsa). Do pojačanja dolazi zbog zaostalih elektrona u području oko elektrode. Kod sekundarnog izboja intenziteti su približno jednaki.

Jedan dobar test kojim se vidi kako utječe blizina prethodnog izboja na idući jest sinkronizirati laserski i naponski puls na način da laser upada na izboj kad je struja izboja najveća, znači ili pri porastu ili pri padu napona. Držeći  $T_{DELAY}$  fiksno, mijenjamo širinu naponskog pulsa i pritom snimamo emisijske spektre. Na slici 5.50 je izdvojeno ponašanje intenziteta vrha helijeve linije na 588 nm za različite širine naponskog pulsa, amplitude 4 kV, za laserski puls energije 45 mJ fiksiran na primarni i sekundarni izboj. Uzimajući u obzir da je dotična repeticija 10 kHz, odnosno period 100 mikrosekundi, ispada da sekundarni izboj pojačava idući primarni kada je njihova međusobna vremenska udaljenost manja od 40 mikrosekundi, tj. za pulseve širine veće od 60  $\mu s$  dok primarni izboj pojačava sekundarni izboj za pulseve kraće od 10 mikrosekundi. Taj razmak od 40 mikrosekundi zapravo odgovara situaciji na slici 5.49, tj. repeticiji od 20 kHz, gdje se vidi pojačanje intenziteta kod primarnog izboja na drugom pulsu.

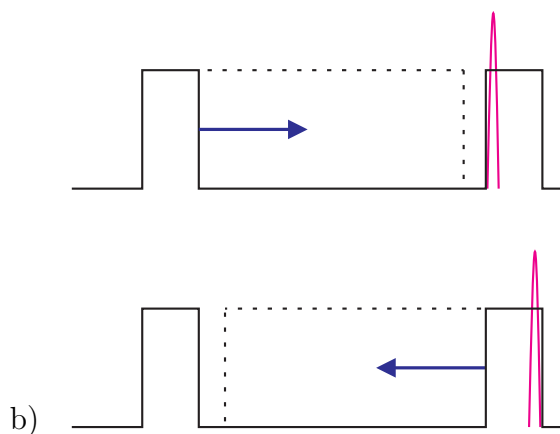
U slučaju kada je plazmeni mlaz u kontaktu s vodom, laserska plazma pokazuje dru-



**Slika 5.49:** Ovisnost emisijskog intenziteta (He 389 nm) o vremenu kašnjenja između laserskog i naponskog pulsa, za paket od dva pulsa repeticije 5 kHz, repeticije u paketu 20 kHz



a)



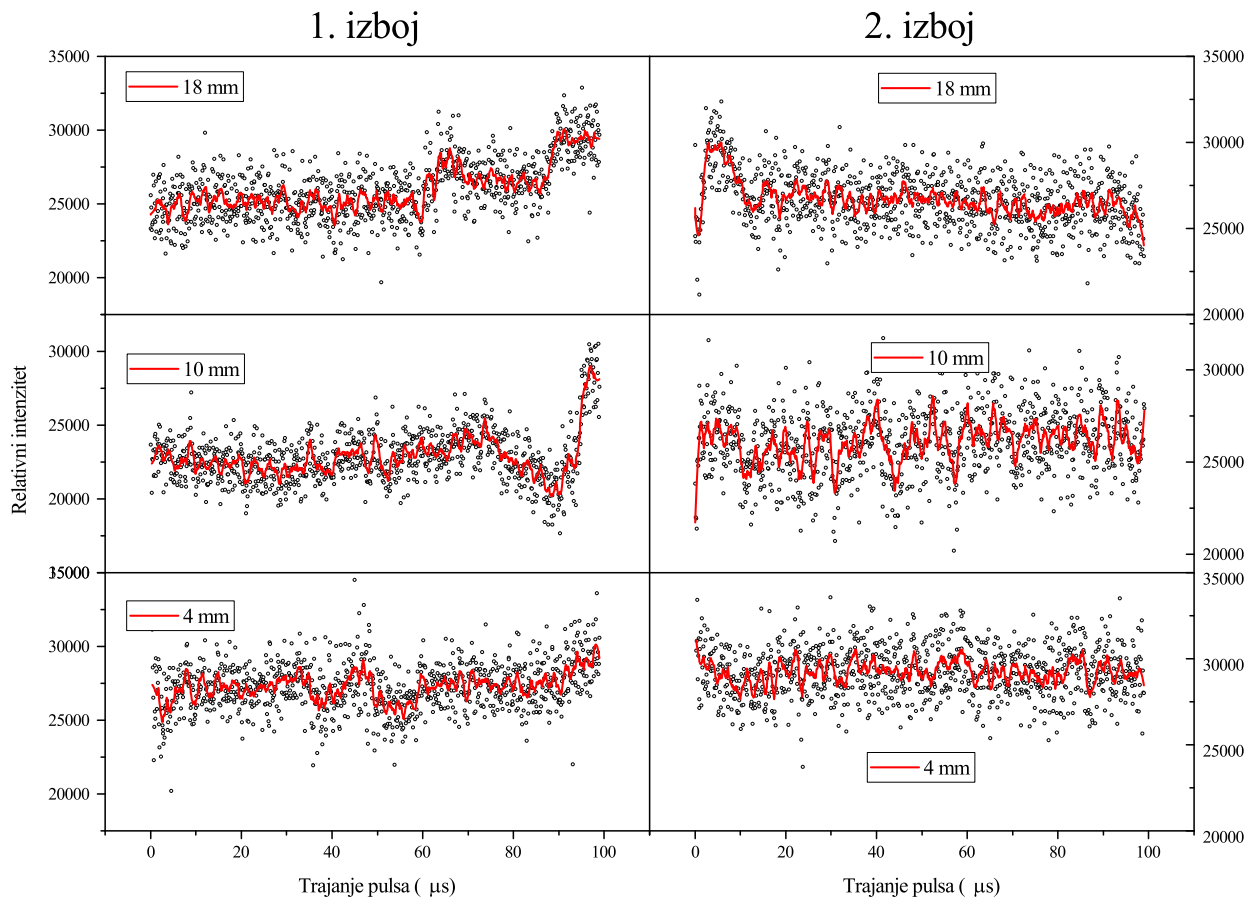
b)

**Slika 5.50:** a) Ovisnost emisijskog intenziteta vrha helijeve linije na 588 nm o širini naponskog pulsa kada je laserski puls fiksiran u vremenu na primarni izboj (lijevo gore) i sekundarni izboj (lijevo dolje) i b) shema promjene širine pulsa dok je laser fiksiran u vremenu u odnosu na napon, energija lasera je 45 mJ,  $V=4$  kV

gačije ponašanje (Slika 5.51). Događa se da za male udaljenosti vode i elektrode emisijski intenzitet laserske plazme ne ovisi o širini naponskog pulsa. Drugim riječima, meta u koju je laser fokusiran je za svaku širinu naponskog pulsa relativno jednaka (koliko to

### 5.3. LASERSKI INDUCIRANA PLAZMA U ATMOSFERSKOM PLAZMENOM MLAZU

možemo opaziti). S obzirom da je laser u ovim mjerenjima sinkroniziran na maksimum izboja, to znači da se izboj za svaku širinu naponskog pulsa pali jednako, ali isključivo u području fokusa laserskog snopa. Prisustvo mete može utjecati na početak izboja na način da je olakšano formiranje vodljivog kanala koji je za blisku metu vrlo kratak, pa u prostoru ostaje dovoljna koncentracija elektrona koja stabilizira paljenje izboja u fokusu laserskog snopa. Moguće je da je u odnosu na tu koncentraciju elektrona, utjecaj prethodnog izboja preslab da bi konačno emisijski intenzitet laserske plazme vidljivo ovisio o širini pulsa, odnosno vremenu između dva uzastopna izboja.



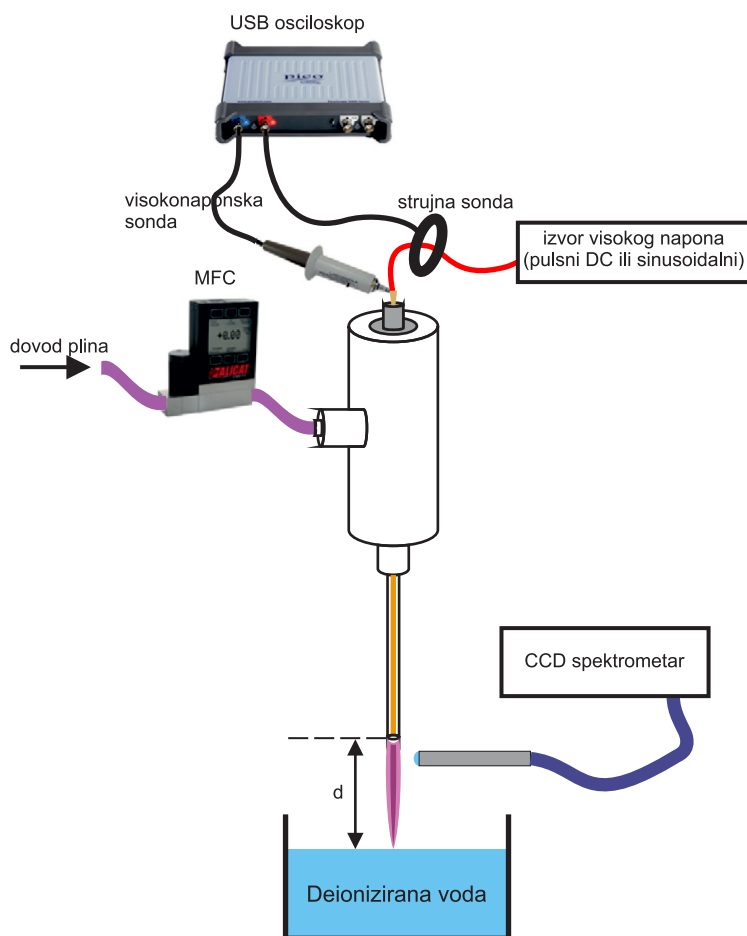
**Slika 5.51:** Ovisnost emisijskog intenziteta (He 588 nm) o širini naponskog pulsa kad je laserski puls fiksiran u vremenu na primarni izboj (lijevo) i sekundarni izboj (desno) kada je plazmeni mlaz u kontaktu s vodom na udaljenostima od 18, 10 i 4 mm, energija lasera 45 mJ,  $V=4$  kV



## 5.4 Atmosferski plazmeni mlaz u kontaktu s vodom

### 5.4.1 Emisijska mjerenja

Eksperimentalni postav za emisijska mjerenja i tretman vode prikazan je na slici 5.52. U slučaju emisijskih mjerenja, korišteni su i pulsni DC izvor i sinusoidalni izvor, a za tretiranje vode nakon čega se određivala pH vrijednost samo sinusoidalni izvor. U slučaju sinusoidalnog izvora, korištena je varijanta plazmenog reaktora s užom cjevčicom (vanjski promjer 1.5 mm, unutarnji 1.15 mm). Snimane su strujne i naponske valne forme, te je određena prosječna snaga koja se trošila u izboju.



Slika 5.52: Eksperimentalni postav za emisijska mjerenja pri interakciji APM-a i vode

## 5.4. ATMOSFERSKI PLAZMENI MLAZ U KONTAKTU S VODOM

---

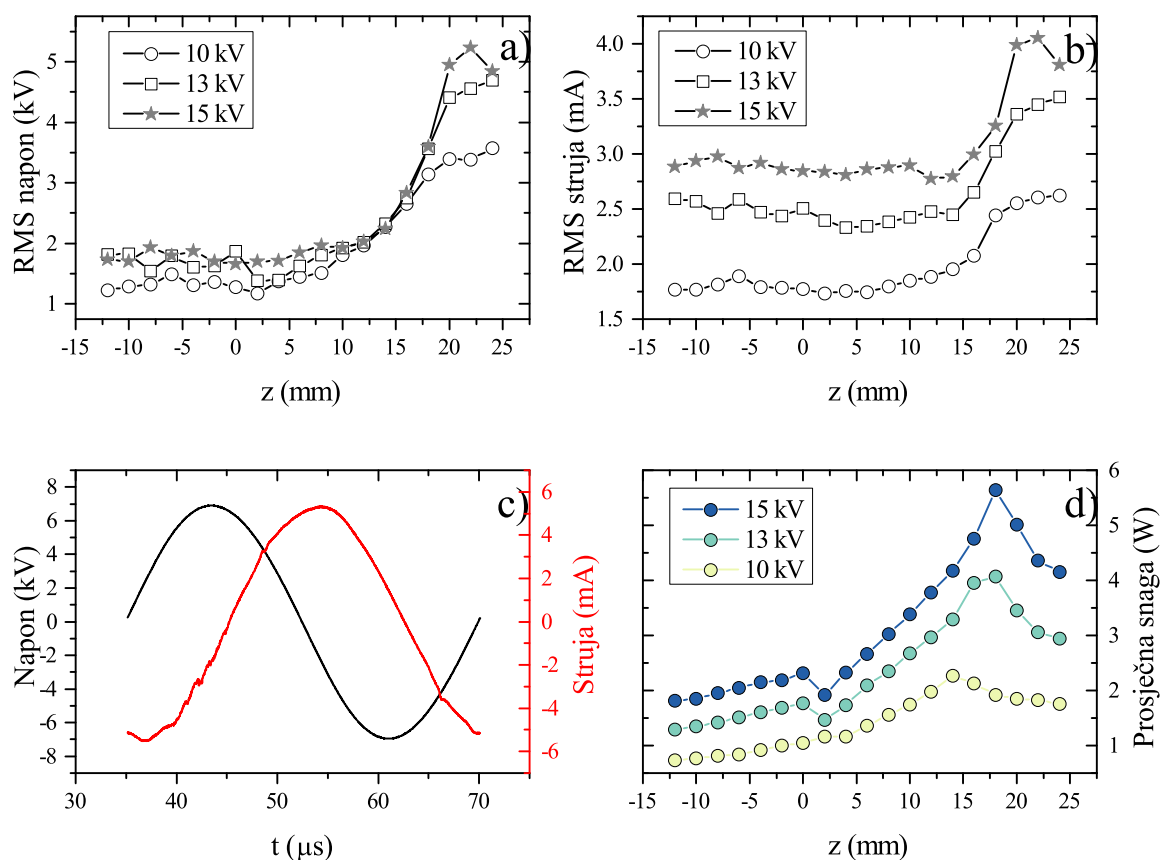
### 5.4.1.1 Utjecaj udaljenosti elektrode od mete

Deionizirana voda volumena 23 ml nalazila se u kvarcnoj kiveti dimenzija  $46 \times 26 \times 40 \text{ mm}^3$ . Emisijski spektri snimani su uz pomoć Avantes CCD spektrometra, a optičko vlakno s lećom je bilo smješteno približno 2 mm ispod otvora kapilare. Udaljenost leće od plazmenog mlaza bila je približno 10 mm, što znači da je skupljena svjetlost iz dijela plazme najbliže kapilari. Kada je kapilara bila uronjena u vodu, između leće i plazme došla je stijenka kivete i voda. Da bi se minimizirala apsorpcija svjetlosti u vodi, kapilara je bila pozicionirana što bliže moguće stijenci kivete. Udaljenost kapilare i površine vode  $z$  podešavala se uz pomoć translatora na kojem je bila smještena kiveta s vodom.

Udaljenost kapilare i vode mijenjala se u koracima od 2 mm, od 24 mm pa do -12 mm, gdje je negativni predznak značio da je kapilara bila uronjena u vodu. Početne vrijednosti napona bile su 10, 13 i 15 kV. Nivo vode bio je dovoljno ispod ruba kivete da ne dođe do većeg gubitka vode prilikom stvaranja mjehurića zbog protoka plina kroz vodu.

S obzirom da naš plazmeni reaktor ima samo jednu (visokonaponsku) elektrodu, cijela okolina se ponaša kao druga elektroda (uzemljenje), i pritom utječe na kapacitet sustava, tj. impedanciju općenito, a time i na karakteristike plazme. Osim na kapacitet, blizina vode kao mete utječe na plazmu zbog sastava atmosfere (što smo bliže vodi, veća je koncentracija vodene pare). S obzirom da je i koncentracija helijevih metastabila veća bliže elektrodi, tako je i prijenos energije s metastabila na molekule vode bolji ako je sama voda bliže elektrodi. Na slici 5.53a i 5.53b prikazano je kako se mijenjaju srednje (RMS) vrijednosti struje i napona tokom uranjanja elektrode u vodu, dok slika 5.53c prikazuje primjer valne forme napona i struje. Između struje i napona postoji faza, zbog kapaciteta reaktora (elektroda i okolina koja je druga elektroda). Kada je elektroda daleko od vode ( $z \geq 20 \text{ mm}$ ) i struja i napon se malo mijenjaju smanjenjem  $z$ . Isto vrijedi i za mali  $z$ , dok se za  $10 \leq z \leq 20 \text{ mm}$  obje vrijednosti naglije mijenjaju. Slika 5.53d prikazuje prosječnu snagu deponiranu u plazmu ovisno o udaljenosti vode, za različite amplitude napona. Prosječna snaga je izračunata kao integral produkta struje i napona uprosječeno u jednom periodu. Za očekivati, veća amplituda napona znači i veću snagu. Kako se  $z$  smanjuje od 24 mm, prosječna snaga raste dok ne dostigne maksimum na približno 18 mm. Položaj maksimuma ovisi o amplitudi napona, gdje veći napon dovodi do pojavljivanja maksimuma snage na većim udaljenostima. Iako na udaljenosti za koju je snaga najveća struja i napon imaju manje vrijednosti od svojih maksimalnih, snaga tu ima maksimum zbog smanjenja faze između struje i napona. Faza općenito ovisi o kapacitetu sustava, pa smanjenje faze znači da i kapacitet sustava raste.

## POGLAVLJE 5. REZULTATI I DISKUSIJA



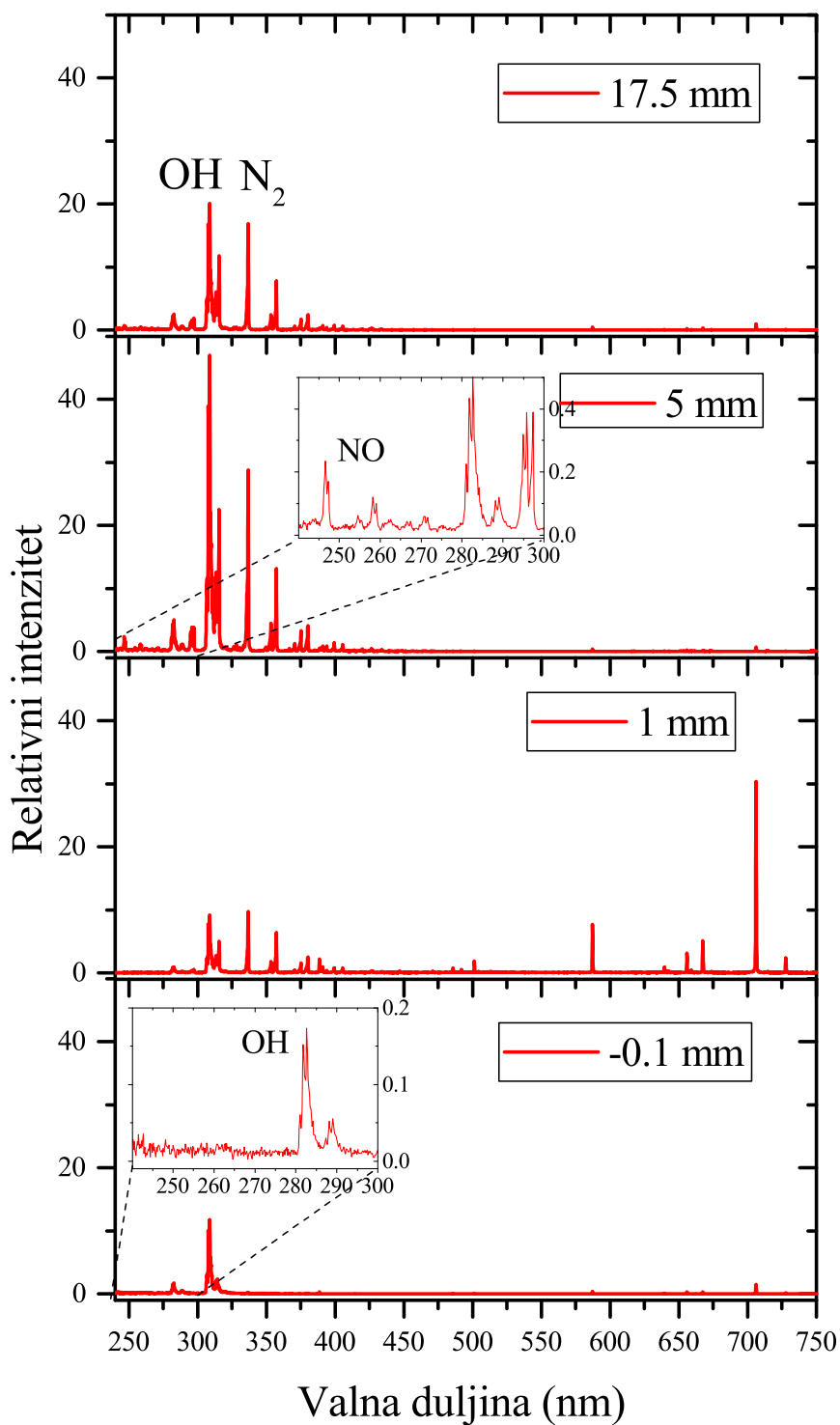
**Slika 5.53:** a) RMS vrijednost napona za različite udaljenosti vode i kapilare, b) RMS vrijednost struje za različite udaljenosti vode i kapilare, c) napon i struja u vremenu, d) ovisnost prosječne snage o udaljenosti vode i kapilare za napone amplitude 10, 13 i 15 kV

Pogledajmo dalje kako izgledaju emisijski spektri na nekoliko specifičnih udaljenosti elektrode od površine vode (slika 5.54). Ako smo dovoljno daleko od površine, u spektru prevladaju molekularne vrpce neutralne molekule dušika  $N_2$ (C-B) i molekule OH(A-X). Na manjim udaljenostima ( $\sim 5$  mm) raste emisija od OH molekule te postaje još jača u odnosu na  $N_2$ (C-B). Na još manjoj udaljenosti ( $\sim 1$  mm) dolazimo u režim kada u spektru prevladavaju atomske linije helija (707 nm, 588 nm, 668 nm). Osim toga atomska linija vodika  $H_\alpha$  na 656 nm postaje usporediva s emisijom iz OH. Ako uronimo kapilaru u vodu, u spektru se jedino opažaju OH vrpca i zanemarivo prisutne atomske linije helija. Dušika nema jer nema ni difuzije dušika iz zraka pa se energija elektrona i helijevih metastabila troši isključivo na pobudu/ionizaciju molekula vode i OH. Na slici 5.55 prikazani su relativni intenziteti pojedinih atomskih linija i molekularnih vrpca, i njihovi omjeri ovisno o udaljenosti kapilare od površine vode. Približavanjem elektrode vodi raste emisija od

#### 5.4. ATMOSFERSKI PLAZMENI MLAZ U KONTAKTU S VODOM

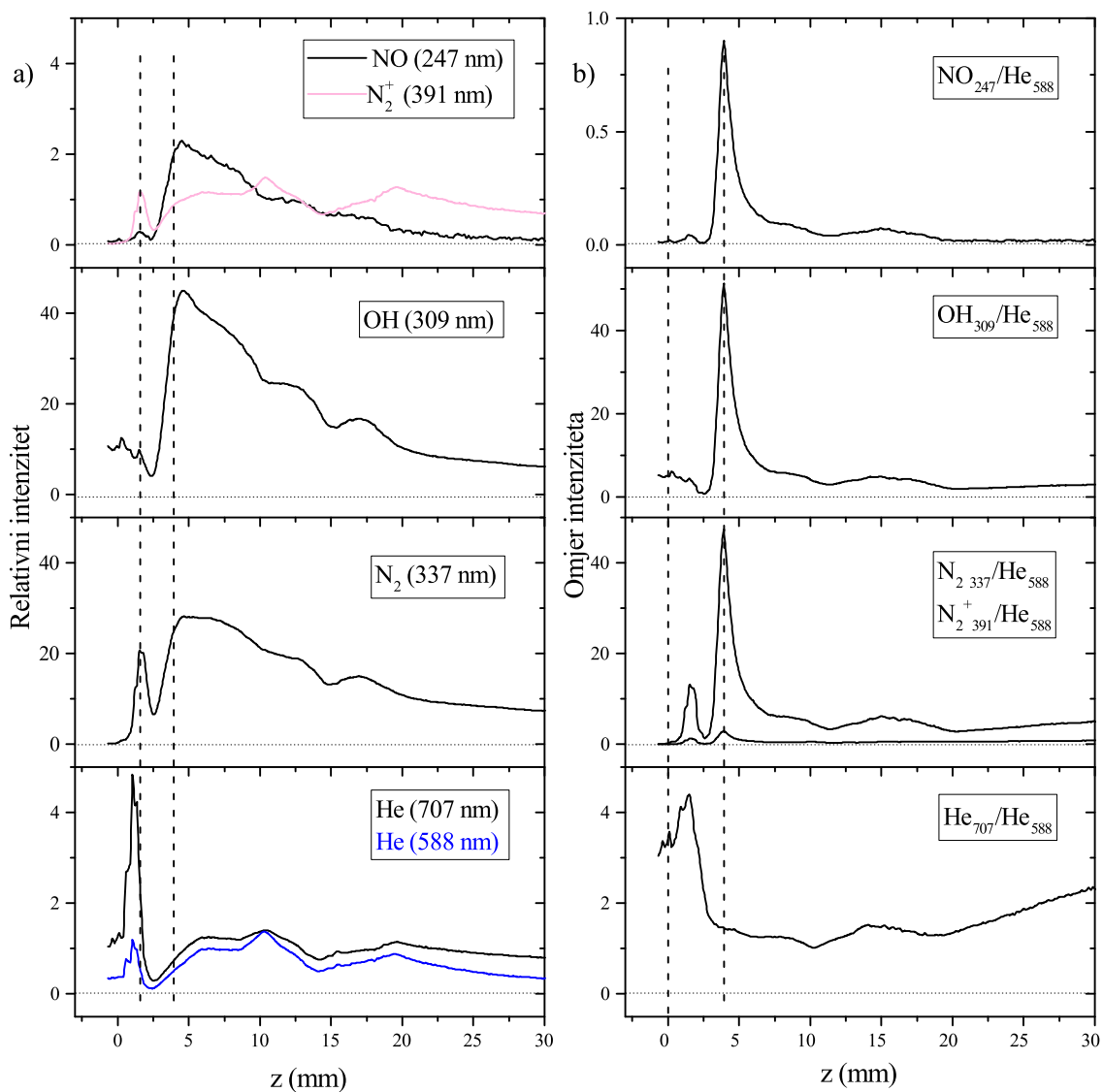
---

OH(A-X), N<sub>2</sub>(C-B) i NO s maksimumom na 4 mm. Intenzitet helijevih linija i N<sub>2</sub><sup>+</sup>(B-X) vrpce relativno je konstantan na udaljenostima većim od 4 mm. Daljnjim približavanjem na 1 mm helijeve linije imaju nagli skok u intenzitetu, a vidi se i lokalni maksimum za tu udaljenost i za N<sub>2</sub>(C-B) i N<sub>2</sub><sup>+</sup>(B-X). Porast intenziteta približavanjem elektrode meti moguć je zbog nekoliko faktora. Koncentracija elektrona i helijevih metastabila opada s udaljenosti od elektrode, što znači da je moguća jača pobuda/ionizacija mete ako je ona bliže elektrodi. Za vrlo male udaljenosti, mogući su efekti kovitlanja helija pri kontaktu s vodom što dovodi do izbacivanja dušika iz područja plazme, pa helijevi metastabili rjeđe gube energiju kroz Penning ionizaciju dušika, te je više metastabila dostupno za pobudu kroz sudare s elektronima, pa tako opažamo veću emisiju iz gornjih stanja helijevih atoma.



Slika 5.54: Emisijski spektri za 4 različite udaljenosti elektrode i vode, u području valnih duljina od 240-750 nm

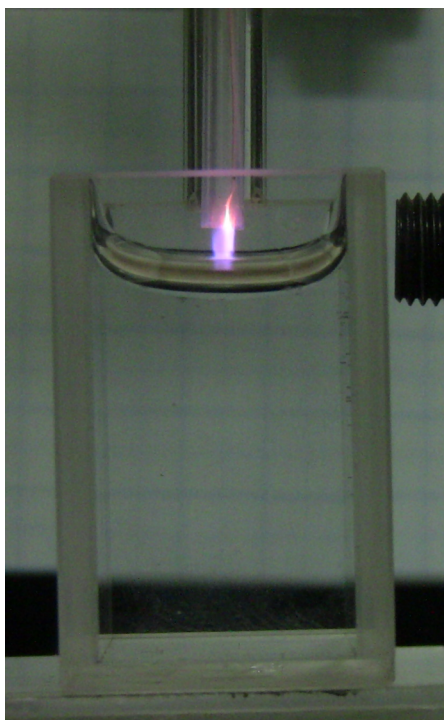
## 5.4. ATMOSFERSKI PLAZMENI MLAZ U KONTAKTU S VODOM



**Slika 5.55:** a) Emisijski intenziteti u području neposredno ispod kapilare za različite vrste u plazmi i b) omjeri emisijskih intenziteta za različite udaljenosti elektrode i vode

### 5.4.1.2 Utjecaj trajanja visokonaponskih pulseva

U ovom dijelu disertacije korišten je pulsni DC izvor, i zadnja verzija reaktora sa širom cjevčicom (slika 5.56). Utjecaj širine pulsa na emisijski spektar plazmenog mlaza istražen je na sljedeći način. Prvo se namjestila udaljenost kapilare i površine vode nakon čega je upaljena plazma. Početna širina pulsa bila je namještena na 100 ns. U programu napravljenom u LabVIEW-u automatizirano je snimanje spektara na način da se prvo poveća širina naponskog pulsa za jedan korak (npr. 100 ns) te se snimi jedan spektar. Tako je nastavljeno do maksimalne širine pulsa (npr. 99  $\mu$ s). Vrijeme integracije bilo je između 100 i 1000 ms, ovisno o emisijskom intenzitetu koji je ovisio o udaljenosti. Tako je za male udaljenosti bilo potrebno smanjiti vrijeme integracije jer je spektar bio jači.

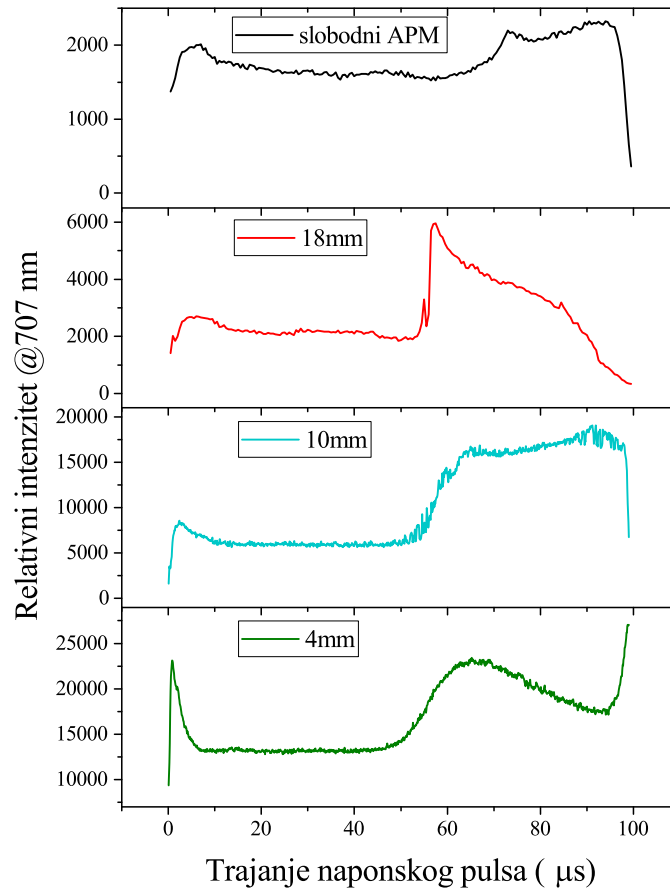


**Slika 5.56:** Fotografija plazmenog mlaza u kontaktu s vodom. Širina pulsa 99  $\mu$ s, repeticija 10 kHz, protok helija 2 slpm.

U slučaju slobodnog plazmenog mlaza, uočeno je da postupno povećavanje širine naponskog pulsa dovodi do postupne promjene u intenzitetima različitih opaženih linija (na slici 5.57 je dan prikaz samo He 707 linije). Za neku kritičnu udaljenost, događa se da u nekom trenutku povećanje širine naponskog pulsa dovede do nagle promjene intenziteta, što se može vidjeti i golim okom. Što je udaljenost kapilare i vode manja od kritične udaljenosti, ta promjena u intenzitetu je postepenija. Uzrok te promjene režima plazme-

#### 5.4. ATMOSFERSKI PLAZMENI MLAZ U KONTAKTU S VODOM

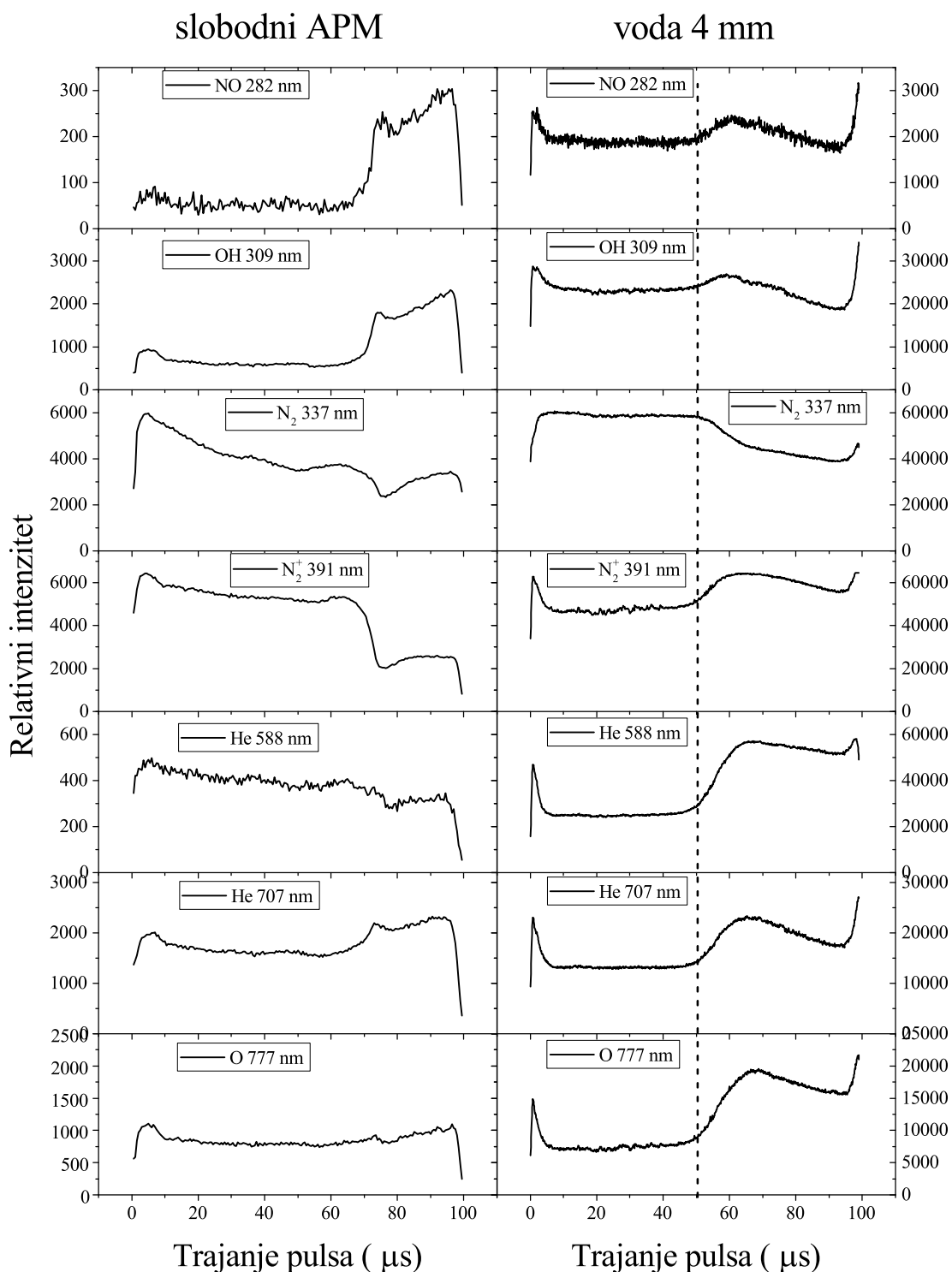
nog mlaza može biti predugo trajanje naponskog pulsa što u kombinaciji s povećanom vodljivosti u kanalu kroz koji se plazma propagira može dovesti do pojačanja struje u plazmi.



**Slika 5.57:** Relativni emisijski intenziteti helijeve linije na 707 nm ovisno o trajanju naponskog pulsa, za slobodni plazmeni mlaz i za udaljenosti od vode 18, 10 i 4 mm, amplituda napona 4 kV

Zanimljiva je usporedba intenziteta različitih linija u slučaju slobodnog plazmenog mlaza i vode na udaljenosti od 4 mm od kapilare (slika 5.58). Jasno se vidi da kod slobodnog mlaza NO i OH imaju pojačanje u intenzitetu kod duljih pulseva, ali postoji lokalni maksimum za kratke pulseve ( $\approx 5\mu s$ ).  $N_2$  spektar ima raznoliko ponašanje, s time da je intenzitet najjači za kratke pulseve ( $\approx 5\mu s$ ). Od 5 do  $70\mu s$  intenzitet polako opada s povećanjem širine pulsa, da bi na  $70\mu s$  naglo pao, što se vidi i kod intenziteta  $N_2^+$ , kod kojeg je taj prvi pad slabije izražen u odnosu na nagli pad. Helijeve linije na 588 nm imaju lagani pad s povećanjem širine pulsa, dok linija na 707 nm ima lokalne maksimume za kratke pulseve i duge pulseve.



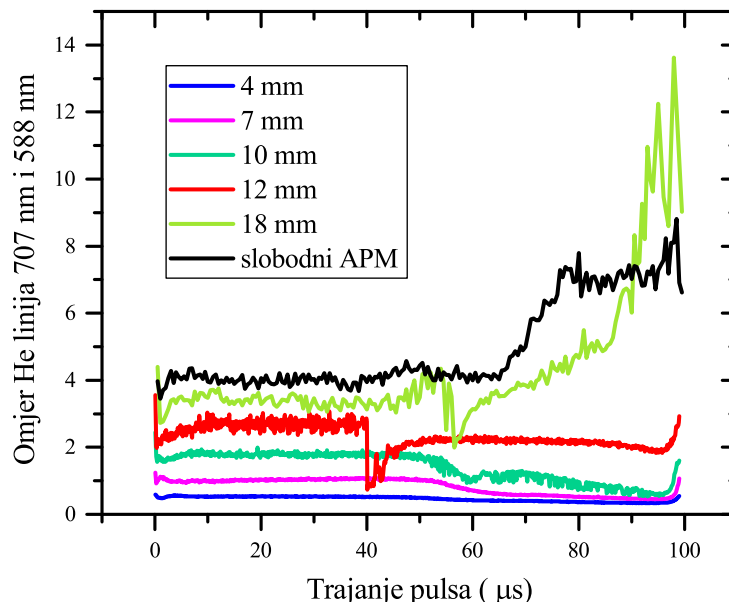


**Slika 5.58:** Relativni emisijski intenziteti za različite vrste, ovisno o trajanju naponskog pulsa, u slučaju slobodnog plazmenog mlaza (lijevo) i s vodom na udaljenosti 4 mm (desno), amplituda napona 4 kV

#### 5.4. ATMOSFERSKI PLAZMENI MLAZ U KONTAKTU S VODOM

Za plazmeni mlaz u kontaktu s vodom na 4 mm udaljenosti, situacija je malo drugačija. Sve linije osim  $N_2$  imaju oštar maksimum na 800 ns, kao i maksimum za najdulji puls ( $\approx 99\mu s$ ). S obzirom da je plazmeni mlaz dovoljno blizu vode, porast intenziteta kod povećanja trajanja pulsa je postepen (od 50 do  $70\mu s$ ) i javlja se kod svih linija osim kod  $N_2$  gdje dolazi do pada intenziteta.

S približavanjem kapilare meti dolazi do još jednog efekta, a to je smanjenje omjera intenziteta helijevih linija na 707 nm i 588 nm. To smanjenje može biti vezano uz porast elektronske temperature u plazmi. Blizina vode tu može igrati ulogu jer se više molekula vode može pojaviti u području gdje je plazma intenzivnija (blizu elektrode), a molekulu vode je lakše ionizirati nego molekulu dušika pa imamo dodatan izvor elektrona. U slučaju slobodnog plazmenog mlaza spomenuti omjer intenziteta je konstantan za širine pulsa manje od  $70\mu s$  nakon čega krene rasti, što znači da ekscitacijska temperatura pada, a vjerojatno i elektronska. U slučaju kontakta s vodom, omjer je relativno konstantan za pulseve širine manje od kritične na kojoj nastupa promjena režima plazmenog mlaza. Daljnjim povećanjem širine naponskog pulsa omjer intenziteta pada što znači da elektronska temperatura raste, vjerojatno jer plazma dulje traje zbog pozadinske koncentracije elektrona (podsjetimo se da je ova plazma tranzijentna).

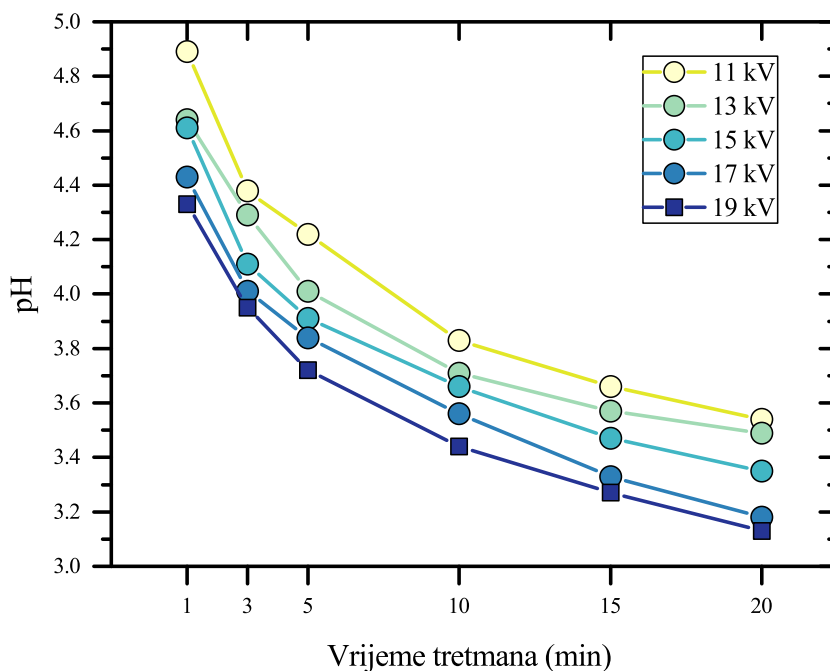


**Slika 5.59:** Omjer relativnih intenziteta helijevih linija na 707 nm i 588 nm, ovisno o trajanju naponskog pulsa, za slobodni plazmeni mlaz i vodu na udaljenosti od 18, 12, 10, 7 i 4 mm, amplituda napona 4 kV

## 5.4.2 Utjecaj plazme na vodu

### 5.4.2.1 pH vrijednost tretirane vode

Iz literature [159,160] je poznato da električni izboji u kontaktu s vodom mogu smanjiti pH vrijednost vode. S obzirom da postoje razlike u plazmenim reaktorima, bilo od same geometrije elektroda, ili radnog plina, potrebno je za svaki slučaj posebno napraviti dijagnostiku, tj. vidjeti kako razni parametri utječu na svojstva tretirane vode. Ovdje je korištena plazma helija na otvorenoj atmosferi, što je isto bitan faktor jer su prisutne i reakcije s kisikom i dušikom iz zraka. Tretman vode rađen je u standardnim laboratorijskim čašicama volumena 30 ml. Udaljenost elektrode i vode bila je fiksirana na 16 mm, a amplituda napona je iznosila od 11 do 19 kV. Svaki uzorak se tretirao 1, 3, 5, 10, 15 ili 20 minuta. Mjerenje pH vrijednosti rađeno je s pH sondom spojenom na pH metar Hanna Instruments 9124, svaka 24 sata tokom 7 dana. Uzorci su nakon toga bili pohranjeni na sobnoj temperaturi.

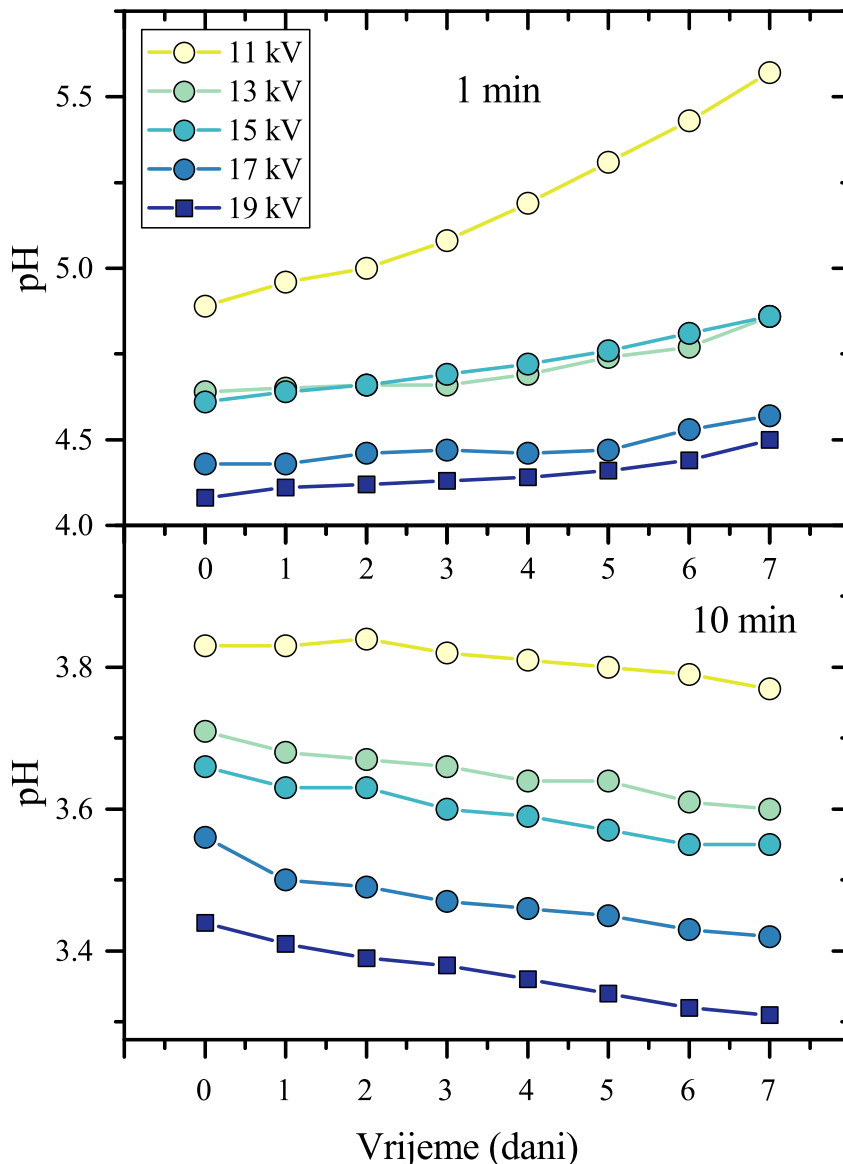


**Slika 5.60:** Izmjerena pH vrijednost neposredno nakon tretmana, ovisno o vremenu tretmana, za različite amplitude napona

Na slici 5.60 prikazano je kako u našem slučaju amplituda napona i vrijeme tretmana utječu na pH tretirane vode, neposredno poslije tretmana. Kao što je očekivano, veće

#### 5.4. ATMOSFERSKI PLAZMENI MLAZ U KONTAKTU S VODOM

amplitude napona dovode do nižih pH vrijednosti. Isto vrijedi i za vrijeme tretmana. Taj efekt je najjači na početku tretmana, tj. kako tretman nastavlja, pH vrijednost saturira između 3.1 i 3.6, ovisno o amplitudi napona. Početna pH vrijednost vode iznosila je 7.0, ali odmah pri izlaganju zraku došlo je do otapanja ugljičnog dioksida u vodu što je dovelo do nastanka ugljične (karbonatne) kiseline čime se pH vrijednost vode smanjila (na približno 5.6).



**Slika 5.61:** Usporedba promjene pH vrijednosti kroz 7 dana za kratki tretman (1 min) i dugi tretman (10 min) za različite amplitude napona

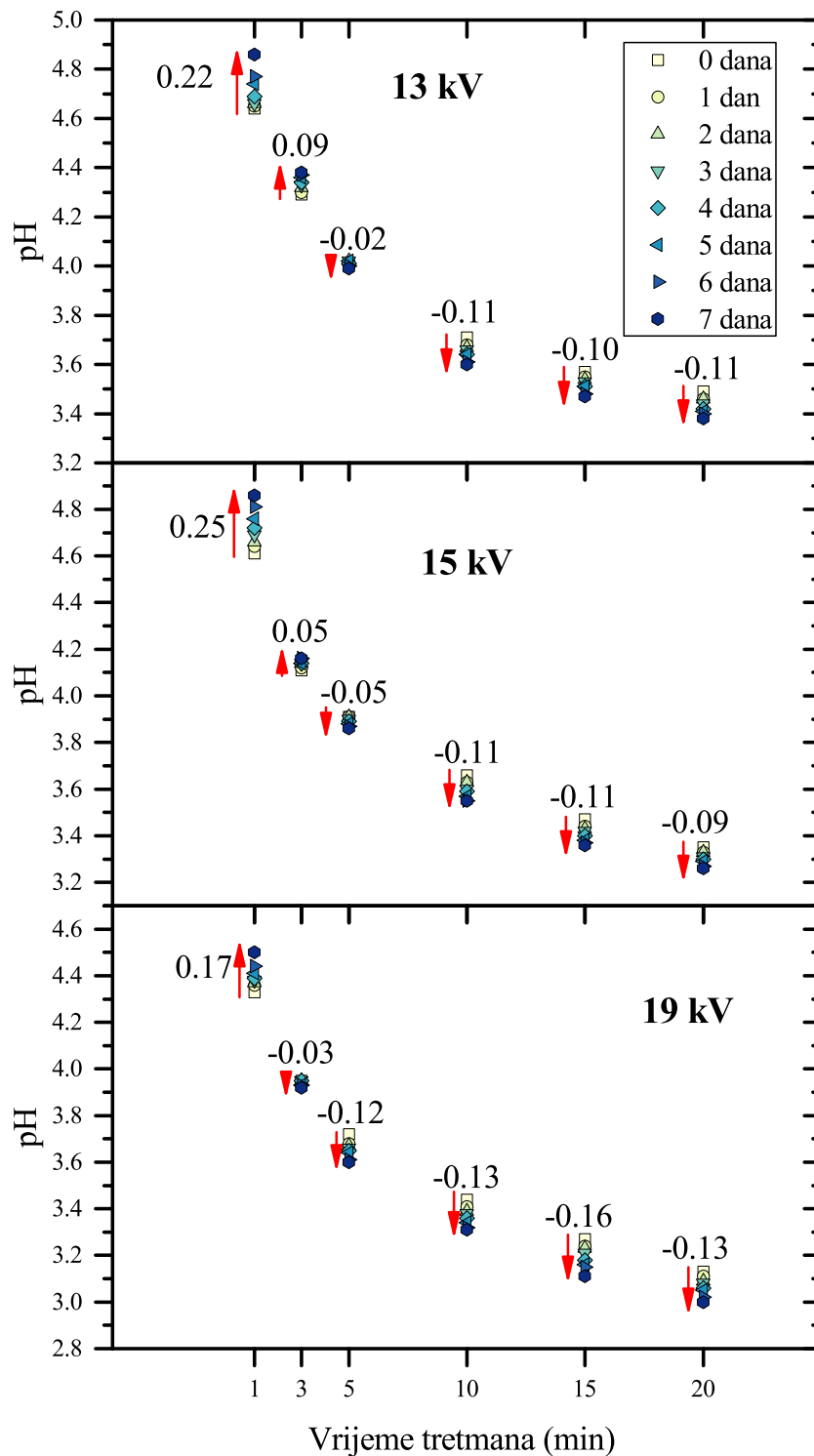
Što se tiče starenja uzoraka tokom 7 dana, uočeno je da stabilnost pH vrijednosti ovisi o

## POGLAVLJE 5. REZULTATI I DISKUSIJA

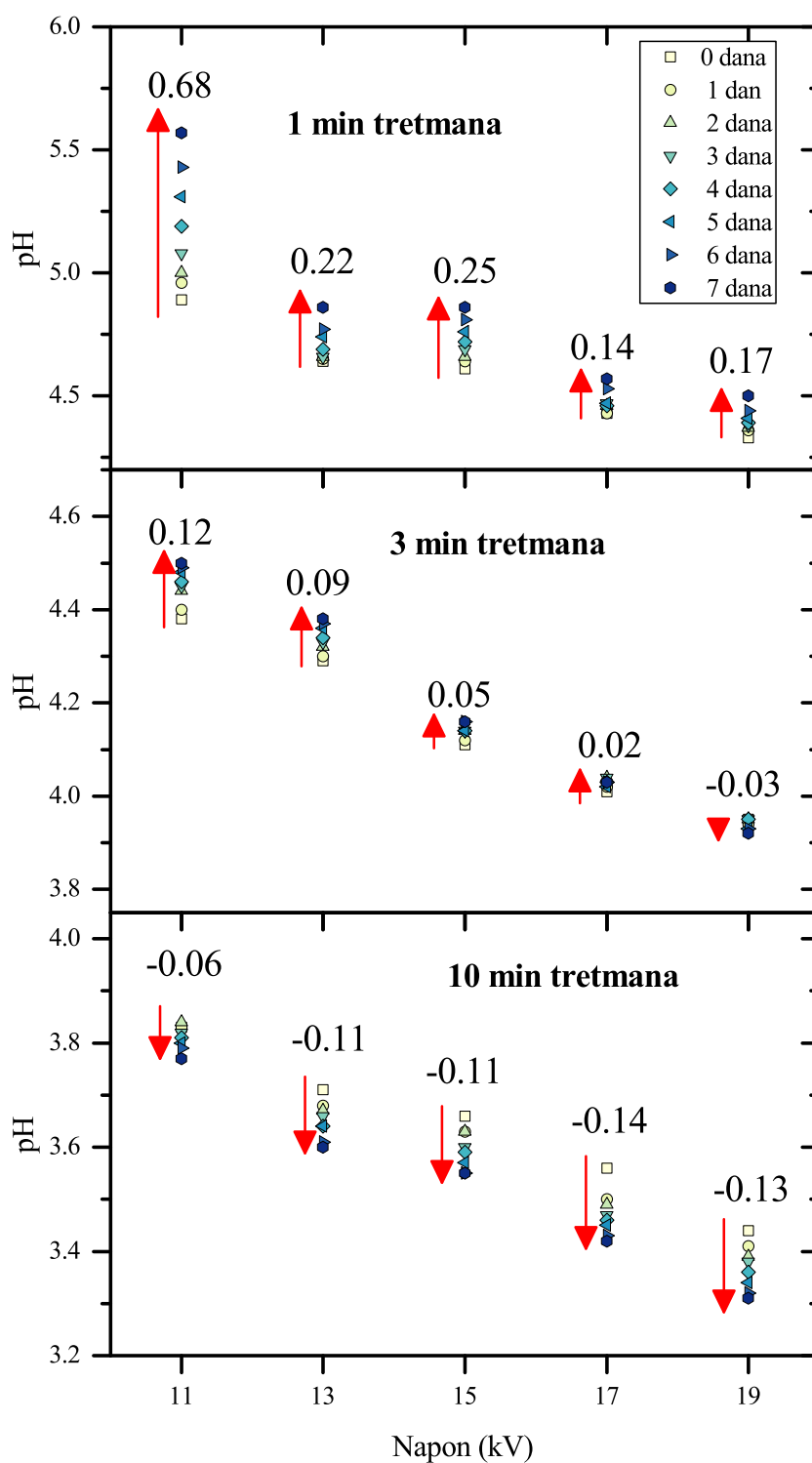
---

vremenu tretmana i amplitudi napona ili, drugim riječima, postoji kombinacija vremena tretmana i amplitude napona za koju je pH vrijednost stabilna danima. Na slici 5.61 prikazano je starenje pH za uzorke tretirane 1 minutu i 10 minuta, za različite amplitude napona. Za jednogminutno tretiranje uzorka, pH je kroz 7 dana rasla prema početnoj vrijednosti, što je najizraženije za najmanji napon od 11 kV gdje je rasla od 4.9 do 5.6. Za veće napone, taj rast je bio slab, od 4.3 do 4.5. Za dulje tretmane pak, tipa 10 minuta, pH vrijednost je nakon tretmana nastavila padati (do 3.3) iako je tretman završio. Taj efekt je također najizraženiji za ekstreme, tj. za najveći napon i najdulje vrijeme tretmana. Slike 5.62 i 5.63 rezimiraju starenje uzoraka za preostale vrijednosti duljine tretmana i amplituda napona. Iz tih podataka može se zaključiti da postoji određena kombinacija parametara amplitude napona i vremena tretmana koja dovodi do niže pH vrijednosti koja je stabilna idućih tjedan dana. Za naš set parametara, ti parametri redom iznose 3 minute i 17-19 kV.

#### 5.4. ATMOSFERSKI PLAZMENI MLAZ U KONTAKTU S VODOM



**Slika 5.62:** Promjena pH vrijednosti tretirane vode kroz 7 dana, za 3 različite amplitude napona, ovisno o vremenu tretmana



**Slika 5.63:** Promjena pH vrijednosti tretirane vode kroz 7 dana, za 3 različita vremena tretmana, ovisno o amplitudi napona

# 6

## Zaključak

Istraživanja u ovom radu bila su usmjerena na dijagnostiku atmosferskog plazmenog mlaza helija. Veći dio mjerenja je napravljen koristeći izvor visokonaponskih pulseva dizajniran i izrađen na Institutu za fiziku u Zagrebu u sklopu ovog rada. Izvor ima mogućnosti kontrole repeticije i trajanja pulseva, vremena porasta, te amplitude napona. Osim za generaciju atmosferskog plazmenog mlaza, izvor je moguće koristiti i za generaciju drugih tipova hladnih neravnotežnih plazmi.

U poglavlju 5.1 prikazani su rezultati osnovne karakterizacije jednoelektrodnog puls-nog plazmenog mlaza helija, pomoću optičke emisijske spektroskopije i električnih mjerenja (valne forme struje i napona). U spektrima su opažene molekularne vrpce ionizirane dušikove molekule  $N_2^+$  većeg intenziteta nego što je to uobičajeno za ovakve plazme što može ukazivati na veće energije elektrona i veće koncentracije helijevih metastabila prisutnih u plazmenom mlazu u odnosu na drugačije konfiguracije plazmenog mlaza. Diskutirani su omjeri intenziteta različitih atomskih linija na različitim amplitudama napona. Izmjerene su struje izboja za različite amplitude napona, te za različita vremena porasta napona. Snimljeni su emisijski spektri za različita trajanja visokonaponskih pulseva, te su uočeni lokalni maksimumi intenziteta za vrlo kratke i vrlo duge pulseve kada dolazi do utjecaja primarnog izboja na sekundarni i obrnuto. Isto je napravljeno koristeći paket od dva pulsa koji je bio na fiksnoj repeticiji, dok se repeticija pulseva u paketu mijenjala. Uočeno je da različite linije imaju različite ovisnosti o razmaku između dva pulseva u paketu.

U poglavlju 5.2 predstavljeni su rezultati mjerenja koncentracije helijevih metastabila u slobodnom plazmenom mlazu i za vrijeme kontakta s čvrstom metom, tehnikom laserske apsorpcije u optičkom rezonatoru. Izmjereni su apsorpcijski profili na helijevim metastabilima te su napravljena prostorno razlučiva mjerenja koncentracije metastabila



## POGLAVLJE 6. ZAKLJUČAK

---

u slobodnom plazmenom mlazu. Maksimalna vrijednost koncentracije iznosila je za slobodni plazmeni mlaz  $7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  dok je granica detekcije bila  $4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ . Već na 3 mm ispod kapilare, koncentracije nije bila mjerljiva, iako se plazmeni mlaz vidio golim okom i 15 mm ispod kapilare. Iz vremenski razlučivih mjerenja, dobiveno je efektivno vrijeme života metastabila u plazmenom mlazu, te je iznosilo  $(0.27 \pm 0.03) \mu\text{s}$ . U slučaju prisutne vodljive mete, općenito je uočeno povećanje koncentracije helijevih metastabila i do reda veličine. Kod različitih materijala primjećuju se različite aksijalne raspodjele koncentracije, pa tako za titan i željezo postoje lokalni maksimumi blizu kapilare. Uočeno je da koncentracija i mjerena struja rastu linearno s površinom mete. Rezultati ovog dijela disertacije potvrđuju hipotezu da prisustvo mete može osjetno utjecati na parametre plazme, što je jako važno u njenim primjenama, pogotovo u biomedicini.

U poglavlju 5.3 istražen je utjecaj predionizacije nastale u atmosferskom plazmenom mlazu helija na laserski induciranu plazmu, kontrolirajući vremensko kašnjenje između naponskog i laserskog pulsa te prostorno preklapanje fokalnog volumena lasera i plazmenog mlaza. Pokazano je da slobodni elektroni nastali u plazmenom mlazu smanjuju granični intenzitet za slom medija, što se događa za primarni i sekundarni izboj. Istražen je utjecaj energije laserskog pulsa i amplitude visokog napona na paljenje laserski inducirane plazme. Uočeno je da smanjenje amplitude vodi do kasnijeg paljenja izboja, što je zaključeno iz kašnjenja naponskog i laserskog pulsa za koji se pali laserska plazma. Iz emisijskih mjerenja i mjerenja apsorbirane energije za različite položaje fokusa lasera u odnosu na os plazmenog mlaza pokazano je da prostorna raspodjela elektrona u plazmenom mlazu ima oblik torusa. Činjenica da se svojstva plazmenog mlaza preslikavaju na laserski induciranu plazmu iskorištena je i za ispitivanje utjecaja prethodnog izboja na idući, pa je između ostalog laserski puls bio sinkroniziran ili s maksimumom primarnog ili sekundarnog izboja, a mijenjala se širina/trajanje naponskog pulsa. Potvrđeno je da dovoljno kratak vremenski razmak između dvaju izboja pojačava sljedeći izboj.

Interakcija plazmenog mlaza i vode istražena je u poglavlju 5.4. Što se tiče tretmana vode plazmenim mlazom, uočeno je da dulje vrijeme tretmana i uporaba većih amplituda napona rezultiraju većim smanjenjem pH vrijednosti vode. Ovisno o parametrima tretmana, pH vrijednost tretiranih uzoraka pokazuje različitu stabilnost na skali od sedam dana. Tako se za slabije tretmane pH vrijednost vraća prema prvotnoj vrijednosti, za jače tretmane se čak i nastavlja smanjivati, dok za umjerene tretmane, pH vrijednost ostaje stabilna kroz 7 dana nakon tretmana. Osim toga, rađena su emisijska mjerenja za različite udaljenosti elektrode od površine vode. Približavanjem elektrode površini vode

---

dolazi do promjene u omjerima različitih linija/vrpca. Osim što voda utječe kao druga elektroda na impedanciju sustava, više vode blizu elektrode gdje je veća koncentracija helijevih metastabila i elektrona može dovesti do jače pobude molekula vode, odnosno njene disocijacije i pobude molekule OH, što se opaža u emisijskim spektrima.

Visokonaponski pulsni DC izvor izrađen u sklopu ove disertacije otvara mogućnosti nastavka istraživanja u nekoliko smjerova. Što se tiče eksperimenta s laserski induciranom plazmom, potrebno je konstruirati dobar teorijski model koji bi omogućio točno određivanje početne koncentracije elektrona na koju laserski puls nailazi. Takva metoda, koja je osjetljiva na dovoljno nisku koncentraciju elektrona, mogla bi se primijeniti u različitim vrstama plazmi, i potencijalno zamijeniti neke nedovoljno dobre metode koje se trenutno primjenjuju. Drugi smjer istraživanja bio bi u razvoju novih reaktora, za atmosferske ali i niskotlačne plazme, gdje bi kilohercna plazma služila kao predionizacija za paljenje radiofrekventne ili mikrovalne plazme, te bi se vremenskim i prostornim usklađivanjem moglo utjecati na kemijske procese u plazmi, sa ili bez mete. Što se tiče interakcije plazmenog mlaza i vode, potrebna su istraživanja utjecaja trajanja visokonaponskih pulseva i njihove repeticije na sastav vode tretirane plazmom, gdje bi bilo moguće postići kontrolu tretmana u smislu željenih koncentracija različitih kemijskih vrsta u vodi, ali i njihove stabilnosti.



# Reference

- [1] M. Laroussi, X. Lu, M. Keidar, “Perspective: The physics, diagnostics, and applications of atmospheric pressure low temperature plasma sources used in plasma medicine”, *Journal of Applied Physics* **122**, 020901 July 2017.
- [2] E. A. Ratovitski, X. Cheng, D. Yan, J. H. Sherman, J. Canady, B. Trink, M. Keidar, “Anti-Cancer Therapies of 21st Century: Novel Approach to Treat Human Cancers Using Cold Atmospheric Plasma”, *Plasma Processes and Polymers* **11**, 12, 1128–1137 2014.
- [3] M. J. Traylor, M. J. Pavlovich, S. Karim, P. Hait, Y. Sakiyama, D. S. Clark, D. B. Graves, “Long-term antibacterial efficacy of air plasma-activated water”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**, 472001 Nov. 2011.
- [4] K. Oehmigen, M. Hähnel, R. Brandenburg, C. Wilke, K.-D. Weltmann, T. v. Woedtke, “The Role of Acidification for Antimicrobial Activity of Atmospheric Pressure Plasma in Liquids”, *Plasma Processes and Polymers* **7**, 3-4, 250–257 2010.
- [5] F. Liu, P. Sun, N. Bai, Y. Tian, H. Zhou, S. Wei, Y. Zhou, J. Zhang, W. Zhu, K. Becker, J. Fang, “Inactivation of Bacteria in an Aqueous Environment by a Direct-Current, Cold-Atmospheric-Pressure Air Plasma Microjet”, *Plasma Processes and Polymers* **7**, 3-4, 231–236 2010.
- [6] Z. Chen, L. Lin, X. Cheng, E. Gjika, M. Keidar, “Effects of cold atmospheric plasma generated in deionized water in cell cancer therapy”, *Plasma Processes and Polymers* **13**, 12, 1151–1156 2016.
- [7] S. Rupf, A. Lehmann, M. Hannig, B. Schäfer, A. Schubert, U. Feldmann, A. Schindler, “Killing of adherent oral microbes by a non-thermal atmospheric plasma jet”, *J. Med. Microbiol.* **59**, 206–212 Feb. 2010.
- [8] T. von Woedtke, S. Reuter, K. Masur, K. D. Weltmann, “Plasmas for medicine”, *Physics Reports* **530**, 291–320 Sept. 2013.
- [9] B. Haertel, T. von Woedtke, K.-D. Weltmann, U. Lindequist, “Non-Thermal Atmospheric-Pressure Plasma Possible Application in Wound Healing”, *Biomol Ther (Seoul)* **22**, 477–490 Nov. 2014.

## REFERENCE

---

- [10] D. Ziuzina, S. Petil, P. J. Cullen, K. M. Keener, P. Bourke, “Atmospheric cold plasma inactivation of *Escherichia coli*, *Salmonella enterica* serovar Typhimurium and *Listeria monocytogenes* inoculated on fresh produce”, *Food Microbiol.* **42**, 109–116 Sept. 2014. WOS:000338597100017.
- [11] N. N. Misra, S. Patil, T. Moiseev, P. Bourke, J. P. Mosnier, K. M. Keener, P. J. Cullen, “In-package atmospheric pressure cold plasma treatment of strawberries”, *J. Food Eng.* **125**, 131–138 Mar. 2014. WOS:000328660300016.
- [12] D. Bursać Kovačević, J. Gajdoš Kljusurić, P. Putnik, T. Vukušić, Z. Herceg, V. Dragović-Uzelac, “Stability of polyphenols in chokeberry juice treated with gas phase plasma”, *Food Chemistry* **212**, 323–331 Dec. 2016.
- [13] R. Ma, G. Wang, Y. Tian, K. Wang, J. Zhang, J. Fang, “Non-thermal plasma-activated water inactivation of food-borne pathogen on fresh produce”, *Journal of Hazardous Materials* **300**, 643–651 Dec. 2015.
- [14] D. D. Jayasena, H. J. Kim, H. I. Yong, S. Park, K. Kim, W. Choe, C. Jo, “Flexible thin-layer dielectric barrier discharge plasma treatment of pork butt and beef loin: Effects on pathogen inactivation and meat-quality attributes”, *Food Microbiology* **46**, 51–57 Apr. 2015.
- [15] E. Bormashenko, R. Grynyov, Y. Bormashenko, E. Drori, “Cold Radiofrequency Plasma Treatment Modifies Wettability and Germination Speed of Plant Seeds”, *Sci Rep* **2** Oct. 2012.
- [16] L. Ling, J. Jiafeng, L. Jiangang, S. Minchong, H. Xin, S. Hanliang, D. Yuanhua, “Effects of cold plasma treatment on seed germination and seedling growth of soybean”, *Sci Rep* **4** July 2014.
- [17] N. Hayashi, R. Ono, M. Shiratani, A. Yonesu, “Antioxidative activity and growth regulation of Brassicaceae induced by oxygen radical irradiation”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 06GD01 May 2015.
- [18] E. Bormashenko, Y. Shapira, R. Grynyov, G. Whyman, Y. Bormashenko, E. Drori, “Interaction of cold radiofrequency plasma with seeds of beans (*Phaseolus vulgaris*)”, *J Exp Bot* **66**, 4013–4021 July 2015.

- [19] D. P. Park, K. Davis, S. Gilani, C.-A. Alonzo, D. Dobrynin, G. Friedman, A. Fridman, A. Rabinovich, G. Fridman, “Reactive nitrogen species produced in water by non-equilibrium plasma increase plant growth rate and nutritional yield”, *Current Applied Physics* **13**, S19–S29 Mar. 2013.
- [20] O. V. Penkov, M. Khadem, W.-S. Lim, D.-E. Kim, “A review of recent applications of atmospheric pressure plasma jets for materials processing”, *J Coat Technol Res* **12**, 225–235 Mar. 2015.
- [21] Y.-S. Lin, P.-J. Sung, T.-H. Tsai, M.-H. Hsieh, H. Chen, C.-F. Lin, C. H. Kao, “Enhanced lithium-ion intercalation and conduction of transparent tantalum oxide films by lithium addition with an atmospheric pressure plasma jet”, *J Solid State Electrochem* **20**, 743–757 Mar. 2016.
- [22] L. Černáková, D. Kováčik, A. Zahoranová, M. Černák, M. Mazúr, “Surface Modification of Polypropylene Non-Woven Fabrics by Atmospheric-Pressure Plasma Activation Followed by Acrylic Acid Grafting”, *Plasma Chem Plasma Process* **25**, 427–437 Aug. 2005.
- [23] M. V. Naseh, A. A. Khodadadi, Y. Mortazavi, F. Pourfayaz, O. Alizadeh, M. Maghrebi, “Fast and clean functionalization of carbon nanotubes by dielectric barrier discharge plasma in air compared to acid treatment”, *Carbon* **48**, 1369–1379 Apr. 2010.
- [24] J. Schäfer, K. Fricke, F. Mika, Z. Pokorná, L. Zajíčková, R. Foest, “Liquid assisted plasma enhanced chemical vapour deposition with a non-thermal plasma jet at atmospheric pressure”, *Thin Solid Films* **630**, 71–78 May 2017.
- [25] J. Pawlat, P. Terebun, M. Kwiatkowski, J. Diatczyk, “RF atmospheric plasma jet surface treatment of paper”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49**, 374001 Aug. 2016.
- [26] F. Duriyasart, M. Ohtani, J.-S. Oh, A. Hatta, K. Kobiro, “A new approach to surface activation of porous nanomaterials using non-thermal helium atmospheric pressure plasma jet treatment”, *Chem. Commun.* **53**, 6704–6707 June 2017.
- [27] A. Nikiforov, X. Deng, Q. Xiong, U. Cvelbar, N. DeGeyter, R. Morent, C. Leys, “Non-thermal plasma technology for the development of antimicrobial surfaces: a review”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49**, 204002 Apr. 2016.

## REFERENCE

---

- [28] L. R. Grabowski, E. M. van Veldhuizen, A. J. M. Pemen, W. R. Rutgers, “Corona Above Water Reactor for Systematic Study of Aqueous Phenol Degradation”, *Plasma Chem Plasma Process* **26**, 3–17 Feb. 2006.
- [29] X. Wang, M. Zhou, X. Jin, “Application of glow discharge plasma for wastewater treatment”, *Electrochimica Acta* **83**, 501–512 Nov. 2012.
- [30] J. E. Foster, “Plasma-based water purification: Challenges and prospects for the future”, *Physics of Plasmas* **24**, 055501 Mar. 2017.
- [31] M. A. Malik, A. Ghaffar, S. A. Malik, “Water purification by electrical discharges”, *Plasma Sources Sci. Technol.* **10**, 82–91 Jan. 2001.
- [32] M. A. Malik, “Water Purification by Plasmas: Which Reactors are Most Energy Efficient?”, *Plasma Chem Plasma Process* **30**, 21–31 Feb. 2010.
- [33] L. F. Spencer, A. D. Gallimore, “CO<sub>2</sub> dissociation in an atmospheric pressure plasma/catalyst system: a study of efficiency”, *Plasma Sources Science and Technology* **22**, 015019 Dec. 2012.
- [34] D. Mei, X. Zhu, Y.-L. He, J. D. Yan, X. Tu, “Plasma-assisted conversion of CO<sub>2</sub> in a dielectric barrier discharge reactor: understanding the effect of packing materials”, *Plasma Sources Sci. Technol.* **24**, 015011 Dec. 2014.
- [35] B. Zhu, X.-S. Li, J.-L. Liu, X. Zhu, A.-M. Zhu, “Kinetics study on carbon dioxide reforming of methane in kilohertz spark-discharge plasma”, *Chemical Engineering Journal* **264**, 445–452 Mar. 2015.
- [36] A. Bogaerts, A. Berthelot, S. Heijckers, S. Kolev, R. Snoeckx, S. Sun, G. Trenchev, K. V. Laer, W. Wang, “CO<sub>2</sub> conversion by plasma technology: insights from modeling the plasma chemistry and plasma reactor design”, *Plasma Sources Sci. Technol.* **26**, 063001 May 2017.
- [37] R. Brandenburg, A. Bogaerts, W. Bongers, A. Fridman, G. Fridman, B. R. Locke, V. Miller, S. Reuter, M. Schiorlin, T. Verreycken, K. K. Ostrikov, “White paper on the future of plasma science in environment, for gas conversion and agriculture”, *Plasma Processes and Polymers* **16**, 1, 1700238 2019.

- [38] K. Urabe, T. Morita, K. Tachibana, B. N. Ganguly, “Investigation of discharge mechanisms in helium plasma jet at atmospheric pressure by laser spectroscopic measurements”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 095201 Feb. 2010.
- [39] T. Darny, J.-M. Pouvesle, V. Puech, C. Douat, S. Dozias, E. Robert, “Analysis of conductive target influence in plasma jet experiments through helium metastable and electric field measurements”, *Plasma Sources Sci. Technol.* **26**, 045008 Mar. 2017.
- [40] R. Zaplotnik, M. Bišćan, D. Popović, M. Mozetič, S. Milošević, “Metastable helium atom density in a single electrode atmospheric plasma jet during sample treatment”, *Plasma Sources Sci. Technol.* **25**, 035023 May 2016.
- [41] S. Yonemori, R. Ono, “Flux of OH and O radicals onto a surface by an atmospheric-pressure helium plasma jet measured by laser-induced fluorescence”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47**, 125401 Mar. 2014.
- [42] D. Riès, G. Dilecce, E. Robert, P. F. Ambrico, S. Dozias, J.-M. Pouvesle, “LIF and fast imaging plasma jet characterization relevant for NTP biomedical applications”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47**, 275401 June 2014.
- [43] T. Belmonte, C. Noël, T. Gries, J. Martin, G. Henrion, “Theoretical background of optical emission spectroscopy for analysis of atmospheric pressure plasmas”, *Plasma Sources Sci. Technol.* **24**, 064003 Oct. 2015.
- [44] C. O. Laux, T. G. Spence, C. H. Kruger, R. N. Zare, “Optical diagnostics of atmospheric pressure air plasmas”, *Plasma Sources Sci. Technol.* **12**, 125–138 Feb. 2003.
- [45] A. Sarani, A. Y. Nikiforov, C. Leys, “Atmospheric pressure plasma jet in Ar and Ar/H<sub>2</sub>O mixtures: Optical emission spectroscopy and temperature measurements”, *Physics of Plasmas* **17**, 063504 June 2010.
- [46] R. Zaplotnik, M. Bišćan, N. Krstulović, D. Popović, S. Milošević, “Cavity ring-down spectroscopy for atmospheric pressure plasma jet analysis”, *Plasma Sources Sci. Technol.* **24**, 054004 Aug. 2015.



## REFERENCE

---

- [47] R. Zaplotnik, M. Bišćan, D. Popović, M. Mozetič, S. Milošević, “Metastable helium atom density in a single electrode atmospheric plasma jet during sample treatment”, *Plasma Sources Sci. Technol.* **25**, 035023 May 2016.
- [48] M. Gianella, S. Reuter, A. L. Aguila, G. A. D. Ritchie, J.-P. H. v. Helden, “Detection of HO<sub>2</sub> in an atmospheric pressure plasma jet using optical feedback cavity-enhanced absorption spectroscopy”, *New J. Phys.* **18**, 113027 Nov. 2016.
- [49] G. Dilecce, L. M. Martini, P. Tosi, M. Scotoni, S. D. Benedictis, “Laser induced fluorescence in atmospheric pressure discharges”, *Plasma Sources Sci. Technol.* **24**, 034007 May 2015.
- [50] S. Reuter, J. Winter, A. Schmidt-Bleker, D. Schroeder, H. Lange, N. Knake, V. S.-v. d. Gathen, K.-D. Weltmann, “Atomic oxygen in a cold argon plasma jet: TALIF spectroscopy in ambient air with modelling and measurements of ambient species diffusion”, *Plasma Sources Sci. Technol.* **21**, 024005 Apr. 2012.
- [51] E. Wagenaars, T. Gans, D. O’Connell, K. Niemi, “Two-photon absorption laser-induced fluorescence measurements of atomic nitrogen in a radio-frequency atmospheric-pressure plasma jet”, *Plasma Sources Sci. Technol.* **21**, 042002 Aug. 2012.
- [52] S. Hübner, J. S. Sousa, J. v. d. Mullen, W. G. Graham, “Thomson scattering on non-thermal atmospheric pressure plasma jets”, *Plasma Sources Sci. Technol.* **24**, 054005 Jan. 2017.
- [53] S. Hübner, J. S. Sousa, V. Puech, G. M. W. Kroesen, N. Sadeghi, “Electron properties in an atmospheric helium plasma jet determined by Thomson scattering”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47**, 432001 Oct. 2014.
- [54] S. Hübner, S. Hofmann, E. M. v. Veldhuizen, P. J. Bruggeman, “Electron densities and energies of a guided argon streamer in argon and air environments”, *Plasma Sources Sci. Technol.* **22**, 065011 Nov. 2013.
- [55] E. Carbone, S. Nijdam, “Thomson scattering on non-equilibrium low density plasmas: principles, practice and challenges”, *Plasma Phys. Control. Fusion* **57**, 014026 Nov. 2014.

- 
- [56] Q. Xiong, X. Lu, J. Liu, Y. Xian, Z. Xiong, F. Zou, C. Zou, W. Gong, J. Hu, K. Chen, X. Pei, Z. Jiang, Y. Pan, “Temporal and spatial resolved optical emission behaviors of a cold atmospheric pressure plasma jet”, *Journal of Applied Physics* **106**, 083302 Oct. 2009.
- [57] X. Lu, M. Laroussi, “Dynamics of an atmospheric pressure plasma plume generated by submicrosecond voltage pulses”, *Journal of Applied Physics* **100**, 063302 Sept. 2006.
- [58] M. Gherardi, N. Puač, D. Marić, A. Stancampiano, G. Malović, V. Colombo, Z. L. Petrović, “Practical and theoretical considerations on the use of ICCD imaging for the characterization of non-equilibrium plasmas”, *Plasma Sources Sci. Technol.* **24**, 064004 Oct. 2015.
- [59] D. A. Cremers, L. J. Radziemski, *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, John Wiley & Sons, 2nd ed., 2013.
- [60] J. Scaffidi, J. Pender, W. Pearman, S. R. Goode, B. W. Colston, J. C. Carter, S. M. Angel, “Dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy with combinations of femtosecond and nanosecond laser pulses”, *Appl Opt* **42**, 6099–6106 Oct. 2003.
- [61] C. A. Henry, P. K. Diwakar, D. W. Hahn, “Investigation of helium addition for laser-induced plasma spectroscopy of pure gas phase systems: Analyte interactions and signal enhancement”, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **62**, 1390–1398 Dec. 2007.
- [62] K. A. Tereszchuk, J. M. Vadillo, J. J. Laserna, “Glow-discharge-assisted laser-induced breakdown spectroscopy: increased sensitivity in solid analysis”, *Appl Spectrosc* **62**, 1262–1267 Nov. 2008.
- [63] G. Mourou, T. Tajima, “More Intense, Shorter Pulses”, *Science* **331**, 41–42 Jan. 2011.
- [64] J. Bergevin, T.-H. Wu, J. Yeak, B. E. Brumfield, S. S. Harilal, M. C. Phillips, R. J. Jones, “Dual-comb spectroscopy of laser-induced plasmas”, *Nature Communications* **9**, 1273 Mar. 2018.

## REFERENCE

---

- [65] X. Lu, G. V. Naidis, M. Laroussi, K. Ostrikov, “Guided ionization waves: Theory and experiments”, *Phys. Rep.-Rev. Sec. Phys. Lett.* **540**, 123–166 July 2014. WOS:000339143800001.
- [66] A. Fridman, A. L. Kennedy, *Plasma Physics and Engineering*. New York: Taylor & Francis, 2004.
- [67] J. Waskoenig, K. Niemi, N. Knake, L. M. Graham, S. Reuter, V. S.-v. d. Gathen, T. Gans, “Atomic oxygen formation in a radio-frequency driven micro-atmospheric pressure plasma jet”, *Plasma Sources Sci. Technol.* **19**, 045018 June 2010.
- [68] N. Srivastava, C. Wang, “Effects of water addition on OH radical generation and plasma properties in an atmospheric argon microwave plasma jet”, *Journal of Applied Physics* **110**, 053304 Sept. 2011.
- [69] G. Uchida, K. Takenaka, Y. Setsuhara, “Effects of discharge voltage waveform on the discharge characteristics in a helium atmospheric plasma jet”, *Journal of Applied Physics* **117**, 153301 Apr. 2015.
- [70] X. Lu, M. Laroussi, V. Puech, “On atmospheric-pressure non-equilibrium plasma jets and plasma bullets”, *Plasma Sources Sci. Technol.* **21**, 034005 Apr. 2012.
- [71] L. B. Loeb, “Fundamental Processes of Electrical Discharge in Gases”, *Nature* **146**, 729–730 Dec. 1940.
- [72] H. Raether, “Untersuchung der Elektronenlawine mit der Nebelkammer”, *Z. Physik* **107**, 91–110 Jan. 1937.
- [73] J. M. Meek, “A Theory of Spark Discharge”, *Phys. Rev.* **57**, 722–728 Apr. 1940.
- [74] J. D. Craggs, J. M. Meek, *Electrical breakdown of gases*, Chichester ; New York : Wiley, rev. ed ed., 1978.
- [75] M. Teschke, J. Kedzierski, E. G. Finantu-Dinu, D. Korzec, J. Engemann, “High-speed photographs of a dielectric barrier atmospheric pressure plasma jet”, *IEEE Transactions on Plasma Science* **33**, 310–311 Apr. 2005.
- [76] X. Lu, M. Laroussi, V. Puech, “On atmospheric-pressure non-equilibrium plasma jets and plasma bullets”, *Plasma Sources Sci. Technol.* **21**, 034005 Apr. 2012.

- [77] N. Jiang, A. Ji, Z. Cao, “Atmospheric pressure plasma jet: Effect of electrode configuration, discharge behavior, and its formation mechanism”, *Journal of Applied Physics* **106**, 013308 July 2009.
- [78] J. L. Walsh, M. G. Kong, “Contrasting characteristics of linear-field and cross-field atmospheric plasma jets”, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 111501 Sept. 2008.
- [79] X. P. Lu, Z. H. Jiang, Q. Xiong, Z. Y. Tang, Z. L. Xiong, J. Hu, X. W. Hu, Y. Pan, “Effect of E-Field on the Length of a Plasma Jet”, *IEEE Transactions on Plasma Science* **36**, 988–989 Aug. 2008.
- [80] A. Shashurin, M. N. Shneider, M. Keidar, “Measurements of streamer head potential and conductivity of streamer column in cold nonequilibrium atmospheric plasmas”, *Plasma Sources Sci. Technol.* **21**, 034006 Apr. 2012.
- [81] J.-P. Boeuf, L. L. Yang, L. C. Pitchford, “Dynamics of a guided streamer (‘plasma bullet’) in a helium jet in air at atmospheric pressure”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46**, 015201 Nov. 2012.
- [82] G. V. Naidis, “Modelling of plasma bullet propagation along a helium jet in ambient air”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**, 215203 May 2011.
- [83] M. Yousfi, O. Eichwald, N. Merbahi, N. Jomaa, “Analysis of ionization wave dynamics in low-temperature plasma jets from fluid modeling supported by experimental investigations”, *Plasma Sources Sci. Technol.* **21**, 045003 June 2012.
- [84] F. Liu, D. Zhang, D. Wang, “The influence of air on streamer propagation in atmospheric pressure cold plasma jets”, *Thin Solid Films* **521**, 261–264 Oct. 2012.
- [85] D. Breden, K. Miki, L. L. Raja, “Computational study of cold atmospheric nanosecond pulsed helium plasma jet in air”, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 111501 Sept. 2011.
- [86] D. Breden, K. Miki, L. L. Raja, “Self-consistent two-dimensional modeling of cold atmospheric-pressure plasma jets/bullets”, *Plasma Sources Sci. Technol.* **21**, 034011 May 2012.
- [87] N. Mericam-Bourdet, M. Laroussi, A. Begum, E. Karakas, “Experimental investigations of plasma bullets”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 055207 Feb. 2009.

## REFERENCE

---

- [88] Z. Chang, N. Zhao, G. Li, G. Zhang, “Plasma “bullet” with hollow structure: formation and evolution”, *Scientific Reports* **8**, 7599 May 2018.
- [89] J. Jarrige, M. Laroussi, E. Karakas, “Formation and dynamics of plasma bullets in a non-thermal plasma jet: influence of the high-voltage parameters on the plume characteristics”, *Plasma Sources Sci. Technol.* **19**, 065005 Oct. 2010.
- [90] K. Urabe, T. Morita, K. Tachibana, B. N. Ganguly, “Investigation of discharge mechanisms in helium plasma jet at atmospheric pressure by laser spectroscopic measurements”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 095201 Feb. 2010.
- [91] S. Wu, Q. Huang, Z. Wang, X. Lu, “The Effect of Nitrogen Diffusion From Surrounding Air on Plasma Bullet Behavior”, *IEEE Transactions on Plasma Science* **39**, 2286–2287 Nov. 2011.
- [92] Q. Li, W.-C. Zhu, X.-M. Zhu, Y.-K. Pu, “Effects of Penning ionization on the discharge patterns of atmospheric pressure plasma jets”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 382001 Sept. 2010.
- [93] S. Wu, X. Lu, Y. Pan, “Effects of seed electrons on the plasma bullet propagation”, *Current Applied Physics* **13**, S1–S5 Mar. 2013.
- [94] Y. Xian, X. Lu, Y. Cao, P. Yang, Q. Xiong, Z. Jiang, Y. Pan, “On Plasma Bullet Behavior”, *IEEE Transactions on Plasma Science* **37**, 2068–2073 Oct. 2009.
- [95] J. L. Walsh, F. Iza, N. B. Janson, V. J. Law, M. G. Kong, “Three distinct modes in a cold atmospheric pressure plasma jet”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 075201 Feb. 2010.
- [96] L. L. Alves, A. Bogaerts, V. Guerra, M. M. Turner, “Foundations of modelling of nonequilibrium low-temperature plasmas”, *Plasma Sources Sci. Technol.* **27**, 023002 Feb. 2018.
- [97] I. Adamovich et al., “The 2017 Plasma Roadmap: Low temperature plasma science and technology”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50**, 323001 July 2017.
- [98] I. P. Shkarofsky, T. W. Johnston, M. P. Bachynski, “The Particle Kinetics of Plasmas”, *American Journal of Physics* **35**, 551–552 June 1967.

- [99] C. K. Birdsall, A. B. Langdon, *Plasma Physics via Computer Simulation*, CRC Press, Oct. 2004.
- [100] R. W. Hockney, J. W. Eastwood, *Computer Simulation Using Particles*, CRC Press, Jan. 1988.
- [101] C. K. Birdsall, “Particle-in-cell charged-particle simulations, plus Monte Carlo collisions with neutral atoms, PIC-MCC”, *IEEE Transactions on Plasma Science* **19**, 65–85 Apr. 1991.
- [102] V. Vahedi, M. Surendra, “A Monte Carlo collision model for the particle-in-cell method: applications to argon and oxygen discharges”, *Computer Physics Communications* **87**, 179–198 May 1995.
- [103] Z. Donkó, “Particle simulation methods for studies of low-pressure plasma sources”, *Plasma Sources Sci. Technol.* **20**, 024001 Apr. 2011.
- [104] K. Huang, *Statistical Mechanics*, New York: Wiley, 1963.
- [105] J. Loureiro, J. Amorim, *Kinetics and Spectroscopy of Low Temperature Plasmas*, Graduate Texts in Physics, Springer International Publishing, 2016.
- [106] L. L. Alves, “Fluid modelling of the positive column of direct-current glow discharges”, *Plasma Sources Sci. Technol.* **16**, 557–569 June 2007.
- [107] S. A. Self, H. N. Ewald, “Static Theory of a Discharge Column at Intermediate Pressures”, *The Physics of Fluids* **9**, 2486–2492 Dec. 1966.
- [108] J. H. Ingold, “Nonequilibrium positive column”, *Phys. Rev. E* **56**, 5932–5944 Nov. 1997.
- [109] J. R. Forrest, R. N. Franklin, “The theory of the positive column including space-charge effects”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1**, 1357–1368 Oct. 1968.
- [110] J. H. Ingold, “Two-Fluid Theory of the Positive Column of a Gas Discharge”, *The Physics of Fluids* **15**, 75–85 Jan. 1972.
- [111] A. Metze, D. W. Ernie, H. J. Oskam, “Radial distributions of charged-particle densities and electric field strength in the positive column”, *Phys. Rev. A* **39**, 4117–4124 Apr. 1989.

## REFERENCE

---

- [112] R. Dorai, M. J. Kushner, “Consequences of unburned hydrocarbons on microstreamer dynamics and chemistry during plasma remediation of NO<sub>x</sub> using dielectric barrier discharges”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, 1075–1083 Apr. 2003.
- [113] D. S. Stafford, M. J. Kushner, “O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ) production in He/O<sub>2</sub> mixtures in flowing low pressure plasmas”, *Journal of Applied Physics* **96**, 2451–2465 Sept. 2004.
- [114] J. J. Munro, J. Tennyson, “Global plasma simulations using dynamically generated chemical models”, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **26**, 865–869 July 2008.
- [115] J. v. Dijk, K. Peerenboom, M. Jimenez, D. Mihailova, J. v. d. Mullen, “The plasma modelling toolkit Plasimo”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 194012 Sept. 2009.
- [116] A. Hurlbatt, A. R. Gibson, S. Schröter, J. Bredin, A. P. S. Foote, P. Grondein, D. O’Connell, T. Gans, “Concepts, Capabilities, and Limitations of Global Models: A Review”, *Plasma Processes and Polymers* **14**, 1-2, 1600138 2017.
- [117] T. Murakami, K. Niemi, T. Gans, D. O’Connell, W. G. Graham, “Afterglow chemistry of atmospheric-pressure helium–oxygen plasmas with humid air impurity”, *Plasma Sources Sci. Technol.* **23**, 025005 Feb. 2014.
- [118] T. Murakami, K. Niemi, T. Gans, D. O’Connell, W. G. Graham, “Chemical kinetics and reactive species in atmospheric pressure helium–oxygen plasmas with humid-air impurities”, *Plasma Sources Sci. Technol.* **22**, 015003 Dec. 2012.
- [119] W. V. Gaens, A. Bogaerts, “Kinetic modelling for an atmospheric pressure argon plasma jet in humid air”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46**, 275201 June 2013.
- [120] W. V. Gaens, A. Bogaerts, “Reaction pathways of biomedically active species in an Ar plasma jet”, *Plasma Sources Sci. Technol.* **23**, 035015 May 2014.
- [121] W. V. Gaens, P. J. Bruggeman, A. Bogaerts, “Numerical analysis of the NO and O generation mechanism in a needle-type plasma jet”, *New J. Phys.* **16**, 063054 June 2014.
- [122] W. V. Gaens, S. Iseni, A. Schmidt-Bleker, K.-D. Weltmann, S. Reuter, A. Bogaerts, “Numerical analysis of the effect of nitrogen and oxygen admixtures on the chemistry

- of an argon plasma jet operating at atmospheric pressure”, *New J. Phys.* **17**, 033003 Mar. 2015.
- [123] P. Bruggeman, C. Leys, “Non-thermal plasmas in and in contact with liquids”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 053001 Feb. 2009.
- [124] S. Samukawa, M. Hori, S. Rauf, K. Tachibana, P. Bruggeman, G. Kroesen, J. C. Whitehead, A. B. Murphy, A. F. Gutsol, S. Starikovskaia, U. Kortshagen, J.-P. Boeuf, T. J. Sommerer, M. J. Kushner, U. Czarnetzki, N. Mason, “The 2012 Plasma Roadmap”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45**, 253001 June 2012.
- [125] P. J. Bruggeman et al., “Plasma–liquid interactions: a review and roadmap”, *Plasma Sources Sci. Technol.* **25**, 053002 Sept. 2016.
- [126] K. R. Stalder, D. F. McMillen, J. Woloszko, “Electrosurgical plasmas”, *Journal of Physics D: Applied Physics* **38**, 1728–1738 June 2005.
- [127] P. Šunka, “Pulse electrical discharges in water and their applications”, *Physics of Plasmas* **8**, 2587–2594 Apr. 2001.
- [128] G. Fridman, G. Friedman, A. Gutsol, A. B. Shekhter, V. N. Vasilets, A. Fridman, “Applied Plasma Medicine”, *Plasma Processes and Polymers* **5**, 6, 503–533 2008.
- [129] K.-W. Jo, M.-G. Kim, S.-M. Shin, J.-H. Lee, “Microplasma generation in a sealed microfluidic glass chip using a water electrode”, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 011503 Jan. 2008.
- [130] B. Mitra, B. Levey, Y. B. Gianchandani, “Hybrid Arc/Glow Microdischarges at Atmospheric Pressure and Their Use in Portable Systems for Liquid and Gas Sensing”, *IEEE Transactions on Plasma Science* **36**, 1913–1924 Aug. 2008.
- [131] M. R. Webb, G. M. Hieftje, “Spectrochemical Analysis by Using Discharge Devices with Solution Electrodes”, *Anal. Chem.* **81**, 862–867 Feb. 2009.
- [132] M. Smoluch, P. Mielczarek, J. Silberring, “Plasma-based ambient ionization mass spectrometry in bioanalytical sciences”, *Mass Spectrometry Reviews* **35**, 1, 22–34 2016.
- [133] F. Brech, L. Cross, “Optical microemission stimulated by a ruby laser”, *Applied Spectroscopy* **16**, 59 1962.
-



## REFERENCE

---

- [134] M. D. Perry, B. C. Stuart, P. S. Banks, M. D. Feit, V. Yanovsky, A. M. Rubenchik, “Ultrashort-pulse laser machining of dielectric materials”, *Journal of Applied Physics* **85**, 6803–6810 Apr. 1999.
- [135] R. Kodama, P. A. Norreys, K. Mima, A. E. Dangor, R. G. Evans, H. Fujita, Y. Kitagawa, K. Krushelnick, T. Miyakoshi, N. Miyanaga, T. Norimatsu, S. J. Rose, T. Shozaki, K. Shigemori, A. Sunahara, M. Tambo, K. A. Tanaka, Y. Toyama, T. Yamanaka, M. Zepf, “Fast heating of ultrahigh-density plasma as a step towards laser fusion ignition”, *Nature* **412**, 798–802 Aug. 2001.
- [136] 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**, 1–22 Dec. 2013.
- [137] C. G. Morgan, “Laser-induced breakdown of gases”, *Rep. Prog. Phys.* **38**, 621–665 May 1975.
- [138] M. Thiyagarajan, S. Thompson, “Optical breakdown threshold investigation of 1064 nm laser induced air plasmas”, *Journal of Applied Physics* **111**, 073302 Apr. 2012.
- [139] R. T. Brown, D. C. Smith, “Laser-induced gas breakdown in the presence of pre-ionization”, *Appl. Phys. Lett.* **22**, 245–247 Mar. 1973.
- [140] A. P. Yalin, N. Wilvert, C. Dumitrache, S. Joshi, M. N. Schneider, “Laser plasma formation assisted by ultraviolet pre-ionization”, *Physics of Plasmas* **21**, 103511 Oct. 2014.
- [141] E. A. D. Carbone, J. M. Palomares, S. Hübner, E. Iordanova, J. J. A. M. v. d. Mullen, “Revision of the criterion to avoid electron heating during laser aided plasma diagnostics (LAPD)”, *J. Inst.* **7**, C01016–C01016 Jan. 2012.
- [142] G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure: Spectra of Diatomic Molecules*, New York: Van Nostrand Reinhold Company, 2nd ed., 1950.
- [143] M. D. Wheeler, S. M. Newman, A. J. Orr-Ewing, M. N. R. Ashfold, “Cavity ring-down spectroscopy”, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **94**, 337–351 Jan. 1998.

- [144] G. Berden, R. Peeters, G. Meijer, “Cavity ring-down spectroscopy: Experimental schemes and applications”, *International Reviews in Physical Chemistry* **19**, 565–607 Oct. 2000.
- [145] I. Labazan, S. Rudić, S. Milošević, “Nonlinear effects in pulsed cavity ringdown spectroscopy of lithium vapour”, *Chemical Physics Letters* **320**, 613–622 Apr. 2000.
- [146] M. Tsumaki, T. Ito, “Optical emission spectroscopy of atmospheric-pressure non-equilibrium plasma with mist injection”, *AIP Advances* **7**, 125211 Dec. 2017.
- [147] A. Y. Nikiforov, C. Leys, M. A. Gonzalez, J. L. Walsh, “Electron density measurement in atmospheric pressure plasma jets: Stark broadening of hydrogenated and non-hydrogenated lines”, *Plasma Sources Sci. Technol.* **24**, 034001 Apr. 2015.
- [148] Z.-S. . Chang, G.-J. . Zhang, X.-J. . Shao, Z.-H. . Zhang, “Diagnosis of gas temperature, electron temperature, and electron density in helium atmospheric pressure plasma jet”, *Physics of Plasmas* **19**, 073513 July 2012.
- [149] C. Reininger, K. Woodfield, J. D. Keelor, A. Kaylor, F. M. Fernández, P. B. Farnsworth, “Absolute number densities of helium metastable atoms determined by atomic absorption spectroscopy in helium plasma-based discharges used as ambient desorption/ionization sources for mass spectrometry”, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **100**, 98–104 Oct. 2014.
- [150] J. Winter, J. S. Sousa, N. Sadeghi, A. Schmidt-Bleker, S. Reuter, V. Puech, “The spatio-temporal distribution of He ( $2^3S_1$ ) metastable atoms in a MHz-driven helium plasma jet is influenced by the oxygen/nitrogen ratio of the surrounding atmosphere”, *Plasma Sources Sci. Technol.* **24**, 025015 Mar. 2015.
- [151] D. Schröder, H. Bahre, N. Knake, J. Winter, T. d. l. Arcos, V. S.-v. d. Gathen, “Influence of target surfaces on the atomic oxygen distribution in the effluent of a micro-scaled atmospheric pressure plasma jet”, *Plasma Sources Sci. Technol.* **21**, 024007 Apr. 2012.
- [152] M. S. Heywood, N. Taylor, P. B. Farnsworth, “Measurement of Helium Metastable Atom Densities in a Plasma-Based Ambient Ionization Source”, *Anal. Chem.* **83**, 6493–6499 Sept. 2011.

## REFERENCE

---

- [153] G. V. Naidis, “Modelling of plasma bullet propagation along a helium jet in ambient air”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**, 215203 May 2011.
- [154] D. Breden, K. Miki, L. L. Raja, “Computational study of cold atmospheric nanosecond pulsed helium plasma jet in air”, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 111501 Sept. 2011.
- [155] S. A. Norberg, E. Johnsen, M. J. Kushner, “Helium atmospheric pressure plasma jets touching dielectric and metal surfaces”, *Journal of Applied Physics* **118**, 013301 July 2015.
- [156] J.-P. Boeuf, L. L. Yang, L. C. Pitchford, “Dynamics of a guided streamer (‘plasma bullet’) in a helium jet in air at atmospheric pressure”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46**, 015201 Nov. 2012.
- [157] M. Yousfi, O. Eichwald, N. Merbahi, N. Jomaa, “Analysis of ionization wave dynamics in low-temperature plasma jets from fluid modeling supported by experimental investigations”, *Plasma Sources Sci. Technol.* **21**, 045003 June 2012.
- [158] S. Soubacq, P. Pignolet, E. Schall, J. Batina, “Investigation of a gas breakdown process in a laser-plasma experiment”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37**, 2686–2702 Sept. 2004.
- [159] L. ten Bosch, R. Köhler, R. Ortman, S. Wieneke, W. Viöl, “Insecticidal Effects of Plasma Treated Water”, *Int J Environ Res Public Health* **14** Dec. 2017.
- [160] N. T. Quyen, T. Traikool, R. Nitorisavut, T. Onjun, “Improvement of water quality using dielectric barrier discharge plasma”, *J. Phys.: Conf. Ser.* **860**, 012031 June 2017.

# Curriculum Vitae

**D**ean Popović rođen je 16. lipnja 1991. u Zagrebu, gdje je 2009. godine završio XIII. gimnaziju. Iste godine upisuje istraživački smjer fizike na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. 15. srpnja 2014. brani diplomski rad pod nazivom "Termosalientni (termoodskočni) materijali: primjer N'-2- propiliden-4-hidroksibenzohidrazida", mentor dr. sc. Željko Skoko. Upisuje doktorski studij Atomske i molekulske fizike na Sveučilištu u Zagrebu u studenom 2014. U siječnju 2015. počinje raditi na Institutu za fiziku kao asistent i suradnik na projektu HrZZ-IP-11-2013-2753 pod nazivom "Dijagnostika interakcija lasera i hladne plazme", s dr. sc. Slobodanom Miloševićem kao voditeljem projekta. Tokom svog novačkog staža, bio je suradnik na 7 znanstvenih projekata. Sudjelovao je na 4 ljetne škole i 10 znanstvenih konferencija. Koautor je na 7 znanstvenih radova od kojih je jedan trenutno na recenziji, te 1 konferencijskom radu i 21 konferencijskom sažetku.



## Znanstveni radovi u časopisima s međunarodnom recenzijom

7. D. Popović, M. Bišćan, S. Milošević: Laser induced breakdown in pulsed helium atmospheric pressure plasma jet, poslano u *Plasma Sources Science and Technology*, (2019)
6. V. Stulić, T. Vukušić, A. Butorac, D. Popović, and Z. Herceg: Proteomic analysis of *Saccharomyces cerevisiae* response to plasma treatment, *International Journal of Food Microbiology* **292** (2019) 171–183
5. A. Jurov, D. Popović, I. Šrut Rakić, I. Delač Marion, G. Filipič, J. Kovač, U. Cvelbar, N. Krstulović: Atmospheric pressure plasma jet–assisted impregnation of gold nanoparticles into PVC polymer for various applications, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* (2018) 1-12
4. V. Stulić, T. Vukušić, A. Režek Jambrak, V. Bačun-Družina, D. Popović, J. Mrvčić, Z. Herceg: Quantitative microbial assessment for *Escherichia coli* after treatment by high voltage gas phase plasma, *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 2018.
3. I. Lončarić, J. Popović, V. Despoja, S. Burazer, I. Grgičević, D. Popović, Ž. Skoko: Reversible Thermosensitive Effect of N'-2-Propylidene-4-hydroxybenzohydrazide Accompanied by an Immense Negative Compressibility: Structural and Theoretical Arguments Aiming toward the Elucidation of Jumping Phenomenon, *Crystal Growth & Design* **17** (2017), 8, 4445–4453
2. R. Zaplotnik, M. Bišćan, D. Popović, M. Mozetič, and S. Milošević: Metastable helium atom density in a single electrode atmospheric plasma jet during sample treatment, *Plasma Sources Science and Technology* **25** (2016) 3, 035023
1. R. Zaplotnik, M. Bišćan, N. Krstulović, D. Popović, and S. Milošević: Cavity ring-down spectroscopy for atmospheric pressure plasma jet analysis, *Plasma Sources Science and Technology* **24** (2015) 5, 054004

## Znanstveni radovi u zbornicima skupova s međunarodnom recenzijom

1. Ercegović Ražić, Sanja; Bišćan, Marijan; Milošević, Slobodan; Popović, Dean; Jurković, Tina Testing of Physical Properties of Spun Yarns after Atmospheric Argon Plasma Treatment. // Book of Proceedings of 8th International Textile, Clothing & Design Conference / Hursa Šajatović A.& Vujasinović E. (ur.). Zagreb: University of Zagreb Faculty of Textile Technology, 2016. str. 275-280 (poster, međunarodna recenzija, cjeloviti rad (in extenso), znanstveni)

## Sažeci u zbornicima skupova

21. Popović, Dean; Bišćan, Marijan; Milošević, Slobodan Coupling of laser produced plasma and atmospheric pressure plasma jet. // 25th INTERNATIONAL SCIENTIFIC MEETING ON VACUUM SCIENCE AND TECHNIQUE, PROGRAMME AND BOOK OF ABSTRACTS / Janez Kovač, Ita Junkar (ur.). Ljubljana: Društvo za vakuumsko tehniku Slovenije, Ljubljana, Slovenia, 2018. str. 39-39 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
  20. Mozetič, Miran; Vesel, Alenka; Cvelbar, Uroš; Junkar, Ita; Zaplotnik, Rok; Krstulović, Nikša; Šantak, Vedran; Bišćan, Marijan; Popović, Dean; Tarle, Zrinka; Milošević, Slobodan CHARACTERIZATION OF NON-EQUILIBRIUM GASEOUS PLASMA BY OPTICAL EMISSION SPECTROSCOPY. // 25th INTERNATIONAL SCIENTIFIC MEETING ON VACUUM SCIENCE AND TECHNIQUE / Kovač, Janez ; Junkar, Ita (ur.). Ljubljana: Infokart d.o.o., 2018. str. 37-37. (<https://www.bib.irb.hr/949282>) (poster, sažetak, znanstveni)
  19. Bišćan, Marijan; Vukušić, Tomislava; Stulić, Višnja; Popović, Dean; Herceg, Zoran; Milošević, Slobodan Optical emission spectroscopy characterisation of plasma reactors for liquid food treatments. // International Conference on Plasmas with Liquids (ICPL 2017), Conference program Book of Abstracts / Lukeš, Petr ; Kolářek, Karel (ur.). Prag: Institute of Plasma Physics, 2017. str. 65-65 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
  18. Milošević, Slobodan; Popović, Dean; Bišćan, Marijan Characterisation of plasma source based on single electrode atmospheric pressure plasma jets operating in closed volume. // International Conference on Plasmas with Liquids (ICPL 2017),
-

- Conference program Book of Abstracts / Lukeš, Petr ; Kolaček, Karel (ur.). Prag: Institute of Plasma Physics, 2017. str. 68-68 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
17. Milošević, Slobodan; Bišćan, Marijan; Popović, Dean LOW PRESSURE DBD PLASMA TREATMENT OF SEEDS. // 24th International Scientific Meeting on Vacuum Science and Technique Book of Abstracts / Buljan, Maja ; Karlušić, Marko (ur.). Zagreb: Hrvatsko vakuumsko društvo, 2017. str. 19-20 (poster, podatak o recenziji nije dostupan, sažetak, znanstveni)
  16. Popović, Dean Mixing of hot and cold plasma. // 24th International Scientific Meeting on Vacuum Science and Technique, Book of Abstracts / Buljan, Maja ; Karlušić, Marko (ur.). Zagreb: Hrvatsko vakuumsko društvo, 2017. str. 13-13 (pozvano predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
  15. Maletić, Dejan; Popović, Dean; Puač, Nevena; Bišćan, Marijan; Malović, Gordana; Milošević, Slobodan; Petrović, Zoran Lj Laser plasma interaction with atmospheric pressure plasma jet in contact with liquid water. // 7th Central European Symposium on Plasma Chemistry, Scientific program and Book of abstracts / Milošević, Slobodan ; Krstulović, Nikša (ur.). Zagreb: Institut za fiziku, 2017. str. 99-99 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
  14. Beuc, Robert; Popović, Dean; Bišćan, Marijan; Movre, Mladen; Milošević, Slobodan Optical spectra of carbon-monoxide molecule: fast quantum mechanical simulation. // 7th Central European Symposium on Plasma Chemistry, Scientific Program & Book of abstract / Slobodan Milošević and Nikša Krstulović (ur.). Zagreb: Institut of Physics, 2017. str. 97-97. (<https://www.bib.irb.hr/900737>) (poster, sažetak, znanstveni)
  13. Schlemmer, Werner; Reishofer, David; Popović, Dean; Niegelhell, Katrin; Fischer, Wolfgang; Weißl, Michale; Krstulovic, Niksa; Spirk, Stefan Plasma assisted modification of cellulosic substrates and their impregnation of nanoparticles synthesized by laser ablation in water. // 5th EPNOE International POLYSACCHARIDE CONFERENCE Jena, Njemačka, 2017. str. 240-240 (poster, sažetak, ostalo)
  12. Popović, Dean; Bišćan, Marijan; Šegedin, Nikola; Milošević, Slobodan Gas or plasma jet: Targets for Laser Induced Breakdown Spectroscopy. // 7th Central Euro-



- pean Symposium on Plasma Chemistry, Scientific Program and Book of Abstracts / Milošević, Slobodan ; Krstulović, Nikša (ur.). Zagreb: Institut za fiziku, Zagreb, 2017. str. 118-118 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
11. Bišćan, Marijan; Popović, Dean; Milošević, Slobodan Parsley (*Petroselinum crispum*) seeds treated by low-pressure DBD oxygen and air plasma: germination and growth. // 7th Central European Symposium on Plasma Chemistry, Scientific Program and Book of Abstracts / Milošević, Slobodan ; Krstulović, Nikša (ur.). Zagreb: Institut za fiziku, Zagreb, 2017. str. 85-85 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
  10. Popović, Dean; Bišćan, Marijan; Milošević, Slobodan Immersion of single electrode atmospheric pressure plasma jet into deionized water. // International Conference on Plasmas with Liquids (ICPL 2017), Conference Program and Book of Abstracts / Lukeš, Petr ; Kolaček, Karel (ur.). Prag: Institute of Plasma Physics CAS, 2017. str. 74-74 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
  9. Popović, Dean; Bišćan, Marijan; Beuc, Robert; Milošević, Slobodan Optical emission spectroscopy of atmospheric pressure plasma jets in various background gases. // Bioplasmas and Plasmas with Liquids, Book of abstracts / Colombo, Vittorio ; Gherardi, Matteo (ur.). Bologna: Università di Bologna, 2015. str. 76-76 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
  8. Popović, Dean; Bišćan, Marijan; Beuc, Robert; Milošević, Slobodan Study of cold plasma jets in different ambiental gases. // 16th Joint Vacuum Conference (JVC-16), 14th European Vacuum Conference (EVC-14), 23rd Croatian-Slovenian Vacuum Meeting PROGRAMME AND BOOK OF ABSTRACTS / Kovač, Janez ; Jakša, Gregor (ur.). Ljubljana: Slovenian Society for Vacuum Technique (DVTS), 2016. str. 63-64 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
  7. Popović, Dean; Zaplotnik, Rok; Bišćan, Marijan; Milošević, Slobodan Diagnostics of atmospheric pressure plasma jets during treatment of various samples. // 16th Joint Vacuum Conference (JVC-16) 14th European Vacuum Conference (EVC-14) 23rd Croatian-Slovenian Vacuum Meeting PROGRAMME AND BOOK OF ABSTRACTS / Kovač, Janez ; Jakša, Gregor (ur.). Ljubljana: Slovenian Society for Vacuum Technique (DVTS), 2016. str. 87-87 (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
-

6. Zaplotnik, Rok; Bišćan, Marijan; Popović, Dean; Milošević, Slobodan Helium metastable density within atmospheric pressure plasma jet during treatment of various samples. // BIOPLASMAS & PLASMAS WITH LIQUIDS / Colombo, Vittorio ; Gherardi, Matteo (ur.). Bolonja: University Bologna, 2015. str. 55-55 (poster, sažetak, znanstveni)
  
5. Zaplotnik, Rok; Bišćan, Marijan; Krstulović, Nikša; Popović, Dean; Milošević, Slobodan Diagnostics of atmospheric pressure plasma jet by cavity ring-down spectroscopy. // 6th Central European Symposium on Plasma Chemistry / Paradisi ; Cristina ; Marotta, Ester (ur.). Padova: Padova University Press, 2015. str. 47-47 (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
  
4. Skoko, Željko; Popović, Jasminka; Popović, Dean Thermosolient shuttle: N'-2-propylidene-4-hydroxybenzohydrazide. // Acta Crystallographica Section A Rovinj, Hrvatska, 2015. str. s455-s455 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
  
3. Bišćan, Marijan; Šantak, Vedran; Zaplotnik, Rok; Popović, Dean; Tarle, Zrinka; Milošević, Slobodan Optical emission spectroscopy during treatment of hard dental tissue and dental materials. // Bioplasmas and Plasmas with Liquids, Book of Abstracts / Vittorio Colombo and Matteo Gherardi (ur.). Bologna, 2015. str. 108-108 (poster, sažetak, znanstveni)
  
2. Popović, Dean; Bišćan, Marijan; Zaplotnik, Rok; Beuc, Robert; Milošević, Slobodan STUDY OF ATMOSPHERIC PRESSURE PLASMA JET FROM OPEN AIR TO VACUUM. // 22nd INTERNATIONAL SCIENTIFIC MEETING ON VACUUM SCIENCE AND TECHNIQUE, PROGRAMME AND BOOK OF ABSTRACTS / Kovač, Janez ; Jakša, Gregor (ur.). Ljubljana: Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, 2015. str. 45-45 (poster, sažetak, znanstveni)
  
1. Željko Skoko, Željko; Popović, Dean; Popović, Jasminka; Molčanov, Krešimir; Popović, Stanko Jumping Crystals - a case of 4-hydroxy-N' - isopropylidenebenzohydrazide. // Book of Abstract of the 22nd Slo\_Cro Crystallographic Meeting Logarska dolina, Slovenija, 2014. (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)