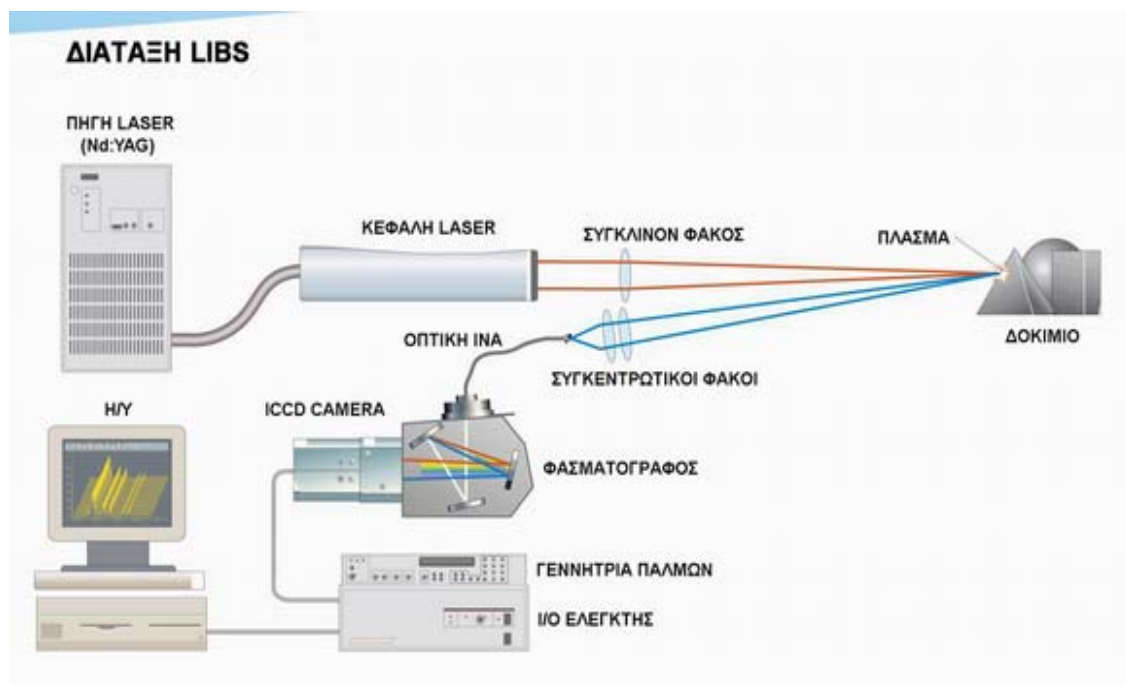


**ΤΕΙ ΚΡΗΤΗΣ**  
**ΣΧΟΛΗ Σ.Τ.Ε.Φ**  
**ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΙΑΤΡΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ**

**ΠΤΥΧΙΑΚΗ**

**ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΔΙΑΓΝΩΣΤΙΚΗΣ ΤΕΧΝΙΚΗΣ**  
**LIBS ΣΕ ΒΙΟΪΛΙΚΑ ΚΑΙ ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΥΣ ΙΣΤΟΥΣ**



**ΕΙΣΗΓΗΤΗΣ: ΣΑΒΒΑΚΗΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ**  
**ΣΠΟΥΔΑΣΤΗΣ: ΚΟΡΤΙΔΗΣ ΙΩΑΝΝΗΣ**

**ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2004**

Αφιερωμένη στους γονείς μου

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

### ΠΡΟΛΟΓΟΣ

### ΕΝΟΤΗΤΑ Ι

Σελ.

#### **ΘΕΩΡΙΑ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ ΕΠΑΓΟΜΕΝΟΥ ΑΠΟ LASER**

<b>1. ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ LASER ΚΑΙ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ.....</b>	<b>8</b>
<b>2. ΟΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΚΥΚΛΟΣ ΖΩΗΣ ΤΟΥ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ.....</b>	<b>9</b>
2I. Δημιουργία πλάσματος κατά την ακτινοβόληση του υλικού.....	11
2II. Παραγωγή ουδετέρων διεγερμένων σωματιδίων.....	11
2III. Αποδιέγερση σωματιδίων σε χαμηλότερες ενεργειακές στάθμες.....	12
<b>3. ΑΤΟΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΣΤΟ ΠΛΑΣΜΑ.....</b>	<b>13</b>
<b>4. ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΤΟΥ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ.....</b>	<b>13</b>
4I. Μήκος κύματος εκπομπής του Laser (IR-UV).....	13
4II. Ενέργεια παλμού του laser.....	20
4III. Φυσικές ιδιότητες της μήτρας του δείγματος αλλά και των υπολοίπων περιεχόντων στοιχείων.....	24
4IV. Η πίεση του περιβάλλοντος αερίου και το είδος του.....	25
4V. Επίδραση του χρόνου καθυστέρησης στο φθορισμό.....	25
<b>5. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ.....</b>	<b>26</b>
<b>6. ΓΕΝΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ.....</b>	<b>32</b>
6I. Εισαγωγή.....	32
6II. Φάσματα – Σωματιδιακή φύση του φωτός.....	33
6III. <b>A. ΕΙΔΗ ΦΑΣΜΑΤΩΝ.....</b>	<b>34</b>
A. 1. Φάσμα ατόμου Υδρογόνου.....	35
A. 2. Άτομο του Bohr.....	37
6III. <b>B. ΦΑΣΜΑ ΕΚΠΟΜΠΗΣ.....</b>	<b>39</b>
B. 1. Συνεχές φάσμα εκπομπής (Continuous Spectrum).....	39
B. 2. Γραμμικό φάσμα εκπομπής.....	41

<b>6III. Γ. ΦΑΣΜΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ.....</b>	<b>42</b>
Γ. 1. Ταινιωτό φάσμα απορρόφησης.....	43
Γ. 2. Γραμμικό φάσμα απορρόφησης.....	43
<b>6III. Δ. ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ.....</b>	<b>43</b>
Δ. 1. Φάσμα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.....	45
<b>7. ΟΡΓΑΝΩΣΗ ΥΛΗΣ</b>	
7I. Άτομο.....	46
7II. Μόριο.....	50
<b>8. ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ – ΥΛΗΣ</b>	
<b>8I. Α. ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ.....</b>	<b>52</b>
Α. 1. Εξωτερικό φωτοηλεκτρικό φαινόμενο ή φωτοηλεκτρική εκπομπή .....	56
Α. 2. Εσωτερικό φωτοηλεκτρικό φαινόμενο ή φωτοαγωγιμότητα.....	57
<b>8II. Β. ΔΙΑΘΛΑΣΗ (Refraction) ή ΣΚΕΔΑΣΗ.....</b>	<b>58</b>
Β. 1. Απορρόφηση – Σκέδαση του φωτός στους βιολογικούς ιστούς.....	59
<b>8III. Γ. ΑΝΑΚΛΑΣΗ (REFLECTION).....</b>	<b>63</b>
Γ. 1. Ανάκλαση στους βιολογικούς ιστούς.....	63
<b>8IV. ΣΥΜΒΟΛΗ ΚΑΙ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ.....</b>	<b>65</b>
IV. 1. Διαίρεση μετώπου κύματος.....	65
IV. 2. Διαίρεση πλάτους.....	66
<b>8V. ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΟΥ ΦΩΤΟΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗ ΤΩΝ ΙΣΤΩΝ.....</b>	<b>66</b>
<b>8VI. ΒΑΘΟΣ ΔΙΕΙΣΔΥΣΗΣ ΚΑΙ ΜΗΚΟΣ ΚΥΜΑΤΟΣ.....</b>	<b>68</b>
<b>8VII. ΜΕΘΟΔΟΣ L.I.B.S.....</b>	<b>69</b>
VII. 1. Πλεονεκτήματα της μεθόδου LIBS.....	69
VII. 2. Βιβλιογραφική ανασκόπηση.....	70
VII. 3. Περιγραφή της τεχνικής LIBS.....	74
VII. 4. Εφαρμογές της τεχνικής LIBS.....	74



## ΕΝΟΤΗΤΑ II

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

#### ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΑΠΟΔΟΜΟΥΜΕΝΩΝ ΘΡΑΥΣΜΑΤΩΝ ΜΕΣΩ LASER ΚΑΘΩΣ ΚΑΙ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ

##### **1. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ**

1. I. Laser Nd:YAG, Q-Switched, 106 nm.....	77
1. II. Τα οπτικά που χρησιμοποιήθηκαν για την εστίαση της δέσμης laser.....	78
1. III. Το σύστημα συλλογής του εκπεμπόμενου φωτός του πλάσματος (οπτική ίνα).....	78
1. IV. Το σύστημα συγχρονισμού (Delay Generator).....	81
1. V. Το σύστημα ανάλυσης του φωτός του πλάσματος (Φασματογράφος).....	83
1. VI. Το σύστημα ανίχνευσης των διαχωρισμένων πλέον φασμάτων εκπομπής (ICCD camera).....	89

##### **2. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ LIBS.....**

97

##### **3. ΥΛΙΚΑ – ΣΤΟΧΟΙ.....**

99

##### 3. I. ΒΙΟΪΛΙΚΑ.....

100

##### 3. II. ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΙ ΙΣΤΟΙ.....

111

##### **4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ.....**

112

##### 4. I. ΔΟΚΙΜΙΟ 1<sup>ο</sup>.....

113

##### 4. II. ΔΟΚΙΜΙΟ 2<sup>ο</sup>.....

122

##### 4. III. ΔΟΚΙΜΙΟ 3<sup>ο</sup> ΚΑΙ 4<sup>ο</sup>.....

130

##### 4. IV. ΔΟΚΙΜΙΟ 5<sup>ο</sup>.....

135

##### **ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....**

138

##### **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....**

139

##### **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....**

143

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η πτυχιακή εργασία που αναλύεται παρακάτω δεν θα μπορούσε να διεκπεραιωθεί χωρίς την πολύτιμη καθοδήγηση και βοήθεια όλων όσων καθηγητών μου εμπλέκονται στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Υλικών – Laser του Γ.Τ.Θ.Ε. της Σχολής Σ.Τ.Ε.Φ του Τ.Ε.Ι. Κρήτης, όπως και τη στήριξη των φίλων και συναδέλφων μου.

Γι' αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον κ. Κώστα Σαββάκη, Διευθυντή της σχολής Σ.Τ.Ε.Φ. του Τ.Ε.Ι. Κρήτης, εισηγητή και υπεύθυνο για την επίβλεψη της πτυχιακής μου, για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με αυτό το τόσο ενδιαφέρον αντικείμενο καθώς και για την πολύτιμη βοήθεια που μου πρόσφερε απλόχερα όπου και όποτε του ζητήθηκε, όπως και για τη συμπαράσταση που μου έδειξε σε αρκετά προβλήματα που αντιμετώπισα στη διάρκεια της πτυχιακής μου.

Θερμά θέλω να ευχαριστήσω τον κ. Μανώλη Κουδουμά, Καθηγητή και Προϊστάμενο του Τμήματος Ηλεκτρολογίας του Τ.Ε.Ι. Κρήτης για τη συνεργασία και την καθοδήγηση που μου πρόσφερε, χωρίς την ύπαρξη του οποίου η ολοκλήρωση της πτυχιακής αυτής εργασίας θα ήταν αδύνατη. Επίσης θέλω να ευχαριστήσω θερμά τον Δρ. Δ. Άγγλο για τη στήριξη του στο χώρο του Εργαστηρίου Ηλεκτρονικής Δομής και Laser του Ινστιτούτου Τεχνολογίας και Έρευνας, όπου και πραγματοποιήθηκε ένα μεγάλο μέρος της εργαστηριακής ενότητας της πτυχιακής αυτής. Καθώς και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε.

Δεν θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω την κ. Αλίνα Μελεσανάκη, Συντηρήτρια Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης με ειδικότητα στις αναλύσεις με Laser για την κατανόηση που έδειξε κατά τη διάρκεια παραμονής μου στο Εργαστήριο Ηλεκτρονικής Δομής και Laser του Ι.Τ.Ε. καθώς και για συμβουλές και διορθώσεις που μου παρείχε κατά τη συνεργασία μας.

Τέλος, ευχαριστώ ιδιαίτερα τον καθηγητή Καθάρακη Μιχάλη για τις συστάσεις και διορθώσεις που μου παρείχε στα πλαίσια της επιστημονικής πληρότητας της εργασίας αυτής.

## **ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΔΙΑΓΝΩΣΤΙΚΗΣ ΤΕΧΝΙΚΗΣ LIBS (Laser-Induced-Breakdown-Spectroscopy) ΣΕ ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΥΣ ΙΣΤΟΥΣ ΚΑΙ ΒΙΟΪΛΙΚΑ**

### **Σύντομη περιγραφή και σκοπός της εργασίας:**

Σκοπός αυτής της πτυχιακής εργασίας είναι η φασματοσκοπική ανίχνευση των θραυσμάτων φωτοαποδόμησης διαφόρων βιοϋλικών και βιολογικών ιστών, σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης, όταν αυτά ακτινοβολούνται με Laser υψηλής πυκνότητας ισχύος όπως Nd:YAG (Yttrium Aluminum Garnet).

Η συγκεκριμένη πτυχιακή εργασία αναπτύχθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Υλικών με Laser, του ΤΕΙ Κρήτης, χρησιμοποιώντας την πειραματική διάταξη του ίδιου εργαστηρίου. Αφού πρώτα ελέγχθηκε η συμπεριφορά και η αποτελεσματικότητά της.

Η φασματοσκοπική αυτή ανίχνευση της εργασίας πραγματοποιείται με τον εντοπισμό των φασματικών γραμμών εκπομπής συμπλεγμάτων ατόμων ή μορίων ή ακόμα και ολόκληρων σύμπλοκων μεγαλομορίων στο φάσμα εκπομπής του νέφους των φωτοαποκολλημένων σωματιδίων.

Κατά το πρώτο και θεωρητικό μέρος της εργασίας, αναπτύσσονται οι απαραίτητες αρχές αναγκαίες για την κατανόηση της μεθόδου LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) και της χρήσης των συσκευών που απαρτίζουν την πειραματική διάταξη.

Στο δεύτερο, πειραματικό μέρος αναφέρονται τα αποτελέσματα της φασματοσκοπικής ανάλυσης των φωτοαποδομημένων θραυσμάτων από τις δύο κατηγορίες υλικών που εξετάστηκαν. Επίσης περιλαμβάνεται, μία πλήρης περιγραφή της διαδικασίας που ακολουθήθηκε προκειμένου να λάβουμε τα πειραματικά αποτελέσματα.

Στο τρίτο μέρος παρατίθενται σχόλια και συμπεράσματα, για τα πειραματικά αποτελέσματα, αλλά και για την μέθοδο LIBS.

## ΕΝΟΤΗΤΑ Ι

### ΘΕΩΡΙΑ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ ΕΠΑΓΟΜΕΝΟΥ ΑΠΟ LASER

#### 1. ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ LASER ΚΑΙ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Ο όρος «αποδόμηση με laser» χρησιμοποιείται για να περιγράψει ένα σύνολο εκρηκτικών αντιδράσεων μεταξύ laser και υλικού. Οι αντιδράσεις αυτές περιλαμβάνουν διοχέτευση οπτικής ενέργειας στο υλικό με αποτέλεσμα την εξαέρωσή του. Παράλληλα λαμβάνουν μέρος φαινόμενα όπως η εκτόξευση δομικών συστατικών του υλικού (πχ. άτομα, ιόντα και μοριακά συγκροτήματα), η παραγωγή ακουστικού κύματος, η δημιουργία πλάσματος και η εκτόνωσή του.

Το πιο ενδιαφέρον και πολύπλοκο φαινόμενο που εμφανίζεται κατά την αλληλεπίδραση ακτινοβολίας laser υψηλής πυκνότητας ισχύος με υλικά (αέρια, υγρά, στερεά), είναι η δημιουργία πλάσματος. Το ενδιαφέρον εντοπίζεται στο φως που εκπέμπει το πλάσμα και αυτό γιατί γίνεται αντικείμενο έρευνας διάφορων διαγνωστικών τεχνικών, όπως: **LIPS** (Laser-Induced Plasma Spectroscopy), **LIBS** (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) κ.α οι οποίες αναλύοντας το φάσμα εκπομπής του πλάσματος αποκαλύπτουν αναλυτικές πληροφορίες για την στοιχειακή σύνθεση των υλικών-στόχων. Ενώ η πολυπλοκότητα του φαινομένου δημιουργίας του πλάσματος έγκειται στην ίδια την σύνθεση των στοιχείων που αποτελούν το πλάσμα.

Το πλάσμα, η λεγόμενη τέταρτη κατάσταση της ύλης, είναι η κατάσταση στην οποία τα μόρια της ύλης έχουν διασπαστεί και τα άτομα βρίσκονται μερικώς (όταν το άτομο δεν έχει χάσει όλα τα ηλεκτρόνια) ή ολικώς ιονισμένα, ενώ η θερμοκρασία είναι πολύ υψηλή ( $10^4 - 10^6$  Kelvin). Παρ' όλα αυτά διατηρείται η συνολική ηλεκτρική ουδετερότητα, γιατί τα ηλεκτρόνια βρίσκονται διασκορπισμένα μέσα στο πλάσμα.

## 2. ΟΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΚΥΚΛΟΣ ΖΩΗΣ ΤΟΥ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ

Το πλάσμα που δημιουργείται κατά την αλληλεπίδραση ακτινοβολίας και ύλης είναι ένα πολύ θερμό μίγμα αέριας, υγρής και στερεής κατάστασης που περιέχει θετικά και αρνητικά ιόντα, ηλεκτρόνια, ουδέτερα άτομα αλλά και συγκροτήματα ατόμων σε διάφορους βαθμούς ιονισμού.

Η έκταση ιονισμού τους εξαρτάται από:

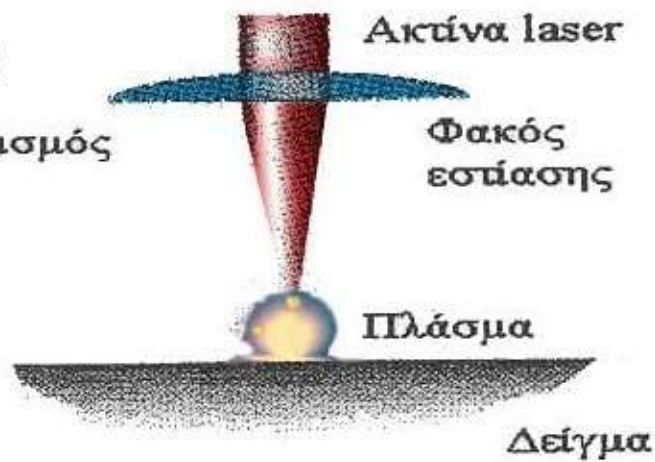
- την θερμοκρασία
- το είδος του laser
- και από τις φυσικές ιδιότητες των στοιχείων που περιέχονται στο προς αποδόμηση υλικό.
- Ένα πλήθος άλλων παραμέτρων η παραμικρή αλλαγή των οποίων μπορεί να προκαλέσει τεράστιες αλλαγές στο φαινόμενο.

Ο κύκλος ζωής ενός πλάσματος επαγόμενου από laser μπορεί να διαχωριστεί σε τρία στάδια:

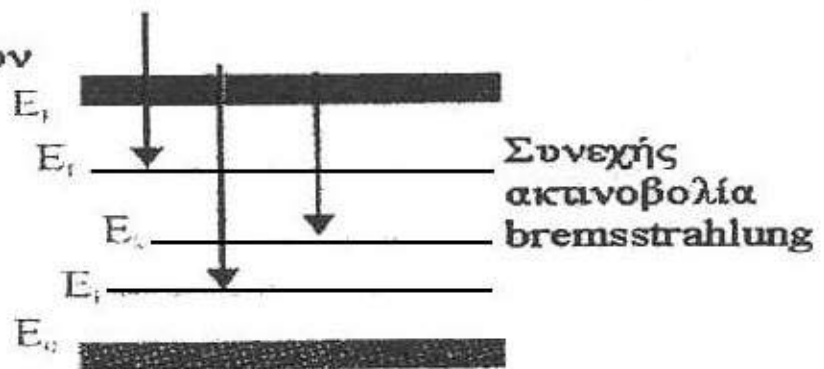
- α) Την δημιουργία πλάσματος κατά την ακτινοβολήση του υλικού.
- β) Την παραγωγή ουδετέρων ατόμων σε υψηλές ενεργειακές καταστάσεις από την επανασύνδεση ιόντων και ηλεκτρονίων (recombination).
- γ) Και τέλος, την αποδιέγερση ατόμων σε χαμηλότερες ενεργειακές καταστάσεις με αποτέλεσμα την εκπομπή φωτονίων (relaxation).

Στο σχήμα που παρουσιάζεται στη συνέχεια απεικονίζονται τα τρία βασικά στάδια του κύκλου ζωής του πλάσματος.

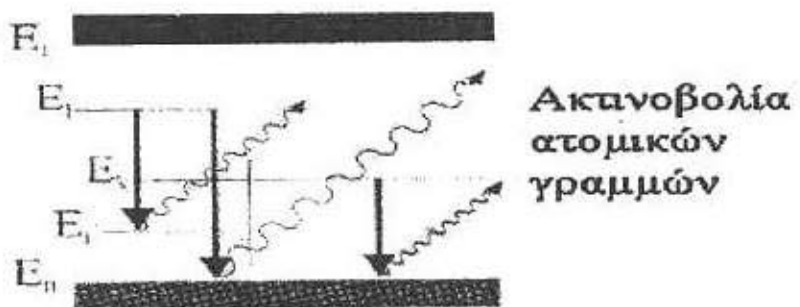
Στάδιο 1ο: 0-10ns  
 Έναρξη πλάσματος  
 Θερμικός ή  
 πολυφωτονικός ιονισμός



Στάδιο 2ο:  
 Περίπου 100ns  
 Παραγωγή ουδετέρων  
 σωματιδίων σε  
 διεγερμένες  
 καταστάσεις



Στάδιο 3ο:  
 Μερικά μs  
 Αποδιέγερση σε  
 χαμηλότερες  
 ενεργειακές  
 καταστάσεις



Σχήμα 1. Ο κύκλος ζωής του πλάσματος.

## **2I. ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΣΤΑΔΙΟ 1<sup>ο</sup>:**

Η έναρξη της δημιουργίας του πλάσματος είναι εν γένει διαφορετική ανάμεσα σε αγώγιμα υλικά και μονωτές, κυρίως λόγω της απουσίας ελεύθερων ηλεκτρονίων στους δεύτερους. Έτσι στις περιπτώσεις μη αγώγιμων υλικών, η δημιουργία του πλάσματος αρχίζει με κάποια ελεύθερα ηλεκτρόνια στην εστία της ακτινοβολίας laser. Παρ' όλο που η ενέργεια ανά φωτόνιο της ακτινοβολίας laser είναι στις περισσότερες περιπτώσεις αρκετά μικρότερη από το έργο ιονισμού των ατόμων στα μονωτικά υλικά μπορούν να παραχθούν ελεύθερα ηλεκτρόνια αν η ένταση της δέσμης του laser είναι αρκετά μεγάλη. Για παράδειγμα, ενώ ένα τυπικό έργο ιονισμού είναι γύρω στα 10eV, η ενέργεια ανά φωτόνιο για ένα Nd:YAG laser στα 1064 nm (που εμείς χρησιμοποιήσαμε) είναι 1,17eV.

***Αυτή η διαδικασία μπορεί να δικαιολογηθεί με το φαινόμενο του πολυφωτονικού ιονισμού, όπου δύο ή περισσότερα φωτόνια απορροφώνται ταυτόχρονα από ένα άτομο προς ιονισμό του τελευταίου.***

Η σύγκρουση των διεγερμένων ηλεκτρονίων οδηγεί στη δημιουργία του σπινθήρα του πλάσματος που έχει διάμετρο περίπου 1 mm. Το φαινόμενο συνοδεύεται από ένα έντονο ακουστικό κύμα που προέρχεται από την ταχύτατη θέρμανση του αέριου πλάσματος.

## **2II. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΟΥΔΕΤΕΡΩΝ ΔΙΕΓΕΡΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΤΑΔΙΟ 2<sup>ο</sup>:**

Μερικές εκατοντάδες nanosecond μετά την δημιουργία του πλάσματος, αρχίζει η διαδικασία πρόσληψης των ελεύθερων ηλεκτρονίων από τα ιόντα προς σχηματισμό ουδετέρων ατόμων, τα οποία επιταχύνονται και εκπέμπουν συνεχή ακτινοβολία σε όλα τα μήκη κύματος η λεγόμενη ***inverse bremsstrahlung (primary)***.

## 2III. ΑΠΟΔΙΕΓΕΡΣΗ ΤΟΥΣ ΣΕ ΧΑΜΗΛΟΤΕΡΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΣΤΑΘΜΕΣ ΣΤΑΔΙΟ 3<sup>ο</sup>:

Συμπεράσματα για την σύσταση του υλικού δεν μπορούν να εξαχθούν παρά μόνο από το τελευταίο στάδιο στο οποίο λαμβάνει μέρος η αποδιέγερση των ατόμων και των ιόντων. Κατά την αποδιέγερση τους εκπέμπεται ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος για κάθε στοιχείο (**secondary**). Η ακτινοβολία υπό τη μορφή φάσματος, αντιστοιχεί σε συγκεκριμένες λεπτές φασματικές γραμμές χαρακτηριστικές για το κάθε στοιχείο. Οι φασματικές γραμμές χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση της σύστασης του προς αποδόμηση υλικού και αποτελούν την **ποιοτική του ταυτότητα**. Υπό συγκεκριμένες προϋποθέσεις, οι εντάσεις των φασματικών γραμμών των στοιχείων αντιπροσωπεύουν την περιεκτικότητα τους στο δείγμα και είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν για **ποσοτικό προσδιορισμό** τους.

Βέβαια, ο διαχωρισμός του κύκλου ζωής του πλάσματος που περιγράφηκε προηγουμένως είναι μια θεωρητική προσέγγιση για την καλύτερη κατανόηση των βασικών μηχανισμών που εκτελούνται. Στην πραγματικότητα, τα στάδια αυτά αλληλεπικαλύπτονται μεταξύ τους και ειδικότερα το δεύτερο και τρίτο. Αμέσως μετά την έναρξη του πλάσματος οι ατομικές γραμμές εκπομπής μπορούν να ταυτοποιηθούν με δυσκολία όμως, λόγω της αυξημένης ακτινοβολίας από την αποδιέγερση του συστήματος ηλεκτρονίου-ιόντος του πλάσματος (ακτινοβολία **Bremsstrahlung**).

### 3. Ατομικές διεργασίες στο Πλάσμα

Οι δυνάμεις Coulomb ανάμεσα σε φορτισμένα σωματίδια μέσα σ' ένα πλάσμα είναι σχετικά πολύ ισχυρές και πολύ μεγάλης εμβέλειας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, τα σωματίδια να αντιδρούν **συλλογικά** σε μία εξωτερική διαταραχή και το φαινόμενο αυτό μπορεί να θεωρηθεί ως το βασικό κριτήριο για την δημιουργία πλάσματος.



Αυτή η **συλλογικότητα** στηρίζεται στις ατομικές διεργασίες κατά τις οποίες ηλεκτρόνια, ιόντα, ουδέτερα άτομα και φωτόνια αλληλεπιδρούν με ποικίλους τρόπους. Για κάθε διεργασία συμβαίνει και η ακριβώς αντίστροφη, με μεγαλύτερο ή μικρότερο ρυθμό, ανάλογα με τις συνθήκες του πλάσματος. Οι σημαντικότερες είναι οι εξής:

**Ια. Διέργεση μέσω συγκρούσεων:** Περιλαμβάνει συγκρούσεις ουδετέρων ατόμων ή ιόντων με ηλεκτρόνια προς μετατροπή της κινητικής ενέργειας σε ενέργεια διέγερσης του ατομικού συστήματος, όπως και

**Ιβ. Αποδιέγερση** ατομικού συστήματος κατά την σύγκρουση με ηλεκτρόνιο προς αύξηση της κινητικής ενέργειας.

**Ιια. Ιονισμός μέσω κρούσεων:** Περιλαμβάνει συγκρούσεις ουδετέρων ατόμων ή ιόντων με ηλεκτρόνια τα οποία έχουν αρκετή κινητική ενέργεια ώστε να αποσπαστεί ένα ηλεκτρόνιο από το ατομικό σύστημα. (Οι συγκρούσεις προς διέγερση ή ιονισμό ουδετέρων ατόμων ή ιόντων με βαρύτερα στοιχεία, π.χ. άλλα ιόντα, θεωρούνται αμελητέες σε σχέση αυτών με τα ηλεκτρόνια, στη συγκεκριμένη μορφή πλάσματος που έχουμε εδώ), όπως και

**Ιιβ. Επανασύνδεση:** ενός ελεύθερου ηλεκτρονίου στο ατομικό σύστημα κατά την σύγκρουση του με ένα θετικό ιόν .

**ΙΙΑ. Φωτοδιέγερση:** Περιλαμβάνει απορρόφηση ενός ή περισσότερων φωτονίων, με αποτέλεσμα τη διέγερση του ατομικού συστήματος σε υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση, όπως και

**ΙΙβ. Αποδιέγερση** ατομικού συστήματος με παράλληλη εκπομπή φωτονίου.

**ΙVa. Φωτοϊονισμός:** Περιλαμβάνει απορρόφηση ενός ή περισσότερων φωτονίων με αρκετή συνολική ενέργεια, ώστε να αποσπάσει ένα ηλεκτρόνιο από το ατομικό σύστημα, όπως και

**ΙVβ. Δέσμευση** ηλεκτρονίου από ατομικό σύστημα, με αποτέλεσμα την εκπομπή φωτονίου (**free-bound transition**).

**Vα. Bremsstrahlung:** Περιλαμβάνει τις περιπτώσεις «συνάντησης» ενός ελεύθερου ηλεκτρονίου κι ενός ιόντος, θετικού ή αρνητικού, με αποτέλεσμα την εκπομπή φωτονίου θεωρώντας ότι το σύστημα ηλεκτρονίου-ιόντος πέφτει από μία ανώτερη στάθμη του συνεχούς σε μία κατώτερη πάλι του συνεχούς (**free-free transition**), όπως και

**Vβ. Απορρόφηση** φωτονίου σε σύστημα ιόντος-ηλεκτρονίου προς αύξηση της κινητικής ενέργειας του συστήματος (**inverse Bremsstrahlung**).

#### **4. ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΤΟΥ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ**

Είναι φανερό από τα προαναφερθέντα πως τα στάδια δημιουργίας ανάπτυξης του πλάσματος καθώς και τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την εκπεμπόμενη ακτινοβολία εξαρτώνται από ένα πλήθος παραγόντων, μερικοί από τους οποίους είναι:

**I. Μήκος κύματος εκπομπής του Laser (IR-UV)**

**II. Ενέργεια παλμού του laser**

**III. Φυσικές ιδιότητες της μήτρας του δείγματος αλλά και των υπολοίπων περιεχόντων στοιχείων**

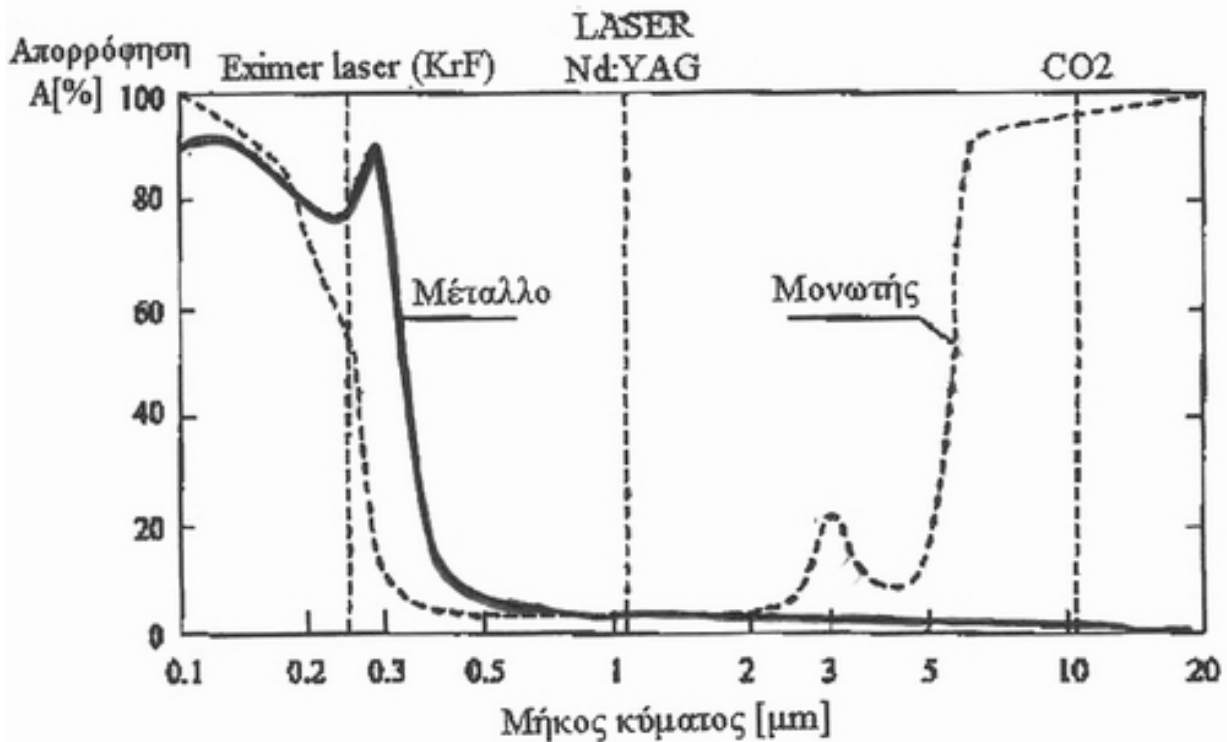
**IV. Η πίεση του περιβάλλοντος αερίου και το είδος του**

**V. Επίδραση του χρόνου καθυστέρησης στο φθορισμό**

Αναλυτικότερα:

**4I.** Μελέτες έχουν δείξει πως υπάρχει εξάρτηση μεταξύ του μήκους κύματος του laser και του είδους του υλικού στο οποίο αυτό επιδρά. Κατά συνέπεια, οι μηχανισμοί που λαμβάνουν χώρα στον κύκλο ζωής του πλάσματος σε κάθε περίπτωση διαφέρουν και έχουν αναμφίβολα επιπτώσεις τόσο στις φυσικές και χημικές ιδιότητες που το χαρακτηρίζουν όσο και στα γεωμετρικά του γνωρίσματα (μορφή, μέγεθος).

Στη συνέχεια παρατίθεται σχήμα το οποίο απεικονίζει την εξάρτηση της απορρόφησης των μετάλλων και των μονωτών από το μήκος κύματος του laser ξεκινώντας από τα 100 nm μέχρι τα 20 μm. Χαρακτηριστικά παρουσιάζονται το Excimer laser (KrF), το Nd:YAG laser και το laser CO<sub>2</sub> και τα μήκη κύματος εκπομπής τους.



**Σχήμα 2.** Εξάρτηση της απορρόφησης των μετάλλων και των μονωτών από το μήκος κύματος του laser

Το σχήμα 2. δείχνει πως ενώ τα μέταλλα εμφανίζουν αυξημένη απορροφητικότητα σε μικρά μήκη κύματος μεταξύ 0,3 μm και 0,5 μm· σε μεγαλύτερα μήκη κύματος, η απορροφητικότητά τους πέφτει κατακόρυφα. Παρόμοια συμπεριφορά σε μικρά μήκη κύματος παρουσιάζουν και οι μονωτές, η απορροφητικότητά τους αρχικά είναι αυξημένη, πέφτει απότομα στην περιοχή του ορατού και παραμένει σταθερή μέχρι την περιοχή του εγγύς υπεριώθρου σε μήκος κύματος περίπου 5 μm. Μετά το όριο αυτό η συμπεριφορά τους διαφοροποιείται από τα μέταλλα, αφού η απορροφητικότητά τους αυξάνεται ραγδαία και φτάνει περίπου το 100%. Η δυσανάλογη αυτή συμπεριφορά των δύο υλικών υποδεικνύει ότι θα πρέπει να συμβαίνουν ποικίλοι διαφορετικοί μηχανισμοί στις δύο περιπτώσεις, οι οποίοι μεταβάλλονται με το μήκος κύματος.

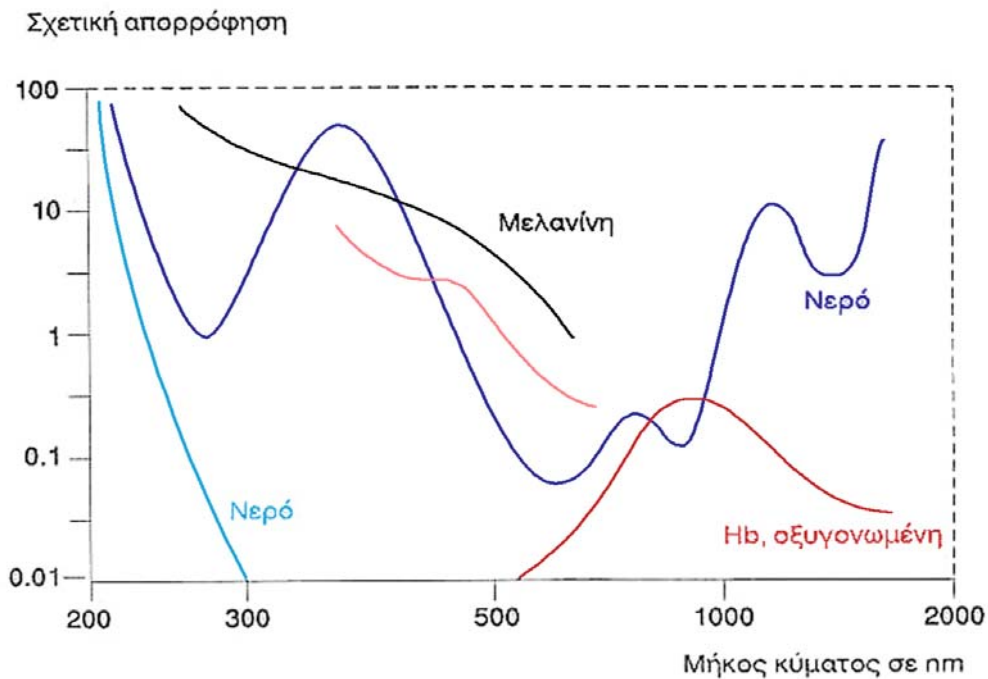
Συγκεκριμένα, στην περιοχή του υπεριώδους τα φωτόνια έχουν μεγαλύτερη ενέργεια με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται διάσπαση δεσμών ακόμη και ομοιοπολικών. Διεγείρεται δηλαδή, ο δεσμός, αποδυναμώνεται και είναι εύκολο να σπάσει ακόμη με χαμηλή ένταση laser και το **φαινόμενο** της αποδόμησης καλείται **φωτοχημικό**.

Στην περιοχή του υπέρυθρου όμως τα φωτόνια έχουν χαμηλές ενέργειες και επιδρούν στην δόνηση των δομικών συστατικών μέσω του φαινομένου του συντονισμού με αποτέλεσμα να τήκεται το προς αποδόμηση υλικό και υπερσχύει το **φωτοθερμικό φαινόμενο**.

Η ανάπτυξη των παραπάνω καμπυλών του σχήματος 2. μας αναλύει την απορρόφηση σε συνάρτηση με το μήκος κύματος για μέταλλα και μονωτές, που προσομοιάζουν τα μεταλλικά βιοϋλικά δοκίμια της εργασίας αυτής. Στη συνέχεια, η καμπύλη του σχήματος 3. της απορρόφησης της ακτινοβολίας laser σε διάφορα μήκη κύματος για το νερό, μας αναλύει την αλληλεπίδραση του laser με τους βιολογικούς ιστούς, όπως και είναι το δεύτερο κομμάτι των υλικών που εξετάζει η εργασία. Και αυτό γιατί ότι το βασικό συστατικό των βιολογικών ιστών είναι το νερό.

Μήκος κύματος	Συντελεστής απορρόφησης α. $cm^{-1}$		Μέσο βάθος διείσδυσης, cm	
	<i>Νερό</i>	<i>Αίμα</i>	<i>Νερό</i>	<i>Αίμα</i>
10600 nm (CO <sub>2</sub> laser)	$10^3 cm^{-1}$	$10^3 cm^{-1}$	0,001 cm	0,001 cm
1064 nm (Nd:YAG laser)	$0,1 cm^{-1}$	$4 cm^{-1}$	10 cm	<0,2 cm
488/514 nm (Argon laser)	$10^{-3} cm^{-1}$	$330 cm^{-1}$	1000 cm	0,003 cm

**Πίνακας 1.** Συντελεστής απορρόφησης και μέσο βάθος διείσδυσης σε σχέση με το μήκος κύματος.



**Σχήμα 3.** Καμπύλες απορρόφησης της ακτινοβολίας για το νερό, για τη χρωστική του δέρματος μελανίνη, για την κεκορεσμένη αιμοσφαιρίνη (οξυγονωμένο αίμα) και για τη μη κεκορεσμένη αιμοσφαιρίνη. Φαίνεται η σχετική απορρόφηση στα μήκη κύματος που μας ενδιαφέρουν (Aderson 1982) .

Στον ενήλικα η μέση περιεκτικότητα σε νερό είναι περίπου 70%, ενώ το υπόλοιπο 30% αποτελείται κυρίως από οργανικά μόρια. Το ποσοστό περιεκτικότητας σε νερό εξαρτάται απόλυτα από την ηλικία και παρουσιάζει μία σταδιακή ελάττωση με την αύξηση της. Επομένως, οποιαδήποτε άποψη της αλληλεπίδρασης του laser με τους βιολογικούς ιστούς καλύτερα θα πρέπει να λαμβάνεται με την έννοια της αλληλεπίδρασης laser με νερό και οργανικά μόρια.

Η απορρόφηση του laser από το νερό, κατά τη διαδικασία αλληλεπίδρασης laser-βιολογικών ιστών στόχων, επικρατεί κυρίως στο υπέρυθρο τμήμα του φάσματος, με μήκη κύματος μεγαλύτερο από 1.200 nm, αλλά και στο υπεριώδες τμήμα, με μήκη κύματος μικρότερα από 200 nm. Έτσι για αυτά τα μήκη κύματος οι οπτικές ιδιότητες των βιολογικών ιστών μπορούν να θεωρηθούν παρόμοιες με τις οπτικές ιδιότητες του νερού.

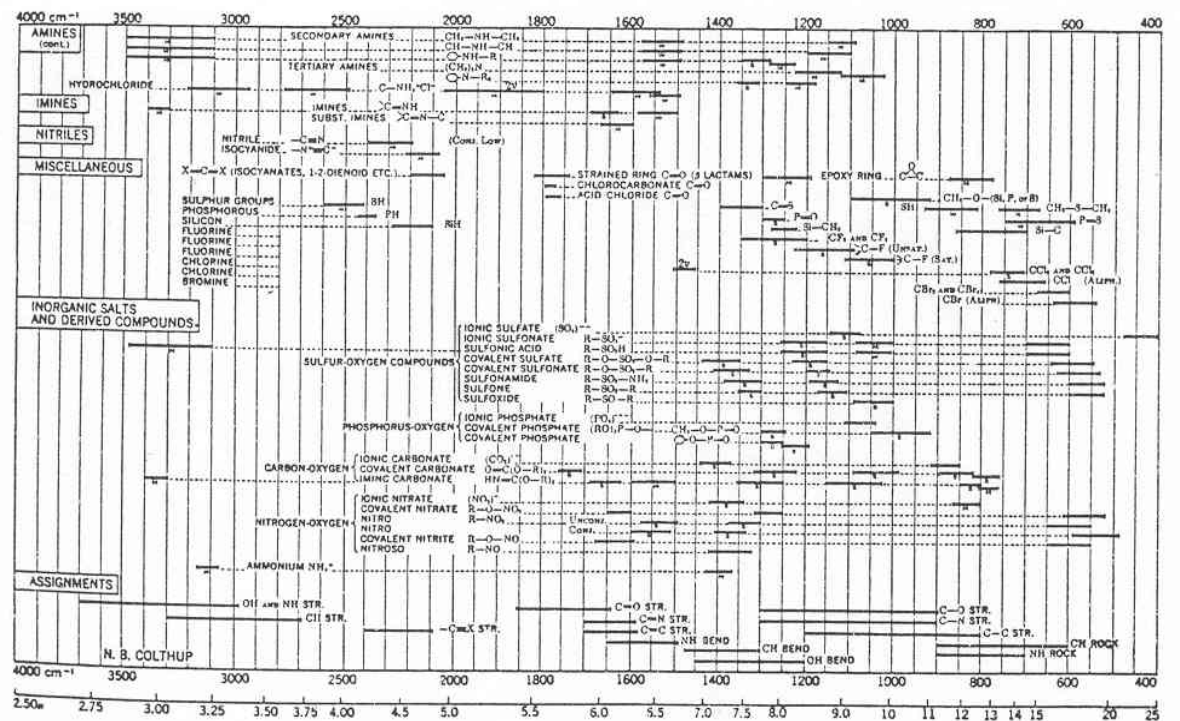
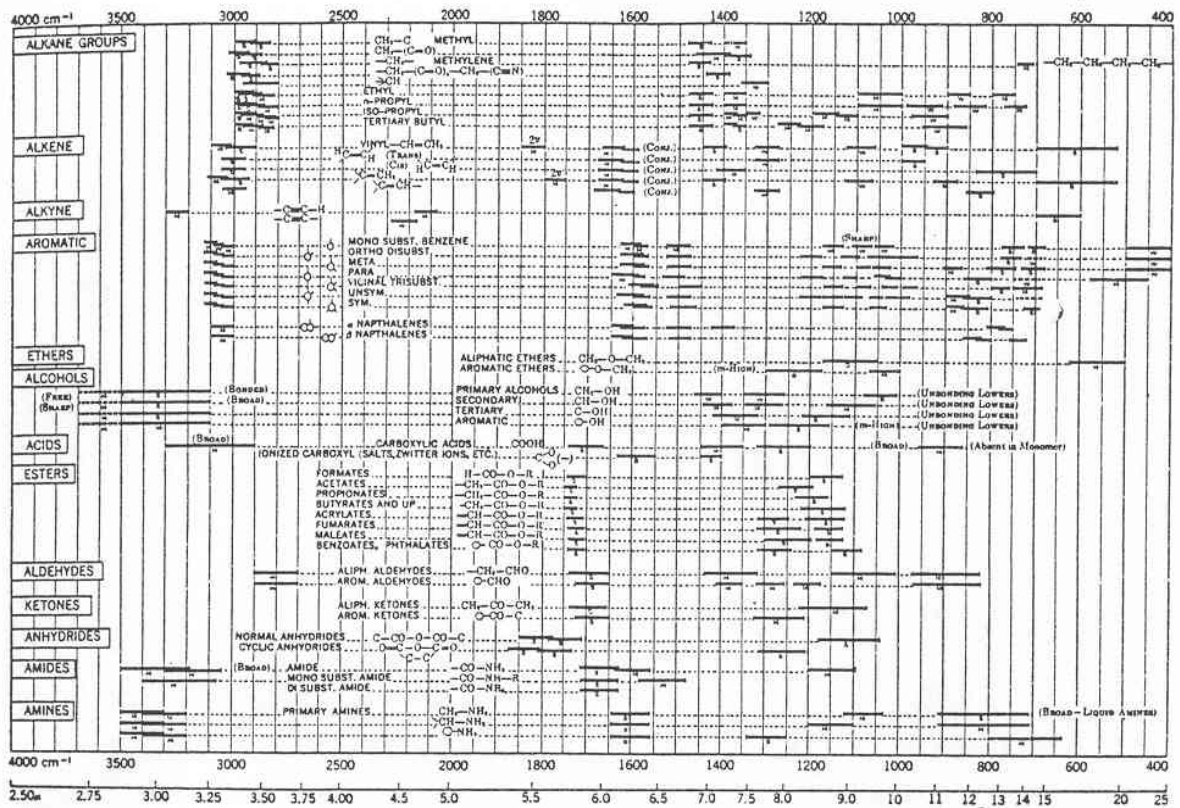
Σε αντίθεση, στο ορατό φάσμα αλλά και στο κοντινό υπεριώδες, το νερό μπορεί να θεωρηθεί διαπερατό, για όλες τις πρακτικές εφαρμογές των αλληλεπιδράσεων laser-βιολογικών ιστών. Στο ορατό φάσμα, η διαδικασία της απορρόφησης καθορίζεται από τα χαρακτηριστικά απορρόφησης των οργανικών μορίων.

Τα βιολογικά μόρια στο σύνολο τους δεν απορροφούν στην ορατή ακτινοβολία. Δύο σπουδαίες όμως κατηγορίες βιομορίων όπως είναι η αιμογλοβίνη και η μελανίνη απορροφούν στην περιοχή αυτή του φάσματος, με πολύ ευεργετικές επιδράσεις, όπως για παράδειγμα είναι η παρεμπόδιση της διείσδυσης σε βάθος της υπεριώδους ακτινοβολίας στην επιδερμίδα (μελανίνη).

Στο υπεριώδες (UV) απορροφούν μόνο τα πέντε αμινοξέα από τα 20 που οικοδομούν τα μακρομόρια των πρωτεϊνών.

Οι εξής: τρυπτοφάνη, τυροσίνη, φαινυλαλανίνη, κυστεΐνη και κυστίνη. Κι αυτά επειδή είναι τα μόνα που περιέχουν χρωμοφόρες ομάδες, όπως είναι ο αρωματικός δακτύλιος ( $\pi \rightarrow \pi^*$  μεταπτώσεις), η σουλφομάδα ή δισουλφομάδα ( $n \rightarrow \pi^*$  μεταπτώσεις) και ο ιμιδαζολικός δακτύλιος. Όλα τα αμινοξέα απορροφούν στην μακρινή υπεριώδη περιοχή ( $\lambda < 200$  nm), λόγω της αυχοχρώμου ομάδας  $-\text{NH}_2$  ( $n \rightarrow \sigma^*$  μεταπτώσεις).

Στο υπέρυθρο (IR), οι ιδιότητες απορρόφησης βρίσκονται ανάμεσα στις δύο προηγούμενες. Δηλαδή, η απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας ορισμένου μήκους κύματος από πολυατομικό μόριο σημαίνει μεταφορά πρακτικώς όλης της ενέργειας σε ένα, δύο, ή το πολύ τρεις δεσμούς του μορίου. Συνεπώς η ενέργεια αυξάνεται σ' ένα μέτρο, μόνο σ' ένα τμήμα του μορίου, ενώ το υπόλοιπο τμήμα μένει ανεπηρέαστο. Απορρόφηση διαφορετικού μήκους κύματος υπέρυθρης ακτινοβολίας λαμβάνει τώρα χώρα από άλλο τμήμα του ίδιου μορίου.



Πίνακας 2. Απορρόφησης χαρακτηριστικών ομάδων στο Υπέριθρο φως.

Ο παραπάνω πίνακας 2. αποκαλύπτει ότι ουσιαστικά όλα τα οργανικά μόρια απορροφούν υπέρυθρη ακτινοβολία, και συνεπώς όλα τα βιολογικά μόρια μπορούν να έχουν μεταπτώσεις δόνησης-περιστροφής σε ορισμένες περιοχές συχνοτήτων.

Μεταπτώσεις δόνησης σημαίνουν μεταβολές είτε στο μήκος του δεσμού του μορίου (**δόνηση τάσης**), είτε στη γωνία μεταξύ των δεσμών (**δόνηση κάμψης**). Οι δονήσεις τάσεις υποδιαιρούνται σε **συμμετρικές** και **ασύμμετρες**. Ενώ οι δονήσεις κάμψης: **σε παραμορφώσεως** (ψαλιδισμός) και **αιωρήσεις**.

Θα μπορούσε επιγραμματικά να αναφερθεί ότι η απορρόφηση εξαρτάται σαφώς από το συντονισμό των ιστών ή από την περιεκτικότητά τους σε νερό, μια και πολλά από τα χαρακτηριστικά δειξίδωσης καθώς και διάφοροι περιοριστικοί παράγοντες καθορίζονται από τα υγρά (π.χ. νερό, αίμα) (Kahn 1987).

**4II.** Η ενέργεια παλμού του laser ίσως είναι από τους πιο σημαντικούς παράγοντες που επιδρούν στη **δημιουργία** του πλάσματος. Αυξανόμενης της ενέργειας παλμού, διοχετεύονται περισσότερα φωτόνια στο πλάσμα, τα οποία απορροφούνται από μεγαλύτερο αριθμό δομικών συστατικών του που διεγείρονται αυξάνοντας την θερμοκρασία του πλάσματος μέχρι 15.000 Kelvin. Καθώς το πλάσμα ιονίζεται, αυξάνεται η πυκνότητα ηλεκτρονίων, οπότε αυξάνεται και η οριακή του συχνότητα (**plasma frequency**) και κατά συνέπεια και η ανακλαστικότητα του. Ταυτόχρονα αποδομείται μεγαλύτερη ποσότητα του υλικού και αυξάνεται η ένταση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας του. Την στιγμή που η συχνότητα του πλάσματος (**plasma frequency**) εξισωθεί με την συχνότητα της ακτινοβολίας του laser το πλάσμα παύει να είναι διαπερατό από τη δέσμη του laser, λόγω υψηλής ανακλαστικότητας του πρώτου. Πέρα από το κατώφλι αυτό συχνότητας του πλάσματος δεν είναι δυνατό να απορροφηθεί μεγαλύτερη ποσότητα ενέργειας από τα αποδομομούμενα δομικά συστατικά του στόχου, οπότε δεν αυξομειώνονται ούτε η ποσότητα της μάζας που αποδομείται ούτε μεταβάλλονται τα χαρακτηριστικά του δημιουργούμενου πλάσματος και το οποίο ονομάζεται πλάσμα ασπίδα (**plasma shielding**)



Ένας παλμός με ενέργεια 5 mJ θεωρείται ικανός να προκαλέσει αποδόμηση. Οι ενέργειες των παλμών Nd:YAG laser που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της πτυχιακής εργασίας φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Ντροφοδ	mV (probe)	Εεξ. (mj)	Εαντλ. (j)
324	36,622815	5,695617	5,2488
367	151,02399	23,4874	6,73445
400	254,71509	39,61354	8
450	473,32883	73,61257	10,125
500	718,01577	111,6665	12,5
518	864,02568	134,3741	13,4162
550	1064,9899	165,6283	15,125
600	1442,0484	224,2688	18
650	1781	276,9829	21,125
700	2144,0191	333,44	24,5
800	3134,8007	487,5273	32
900	3760,5574	584,8456	40,5
1000	5326,955	828,4533	50
1100	7081,8818	1101,381	60,5
1200	8712,4595	1354,97	72

**Πίνακας 3.** Βαθμονόμηση ενέργειας Laser με ενεργόμετρο.

Στη πρώτη στήλη [Ντροφοδ] αναφέρεται η επιλεγμένη τάση τροφοδοσίας του laser. Στην δεύτερη στήλη [mV (probe)] είναι οι μετρήσεις που παίρνουμε από το μετρητή ενέργειας (joule meter) μέσω του παλμογράφου. Στην τρίτη στήλη έχουμε την ενέργεια εξόδου του laser [Εεξ. (mj)] η οποία προκύπτει από το πηλίκο του [mV(probe)], με τον συντελεστή βαθμονόμησης του μετρητή ενέργειας (joule meter) που είναι 6,43V/J. Στη τέταρτη στήλη υπολογίζεται η ενέργεια άντλησης [Εαντλ. (j)], η οποία ισούται με:

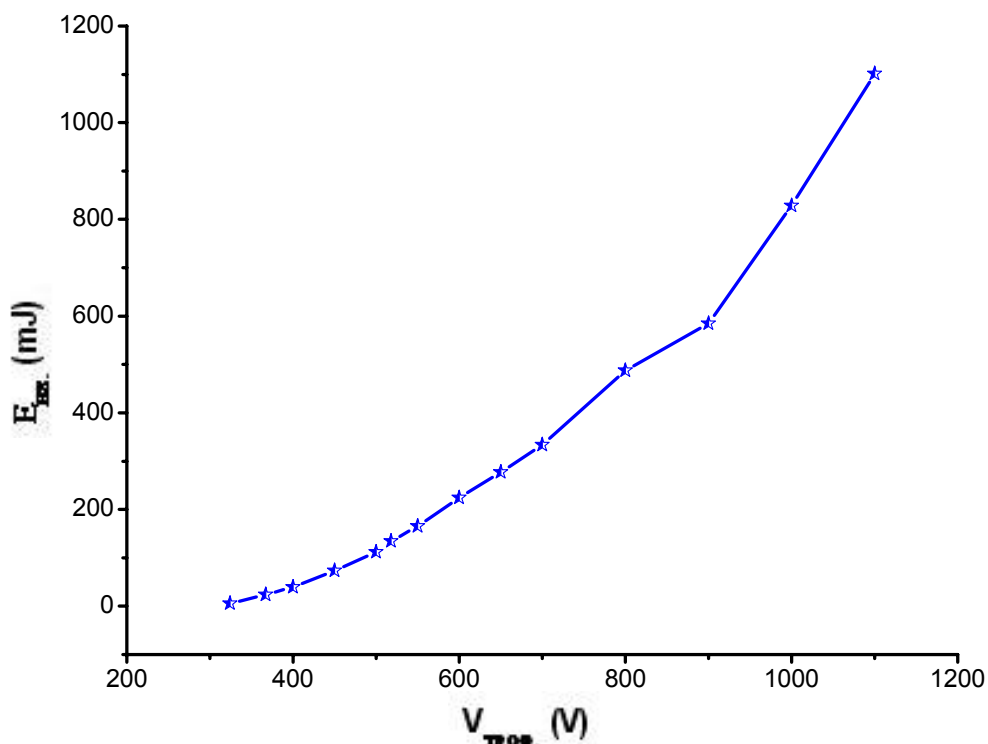
$$\text{Εαντλ.} = \frac{1}{2} * C * V^2$$

όπου

C=0.0001f και όπου V η τάση τροφοδοσίας. (Ντροφοδ).

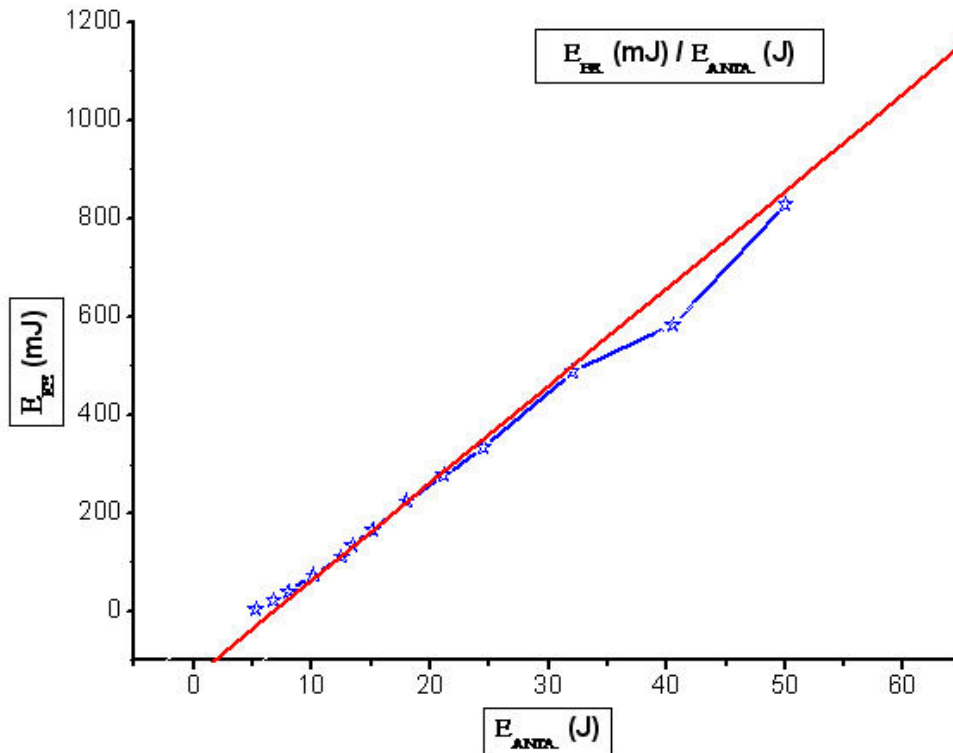
Από τα δεδομένα του παραπάνω πίνακα 3. προκύπτουν δύο πολύ χρήσιμα γραφήματα.

Το ένα απεικονίζει την ενέργεια εξόδου  $E_{\text{εξ.}}$  (mj) σε σχέση με την τάση τροφοδοσίας  $V_{\text{τροφοδ}}$ , και παρατηρούμε ότι η γραφική παράσταση παρουσιάζει εκθετική μορφή (Διάγραμμα 1).



**Διάγραμμα 1.** Σχέση  $V_{\text{τροφοδ}}$  με  $E_{\text{εξ.}}$  (mj) της πηγής laser

Το Διάγραμμα 2. απεικονίζει την ενέργεια εξόδου  $E_{\text{εξ.}}$  (mj) σε σχέση με την ενέργεια άντλησης  $E_{\text{αντλ.}}$  (mj) (που αντιστοιχεί στις διάφορες τάσεις τροφοδοσίας  $V_{\text{τροφοδ}}$ ). Παρατηρούμε ότι αυτό το γράφημα παρουσιάζει γραμμική μορφή που όμως δεν περνάει από την αρχή των αξόνων αλλά αρχίζει από ένα «κατώφλι» ενέργειας περίπου ίσο με 5.5J.



**Διάγραμμα 2.** Σχέση  $E_{EE}$  ως προς  $E_{ANTD}$ .

Βέβαια, στην επιφάνεια του δείγματος δεν φτάνει όλη η ενέργεια του παλμού λόγω απωλειών στα πρίσματα ολικής ανάκλασης και στο φακό εστίασης.

Η επίδραση της ενέργειας παλμού στο πλάσμα έχει επίπτωση και στην **ποιότητα** των **φασμάτων** που λαμβάνονται. Γιατί η αύξηση της ενέργειας του παλμού επιφέρει αύξηση του φθορισμού των αποδομούμενων στοιχείων και κατασυνέπεια αύξηση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας από το πλάσμα (μέχρι του σημείου που αρχίζει το φαινόμενο του **plasma shielding**). Ταυτόχρονα όμως καταγράφεται και αύξηση του ηλεκτρομαγνητικού θορύβου με συνέπεια την ελάττωση της διακριτικής ικανότητας στην ανίχνευση των χαρακτηριστικών γραμμών των αποδομούμενων στοιχείων .

Συμπερασματικά, είναι προτιμότερο να χρησιμοποιούνται ενέργειες παλμού τέτοιες ώστε να λαμβάνεται όσο το δυνατό περισσότερη ένταση φθορισμού από τα αποδομούμενα στοιχεία και παράλληλα να αποφεύγονται φαινόμενα όπως:

- i. αύξηση του θορύβου
- ii. μείωση των ορίων ανίχνευσης
- iii. καταστροφή της επιφάνειας του δείγματος
- iv. Μείωση της διαπερατότητας του πλάσματος στη δέσμη laser, λόγω υψηλής ανακλαστικότητας του πρώτου (plasma shielding).

**4III.** Το είδος του δείγματος που αναλύεται, αν πρόκειται δηλαδή, για βιοϋλικό ή βιολογικό ιστό επηρεάζει άμεσα τις ιδιότητες του πλάσματος και την μορφή του. Πιο συγκεκριμένα, για το βιοϋλικό όπου είναι κεραμικό, οι φυσικές ιδιότητες της **μήτρας** (ως *μήτρα ορίζεται το βασικό συστατικό του δείγματος*) αλλά και των υπολοίπων συστατικών του όπως η ενθαλπία σχηματισμού, η ενθαλπία εξάχνωσης, η εντροπία, η θερμοχωρητικότητα, η πυκνότητα και το μοριακό βάρος. Για ιστούς, αν πρόκειται για μαλακούς ιστούς ή οστικούς ιστούς. Στην περίπτωση των ιστών της εργασίας αυτής που είναι ζωικά οστικά δείγματα, αν είναι αυλώδοι, συμπαγή ή σπογκώδοι οστικά δείγματα, ηλικία του ζώου, παλαιότητα δείγματος μετά την θανάτωση του ζώου, τέλος το είδος της επεξεργασίας που έχει υποστεί το δείγμα πριν την ακτινοβολήση του (με ή χωρίς βράσιμο για την απομάκρυνση εναπομεινάντων μαλακών μορίων) είναι κάποιες από τις σημαντικότερες ιδιότητες από τις οποίες εξαρτάται ο χρόνος ζωής του πλάσματος, η θερμοκρασία του, η μορφή και το μέγεθος του, ο χρόνος υστέρησης  $t_d$  στον οποίο επέρχεται πλήρης εξαέρωση των συστατικών του και γενικότερα οι ιδιότητες και τα μεγέθη που το χαρακτηρίζουν.

**4IV.** Η ύπαρξη αδρανούς ευγενούς αερίου και η χαμηλή πίεση ευνοούν την εξαγωγή μετρήσεων και συμπερασμάτων με μεγαλύτερη ακρίβεια. Συγκεκριμένα, η εκπομπή ακτινοβολίας από πλάσμα σε περιβάλλον αργού και με πίεση από 100 έως 200 Torr υπερτερεί, έναντι αυτής στις ατμοσφαιρικές συνθήκες για δύο βασικούς λόγους:

**Πρώτον**, γιατί επιτυγχάνεται υψηλότερη θερμοκρασία πλάσματος και πιο αργή ψύξη του από ότι στις ατμοσφαιρικές συνθήκες (πίεση και θερμοκρασία) σαν αποτέλεσμα της μικρής θερμικής αγωγιμότητας και θερμοχωρητικότητας του αργού.

**Δεύτερον**, αυξάνεται η ένταση φθορισμού [Intensity (a.u)] και κατά συνέπεια μειώνονται τα όρια ανίχνευσης των περιεχόντων στο δείγμα στοιχείων.

**4V.** Η επίδραση του χρόνου καθυστέρησης στον φθορισμό μελετήθηκε πειραματικά και τα συμπεράσματα που προέκυψαν αναλύονται στη συνέχεια της πτυχιακής εργασίας, στην ενότητα εξαγωγής φασματικών γραμμών εκπομπής των ακτινοβολούμενων δειγμάτων. Στο σημείο αυτό θα περιοριστούμε σε μία θεωρητική προσέγγιση του φαινομένου.

Καθώς αναφέρθηκε προηγουμένως, συμπεράσματα για τη σύσταση του υλικού δεν μπορούν να εξαχθούν από την ακτινοβολία **bremsstrahlung** παρά μόνο από το τελευταίο στάδιο στο οποίο λαμβάνει μέρος η αποδιέγερση των ατόμων και των ιόντων, οπότε και εκπέμπεται ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος για το κάθε στοιχείο. Η ένταση των φασματικών γραμμών όμως, δεν παραμένει σταθερή σ' όλη τη χρονική διάρκεια του. Γι' αυτό το λόγο επιλέγουμε το χρόνο στον οποίο η ένταση φθορισμού των στοιχείων να αντιπροσωπεύει την αναλογία τους στο δείγμα.

Η συγκεκριμένη χρονική στιγμή, που ονομάζεται **χρόνος υστέρησης  $t_d$**  προσδιορίζεται στο σημείο στο οποίο έχει σταθεροποιηθεί η θερμοκρασία του πλάσματος και έχει ολοκληρωθεί η διαδικασία της εξαέρωσης για όλα τα περιέχοντα στο δείγμα στοιχεία. Στον χρόνο αυτό η αναλογία των συστατικών που βρίσκονται σε διεγερμένη κατάσταση είναι ίδια μ' αυτήν στην επιφάνεια

του δείγματος. Επομένως, μόνο μετά τη χρονική αυτή στιγμή και για διάρκεια περίπου 1  $\mu\text{s}$  μπορούν να εξαχθούν αξιόπιστα συμπεράσματα για τη σύσταση του δείγματος.

## 5. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ

Η φασματοσκοπία πλάσματος επαγόμενου από laser είναι μία από τις πιο ενδιαφέρουσες τεχνικές φασματοσκοπίας, λόγω πολλών εφαρμογών της. Το πλάσμα παρ' όλο που διατηρείται για μικρό χρονικό διάστημα, είναι αρκετά φωτεινό και έτσι ένα ικανοποιητικό φάσμα μπορεί να καταγραφεί βάλλοντας το δείγμα με μικρό αριθμό παλμών laser ή ακόμα και με έναν, σε ορισμένες περιπτώσεις. Γενικά το φάσμα αυτό αποτελείται από το συνεχές υπόβαθρο, που προέρχεται από ακτινοβολία *bremsstrahlung* (*free-free*) ή από επανασύνδεση ηλεκτρονίων με ιόντα (*free-bound*) {αντίστροφο φαινόμενο του Φωτοϊονισμού: Δέσμευση} και από γραμμές οι οποίες προέρχονται από αποδιεγέρσεις ουδετέρων κυρίως, αλλά και ιονισμένων ατόμων.

Η σχετική ένταση των γραμμών και του συνεχούς, για μία συγκεκριμένη χρονική στιγμή, εξαρτάται από:

- i. το υλικό του στόχου
- ii. την ένταση της προσπίπτουσας δέσμης laser
- iii. τη φασματική περιοχή στην οποία γίνεται η μελέτη

Σε ακραίες περιπτώσεις πλάσματος καθαρού υδρογόνου (H), χρησιμοποιώντας ακτινοβολία laser υψηλής έντασης, ο ιονισμός είναι πλήρης και το συνεχές υπόβαθρο είναι το μοναδικό που εμφανίζεται στο φάσμα. Από την άλλη, για στόχους με υψηλό Z (ατομικό βάρος), κυριαρχούν οι φασματικές γραμμές που προέρχονται από υψηλά επίπεδα ιονισμού, πάντα για μεγάλες εντάσεις ακτινοβολίας. Για τις γραμμές αυτές μπορούμε να πούμε ότι είναι οι πιο χαρακτηριστικές για την αναγνώριση ενός δομικού στοιχείου του στόχου, όμως κυριαρχούν στην περιοχή του υπεριώδους κενού, γεγονός που κάνει τη μελέτη τους πολύ δύσκολη και ασύμφορη, ειδικά σε εφαρμογές που προορίζονται να γίνουν εκτός εργαστηρίου.

Έτσι περιορίζεται κανείς στην περιοχή του ορατού και του κοντινού υπεριώδους, παρ' όλο που η πληροφορία για το πλάσμα που προέρχεται από αυτές δεν είναι παρά μόνο η 'κορυφή του παγόβουνου'. Οι γραμμές στις περιοχές αυτές προέρχονται **βασικά από μεταπτώσεις διεγερμένων ατόμων αλλά και απλά ιονισμένων, από χαμηλά ενεργειακά επίπεδα ιονισμού.**

Σημαντικό ρόλο στη φασματοσκοπική ανάλυση του πλάσματος παίζει η εξάρτηση από τη θερμοκρασία  $T$ , τόσο της έντασης του συνεχούς υποβάθρου, όσο και αυτής των γραμμών εκπομπής. Με το τέλος του παλμού του laser, οπότε και το πλάσμα αποκτά τη μέγιστη θερμοκρασία, το υλικό αρχίζει να ψύχεται (είτε λόγω διάχυσης της θερμότητας του στο περιβάλλοντα χώρο, είτε λόγω εκπομπής ακτινοβολίας), μέχρι η θερμοκρασία του να εξισωθεί με αυτή του περιβάλλοντος μέσα σε μερικά ms. Η φθίνουσα αυτή συνάρτηση της θερμοκρασίας με το χρόνο, μας δίνει τη δυνατότητα να μελετήσουμε τη συμπεριφορά του πλάσματος για διαφορετικές θερμοκρασίες, αλλάζοντας απλά το χρόνο της δημιουργίας και της μελέτης του πλάσματος. Η συμπεριφορά αυτή, από φασματοσκοπικής άποψης, διαμορφώνεται ανάλογα με την εξάρτηση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας από τη θερμοκρασία  $T$ .

Θεωρώντας την ένταση του συνεχούς φάσματος εκπομπής του πλάσματος απόρροια των μεταβάσεων **free-free** και **free-bound**, η σχέση που δίνει την εξάρτηση της έντασης της ακτινοβολίας ανά συχνότητα  $\nu$  σε μοναδικό όγκο υλικού είναι:

$$E\nu = const * z^2 \frac{n + n_e}{Te^{1/2}} \left\{ \left[ \left( 1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{KTe}\right) \right) \right] \frac{g}{U_z} * x(\nu, T) + G * \exp\left(-\frac{h\nu}{KTe}\right) \right\}$$

$$\text{όπου, } const = \frac{16 e^6}{3 c^3 (6 n m_e^3 K)}$$

$e$ : το φορτίο του ηλεκτρονίου,

$n$  και  $n_e$  : είναι οι συγκεντρώσεις των ατόμων και ηλεκτρονίων αντίστοιχα,

$g$ : είναι συντελεστής που περιέχει τη διαφορά του στατικού βάρους του “ground term” συγκεκριμένου ιόντος και του υδρογόνου (π.χ. για το πρωτόνιο το στατικό βάρος είναι μονάδα),

$X(\nu, T)$ : περιέχει τις υπόλοιπες αποκλίσεις από το υδρογονοειδές μοντέλο.

Όπως, το γεγονός ότι το ηλεκτρόνιο εισχωρεί στο νέφος των ηλεκτρονίων γύρω από τον πυρήνα του ιόντος, ότι υπάρχει διαφορετική εξάρτηση του,  $E_\nu$  από τη συχνότητα  $\nu$  και χρησιμοποιούνται διαφορετικοί συντελεστές  $G$ ,

$G$ : (*Gaunt factor*) χρησιμοποιείται για τη διόρθωση των διαφορών μεταξύ κλασσικών του κβαντικών αποτελεσμάτων.

Τέλος, οι τιμές του  $x(\nu, T)$  δε διαφοροποιούνται σημαντικά με την αλλαγή της θερμοκρασίας στην περιοχή του ορατού και του κοντινού υπεριώδους, οπότε μπορούμε να θεωρήσουμε ότι:

$$x'(\nu, T) \cong x(\nu) \quad (i)$$

Για τις φασματικές γραμμές τώρα, η σχέση που δίνει την ένταση της γραμμής  $I_i$ , που προκύπτει από τη μετάπτωση μεταξύ της ενεργειακής κατάστασης  $I$  και της θεμελιώδους, σε μοναδιαίο όγκο υλικού, είναι η εξής:

$$I_i = \frac{n_o g_i A_i}{U * \lambda} * \exp\left(-\frac{x}{K T e}\right) \quad (ii)$$

όπου,

το  $n_o$  εκφράζει τον αριθμό των ατόμων που βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση, ανά μονάδα όγκου,

$\lambda$ : το μήκος κύματος της γραμμής

$A_i$ : είναι ο συντελεστής Einstein για αυθόρμητη αποδιέγερση από την κατάσταση  $i$  στη θεμελιώδη.

Από τις παραπάνω δύο σχέσεις (i) και (ii) επάγεται ότι η εξάρτηση της έντασης του συνεχούς από τη θερμοκρασία  $T$  είναι ισχυρότερη απ’ ότι αυτή



των φασματικών γραμμών, με αποτέλεσμα να φθίνει γρηγορότερα με την πτώση της θερμοκρασίας.

Σύμφωνα με τα παραπάνω λοιπόν, το συνεχές φάσμα θα πρέπει να επικρατεί αρχικά καλύπτοντας τις φασματικές γραμμές, είτε μερικά είτε εξ ολοκλήρου, ανάλογα με τις συνθήκες πλάσματος. Με την πάροδο όμως του χρόνου και την πτώση της θερμοκρασίας, η ένταση του συνεχούς φάσματος μειώνεται γρηγορότερα απ' ότι οι γραμμές με αποτέλεσμα αυτές να αναδύονται από το υπόβαθρο και να ξεχωρίζουν, παρ' όλο που και αυτών οι εντάσεις μειώνονται κατ' απόλυτη τιμή. Προχωρώντας κι άλλο στο χρόνο, το συνεχές υποχωρεί εντελώς, αλλά και οι εντάσεις των γραμμών μειώνονται αρκετά (άλλες λιγότερο και άλλες που προέρχονται από υψηλά ενεργειακά επίπεδα περισσότερο), ώστε η αναγνώριση τους, αν λάβει κανείς μάλιστα υπόψιν του και το θόρυβο που πάντα υπάρχει, να είναι πολύ δύσκολη, αν όχι ανέφικτη.

Έτσι για να βελτιώσει κανείς τη σχέση σήματος προς θόρυβο (θεωρώντας ως σήμα τις φασματικές γραμμές και ως θόρυβο το συνεχές υπόβαθρο), πρέπει να λάβει υπόψιν του και τη χρονική εξέλιξη του φάσματος εκπομπής του πλάσματος. Η μελέτη αυτή (**time resolution**) βασίζεται στη συλλογή του φωτός για κάποιο συγκεκριμένο χρονικό παράθυρο μετά τη δημιουργία του πλάσματος. Αλλάζοντας λοιπόν τη χρονική καθυστέρηση συλλογής (**delay**) αλλά και το εύρος του χρονικού παραθύρου (**gatewidth**) μπορεί να επιτευχθεί καθαρότερη και εντονότερη εμφάνιση των φασματικών γραμμών που μας ενδιαφέρουν, αλλά και να μελετήσει κανείς τη σχετική μεταβολή τους με το χρόνο.

Οι πληροφορίες που περιέχονται στο φάσμα ποικίλουν και η αξιοποίησή τους έγκειται στο τι θέλει να μάθει κανείς από το πλάσμα. Όπως:

- Από την ένταση και το μήκος κύματος ορισμένων γραμμών, μπορεί κανείς να συμπεράνει την ύπαρξη κάποιου στοιχείου σε μία συγκεκριμένη διεγερμένη κατάσταση ή κατάσταση ιονισμού.
- Ο υπολογισμός της έντασης συναρτήσει της συγκέντρωσης απαιτεί γνώση της συνάρτησης του προφίλ της έντασης  $P(f)$ , που είναι γενικά η περιέλιξη των συναρτήσεων των φασματικών γραμμών, που προέρχονται από τους διάφορους μηχανισμούς φασματικής διαπλάτυνσης που επιδρούν στο πλάσμα.

Οι κυριότεροι μηχανισμοί διαπλάτυνσης σε ένα πλάσμα είναι οι εξής:

1. Η φυσική διαπλάτυνση, που οφείλεται στη διαδικασία της αυθόρμητης εκπομπής των ατόμων, είναι μία ομογενής διαπλάτυνση που περιγράφεται από την κατανομή του **Lorentz**.
2. Οι διαπλατύσεις λόγω κρούσεων των ατόμων με γειτονικά άτομα, ηλεκτρόνια, ιόντα. Χαρακτηριστική είναι η εξάρτηση της φασματικής γραμμής από την πίεση του αερίου, όσο αυξάνεται η πίεση, αυξάνονται οι κρούσεις, με αποτέλεσμα τη φασματική διαπλάτυνση. Η κατηγορία αυτή ανήκει στις ομογενείς διαπλατύσεις και δίνει την κατανομή του **Lorentz**.
3. Διαπλάτυνση **Doppler** που οφείλεται στη θερμική κίνηση των ατόμων μέσα στο πλάσμα. Είναι μη ομογενής διαπλάτυνση και περιγράφεται με την κατανομή του **Gauss**.
4. Διαπλάτυνση, λόγω φαινομένου **Stark**, λόγω αλληλεπίδρασης του ατόμου με το ηλεκτρικό πεδίο του πλάσματος. Η διαπλάτυνση **Stark** είναι μία από τις κυριότερες αιτίες διαπλάτυνσης όταν δημιουργείται πλάσμα με μεγάλο ποσοστό ιονισμένων ατόμων. Όταν όμως το πλάσμα είναι επαρκώς οπτικά πυκνό το ποσοστό του ιονισμού των στοιχείων είναι σχετικά μικρό, με αποτέλεσμα η φασματική διαπλάτυνση λόγω φαινομένου **Stark** να μην είναι ισχυρή. Από το στοιχείο σε στοιχείο, αλλά και ανάμεσα σε μεταβάσεις του ίδιου στοιχείου, υπάρχει μεγάλη διαφορά στη συμπεριφορά των γραμμών.

Η  $P(f)$  που είναι όπως αναφέρθηκε η περιέλιξη των συναρτήσεων των φασματικών γραμμών, ονομάζεται συνάρτηση **Voigt** και δίνεται από τον τύπο:

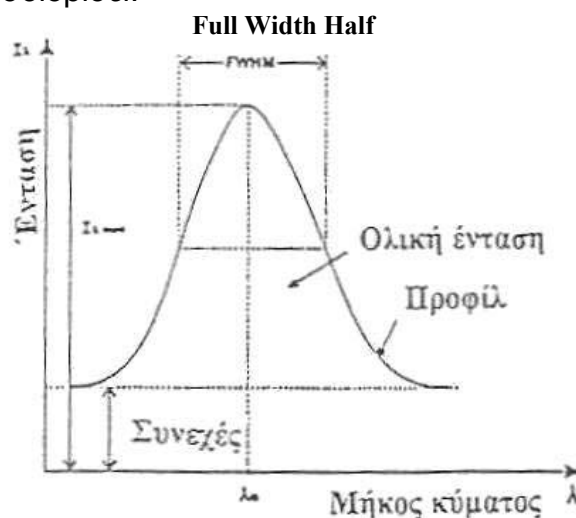
$$P(f) = \frac{\Delta f_i}{\pi^{2/3} (\Delta f_D)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-q^2} dq}{\left(\frac{\Delta f_i}{\Delta f_D}\right)^2 + \left[\frac{(f - f_0)}{\Delta f_D} - q\right]^2}$$

όπου,  $\Delta f_i$  είναι: το **FWHM** (Full Width Half Max) του Lorentzian προφίλ που αντιπροσωπεύει τις διαπλάτυνσεις λόγω κρούσεων και μία προσέγγιση του φαινομένου Stark.

$\Delta f_D$  είναι: το μισό που αντιστοιχεί στο  $e^{-1}$  της έντασης του Gaussian προφίλ που αντιστοιχεί στη διαπλάτυνση Doppler.

Έτσι αν είναι γνωστό το **Voigt** προφίλ, μπορούμε να υπολογίσουμε:

- α) Την εξάρτηση της έντασης από την πυκνότητα του στοιχείου. Το  $n_e$  μπορεί επίσης να το υπολογίσει κανείς μετρώντας τη μετατόπιση ορισμένων γραμμών από τη φυσική τους θέση, ή ακόμα από την ένταση του υποβάθρου.
- β) Από την ολική ενέργεια που εκπέμπεται σε μία γραμμή υπολογίζεται η θερμοκρασία διέγερσης και η πυκνότητα των ατόμων που εκπέμπονται.
- γ) Τέλος, η μέγιστη ένταση στο φάσμα μπορεί να δώσει ένα κάτω όριο για τη θερμοκρασία του πλάσματος ή ακόμα και να την προσδιορίσει.



**Σχήμα 4.** Χαρακτηριστικά φασματικής γραμμής

## 6. ΓΕΝΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ

### 6. I. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το μέρος της Οπτικής το οποίο ασχολείται με τη συστηματική μελέτη των φασμάτων ονομάζεται **φαματοσκοπία**, ενώ τα όργανα τα οποία χρησιμοποιούνται γι' αυτό το σκοπό ονομάζονται **φαματοσκόπια**.

Το **1752**, όταν ο **Thomas Melvill** παρατήρησε για πρώτη φορά μία φασματική γραμμή (αυτή ήταν, μία κίτρινη γραμμή από καύση αλάτων νατρίου) κανείς δεν είχε καταλάβει ότι το γεγονός αυτό θα ήταν η αρχή της επανάστασης που έφερε στο χώρο της επιστήμης, **η φασματοσκοπία**. Η φασματοσκοπία καθιερώθηκε ως ένας σημαντικός κλάδος της φυσικής μόνο όταν ο **Fraunhofer** μελέτησε το **1814** και κατέγραψε τα ακριβή μήκη κύματος των σκοτεινών γραμμών του ηλιακού φάσματος. Μερικές δεκαετίες αργότερα το **1860** καθιερώθηκε η άποψη από τον **Gustav Kirchhoff** και **Robert Bunsen** ότι οι φασματικές γραμμές μπορούν να δώσουν πληροφορίες για τη σύνθεση των υλικών.

Με βάση το γεγονός ότι κάθε άτομο εκπέμπει χαρακτηριστικό φάσμα που είναι μοναδικό, συνεπάγεται ότι το φάσμα που εκπέμπεται από ένα υλικό δίνει, εν γένει, αναμφισβήτητα απόδειξη για τα άτομα που αποτελούν το υλικό.

Πέρα από την ανίχνευση στοιχείων, η φασματοσκοπία χρησιμοποιήθηκε ως βασικός τρόπος επαλήθευσης θεωριών, μερικές από τις οποίες υπήρξαν σταθμοί στην εξέλιξη της Φυσικής. Ως παράδειγμα μπορεί να αναφέρει κανείς τη θεμελίωση της **Κβαντικής Θεωρίας** από τον **Niels Bohr (1913)**, αλλά και την καθιέρωση της **Κβαντικής Ηλεκτροδυναμικής Θεωρίας**. Και οι δύο θεωρίες βασίστηκαν σε φασματοσκοπικά δεδομένα του **ατόμου του υδρογόνου**.

Πάνω σ' αυτές στηρίχτηκαν οι δημιουργοί του laser η εμφάνιση του οποίου στη δεκαετία του 1960 γύρισε σελίδα στη φασματοσκοπία. Οι μοναδικές ιδιότητες του άνοιξαν καινούργιους δρόμους, καθώς και νέες τεχνικές φασματοσκοπίας εμφανίστηκαν στο προσκήνιο.

Η μονοχρωματικότητα της ακτινοβολίας laser, το εύρος της οποίας μπορεί να φτάσει τιμές της τάξεως του KHz, αύξησε τη διακριτική ικανότητα των φασματοσκοπικών μετρήσεων έως και έξι τάξεις μεγέθους σε σχέση με τη φασματοσκοπία απορρόφησης. Επίσης, οι μεγάλες εντάσεις σύμφωνης μονοχρωματικής ακτινοβολίας παλμικών laser, μπορούν εστιασμένες να παράγουν τοπικά σ' ένα υλικό συνθήκες πλάσματος, γεγονός πάνω στο οποίο στηρίζεται η μέθοδος **LIBS** (**L**aser **I**nduced **B**reakdown **S**pectroscopy – Φασματοσκοπία πλάσματος επαγόμενο από Laser).

## 6. II. ΦΑΣΜΑΤΑ – ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗ ΦΥΣΗ ΤΟΥ ΦΩΤΟΣ

Η εικόνα που παίρνουμε όταν περάσει φως μέσα από όργανο (πρίσμα ή φράγμα), το οποίο προκαλεί σκέδαση, ονομάζεται **φάσμα εκπομπής** της **πηγής** από την οποία προέρχεται το φως.

Το φάσμα εκπομπής των **στερεών** και **υγρών** είναι, ανεξάρτητα από τη φύση του φωτοβόλουτος σώματος, **συνεχής ταινία έγχρωμη**. Η ένταση επίσης δεν εξαρτάται από τη φύση του σώματος αλλά μόνο από τη θερμοκρασία και δίνεται από το νόμο **Wien**. Έτσι όταν αυξάνεται η θερμοκρασία της πηγής η μέγιστη ένταση μετατοπίζεται προς τα μικρότερα μήκη κύματος.

Τα φάσματα εκπομπής των **αερίων** είναι ασυνεχή και είναι χαρακτηριστικά του φωτοβόλουτος αερίου αφού οι συνθήκες κάτω από τις οποίες το αέριο ακτινοβολεί είναι συγκεκριμένες. Τα φάσματα των **μονατομικών αερίων**, όταν αυτά βρίσκονται σε μικρή πίεση, αποτελούνται από φωτεινές ταινίες των οποίων λεπτομερέστερη ανάλυση δείχνει ότι είναι πολύ πυκνές γραμμές.

Τα φάσματα των μονατομικών αερίων ονομάζονται **φάσματα ατόμων**, ενώ πολυατομικών **φάσματα μορίων**. Τα φάσματα ορισμένων αερίων είναι διαφορετικά από αυτά των ουδετέρων ατόμων. Στο συνεχές φάσμα του λευκού φωτός, τα φάσματα απορρόφησης των στερεών και υγρών παρουσιάζουν σκοτεινές ταινίες ενώ αυτά των αερίων δίνουν σκοτεινές γραμμές ή ταινίες.

Σύμφωνα με το νόμο του **Kirchoff** οι σκοτεινές γραμμές ή ταινίες αντιστοιχούν στα μήκη κύματος στα οποία το αέριο εκπέμπει όταν φωτοβολεί.

Σε **μίγμα αερίων ή ατόμων** κάθε είδος ατόμων εκπέμπει ή απορροφάει το χαρακτηριστικό φάσμα αυτού. Η παρουσία ξένων ατόμων είναι δυνατόν να επηρεάσει και να μεταβάλλει κάπως τη μορφή του φάσματος. Είναι λοιπόν δυνατόν κάποιες από τις γραμμές του φάσματος του ατόμου να εξαφανιστούν ή να παρουσιαστούν κάποιες άλλες, ιδίως σε μίγμα με ευγενή αέρια. Παρ' όλα αυτά όμως οι εντονότερες και πιο χαρακτηριστικές γραμμές του φάσματος παραμένουν και τα μήκη κύματος αυτών δεν μεταβάλλονται.

Γι' αυτό το λόγο η φασματοσκοπία εφαρμόζεται σαν μέθοδος για την **ανίχνευση** των συστατικών στοιχείων του φωτοβολούντος σώματος, όπως επίσης και για **ποσοτικό** προσδιορισμό των παραπάνω συστατικών. Το τελευταίο φυσικά είναι δυνατόν αφού οι εντάσεις των γραμμών αυξάνονται με την αύξηση του πλήθους (συγκέντρωσης) των φωτοβολούντων ατόμων.

Η μελέτη ατόμων μέσω φασματοσκοπίας είναι μία πολύ σημαντική μέθοδος ανάλυσης, αφού δίνει στοιχεία για την εσωτερική δομή του ατόμου και παράλληλα οδηγεί σε κατανόηση των μηχανισμών της ακτινοβολίας.

Έτσι αφού το φάσμα εκπομπής της ακτινοβολίας χαρακτηριστικό του ατόμου που εκπέμπει το φως, από τη μελέτη των φασματικών γραμμών προκύπτουν συμπεράσματα για τη δομή του ατόμου, όπως και από τη μελέτη των μοριακών φασμάτων, προκύπτουν συμπεράσματα για τη δομή των μορίων.

### **6. III. ΕΙΔΗ ΦΑΣΜΑΤΩΝ**

Η μελέτη του φάσματος, το οποίο εκπέμπει ένα σώμα, όταν αυτό βρεθεί σε κατάσταση ώστε να φωτοβολεί μας, παρέχει τον τρόπο να εξακριβώσουμε μέσω του φασματοσκοπίου, από ποιες απλές ακτινοβολίες αποτελείται το φως που εκπέμπεται από την πηγή. Η σύσταση του εκπεμπόμενου φωτός από ακτινοβολούντα σώματα, διαφέρει ανάλογα με τη χημική σύσταση και τη φυσική κατάσταση των σωμάτων καθώς και τον τρόπο της διέγερσης των σωμάτων αυτών σε ακτινοβολία.

Μία πηγή θα λέμε ότι εκπέμπει **συνεχές φάσμα**, όταν το φως της πηγής αποτελείται από συνεχή διαδοχικά χρώματα, ενώ όταν αποτελείται από φωτεινές έγχρωμες γραμμές θα λέμε ότι η πηγή εκπέμπει **γραμμικό φάσμα**.

Αν συγκρίνουμε τα φάσματα που παίρνουμε από διάφορα φωτεινά σώματα, θα διακρίνουμε τα **φάσματα εκπομπής** και τα **φάσματα απορρόφησης**.

Είναι γνωστό ότι τα μεμονωμένα άτομα ή μόρια απορροφούν και εκπέμπουν **ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία** με χαρακτηριστικά μήκη κύματος. Τα μήκη κύματος εξαρτώνται από την ηλεκτρονική και πυρηνική δομή του ατόμου ή του μορίου.

### 6. III.A. ΦΑΣΜΑ ΑΤΟΜΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Η πρώτη συστηματική έρευνα των φασμάτων έγινε από το **Balmer** στο πιο απλό από τα **γραμμικά φάσματα**, το **φάσμα εκπομπής του Υδρογόνου** του οποίου το μόριο διασπάστηκε στα δύο συνιστώμενα άτομά του.

Το φάσμα του ατόμου του υδρογόνου λαμβάνεται εύκολα με φωτοβολία αυτού, η οποία προκαλείται με τη διέγερση του υδρογόνου με ηλεκτρική εκκένωση μέσα σε σωλήνα **Geissler**. Στο ορατό τμήμα το φάσμα έχει τέσσερις γραμμές, χαρακτηριζόμενες με τα σύμβολα **H $\alpha$** , **H $\beta$** , **H $\gamma$**  και **H $\delta$**  από τα μεγαλύτερα στα μικρότερα μήκη κύματος. Τα μήκη κύματος αυτών σε Angstrom είναι αντίστοιχα.

$$\mathbf{H\alpha} = 6562,08 \text{ \AA}$$

$$\mathbf{H\beta} = 4860,80 \text{ \AA}$$

$$\mathbf{H\gamma} = 4340,00 \text{ \AA}$$

$$\mathbf{H\delta} = 4101,30 \text{ \AA}$$

Ο Balmer έδειξε ότι οι αριθμοί κυμάτων ανά cm  $\nu = \frac{1}{\lambda}$  των τεσσάρων αυτών γραμμών πληρούν τη σχέση

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

όπου,  $R = 109,678 \text{ cm}^{-1}$  σταθερά και

$n = 3,4,5,6$  για τη μεγαλύτερη προς τη μικρότερη μήκους κύματος γραμμή αντίστοιχα.

**Στο ιώδες και στο υπεριώδες υπάρχουν γραμμές που ικανοποιούν την παραπάνω σχέση και για τις οποίες ο αριθμός που αντιστοιχεί στο  $n$  είναι μεγαλύτερο του  $n=6$ .**

Όλες οι γραμμές των οποίων οι αριθμοί κυμάτων δίνονται από τη σχέση του Balmer αποτελούν μία φασματική σειρά, τη **σειρά του Balmer**. Καθώς αυξάνεται το  $n$  η διαφορά μεταξύ των μηκών κύματος των γραμμών προφανώς ελαττώνεται. Η τελευταία γραμμή της σειράς προς τα μικρότερα μήκη κύματος είναι εκείνη για την οποία ισχύει  $n=\infty$  και η οποία λέγεται, **όριο της σειράς**.

Ολόκληρο το φάσμα του υδρογόνου περιλαμβάνει πέντε σειρές των οποίων οι αριθμοί κυμάτων δίνονται από τις σχέσεις όμοιες με το πρότυπο του Balmer.

1. Σειρά του **Lyman**:  $\nu = \frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ , όπου  $n=2,3,4...$
2. Σειρά του **Balmer**:  $\nu = \frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ , όπου  $n=3,4,5...$
3. Σειρά του **Paschen**:  $\nu = \frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ , όπου  $n=4,5,6...$
4. Σειρά του **Brackett**:  $\nu = \frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ , όπου  $n=5,6,7...$
5. Σειρά του **Pfund** :  $\nu = \frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ , όπου  $n=6,7,8...$

Η σειρά Lyman βρίσκεται στην υπεριώδη περιοχή του φάσματος, οι δε σειρές των Pasche, Brackett και Pfund, στην υπέρυθη.



Έτσι λοιπόν το φάσμα του ατόμου του Υδρογόνου παριστάνεται γενικά από τη σχέση.

$$\bar{\nu} = R \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

Η έρευνα των φασμάτων των υπολοίπων στοιχείων έδειξε ότι οι γραμμές όλων των στοιχείων κατατάσσονται σε σειρές των οποίων ο αριθμός κυμάτων δίνεται όπως στο Υδρογόνο από τη διαφορά δύο αριθμητικών όρων, όχι τόσο απλών όπως του Υδρογόνου, καλούμενων **φασματικών όρων**.

Η σταθερά **R** εισέρχεται σε όλους τους τύπους των σειρών των στοιχείων και καλείται **σταθερά του Rydberg**.

### 6. III.A.1. ΑΤΟΜΟ ΤΟΥ BOHR

Στηριζόμενος στη θεωρία του **Plank** και του **Einstein** για την ακτινοβολία ενέργεια και την ανταλλαγή της με την ύλη, καθώς και σε δύο δικές του παραδοχές ο **Bohr** έδωσε το πρότυπο του ατόμου και την εικόνα **μηχανισμού ακτινοβολίας**.

Οι παραδοχές του Bohr είναι οι εξής:

**1.** Δεν είναι δυνατόν να υπάρχουν για τα ηλεκτρόνια του ατόμου, τροχιές οποιασδήποτε ακτίνας αλλά συγκεκριμένες τις οποίες καθορίζει ο **Bohr**. Τα ηλεκτρόνια κινούμενα πάνω στις τροχιές τους δεν ακτινοβολούν. Επομένως η ενέργεια του ατόμου παραμένει σταθερή και το άτομο βρίσκεται σε ευσταθή κατάσταση. Έτσι οι τροχιές των ηλεκτρονίων κατά του Bohr ονομάζονται **ευσταθείς τροχιές**.

**2.** Ακτινοβολία εκπέμπει ή απορροφάει το άτομο μόνο κατά τη μεταπήδηση των ηλεκτρονίων από μία ευσταθή τροχιά σε μία άλλη. Η μεταπήδηση ενός ηλεκτρονίου συνεπάγεται την εκπομπή ή απορρόφηση ενός φωτονίου του οποίου η ενέργεια ισούται με τη διαφορά ενέργειας των δύο ευσταθών καταστάσεων.

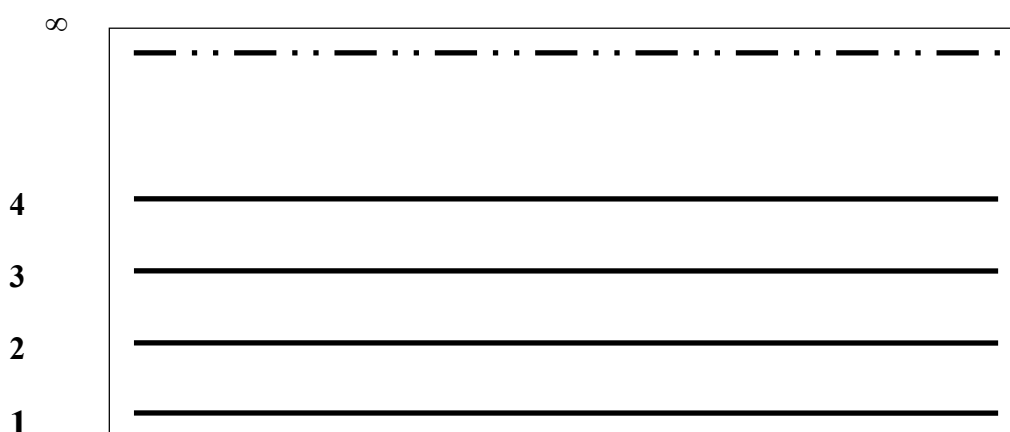
$$h \cdot \nu = E_n - E_m$$

όταν  $E_n > E_m$ , το άτομο εκπέμπει ενώ

όταν  $E_n < E_m$ , το άτομο απορροφάει ακτινοβολούμενη ενέργεια

Όταν ένα άτομο υποστεί αύξηση της ενέργειας του με θέρμανση αυτού ή ηλεκτρική εκκένωση ή αλλιώς, το ηλεκτρόνιο ανέρχεται από τη κανονική τροχιά του σε άλλη μεγαλύτερης ακτίνας (συμβολικά από τη χαμηλότερη στάθμη στην υψηλότερη). Το άτομο λέγεται (και είναι) **διεγερμένο**. Η κατάσταση διεγέρσεως δεν είναι δυνατόν να διατηρηθεί γιατί είναι κατάσταση διαταραχής της ισορροπίας.

Το ηλεκτρόνιο τότε τείνει να επανέλθει στη βασική στάθμη (κατάσταση) εκπέμποντας τη διαφορά ενέργειας υπό τη μορφή ακτινοβολίας.



**Σχήμα 5.** Ενεργειακές στάθμες.

Αν το άτομο βρίσκεται στη στάθμη 4 και επανέλθει αμέσως στη στάθμη 1 τότε θα εκπέμπει τη γραμμή  $E_{n_4} - E_{n_1}$ .

Είναι όμως δυνατόν το άτομο να επανέλθει στην κανονική του κατάσταση σταδιακά λαμβάνοντας ενδιάμεσες τιμές ενέργειας οπότε θα εκπέμπει γραμμές μικρότερης συχνότητας π.χ. την  $n_4 - n_3$  ή την  $n_4 - n_2$ .

Επειδή διεγείρεται συγχρόνως μεγάλο πλήθος ατόμων, εμφανίζονται όλες οι δυνατές φασματικές γραμμές. Η μικρότερη ποσότητα ενέργειας, την οποία είναι δυνατόν να απορροφήσει ένα άτομο, είναι σύμφωνα με τα προηγούμενα

ίση, με τη διαφορά ενέργειας μεταξύ της κανονικής στάθμης ( $n=1$ ) και της αμέσως μεγαλύτερης ( $n=2$ ) η οποία απομακρύνει το ηλεκτρόνιο από την πλησιέστερη, στον πυρήνα ευσταθή τροχιά στην αμέσως επόμενη. Η γραμμή απορροφήσεως, η οποία προκύπτει από τη μεταπήδηση  $n_1-n_2$  λέγεται γραμμή **συντονισμού**. Στο φάσμα του Υδρογόνου η γραμμή συντονισμού είναι η πρώτη γραμμή της σειράς Lyman.

Όταν μάζα Υδρογόνου ακτινοβοληθεί με φως συχνότητας ίσης με τη συχνότητα της γραμμής συντονισμού, θα απορροφήσει ενέργεια υπό μορφή ακτινοβολίας και τα άτομά του θα διεγερθούν στη στάθμη  $n=2$ . Όταν θα επανέλθουν στην κανονική στάθμη θα εκπέμψουν ακτινοβολία της ίδιας συχνότητας. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται φαινόμενο του **οπτικού συντονισμού**, το οποίο ερμηνεύεται από την κβαντική θεωρία.

### **6. III.B. ΦΑΣΜΑ ΕΚΠΟΜΠΗΣ**

Τα φάσματα εκπομπής των διαφόρων φωτεινών πηγών διακρίνονται σε **συνεχή φάσματα** και σε **γραμμικά φάσματα**.

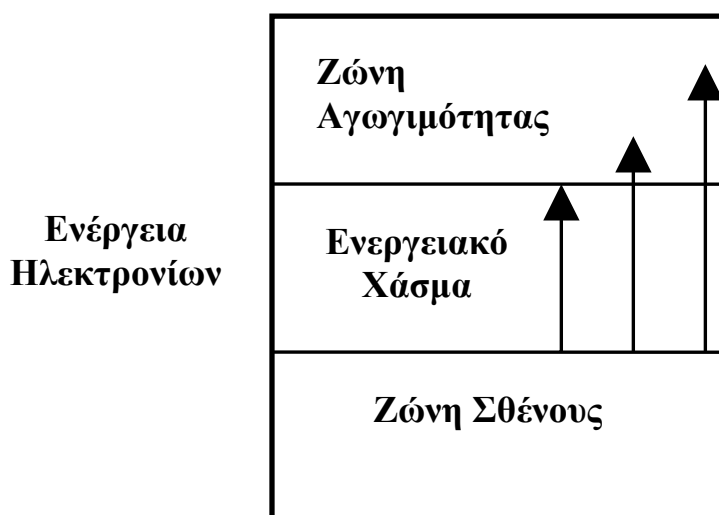
#### **6. III.B.1. ΣΥΝΕΧΕΣ ΦΑΣΜΑΤΑ ΕΚΠΟΜΠΗΣ (Continuous Spectrum)**

Το συνεχές φάσμα εκπομπής αποτελείται από μία συνεχή έγχρωμη ταινία, η οποία δεν παρουσιάζει ενδιάμεσες διακοπές. Συνεχές φάσμα παρέχουν τα στερεά και τα υγρά σώματα, όταν βρίσκονται σε υψηλή θερμοκρασία, όπως π.χ. λυχνία πυρακτώσεως (λαμπτήρας φωτισμού), βολταϊκό τόξο (θετικό διάπυρο ηλεκτρόδιο από άνθρακα) και λυχνία ελαίου όπου στη φλόγα της αιωρούνται διάπυρα σωματίδια άνθρακα κλπ.

Από το συνεχές φάσμα, το οποίο λαμβάνουμε από διάπυρα σώματα **δεν είναι δυνατόν** να ορίσουμε τη χημική σύσταση του ακτινοβολούμενου σώματος, γιατί τα συνεχή φάσματα δεν διαφέρουν μεταξύ τους. Μπορούμε όμως με τη σχετική ένταση των χρωμάτων ή με τη θέση της μέγιστης έντασης να βγάλουμε συμπεράσματα για τη θερμοκρασία της πηγής.

Η σύνθεση του συνεχούς φάσματος και η έκτασή του εξαρτώνται κυρίως από τη θερμοκρασία του σώματος. Έτσι όταν η θερμοκρασία ενός στερεού σώματος είναι χαμηλή, ώστε το σώμα να φαίνεται μόλις ερυθρό, τότε εμφανίζεται στο φάσμα μόνο το ερυθρό φως. Όταν όμως αυξήσουμε αρκετά τη θερμοκρασία του σώματος αυτού, αρχίζουν να φαίνονται και άλλα χρώματα στο φάσμα και μόνο όταν η θερμοκρασία του σώματος πάρει τιμή τέτοια ώστε να γίνει σώμα λευκόπυρο, τότε βλέπουμε το πλήρες φάσμα.

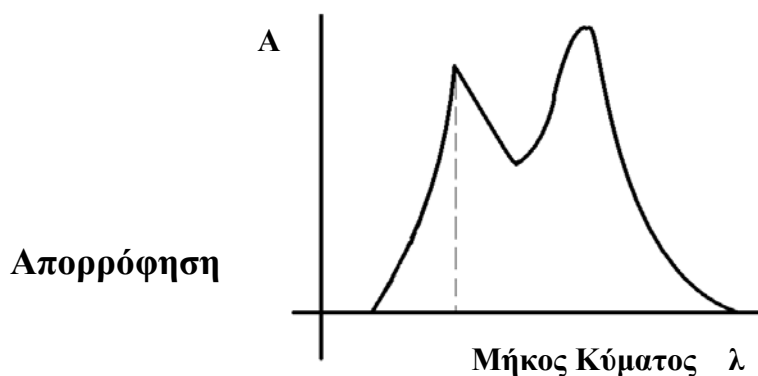
Σύμφωνα τώρα με το γνωστό μοντέλο των ζωνών ενέργειας, όταν τα μεμονωμένα άτομα ή μόρια ενώνονται για να σχηματίσουν στερεά ή υγρά υλικά, τα εξωτερικά κενά ενεργειακά επίπεδα αλληλεπικαλύπτονται και σχηματίζουν μία ευρεία ζώνη ενέργειας γνωστή ως **ζώνη αγωγιμότητας**. Και τα ηλεκτρόνια σθένους (ή αλλιώς ηλεκτρόνια δεσμών) σχηματίζουν τη **ζώνη σθένους**, όπως φαίνεται και στο σχήμα 6α.



**Σχήμα 6α.** Ζώνες ενέργειας

Όταν τώρα επιδράσει ακτινοβολία καθορισμένου μήκους κύματος σε ένα υλικό, η ένταση απορρόφησης ή εκπομπής εξαρτάται από την πιθανότητα διέγερσης ηλεκτρονίων σε υψηλότερης ενέργειας κενές στάθμες.

Η γραφική απεικόνιση της έντασης απορρόφησης ή εκπομπής ακτινοβολίας συναρτήσει του μήκους κύματος στο παρακάτω σχήμα αποτελεί το **συνεχές φάσμα** του υλικού. Οι απότομες κορυφές απορρόφησης που παρατηρούνται στο συνεχές φάσμα οφείλονται σε χαρακτηριστικές απορροφήσεις.



**Σχήμα 6β.** Συνεχές φάσμα απορρόφησης ή εκπομπής.

### 6. ΙΙΙ.Β.2. ΓΡΑΜΜΙΚΟ ΦΑΣΜΑ ΕΚΠΟΜΠΗΣ

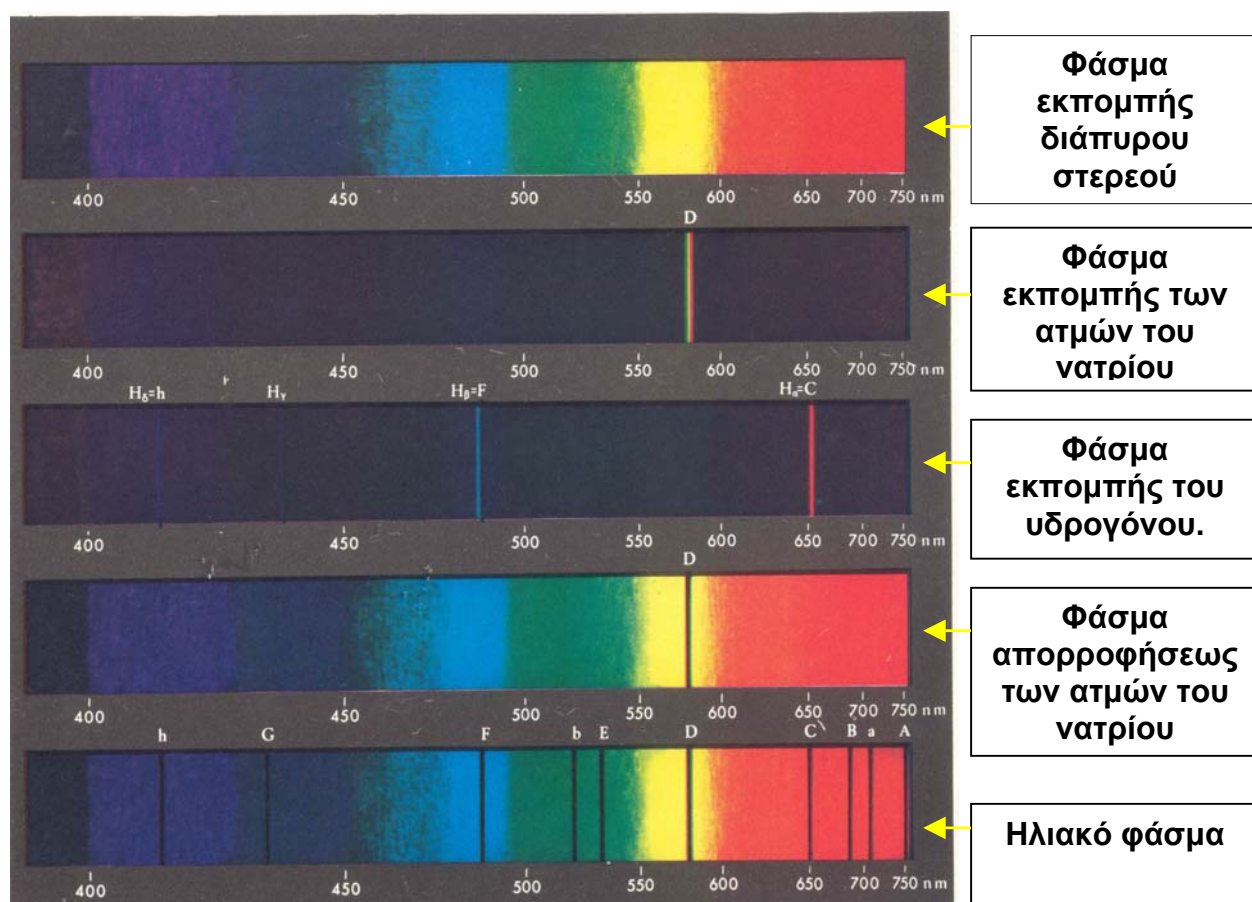
Γραμμικό φάσμα εκπομπής παρέχουν τα αέρια και οι ατμοί εάν τα διεγείρουμε σε ακτινοβολία. Τα γραμμικά φάσματα αποτελούνται από ευδιάκριτες έγχρωμες γραμμές (που ονομάζονται **φασματικές γραμμές**), όπου όλες έχουν ίδιο χρώμα, δηλαδή ίδιο μήκος κύματος και η κάθε μια εμφανίζεται σε σκοτεινό πεδίο (φόντο) σε τέτοια θέση, ώστε αν το φάσμα ήταν συνεχές θα είχε χρώμα ίδιο με αυτό των γραμμών.

Το γραμμικό φάσμα ενός αερίου (ή ατμού) διαφέρει από το γραμμικό φάσμα κάποιου άλλου αερίου, τόσο ως προς το πλήθος όσο και ως προς το χρώμα και τη σχετική λαμπρότητα των διαφόρων φωτεινών γραμμών. Το γραμμικό φάσμα χαρακτηρίζεται από τη σύσταση του αερίου (ή ατμού) από το οποίο προέρχεται και για το ίδιο αέριο, το φάσμα παρουσιάζει διαφορές, όταν ο τρόπος διέγερσης διαφέρει. Επίσης τη μορφή του φάσματος μπορεί να την επηρεάσει τόσο η πίεση όσο και η θερμοκρασία του αερίου διαπλατώνοντας έτσι τις γραμμές.

### 6. ΙΙΙ.Γ. ΦΑΣΜΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

Εάν ανάμεσα σε πηγή λευκού φωτός (συνεχούς φάσματος) και σχισμή φασματοσκοπίου τοποθετηθεί έγχρωμο γυαλί, θα παρατηρήσουμε στο φάσμα σκοτεινές περιοχές οι οποίες διακόπτουν τη συνέχεια του φάσματος του λευκού φωτός. Αν το γυαλί έχει χρώμα ερυθρό, τότε το φάσμα θα φαίνεται μόνο η ερυθρή περιοχή, ενώ οι άλλες θα έχουν εξαφανιστεί. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το ερυθρό γυαλί απορροφάει **εκλεκτικά** όλες τις άλλες ακτινοβολίες του λευκού φωτός εκτός των ερυθρών. Αν τώρα αντί του έγχρωμου γυαλιού, τοποθετήσουμε έγχρωμο υγρό μέσα σε ένα γυάλινο δοχείο, θα παρατηρήσουμε ανάλογα αποτελέσματα.

Τα φάσματα αυτά, στα οποία υπάρχουν σκοτεινές περιοχές που διακόπτουν τη συνέχεια του συνεχούς φάσματος και οφείλονται στην απορρόφηση των γραμμών των απόντων χρωμάτων του παρεμβαλλόμενου υλικού, ονομάζονται **φάσματα απορρόφησης**.



Πίνακας 4. Φάσματα εκπομπής και απορρόφησης.

### 6. ΙΙΙ.Γ.1. ΤΑΙΝΙΩΤΟ ΦΑΣΜΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

Ταινιωτά φάσματα απορρόφησης παρέχουν τα έγχρωμα στερεά και υγρά και χαρακτηρίζονται από την απορρόφηση ευρείων περιοχών (ταινιών) στο συνεχές φάσμα. Φάσματα αυτού του είδους παρέχουν τα έγχρωμα γυαλιά και υγρά όπως αίμα, θειικός χαλκός, χλωροφύλλη κλπ. Ακόμα το ανακλώμενο φως από αδιαφανή αντικείμενα παρέχει ταινιωτό φάσμα απορρόφησης.

### 6. ΙΙΙ.Γ.2. ΓΡΑΜΜΙΚΟ ΦΑΣΜΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

Γραμμικά φάσματα απορρόφησης παρέχουν τα αέρια και οι ατμοί. Το φάσμα του λευκού φωτός, διερχόμενο μέσα από ατμό ή αέριο, θερμοκρασίας κατώτερης της θερμοκρασίας της πηγής του λευκού φωτός, παρουσιάζει σκοτεινές γραμμές και μάλιστα στη θέση των φωτεινών γραμμών του φάσματος εκπομπής του ατμού ή του αερίου.

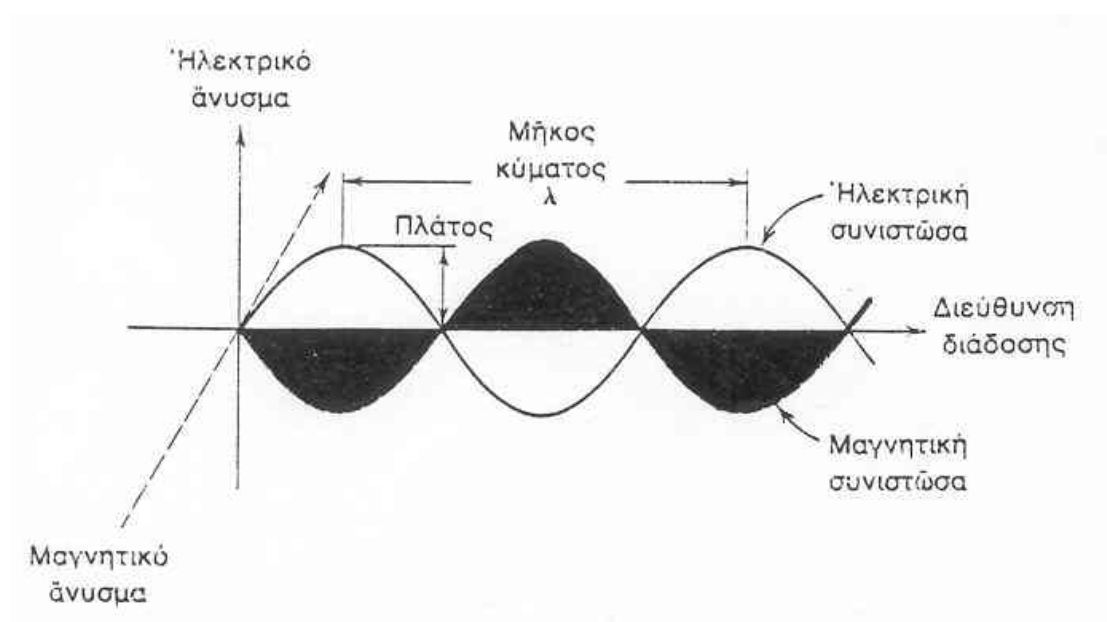
Μήκος κύματος (Å)	Κυματαριθμός (cm <sup>-1</sup> )	Χρώμα
4000	25000	Υπεριώδες
4400	22727	Ιώδες
4900	10408	Μπλέ
5650	17580	Πράσινο
5950	16807	Κίτρινο
6200	16129	Πορτοκαλί
7500	13333	Κόκκινο
		Υπέρυθρο

Πίνακας 5. Ταξινόμηση φασμάτων

### 6. ΙΙΙ.Δ. ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία είναι μορφή διάδοσης ενέργειας με κυματικές και σωματιδιακές ιδιότητες (κυματοσωματιδιακές). Στις **κυματικές** ιδιότητες αποδίδονται τα φαινόμενα της **διάθλασης**, **ανάκλασης**, **πόλωσης** και **σκέδασης**. Στις σωματιδιακές, εκείνα της **φωταύγειας** (φθορισμός, φωσφορισμός) και του **φωτοηλεκτρικού φαινομένου** (εσωτερική-Φωτοαγωγιμότητα, εξωτερική-Φωτοηλεκτρική εκπομπή).

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία σαν κύμα συνίσταται από την ηλεκτρική και μαγνητική συνιστώσα.



**Σχήμα 7.** Ηλεκτρομαγνητική Ακτινοβολία

Οι συνιστώσες αυτές είναι εγκάρσια κύματα που πάλλονται σε δύο κάθετα επίπεδα. Χαρακτηριστικά τους είναι το μήκος κύματος  $\lambda$ , που είναι η σταθερή απόσταση που διανύει το κύμα στο χρόνο της περιόδου και η συχνότητα  $\nu$ . Η σχέση που συνδέει τα δύο μεγέθη είναι θεμελιώδης για την κυματική.

$$c = \lambda \cdot \nu \cdot n$$

όπου  $c$  = η ταχύτητα του φωτός

$n$  = δείκτης διάθλασης του μέσου διάδοσης

Η ένταση ( $A$ ) του κύματος παριστάνεται από το τετράγωνο του πλάτους του κύματος. Συνεπώς κύματα του ίδιου μήκους κύματος μπορεί να έχουν διαφορετικές εντάσεις. Στα φαινόμενα αλληλεπίδρασης ακτινοβολίας-ύλης η ηλεκτρική συνιστώσα του πεδίου αλληλεπιδρά με τα ηλεκτρικά φορτία των ατομικών σωματιδίων και η μαγνητική συνιστώσα με τις μαγνητικές ροπές του. Επειδή η ηλεκτρική συνιστώσα οδηγεί σε πολύ ισχυρότερα φαινόμενα, στο εξής θεωρούμε ότι σ' αυτήν αποδίδονται τα φαινόμενα **αλληλεπίδρασης**.

Σύμφωνα με την κβαντική θεωρία η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία δεν διαδίδεται συνεχώς αλλά ασυνεχώς (σωματιδιακή φύση). Η ακτινοβολία εκπέμπεται και απορροφάται από τα άτομα της ύλης σε καθορισμένες



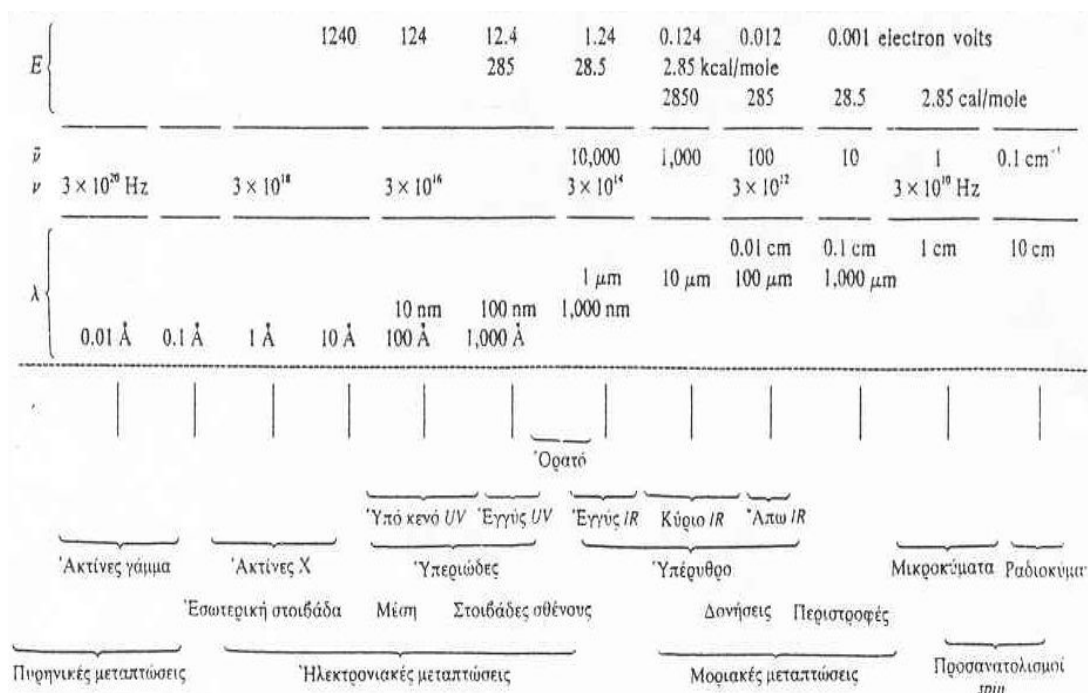
‘επιτρεπτές’ ποσότητες ενέργειας, τα κβάντα ή φωτόνια. Η ενέργεια του φωτονίου είναι ανάλογη με τη συχνότητα της ακτινοβολίας και δίνεται από τη σχέση:

$$E = h * \nu = \frac{h * c}{n * \lambda}, \text{ όπου } h = \text{σταθερά Plank}$$

Συνεπώς, η ενέργεια φωτονίου υψηλής συχνότητας (μικρό  $\lambda$ ) είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια φωτονίου χαμηλής συχνότητας (μεγάλο  $\lambda$ ). Η ένταση της φωτεινής δέσμης εξαρτάται από τον αριθμό των φωτονίων

### 6. ΙΙΙ.Δ.1. ΦΑΣΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία διαδίδεται σε ένα μεγάλο εύρος (φάσμα) συχνοτήτων. Από  $10^0$  Hz που είναι τα βιομηχανικά κύματα ( $\lambda = 300.000$  Km) μέχρι  $10^{24}$  Hz που είναι η περιοχή των ακτίνων  $\gamma$  ( $\lambda = 3 * 10^{-6}$  A)



Σχήμα 8. Φάσμα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας

Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα είναι ενιαίο, δηλαδή η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία από τα ραδιοκύματα μέχρι και τις ακτίνες  $\gamma$  δείχνει παρόμοια συμπεριφορά και ανάλογες ιδιότητες. Διαφοροποιείται μόνο στο μήκος κύματος και στον τρόπο παραγωγής της.

Ραδιοκύματα και μικροκύματα παράγονται από ‘παλλόμενο ηλεκτρικό δίπολο’ καθώς και από ενεργειακές μεταπτώσεις πυρηνικού συντονισμού (N.M.R) και συντονισμού και ηλεκτρικού spin (E.S.R) οι οποίες αντιστοιχούν σε ενεργειακές μεταπτώσεις κατά πολύ μικρότερες των διαφορών μεταξύ των ενεργειακών σταθμών των μορίων. Υπέρυθρες ακτινοβολίες παράγονται από μοριακές μεταπτώσεις δόνησης και περιστροφής. Ορατές, υπεριώδεις (UV) και ακτίνες X από ηλεκτρονικές μεταπτώσεις. Οι ακτίνες  $\gamma$  που είναι και οι πλέον ‘σκληρές’, από πυρηνικές μεταπτώσεις.

## 7. ΟΡΓΑΝΩΣΗ ΥΛΗΣ

Η ύλη είναι οργανωμένη από άτομα, μόρια και μακρομόρια. Οι ιδιότητες της είναι άμεσα συνδεδεμένες με το επίπεδο οργάνωσης και τη θερμοδυναμική της κατάσταση. Για να είναι εφικτή η κατανόηση σύνθετων δομών της ύλης όπως είναι οι μακρομοριακές ενώσεις πρέπει να γίνου αντιληπτές οι αρχές οργάνωσης της ύλης σε ατομικό και μοριακό επίπεδο πρώτα.

### 7.1. ΑΤΟΜΟ

Το άτομο συνίσταται από τον πυρήνα και τα περιβάλλοντα πάνω σε καθορισμένες τροχιές (τροχιακά) ηλεκτρόνια. Το θετικό φορτίο του πυρήνα εξουδετερώνεται από ίσο αριθμό ηλεκτρονίων ώστε το άτομο να εμφανίζεται μακροσκοπικά ηλεκτρικός ουδέτερο. Η πλέον πλήρης περιγραφή της ενεργειακής κατάστασης ενός ηλεκτρονίου που περιβάλλει τον πυρήνα ενός ατόμου δίνεται με την εξίσωση του **Schrödinger** βάσει των αρχών της κβαντομηχανικής. Με βάση αυτήν η θέση ενός ηλεκτρονίου δεν καθορίζεται σε συγκεκριμένο σημείο αλλά εντοπίζεται σε περιοχή χώρου όπου η πιθανότητα να βρεθεί εκεί είναι θεωρητικά μεγάλη. Η περιοχή αυτή του χώρου ονομάζεται **τροχιακό** και απορρέει από τη λύση της κυματοσυνάρτησης του ηλεκτρονίου βάσει των αρχών της κβαντομηχανικής θεωρώντας ότι το συγκεκριμένο ηλεκτρόνιο κινείται από τη μια μεριά υπό την επίδραση της έλξης του πυρήνα, και από την άλλη του μέσου όρου της άπωσης όλων των υπόλοιπων ηλεκτρονίων. Η ενεργειακή αυτή κατάσταση περιγράφεται πλήρως από τέσσερις κβαντικούς αριθμούς, οι οποίοι έχουν την εξής φυσική σημασία:

**α)** Ο κύριος κβαντικός αριθμός  $n$  ( $=1,2,3,\dots$ ) καθορίζει κυρίως την ενέργεια του ηλεκτρονίου, καθώς και την απόσταση του τροχιακού από τον πυρήνα.

Για  $n=1$  στιβάδα **K**

$n=2$  στιβάδα **L**

$n=3$  στιβάδα **M** κ.ο.κ.

**β)** Ο δευτερεύων ή αζιμουθιακός κβαντικός αριθμός  $l$  ( $=0,1,2,\dots,n-1$ ) καθορίζει την ολική στροφορμή του ηλεκτρονίου καθώς το είδος και τον αριθμό των υποστιβάδων μίας στιβάδας.

Για  $l=0$  υποστιβάδα **s**

$l=1$  υποστιβάδα **p**

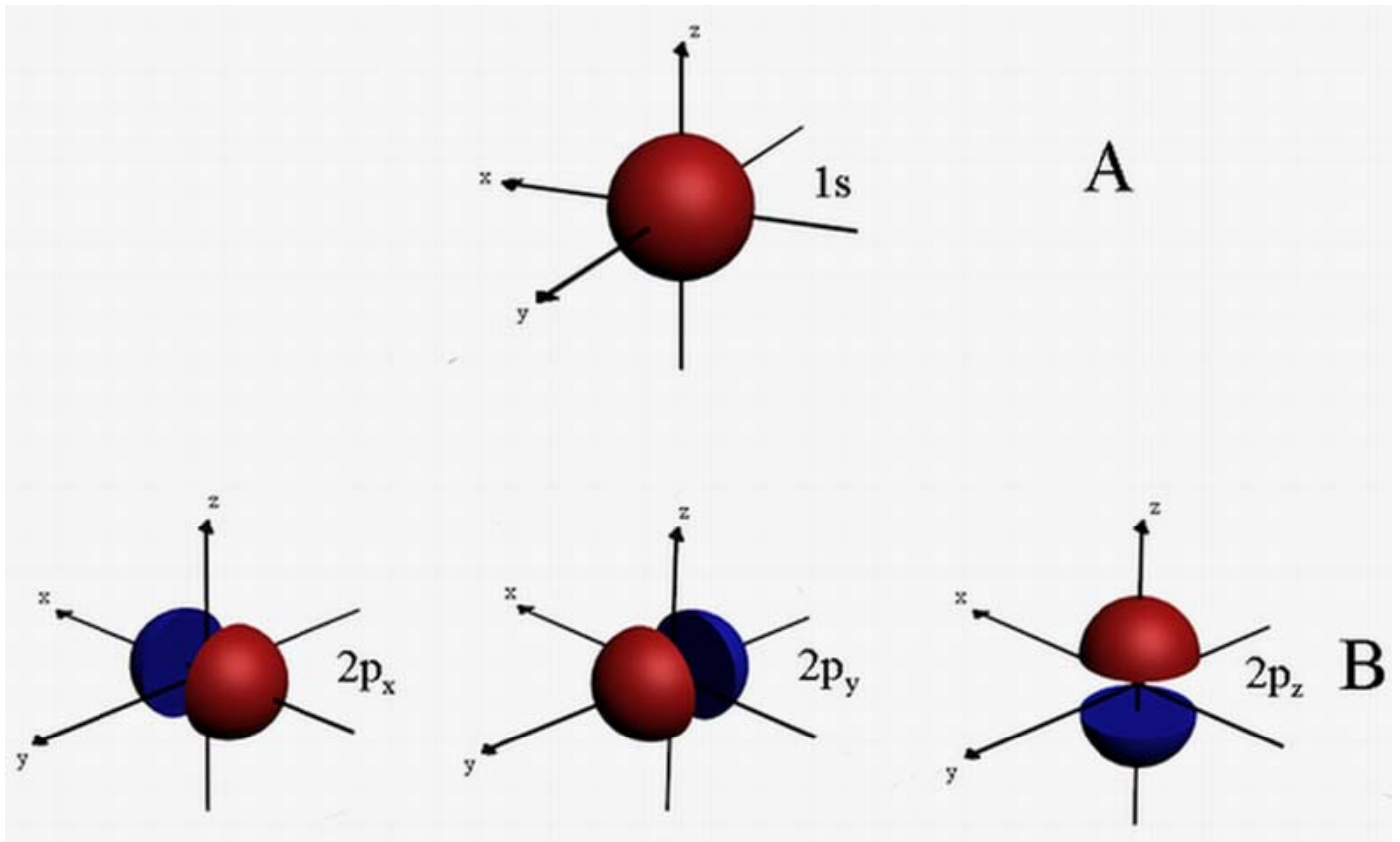
$l=2$  υποστιβάδα **d**

$l=3$  υποστιβάδα **f**

**γ)** Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός  $m$  ( $=0,+ -1,+ -2,\dots,+ -l$ ) καθορίζει τη συνιστώσα της στροφορμής του ηλεκτρονίου κατά μία οποιαδήποτε εκλεγείσα κατεύθυνση. Ο αριθμός  $m$  δεν έχει καμία επίδραση στις ιδιότητες του ατόμου, εκτός και εάν αυτό βρεθεί εντός ηλεκτρικού ή μαγνητικού πεδίου, οπότε υπάρχουν  $2l+1$  (όσες και οι τιμές του  $m$ ) δυνατές συνιστώσες στροφορμής κατά τη διεύθυνση του πεδίου.

**δ)** Ο τέταρτος κβαντικός αριθμός  $m_s$  ( $+ - 1/2$ ) καθορίζει την ιδιοστροφορμή (**spin**) του ηλεκτρονίου. Και αυτός ο κβαντικός αριθμός έχει έννοια μόνο όταν το ηλεκτρόνιο βρεθεί υπό την επίδραση ηλεκτρικού ή μαγνητικού πεδίου.

Οι κβαντικοί αριθμοί  $n$  και  $l$  από κοινού καταδεικνύουν το είδος του τροχιακού του κάθε ηλεκτρονίου. Για παράδειγμα για τα **s** τροχιακά η πυκνότητα πιθανότητας των τροχιακών συναρτήσεων (που ορίζονται από τους κβαντικούς αριθμούς) έχουν σφαιρική συμμετρία και παριστάνονται όπως στο επόμενο σχήμα 8. Στα **p** τροχιακά η πυκνότητα πιθανότητας έχει μέγιστη τιμή κατά μήκος του άξονα **Z**.

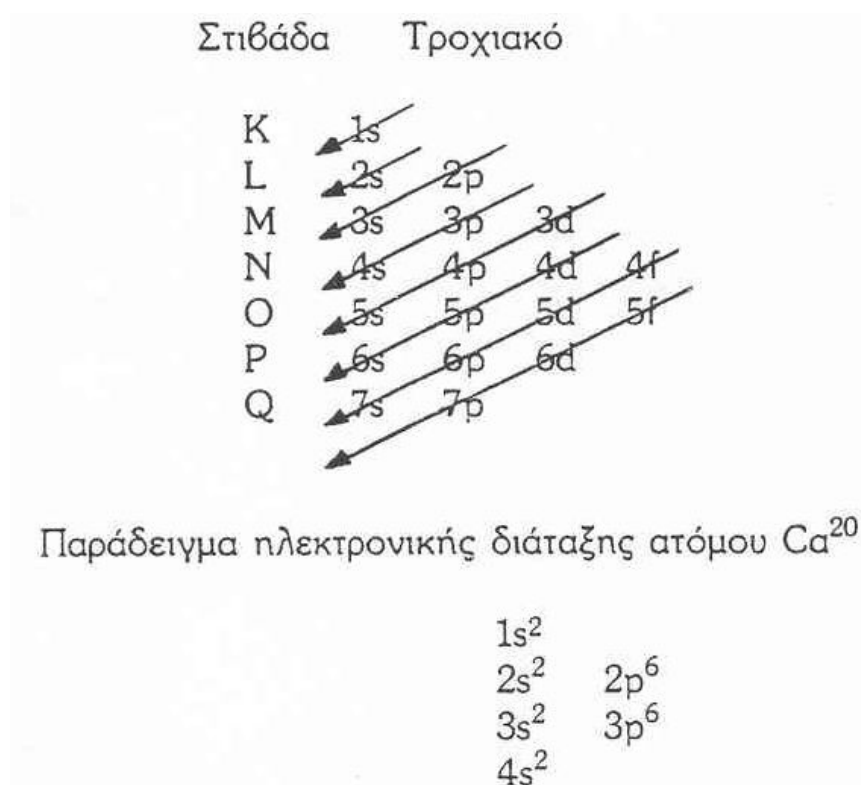


**Σχήμα 9.** Ατομικά τροχιακά ηλεκτρονίων **A:** s τροχιακά , **B:** p τροχιακά.

Η κατανομή των ηλεκτρονίων γύρω από τον πυρήνα ονομάζεται **ηλεκτρονική διάταξη** του ατόμου, στηρίζεται στη θεωρία των ατομικών τροχιακών και διέπεται από τους ακόλουθους κανόνες:

1. Πρώτα καταλαμβάνονται τα τροχιακά με τη χαμηλότερη ενέργεια ( $1s < 2s < 2p$ ).
2. Το ίδιο τροχιακό καταλαμβάνεται μόνο από δύο ηλεκτρόνια τα οποία πρέπει να έχουν αντιπαράλληλα spin (απαγορευτική αρχή Pauli). Ο αριθμός των ηλεκτρονίων σε κάθε τροχιακό είναι ο εξής:  $s^2$ ,  $p^6$ ,  $d^{10}$  και  $f^{14}$ .
3. Τροχιακά με την ίδια ενέργεια ( $p_x, p_y, p_z$ ) καταλαμβάνονται πρώτα από ένα ηλεκτρόνιο το καθένα με παράλληλα spin (κανόνας Hund). Η εξωτερική στιβάδα (σθένους) δεν καταλαμβάνεται από περισσότερα  $8e^-$  και η αμέσως εσωτερική περισσότερα από  $18e^-$ . Ο μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων κάθε στοιβάδας δεν είναι μεγαλύτερος από  $2n^2$ .

Σχηματικά η ηλεκτρονική διάταξη παριστάνεται μνημονικά ως εξής:



## 7.II. ΜΟΡΙΟ

Όταν η ενέργεια σύγκρουσης δύο μη ιονισμένων ατόμων είναι ικανή ώστε να προσεγγίσουν τα άτομα και να αλληλεπιδράσουν τα ατομικά τροχιακά τους, τότε έχουμε αλληλοεπικάλυψη τροχιακών προς δημιουργία **μοριακών τροχιακών**, δηλαδή, ομοιοπολικών χημικών δεσμών. Αν και με βάση την αρχή της 'ελάχιστης ενέργειας' ο αυθόρμητος σχηματισμός θα σήμαινε και χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση έναντι των δύο ατόμων, όμως τα μοριακά τροχιακά μπορούν να έχουν μικρότερη, μεγαλύτερη ή ίση περίπου ενέργεια από εκείνη του αθροίσματος των ατομικών τροχιακών που επικαλύφθηκαν. Έτσι, τα μοριακά τροχιακά ονομάζονται:

- α) Δεσμικά** (με αυξημένη ηλεκτρονική πυκνότητα μεταξύ των δύο πυρήνων)
- β) Αντιδεσμικά** (με ελαττωμένη ηλεκτρονική πυκνότητα)
- γ) Αδεσμικά**, αντίστοιχα

Πάντως, τα τροχιακά που οδηγούν σε σχηματισμό σταθερού μορίου είναι τα δεσμικά.

Χημικοί δεσμοί οι οποίοι σχηματίζονται:

**α)** μεταξύ  $s$  ατομικών τροχιακών ή

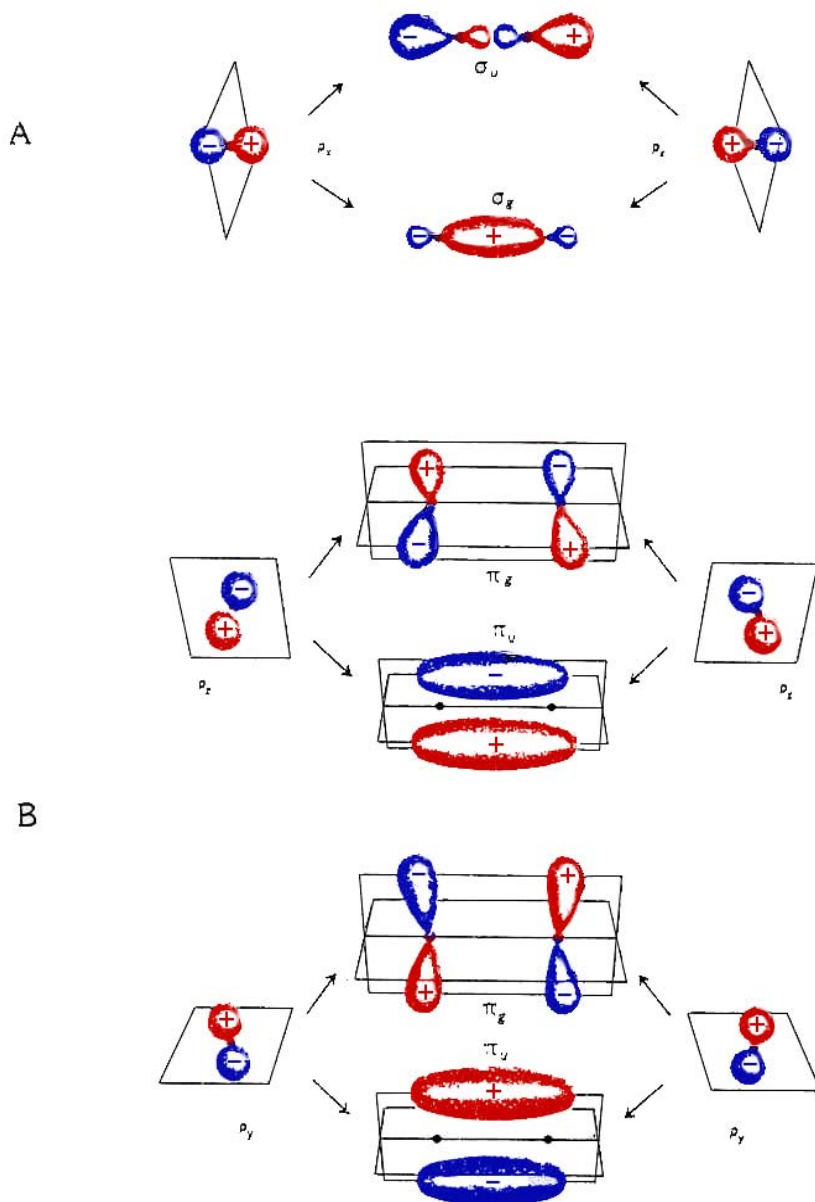
**β)** μεταξύ  $s$  και  $p$  ή

**γ)** μεταξύ  $p$  τροχιακών

και τα οποία είναι προσανατολισμένα σε **κοινό** άξονα, ονομάζονται  **$\sigma$**  δεσμοί.

Ενώ αν οι δεσμοί που σχηματίζονται μεταξύ  **$p$**  τροχιακών προσανατολισμών σε **παράλληλους** άξονες, ονομάζονται  **$\pi$**  δεσμοί.

Οι δείκτες  **$g$**  και  **$u$**  ( $gerade$  = άρτιος και  $ungerad$ =περιττός) δείχνουν αν οι μοριακές συναρτήσεις είναι **συμμετρικές** ή **αντισυμμετρικές** ως προς το κάθετο επίπεδο επί του άξονα του μορίου του διερχόμενου δια του κέντρου του, αντίστοιχα. Τα αντιδεσμικά τροχιακά καταδεικνύονται συνήθως με αστερίσκο(\*) και παρουσιάζουν αντιδεσμική συμμετρία. Τα στοιχεία άνθρακας, υδρογόνο, οξυγόνο και άζωτο εξαιτίας της ηλεκτρονικής τους δομής σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς και δεδομένου ότι τα στοιχεία αυτά αποτελούν περίπου το 99% της σύστασης του ανθρώπινου σώματος, γίνεται αντιληπτό γιατί έχει τόση μεγάλη σπουδαιότητα η μελέτη του είδους αυτού και δεσμού.



**Σχήμα 10.** Μοριακά τροχιακά ηλεκτρονίων.

- A:** Επικάλυψη  $p$  ατομικών τροχιακών προσανατολισμένων σε κοινό άξονα οδηγεί σε  $\sigma$  μοριακά τροχιακά,
- B:** Επικάλυψη  $p$  ατομικών τροχιακών προσανατολισμένων σε παράλληλους άξονες οδηγούν σε  $\pi$  μοριακά τροχιακά. Τα σύμβολα  $u$  και  $g$  συμβολίζουν συμμετρικές (**δεσμικά**) ή αντισυμμετρικές (**αντιδεσμικά**) μοριακές συναρτήσεις, αντίστοιχα.

## 8. ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ – ΥΛΗΣ

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία διερχόμενη της ύλης μπορεί να:

**A)** να ανακλαστεί

**B)** να διαθλασθεί

**Γ)** να σκεδαστεί

**Δ)** να πολωθεί

**Ε)** να απορροφηθεί και

**ΣΤ)** να απορροφηθεί και ταυτόχρονα να εκπεμφθεί με το ίδιο ή με διαφορετικό μήκος κύματος.

Σε όλα αυτά τα φαινόμενα που λαμβάνει χώρα μερική ή ολική μεταφορά ενέργειας μεταξύ ύλης-ακτινοβολία αποδίδεται και ο όρος αλληλεπίδρασης.

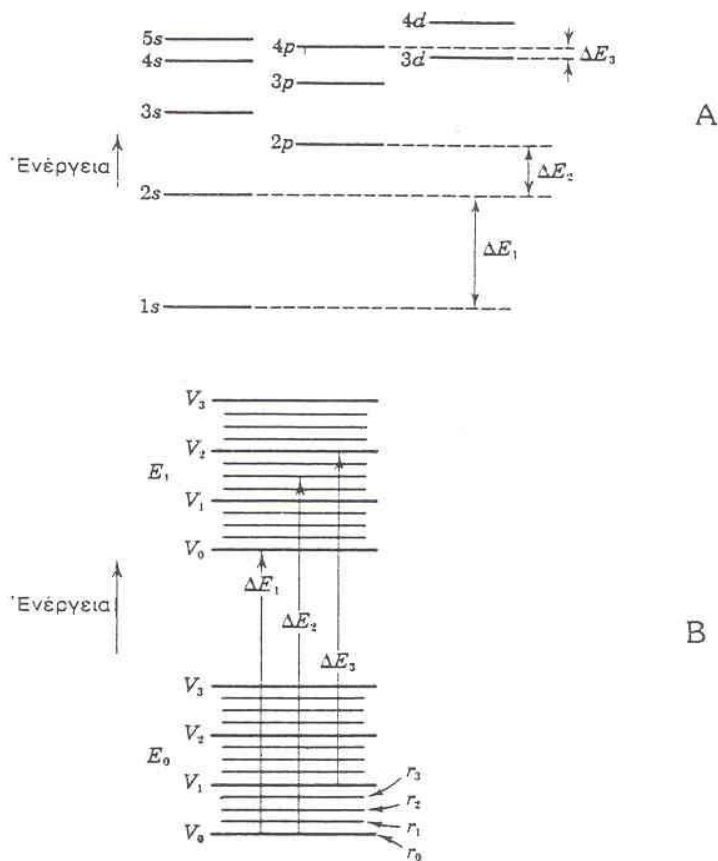
### 8. I.A. ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

Η φύση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας είναι κυματική και σωματιδιακή. Η ακτινοβολία εκπέμπεται ασυνεχώς με φωτόνια η ενέργεια των οποίων είναι πλήρως καθορισμένη (κβαντισμένη). Η κβαντική θεωρία προβλέπει ότι κατά τη «σύγκρουση» ενός φωτονίου με την ύλη, υπάρχει πιθανότητα μεταφοράς της ενέργειας του φωτονίου στον δέκτη (ύλη), ασυνεχώς. Το αποτέλεσμα μεταφοράς αυτής της ενέργειας είναι η διέγερση του δέκτη.



Η μεταφορά της ενέργειας του φωτονίου στην ύλη είναι δυνατή μόνο με μία προϋπόθεση. Ως γνωστό οι ενεργειακές στάθμες του ατόμου ή του μορίου είναι κβαντισμένες. Μετάπτωση του ατόμου ή μορίου σε μία διηγηρμένη κατάσταση μπορεί να συμβεί μόνο με την απορρόφηση ακριβώς εκείνης της τιμής ενέργειας φωτονίου που θα επιτρέψει τη μετάβαση από μία ενεργειακή στάθμη σε μία υψηλότερη. Δηλαδή μεταπτώσεις λαμβάνουν χώρο μόνο όταν υπάρχουν φωτόνια με ακριβώς την ίδια ενέργεια ώστε να καλυφθεί το ενεργειακό χάσμα μεταξύ δύο καταστάσεων. Διαφορετικά δεν λαμβάνει χώρα μετάπτωση. Στο παρακάτω σχήμα δίνονται οι ενεργειακές στάθμες ενός μορίου στη θεμελιώδη και τη διηγερμένη κατάσταση.





**Σχήμα 11. Α:** Ενεργειακό διάγραμμα υποστιβάδων πολυηλεκτρικών ατόμων.  
**Β:** Μοριακές ενεργειακές στάθμες ( $\Delta E$ ) ηλεκτρονικές, ( $V$ ) δόνησης και ( $r$ ) περιστροφής της διεγερμένης ( $E_1$ ) και της θεμελιώδης ( $E_0$ ) κατάστασης.

Η απορρόφηση ακτινοβολίας περιγράφεται από τη σχέση

$$I = I_o - e^{-ax} \Rightarrow I_n \left( \frac{I}{I_o} \right) = -ax$$

Όπου,  $I_o$ : ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας

$I$ : ένταση της ακτινοβολίας που διαπερνά το υλικό

$x$ : πάχος του υλικού

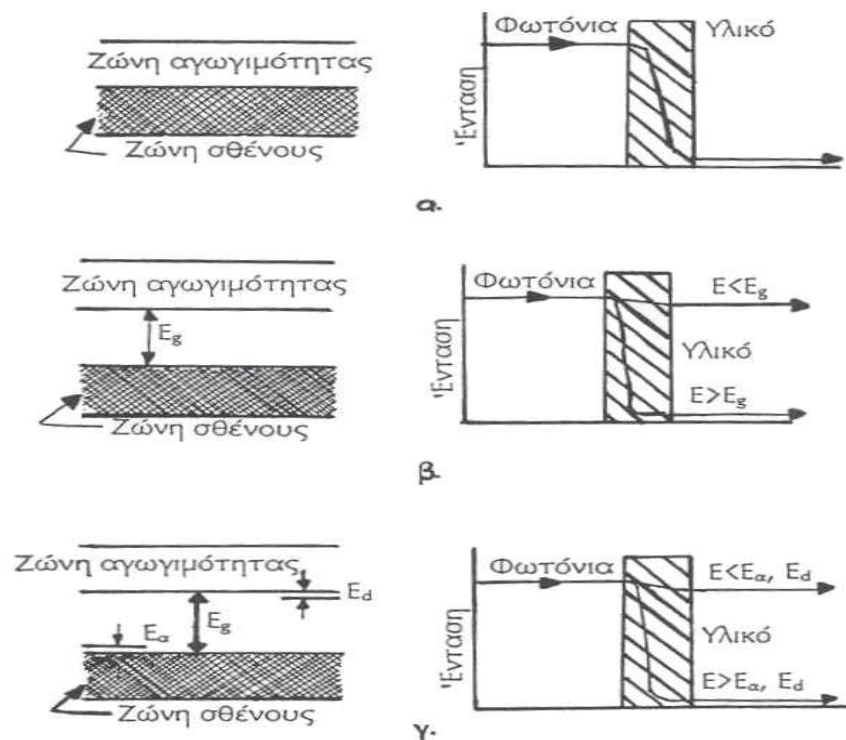
$\alpha$ : γραμμικός συντελεστής απορρόφησης (linear absorption coefficient) της ακτινοβολίας από το υλικό.

Ο συντελεστής απορρόφησης είναι χαρακτηριστική παράμετρος που εξαρτάται:

- α) από την πυκνότητα του υλικού
- β) το μήκος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας
- γ) το ενεργειακό χάσμα μεταξύ ζώνης σθένους και ζώνης αγωγιμότητας
- δ) και τη φυσική συχνότητα δόνησης των δομικών μονάδων (ατόμων, μορίων) του υλικού.

Η απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από την περιοχή του υπεριώδους μέχρι του υπέρυθρου μπορεί να οφείλεται στη διέγερση των ηλεκτρονίων σθένους και στη δόνηση των ατόμων και των μορίων του υλικού. Όταν τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα αλληλεπιδρούν με το υλικό αναπτύσσονται δυνάμεις που προκαλούν τη δόνηση των ατόμων ή των μορίων τους. **Όταν η συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας είναι ίση με τη φυσική συχνότητα δόνησης των ατόμων ή των μορίων του στερεού παρατηρείται ισχυρή απορρόφηση της ακτινοβολίας.**

Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται η σχέση μεταξύ απορρόφησης και ενεργειακού χάσματος.



**Σχήμα 12.** Σχέση μεταξύ απορρόφησης (διαπερατότητας) και ενεργειακού χάσματος.  
(α) Μέταλλα (β) Μονωτές και ενδογενές ημιαγωγοί και (γ) εξωγενές ημιαγωγοί.

Η απορρόφηση ακτινοβολίας λόγω **δόνησης** των ατόμων ή των μορίων απαιτεί ακτινοβολία χαμηλότερης ενέργειας απ' ότι οι μονωτές και οι ενδογενείς ημιαγωγοί, ενώ η **περιστροφή** των μορίων απαιτεί ακόμη χαμηλότερα ποσά ενέργειας. (Η περιστροφή παρατηρείται κυρίως σε οργανικά μόρια).

Η απορρόφηση λόγω δόνησης των δομικών μονάδων του υλικού είναι σημαντικά ασθενέστερη από την απορρόφηση λόγω **ηλεκτρονικής** διέγερσης. Όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία δεν είναι μονοχρωματική, αλλά καλύπτει ευρεία περιοχή συχνοτήτων παρατηρούνται διάφορες χαρακτηριστικές απορροφήσεις (peaks) που εξαρτώνται από τα χαρακτηριστικά του υλικού.

Τα μέταλλα παρουσιάζουν ισχυρή απορρόφηση και ανάκλαση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας από τις πολύ μικρές συχνότητες των ραδιοκυμάτων μέχρι τη μέση της υπεριώδους περιοχής συχνοτήτων.

**Υπέρυθρο:** Το υπέρυθρο φάσμα διακρίνεται σε

**Κοντινό υπέρυθρο :**  $0.7\mu < \lambda < 3\mu$

**Μέσο υπέρυθρο :**  $3\mu < \lambda < 25\mu$

**Μακρινό υπέρυθρο:**  $25\mu < \lambda < 1000\mu$

**Υπεριώδες:** Το φάσμα το υπεριώδους φωτός διακρίνεται σε

**Κοντινό υπεριώδες:**  $0.4 < \lambda < 0.3\mu$

**Μέσο υπεριώδες:**  $0.3 < \lambda < 0.10\mu$

**Μακρινό υπεριώδες:**  $0.10\mu < \lambda < 0.03\mu$

Συνεπώς τα μέταλλα είναι αδιαφανή στο μεγαλύτερο μέρος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, ενώ είναι διαφανή στις ακτινοβολίες υψηλών συχνοτήτων (ανώτερη υπεριώδης περιοχή, ακτίνες Χ, ακτίνες γ). Τα μαλακά μέταλλα [μόλυβδος (Pb), κοβάλτιο (Cd)] παρουσιάζουν σημαντική απορρόφηση και στις ακτινοβολίες υψηλής συχνότητας.

Η συμπεριφορά των μετάλλων εξηγείται με την ενεργειακή κατανομή των ελεύθερων ηλεκτρονίων των μετάλλων. Στα μέταλλα, η ζώνη σθένους δεν είναι πλήρης. Οι ζώνες σθένους της αγωγιμότητας αλληλοεπικαλύπτονται μερικώς. Τα ηλεκτρόνια απαιτούν μικρά ποσά ενέργειας για να διεγερθούν σε κενά ενεργειακά επίπεδα. Λόγω της ακτινοβολίας που καλύπτουν μεγάλο μέρος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Τα διεγερμένα ηλεκτρόνια συγκρούονται συνεχώς με τα ιόντα του κρυσταλλικού πλέγματος, οπότε η πρόσθετη ενέργειά τους απορροφάται στο υλικό υπό μορφή θερμότητας η οποία προκαλεί αύξηση της δόνησης των ιόντων του πλέγματος. Στην περίπτωση αυτή έχουμε μεγάλη απορρόφηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Όταν η πιθανότητα σύγκρουσης των διηγημένων ηλεκτρονίων με τα ιόντα του πλέγματος είναι πολύ μικρή, τα ηλεκτρόνια αποδιεγείρονται και εκπέμπουν φωτόνια με αποτέλεσμα, να έχουμε ισχυρή ανάκλαση της ακτινοβολίας.

Η εκπομπή ηλεκτρονίων από ένα μέταλλο λόγω επίδρασης φωτονίων ονομάζεται **φωτοηλεκτρικό φαινόμενο**.

Το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο λέγεται **εσωτερικό** αν τα ηλεκτρόνια που ελευθερώνονται παραμένουν στο εσωτερικό της ή **εξωτερικό** όταν αυτά εκπέμπονται έξω από τη δομή που βρισκόντουσαν αρχικά.

#### **8. I.A.1. ΕΞΩΤΕΡΙΚΟ ΦΩΤΗΛΕΚΤΡΙΚΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ Ή ΦΩΤΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΕΚΠΟΜΠΗ**

Το φαινόμενο αυτό μπορεί να συμβεί σε οποιοδήποτε υλικό (αέριο, υγρό ή στερεό) είναι όμως πιο εύκολο να περιγραφεί στην περίπτωση μετάλλων. Η ελαστική ενέργεια του ηλεκτρομαγνητικού κύματος που απαιτείται για την εξαγωγή ηλεκτρονίου ονομάζεται **έργο εξόδου** και συμβολίζεται **W<sub>0</sub>**.

Αν η ενέργεια που μεταφέρεται από το ηλεκτρομαγνητικό κύμα στο ηλεκτρόνιο είναι μικρότερη από το **W<sub>0</sub>** δεν υπάρχει φωτοηλεκτρική εκπομπή.

Αν η ενέργεια αυτή είναι μεγαλύτερη από το **W<sub>0</sub>** τότε η διαφορά εμφανίζεται ως κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου.

Παρατηρώντας το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο διαπιστώνουμε ότι:

- ❖ Δημιουργείται σχεδόν στιγμιαία ( $t$ : χρόνος αντίδρασης  $< 10^{-9}$  sec)
- ❖ Δεν έχουμε φωτοηλεκτρική εκπομπή για οποιοδήποτε μήκος κύματος αλλά μόνο για τα μικρότερα μίας ορισμένης οριακής τιμής  $\lambda_0$ , που εξαρτάται από το υλικό του δέκτη
- ❖ Η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων είναι ανεξάρτητη της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και αυξάνει όταν το  $\lambda$  μικραίνει.

Στην περίπτωση μονοχρωματικής ακτινοβολίας (μία τιμή του  $\lambda$ ) διαπιστώνεται ότι όταν η ένταση του φωτός μεταβάλλεται, η ταχύτητα των ηλεκτρονίων που εκπέμπονται δεν αλλάζει, σε αντίθεση με το ρυθμό εκπομπής των ηλεκτρονίων (αριθμό ηλεκτρονίων ανά sec) που αυξάνει ανάλογα με την ένταση.

Οι δύο πρώτες διαπιστώσεις είναι σε αντίθεση με τις κλασικές αντιλήψεις σύμφωνα με τις οποίες θα παρέμενε κανείς ότι φωτίζοντας το υλικό για αρκετό χρόνο και με οποιοδήποτε μήκος κύματος  $\lambda$  θα συγκεντρώνονταν η απαιτούμενη ενέργεια εξαγωγής  $W_0$ .

Η τρίτη διαπίστωση βρίσκεται επίσης σε αντίφαση με την κλασική θεωρία όσον αφορά τη σχέση αναλογίας ανάμεσα στην ένταση και την ενέργεια.

Οι αντιφάσεις αυτές λύθηκαν από τον A. Einstein το 1905 ο οποίος γενίκευσε την υπόθεση του Planck και εισήγαγε την έννοια των φωτονίων.

Η ενέργεια δεν είναι κατανεμημένη ομοιόμορφα πάνω στην ισοφασική επιφάνεια ενός ηλεκτρομαγνητικού μονοχρωματικού κύματος συχνότητας  $\nu$ , αλλά βρίσκεται συγκεντρωμένη σε μικρές δέσμες («πακέτα»), τα φωτόνια που το καθένα τους μεταφέρει ενέργεια

$$E = h \cdot \nu$$

Η γενική λοιπόν σχέση που χαρακτηρίζει τη φωτοηλεκτρική εκπομπή γράφεται:

$$h \cdot \nu = W_0 + K$$

όπου,  $W_0$ : είναι το έργο εξόδου και  $K$  : η κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου

Οι παραπάνω αντιφάσεις εξηγούνται ως εξής:

- Η αμεσότητα του φαινομένου είναι προφανής αρκεί να απορροφηθεί ένα φωτόνιο για να έχουμε εξαγωγή ηλεκτρονίου
- Υπάρχει ένα κατώφλι (**sevil**) που εξαρτάται από το αν το  $\lambda/k$  είναι θετικό, άρα:

$$h\nu > h\nu_0 = W_0$$

- Η κινητική ενέργεια  $K$  δεν εξαρτάται από τη φωτεινή ένταση, από την οποία εξαρτάται ο ρυθμός των φωτονίων ανά  $cm^2$  και ανά  $sec$ .

Το έργο εξαγωγής μετριέται συνήθως σε  $eV$  από τη σχέση:

$$W_0(eV) = 1.234 / \lambda_0 (\mu m)$$

το  $\lambda_0$  είναι το μήκος κύματος που αντιστοιχεί στο κατώφλι της φωτοηλεκτρικής εκπομπής.

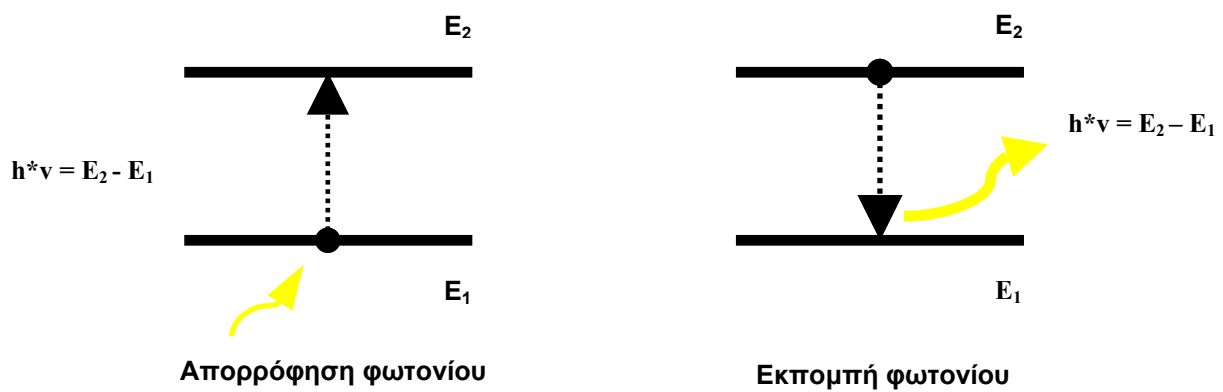
## 8. I.A.2. ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΙΚΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ

### Ή ΦΩΤΟΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ

Στο μονωμένο άτομο τα ηλεκτρόνια διανέμονται στις διάφορες ενεργειακές στάθμες που αντιστοιχούν στις δυνατές τροχιές γύρω από τον πυρήνα.

Τα ηλεκτρόνια μπορούν να μεταπηδήσουν από τη μία στην άλλη τροχιά που συνεπάγονται απορρόφηση ή απόδοση ενέργειας εξαφάνιση ή εκπομπή ηλεκτρομαγνητικού κύματος, απορρόφηση ή εκπομπή φωτονίου.

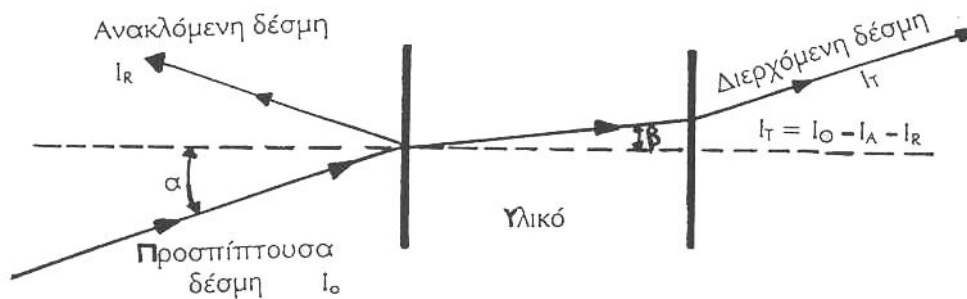
Το αποτέλεσμα δηλαδή μίας τέτοιας μεταφοράς ενέργειας μεταξύ ύλης και ηλεκτρομαγνητικού κύματος είναι διαφορετικό από εκείνο της φωτοηλεκτρικής εκπομπής.



**Σχήμα 13.** Φωτοηλεκτρική Εκπομπή

### 8. II.B. ΔΙΑΘΛΑΣΗ (Refraction) ή ΣΚΕΔΑΣΗ

Όταν μία δέσμη φωτονίων διαπερνά ένα υλικό και δεν απορροφάται οι αλληλεπιδράσεις της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με τα ηλεκτρονικά νέφη των ατόμων του υλικού προκαλούν εκτροπή της δέσμης.



**Σχήμα 14.** Διάθλαση δέσμη φωτονίων από υλικό.

Η ταχύτητα και το μήκος κύματος της ακτινοβολίας γίνονται μικρότερες απ' ότι στο κενό

Ο δείκτης διάθλασης του υλικού για ακτινοβολία με μήκος κύματος  $\lambda_n$ , ορίζεται από τη σχέση:

$$n = C / u = \lambda v / \lambda = \sin a / \sin \beta$$

όπου,  $n$  = δείκτης διάθλασης

$c$  = ταχύτητα διάδοσης της ακτινοβολίας στο κενό

$v$  = ταχύτητα διάδοσης της ακτινοβολίας στο υλικό

$\lambda_n, \lambda$  = μήκος κύματος στο κενό και στο υλικό αντίστοιχα

$\alpha, \beta$  = γωνίες πρόσπτωσης και διάθλασης

Ο δείκτης διάθλασης σχετίζεται με την πολωσιμότητα και τη διηλεκτρική σταθερά  $\epsilon_r$  του υλικού με τη σχέση

$$n = \sqrt{\epsilon_r}$$

Τα υλικά που πολώνονται εύκολα έχουν μεγάλο δείκτη διάθλασης. Ο δείκτης διάθλασης είναι μεγαλύτερος στο πυκνότερα υλικά.

### 8. II.B.1. ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ – ΣΚΕΔΑΣΗ ΤΟΥ ΦΩΤΟΣ ΣΤΟΥΣ ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΥΣ ΙΣΤΟΥΣ

Οι δύο σημαντικότεροι τρόποι **αλληλεπίδρασης** του φωτός με τους βιολογικούς ιστούς είναι η **απορρόφηση** ή η σκέδαση του φωτός.

Η απορρόφηση έχει σαν αποτέλεσμα την εκδήλωση φυσιολογικών αποτελεσμάτων λόγω της **αλληλεπίδρασης** της **ενέργειας** του φωτός με τους βιολογικούς ιστούς και της μετατροπής της σε έναν άλλο τύπο δράσης.

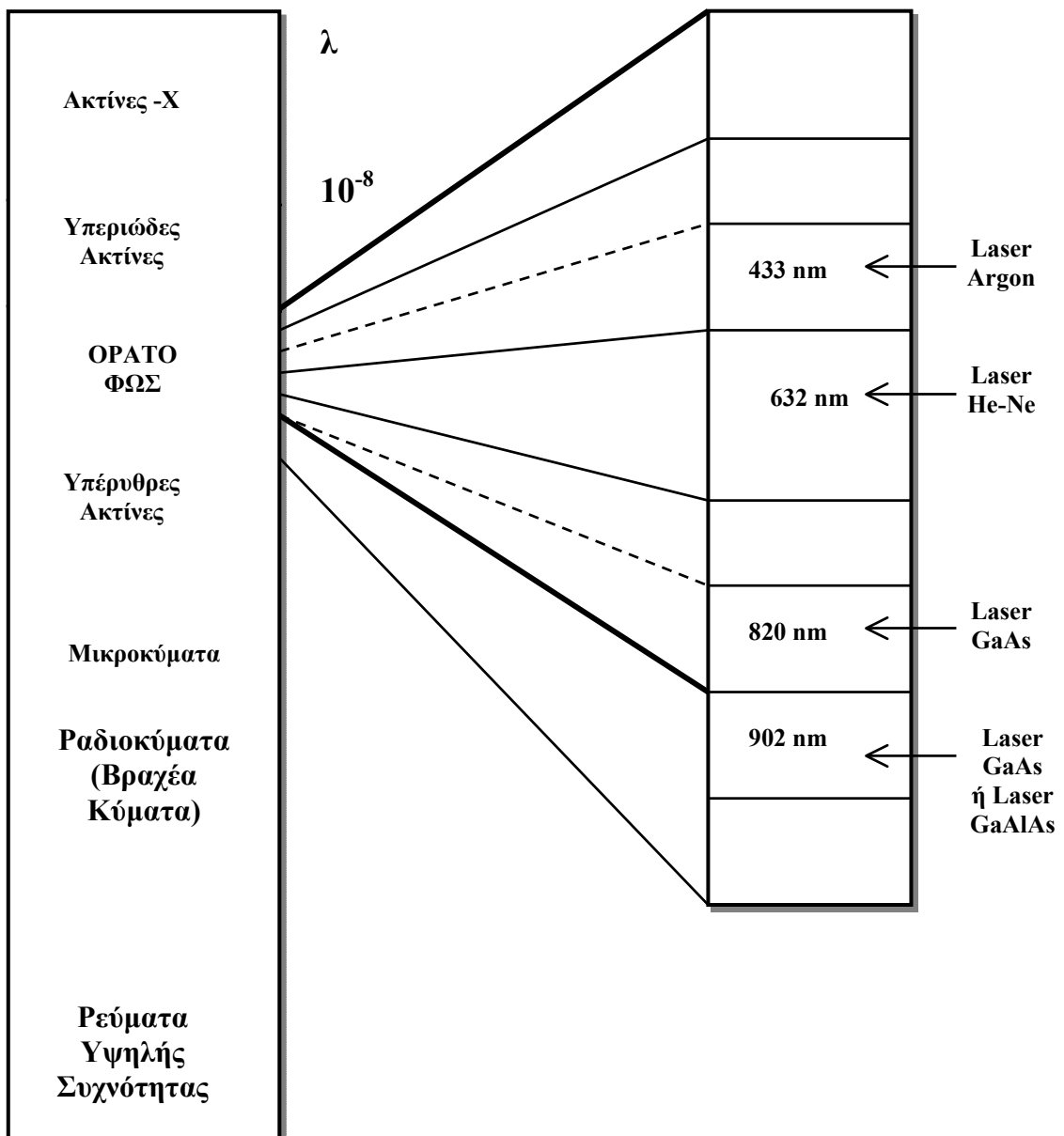
Η σκέδαση, από την άλλη μεριά, ορίζεται σαν αλλαγή της κατεύθυνσης που διαδίδεται το φως. Είναι φυσικό ότι το σχετικό ποσοστό απορρόφησης και σκέδασης που παρουσιάζεται σε μία ιδιαίτερη κατάσταση, εξαρτάται κυρίως από τον τύπο του ιστού μέσα από τον οποίο περνά το φως αλλά και το μήκος κύματος του φωτός που προσπίπτει.



Η αλληλεπίδραση ανάμεσα στους βιολογικούς ιστούς και το φως μπορεί ουσιαστικά να θεωρηθεί ότι παρουσιάζεται σε τρία επίπεδα:

- ✓ Ατομικό Επίπεδο
- ✓ Μοριακό Επίπεδο και τέλος
- ✓ Μακρομοριακό Επίπεδο

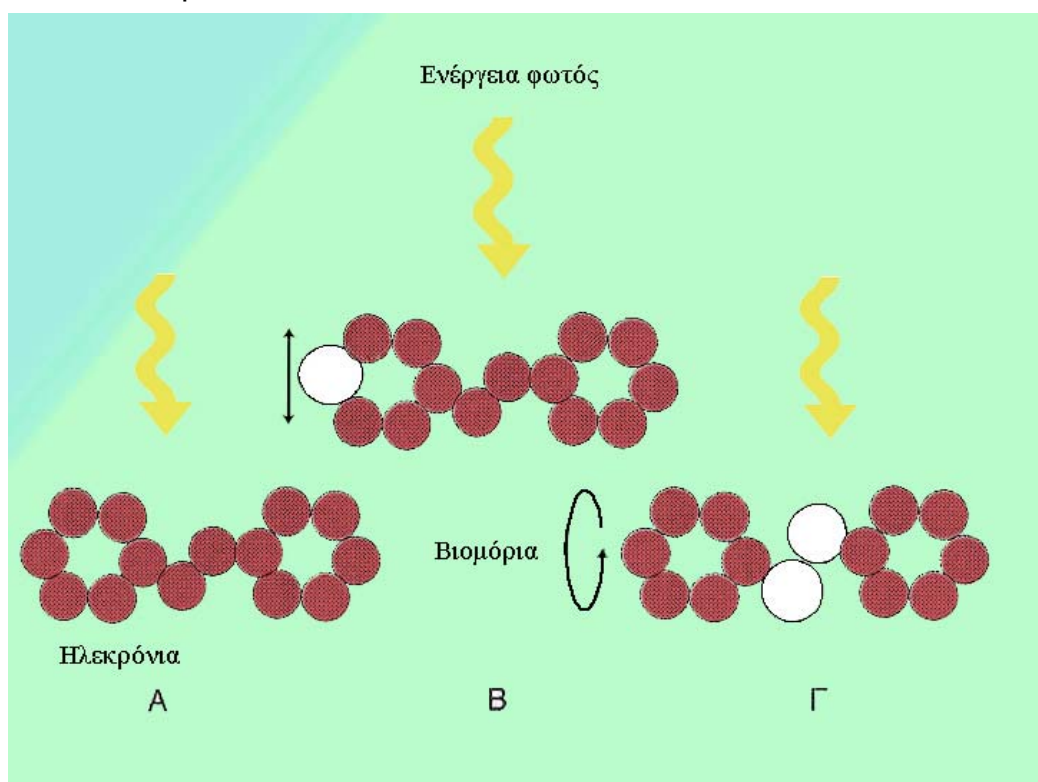
Το ατομικό επίπεδο αλληλεπίδρασης κυριαρχεί όταν εφαρμόζονται ακτινοβολίες  $\alpha$  και γάμα, που απέχουν σημαντικά από τα μήκη κύματος του φωτός laser.



**Σχήμα 15.** Παράσταση του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος στην οποία φαίνεται η εκπομπή της ακτινοβολίας laser, αλλά και οι άλλες συχνότητες που χρησιμοποιούνται στην Φυσική.

Στο μοριακό επίπεδο λαμβάνει χώρα η αλληλεπίδραση του φωτός με τους βιολογικούς ιστούς. Στο επίπεδο αυτό η διαδικασία που κυριαρχεί είναι η απορρόφηση της ενέργειας που προσπίπτει. Τα γεγονότα που παρουσιάζονται μετά την απορρόφηση μπορεί να αναφερθούν σαν:

1. Διέγερση των ηλεκτρονίων μέσα στα μόρια των βιολογικών ιστών,
2. Διέγερση των ατόμων σε υψηλότερο επίπεδο ταλάντωσης το ένα σε σχέση με το άλλο, και
3. Περιστροφή όλων των μορίων ή ενός μόνου μέρος τους λόγω του εξωτερικού ηλεκτρομαγνητικού πεδίου που δημιουργείται από το φως που προσπίπτει.

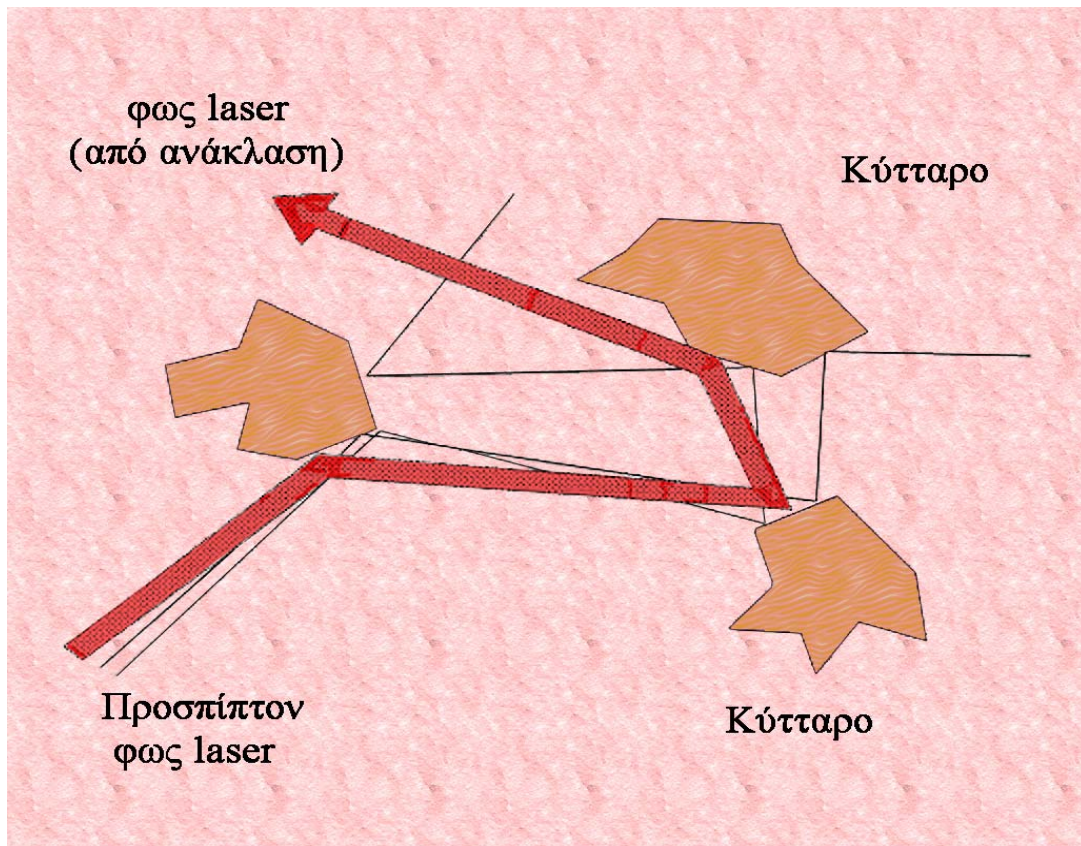


**Σχήμα 16.** Οι τρεις πιθανοί τρόποι απορρόφησης του φωτός από τους βιολογικούς ιστούς.

**A:** Διέγερση των δεσμών των ηλεκτρονίων του μέσου.

**B:** Διέγερση των ατόμων σε υψηλότερο επίπεδο ταλάντωσης

**Γ:** Περιστροφικές αλλαγές μέσα στο βιολογικό μόριο.



**Σχήμα 17.** Σκέδαση της δέσμης του φωτός που αποτελεί ελαστική αλληλεπίδραση της οπτικής αυτής ακτινοβολίας, όπου τροποποιείται μόνον η κατεύθυνση της διάδοσης των φωτονίων.

Στην περίπτωση των οργανικών μορίων, η διέγερση των ηλεκτρονίων μπορεί να έχει σαν αποτέλεσμα τη διάσπαση μερικών σχετικά μεγαλύτερων μορίων ή να προκαλούνται αλλαγές στις αλυσίδες του άνθρακα. Πρέπει να σημειωθεί ότι τέτοιες αλλαγές μπορεί να είναι μη αναστρέψιμες, γεγονός που εξαρτάται από την ένταση (ισχύς) της ακτινοβολίας που εφαρμόζεται. Όσο μεγαλύτερη η ισχύς της ακτινοβολίας που εφαρμόζεται, τόσο μεγαλύτερη είναι η τάση για ανάπτυξη μη αναστρέψιμων βλαβών. Η διέγερση των ατόμων για υψηλότερο τρόπο ταλάντωσης ή κατάσταση περιστροφής μέσα στα βιολογικά μόρια, μπορεί να φανεί μακροσκοπικά σαν αύξηση της θερμοκρασίας. Οι διαδικασίες όμως αυτές παρουσιάζονται σε μικρό μόνον ποσοστό αλλά και σε μικρή έκταση και επομένως παίζουν ελάχιστο ρόλο κατά την εφαρμογή του laser. Στο μακρομοριακό και μακροκατασκευαστικό επίπεδο οι αλληλεπιδράσεις έχουν σαν αποτέλεσμα αλλαγές της κατεύθυνσης της ακτινοβολίας που προσπίπτει (σκεδάζεται) καθώς αυτή διαδίδεται μέσα στους βιολογικούς ιστούς.

## 8. III.Γ. ΑΝΑΚΛΑΣΗ (REFLECTION)

Αν η επιφάνεια ενός υλικού είναι λεία και η προσπίπτουσα δέσμη φωτονίων έχει χαμηλή ενέργεια ένα μέρος των φωτονίων ανακλάται από την επιφάνεια του υλικού.

Η ανακλαστικότητα (reflectivity)  $R$  εκφράζει το ποσοστό της, ακτινοβολίας που ανακλάται και σχετίζεται με το δείκτη διάθλασης του υλικού

$$R = \left( \frac{n_s - n_m}{n_s + n_m} \right)^2 * 100$$

όπου  $n_s$  = δείκτης διάθλασης του υλικού

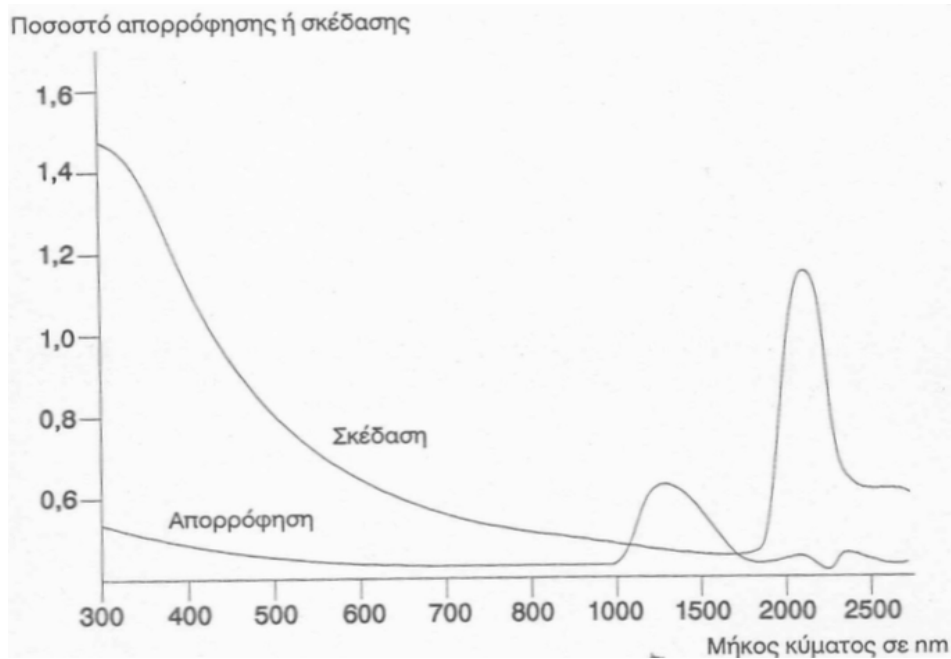
$n_m$  = δείκτης διάθλασης του μέσου που περιβάλλει το υλικό (για το κενό ή αέρα  $n_m = 1$ )

Τα υλικά με μεγάλο δείκτη διάθλασης έχουν μεγαλύτερη ανακλαστικότητα από τα υλικά με μικρό δείκτη διάθλασης.

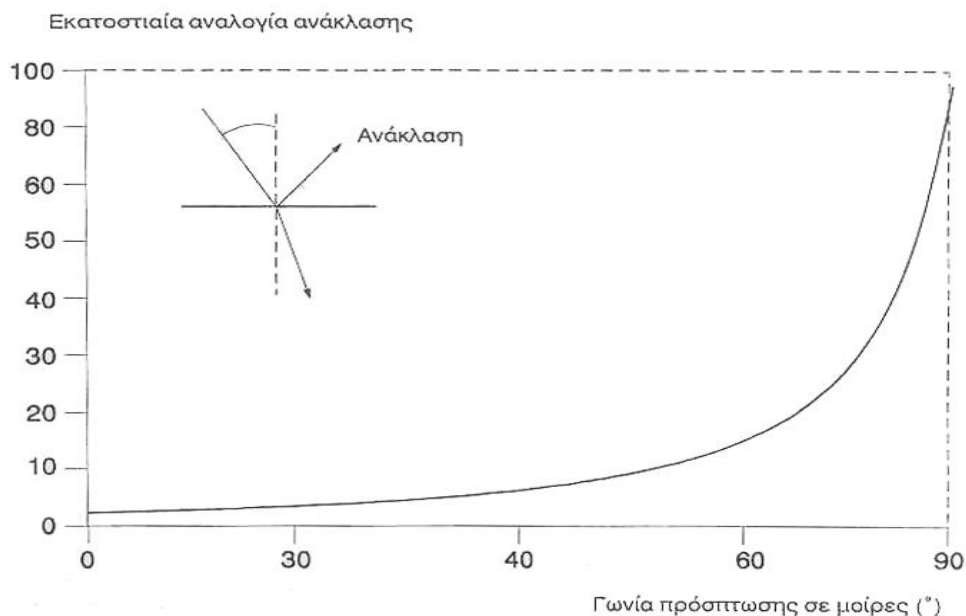
### 8. III.Γ.1. ΑΝΑΚΛΑΣΗ ΣΤΟΥΣ ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΥΣ ΙΣΤΟΥΣ

Η ποσοστιαία αναλογία της ακτινοβολίας που ανακλάται εξαρτάται από τη γωνία πρόσπτωσης της δέσμης καθώς και από τις φυσικές διαφορές ανάμεσα στα δύο υλικά μέσα, που έχει σχέση με το συντελεστή ανάκλασης. Όταν η δέσμη προσπέσει κάθετα προς την επιφάνεια εφαρμογής αντιπροσωπεύει το 4-7% του ποσού της δέσμης. Έτσι το ποσοστό της δέσμης που είναι διαθέσιμο για βαθύτερη διείσδυση είναι περίπου 93-96%.

Επίσης όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά στη σύσταση των δύο υλικών μέσων (ανάμεσα σε αυτό που διαδίδεται η ακτινοβολία και σε αυτό που προσπίπτει), τόσο μεγαλύτερο και το ποσοστό της ακτινοβολίας που ανακλάται.



**Σχήμα 18.** Σχέση ανάμεσα στο συντελεστή σκέδασης και απορρόφησης  $I = I_0 * e^{-e*b*c}$  για το δέρμα του ανθρώπου in vitro , στα μήκη κύματος που ενδιαφέρουν την καθημερινή πράξη. Δεν αναφέρεται η χρώση του δέρματος (Anderson 1982).



**Σχήμα 19.** Εκατοστιαία αναλογία της δέσμης που ανακλάται ανάλογα με τη γωνία πρόσπτωσης, σε μία επίπεδη επιφάνεια, που αποτελείται από μία ουσία η οποία έχει δείκτη ανάκλασης 1.55 (Anderson 1982)

## 8. IV. ΣΥΜΒΟΛΗ ΚΑΙ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ

Μεταξύ Συμβολής και Περίθλασης δεν υπάρχει διαφορά από άποψη φυσικού περιεχομένου.

Συμβολή είναι το φαινόμενο που παρατηρείται όταν στο ίδιο σημείο του χώρου φτάνουν δύο κύματα (νερού, ήχου, φωτός κλπ) τα οποία έχουν την ίδια ή περίπου την ίδια συχνότητα. Το αποτέλεσμα της συμβολής δύο όμοιων κυμάτων που διαδίδονται με αντίθετες φορές (κατευθύνσεις) είναι η δημιουργία ενός **στάσιμου** κύματος. Εξαιτίας της συμβολής των δύο κυμάτων υπάρχουν σημεία του χώρου τα οποία ταλαντώνονται έντονα, όπως και σημεία τα οποία δεν ταλαντώνονται τελείως.

Όλα τα κύματα παρουσιάζουν φαινόμενα συμβολής και περίθλασης που προκύπτουν από την υπέρθεση περισσότερων από ένα κυμάτων. Σε κάθε σημείο παρατήρησης μέσα στην εικόνα συμβολής ή περίθλασης η διαφορά φάσης μεταξύ δύο οποιονδήποτε συνιστώντων κυμάτων με την ίδια συχνότητα θα εξαρτάται από τις διαφορετικές διαδρομές που έχουν ακολουθήσει και το πλάτος που θα προκύψει μπορεί να είναι μεγαλύτερο ή μικρότερο από αυτό του κάθε συνιστώντος κύματος. Αν και μιλάμε για διαφορετικά κύματα, τα κύματα που συνεισφέρουν στην εικόνα συμβολής και περίθλασης πρέπει τελικά να προκύπτουν από την ίδια μοναδική πηγή. Έτσι αποφεύγονται τα φαινόμενα τυχαίων φάσεων από διαφορετικές πηγές που εξασφαλίζεται η **συμφωνία**. Παρ' όλα αυτά, ακόμη και μία μοναδική πηγή έχει πεπερασμένο σχήμα και η χωρική συμφωνία του φωτός από διαφορετικά μέρη της πηγής επιβάλλει ορισμένους περιορισμούς ώστε να παρατηρηθούν φαινόμενα συμβολής.

Τα φαινόμενα συμβολής μπορούν να ταξινομηθούν με δύο τρόπους:

1. ΔΙΑΙΡΕΣΗ ΜΕΤΩΠΟΥ ΚΥΜΑΤΟΣ
2. ΔΙΑΙΡΕΣΗ ΠΛΑΤΟΥΣ

## 8. IV.1. ΔΙΑΙΡΕΣΗ ΜΕΤΩΠΟΥ ΚΥΜΑΤΟΣ

Στην περίπτωση αυτή το μέτωπο κύματος από μία μοναδική πηγή περνά ταυτόχρονα από δύο ή περισσότερα ανοίγματα, το καθένα από τα οποία συνεισφέρουν ένα κύμα στο σημείο υπέρθεσης. **Η υπέρθεση κυμάτων περιλαμβάνει την άθροιση** δύο ή περισσότερων αρμονικών συνιστωσών με διαφορετικές φάσεις και η **προσέγγιση του προβλήματος** βασίζεται στην άθροιση.

Η **διαφορά μεταξύ συμβολής** και περίθλασης είναι απλώς **διαφορά κλίμακας**: στην οπτική περίθλαση από στενή σχισμή (ή πηγή) **το άνοιγμα είναι της τάξης μεγέθους του μήκους κύματος** του φωτός που υφίσταται περίθλαση. Σύμφωνα με την αρχή του Huygens κάθε σημείο του μετώπου κύματος στο επίπεδο της σχισμής μπορεί να θεωρηθεί ως πηγή δευτερευόντων κυμάτων και η ανάπτυξη του κυματικού συστήματος που έχει υποστεί περίθλαση μπορεί να προκύψει από την υπέρθεση αυτών των δευτερευόντων κυμάτων.

Στην εικόνα συμβολής που προκύπτει από δύο ή περισσότερες λεπτές σχισμές, η κάθε σχισμή μπορεί να θεωρηθεί ως πηγή ενός μόνο κύματος, έτσι ώστε ο αριθμός των συνιστωσών που υπερτίθενται στην τελική εικόνα συμβολής ισούται με τον αριθμό των σχισμών (ή πηγών).

## 8. IV.2. ΔΙΑΙΡΕΣΗ ΠΛΑΤΟΥΣ

Εδώ μία ακτίνα φωτός αντανακλάται και διαδίδεται στην επιφάνεια που διαχωρίζει δύο οπτικά μέσα με διαφορετικούς δείκτες διάθλασης. Οι συνιστώσες πρόσπτωσης, ανάκλασης και διάδοσης δημιουργούν διαφορετικά κύματα που ακολουθούν διαφορετικές οπτικές διαδρομές. Συμβάλλουν όταν επανασυνδυάζονται. Κατά το φαινόμενο της Περίθλασης, κάτω από ορισμένες συνθήκες (π.χ. εμπόδια με οπές) πραγματοποιείται απόκλιση της διάδοσης των κυμάτων εξαιτίας της δημιουργίας δευτερογενών κέντρων παραγωγής κυμάτων. Περίθλαση παρατηρείται όταν το κύμα πέφτει πάνω σε εμπόδια

ή περνάει από οπές που το πλάτος τους είναι μικρότερο από το μήκος του κύματος. Τότε το κύμα προσπερνάει τα άκρα των εμποδίων ή τα χείλη της οπής και συνεχίζει την πορεία του πέρα από αυτά, σε περιοχή που δεν προβλέπεται από την ομαλή ευθύγραμμη διάδοση. Δύο κύματα μπορεί να συμβάλλουν ενισχυτικά ή καταστρεπτικά. Όταν η συμβολή είναι ενισχυτική, το πλάτος του συνισταμένου κύματος είναι μεγαλύτερο από το πλάτος του ενός ή του άλλου συμβαλλόντων κυμάτων. Αντίθετα στην καταστρεπτική συμβολή, το πλάτος του συνιστάμενου κύματος είναι μικρότερο. Το ίδιο συμβαίνει με τα κύματα φωτός όταν συμβάλλουν. Στο θεμελιώδες επίπεδο, συμβολή του φωτός σημαίνει συμβολή των αντιστοίχων πεδίων από τα οποία αποτελούνται τα κύματα.

## 8. V. ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΟΥ ΦΩΤΟΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗ ΤΩΝ ΙΣΤΩΝ

Η πρόβλεψη της ακριβούς κατανομής του ακτινοβολούμενου φωτός στους ιστούς που διαδίδεται είναι εξαιρετικά σύμπλοκη, κυρίως λόγω της σύμπλοκης κατασκευής και γεωμετρίας των βιολογικών ιστών της πολυμορφίας τους και της ποικιλίας των οπτικών ιδιοτήτων τους. Στην πραγματικότητα, ο υπολογισμός της πραγματικής κατανομής του φωτός στους ιστούς, είναι αδύνατη. Βέβαια, προσφέρονται διάφορα μαθηματικά μοντέλα και μέθοδοι που μπορεί να χρησιμοποιηθούν για να προσφέρουν μία προσέγγιση της πραγματικής κατανομής.

Το μαθηματικό μοντέλο που χρησιμοποιείται συχνά για να παρουσιάσει την κατανομή του φωτός στους ιστούς είναι και το επικρατέστερο ανάμεσα σε πλήθος άλλων μοντέλων που υπάρχουν. Έτσι από τις πιο διαδεδομένες προσεγγίσεις Θεωρία του Mie, θεωρία της ακτινοβολούμενης μεταφοράς (Radiative transfer theory), Μοντέλο Monte Carlo και η απλούστερη προσέγγιση είναι ο νόμος των **Beer-Lamber**, ο οποίος στηρίζεται πάνω στη διάχυση και υπολογίζει ότι το φως που προσπίπτει έχει εκθετική εξασθένιση και εκφράζεται με συγκεκριμένη εξίσωση



$$\log T = -A \Rightarrow e^{-A} = T$$

$$\Rightarrow e^{-e \cdot b \cdot c} = \frac{I}{I_0} \Rightarrow I = I_0 e^{-e \cdot b \cdot c} \quad , \alpha = 2.303 \cdot e \cdot c$$

όπου **T**: διαπερατότητα (transmittance)  $T=I/I_0$  (%)

**I<sub>0</sub>**: ένταση προσπίπτουσας ακτινοβολίας

**I**: ένταση εξερχόμενης ακτινοβολίας

**A**: απορρόφηση (αδιάσπαστο μέγεθος)

**c**: συγκέντρωση χρωματοφόρου ουσίας (mol/l)

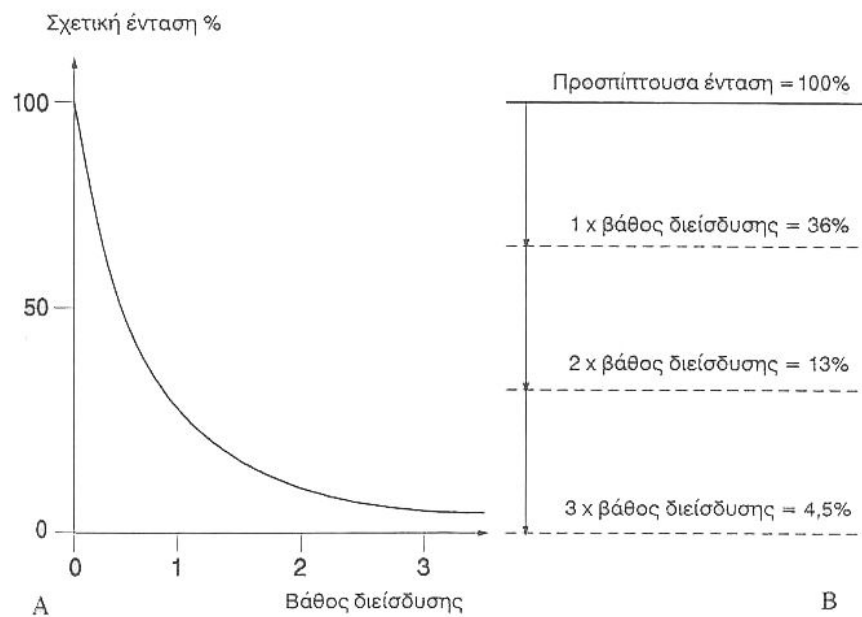
**b**: μήκος διαδρομής ακτινοβολίας (cm)

**e**: μοριακή απορροφητικότητα (molar absorptivity)

ή μοριακός συντελεστής απόσβεσης (l/mol cm)

**α**: συντελεστής απορρόφησης (absorption coefficient) (cm<sup>-1</sup>)

**1/α**: μέση ελεύθερη διαδρομή ακτινοβολίας πριν επέλθει απορρόφηση (cm)



**Σχήμα 20.** Εκθετική εξασθένηση της έντασης μέσα στους βιολογικούς ιστούς που ακτινοβολήθηκαν.

**A:** Η κατά προσέγγιση γραφική παράσταση της σχετικής έντασης (5) σε αντίθεση με το βάθος διείσδυσης

**B:** Εκατοστιαία αναλογία της προσπίπτουσας ακτινοβολίας σε διάφορα βάθη διείσδυσης (μέσα στους βιολογικούς ιστούς).

## 8. VI. ΒΑΘΟΣ ΔΙΕΙΣΔΥΣΗΣ ΚΑΙ ΜΗΚΟΣ ΚΥΜΑΤΟΣ

Το βάθος αυτό διείσδυσης και στην περίπτωση των laser εξαρτάται από πολλούς παράγοντες και ιδιαίτερα από τις φυσικές (οπτικές) ιδιότητες των υλικών (βιολογικά και βιολογικούς ιστούς). Οι παράγοντες που παίζουν ρόλο είναι:

1. Το μήκος της ακτινοβολίας laser, και
2. Ο συντελεστής απορρόφησης
- 3.

Το μήκος κύματος είναι ένας από τους βασικούς παράγοντες οι οποίοι καθορίζουν τη διεισδυτικότητα της ακτινοβολίας laser. Όσο μικρότερο είναι το μήκος κύματος, τόσο μικρότερη είναι και η ικανότητα διείσδυσης της ακτινοβολίας. Αντίθετα, όσο αυξάνεται το μήκος κύματος, αυξάνεται αντίστοιχα και η διεισδυτικότητα των ακτίνων αυτών. Το βάθος διείσδυσης παρομοίως εξαρτάται και από τη σκέδαση ή πιο σημαντικό, από την απορρόφηση. Και αυτό διότι οι φυσικές αυτές ιδιότητες εξαρτώνται καθαρά από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας laser.

Χαρακτηριστικά Κύματος	$\lambda$ σε nm	Βάθος διείσδυσης σε mm
Υπεριώδεις	150-380	<0,1mm
Ιώδες προς βαθύ μπλε	390-470	περίπου 0,3mm
Μπλε προς το πράσινο	475-545	περίπου 0,3-0,5mm
Κίτρινο προς το πορτοκαλί	545-600	περίπου 0,5-1,0 mm
Κόκκινο	500-650	περίπου 1-2 mm
Βαθύ κόκκινο στο κοντινό υπέρυθρο	650-1000	2-3 mm
Κοντά στο μέσο υπέρυθρο	1000-1350	3-5 mm
Υπέρυθρο	1350-12000	<0,1 mm

**Πίνακας 4.** Βάθος διείσδυσης και Μήκος Κύματος

## 8. VII. ΜΕΘΟΔΟΣ L.I.B.S (Laser Induced Breakdown Spectroscopy)

Η λέξη **L.I.B.S** είναι το ακρωνύμιο των λέξεων της φράσης “Laser Induced Breakdown Spectroscopy”, γνωστή ως φασματοσκοπική ανάλυση στοιχείων επαγόμενων από laser.

Η μέθοδος **LIBS** βασίζεται στην εστίαση μίας παλμικής ακτίνας laser στο προς ανάλυση δείγμα που προκαλεί την αποδόμηση και τον μερικό ιονισμό του, μέσω του πλάσματος που δημιουργείται. Το πλάσμα λειτουργεί σαν μία μικροπηγή εκπομπής ακτινοβολίας.

Για την ανάλυση η ποσότητα του υλικού που χρειάζεται είναι ελάχιστη και απαιτείται μόνο οπτική επαφή με το δείγμα, ενώ ο χρόνος μέσα στον οποίο παίρνουμε αποτελέσματα είναι πολύ μικρός (10 nanoseconds).

Αυτά έχουν σαν αποτέλεσμα η μέθοδος LIBS να κατατάσσεται ως μία από τις πιο υποσχόμενες φασματοσκοπικές μεθόδους τόσο για την βασική όσο και για την εφαρμοσμένη έρευνα.

### 8. VII.1. ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ LIBS

- ✓ Μη καταστρεπτική μέθοδο ανάλυσης (μικρή διατομή κρατήρα)
- ✓ Δυνατότητα ανάλυσης αγωγίμων και μη υλικών
- ✓ Δυνατότητα ανάλυσης όλων των καταστάσεων της ύλης, στερεά, υγρή και αέρια
- ✓ Δυνατότητα πραγματοποίησης αναλύσεων σε ατμοσφαιρική πίεση, σε κενό και σε περιβάλλον αδρανούς αερίου
- ✓ Ελάχιστο χρόνο ανάλυσης
- ✓ Μικρό απαιτούμενο μέγεθος ή ποσότητας δείγματος
- ✓ Προετοιμασία του δείγματος σύντομη και όχι πάντα απαραίτητη
- ✓ Αναλύσεις “in situ”, σε δυσπρόσιτα σημεία για άλλες τεχνικές και σε επικίνδυνο περιβάλλον
- ✓ Δυνατότητα αυτοματοποίησης.

## 8.VII.2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

Τα τελευταία 10 χρόνια έγιναν πειράματα με τη μέθοδο LIBS. Με βάση μια μικρή ανασκόπηση που έγινε πάνω στις εφαρμογές που βρήκε η τεχνική, παραθέτοντας τα στοιχεία που ανιχνεύτηκαν, καθώς και την φάση του υλικού. Η αναδρομή χωρίζεται σε τρία μέρη ανάλογα με την φάση στην οποία βρίσκονται τα υλικά που ερευνήθηκαν: στερεά, υγρά, αέρια.

**Πίνακας 5. ΣΤΕΡΕΑ**

ΣΤΟΙΧΕΙΑ (Μήκος Κύματος)	ΥΠΟΒΑΘΡΟ	ΣΧΟΛΙΑ	ΠΗΓΗ
C:193.1 nm	Χάλυβας		1992 Aguilera et.al
Al,Ca,Cu,Fe,K,Mg, Mn,Si,Ti	Μεταλλεύ- ματα Al,Mg		1992 Thiem & Wolf
Al,Cu,Fe,N,Zn	Κράματα		1993 Sabsabi et.al
Sn πάχους <1 μm και Cr μερικών nm	Si		1995 Allen et.al
Ti:535.05 nm	Χάλυβας		1995 anderson et.al
	Φίλτρα αέρα		1995 Arnold et Cremers
	Χάλυβας	Ηλεκτρονική πυκνότητα, θερμοκρασία, αποδόμηση υλικού, για κάθε πλάσμα Χρήση οπτικής ίνας 100 m για την εφαρμογή LIBS σε κινούμενους στόχους	1995 Satmann et. Sturmalso
Cr,Cu,Mn,Mo,Ni,Si,V	Κινούμενος στόχος		1995 Davis et Telle
Ba :493.41 nm Cr :425.44 nm	Έδαφος		1995 Cremers et.al
	Εξομοίωση σεληνιακής πέτρας	Συλλογή πλάσματος από απόσταση 24 m	1995 Cremers
Mg,Mn,Fe,Pd:380-410	Al		1995Besco

nm			s
Al,Si,Mg,Ca,C:220-290 nm	Φύλλα Χαρτιού	Χρήση της διαπλάτυνσης Stark των ιοντικών γραμμών του Al, υπολογισμός της ηλεκτρονικής πυκνότητας	1995 Hakkanen & Korppi-Tommola
Mg,Mn,Cu,Si	Al		1995 Sabsabi & Cielo
	Έδαφος	Γεωλογική έρευνα του GXR-2 δείγματος του εδάφους	1996 Ciucci et.al
Cu	Ατσάλι A533b		1996 Ernst et.al
Ba,Be,Pb,Sr		Παρουσίαση φορητού συστήματος LIBS Οι μετρήσεις αυτές έγιναν σε κενό για την αύξηση του χρόνου ζωής των παρατηρουμένων ιοντικών γραμμών	1996 Cremers et.al
Fe,Mn,Mg,Si,Al	Βαναδινίτη, Σιδηροπυρίτη, πυριτικό ορυκτό και χαλαζία		
Al:308.22 nm	Κράμα Zn	Στην ατμόσφαιρα, στο κενό και σε περιβάλλον αργού LIB για την παρακολούθηση του καθαρισμού με Laser μαρμάρινων έργων τέχνης	1996 Kim et.al
	Γύψο, οξείδια του σιδήρου, αιθάλη και ασβεστίτη		1997 Maravelaki et.al

### Πίνακας 6. ΑΕΡΟΖΟΛ ΚΑΙ ΣΤΑΓΟΝΙΔΙΑ

ΣΤΟΙΧΕΙΑ (Μήκος Κύματος nm)	ΥΠΟΒΑΘΡΟ	ΣΧΟΛΙΑ	ΠΗΓΗ
Na,P,As,Hg	Aerosol από υγρό διάλυμα		1983 Radziemski et.al
Li,Na,H	4M διαλύματος NaCl,LiCl		1987 Eickmans et.al
Cd,Pb,Zn	Aerosol από υγρό διάλυμα		1988 Essien et.al
Li,Na,Mg,Ca,Mn,Al	Σταγονίδια 58-75 μm		1988 Archlondaki & Crouch
Na,Li,Ln,Al,Ga,Ca,Mg,K,Sr			1992 Ng et.al
Na	Σταγόνες νερού 66 μm		1992 Parigger & Lewis
Na			1995 Poulain & Alexander
Si	Colloidal particles		1996 Haisch & Paine

**Πίνακας 7. ΥΓΡΑ**

ΣΤΟΙΧΕΙΑ (Μήκος Κύματος nm)	ΥΠΟΒΑΘΡΟ	ΣΧΟΛΙΑ	ΠΗΓΗ
Li,Na,K,Rb,Cs,Be,Mg,Ca,B,Al	Οργανικά διαλύματα	Με χρήση double pulse το όριο για B:80 ppm	1984 Cremers et.al
U	Διάλυμα με 4M νιτρικού οξέος	Μέσος όρος 1600 pulses	1987 Watcher & Cremers
C:193.09	Λιωμένος χάλυβας	Περιβάλλον Ar	1993 Aragon et.al
Na:509	0.9% NaCl	Αλατούχο διάλυμα, τριπλά αποσταγμένο νερό και νερό βρύσης	1995 Stolarski et.al
Colloidal Fe	Νερό με FeO(OH)	Μέγεθος κολλοειδών 0.1 μm	1995 Lto et.al
Cd,Pb,Ba,Ca,Li,Na	Διαλύματα νερού		1996 Knopp & Scherbaum
Na	Διαλύματα νερού με methyloiolet		1997 Ho & Ng
(Si,Cr)σε Fe (Si,Mn)σε Al	Λιωμένο κράμα μετάλλων	Περιβάλλον Ar	1996 Parsky et.al
Cr,Pb,Cu	Διαλύματα νερού	Σταγόνα νερού σε σφαίρα KBr και αύξηση της καμπύλης βαθμονόμησης 1 <sup>ης</sup> τάξης μεγέθους	1996 Arca et.al
Ca	Ασβεστίτης σε νερό		1993 Nyga & Neu

### Πίνακας 8. ΑΕΡΙΑ

ΣΤΟΙΧΕΙΑ (Μήκος Κύματος nm)	ΥΠΟΒΑΘΡΟ	ΣΧΟΛΙΑ	ΠΗΓΗ
Cl:837.6 Fl:685.6	Αέρα	Περιβάλλον He	1983 Cremers & Radziemski
Be	Αέρα	Be II 313.1 nm γραμμική καμπύλη βαθμονόμησης 4 τάξεις μεγέθους	1983 Cremers & Radziemski
Na:589,K	Αέρα		1983 Cremers & Radziemski
P,Cl	Αέρα		1988 Sneddon
P:228.8,235.0,278.0,286.0, Ba:336.0,434.5	He		1991 Cheg et.al
Co,Cd	Αέρια φάση από υγρό		1991 Joseph & Majidi
Cl:449.0 S:415.3 P:442.1 Na:371.1 Hg:404.7 Be:381.4 As:454.4			1991 Casini et.al
Cr	Aerozol μετάλλων		1994 Fliwer et.al
Hg:253.7	Αέρα		1994 Lazzari et.al
Ha:656	H:150-810 Torr		1995 Parriger et.al
Cl	Αέριο Cl		1996 Haisch et .al



### 8. VII.3. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΤΕΧΝΙΚΗΣ LIBS

Η μέθοδος LIBS είναι μία μέθοδος ανάλυσης στην οποία η δέσμη φωτός του Laser εστιάζεται πάνω σε ένα αντικείμενο-δοκίμιο (πχ βιοϋλικά: κεραμικά και πλαστικά, βιολογικούς ιστούς). Η έντονη ακτινοβολία προκαλεί-δημιουργεί μία σειρά από εξελίξεις στο δοκίμιο. Οι δύο σημαντικές διαδικασίες που γίνονται είναι οι εξής: αποκόλληση υλικού από την επιφάνεια του δοκιμίου και σχηματισμός πλάσματος πάνω από την επιφάνεια του στόχου. Τα αποκολλούμενα «κομμάτια» που αποτελούν το πλάσμα είναι άτομα και ιόντα. Στη μέθοδο LIBS η ανάλυση του φάσματος εκπομπής γίνεται με τη χρησιμοποίηση του φωτός του πλάσματος που δημιουργείται από την ακτινοβολία της δέσμης του laser πάνω στο στόχο. Οι πειρατικές διατάξεις, που χρησιμοποιούν τη μέθοδο LIBS, περιλαμβάνουν το laser, τα οπτικά για τη μεταφορά και εστίαση της δέσμης του και το σύστημα συλλογής και επεξεργασίας του φωτός που εκπέμπεται από το πλάσμα.

Η μέθοδος αυτή είναι μία καλά εδραιωμένη αναλυτική τεχνική για ανάλυση της επιφάνειας κραμάτων και μετάλλων. Αυτή η μέθοδος έχει εφαρμοστεί επίσης και για αέρια, υγρά και μερικά στερεά, παρ' όλα αυτά έχει αναγνωριστεί κυρίως ως μέθοδος ανάλυσης στα μέταλλα.

Η μέθοδος LIBS έχει μερικά πλεονεκτήματα αξιόλογης σημασίας στην αναλυτική χημεία. Παρέχει ταυτόχρονα ανάλυση πολλών στοιχείων, με σχεδόν καθόλου προπαρασκευή του δείγματος. Δεν επηρεάζεται από τυχόν μόλυνση του δείγματος και αποτελείται από μία απλή πειραματική διάταξη. Εφαρμογή τεχνικής οπτικών ινών σ' αυτή τη μέθοδο, παρέχει τη δυνατότητα κατασκευής ενός απλού και συμβατού αισθητήρα για «επί τόπου» ανάλυση.

## 8. VII.4. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΤΕΧΝΙΚΗΣ LIBS

Αν μπορούσαμε να αποδώσουμε κάποιο προσωνύμιο στη τεχνική LIBS θα της προσδίδουμε τον χαρακτηρισμό «ανιχνευτής» . Άπειρες εφαρμογές ανίχνευσης στοιχείων σε όλες τις φάσεις (στερεά, υγρά, αέρια) έχει πραγματοποιήσει ο «ανιχνευτής» - η τεχνική LIBS. Αναφέρουμε τις πιο διαδιδόμενες:

1. Από-απόσταση, μη καταστροφική μέθοδος ανίχνευσης και τακτοποίησης υλικών.
2. Από-απόσταση ανίχνευση και στοιχειακή ανάλυση επικίνδυνων υλικών (υλικά σε υψηλές θερμοκρασίες, ραδιενεργά υλικά, τοξικά υλικά κ.α.).
3. Επιτόπια ανίχνευση ραδιενεργής μόλυνσης σε αποθηκευτικούς χώρους που φυλάσσονται υψηλού επιπέδου ραδιενεργά κατάλοιπα ή και μέσου επιπέδου ραδιενεργά υλικά.
4. Επιτόπια ανάλυση της σύστασης των συστατικών στοιχείων του χάλυβα σε χώρους δύσκολης και επικίνδυνης προσέγγισης για τον άνθρωπο (π.χ. σε συσκευές πίεσης πυρηνικών αντιδραστήρων κ.α.).
5. Γρήγορη τακτοποίηση υλικών και κραμάτων κατά την διάρκεια ανακύκλωσης άχρηστων υλικών.
6. Προσδιορισμός των κρίσιμων συστατικών μετάλλων κατά την διάρκεια της κατασκευής τους.
7. Σε απευθείας σύνδεση στοιχειακής ανάλυση των μετάλλων και των κραμάτων που βρίσκονται σε υγρή κατάσταση για έλεγχο διεργασίας (σε στοιχεία όπως άνθρακα, πυρίτιο, φώσφορο κ.α).
8. Σε απευθείας σύνδεση στοιχειακής ανάλυσης του υγρού γυαλιού για τον έλεγχο διεργασίας (σε σίδηρο και γραφίτη).
9. Επιτόπου ταυτοποίηση υλικού που βρίσκονται σε νερό, όπως μέταλλο, κράματα, κεραμικά, ανόργανες ουσίες, ραδιενεργά υλικά.
10. Σχεδιάγραμμα βάθους και στοιχειακής ανάλυσης του επιστρώματος επιφανειών, όπως: γαλβανισμένου χάλυβα, πλαστικού επίστρωσης, βαρέων μετάλλων στο χρώμα.
11. Σε απευθείας σύνδεση ελέγχου μορίων στον αέρα.
12. Στοιχειακή ανάλυση αντικειμένων σύνθετης μορφής.

## **ΕΝΟΤΗΤΑ ΙΙ**

### **ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

#### **ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΑΠΟΔΟΜΟΥΜΕΝΩΝ ΘΡΑΥΣΜΑΤΩΝ ΜΕΣΩ LASER ΚΑΘΩΣ ΚΑΙ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ**

Στην ενότητα αυτή περιγράφεται η πειραματική διάταξη για την καταγραφή φάσματος από τα διάφορα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν στην πτυχιακή αυτή καθώς και η λήψη των φάσματος.

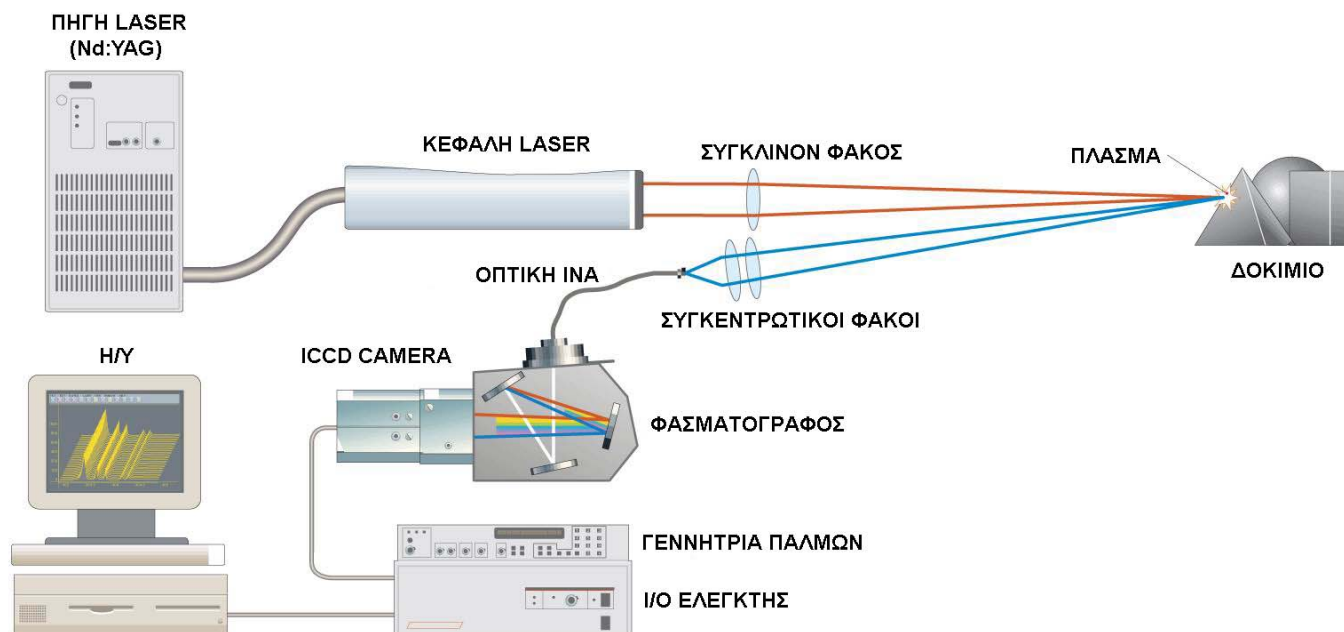
#### **1. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ**

Η πειραματική διάταξη αποτελείται από τα εξής μέρη:

- 1. Laser Nd:YAG, Q-Switched, 1064 nm.**
- 2. Τα οπτικά που χρησιμοποιήθηκαν για την εστίαση της δέσμης laser.**
- 3. Το σύστημα συλλογής του εκπεμπόμενου φωτός του πλάσματος (οπτική ίνα).**
- 4. Το σύστημα συγχρονισμού (Delay Generator).**
- 5. Το σύστημα ανάλυσης του φωτός του πλάσματος (Φασματογράφος).**
- 6. Το σύστημα ανίχνευσης των διαχωρισμένων πλέον φασμάτων εκπομπής (ICCD camera).**
- 7. Το σύστημα αποθήκευσης της ακτινοβολίας του πλάσματος.**

Στο σχήμα που ακολουθεί απεικονίζεται η πειραματική διάταξη.

## ΔΙΑΤΑΞΗ LIBS



### 1. I. Laser Nd:YAG, Q-Switched, 1064 nm.

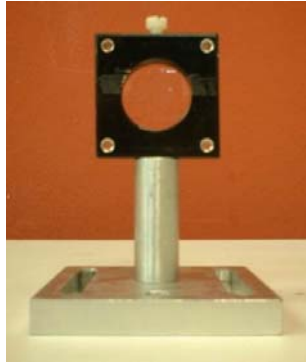
Το laser είναι Q-switched Nd:YAG laser με μήκος κύματος εκπομπής στο υπέρυθρο, στα 1064 nm. Η ενέργεια του παλμού μετά τη μέτρηση με Joulemeter κυμαίνεται μεταξύ 15 και 20 mJoule. Η διάρκεια του παλμού είναι 10 nsec. Ο ρυθμός επαναληψιμότητας (repetition rate) είναι 1-5 Hz.

Τάση Πηγής Laser (Volts)	Ενέργεια Δέσμης Laser ανά Παλμό (mJoule)
600	15
639	15,975
739	18,475
800	20

**Πίνακας 9.** Αναλογίας τάσης πηγής Laser με ενέργεια δέσμης Laser ανά παλμό.

## 1. II. ΤΑ ΟΠΤΙΚΑ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΣΤΙΑΣΗ ΤΗΣ ΔΕΣΜΗΣ LASER

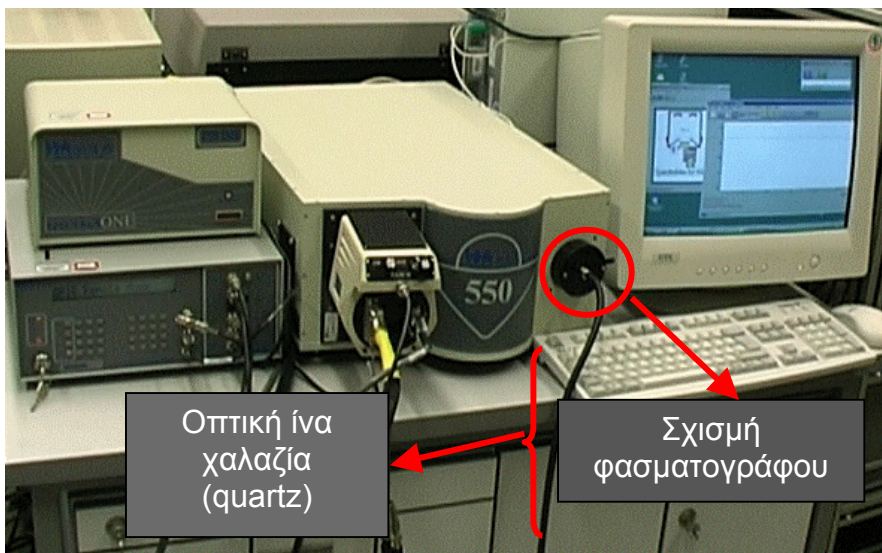
Η δέσμη εστιάζεται στο δείγμα με τη βοήθεια ενός συγκλίνοντος φακού ονομαστικής εστιακής απόστασης 10 cm. Η διάμετρος της εστιακής δέσμης κοντά στην επιφάνεια του δείγματος είναι περίπου 0,2 mm.



Εικόνα 1. Συγκλίνον φακός(εστιακής απόστασης 10 cm)

## 1. III. ΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΣΥΛΛΟΓΗΣ ΤΟΥ ΕΚΠΕΜΠΟΜΕΝΟΥ ΦΩΤΟΣ ΤΟΥ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ (ΟΠΤΙΚΗ ΙΝΑ).

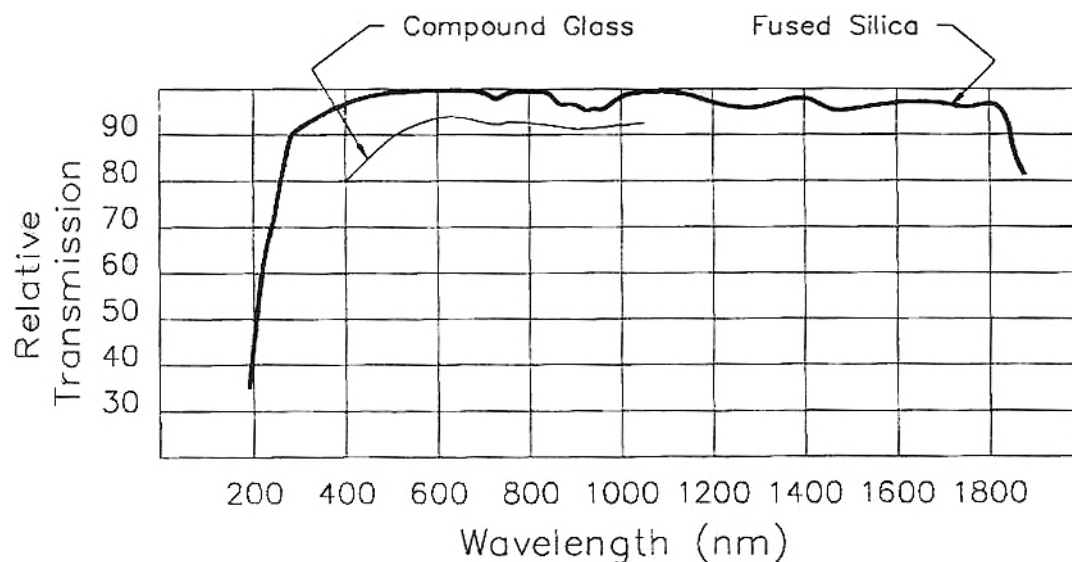
1. III.1. Η συλλογή της ακτινοβολίας έγινε με τη χρήση μίας οπτικής ίνας quartz με διάμετρο πυρήνα 1 mm. Η μία άκρη της οπτικής ίνας τοποθετείται στη σχισμή εισόδου του μονοχρωμάτορα, ενώ η άλλη άκρη τοποθετείται περίπου 3 cm μακριά από την επιφάνεια του δείγματος, με μεγάλη προσοχή έτσι ώστε να γίνεται συλλογή της ακτινοβολίας του πλάσματος σε όσο το δυνατόν μεγαλύτερη οπτική γωνία από τον πυρήνα αλλά και η απόσταση της από το πλάσμα να μην είναι πολύ μεγάλη, έτσι ώστε να έχουμε βελτιστοποίηση της συλλογής του φωτός.



Εικόνα 2.  
Σχισμή  
φασματογράφου  
και οπτική ίνα

**1. III.2.** Από τα περιφερειακά οπτικά εξαρτήματα, θεωρούμε απαραίτητο να γίνει μία πιο εκτεταμένη αναφορά στην οπτική ίνα που χρησιμοποιήθηκε. Ο πυρήνας της ίνας είναι φτιαγμένος από συνθετικό χαλαζία (quartz), έχει μήκος 2 m, διάμετρο 1 mm και διαπερατότητά του κυμαίνεται από τα 200 nm μέχρι και τα 1900 nm. Το παρακάτω σχήμα δείχνει τη μεταβολή της σχετικής διαπερατότητας σε συνάρτηση με το μήκος κύματος για οπτική ίνα από συμπαγές γυαλί και από συνθετικό χαλαζία. Παρατηρείται η περιορισμένη διαπερατότητα της πρώτης σε αντίθεση με τη διαπερατότητα της ίνας χαλαζίας, η οποία εκτείνεται από τα 250 nm περίπου μέχρι και τα 1900 nm. Βέβαια, τα όρια μέγιστης διαπερατότητας είναι τα 400 nm και τα 1800 nm.

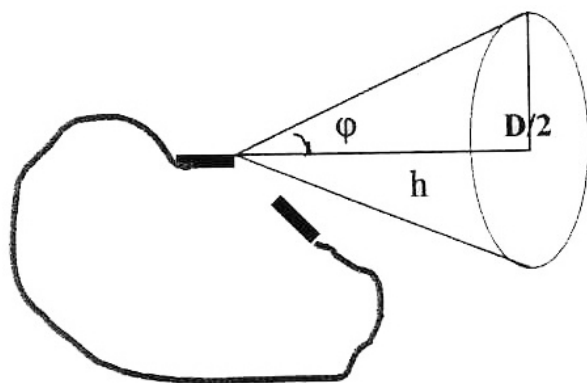
Δεδομένου όλων αυτών των χαρακτηριστικών της οπτικής ίνας συνθετικού χαλαζία, ίδιας οπτικής ίνας με αυτή που και εμείς χρησιμοποιήσαμε, τα φάσματα που ελήφθησαν σε μήκος κύματος του μονοχρωμάτορα μικρότερο από 400 nm εμφανίζουν μειωμένη ένταση φασματικών γραμμών που οφείλεται στην αυξημένη απορρόφηση της οπτικής ίνας, γεγονός που θα γίνει φανερό στα φάσματα που παρουσιάζουμε στη συνέχεια.



**Σχήμα 21.** Μεταβολή της σχετικής διαπερατότητας σε συνάρτηση με το μήκος κύματος για οπτική ίνα από συμπαγές γυαλί και από συνθετικό χαλαζία.

Στην πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε η οπτική ίνα κοιτάει απευθείας το πλάσμα και συλλέγει τον εκπεμπόμενο φθορισμό. Η άμεση συλλογή του φθορισμού του πλάσματος επιλέχθηκε διότι μεταφέρεται περισσότερο φως με αποτέλεσμα το λαμβανόμενο φάσμα να έχει ισχυρότερο σήμα και εξασφαλίζεται η συλλογή φωτός από όλα τα σημεία του πλάσματος.

Η οπτική ίνα συλλέγει τον εκπεμπόμενο φθορισμό με βάση τη γωνία συλλογής (acceptance angle) που τη χαρακτηρίζει. Η γωνία αυτή εξαρτάται από το δείκτη διάθλασης του υλικού που αποτελείται το εσωτερικό της ίνας και από τη διάμετρο της. Για τη συγκεκριμένη οπτική ίνα από χαλαζία το γεωμετρικό άνοιγμα προσδιορίστηκε ως εφαπτομένη της γωνίας  $\phi$  που φαίνεται στο επόμενο σχήμα.



$$\epsilon\phi\phi = \frac{D/2}{h} = 0,22$$

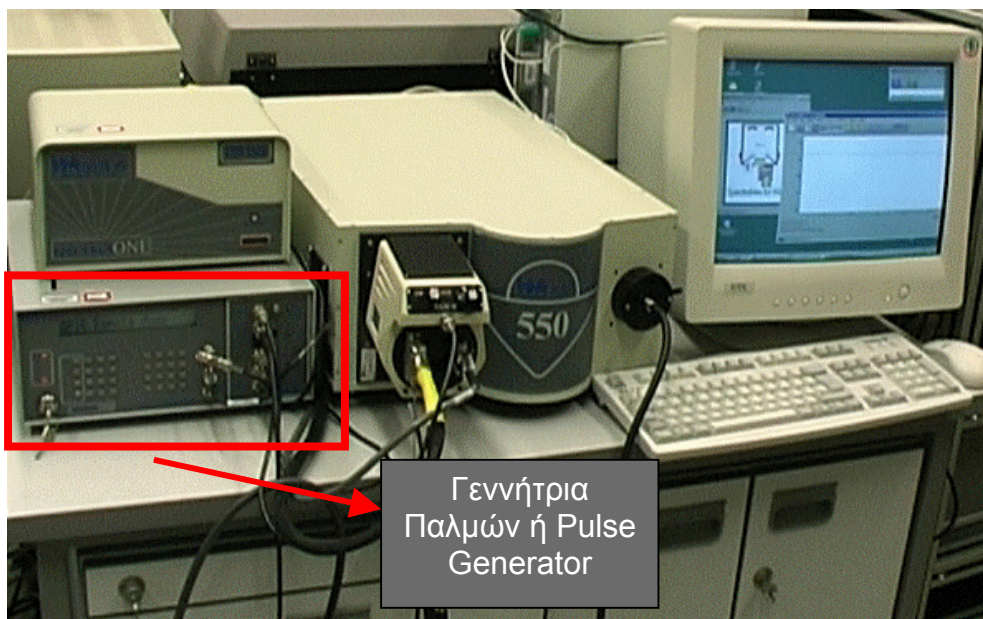


**Εικόνα 3.** Απεικόνιση του γεωμετρικού ανοίγματος μιας οπτικής ίνας χαλαζία.

## 1. IV. ΣΥΣΤΗΜΑ ΣΥΓΧΡΟΝΙΣΜΟΥ.

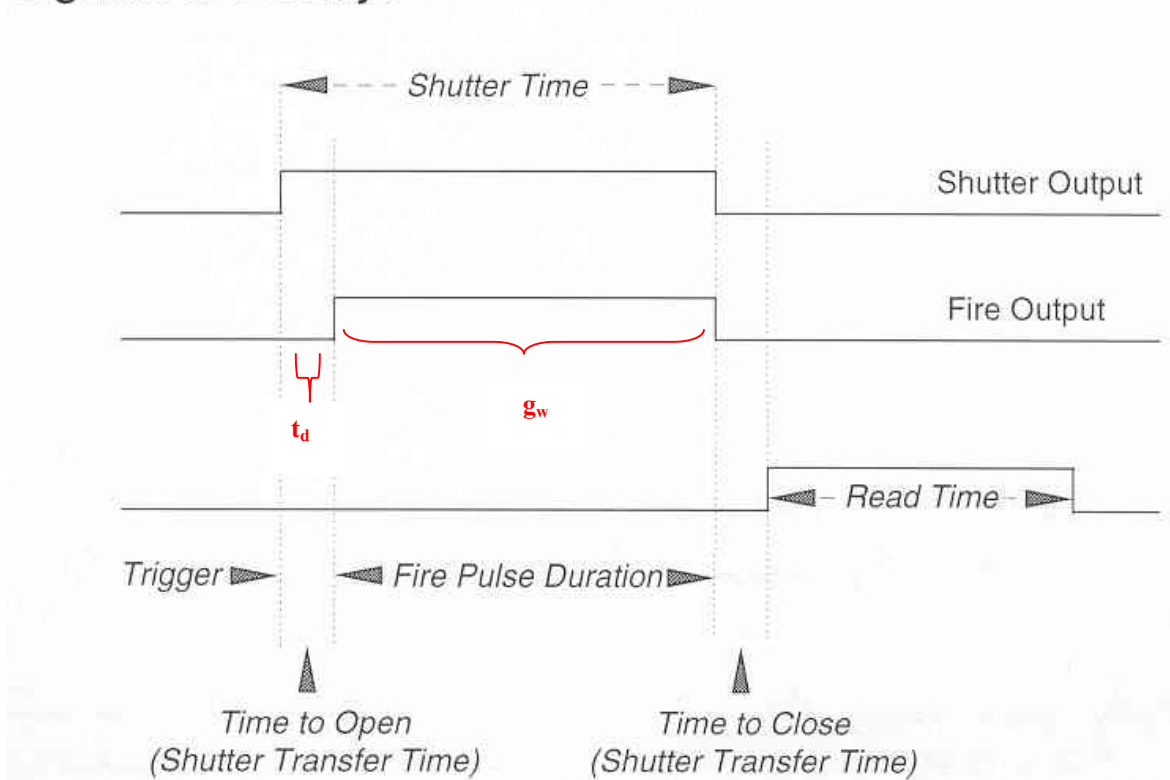
**1. IV.1.** Για το συγχρονισμό του laser με τον ανιχνευτή χρησιμοποιήθηκε μία φωτοδίοδος, που ανιχνεύει το χρόνο αρχής εφαρμογής της δέσμης του laser και μεταφέρει την πληροφορία αυτή σε μία γεννήτρια παλμών (ή Delay Generator) που μπορεί να αλλάξει το «χρόνο καθυστέρησης ανίχνευσης» (delay time,  $t_d$ ) και τη «διάρκεια ανίχνευσης του σήματος» (gatewidth,  $g_w$ ). Με τον τρόπο αυτό καταγράφεται το φάσμα μέσα σε «παράθυρο στο χρόνο» (time gate) αμέσως μετά τη διέγερση του δείγματος από τον παλμό του laser, ενώ στον υπόλοιπο χρόνο δεν καταγράφεται σήμα.





**Σχήμα 22.**  
 Το σήμα από την φωτοδίοδο οδηγείται στην γεννήτρια παλμών για να ορίσει το «παράθυρο» λειτουργίας της ICCD κάμερα.

### Signals and Delays



#### 1. IV.2. Μέτρηση συστηματικής χρονικής υστέρησης του Pulser.

Το «χρονικό παράθυρο λήψης σήματος» (gatewidth) είναι για όλα τα πειράματα της πειραματικής διαδικασίας 500 nanoseconds. Στη χρονική κλίμακα αυτή κυμαίνεται και η χρονική υστέρηση στην απόκριση της παλμογεννήτριας. Αυτό σημαίνει ότι υπεισέρχεται συστηματικό σφάλμα στις μετρήσεις της χρονικής υστέρησης που μας δίνει το συγκεκριμένο όργανο.

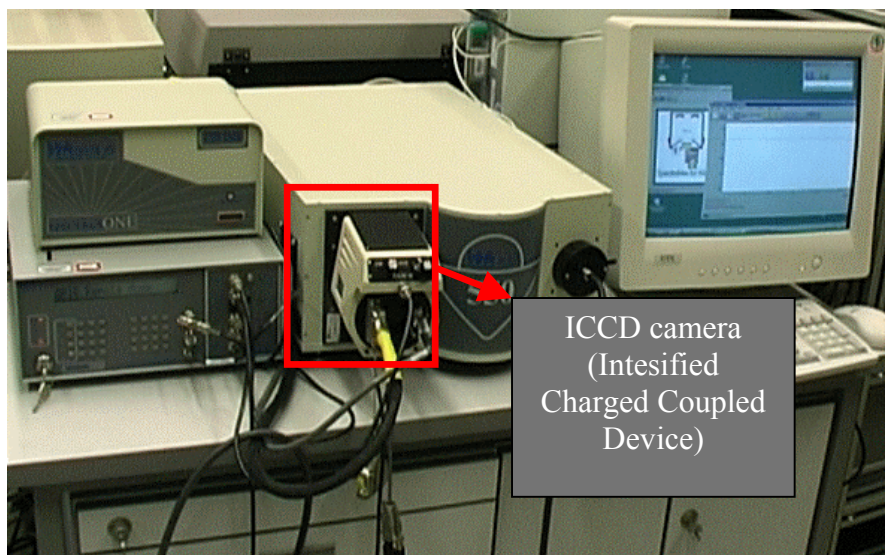


Με τη βοήθεια ενός παλμογράφου Hewlett-Packard και μίας πολύ γρήγορης φωτοδιόδου, βρέθηκε ότι η χρονική υστέρηση στην απόκριση του οργάνου αυτού είναι 85 nanoseconds. Δηλαδή έχοντας θέσει μηδέν delay time, (td) στην παλμογεννήτρια, μεσολαβούσαν 85 nanoseconds ανάμεσα στον παλμό εισόδου και σε αυτόν που έδινε η έξοδος του οργάνου. Αυτή η υστέρηση στην απόκριση προκαλείται κυρίως από το σύνολο των ηλεκτρονικών κυκλωμάτων που αποτελούν το συγκεκριμένο όργανο.

## 1. V. ΣΥΣΤΗΜΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΤΟΥ ΦΑΣΜΑΤΟΣ ΕΚΠΟΜΠΗΣ.

**1. V.1.** Για την ανίχνευση του σήματος χρησιμοποιήθηκε μία ICCD κάμερα (Intensified Charged Coupled Device) (1024 X 256, DH520-187-01) της Andor που αποτελείται από συστοιχίες φωτοδίοδων για την ενίσχυση του σήματος. Η κάμερα έχει ενσωματωμένο ένα πλακίδιο πολλών διαύλων (Multi Channel Plate) διαμέτρου 18 mm. Η ICCD κάμερα αποτελείται από 1024 X 256 pixels και το σύστημα συνολικά έχει στην περιοχή των 500 nm, ανάλυση 0,073 nm/pixel στο 2400 gr/mm grating, ενώ στο 1200 gr/mm 0,036 nm/pixel.

**1. V.2.** Το σύστημα ICCD είναι βασισμένο στον ανιχνευτή δύο διαστάσεων CCD (Charged Coupled Device). Τα συστήματα που βασίζονται στο ολοκληρωμένο κύκλωμα (chip) EEV 30-11 CCD έχουν ανάλυση 1024 X 256 εικονοστοιχεία (pixels) το κάθε ένα από τα οποία έχει επιφάνεια 26  $\mu\text{m}^2$ . Η δισδιάστατη, αυτή φύση, του ανιχνευτή επιτρέπει στο σύστημα να λειτουργεί χρησιμοποιώντας τέσσερις διαφορετικούς τρόπους «ανάγνωσης» των φωτοδίοδων του CCD.



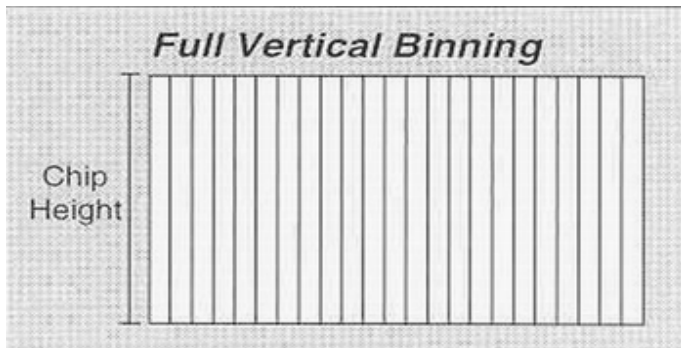
**Εικόνα 4.**  
ICCD camera  
εφαρμοσμένη  
πάνω στο  
φασματογράφο.

Οι τέσσερις αυτοί τρόποι «ανάγνωσης» είναι:

1. «Ανάγνωση» ολόκληρης της επιφάνειας κατά στήλες (1024 στήλες).
2. «Ανάγνωση» μονού ίχνους εικονοστοιχείων (σε μία σειρά).
- 3.«Ανάγνωση» πολλών ίχνων εικονοστοιχείων (σε διαφορετικές σειρές).
4. «Ανάγνωση» ολόκληρης της επιφάνειας κατά εικονοστοιχεία.

#### 1. V.2α. «Ανάγνωση» ολόκληρης της επιφάνειας κατά στήλες.

Είναι ο πιο απλός τρόπος «ανάγνωσης». Επιτρέπει τη χρήση της επιφάνειας του ανιχνευτή CCD όπως σε ένα γραμμικό ανιχνευτή φωτοδίοδων σε σειρά (Linear Image Sensor), δηλαδή σαν μια συστοιχία φωτοδίοδων σε σειρά. Η εικόνα από κάθε στήλη εικονοστοιχείων μεταφέρεται κάθετα (με την ίδια διάταξη «ανάγνωσης») μέσα στον καταχωρητή. Έτσι όταν ο ανιχνευτής 30-11 CCD λειτουργεί με τον παραπάνω τρόπο, η ανάλυση της εικόνας του φάσματος θα αποτελείται από 1024 σημεία.



**Σχήμα 24.**

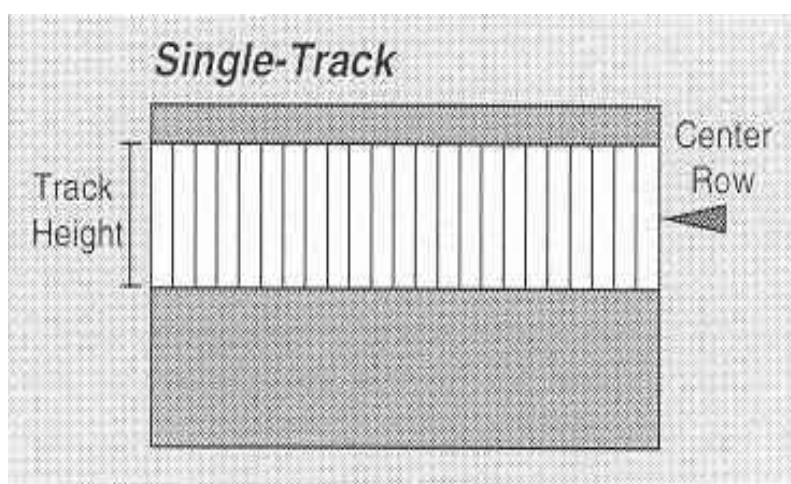
Λειτουργία της CCD  
σαν γραμμικό  
ανιχνευτή  
φωτοδίοδων σε  
σειρά.

#### 1. V.2β. «Ανάγνωση» μονού ίχνους εικονοστοιχείων (σε μία σειρά)

Ο τρόπος αυτός είναι παρόμοιος με τον προηγούμενο. Η διαφορά τους εστιάζεται στο ότι εδώ καθορίζεται τόσο το ύψος στις στήλες, όσο και η κατακόρυφη θέση της περιοχής της επιφάνειας του CCD από την οποία γίνεται η λήψη των στοιχείων για να εξασφαλιστεί το καλύτερο (καθαρότερο από άποψη θορύβου) σήμα, οι πληροφορίες από όλες τις στήλες της καθορισμένης περιοχής μεταφέρονται ομαδοποιημένες στον καταχωρητή του συστήματος ICCD και εκεί ψηφιοποιούνται.

Αυτός ο τρόπος «ανάγνωσης» του CCD είναι χρήσιμος γιατί υπάρχει η δυνατότητα επακριβούς καθορισμού της επιφάνειας του CCD που θα ακτινοβοληθεί από το φως που εξέρχεται από το μονοχρωμάτορα. Αυτό είναι πολύ σημαντικό σε εφαρμογές που έχουμε ασθενή σήματα, καθώς μειώνεται στο ελάχιστο η εμφάνιση θορύβου στο φάσμα, λόγω εσωτερικών διαρροών τάσης.

Επίσης στην περίπτωση που το σήμα από το μονοχρωμάτορα μεταφέρεται στον ανιχνευτή CCD με τη βοήθεια οπτικών ινών, υπάρχει η δυνατότητα εξέτασης του σήματος της κάθε ίνας ξεχωριστά.



**Σχήμα 25.**  
Λειτουργία της CCD  
σαν γραμμικό  
ανιχνευτή  
φωτοδιόδων σε σειρά  
με την διαφορά ότι  
εδώ καθορίζεται τόσο  
το ύψος στις στήλες,  
όσο και η κατακόρυφη  
θέση της περιοχής της  
επιφάνειας του CCD  
από την οποία γίνεται  
η λήψη των στοιχείων.

#### 1.V.2γ. «Ανάγνωση» πολλών ιχνών εικονοστοιχείων (σε διαφορετικά σημεία)

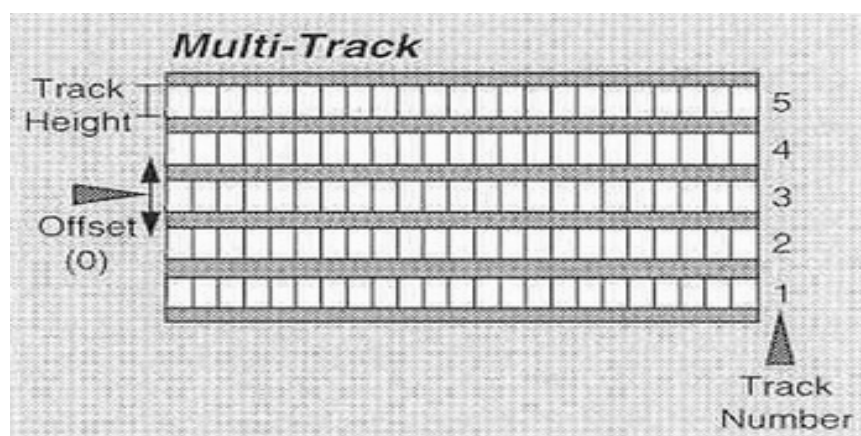
Ο τρόπος αυτού επιτρέπει τη δημιουργία ενός ή περισσότερων ιχνών ανίχνευσης πάνω στην επιφάνεια του CCD (κάθε ένα από τα οποία συμπεριφέρεται με τον τρόπο που αναλύθηκε παραπάνω).

Με τη λειτουργία αυτή καθορίζεται ο αριθμός των ιχνών και το ύψος τους (δηλαδή ο αριθμός των γραμμών των εικονοστοιχείων που θα περιέχονται σε κάθε ίχνος), ενώ η απόσταση μεταξύ των ιχνών πάνω στην επιφάνεια του CCD καθορίζεται αυτόματα, με τη βοήθεια ειδικού λογισμικού του συστήματος ICCD, ώστε να ισαπέχουν. Η «ανάγνωση» πολλών ιχνών μας επιτρέπει να έχουμε μία συνολική εικόνα κάποιου φάσματος το οποίο για παράδειγμα φτάνει στο CCD με τη μεσολάβηση δέσμης οπτικών ινών. Αν έχουμε παλμική

πηγή ακτινοβολίας θα πρέπει να υπάρχει κάποιο διάφραγμα, για την αποφυγή της διακοπτόμενης λήψης του φάσματος κατά τη διάρκεια της διαδικασίας «ανάγνωσης-καταχώρησης» των δεδομένων από το CCD.

Επίσης η διαδικασία «ανάγνωσης» ξαναξεκινάει από το πρώτο εικονοστοιχείο του πρώτου ίχνους υπολογίζοντας και το διάκενο μεταξύ των ιχνών πάνω στην επιφάνεια του CCD.

Επισημαίνεται ότι ο φασματογράφος αντιστρέφει το είδωλο στην έξοδο του. Έτσι αν η μετάδοση του ειδώλου στον CCD γίνεται για παράδειγμα με οπτικές ίνες, το φως από την πρώτη ίνα θα ανιχνεύονταν στο τελευταίο ίχνος του CCD.



**Σχήμα 26.**

«Ανάγνωση» πολλών ιχνών η απόσταση μεταξύ των οποιών πάνω στην επιφάνεια του CCD καθορίζεται αυτόματα, με τη βοήθεια ειδικού λογισμικού του συστήματος ICCD, ώστε να ισαπέχουν.

#### **1.V.2δ. «Ανάγνωση» ολόκληρης της επιφάνειας κατά εικονοστοιχεία**

Στην «ανάγνωση» ολόκληρης της επιφάνειας ο ανιχνευτής CCD συμπεριφέρεται σαν μία κάμερα. Με τον τρόπο αυτό μπορούμε να πάρουμε μία μέτρηση για κάθε εικονοστοιχείο, δηλαδή δίνεται η δυνατότητα λήψης μίας «φωτογραφίας» του φωτός που πέφτει πάνω στον οπτικό ανιχνευτή CCD. Εξ αιτίας του πλήθους των εικονοστοιχείων (pixels) του CCD (1024 x 256) θα έχουμε δημιουργία μεγάλων αρχείων (1 Mb για ένα chip 1024 x 256) κατά την αποθήκευση των αποτελεσμάτων και σχετικά μεγάλο χρόνο ολοκλήρωσης της διαδικασίας «ανάγνωσης καταχώρησης» του chip (περίπου 250

mseconds). Για να αποφευχθεί η αλλοίωση της εικόνας του φάσματος θα πρέπει κατά τη διάρκεια της «ανάγνωσης» των pixels να μην έχουμε έκθεση της επιφάνειας του CCD με φως.

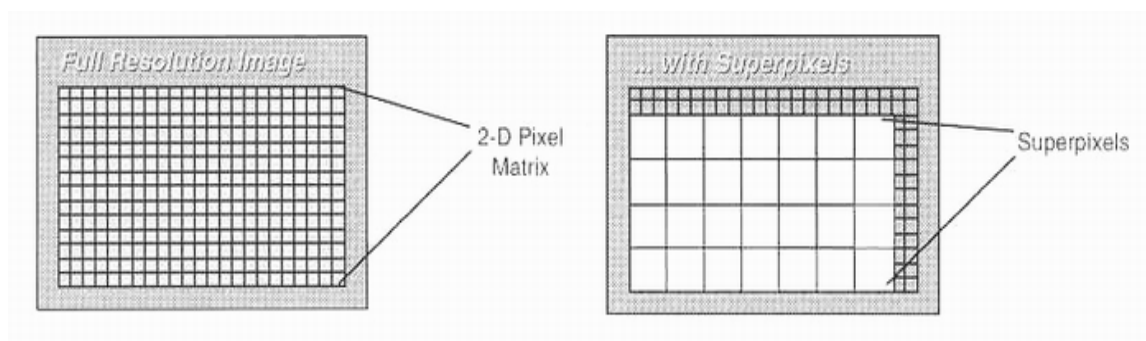
Για τη μείωση του όγκου των αρχείων αποθήκευσης μπορούν να δημιουργηθούν τα λεγόμενα σούπερ-εικονοστοιχεία (Super-Pixels).

Το κάθε ένα απ' αυτά μπορεί να καταλαμβάνει για παράδειγμα από 4 οριζόντια και 4 κάθετα (ή περισσότερα ή λιγότερα) απλά εικονοστοιχεία και να παρέχει ένα σήμα για «ανάγνωση».

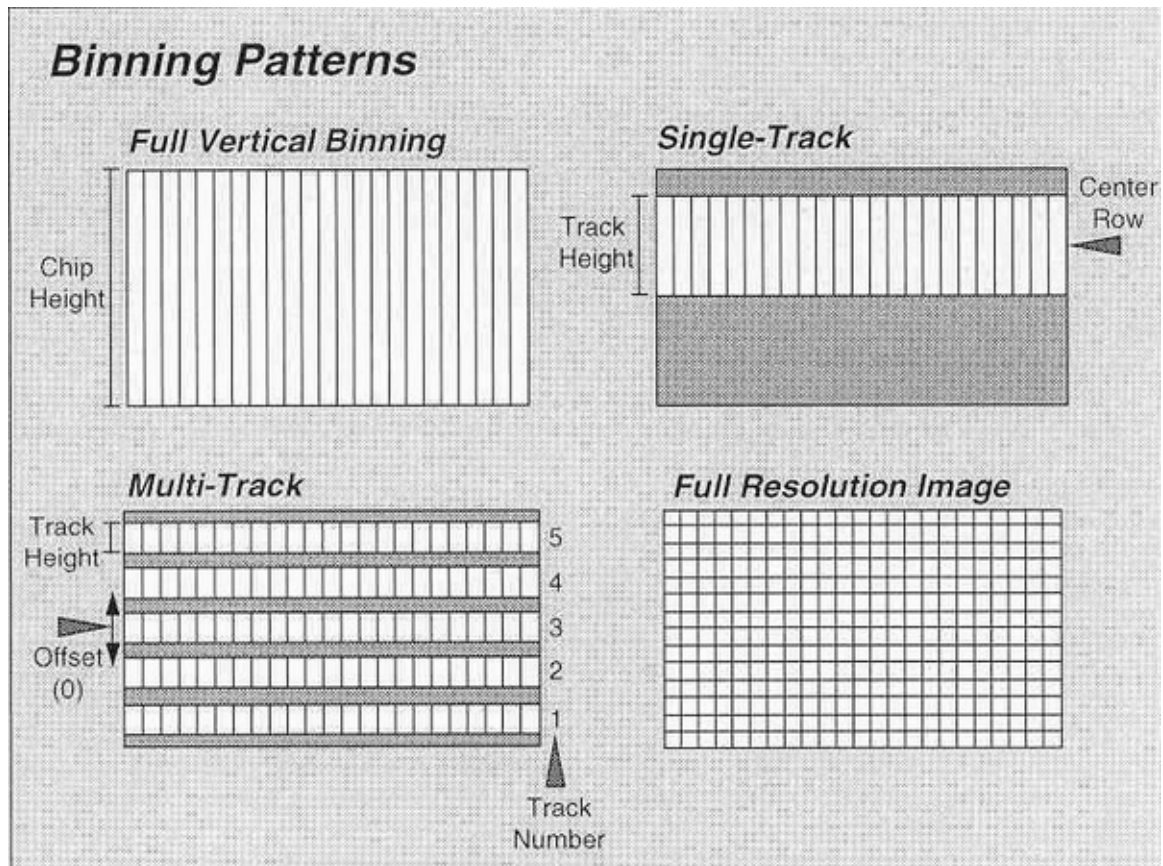
Στο χώρο του πίνακα του CCD ο οποίος πιθανόν να μην καλύπτεται από τα σούπερ-εικονοστοιχεία γίνεται κανονικά η διαδικασία της «ανάγνωσης», όμως τα δεδομένα αυτά απορρίπτονται (δεν καταχωρούνται).

Το τελικό αποτέλεσμα χρήσης των σούπερ-εικονοστοιχείων είναι μία λιγότερο ποιοτική εικόνα, αλλά έχουμε μεγαλύτερες ταχύτητες «ανάγνωσης» και λιγότερο χώρο αποθήκευσης των αποτελεσμάτων ενώ έχουμε καθαρότερο σήμα (από άποψη θορύβου).

Επίσης το σήμα που παίρνουμε από ένα σούπερ-εικονοστοιχείο είναι πιο έντονο από αυτό ενός απλού αφού το σήμα του πρώτου είναι το άθροισμα των σωμάτων των εικονοστοιχείων που το αποτελούν.



**Σχήμα 27.** «Ανάγνωση» κατά εικονοστοιχεία.



**Σχήμα 28.** Συνολική εικόνα των διαφορετικών τρόπων «ανάγνωσης» ιχνών του CCD ανιχνευτή.

## 1. V.2ε. Σκανδαλισμός του ICCD (Triggering)

Για τον συγχρονισμό των χρονικών στιγμών συλλογής των στοιχείων και δράσης του φαινομένου που εξετάζουμε το σύστημα ICCD παρέχει δύο τρόπους σκανδαλισμού, τον

- α) Εσωτερικό σκανδαλισμό και τον (Internal Triggering)
- β) Εξωτερικό σκανδαλισμό (External Triggering)

### 1. V.2ε.1. Εσωτερικός σκανδαλισμός (Internal Triggering)

Στον εσωτερικό σκανδαλισμό όταν αρχίσει για πρώτη φορά η μεταφορά στοιχείων το σύστημα ICCD καθορίζει πότε πραγματικά αρχίζει η «ανάγνωση» τους. Πριν το ICCD αρχίσει η συλλογή στοιχείων εξασφαλίζει ότι ο ανιχνευτής CCD είναι στην κατάλληλη θέση. Αυτό εξασφαλίζει ότι όλες οι μεταφορές είναι όμοιες ανεξάρτητα από το χρόνο που έγινε η τελευταία μεταφορά.



Το σύστημα ICCD δημιουργεί επίσης όλους τους απαραίτητους για σταμάτημα ή ενεργοποίηση εξωτερικών πηγών. Η έξοδος ενεργοποίησης εξωτερικών πηγών (πχ Laser, Delay Generator) καθορίζει τη χρονική στιγμή κατά την οποία είναι ασφαλές να ρίξει ένα παλμό το laser.

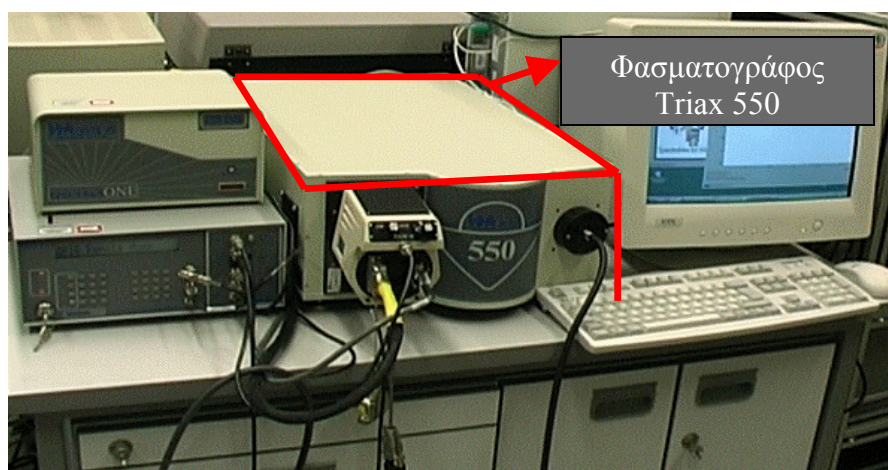
Ο εσωτερικό σκανδαλισμός είναι ιδανικός όταν χρησιμοποιούνται πηγές συνεχούς φωτεινής εκπομπής (CW) και όταν τα εισερχόμενα στοιχεία είναι σταθερά. Επίσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί και όταν υπάρχει η δυνατότητα να σταλούν παλμοί μικρής διάρκειας.

### 1. V.2ε.2. Εξωτερικός σκανδαλισμός (External Triggering)

Όταν η μεταφορά των στοιχείων αρχίσει για πρώτη φορά το ICCD δουλεύει σε μία λειτουργία (Keep clean) η οποία εξασφαλίζει ότι ο ανιχνευτής CCD δεν είναι εκτεθειμένος πριν από τον εξωτερικό σκανδαλισμό. Μόλις αυτός εφαρμοστεί η ειδική αυτή λειτουργία του ICCD σταματάει και ξεκινάει η διαδικασία συλλογής και αποθήκευσης των στοιχείων. Ο εξωτερικός σκανδαλισμός εφαρμόζεται σε περιπτώσεις που έχουμε παλμικές πηγές (πχ laser) οι οποίες δεν δέχονται παλμό σκανδαλισμού αλλά οι ίδιες μπορούν να δημιουργήσουν.

## 1. VI. ΣΥΣΤΗΜΑ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ ΤΩΝ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΕΝΩΝ ΠΛΕΟΝ ΦΑΣΜΑΤΙΚΩΝ ΓΡΑΜΜΩΝ

1. VI.1. Για την ανάλυση του φωτός χρησιμοποιείται ένα μονοχρωμάτορα JOBIN YNON, (TRIAX 550) εστιακού μήκους 320 mm με φράγμα περίθλασης 2400 gr/mm και 1200 gr/mm (grating). Η ανάλυση του συστήματος στα 500 nm είναι 0,03 nm/pixel.

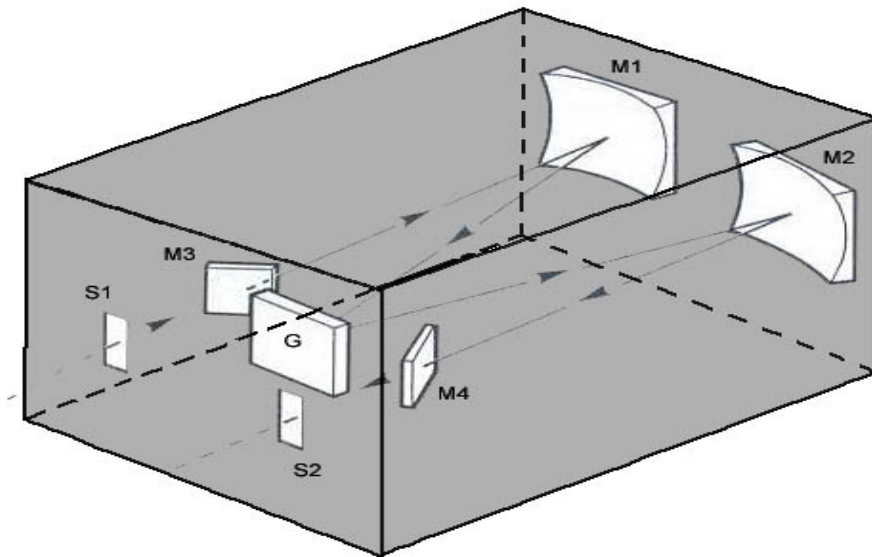


**Εικόνα 5.**  
Φασματογράφος  
Triax 550

## 1. VI.2α. Φασματογράφος (Μονοχρωμάτορας)

Για την ανίχνευση του φάσματος εκπομπής των θραυσμάτων φωτοαποκόλλησης των διαφόρων ακτινοβολούμενων υλικών, χρησιμοποιείται φασματογράφος δεύτερης τάξης περίθλασης.

Ακτινοβολία προερχόμενη από την πηγή **Π** περνάει από τη σχισμή εισόδου **S1**, προσπίπτει σε έναν καθρέπτη και ανακλάται στο σφαιρικό κάτοπτρο **K1** από το οποίο παραλληλίζεται και στη συνέχεια ανακλάται στο περιθλαστικό φράγμα μετάδοσης (ή φράγμα περίθλασης **G**). Το περιθλαστικό φράγμα μετάδοσης παρέχει τη δυνατότητα να διαχωριστούν με γυμνό μάτι οι φασματικές γραμμές δύο γειτονικών μηκών κύματος. Αν αυτά τα δύο μήκη κύματος είναι  $\lambda$  και  $\lambda + d\lambda$  με  $d\lambda/\lambda$  πολύ μικρό, τότε οι φασματικές γραμμές τους μόλις που διακρίνονται, όταν το μέγιστο της μίας συμπίπτει με το πρώτο ελάχιστο της άλλης, σύμφωνα με το κριτήριο του Rayleigh, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



**Σχήμα 29.** Διαγραμματική απεικόνιση του φασματογράφου.



Το μέγιστο που αντιστοιχεί στη  $n$ -οστή τάξη του μήκους κύματος  $\lambda$ , εμφανίζεται όταν ικανοποιείται η συνθήκη:

$$f * \sin \theta = n * \lambda' \quad \text{άρα ισχύει} \quad \frac{\lambda}{d * \lambda} = n * N$$

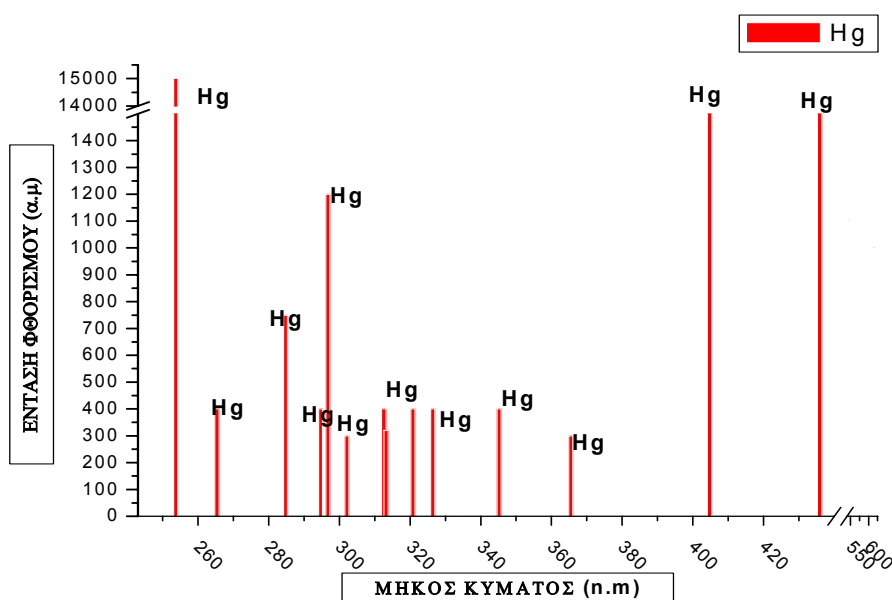
Η διακριτική ικανότητα οποιουδήποτε οπτικού οργάνου ισούται με το λόγο  $\lambda/d\lambda$  και αυξάνεται με την αύξηση του αριθμού  $N$  των σχισμών του φράγματος καθώς και με την αύξηση της τάξης  $n$  του φάσματος. Η αύξηση όμως της τάξης του φάσματος οδηγεί στη μείωση της έντασης των φασματικών γραμμών.

Έτσι το φράγμα περίθλασης είναι ένα οπτικό όργανο που έχει στην επιφάνειά του παράλληλες σχισμές με εύρος της τάξης μεγέθους του μήκους κύματος της ακτινοβολίας των περιοχών του ορατού και του υπεριώδους. Όταν η ακτινοβολία που προσπίπτει στο περιθλαστικό φράγμα μετάδοσης δεν είναι μονοχρωματική αλλά περιλαμβάνει ένα ορισμένο φάσμα συχνοτήτων, τότε κάθε συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας θα ανακλάται με διαφορετική γωνία, εξαιτίας της περίθλασης. Ακόμα όταν το φράγμα περίθλασης δεν είναι ακίνητο αλλά περιστρέφεται, τότε για κάθε θέση περιστροφής του, μόνο μία περιοχή συχνοτήτων θα προσπίπτει, στο κάτοπτρο  $K_2$  και θα ανακλάται με την κατάλληλη γωνία μετά προσπίπτει από τη σχισμή εξόδου  $S_2$  και να εστιάζεται στο φωτοπολλαπλασιαστή για ανίχνευση. Αυτή η διαδικασία ονομάζεται σάρωση του φάσματος και ο συγκεκριμένος τύπος φασματογράφου ονομάζεται μονοχρωμάτορας.

### **1. VI.2β. Ευθυγράμμιση φασματογράφου και σχισμή εισόδου του.**

Τα σημεία στα οποία πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή για τη σωστή λειτουργία του φασματογράφου είναι η απεικόνιση του φωτός που συλλέγεται από το πλάσμα μέσω της ίνας στο φράγμα και ο προσδιορισμός του πλάτους της σχισμής εισόδου.

Για την πλήρη αξιοποίηση των δυνατοτήτων που προσφέρει ο φασματογράφος θα πρέπει το εισερχόμενο φως να εστιάζεται κατάλληλα μέσω του φακού που βρίσκεται μπροστά από τον φασματογράφο στην σχισμή εισόδου ώστε να καλύπτει όσο το δυνατό μεγαλύτερη επιφάνεια φράγματος. Από την απεικόνιση αυτή κρίνεται η διακριτότητα του μονοχρωμάτορα. Η ρύθμιση αυτή ευθυγράμμισης του φασματογράφου γίνεται με τη βοήθεια ενός γνωστού φάσματος εκπομπής μίας πηγής. Για αυτήν τη δουλειά συνήθως χρησιμοποιείται το φάσμα εκπομπής μίας λάμπας Hg που περιέχει ατμούς Hg, το οποίο φάσμα εκπομπής του φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Και μεταβάλλοντας ταυτόχρονα την εστιακή απόσταση και θέση του φακού εστίασης.



**Σχήμα 30.** Διαγραμματική απεικόνιση φασματικών γραμμών ατμών Hg σε αναλογία μήκος κύματος(nm) και έντασης φθορισμού (αυθ.τιμές).

Η σχισμή εισόδου καθορίζει την ποσότητα του φωτός που εισέρχεται στο φράγμα για ανάλυση. Όσο μικρότερη είναι η σχισμή εισόδου τόσο βελτιώνεται η ανάλυση στα επιμέρους μήκη κύματος διότι ελαττώνεται το πλάτος των φασματικών γραμμών με αποτέλεσμα να διακρίνονται καλύτερα τα όρια τους. Παράλληλα όμως, με τη μείωση του πλάτους της σχισμής εισόδου, μειώνεται και η ένταση των φασματικών γραμμών και ως εκ τούτου κάποιες εξασθενούν μέχρι πλήρους εξαφάνισής τους.

Επομένως, θα πρέπει να επιλεγεί εκείνο το πλάτος της σχισμής εισόδου το οποίο αξιοποιεί μεν τη διακριτική ικανότητα του μονοχρωμάτορα και παράλληλα εξασφαλίζει την παρουσία των ασθενών φασματικών γραμμών.

Για τη διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε πλάτος σχισμής από 80  $\mu\text{m}$  μέχρι και 200  $\mu\text{m}$  ανάλογα με τις ανάγκες. Πιο συγκεκριμένα, για το πρώτο στάδιο της ποιοτικής ανίχνευσης των δειγμάτων έγινε χρήση μεγαλύτερου πλάτους σχισμής εισόδου ώστε να εισέρχεται όσο το δυνατόν περισσότερο μεγαλύτερος αριθμός φασματικών γραμμών. Αντίθετα, κατά τη διαδικασία ταυτοποίησης των γραμμών, χρησιμοποιήθηκε μικρότερο πλάτος σχισμής εισόδου με σκοπό την αύξηση της διακριτικής ικανότητας του μονοχρωμάτορα και τον προσδιορισμό του ακριβούς μήκους κύματος των φασματικών γραμμών.

#### **1. VI.γ. Ευθυγράμμιση φασματογράφου και σχισμή εισόδου του (Slit)**

Τα σημεία στα οποία πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή για την σωστή λειτουργία του φασματογράφου είναι η απεικόνιση του φωτός που συλλέγεται από το πλάσμα μέσω της ίνας στο φράγμα περίθλασης και ο προσδιορισμός του πλάτους της σχισμής εισόδου (Slit).

Για την πλήρη αξιοποίηση των δυνατοτήτων που προσφέρει ο φασματογράφος θα πρέπει το εισερχόμενο φως να εστιάζεται κατάλληλα μέσω του συγκλίνων φακού που βρίσκεται μπροστά από τον φασματογράφο στην σχισμή εισόδου ώστε να καλύπτει όσο το δυνατό μεγαλύτερη επιφάνεια φράγματος. Από την απεικόνιση αυτή κρίνεται η διακριτικότητα του φασματογράφου. Η ρύθμιση αυτή ευθυγράμμισης του φασματογράφου γίνεται με την βοήθεια ενός γνωστού φάσματος εκπομπής μίας πηγής. Για αυτήν την δουλεία συνήθως χρησιμοποιείται το φάσμα εκπομπής μίας λάμπας Hg και μεταβάλλοντας ταυτόχρονα την εστιακή απόσταση και θέση του φακού εστίασης.

Η σχισμή εισόδου καθορίζει την ποσότητα του φωτός που εισέρχεται στο φράγμα για ανάλυση. Όσο μικρότερη είναι η σχισμή εισόδου τόσο βελτιώνεται η ανάλυση στα επιμέρους μήκη κύματος διότι ελαττώνεται το πλάτος των

φασματικών γραμμών με αποτέλεσμα να διακρίνονται καλύτερα τα όρια τους. Παράλληλα όμως, με την μείωση του πλάτους της σχισμής εισόδου, μειώνεται και η ένταση των φασματικών γραμμών και ως εκ τούτου κάποιες εξασθενούν μέχρι πλήρους εξασθένησης τους.

Επομένως, θα πρέπει να επιλέγει εκείνο το πλάτος της σχισμής εισόδου το οποίο αξιοποιεί μεν την διακριτική ικανότητα του φασματογράφου και παράλληλα εξασφαλίζει την παρουσία των ασθενών φασματικών γραμμών.

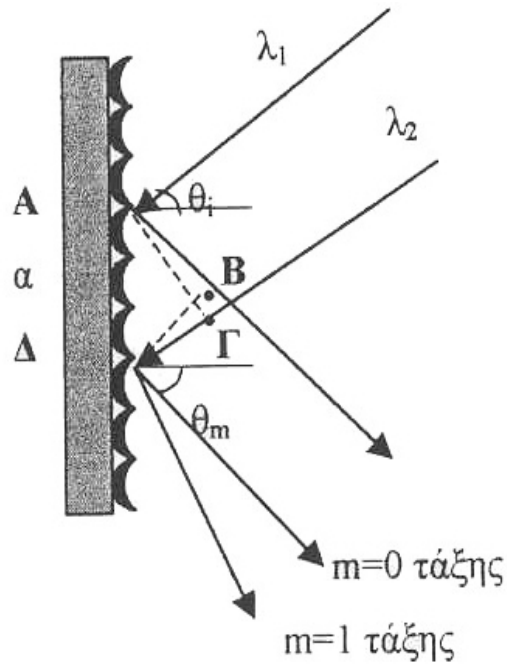
Για την διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε πλάτος σχισμής από 80  $\mu\text{m}$  μέχρι και 200  $\mu\text{m}$  ανάλογα με τις ανάγκες. Πιο συγκεκριμένα, για το πρώτο στάδιο της ποιοτικής ανίχνευσης των δειγμάτων έγινε χρήση μεγαλύτερου πλάτους σχισμής εισόδου ώστε να εισέρχεται όσο το δυνατόν περισσότερο φως στον φασματογράφο για να μπορεί να προσδιοριστεί μεγαλύτερος αριθμός φασματικών γραμμών. Αντίθετα, κατά την διαδικασία ταυτοποίησης των γραμμών, χρησιμοποιήθηκε μικρότερο πλάτος σχισμής εισόδου με σκοπό την αύξηση της διακριτικής ικανότητας του φασματογράφου και τον προσδιορισμό του ακριβούς μήκους κύματος των φασματικών γραμμών.

#### **1. VI.δ. Διαχωριστική ικανότητα του φασματογράφου**

Ο φασματογράφος που χρησιμοποιήθηκε είναι τύπου Czerny-Turner με φράγμα περίθλασης (grating). Είναι όργανο σχεδιασμένο για να αναλύει την ακτινοβολία στα επιμέρους μήκη κύματος από τα οποία αυτή αποτελείται μέσω του μηχανισμού περίθλασης σε βαθμωτό φράγμα.

Η διασπορά και τη διαχωριστική του φασματογράφου, είναι παράμετροι οι οποίοι επηρεάζουν άμεσα την ποιότητα των μετρήσεων και την ακρίβεια τους.

Στο σχήμα που παρατίθεται παρακάτω γίνεται μία απεικόνιση του μηχανισμού περίθλασης.



**Σχήμα 31.** Διαγραμματική απεικόνιση του μηχανισμού περίθλασης σε βαθμωτό φράγμα  $N$  χαραγών.

Η διαχωριστική ικανότητα του φράγματος δίνεται από τη σχέση:

$$R = \frac{\lambda}{\delta * \lambda} = N * m$$

Όπου

$R$ : η διαχωριστική ικανότητα του φράγματος

$\lambda$ : ο μέσος όρος των μηκών κύματος των δύο γειτονικών φασματικών γραμμών

$\delta\lambda$ : η διαφορά μήκους κύματος των δύο γειτονικών φασματικών γραμμών και

$N$ : ο συνολικός αριθμός των χαραγών

Η διασπορά που χαρακτηρίζει το φράγμα περίθλασης του μονοχρωμάτορα καθορίζεται από τη σχέση:

$$m * \lambda = \alpha (\eta \mu \theta m - \eta \mu \theta i)$$

Όπου

$m$ : ένας ακέραιος αριθμός μηκών κύματος του προσδιορίζει την τάξη της ακτινοβολίας

$\lambda$ : ο μέσος όρος των μηκών κύματος των δύο γειτονικών γραμμών

$\alpha$ : η απόσταση μεταξύ των δύο χαραγών

$\theta i$ : η γωνία πρόσπτωσης και

$\theta m$ : η γωνία ανάκλασης (ενίσχυση της ακτινοβολίας)

Θεωρώντας για λόγους απλοΰστευσης, ότι η εισερχόμενη δέσμη αποτελείται μόνο από δύο μήκη κύματος  $\lambda_1$  και  $\lambda_2$  καθώς αυτή πέφτει πάνω στο φράγμα γίνεται γωνιακή διασπορά των διαφόρων μηκών κύματος με περίθλαση. Αν θεωρήσουμε πως η απόσταση  $\alpha$  μεταξύ των δύο χαραγών και η γωνία πρόσπτωσης  $\Theta_1$  παραμένουν σταθερά τότε για διαφορετικές τιμές του  $m$  (0,1,2...) το μήκος κύματος περιθλάται με διαφορετικές γωνίες  $\Theta_m$ . Για  $m=0$  προκύπτουν φασματικές γραμμές μηδενικής τάξης, για  $m=1$  γωνίες πρώτης **κ.ο.κ.**

Συνήθως, το φασματόμετρο λειτουργεί με πρώτης τάξης ακτινοβολία περίθλασης. Χρησιμοποιώντας δεύτερης τάξης φασματικές γραμμές επιτυγχάνουμε καλύτερη ανάλυση των γραμμών διότι διπλασιάζεται η σχετική τους απόσταση οπότε αυξάνεται η διακριτική ικανότητα του μονοχρωμάτορα.

## 2. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ LIBS

Αρχικά με την βοήθεια του λογισμικού καθορίζονται η συχνότητα και ο ολικός αριθμός παλμών του laser. Οι ρυθμίσεις αυτές του λογισμικού μέσω της ψηφιακής εξόδου της κάρτας του Η/Υ σκανδαλίζουν το laser από τον πρώτο παλμό λειτουργίας της και έτσι ξεκινάει η διαδικασία της άντλησης της ακτινοβολίας laser. Χρησιμοποιείται ακόμα μία φωτοδίοδο η οποία πολώνεται από το σκεδαζόμενο φως της ακτινοβολίας laser πάνω στο δοκίμιο-στόχο και άρα σηματοδοτεί την έναρξη της δημιουργίας του πλάσματος.

Ο έλεγχος του χρονισμού της διαδικασίας συλλογής του σήματος από τον αισθητήρα (ICCD κάμερα) γίνεται μέσω μίας γεννήτριας παλμών (Pulser ή Delay Generator) στην οποία καταλήγει το σήμα της φωτοδίοδο, αφού πρώτα ψηφιοποιηθεί από τον πολυκάναλο αναλογικό σε ψηφιακό μετατροπέα (Input-Output Boxcar-Average).

Με αυτό τον τρόπο η παλμογεννήτρια ύστερα από προκαθορισμένο χρόνο καθυστέρησης (Delay), του οποίου η έναρξη σηματοδοτείται στην παλμογεννήτρια με την άφιξη του σήματος πόλωσης της φωτοδίοδο, δημιουργεί έναν ηλεκτρικό παλμό συγκεκριμένου χρονικού εύρους (Gatewidth) στην διάρκεια του οποίου το διάφραγμα της ICCD κάμερα παραμένει ανοιχτό και καταγράφει το φάσμα εκπομπής του δοκιμίου-στόχου που έχει αναλυθεί προηγουμένως σε μήκη κύματος από το φασματογράφο.

Στην συνέχεια ο αισθητήρας (ICCD κάμερα) καταγράφει αυτά τα μήκη κύματος του σήματος εισόδου του και τα μετατρέπει σε ηλεκτρικό σήμα, όπου αφού ψηφιοποιηθούν από το I/O Boxcar-Average οδηγούνται στον Η/Υ και αποθηκεύονται. Τα καταγεγραμμένα πλέον ψηφιακά σήματα με την βοήθεια ειδικού λογισμικού επεξεργασίας (Origin) γίνονται ορατά σε εμάς σαν γραφήματα χαρακτηριστικών γραμμών εκπομπής του στόχου.

Η επανάληψη της διαδικασίας αυτής μπορεί να επαναληφθεί το λιγότερο μετά από χρόνο 13,6 msec, χρόνος που απαιτείται για να “διαβαστούν” και τα 1024 στοιχεία (δίοδοι) της ICCD κάμερα.

Κάθε φορά πριν την έναρξη του πειράματος χρησιμοποιείται το φως μίας λάμπα υδραργύρου (Hg), το οποίο είναι κατάλληλο για την βαθμονόμηση του φασματογράφου. Και αυτό γιατί οι χαρακτηριστικές γραμμές του φάσματος εκπομπής της είναι όλες γνωστές από την βιβλιογραφία καθώς και “ευδιάκριτες” (υψηλές σε ένταση φθορισμού), ιδανικές επομένως για την βαθμονόμηση.

### 3.ΥΛΙΚΑ – ΣΤΟΧΟΙ

Για την εφαρμογή της διαγνωστικής τεχνικής LIBS στα πλαίσια αυτής της πτυχιακής εργασίας, σε βιολογικούς ιστούς και βιοϋλικά, επιλέχτηκαν να εξεταστούν ένα αντιπροσωπευτικό είδος για την κάθε παραπάνω μεγάλη κατηγορία. Έτσι εξετάσαμε:

1. Από τους **ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΥΣ ΙΣΤΟΥΣ** – Ζωϊκό οστίτη οστό
2. Από τα **ΒΙΟΪΛΙΚΑ** – Βιοσυμβατές προθέσεις αποκατάστασης καταγμάτων

#### Σύντομη περιγραφή του οστίτη ιστού

**Ιδιότητες - Σύσταση:** Τα οστά χαρακτηρίζονται από μεγάλο βαθμό στερεότητας και αντοχής, αλλά μικρό βαθμό ελαστικότητας. Η στερεότητα και η αντοχή τους οφείλονται στο 65% των ανόργανων συστατικών τους.

Τα ανόργανα συστατικά των οστών είναι κυρίως το φωσφορικό ασβέστιο (80-90%) που βρίσκεται με τη μορφή υπερμικροσκοπικών κρυστάλλων του υδροξυαπατίτη  $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ , ανθρακικό ασβέστιο (8-10%), το φθοριούχο και χλωριούχο ασβέστιο (0,5%), το φωσφορικό μαγνήσιο (1-2%) και τα αλκαλικά άλατα (2%) (νάτριο, κάλιο κ.α.)

Η ελαστικότητα των οστών οφείλεται στο 35% των οργανικών συστατικών τους. Όπως κολλαγόνα ινίδια (πρωτεΐνες με μεγάλη περιεκτικότητα σε γλυκίνη, προλίνη, οξυπρολίνη).



### **3. I. ΒΙΟΪΛΙΚΑ**

#### **Περιγραφή:**

*Ονομάζονται τα υλικά φυσικής και τεχνικής προέλευσης που χρησιμοποιούνται στην ευθυγράμμιση, υποστήριξη ή αντικατάσταση των λειτουργιών των ζώντων ιστών του ανθρώπινου σώματος.*

Η ιατρική πρακτική στις μέρες μας χρησιμοποιεί ένα μεγάλο πλήθος συσκευών και εμφυτευμάτων. Τα βιοϋλικά στη μορφή των εμφυτευμάτων (οστικές πλάκες, τεχνητές αρθρώσεις, βαλβίδες καρδιάς, ενδοφθάλμιοι φακοί, οδοντικά εμφυτεύματα, ραφές κ.τ.λ.) χρησιμοποιούνται ευρέως στην αντικατάσταση ή στην επανάκτηση της λειτουργίας των τραυματισμένων ή νεκρωμένων ιστών ή οργάνων, στη βοήθεια της θεραπείας, στη βελτίωση της λειτουργίας, στη διόρθωση αναπηριών και γενικότερα στη βελτίωση της ποιότητας ζωής των ασθενών.

#### **Κατάταξη βιοϋλικών:**

Τα βιοϋλικά μπορούν να ταξινομηθούν στις ακόλουθες ομάδες:

- Μέταλλα (Καθαρά στοιχεία)
- Κεραμικές ουσίες
- Πολυμερή (πλαστικά)
- Κράματα

## 1. Καθαρά στοιχεία

Τα καθαρά στοιχεία που συνήθως χρησιμοποιούνται ως βιοϋλικά και η καθαρότητα τους φαίνονται παρακάτω:

Στοιχείο	Καθαρότητα (%)
C	>99
Au	>99.9
Ag	>99.9
Pt	>99.9
Ta	
Tu	>99.9
Ti	>99.9

## 2. Κράματα

Τα κράματα που συνήθως χρησιμοποιούνται ως βιοϋλικά και η σύστασή τους φαίνονται παρακάτω:

Είδος κράματος	Σύσταση
Au	Au+
	Ag, Cu, Pt, Zn, Pd, Ni
Pt	Pt+
	Ir
Ag	Ag+
	Au, Cl, Cu, Zn, Sn, Pd,
	Si, Cr
Ni	Cr, Ti, Co, Mo
Co	Cr, Mo, Mn
Ti	Al, V, Fe

### 3. Κεραμικές Ουσίες

Οι κεραμικές ουσίες που συνήθως χρησιμοποιούνται ως βιοϋλικά και η σύστασή τους φαίνεται παρακάτω:

Ουσία	Σύσταση
Αλουμίνα	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 98%+ $\text{MgO}$ 2%
Φωσφορικό Ασβέστιο	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
Οξείδιο Τιτανίου	$\text{TiO}_2$
Θειϊκό Ασβέστιο	$\text{CaSO}_4$

### 4. Πολυμερή (πλαστικά)

Τα πολυμερή (πλαστικά) που συνήθως χρησιμοποιούνται ως βιοϋλικά και η σύστασή τους φαίνονται παρακάτω:

Πολυμερές	Σύσταση
Teflon ή Fluon	$(\text{C}_2\text{F}_4)_x$
Dacron ή Terylene	$(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4)_x$
Σιλικόνες	$(\text{SiO}_2\text{R}_2)_x$

#### Ιδιότητες:

Τα βιοϋλικά που χρησιμοποιούνται με τη μορφή κατασκευών σε επαφή με το ανθρώπινο σώμα πρέπει να είναι:

- Βιολογικά συμβατά – Να μην αντιδρούν με τον ιστό που έρχονται σε επαφή.
- Ανθεκτικά στο φυσιολογικό φόρτο του τμήματος που υποκαθιστούν – Αντοχή στις μηχανικές καταπονήσεις.
- Εύκολο να παραχθούν σε ειδικά σχήματα.

- Επαρκή για τις λειτουργικές απαιτήσεις για τις οποίες χρησιμοποιούνται.

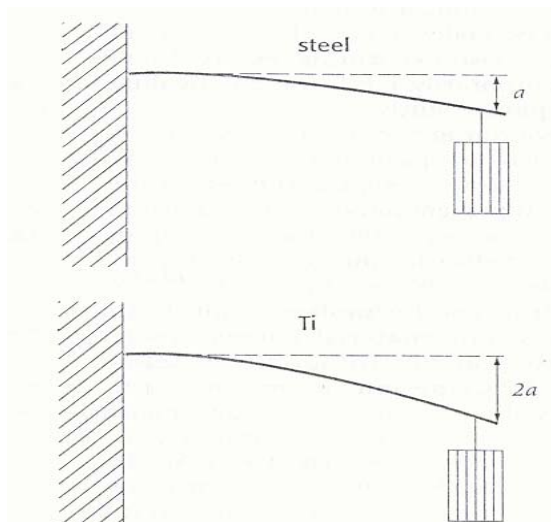
### **A. Βιοσυμβατότητα**

Είναι προφανώς γνωστό ότι υπάρχουν διαφορές μεταξύ ανόργανων και οργανικών υλικών. Οι ερευνητές έδωσαν τους ορισμούς «βιοϋλικό» και «βιοσυμβατότητα» ώστε να προσδιορίσουν τη βιολογική συμπεριφορά των υλικών. *Υλικά βιοσυμβατά καλούνται «βιοϋλικά» και η «βιοσυμβατότητα» είναι ένας περιγραφικός όρος που προσδιορίζει την ικανότητα του υλικού να ανταποκριθεί με ένα φιλικό τρόπο σε κάθε ειδική εφαρμογή. Με απλά λόγια η «βιοσυμβατότητα» αναφέρεται στην αρμονική συνύπαρξη του «βιοϋλικού» με το ζωντανό οργανισμό.*

Η βιοσυμβατότητα ωστόσο μπορεί να διαχωριστεί ανάμεσα στην επιφανειακή και δομική συμβατότητα ενός εμφυτεύματος. Με τον όρο «**επιφανειακή συμβατότητα**» εννοούμε τη χημική, βιολογική και φυσική συμβατότητα του επιφανειακού εμφυτεύματος με τον ιστό. Η «**δομική συμβατότητα**» αναφέρεται στη μηχανική συμπεριφορά των οικείων ιστών. Η δομική συμβατότητα δηλαδή αναφέρεται στις μηχανικές ιδιότητες του υλικού εμφυτεύματος, όπως ο συντελεστής ελαστικότητας του Yang και των ασκούμενων δυνάμεων, η δομή του εμφυτεύματος (δυσκαμψία σαν αποτέλεσμα του ελαστικού συντελεστή) και παροδική παράκαμψη φορτίων στην ενδιάμεση επιφάνεια εμφυτεύματος ιστού. Η αλληλεπίδραση ανάμεσα στο βιοϋλικό και τον ιστό του σώματος είναι επιτυχής όταν η συμβατότητα δομής και επιφάνειας συναντώνται.

### **B. Σκληρότητα - Αντοχή – Ολκιμότητα**

Η σκληρότητα ενός εμφυτεύματος εξαρτάται όχι μόνο από το υλικό, αλλά περισσότερο από το σχέδιο και της διαστάσεις του ίδιου του εμφυτεύματος. Για παράδειγμα, η σύγκριση της σκληρότητα του τιτανίου και του ανοξειδωτου ατσάλι.



**Σχήμα 32.**  
Σχηματική σύγκριση  
σκληρότητας  
ανοξειδωτου ατσάλι και  
τιτανίου.

Ωστόσο η αύξηση του πάχους της πλάκας, κατά μερικά δέκατα του χιλιοστού, αποκαθιστά την σκληρότητα στην κάμψη της πλάκας.

### ➤ **ΑΝΤΟΧΗ**

Ο όρος αντοχή προσδιορίζει το όριο τάσης που το υλικό μπορεί ν' αντέξει χωρίς ρήξη. Συνεπώς, η αντοχή καθορίζει το επίπεδο του μέγιστου φορτίου στο οποίο το εμφύτευμα παραμένει ανέπαφο. Πριν ένα υλικό καταστραφεί, μπορεί να παραμορφωθεί μόνιμα. Και εδώ, οι διαστάσεις του εμφυτεύματος

	ΔΙΕΘΝΗ ΠΡΟΤΥΠΑ	ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΟΝ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟ MPα	ΕΠΙΜΗΚΥΝΣΗ %
<b>ΚΑΘΑΡΟ Ti</b>	ISO 5832-2	min 680	<b>min 10</b>
<b>Ti-6Al-7Nb</b>	ISO 5832-11	min 900	<b>min 10</b>
<b>ΑΝΟΞΕΙΔΩΤΟ ΑΤΣΑΛΙ</b>	<b>ISO 5832-1</b>	<b>min 860</b>	<b>min 10</b>

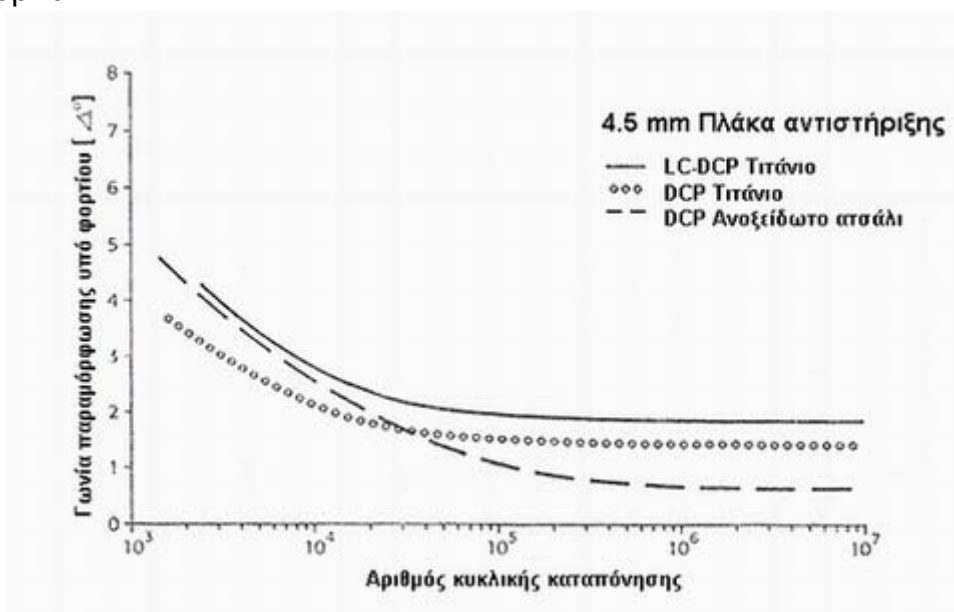
είναι συχνά πιο σημαντικές από την αντοχή του υλικού. Παραδείγματος χάρη η αντοχή του καθαρού τιτανίου είναι περίπου 10% λιγότερη από του ανοξειδωτου ατσάλι.

**Πίνακας 10.** Συγκριτικός πίνακας μηχανικής αντοχής σε εφελκυσμό σε εμφυτεύματα τιτανίου και ανοξειδωτου ατσάλι.

Όμως μια ελάχιστη αύξηση του πάχους του υλικού αντισταθμίζει τη διαφορά στην αντοχή του.

Η αντοχή χαρακτηρίζει το όριο της τάσης στο οποίο το αποτέλεσμα είναι η άμεση καταστροφή.

Η αντίσταση σε επαναλαμβανόμενα φορτία, που μπορεί να οδηγήσουν σε αστοχία λόγω κόπωσης, είναι πιο σημαντική από την αντοχή. Σε σύγκριση με το ασάλι, το τιτάνιο παρουσιάζει λιγότερη ανθεκτικότητα σε μεμονωμένα φορτία αλλά μεγαλύτερη όταν δρουν επαναλαμβανόμενα φορτία.



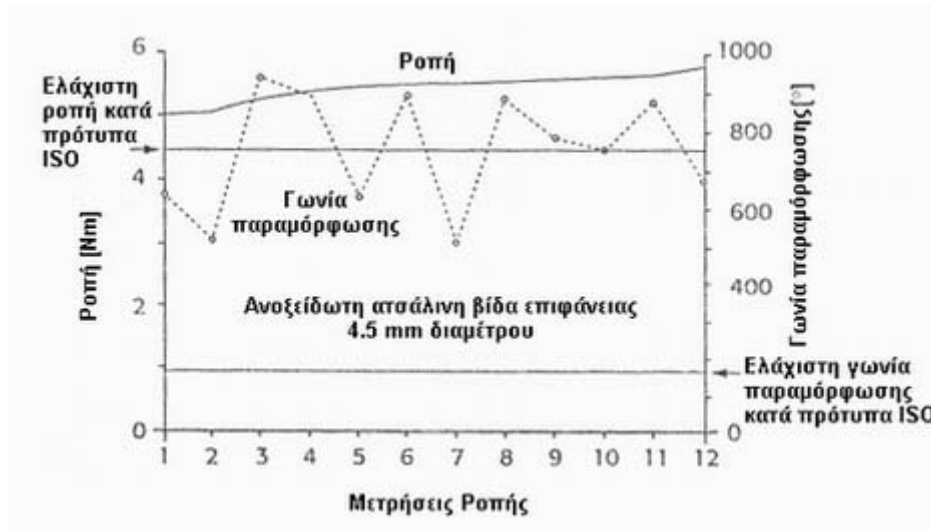
**Διάγραμμα 3** . Καμπύλες αντίστασης από την εφαρμογή επαναλαμβανόμενων φορτίων σε εμφυτεύματα τιτανίου και ανοξειδωτου ασάλι.

### ➤ ΟΛΚΙΜΟΤΗΤΑ

Χαρακτηρίζει την ανοχή του υλικού σε πλαστική παραμόρφωση. Γενικός κανόνας είναι πως τα υλικά υψηλής αντοχής, όπως τα κράματα τιτανίου, προσφέρουν λιγότερη ολκιμότητα από το ασάλι.

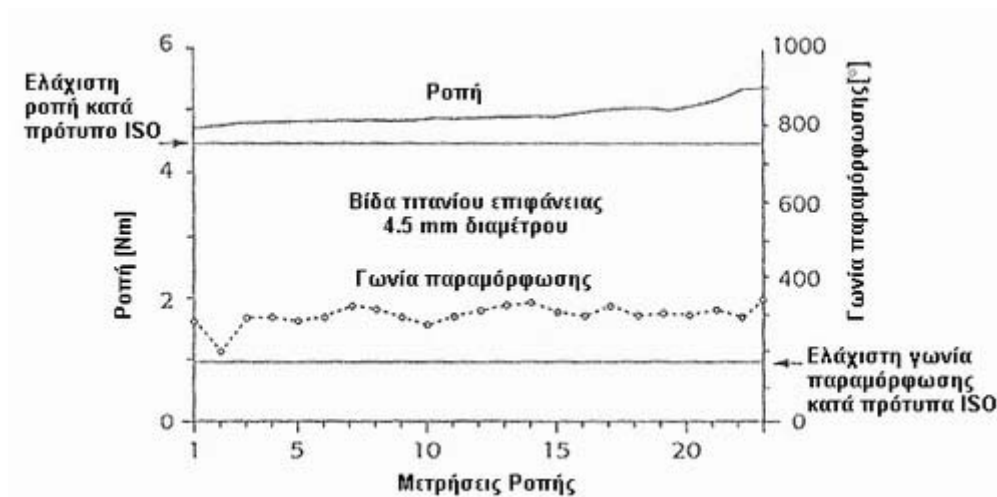
Η ολκιμότητα προειδοποιεί για την αστοχία του εμφυτεύματος, ως ένα βαθμό, όπως κατά την τοποθέτηση βίδας. Σύμφωνα με διεθνή πρότυπα,

μια βίδα 4,5 mm αντέχει πάνω από μια πλήρη στροφή αφού έχει περάσει στην ελαστική της περιοχή.



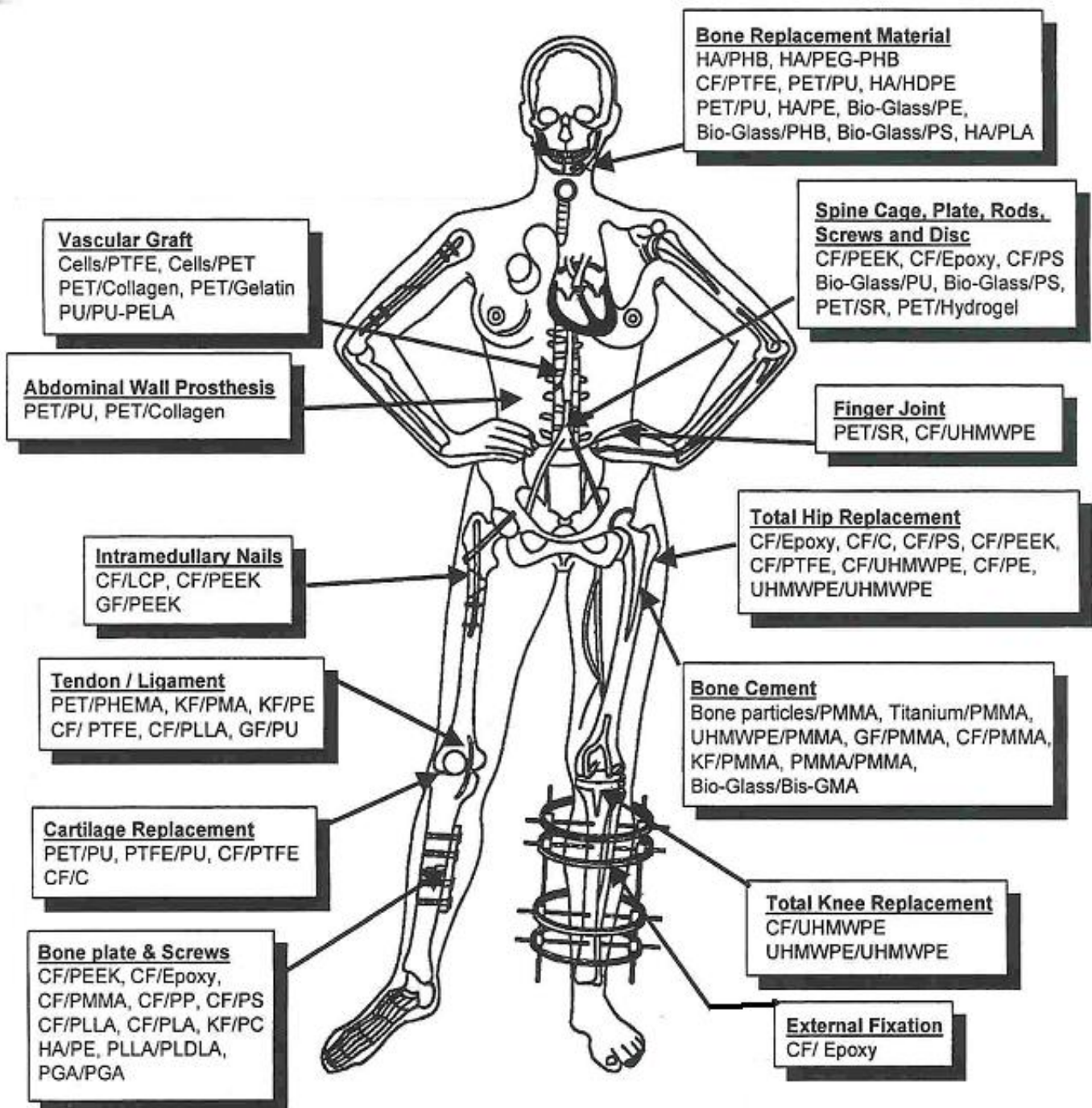
**Διάγραμμα 4 .** Αντοχής στην ολκιμότητα σε βίδα εμφύτευμα από ανοξειδωτο αστάλι.

Το τιτάνιο έχει μικρή ολκιμότητα και γι' αυτό η ρήξη του είναι πιο απότομη.



**Διάγραμμα 5.** Αντοχή στην ολκιμότητα σε βίδα εμφύτευμα από τιτάνιο.

Τα πιθανά προβλήματα λόγω της χαμηλής ολκιμότητας του τιτανίου, μπορούν ν' αντιμετωπιστούν από το σχέδιο του εμφυτεύματος.



CF: carbon fibers, C: carbon, GF: glass fibers, KF: kevlar fibers, PMMA: Polymethylmethacrylate, PS: polysulfone, PP: Polypropylene, UHMWPE: ultra-high-molecular weight polyethylene, PLDLA: poly(L-DL-lactide), PLLA: poly (L-lactic acid), PGA: polglycolic acid, PC: polycarbonate, PEEK: polyetheretherketone; HA: hydroxyapatite, PMA: polymethylacrylate, BIS-GMA: bis-phenol A glycidyl methacrylate, PU: polyurethane, PTFE: polytetrafluoroethylene, PET: polyethyleneterephthalate, PEA: polyethylacrylate, SR: silicone rubber, PELA: Block co-polymer of lactic acid and polyethylene glycol, LCP: liquid crystalline polymer, PHB: polyhydroxybutyrate, PEG: polyethyleneglycol, PHEMA: poly(20hydroxyethyl methacrylate)

**Εικόνα 6.** Σχηματική απεικόνιση της ποικιλίας των βιοϋλικών (κυρίως κράματα βιοϋλικών ) που χρησιμοποιούνται στο ανθρώπινο σώμα, αλλά και σε διάφορα σχήματα.



Βιοϋλικά που χρησιμοποιήθηκαν ως δοκίμια-στόχοι στην πτυχιακή

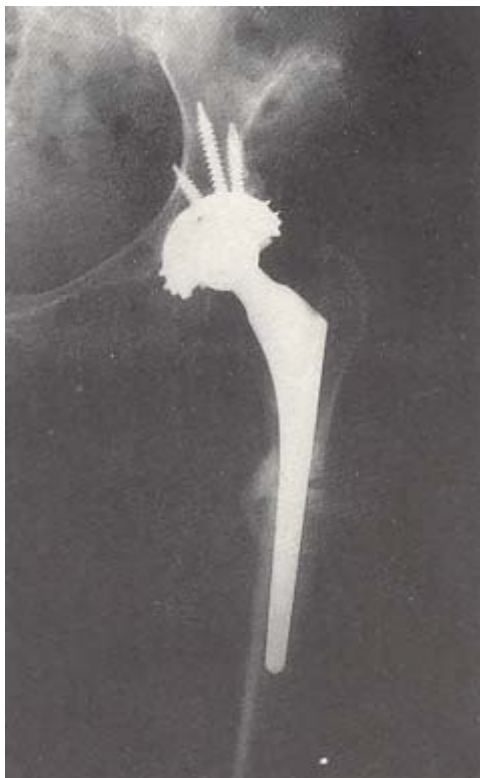
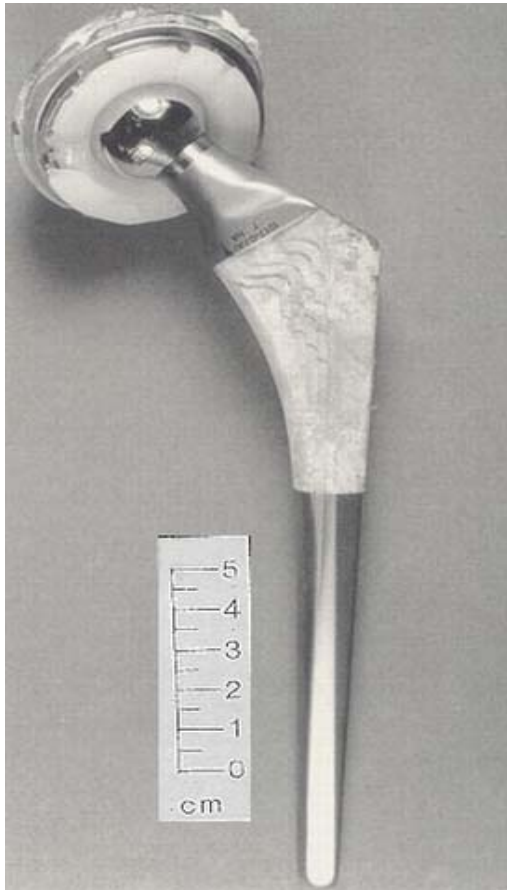


ΔΟΚΙΜΙΟ 1<sup>ο</sup>

Ενδοπρόθεση «Furlong» της εταιρείας  
Joint Replacement Instrumentation

**Βάρος 175 gr.**

	<b>ΥΛΙΚΟ</b>	<b>ΔΙΑΣΤΑΣΕΙΣ</b>
<b>ΚΕΦΑΛΗ</b>	Τιτάνιο Ενιαίο με το στέλεχος ISO 5832-2	32 mm
<b>ΣΤΕΛΕΧΟΣ</b>	Τιτάνιο ISO 5832-2	Μήκος: 135 - 150 mm Διατομή στελέχους: 10/12/14.5/18 mm



**ΔΟΚΙΜΙΟ 2<sup>ο</sup>**

Ενδοπρόθεση «**OMNIFIT Interface System**»  
της εταιρείας Osteosics-Stryker

**Βάρος 185 gr.**

ΥΛΙΚΟ	ΔΙΑΣΤΑΣΕΙΣ
Cr-Fe	-
Ενιαίο με το στέλεχος	-
Titanium με επικάλυψη στο άνω τριτμήμορο με υδροξυαπατίτη	Μήκος: 149-159-169 mm Διατομή στελέχους: 149-159-169 mm



### ΔΟΚΙΜΙΟ 3<sup>ο</sup>

Για την αυτοκόπτουσα αυτή βίδα στήριξης δεν γνωρίζουμε την εταιρεία που την κατασκευάζει, παρά μόνο ότι χρησιμοποιείται σε πορώδη οστά. Επίσης δεν μας είναι γνωστά ούτε τα υλικά κατασκευής της.

#### **Διαστάσεις:**

**Διάμετρος:** 4,0 mm

**Σπείρωμα:** 1,75 mm

**Μήκος:** 15,0 mm

### ΔΟΚΙΜΙΟ 4<sup>ο</sup>



Για την πλάκα αυτή αντιστήριξης καταγμάτων δεν γνωρίζουμε την εταιρεία που την κατασκευάζει, αλλά γνωρίζουμε ότι είναι τύπου U.S.A . Επίσης δεν γνωρίζουμε τα υλικά από τα οποία αποτελείται. Παρά μόνο τις **διαστάσεις** της:

**Τρύπες:** 16 mm & 30 mm

**Μήκος:** 16,0 mm \* 4,8 mm

### 3. II. ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΙ ΙΣΤΟΙ

Για δεοντολογικούς λόγους και μόνο δεν μπορέσαμε να χρησιμοποιήσουμε ανθρώπινα οστά στα πειράματά μας, αν και αυτό θα ήταν το ιδανικό, μίας και τα βιοϋλικά που εξετάστηκαν στην πτυχιακή αυτή είχαν προηγουμένως χρησιμοποιηθεί σε ανθρώπους. Επομένως τα όποια συμπεράσματα έβγαιναν από τα πειράματα σε αυτά θα είχαν ιδιαίτερη και ακριβέστερη σημασία. Παρότι τα πειράματά μας δεν πραγματοποιήθηκαν σε ανθρώπινο οστό, τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τις μετρήσεις σε ζωικό οστό είναι ενδεικτικά της κατάστασης που προσομοιάζουμε.

Το οστό ιδανικά θα πρέπει να προσεγγίζει το ανθρώπινο, για να έχουν μεγαλύτερη αξία τα αποτελέσματα του πειράματος.

Έτσι η επιλογή του καταλληλότερου είδους οστού, είναι το οστό χοίρου (ωμοπλάτη), μετά την κατάλληλη προετοιμασία. Από τα οστά αρχικά αφαιρούνται τα υπολείμματα του μυϊκού ιστού, που πιθανόν υπάρχουν σε αυτά και στην συνέχεια πλένονται με σαπούνι και ξεπλένονται με άφθονο αποιονισμένο νερό. Έπειτα επιλέγουμε τα πιο λευκά τμήματα του οστού με ομοιόμορφο χρώμα επιφάνειας και κόβουμε από αυτά μικρότερα τεμάχια περίπου 3,5 \* 1,5 cm. Τα δείγματα αυτά οστού έχουν σχήμα και διαστάσεις περίπου σαν ένα πλακίδιο μικροσκοπίου και ο λόγος είναι προκειμένου τα δείγματα να μπορούν να χρησιμοποιηθούν με ευκολία στα πειράματα.



**Εικόνα 7.**

Πλακίδια από οστό χοίρου.

Αντιπροσωπευτικό δείγμα εξέτασης από την κατηγορία των βιολογικών υλικών.

#### 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ

Το φάσμα εκπομπής ενός πλάσματος παραγόμενου μέσω της αλληλεπίδρασης της ακτινοβολίας laser και ενός υλικού-στόχου εξαρτάται από το χρόνο. Έτσι για τις μερικές πρώτες εκατοντάδες nsec, υπάρχει ένα ισχυρό συνεχές υπόβαθρο που οφείλεται κυρίως στην ακτινοβολία πέδησης, το οποίο καλύπτει τις φασματικές γραμμές των ατόμων και των ιόντων. Επειδή όμως αυτό το συνεχές υπόβαθρο αποσβένεται γρηγορότερα από τις φασματικές γραμμές των ατόμων και των ιόντων, η μέτρηση εκτελείται με χρονική καθυστέρηση σε σχέση με την χρονική στιγμή δημιουργίας του πλάσματος. Αυτή είναι και η αρχή της χρονικά αναλυμένης φασματοσκοπίας (Time Resolved Spectroscopy), όπου εμπειρικά πια μας υποδεικνύει ότι μια κατάλληλη χρονική καθυστέρηση λήψης μέτρησης (Time Delay) είναι γύρω στα 100 nsec, και αυτή επιλέγουμε και εμείς. Έτσι και οι υπόλοιποι παράμετροι των μετρήσεων, που για όλα τις μετρήσεις παραμένουν ίδιες, είναι οι εξής:

Τάση πηγής Laser	600 Volts	650 Volts	750 Volts
Ενέργεια Laser	15 mJ	16.25 mJ	18.75 mJ
Σχισμή εισόδου (Slit)	10 $\mu\text{m}$	10 $\mu\text{m}$	10 $\mu\text{m}$
Χρονική καθυστέρηση λήψης της μέτρησης ( Gate Delay)	100 nsec	100 nsec	100 nsec
Χρονική ολοκλήρωση (Gate Width)	1500 nsec	1500 nsec	1500 nsec

Πίνακας 11. Συγκεντρωτικός πίνακας παραμέτρων μετρήσεων.

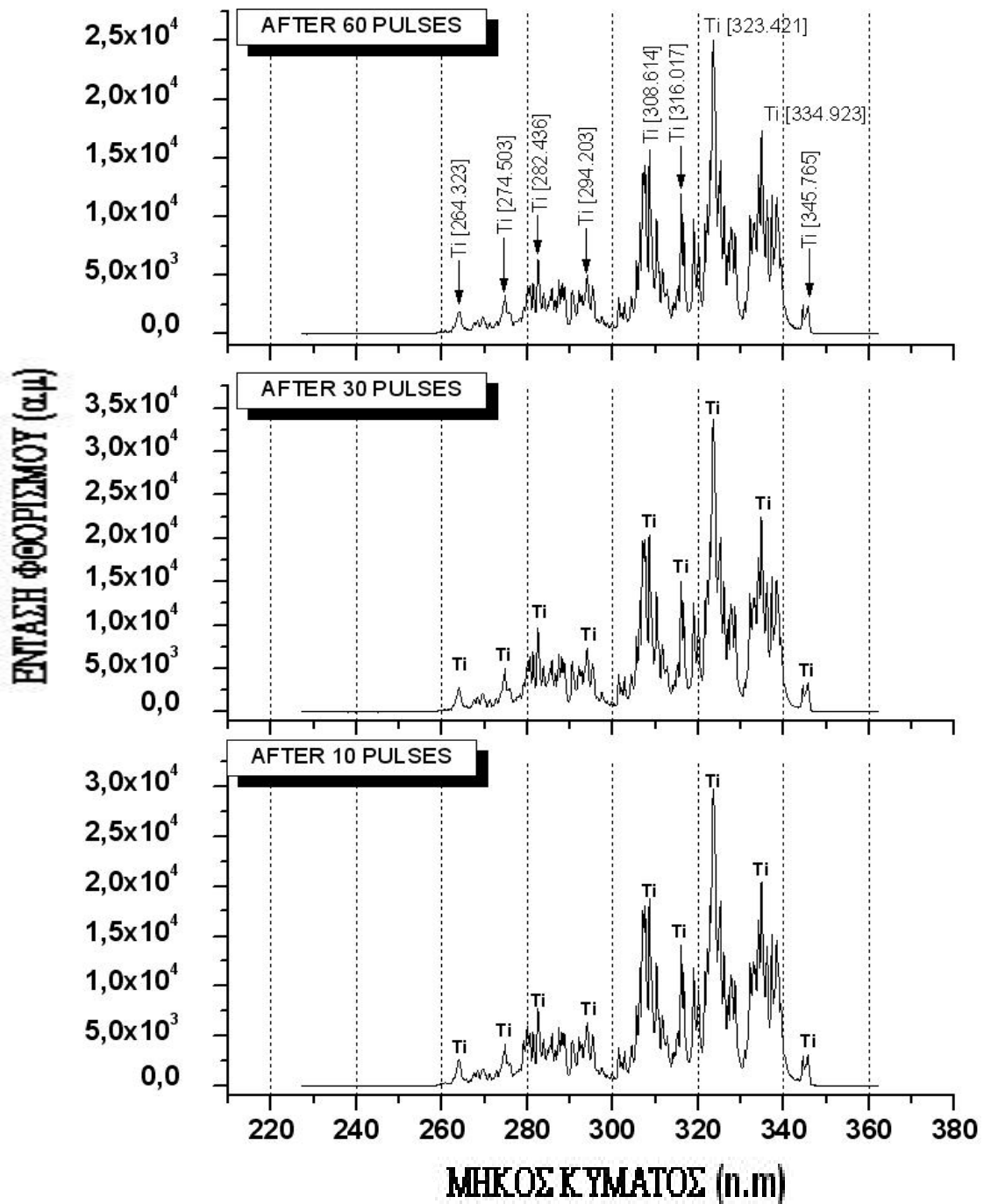
## ΔΟΚΙΜΙΟ 1<sup>ο</sup>

### **A. ΚΕΦΑΛΗ ΤΗΣ ΠΡΟΘΕΣΗΣ**

Το φάσμα εκπομπής του διαγράμματος θα είναι από την περιοχή της κεφαλής του ισχίου-μοσχεύματος. Αφού πρώτα αφαιρέσουμε το συνεχές υπόβαθρο που οφείλεται στο σκεδαζόμενο φως τόσο του φασματογράφου όσο και του περιβάλλοντος χώρου διεξαγωγής του πειράματος, παρουσιάζουμε το φάσμα εκπομπής του δοκιμίου, πρώτα για τα **15 mJ**, μετά για τα **16.25 mJ** και τέλος για τα **18,75 mJ** ενέργειας παλμού του laser.


Στην επιλεγμένη αυτή περιοχή επαναλάβαμε σε τρία τυχαία σημεία 60 επαναλήψεις παλμών laser 15 mJ ενέργειας. Το αποτέλεσμα του διαγράμματος θα είναι το άθροισμα των τριών αυτών επαναλήψεων. Το στοιχείο που ανιχνεύθηκε και ταυτοποιήθηκε σύμφωνα με τα μήκη κύματος των φασματικών γραμμών εκπομπής των στοιχείων που παραθέτει το **National Institute of Standards and Technology (NIST)** στο **HandBook of Chemistry** και μπορούμε να δούμε και στο παράρτημα της εργασίας αυτής, είναι το **Τιτάνιο (Ti)**. Ανιχνεύθηκαν ευδιάκριτα, με υψηλές τιμές σε ένταση φθορισμού [**Intensity (a.u)**] όλες οι φασματικές γραμμές του στοιχείου του **Τιτανίου (Ti)**, επομένως πιστοποιούμε με απόλυτη βεβαιότητα ότι η κεφαλή της πρόθεσης αποτελείται από τιτάνιο. Μάλιστα η σύγκριση του πειραματικού φάσματος εκπομπής τιτανίου, με το φάσμα εκπομπής του τιτανίου συγκέντρωσης 99.9% (διαγράμματος 6β) μας παρέχει και την πληροφορία ότι η συγκέντρωση του τιτανίου στην εξεταζόμενη περιοχή είναι υψηλή. Αυτό γίνεται κατανοητό στο συγκριτικό διάγραμμα από την ταύτιση της έντασης φθορισμού των φασματικών γραμμών του τιτανίου, τόσο για το πειραματικό φάσμα, όσο και για το φάσμα αναφοράς (Τιτάνιο 99,9% συγκέντρωσης). Και ο λόγος είναι εφόσον τα δύο φάσματα εκπομπής έχουν ληφθεί με τις ίδιες τιμές παραμέτρων: μήκος κύματος και ένταση δέσμης laser, αριθμό παλμών, gate delay και gate width στη λήψη του φάσματος και για την ίδια ποσότητα μάζας υλικού που αποδομείται παρουσιάζουν ίδια ένταση φθορισμού στις γραμμές εκπομπής τους, πως το εξεταζόμενο υλικό ταυτίζεται με το υλικό αναφοράς όχι μόνο στη σύσταση, αλλά και στην συγκέντρωση. Αν το εξεταζόμενο υλικό


δεν είχε την ίδια συγκέντρωση, η ένταση φθορισμού των φασματικών γραμμών του θα διέφερε από αυτή του φάσματος αναφοράς.

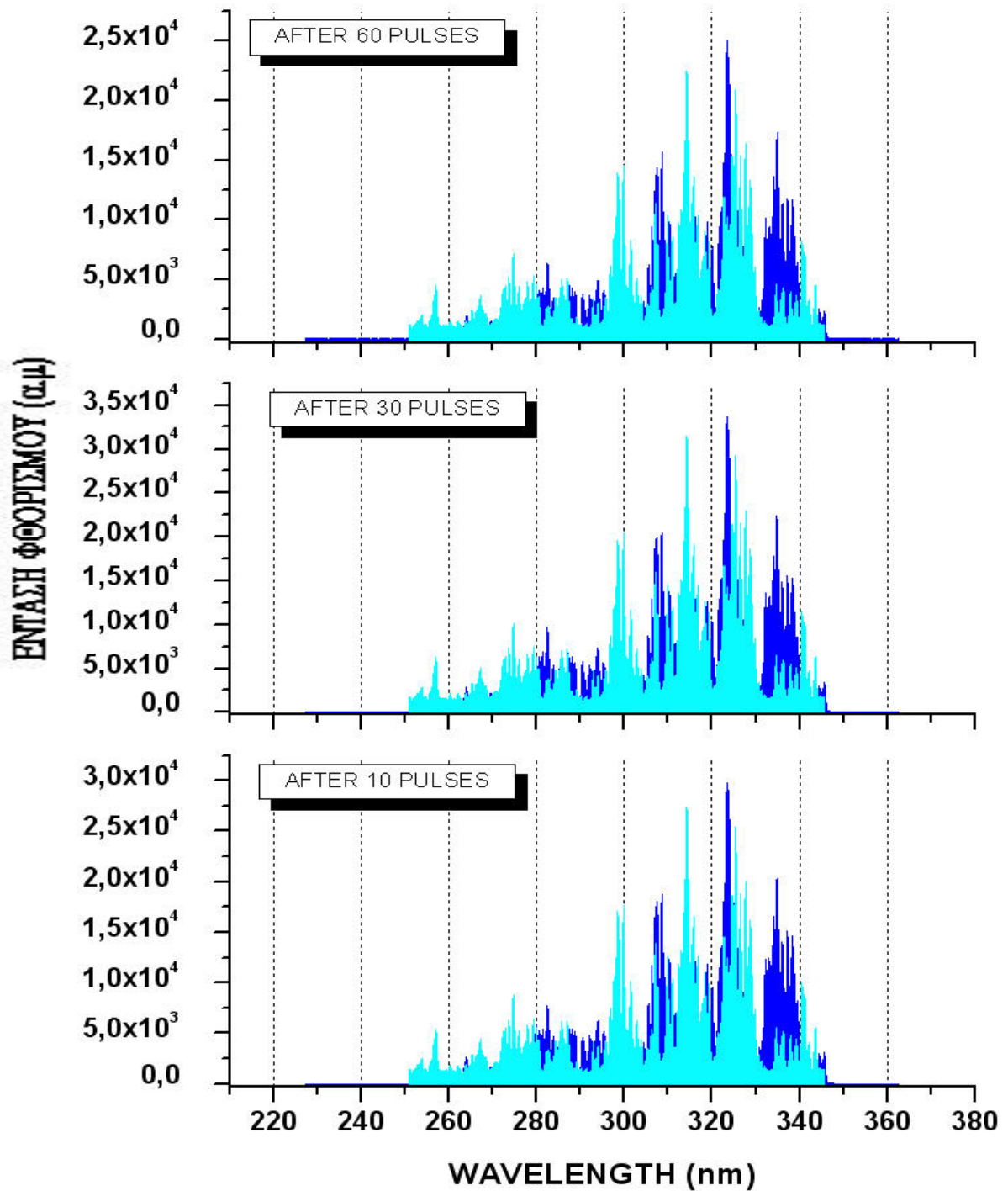


**Διάγραμμα 6α.** Ανιχνεύθηκε και ταυτοποιήθηκε το στοιχείο Τιτάνιο (Ti) στη περιοχή αυτή του 1<sup>ου</sup> δοκιμίου για ενέργεια παλμού laser 15 mJ.



 :Το φάσμα εκπομπής του Ti όπως μας δίδεται από γνωστό δείγμα Ti συγκέντρωσης 99,9 %.

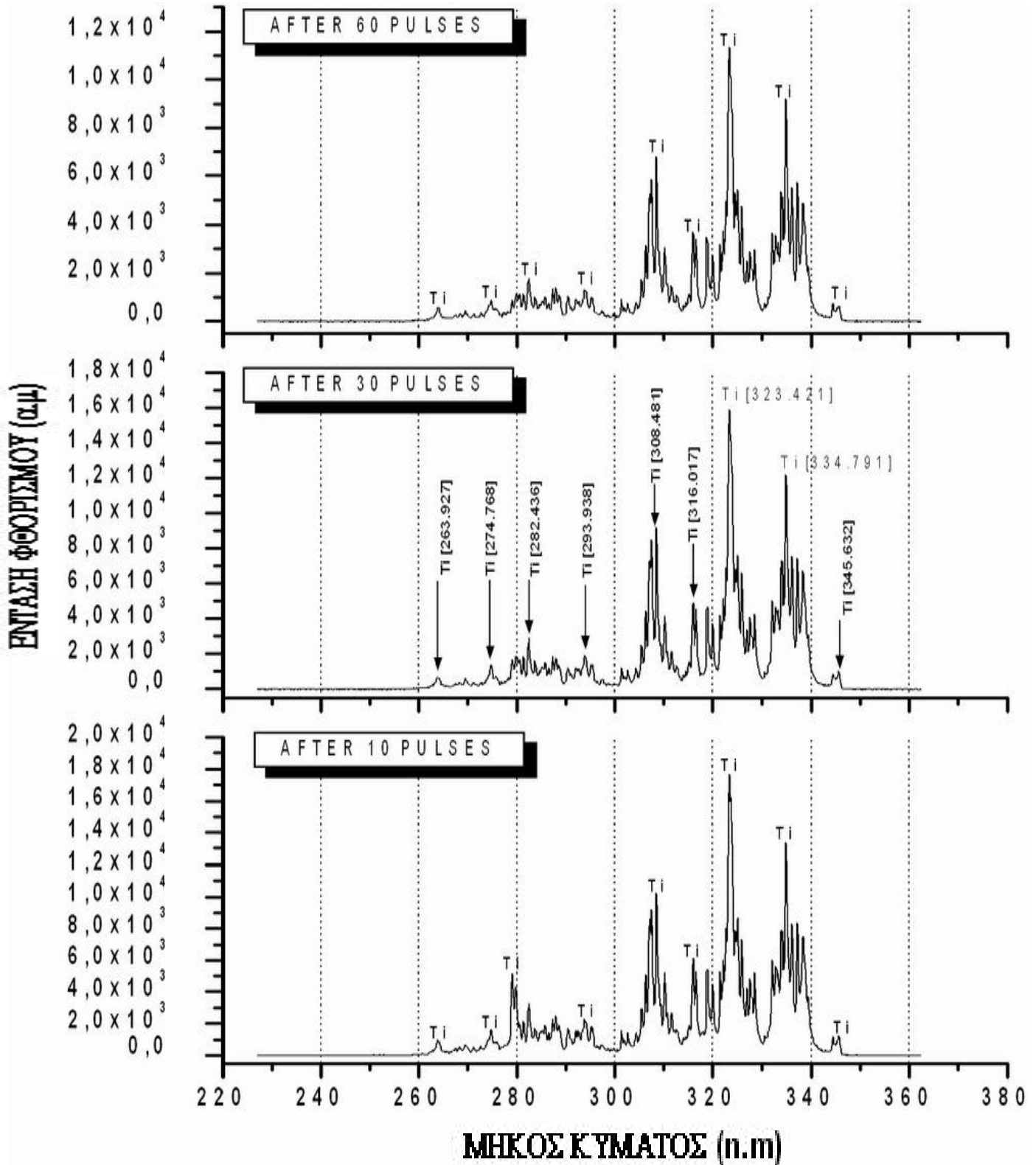
 :Το φάσμα εκπομπής του Ti όπως το λαμβάνουμε από την περιοχή εξέτασης του 1<sup>ου</sup> δοκιμίου στα 15 mJ ενέργειας παλμού.





## ΜΗΚΟΣ ΚΥΜΑΤΟΣ (n.m)

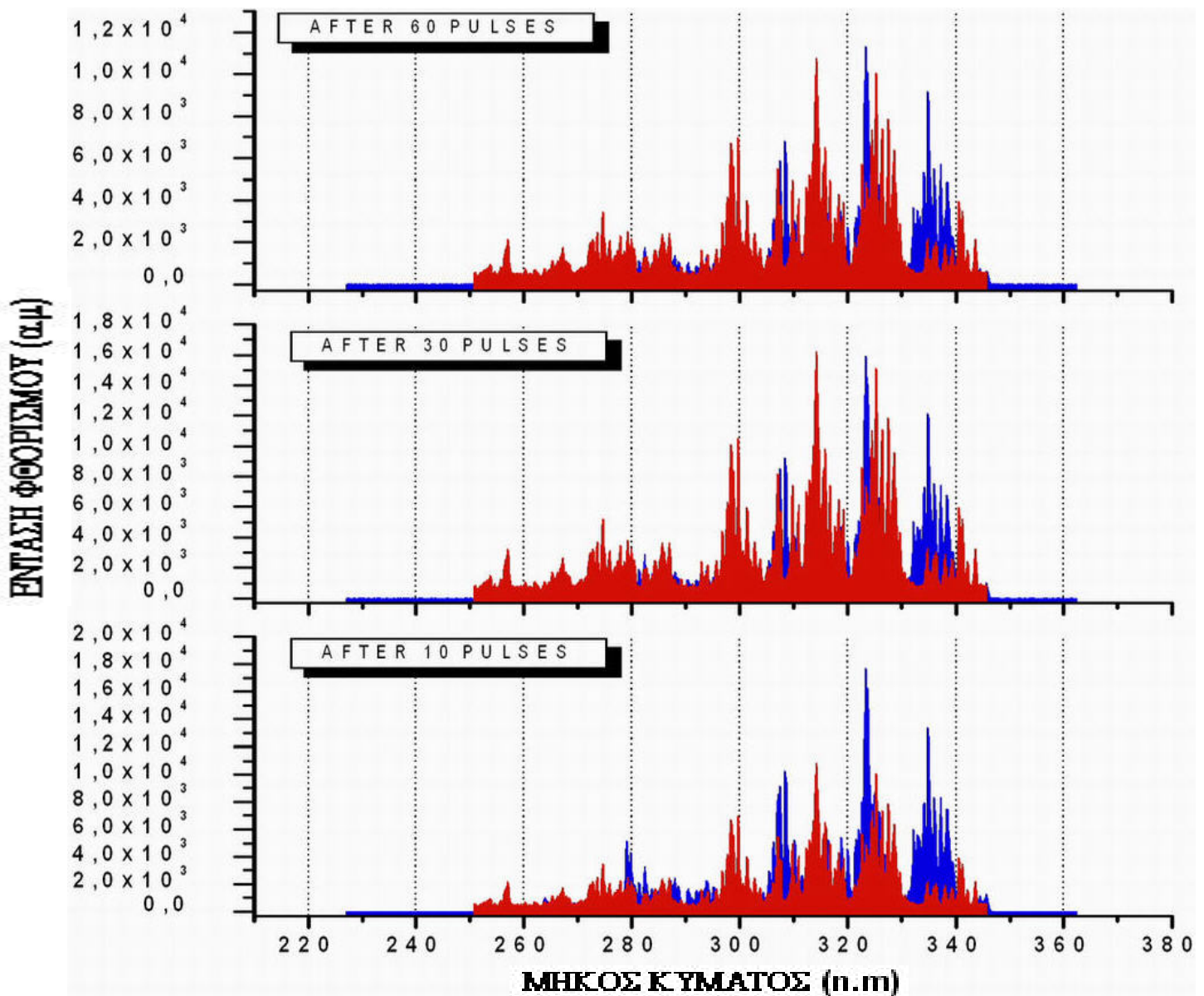
**Διάγραμμα 6β.** Σύγκριση του φάσματος εκπομπής του τιτανίου γνωστής συγκέντρωσης, με το πειραματικό φάσμα εκπομπής Ti του 1<sup>ου</sup> δοκιμίου στην περιοχή της κεφαλής για ενέργεια παλμού laser 15 mJ.



**Διάγραμμα 6γ.** Ταυτοποίηση του Ti στην κεφαλή της πρόθεσης για 10 - 30 - 60 παλμούς, με ενέργειες παλμού laser 16.25 mJ.

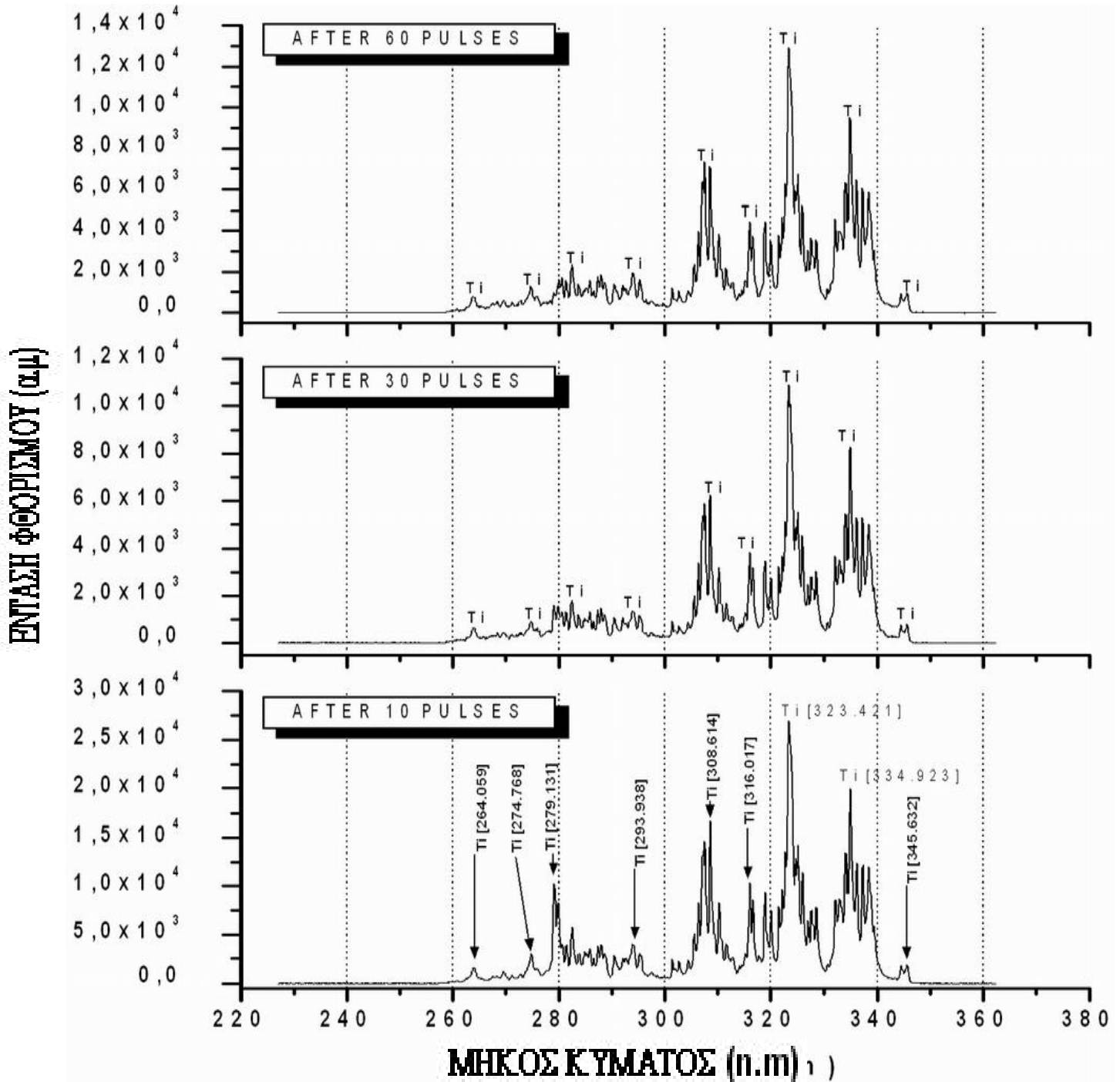
**■** :Το φάσμα εκπομπής του **Ti** όπως μας δίδεται από γνωστό δείγμα **Ti** συγκέντρωσης 99,9 %.

**■** :Το φάσμα εκπομπής του **Ti** όπως το λαμβάνουμε από την περιοχή εξέτασης του 1<sup>ο</sup> δοκιμίου ενέργειας παλμού laser 16,25 mJ.





**Διάγραμμα 6δ.** Σύγκριση του φάσματος εκπομπής του **Ti** γνωστής συγκέντρωσης, με το πειραματικό φάσμα εκπομπής **Ti** του

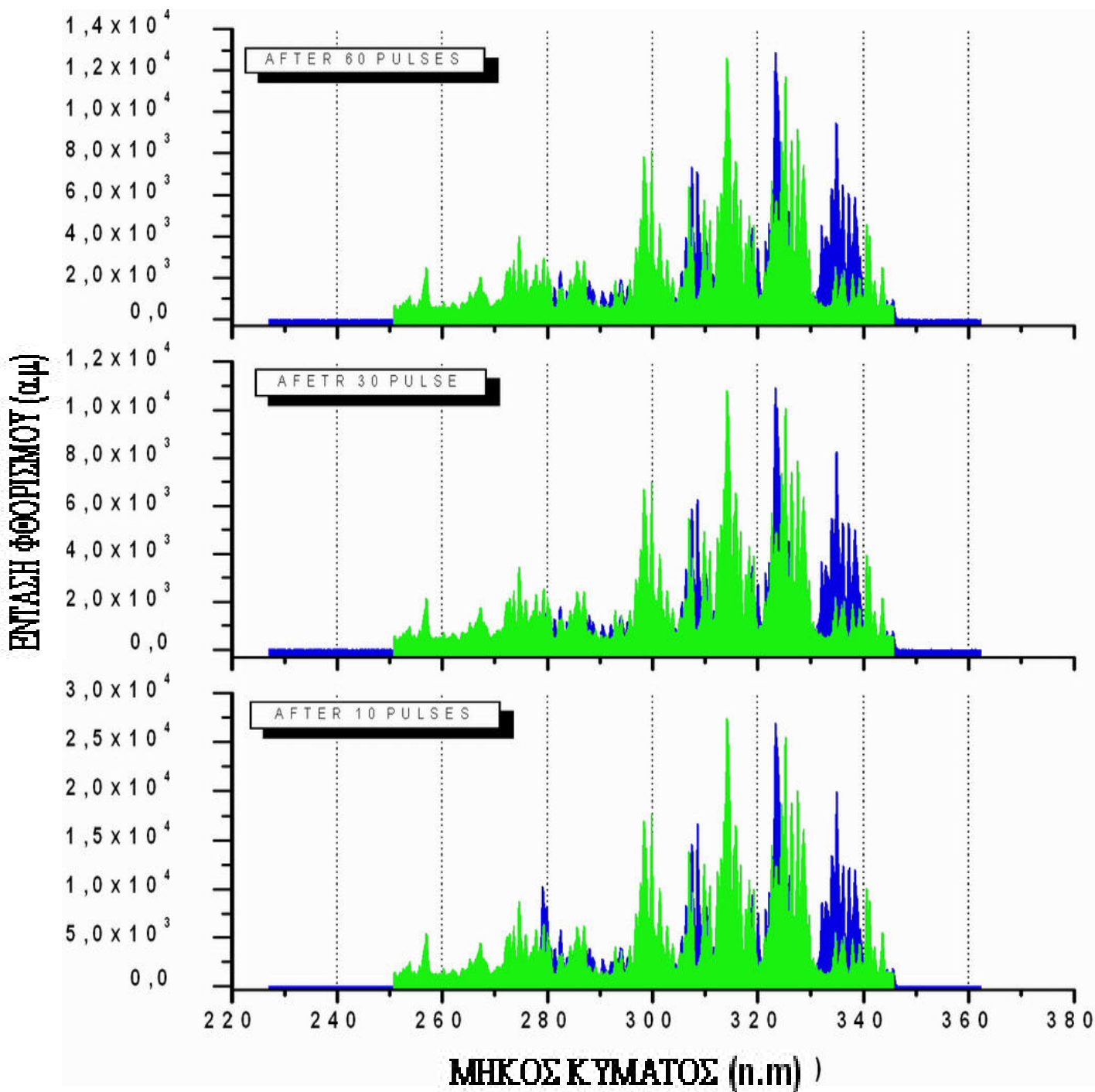
1<sup>ου</sup> δοκιμίου στην περιοχή της κεφαλής για ενέργεια παλμού laser 16,25 mJ.



**Διάγραμμα 6ε.** Ταυτοποίηση του Ti στην κεφαλή της πρόθεσης για 10 - 30 - 60 παλμούς, με ενέργειας παλμού laser 18.75 mJ.

 :Το φάσμα εκπομπής του Τι όπως μας δίδεται από γνωστό δείγμα Τι συγκέντρωσης 99,9 %.

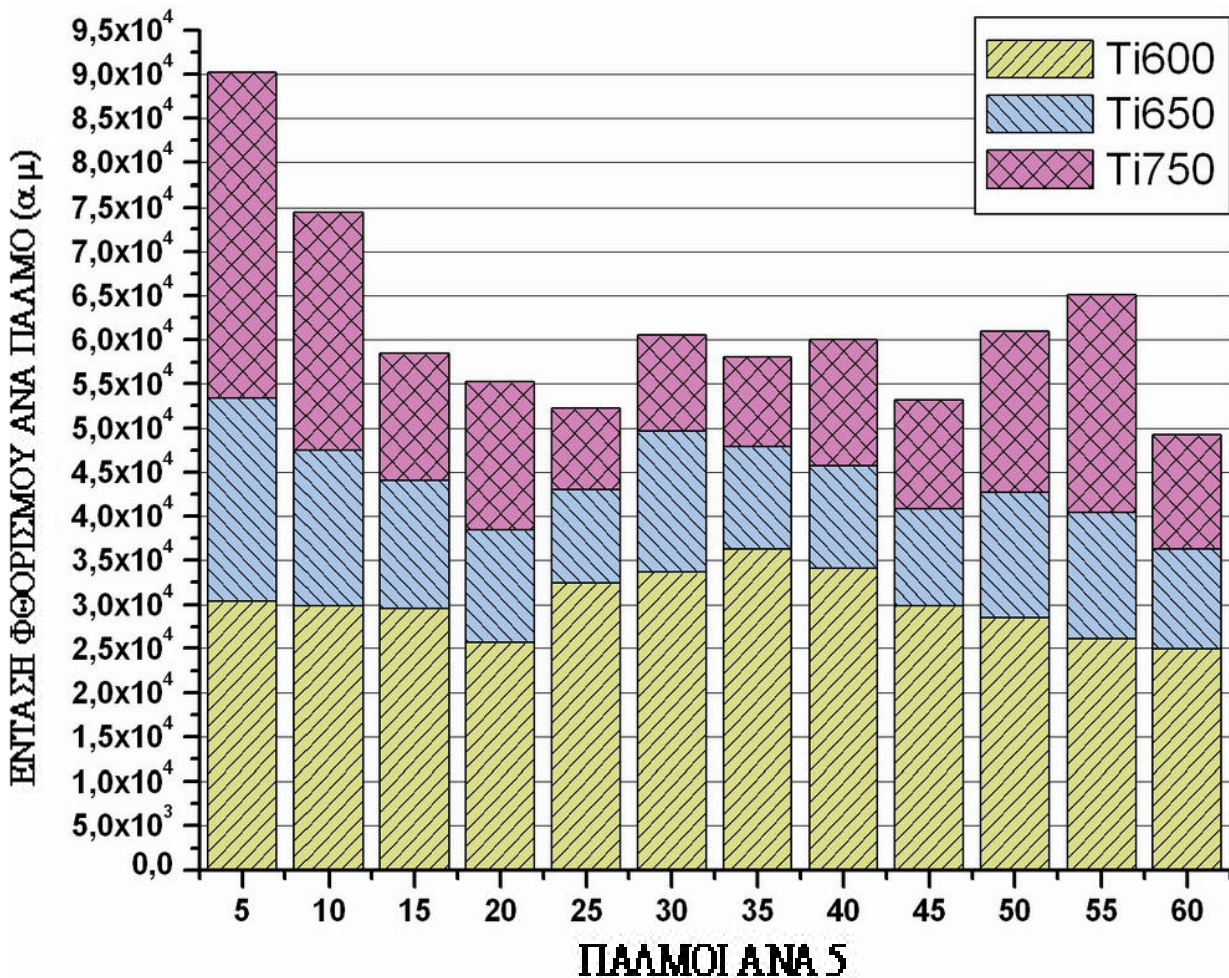
 :Το φάσμα εκπομπής του Τι όπως το λαμβάνουμε από την περιοχή εξέτασης του 1<sup>ο</sup> δοκιμίου ενέργειας παλμού laser 18,75 mJ.



Διάγραμμα 6στ. Σύγκριση του φάσματος εκπομπής του τιτανίου γνωστής



συγκέντρωσης, με το πειραματικό φάσμα εκπομπής Ti του 1<sup>ου</sup> δοκιμίου στην περιοχή της κεφαλής για ενέργεια παλμού laser 18,75 mJ.



**Διάγραμμα 7.** Απεικόνιση της έντασης του φθορισμού [Intensity (a.u)] και στις τρεις διαφορετικές ενέργειες παλμού laser ανά 5 παλμούς.

**ΣΧΟΛΙΑ-ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ 1<sup>ΟΥ</sup> ΔΟΚΙΜΙΟΥ (ΠΕΡΙΟΧΗ ΚΕΦΑΛΗΣ)**

Ο ποιοτικός και κατεπέκταση ποσοτικός έλεγχος της εξεταζόμενης περιοχής θα μπορούσε να είχε τελειώσει στα 15 mJ ενέργειας laser για 1 έως 60 παλμούς. Παρόλα αυτά όμως οι μετρήσεις συνεχίστηκαν και για τις υπόλοιπες ενέργειες για 1 έως 60 παλμούς. Τα φάσματα αυτά εκπομπής του εξεταζόμενου υλικού απόδειξαν το αναμενόμενο. Δηλαδή πως οι χαρακτηριστικές γραμμές που ανιχνεύθηκαν ταυτοποιούνται για το στοιχείο

του Τιτανίου ανεξάρτητα της έντασης φθορισμού τους. Και αυτό γιατί από την στιγμή που η ένταση παλμού laser αρκεί για την αποδόμηση του υλικού-στόχου η σύσταση του υλικού μπορεί να ανιχνευθεί έστω και με δυσκολία (λόγω της υψηλής συνεχής ακτινοβολίας). Η μόνη παράμετρος που μεταβάλλεται είναι η ένταση φθορισμού. Και πράγματι σύμφωνα με το διάγραμμα 7 η αύξηση της ενέργειας παλμών επιφέρει και αύξηση της έντασης φθορισμού των χαρακτηριστικών γραμμών. Αυτό που χρίζει ιδιαίτερης σημασίας είναι η βέλτιστη επιλογή των τιμών των παραμέτρων του time delay και gate width που μας αποδίδουν αυτή τη μεγάλη αύξηση έντασης φθορισμού, στην αύξηση της έντασης laser και όχι κάποια μικρότερη όπως θα συμβαίνει αν οι τιμές των παραμέτρων, παραδείγματος χάρη είναι μικρότερες. Τότε η λήψη του φάσματος θα ξεκινούσε όσο ακόμα η συνεχής ακτινοβολία θα ήταν υψηλή και ενώ η πραγματική ένταση φθορισμού των χαρακτηριστικών γραμμών θα ήταν υψηλή, θα ανιχνεύαμε μία μικρότερη ένταση φθορισμού δυσανάλογη για την ένταση της δέσμης laser.

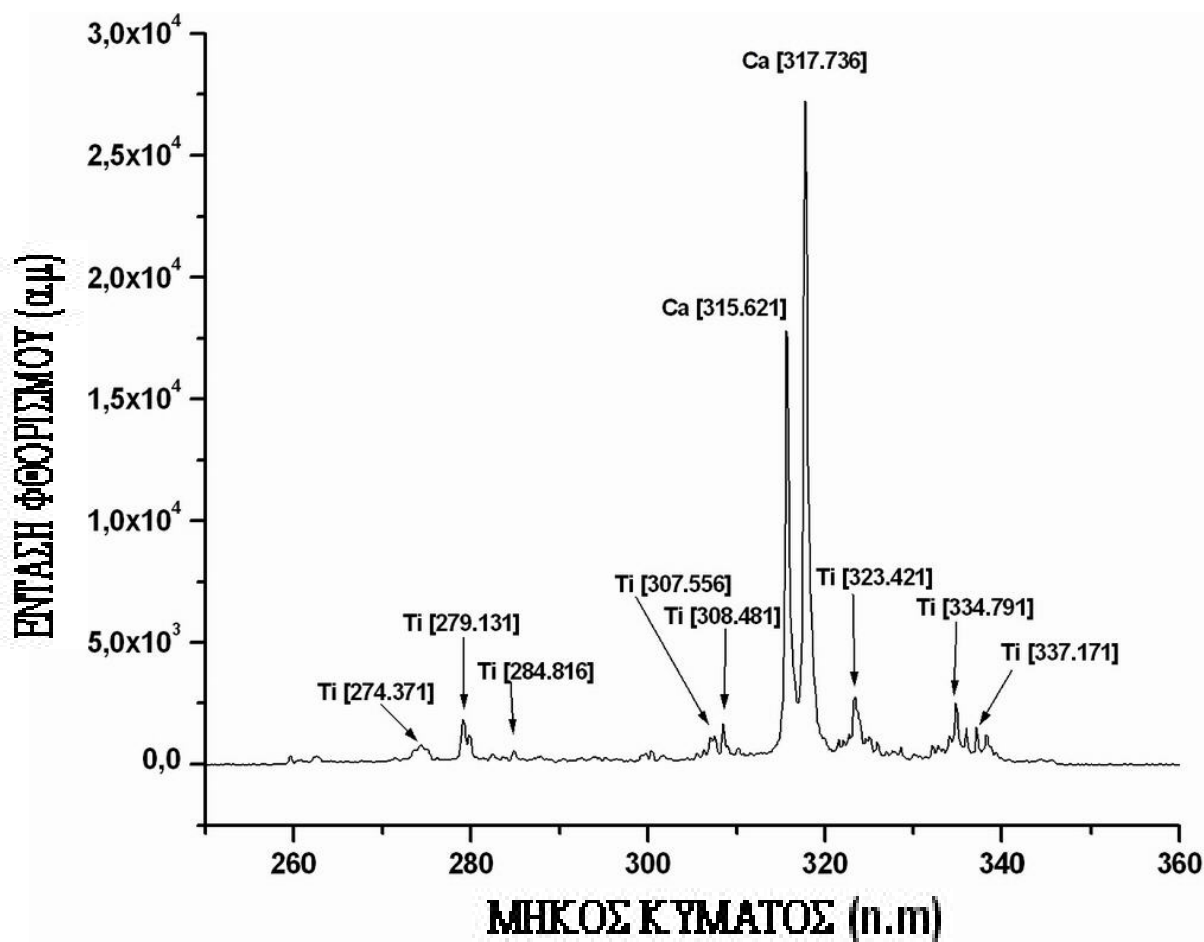
Ακριβώς ίδια αποτελέσματα έχουμε για την σύσταση του 1<sup>ου</sup> δοκιμίου στην περιοχή του σπειραίου και για τις τρεις διαφορετικές ενέργειες παλμών laser. Υπολογίζοντας ότι το αποτέλεσμα του φάσματος εκπομπής του δοκιμίου ήταν το άθροισμα των αποτελεσμάτων τριών τυχαίων σημείων του δοκιμίου. Έτσι λόγω της ομοιότητας των αποτελεσμάτων κρίνεται περιττό να περιληφθούν. Με σιγουριά πλέον μπορούμε να αποφανθούμε πως ολόκληρο το 1<sup>ο</sup> δοκίμιο (κεφαλή και σπειραίος) αποτελείται από Τιτάνιο μεγάλης συγκέντρωσης.

Τέλος, στα διαγράμματα της σύγκρισης του φάσματος εκπομπής Τιτανίου (Ti) από το 1<sup>ο</sup> δοκίμιο και για τις τρεις διαφορετικές ενέργειες παλμών laser, με το αντίστοιχο φάσμα εκπομπής του Τιτανίου (Ti) συγκέντρωσης 99.9%, η μικρή διαφορά στην κλίμακα του μήκους κύματος που παρατηρείται οφείλεται στην διαφορετική επιλογή στο κέντρο λήψης του φάσματος στο λογισμικό χειρισμού της ICCD κάμερας. Στις πειραματικές μετρήσεις το κέντρο ήταν ακριβώς στα 300 nm, ενώ στο φάσμα εκπομπής αναφοράς του Τιτανίου ήταν στα 310 nm. Παρόλα αυτά το αποτέλεσμα του ποιοτικού και ποσοτικού ελέγχου του 1<sup>ου</sup> δοκιμίου δεν αλλοιώνεται καθόλου. Γιατί η ένταση φθορισμού

και το μήκος κύματος των χαρακτηριστικών γραμμών εκπομπής τιτανίου αναφοράς και πειραματικού τιτανίου, είναι ίδιες. Απλά αλλάζει το μήκος κύματος αναφοράς τους στην γραφική απεικόνιση.

## ΔΟΚΙΜΙΟ 2<sup>ο</sup>

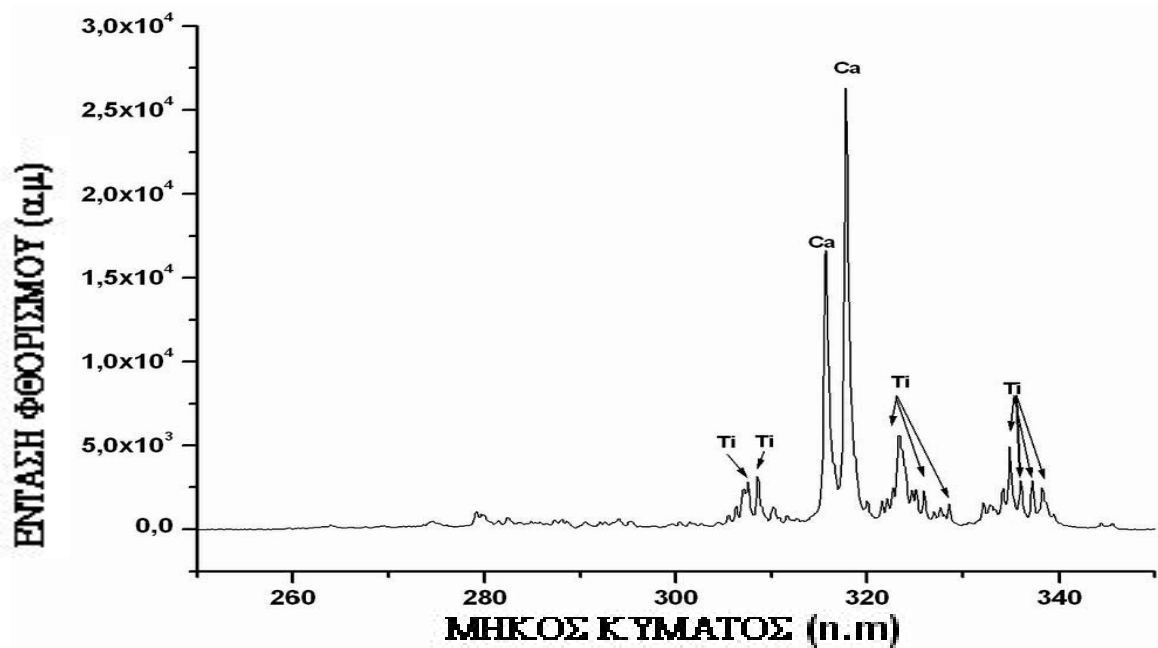
### A. 1<sup>ο</sup> ΤΡΙΤΗΜΟΡΟ ΤΟΥ ΣΤΕΙΛΕΟΥ ΤΟΥ ΜΟΣΧΕΥΜΑΤΟΣ



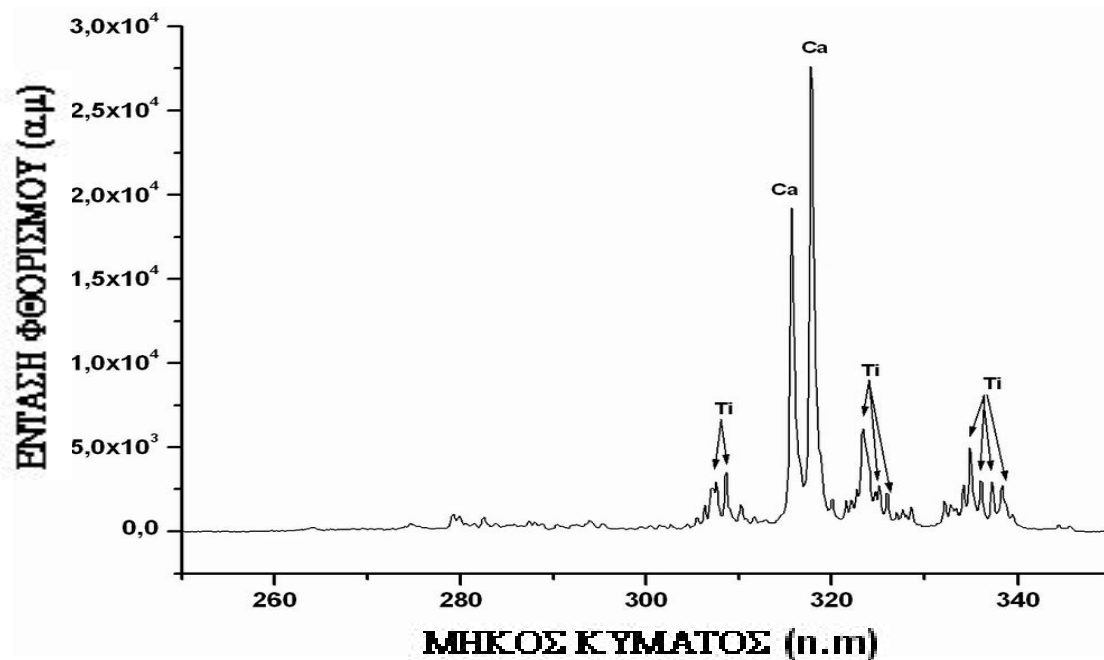
**Διάγραμμα 8.** Φάσμα εκπομπής 2<sup>ου</sup> δοκιμίου, περιοχή πρώτου τριτημόρου μετά από 10 επαναλήψεις παλμών laser ενέργειας 16,25 mJ.

Και στο 2<sup>ο</sup> αυτό δοκίμιο ακολουθήθηκε ίδια τακτική, όπου το απεικονιζόμενο φάσμα είναι αποτέλεσμα άθροισης τριών φασμάτων εκπομπής από τρία τυχαία σημεία της εξεταζόμενης περιοχής μετά από 10 παλμούς laser, ενέργειας 15 mJ. Ανιχνεύθηκαν και ταυτοποιήθηκαν, σύμφωνα και με τις αντίστοιχες τιμές του Παραρτήματος, οι φασματικές γραμμές των στοιχείων του **Τιτανίου (Ti)** και του **Ασβεστίου (Ca)**. Όσο αφορά το στοιχείο του

ασβεστίου ήταν αναμενόμενο να ανιχνευθεί διότι στην εξεταζόμενη περιοχή το δοκίμιο είναι καλυμμένο με υδροξυαπατίτη, δηλαδή ενώσεις του ασβεστίου.



**Διάγραμμα 9.** Φάσμα εκπομπής 2<sup>ου</sup> δοκιμίου, περιοχή πρώτου τριτημόρου μετά από 30 επαναλήψεις παλμών laser ενέργειας 16,25 mJ.



**Διάγραμμα 10.** Φάσμα εκπομπής 2<sup>ου</sup> δοκιμίου, περιοχή πρώτου τριτημόρου μετά από 60 επαναλήψεις παλμών laser ενέργειας 16,25 mJ.



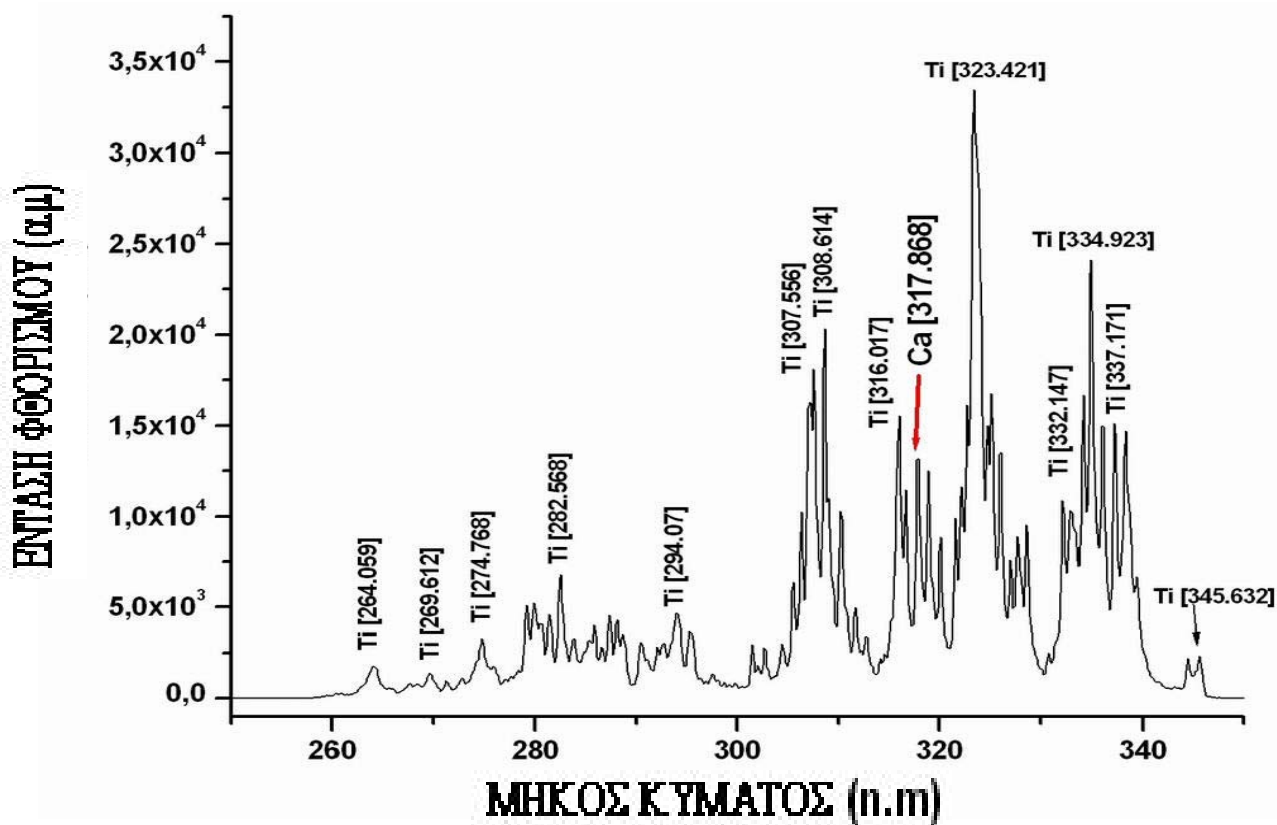
## ΣΧΟΛΙΑ-ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

### 1<sup>ΟΥ</sup> ΤΡΙΤΗΜΟΡΟ ΤΟΥ ΣΤΕΙΛΕΟΥ ΤΟΥ 2<sup>ΟΥ</sup> ΔΟΚΙΜΙΟΥ

Και μετά από 30 παλμούς laser ενέργειας 16,25 mJ στην περιοχή αυτή του 2<sup>ου</sup> δοκιμίου εξακολουθούμε να ανιχνεύουμε ασβέστιο. Θα ακολουθήσει το άθροισμα του φάσματος εκπομπής μιας νέα τριάδας τυχαίων σημείων στην ίδια περιοχή του δοκιμίου με περισσότερους παλμούς στην ίδια ενέργεια (16,25 mJ) προκειμένου να ανιχνευθεί η σύσταση και κάτω από την επίστρωση υδροξυαπατίτη .

Στο διάγραμμα 10 παρατηρούμε πως συνεχίζουμε να ανιχνεύουμε ασβέστιο σε υψηλότερη ένταση φθορισμού. Ταυτόχρονα αυξάνει και η ένταση φθορισμού των γραμμών του τιτανίου. Αυτό συμβαίνει γιατί αυξάνοντας η ένταση του παλμού laser, αυξάνεται η οπτική ενέργεια που προσδίδεται στο πλάσμα, το πλάσμα με την σειρά του συνεχίζει να ιονίζεται και όταν αποδιεγείρεται εκπέμπει ακτινοβολία σε υψηλότερη ένταση φθορισμού των χαρακτηριστικών γραμμών των στοιχείων του.

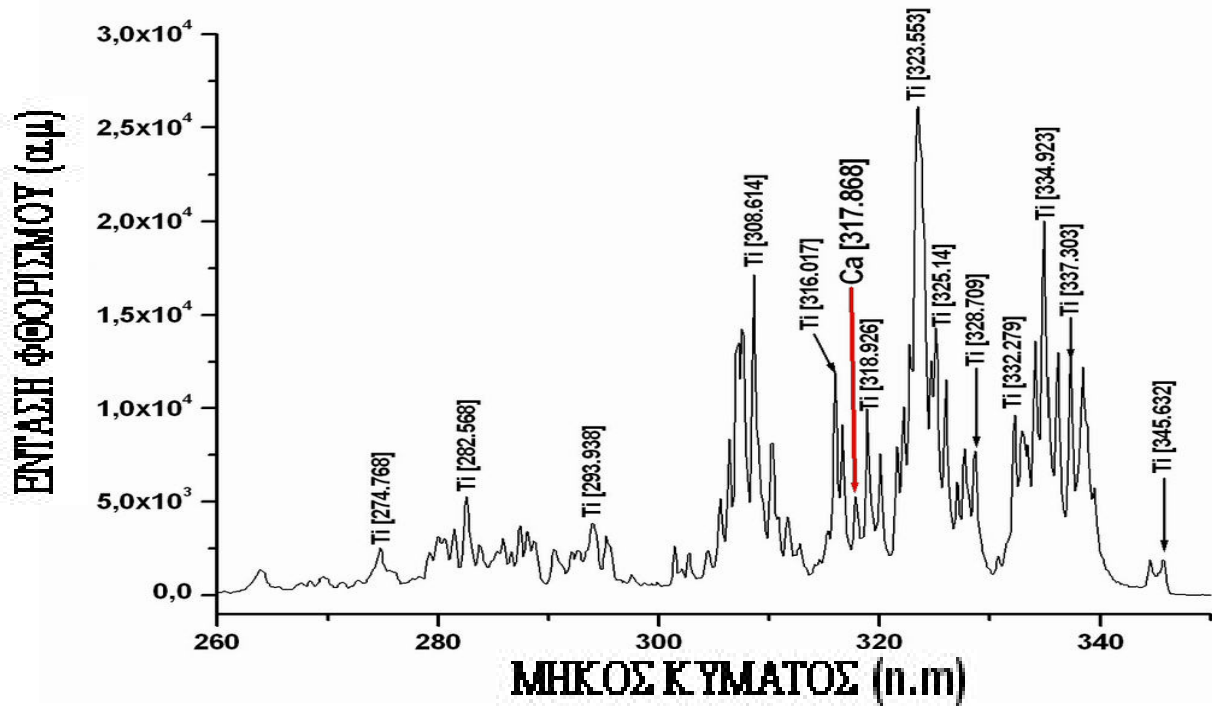
Ακολουθεί το άθροισμα του φάσματος εκπομπής μιας νέας τριάδας τυχαίων σημείων στην ίδια περιοχή του δοκιμίου με μεγαλύτερης ενέργειας παλμούς laser (18,75 mJ). Με το τρόπο αυτό περισσότερη μάζα του υλικού της επίστρωσης θα αποδομηθεί και θα αποκαλυφθεί η σύσταση κάτω από αυτήν. Ή ακόμα να ανιχνευθούν και άλλα στοιχεία στην επίστρωση που τώρα δεν διακρίνονται, γιατί η ενέργεια αυτή παλμού δεν τους επιτρέπει να εκπέμπουν ακτινοβολία με μία ένταση φθορισμού που θα είναι ανιχνεύσιμη, δηλαδή πέρα από την συνεχή ακτινοβολία. Πάντως όπως διαφαίνεται από τα ως τώρα φάσματα το κυρίαρχο στοιχείο κάτω από την επίστρωση πρέπει να είναι το τιτάνιο. Χωρίς αυτό όμως να αποκλείει την ύπαρξη και κάποιου άλλου στοιχείου (μικρής περιεκτικότητας αν φυσικά υπάρχει) στο υπόστρωμα που τώρα δεν διακρίνεται, επειδή καλύπτεται από τις έντονες φασματικές γραμμές του τιτανίου .



**Διάγραμμα 11.** Φάσμα εκπομπής 2<sup>ου</sup> δοκιμίου, περιοχή πρώτου τριτημόρου μετά από 10 επαναλήψεις παλμών laser ενέργειας 18,75 mJ.

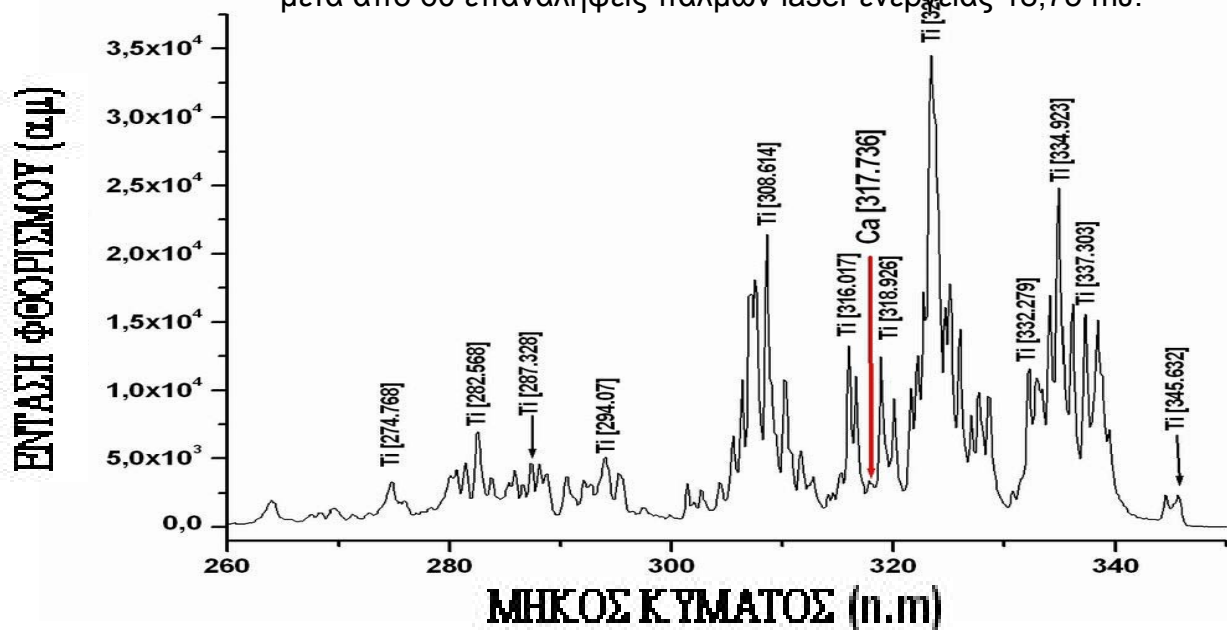
Έπειτα από 10 παλμούς ενέργειας 18,75 mJ παρατηρούμε πως οι φασματικές γραμμές του ασβεστίου υποχωρούν σε ένταση φθορισμού. Σε αντίθεση με τις φασματικές γραμμές του τιτανίου που αυξάνεται. Αρχίζει να διαφαίνεται πως οι συνεχείς παλμοί στην περιοχή της επίστρωση του υδροξυαπατίτη με μεγάλη ενέργεια κατάφεραν να αποβάλλουν ικανό υλικό ώστε πλέον τα φάσματα εκπομπής που λαμβάνουμε να προέρχονται από τη βάση του δοκιμίου. Το γεγονός αυτό φαίνεται αρκετά πιθανό πλέον επειδή οι χαρακτηριστικές γραμμές που ανιχνεύονται και ταυτοποιούνται είναι όλες οι φασματικές γραμμές του τιτανίου. Νωρίτερα (με 16.25 mJ ενέργεια laser) πάλι ανιχνεύονταν το στοιχείο του τιτανίου, αλλά μόνο οι έντονες (ψηλές σε μήκος κύματος και φθορισμό) χαρακτηριστικές γραμμές του. Αυτό σημαίνει ότι η

ενέργεια παλμού ήταν αρκετή ώστε να απομακρύνει μάζα του υλικού της επίστρωσης όσο το πάχος της, αλλά και ότι το υλικό βάσης είναι το τιτάνιο μίας και σε αυτή τη μεγάλη ενέργεια παλμού αν υπήρχε κάποιο άλλο στοιχείο θα μπορούσε να εκπέμψει ακτινοβολία έντασης φθορισμού πολύ πέρα της συνεχής ακτινοβολίας με αποτέλεσμα οι έντονες έστω γραμμές του να ανιχνεύονταν.

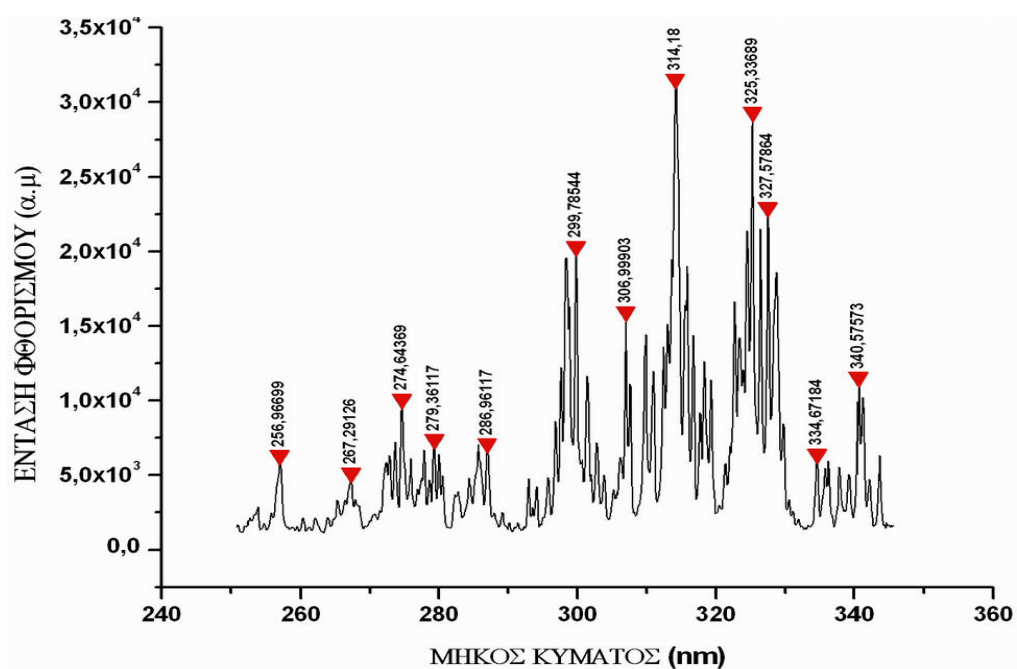


**Διάγραμμα 12.** Φάσμα εκπομπής 2<sup>ου</sup> δοκιμίου, περιοχή πρώτου τριτημόρου μετά από 30 επαναλήψεις παλμών laser ενέργειας 18,75 mJ.

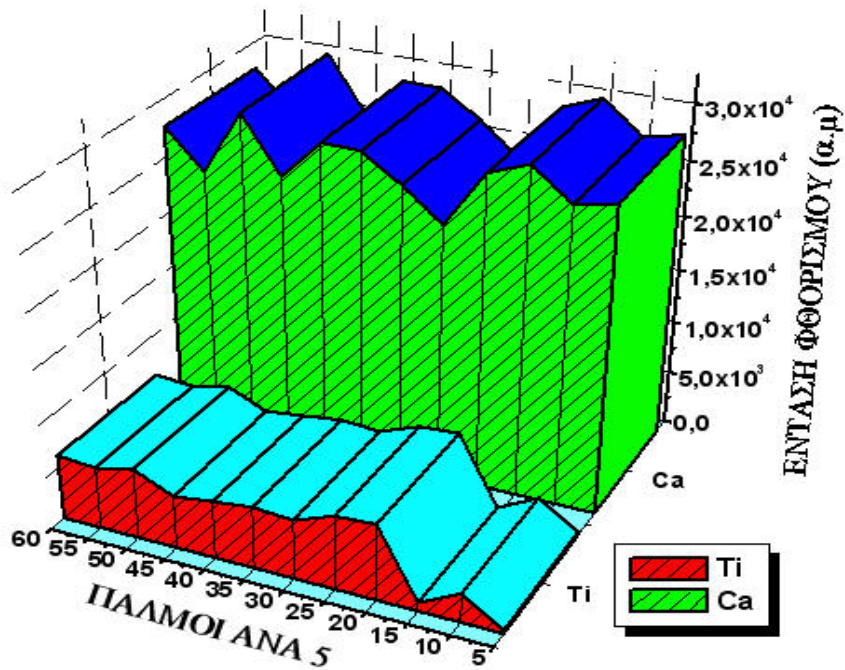
**Διάγραμμα 13.** Φάσμα εκπομπής 2<sup>ου</sup> δοκιμίου, περιοχή πρώτου τριτημόρου μετά από 60 επαναλήψεις παλμών laser ενέργειας 18,75 mJ.



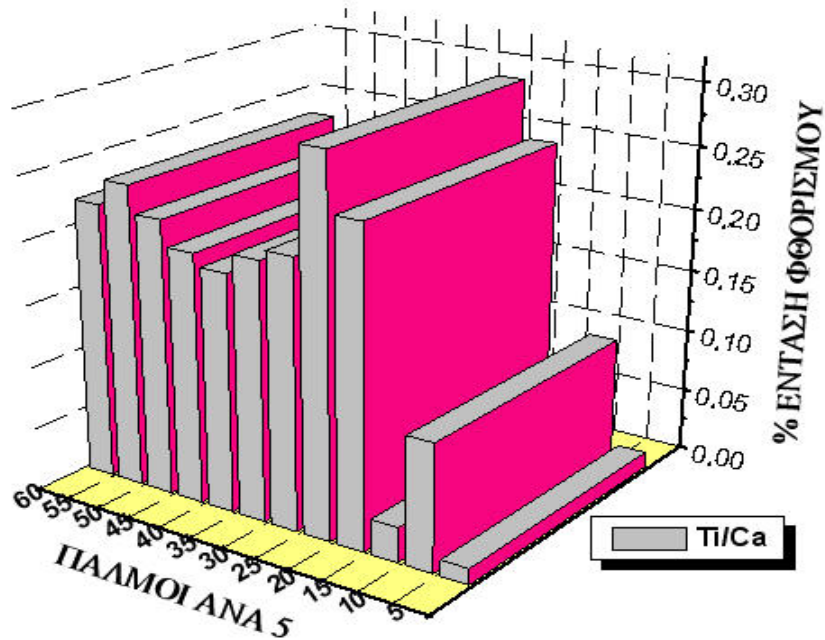
Στο διάγραμμα 12 παρατηρούμε πως η ένταση φθορισμού του ασβεστίου (**Ca**) μειώνεται ακόμα περισσότερο, όπου στο διάγραμμα 13 χάνεται εντελώς. Πράγμα που σημαίνει ότι δεν λαμβάνουμε πλέον φάσματα από το υπόστρωμα, που κυριαρχούσε το ασβέστιο (**Ca**), αλλά και ότι στο φάσμα της βάσης του δοκιμίου απουσιάζει το ασβέστιο. Για το στοιχείο του τιτανίου (**Ti**) ανιχνεύονται όλες οι χαρακτηριστικές γραμμές του και σε υψηλή ένταση φθορισμού. Από το γεγονός αυτό καταλαβαίνουμε πως το τιτάνιο (**Ti**) είναι το μοναδικό στοιχείο της βάσης, πράγμα που ισχυροποιείτε ακόμα περισσότερο ελλείψει του ασβεστίου από το φάσμα του 12<sup>ου</sup> διαγράμματος (φάσμα κάτω από την επίστρωση). Το επόμενο διάγραμμα (14<sup>ο</sup>) είναι από μία περιοχή εκτός της επίστρωσης του υδροξυαπατίτη και ταυτίζεται με το φάσμα εκπομπής του τιτανίου συγκέντρωσης 99,9%. Άρα το 2<sup>ο</sup> δοκίμιο αποτελείται από καθαρό τιτάνιο στη βάση του με επίστρωση υδροξυαπατίτη στο 1<sup>ο</sup> τριτημόρο του. Ακολουθούν τα συγκριτικά διαγράμματα (15<sup>ο</sup>-17<sup>ο</sup>) της έντασης φθορισμού ανά παλμούς στις ενέργειες δέσμης laser (16,25-18,75 mJ αντίστοιχα), για την κατανόηση των ενδείξεων που οδήγησαν στο αποτέλεσμα της σύστασης του 2<sup>ου</sup> δοκιμίου.



**Διάγραμμα 14.** Φάσμα εκπομπής 2<sup>ου</sup> δοκιμίου, περιοχή εκτός πρώτου τριτημόρου μετά από 60 επαναλήψεις παλμών laser ενέργειας 18,75 mJ.

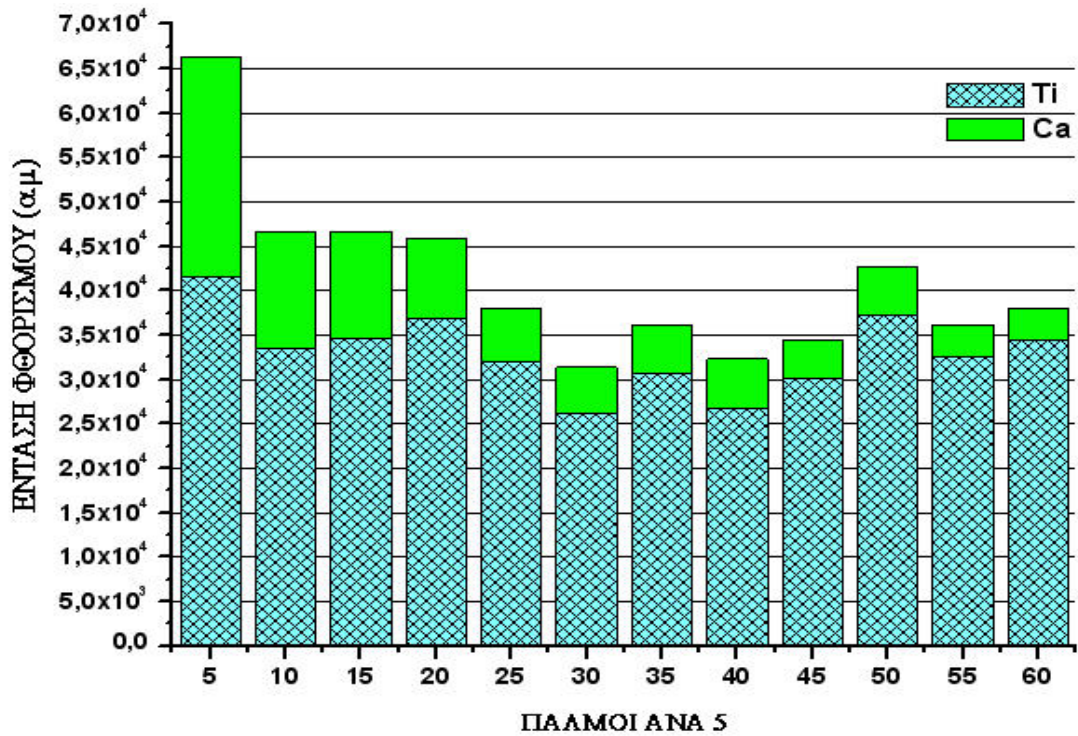


**Διάγραμμα 15.** Απεικόνιση της αναλογίας έντασης φθορισμού των στοιχείων **Ti και Ca**, ανά πέντε παλμούς laser ενέργειας 16.25 mJ στο 2<sup>ο</sup> δοκίμιο - 1<sup>ο</sup> τρίτημορο.

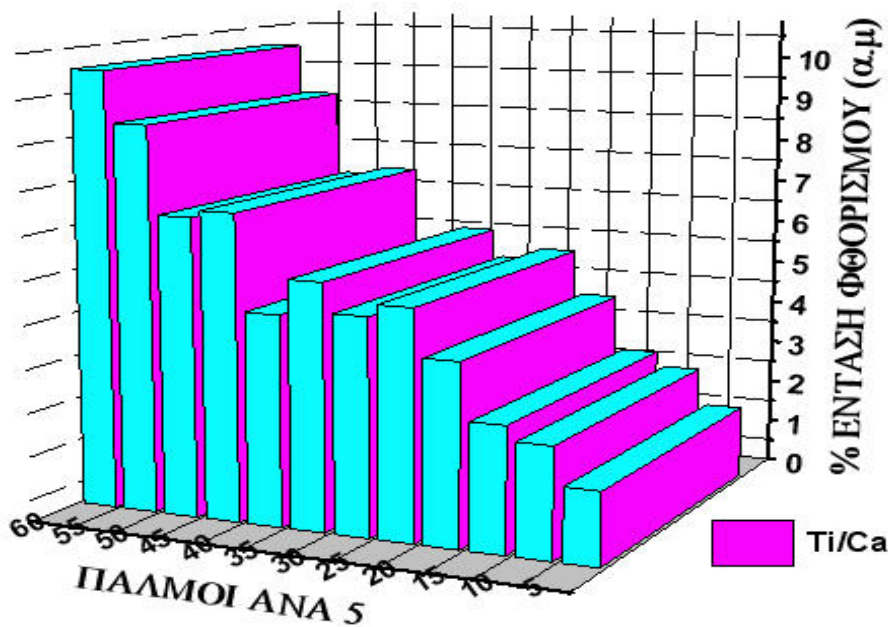


**Διάγραμμα 16.** Απεικόνιση επί της εκατό (%) αναλογίας της έντασης φθορισμού μεταξύ των στοιχείων **Ti και Ca** ανά πέντε παλμούς laser ενέργειας 16.25 mJ στο 2<sup>ο</sup> δοκίμιο - 1<sup>ο</sup> τρίτημορο.





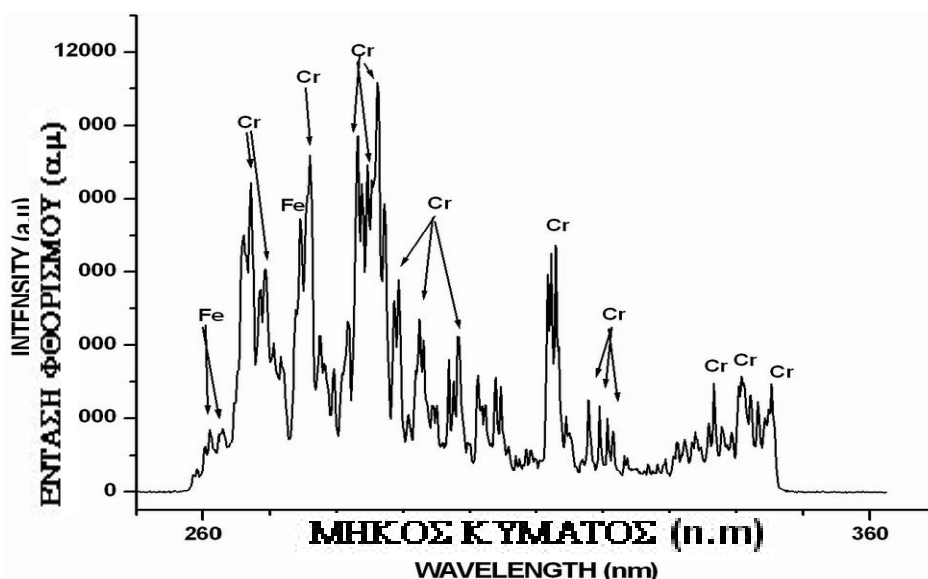
**Διάγραμμα 17.** Απεικόνιση της αναλογίας έντασης φθορισμού των στοιχείων **Ti** και **Ca** ανά πέντε παλμούς laser ενέργειας 18.75 mJ στο 2<sup>ο</sup> δοκίμιο - 1<sup>ο</sup> τρίτημορο.



**Διάγραμμα 18.** Απεικόνιση επί της εκατό (%) αναλογίας της έντασης φθορισμού μεταξύ των στοιχείων **Ti** και **Ca**, ανά πέντε παλμούς laser ενέργειας 18.75 mJ στο 2<sup>ο</sup> δοκίμιο - 1<sup>ο</sup> τρίτημορο.

## ΔΟΚΙΜΙΟ 3<sup>ο</sup> ΚΑΙ 4<sup>ο</sup>

Ο λόγος για τον οποίο το 3<sup>ο</sup> και 4<sup>ο</sup> δοκίμιο αναφέρονται μαζί είναι ότι όπως αποδείχθηκε από τις μετρήσεις, έχουν ακριβώς την ίδια σύσταση υλικών. Με την ανίχνευση και ταυτοποίηση των φασματικών γραμμών εκπομπής των στοιχείων που απαρτίζουν τα δύο δοκίμια, κρίθηκε σκόπιμο για την οικονομία της εργασίας να αναφερθούν μία σειρά φασμάτων διάφορων παραμέτρων.

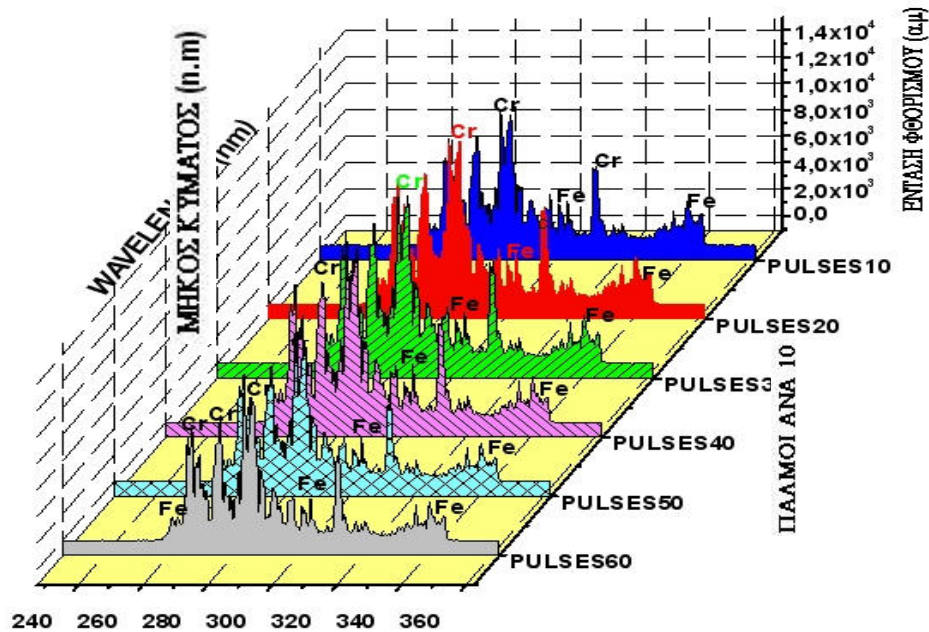


**Διάγραμμα 19.** Απεικόνιση του φάσματος εκπομπής 3<sup>ου</sup> και 4<sup>ου</sup> δοκιμίου για ένα παλμό laser ενέργειας 16,25 mJ.

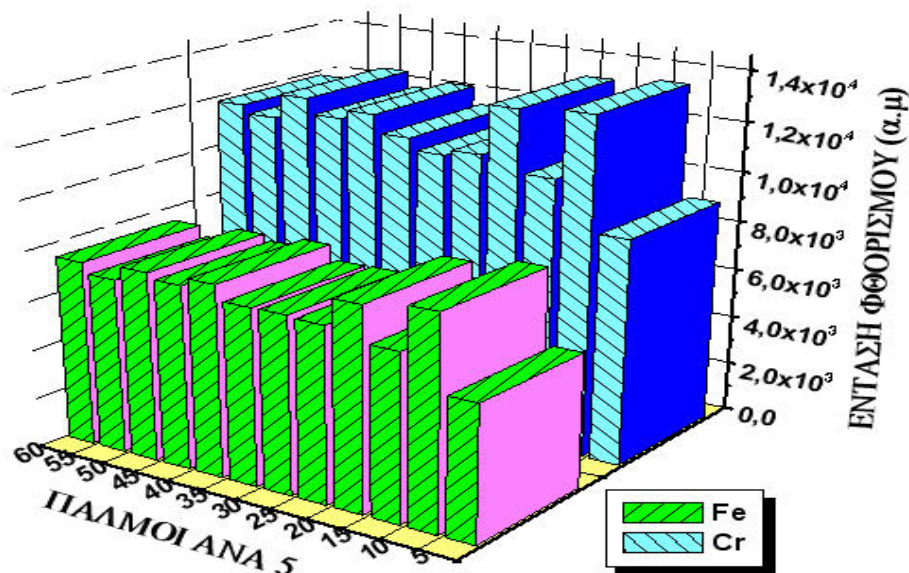
## ΣΧΟΛΙΑ-ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

Στο φάσμα αυτό ανιχνεύθηκαν και ταυτοποιήθηκαν όλες οι χαρακτηριστικές γραμμές των στοιχείων του **Σιδήρου (Fe)** και του **Χρωμίου (Cr)**. Για ενέργεια παλμού 16.25 mJ ανά 5 παλμούς όπως φαίνεται στο 21<sup>ο</sup> διάγραμμα η ένταση φθορισμού του χρωμίου είναι μεγαλύτερη πράγμα που σημαίνει πως το χρώμιο υπερσχύει του σιδήρου στα δοκίμια αυτά. Για την ίδια ενέργεια παλμού παρατηρούμε σύμφωνα με το 22<sup>ο</sup> διάγραμμα, το χρώμιο έχει κατά 64% μεγαλύτερη ένταση φθορισμού σε σχέση με το σίδηρο (μετά από 30 παλμούς). Αυτό είναι ενδεικτικό της αναλογίας συγκέντρωσης των δύο στοιχείων που ανιχνεύονται στα δοκίμια-στόχοι, αν σκεφτούμε πως η ένταση

φθορισμού για όλες τις χαρακτηριστικές γραμμές εκπομπής ενός στοιχείου είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του στοιχείου στο δοκίμιο.

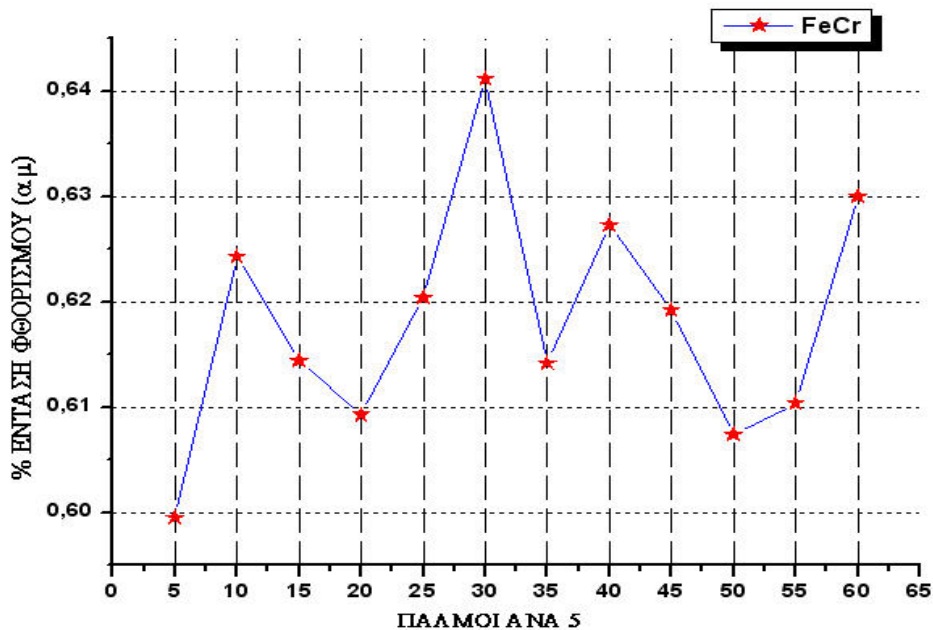


**Διάγραμμα 20.** Απεικόνιση του φάσματος εκπομπής 3<sup>ου</sup> και 4<sup>ου</sup> δοκιμίου ανά 10 παλμούς laser ενέργειας 16,25 mJ.



**Διάγραμμα 21.** Απεικόνιση του φάσματος εκπομπής 3<sup>ου</sup> και 4<sup>ου</sup> δοκιμίου σε αναλογία έντασης φθορισμού, ανά 5 παλμούς laser ενέργειας 16,25 mJ.



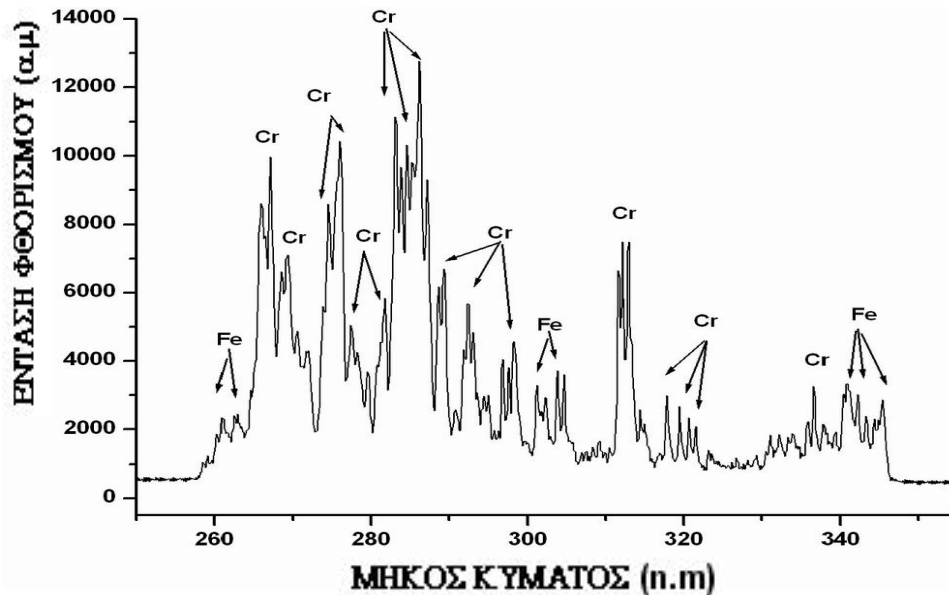


**Διάγραμμα 22.** Απεικόνιση του φάσματος εκπομπής 3<sup>ου</sup> και 4<sup>ου</sup> δοκιμίου σε επί της εκατό (%) αναλογία έντασης φθορισμού, ανά 5 παλμούς laser ενέργειας 16,25 mJ.

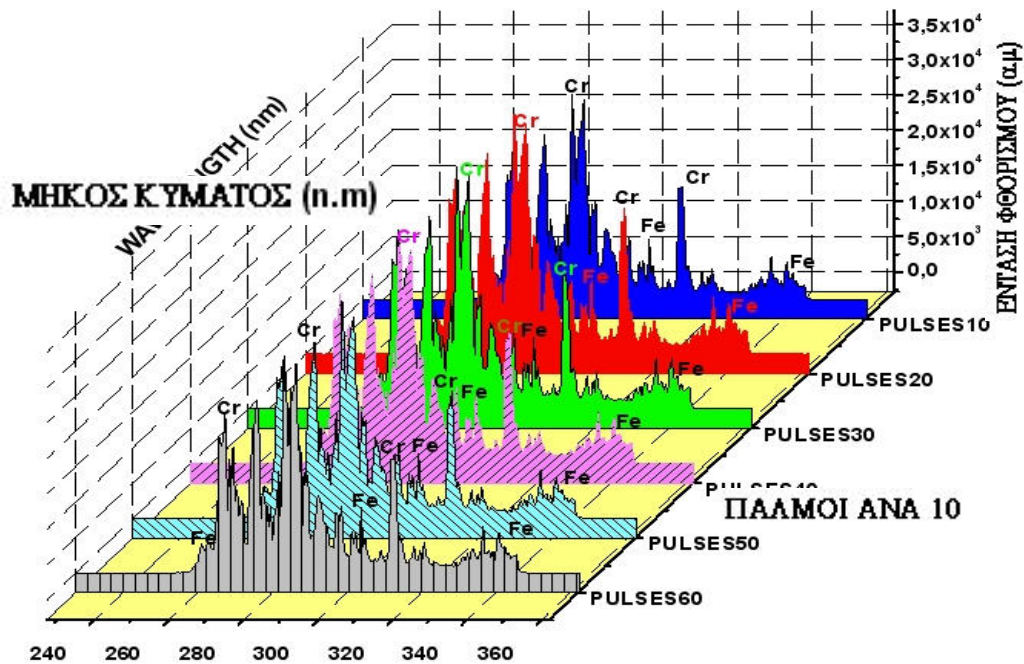
### ΣΧΟΛΙΑ-ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

Παρατηρούμε σε αυτά τα φάσματα του 3<sup>ου</sup> και 4<sup>ου</sup> δοκιμίου για αριθμό παλμών laser από 1 ως 60 και ενέργειας 16,25 mJ, η ένταση φθορισμού των φασματικών γραμμών εκπομπής του Χρωμίου (Cr) είναι υψηλότερες από εκείνες του Σιδήρου (Fe), πράγμα που σημαίνει ότι το Χρώμιο υπερισχύει σε συγκέντρωση έναντι του Σιδήρου και στα δύο αυτά δοκίμια. Αδυνατούμε όμως να προσδιορίσουμε την ακριβή τους συγκέντρωση λόγω έλλειψης φασμάτων εκπομπής Σιδήρου και Χρωμίου συγκεκριμένης συγκέντρωσης που θα χρησιμοποιούνται ως φάσματα αναφοράς για το ποσοτικό έλεγχο των πειραματικών φασμάτων εκπομπής. Ακριβώς όπως κάναμε στο 1<sup>ο</sup> δοκίμιο με το φάσμα του “καθαρού” Τιτανίου.

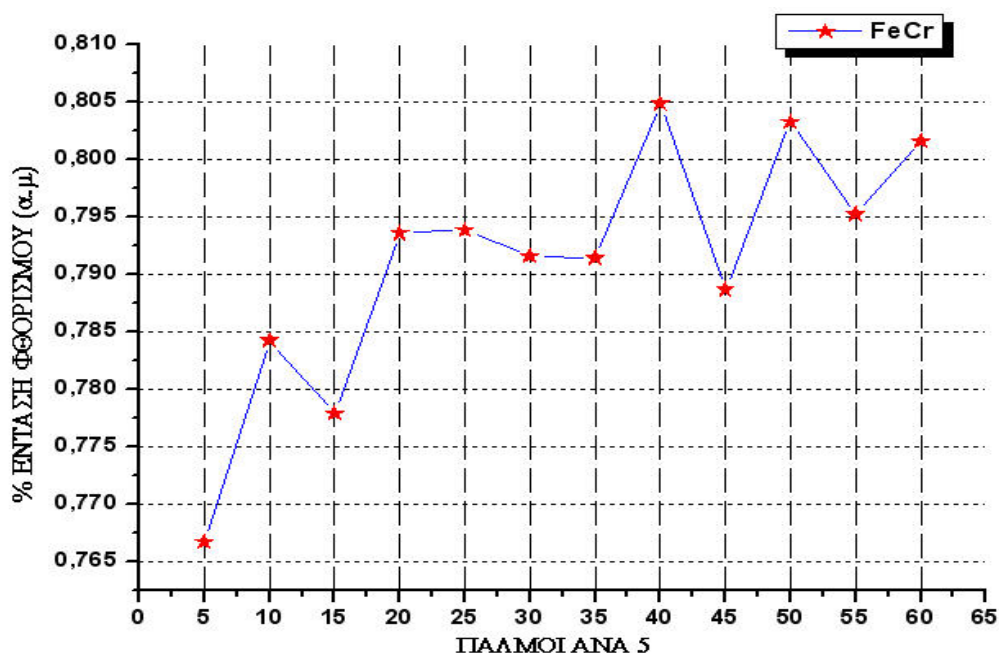
Στα επόμενα διαγράμματα ενέργειας παλμών 18.25 mJ-1 έως 60 παλμούς παρατηρούμε ότι τα ίδια στοιχεία συνεχίζουν να ανιχνεύονται (διάγραμμα 24<sup>ο</sup>) και ότι η μόνη μεταβλητή που αλλάζει η τιμή της έντασης φθορισμού.



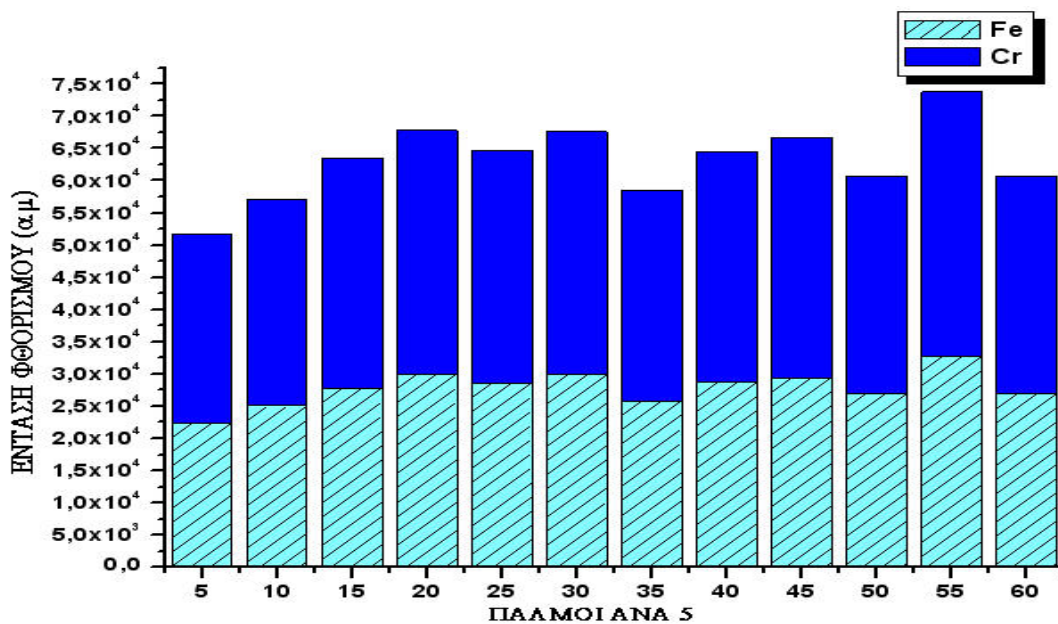
**Διάγραμμα 23.** Απεικόνιση του φάσματος εκπομπής 3<sup>ου</sup> και 4<sup>ου</sup> δοκιμίου για ένα παλμό laser ενέργειας 18,75 mJ.



**Διάγραμμα 24.** Απεικόνιση του φάσματος εκπομπής 3<sup>ου</sup> και 4<sup>ου</sup> δοκιμίου για 10 παλμούς laser ενέργειας 18,75 mJ.



**Διάγραμμα 25.** Απεικόνιση του φάσματος εκπομπής 3<sup>ου</sup> και 4<sup>ου</sup> δοκιμίου σε αναλογία της έντασης φθορισμού, ανά 5 παλμούς laser ενέργειας 18,75 mJ.



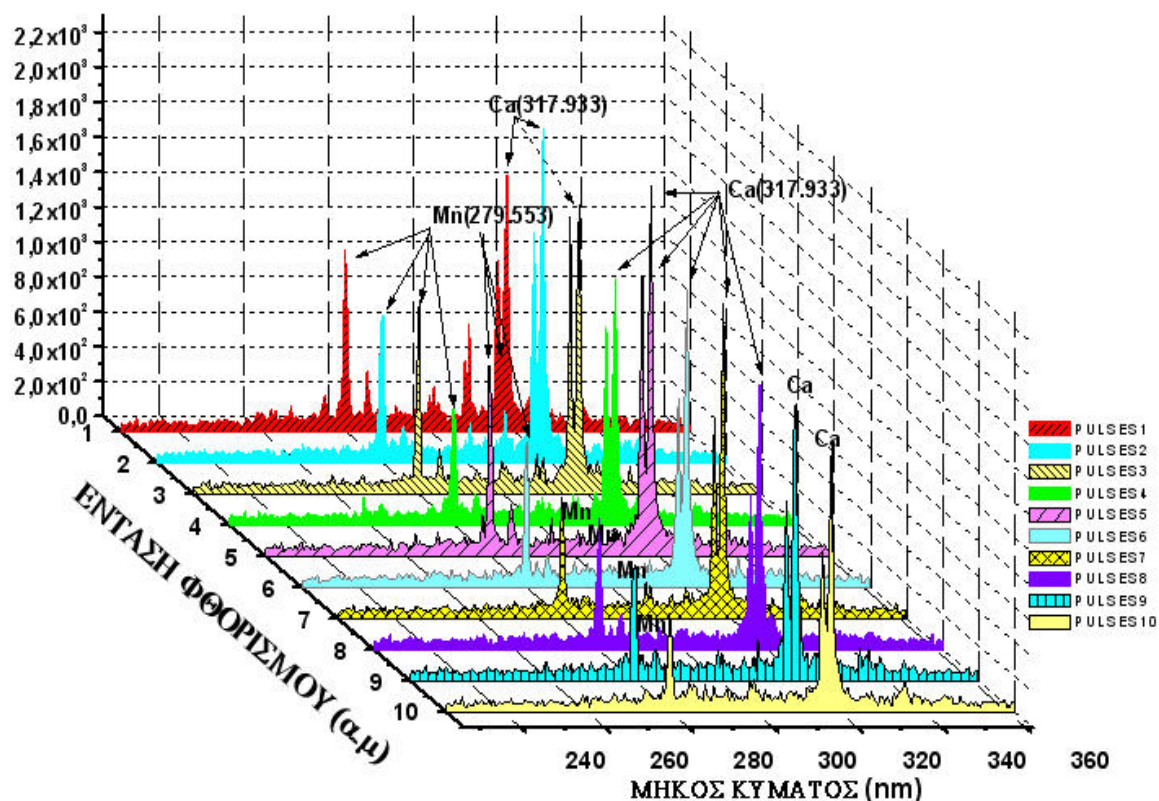
**Διάγραμμα 26.** Απεικόνιση του φάσματος εκπομπής 3<sup>ου</sup> και 4<sup>ου</sup> δοκιμίου σε επί της εκατό (%) αναλογία με την ένταση φθορισμού, ανά 5 παλμούς laser ενέργειας 18,75 mJ.

## ΣΧΟΛΙΑ-ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

Στα φάσματα αυτά των δοκιμίων για πλήθος από 1 ως 60 παλμούς laser και ενέργειας 18,75 mJ, παρατηρούμε πως η ένταση φθορισμού των φασματικών γραμμών εκπομπής του Χρωμίου (Cr) είναι ακόμα υψηλότερες από εκείνες του Σιδήρου (Fe), πράγμα που επαληθεύει την αρχική άποψη ότι το Χρώμιο υπερिशύει έναντι του Σιδήρου σε συγκέντρωση στα δύο αυτά δοκίμια. Μάλιστα μετά από 40 παλμούς ενέργειας 18,75 mJ παρατηρούμε (25<sup>ο</sup> διάγραμμα) ότι το Χρώμιο 80% έναντι του Σιδήρου. Άρα τα δοκίμια αυτά είναι κράματα Χρωμίου-Σιδήρου με το Χρώμιο να έχει μεγαλύτερη συγκέντρωση.

## ΔΟΚΙΜΙΟ 5<sup>ο</sup>

### ΖΩΙΚΟ ΟΣΤΟ



**Διάγραμμα 27.** Απεικόνιση του φάσματος εκπομπής του ζωικού οστού για 10 παλμούς laser ενέργειας 18,75 mJ.

## ΣΧΟΛΙΑ-ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

Στο 5<sup>ο</sup> αυτό δοκίμιο (ζωικό οστό) σκοπός της φασματοσκοπικής ανάλυσης του δεν ήταν η ανίχνευση και η ταυτοποίηση των στοιχείων που το απαρτίζουν, άλλωστε κάτι τέτοιο ήταν άσκοπο μιας και ύπαρξη αλλά και η ακριβής σύσταση των οστών είναι ήδη γνωστή σε μας από βιβλιογραφία της βιολογίας. Αυτό που μας ενδιέφερε ήταν πόσα από αυτά τα στοιχεία του οστού μπορούσαμε να ανιχνεύσουμε με την διαγνωστική τεχνική LIBS. Έτσι λοιπόν τα στοιχεία που ανιχνεύθηκαν και ταυτοποιήθηκαν (σύμφωνα πάντα και με τις τιμές αναφοράς των μηκών κύματος του παραρτήματος) ήταν το **Ασβέστιο (Ca)**, κυρίαρχο συστατικό των οστών, όπως και το **Μαγγήσιο (Mn)**, επίσης υλικό σε αφθονία στο οστό. Οι ανίχνευση αυτών μόνο των στοιχείων δεν αποκλείει την ύπαρξη και των υπόλοιπων στοιχείων που γνωρίζουμε ότι υπάρχουν στα οστά. Αυτό που παρατηρούμε όμως από το γεγονός ότι η τεχνική ανίχνευσε στοιχεία μόνο με μεταλλικές ιδιότητες, ανεξάρτητα της μεγάλης τους συγκέντρωσης στο οστό, μας υποδηλώνει ότι το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να οφείλετε σε δύο σημαντικούς παράγοντες της δημιουργίας του πλάσματος: τη σύσταση του υλικού και το μήκος κύματος του laser που χρησιμοποιείτε για αποδόμηση.

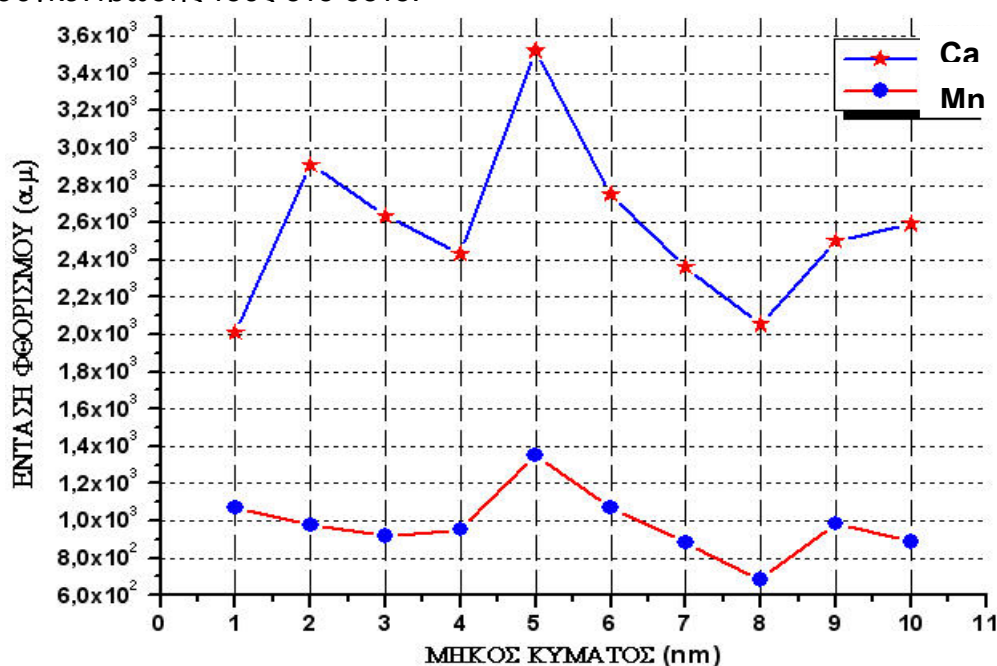
Τα στοιχεία με μεταλλικές ιδιότητες των οστών έχουν μεγάλο μοριακό βάρος πράγμα που σημαίνει πως όταν ιονίζονται εκπέμπουν ακτινοβολία έντασης φθορισμού πέρα από το συνεχής ακτινοβολία (έστω και αν βρίσκονται σε μικρή συγκέντρωση στο οστό) και άρα ανιχνεύσιμη από την τεχνική. Οι οργανικές και ανόργανες ουσίες που οι τεχνική αδυνατεί να ανιχνεύσει αποτελούνται από μοριακά σύμπλοκα που στο συγκεκριμένο μήκος κύματος laser αποδόμησης έχουν μικρή απορρόφηση. Απορροφούν ενέργεια μερικά μόνο μόρια της αλυσίδας τους, ιονίζονται και εκπέμπουν χαρακτηριστική ακτινοβολία, ενώ τα υπόλοιπα μόρια μένουν ανέπαφα. Η χαρακτηριστική αυτή ακτινοβολία των μεμονωμένων μορίων δεν αρκεί για την τεχνική προκειμένου να ανιχνευθεί και να ταυτοποιηθεί, γιατί είτε προέρχεται από μόρια με μικρό μοριακό βάρος και άρα ακτινοβολούν μικρής έντασης χαρακτηριστική ακτινοβολία, είτε το μήκος κύματος του παλμού laser δεν είναι



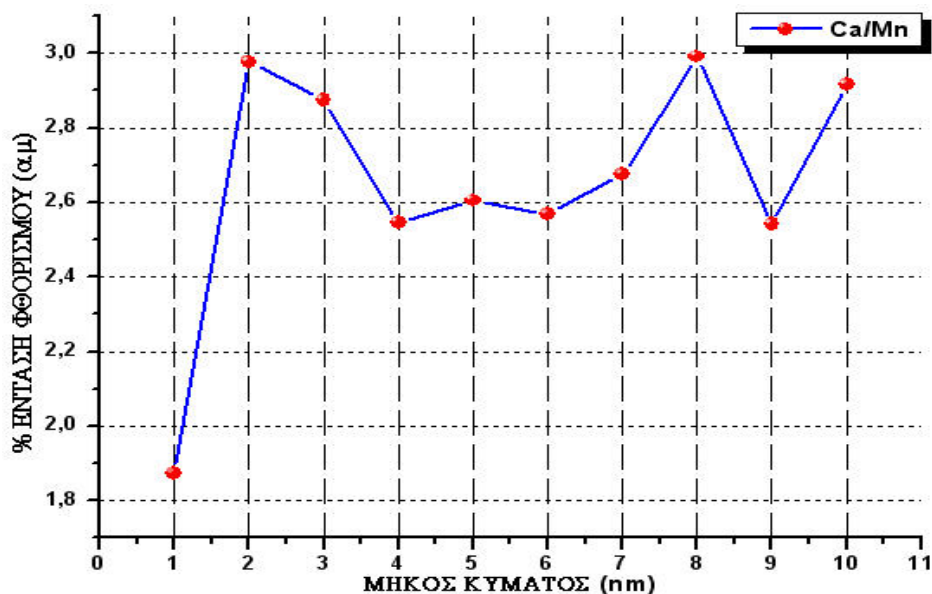
ικανό να τα ιονίσει αρκετά ώστε η χαρακτηριστική ακτινοβολία τους να ξεπερνά την συνεχή ακτινοβολία.

Για να ξεπεραστεί το πρόβλημα αυτό θα έπρεπε να χρησιμοποιούνταν laser μικρότερου μήκους κύματος, ώστε η ενέργεια παλμού να ήταν μεγαλύτερη και να απορροφούνταν από ολόκληρο το μοριακό σύμπλοκο. Άρα η χαρακτηριστική ακτινοβολία του τελευταίου θα ήταν υψηλής έντασης, αρκετή για να εξάγει η τεχνική αποτελέσματα. Το ίδιο πρόβλημα θα μπορούσε να ξεπεραστεί αν για το ίδιο μήκος και ενέργεια παλμού laser, οι μετρήσεις πραγματοποιούνταν σε θάλαμο με αδρανές αέριο (πχ. Αργό) και σε μεγαλύτερη πίεση από την ατμοσφαιρική. Τότε οι χαρακτηριστικές ακτινοβολίες μικρής έντασης φθορισμού των οργανικών και ανόργανων στοιχείων του οστού, θα μπορούσαν να επιβραδυνθούν (λόγω της μεγαλύτερης θερμοχωρητικότητας του αδρανούς αερίου από τον ατμοσφαιρικό αέρα που έγινε η μέτρηση), να υποχωρήσει η συνεχής ακτινοβολία και να ανιχνευθούν πλέον από την τεχνική.

Τέλος, στα διαγράμματα 28 και 29 παρατηρούμε πόσο μεγαλύτερη είναι η ένταση φθορισμού του Ασβεστίου από αυτή του Μαγγησίου ενδεικτική της συνκέντρωσής τους στο οστό.



**Διάγραμμα 28.** Απεικόνιση του φάσματος εκπομπής ζωικού οστού σε αναλογία έντασης φθορισμού με 10 παλμούς laser ενέργειας 18,75 mJ.



**Διάγραμμα 29.** Απεικόνιση του φάσματος εκπομπής ζωικού οστού σε επί της εκατό (%) αναλογία έντασης φθορισμού σε 10 παλμούς laser ενέργειας 18,75 mJ.

### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ο σκοπός της πτυχιακής αυτής εργασίας επιτεύχθηκε με επιτυχία. Κρίνεται ικανοποιητική η χρησιμοποίηση της διαγνωστικής τεχνικής **LIBS** ως μέσο ποιοτικού ελέγχου για στοιχεία με μεγάλο μοριακό βάρος, όπως είναι τα μεταλλικά δοκίμια που εξετάστηκαν. Η τεχνική όμως παρουσιάζει αδυναμίες στην ανίχνευση στοιχείων με μικρό μοριακό βάρος, όπως είναι τα οργανικά και ανόργανα στοιχεία που περιέχονται στα οστά. Παρόλα αυτά με τις κατάλληλες αλλαγές στις τιμές των παραμέτρων της τεχνικής, η λήψη των μετρήσεων για τα στοιχεία αυτά είναι εφικτή.

Από την παρούσα εργασία ανιχνεύθηκαν και ταυτοποιήθηκαν με βεβαιότητα τα εξής στοιχεία:

**Τιτάνιο (Ti), Σίδηρος (Fe), Χρώμιο (Cr), Ασβέστιο (Ca), και Μαγνήσιο (Mn)** (ανεξάρτητα από τη συγκέντρωση στα δοκίμια που ανιχνεύθηκαν). Στις προοπτικές εξέλιξης της εργασίας είναι να εξεταστούν και υλικά από άλλες κατηγορίες υλικών (πχ. Υγρά και στερεά απόβλητα, πετρώματα κ.α)

Ο ποσοτικός έλεγχος που πραγματοποιήθηκε με την τεχνική αυτή, αν και δεν ήταν στόχος της εργασίας, απλά ένα ξεκίνημα της μελλοντικής εξέλιξης που θα μπορούσε να γίνει σε αυτή, κρίνεται ικανοποιητικός σε όσα δοκίμια πραγματοποιήθηκε. Στις προοπτικές της εργασίας αυτής είναι να ληφθούν χαρακτηριστικά φάσματα στοιχείων σε διάφορες συγκεντρώσεις (φάσματα αναφοράς) για όλα τα υπόλοιπα στοιχεία που ανιχνεύθηκαν, ώστε να χρησιμοποιηθούν για τον ποιοτικό τους έλεγχο.

Σημαντικό ρόλο στην αξιοπιστία των μετρήσεων συντέλεσε η σωστή επιλογή (ακολουθήθηκε η θεωρητική προσέγγιση) του χρόνου καθυστέρησης λήψης του φωτός (time delay) για κάποιο συγκεκριμένο χρονικό παράθυρο μετά τη δημιουργία του πλάσματος, αλλά και το εύρος του χρονικού αυτού παραθύρου (gate width) ώστε τα ληφθείσα φάσματα εκπομπής των στοιχείων έδωσαν μετά την αξιοποίηση τους τα βέλτιστα αποτελέσματα διάγνωσης. Φυσικά στις μελλοντικές προοπτικές της εργασίας αυτής είναι σύγκριση φασμάτων εκπομπής των ίδιων δοκιμίων και με άλλους παραμέτρους (πχ. Laser άλλης ενέργειας και μήκους κύματος) για την καταλληλότερη επιλογή τους στα βέλτιστα αποτελέσματα.

Η τεχνική **LIBS** επομένως θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως το κατάλληλο μέσο ποιοτικού και ποσοτικού ελέγχου χάρης το σημαντικό του πλεονέκτημα να κατασκευαστεί και ως φορητό σύστημα που πραγματοποιεί διαγνωστικές και αναλυτικές μετρήσεις – in situ – χωρίς την ανάγκη δειγματοληψίας ή προπαρασκευής δείγματος, με δυνατότητα άμεσης διεξαγωγής της ανάλυσης και με ελάχιστη ποσότητα υλικού (της τάξης του 0,1 μg) σε δυσπρόσιτες περιοχές, όπου οι άλλες τεχνικές αδυνατούν να αντεπεξέλθουν ή ακόμα σε επικίνδυνες για τον άνθρωπο περιοχές.



## **ΒΙΒΛΙΟ ΓΡΑΦΙΑ**

### **ΒΙΒΛΙΑ**

1. O. Svelto, Αρχές των Lasers, εκδόσεις Συμμετρία Αθήνα 1986
2. Αντώνης Ανδριτσάκης, Laser και Οπτοηλεκτρονικές Διατάξεις
3. Βασίλη Γιαννέτα, Εισαγωγή στα Lasers και Εφαρμογές στην Ιατρική, Πάτρα 1988
4. Α.Α. Σεραφεντινίδη, Εισαγωγή στην Οπτοηλεκτρονική, εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα 1989
5. Οπτική Αλεξόπουλου
6. CRC-HANDBOOK of CHEMISTRY and PHYSICS, DAVID R. LIDE Editor –in- Chief 73<sup>rd</sup>, Edition 1992-1993
7. Banwell-Mc Cash, Fundamentals of Molecular Spectroscopy, McGraw-Hill, Fourth Edition
8. Αντώνης Μαργαρίτης, Αλληλεπίδραση ακτινοβολίας Laser με Ύλη (Έμφαση σε Ιστούς)
9. Εμμανουήλ Μπάκας, Φυσική Ιατρική-Βιοτεχνολογία
10. Κ.Ε. Σαββάκης, Τεχνολογία Υλικών, εκδόσεις «ΙΩΝ», Ηράκλειο 1992
11. Η. J. Pain, Φυσική των Ταλαντώσεων και των Κυμάτων, εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα 1993

### **ΠΤΥΧΙΑΚΕΣ ΕΡΓΑΣΙΕΣ**

1. Λαμπράκης Γιάννης, «Φασματοσκοπική ανίχνευση μετάλλων σε λάσπη βιολογικού καθαρισμού (χρήση μεθόδου LIBS)», Απρίλιος 1998, ΗΡΑΚΛΕΙΟ-ΤΕΙ ΚΡΗΤΗΣ
2. Ντόγκας Δημήτριος, «Ανάπτυξη πειραματικής διάταξης φασματοσκοπίας εκπομπής θραυσμάτων φωτοαποκόλλησης υλικών που ακτινοβολούνται με Laser Διεγερμένων Διμερών XeCl ( $\lambda=308\text{nm}$ )», Μαΐος 1996, ΗΡΑΚΛΕΙΟ-ΤΕΙ-ΚΡΗΤΗΣ
3. Αγγελική Διαμαντοπούλου, «Τακτοποίηση στοιχείων σε κεραμικά υλικά με την μέθοδο της φασματοσκοπίας πλάσματος επαγόμενου

- από ακτινοβολία Laser», ΑΘΗΝΑ 2000, Ε.Μ.Π.-Τμήμα Χημικών Μηχανικών
4. Ευαγγελία Ξενογιαννοπούλου, «Ανίχνευση αλογόνων και βαρέων μετάλλων σε σκόνες χαλυβουργίας και πλαστικά δείγματα, με την τεχνική LIBS» ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2000 – Σχολή Θετικών Επιστημών – Τμήμα Φυσική
  5. Μανώλης Σοφουλάκης, «Φασματοσκοπία και απεικόνιση οπτικής εκπομπής πλάσματος κατά την ακτινοβόληση γραφίτη με Laser», ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2001-Σχολή Θετικών Επιστημών-Τμήμα Φυσικής
  6. Φ. Ρουμπάνη-Καλαντζοπούλου, Μ. Κομπίτσας, Φασματοσκοπία Laser και εφαρμογές της στη Χημεία, Τμήμα Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., Αθήνα 1997

#### **ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ**

1. Laser-Induced Plasma Spectroscopy, Vol.52, NO.5, 1998, p.649
2. Plasma Diagnostics, W. Lochte-Holtgreven, (North Holland publishing company, Amsterdam, 1968)
3. Laser-Induced Plasmas and Applications, L.J. Radziemski, D.A. Cremers, Marcel Dekker INC. 1989
4. Laser-Induced breakdown spectroscopy of steel stamps using multiple Q-switch Nd:YAG laser pulses, R. Sattman, V. Sturm, R. Noll, J. Phys D:App. Phys, Vol. 28, 1995, p.2181-2187
5. David A. Cremers CLS-4 "Overview of applications of laser-Induced breakdown spectrpscopy (LIBS)" November 8-12, 1987

# **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ**

**NIST Atomic Spectra Database Lines Data**  
**Wavelength=300.00 nm, ± 40 Fe**  
**281 Lines of Data Found (page 1 of 8)**

Spec.	Wavelength Air (nm)	Rel. Int.	Aki (10 <sup>8</sup> s <sup>-1</sup> )	Spec.	Wavelength Air (nm)	Rel. Int.	Aki (10 <sup>8</sup> s <sup>-1</sup> )
Fe II	260.534	20	1.6e+00	Fe I	269.9106	200	
Fe II	260.542	20	2.6e-01	Fe III	270.002	8w	
Fe I	260.5657	60		Fe III	270.113	8w	
Fe II	260.651	300	1.8e+00	Fe II	270.399	60	1.2e+00
Fe I	260.6827	800	4.2e-01	Fe I	270.6012	80	
Fe II	260.709	650	1.7e+00	Fe I	270.6582	400	
Fe II	261.107	20	6.1e-02	Fe I	270.8571	60	
Fe II	261.187	600	1.1e+00	Fe II	270.905	20	3.7e-01
Fe II	261.382	320	2.0e+00	Fe I	271.1655	200	
Fe III	261.715	8		Fe II	271.441	80	5.5e-01
Fe II	261.762	320	4.4e-01	Fe II	271.622	50	1.1e+00
Fe I	261.8018	250	4.0e-01	Fe I	271.6257	50	
Fe II	261.907	20	2.7e-01	Fe I	271.7786	50	
Fe II	262.041	90	3.6e-02	Fe II	271.787	50	1.4e+00
Fe II	262.069	20	3.3e-01	Fe I	271.8436	250	
Fe II	262.167	40	4.9e-01	Fe I	271.9027	4000	1.4e+00
Fe I	262.353	400	3.3e-01	Fe I	271.9420	100	
Fe II	262.549	50	2.2e+00	Fe I	272.0197	50	
Fe II	262.567	200	3.4e-01	Fe I	272.0903	1500	1.1e+00
Fe II	262.829	150	8.6e-01	Fe I	272.3578	400	6.4e-01
Fe II	263.007	20	5.7e-01	Fe II	272.488	30	9.7e-01
Fe II	263.105	250	7.7e-01	Fe I	272.4953	150	
Fe II	263.132	250	6.0e-01	Fe I	272.605	80	
Fe II	263.161	50	5.3e-01	Fe I	272.6235	50	
Fe I	263.2237	100		Fe II	272.738	25	3.2e-01
Fe I	263.5809	300		Fe II	272.754	80	8.5e-01
Fe I	264.1646	50		Fe I	272.8020	200	
Fe I	264.3998	200		Fe I	272.8820	50	
Fe III	264.539	9p		Fe II	272.890	80	8.8e-02
Fe II	266.466	60	1.5e+00	Fe II	273.073	40	2.5e-01
Fe II	266.664	30	1.7e+00	Fe I	273.3581	1000	8.6e-01
Fe I	266.6812	300		Fe I	273.4005	60	
Fe I	266.6965	60		Fe I	273.4268	50	
Fe I	267.9062	600	1.9e-01	Fe I	273.5475	500	6.2e-01
Fe II	268.475	500	1.4e+00	Fe I	273.5612	50	
Fe I	268.9212	400		Fe I	273.7310	500	8.5e-01
Fe II	269.260	60	1.2e+00	Fe I	273.783	120	
Fe III	269.513	10w		Fe II	273.955	400	1.9e+00
Fe III	269.534	9w		Fe I	274.2254	250	
Fe I	269.628	50		Fe I	274.2405	800	6.3e-01

Spec.	Wavelength Air (nm)	Rel. Int.	Aki (10 <sup>8</sup> s <sup>-1</sup> )	Spec.	Wavelength Air (nm)	Rel. Int.	Aki (10 <sup>8</sup> s <sup>-1</sup> )
Fe II	274.320	200	1.8e+00	Fe I	278.810	3000	6.3e-01
Fe I	274.3565	150		Fe II	279.389	20	9.6e-02
Fe I	274.4068	200	3.5e-01	Fe I	279.778	200	
Fe I	274.4527	80		Fe II	279.929	30	1.1e-01
Fe II	274.648	300	1.9e+00	Fe I	280.4521	400	
Fe II	274.932	100	2.1e+00	Fe I	280.698	1500	
Fe II	274.948	500	1.1e+00	Fe III	281.324	10p	
Fe I	275.0140	1200	3.9e-01	Fe I	281.3287	2500	
Fe II	275.113	20		Fe I	282.3276	300	
Fe II	275.215	20		Fe I	282.556	600	
Fe II	275.329	80	1.2e+00	Fe I	282.5687	50	
Fe I	275.369	50		Fe I	282.8808	120	
Fe I	275.4032	150		Fe II	283.156	25	5.8e-01
Fe I	275.4426	100		Fe I	283.2436	1500	
Fe II	275.489	30	8.4e-01	Fe I	283.5950	120	
Fe II	275.573	800	2.1e+00	Fe I	283.8119	200	
Fe I	275.6328	250	2.0e-01	Fe II	283.951	30	9.9e-01
Fe I	275.7316	100		Fe II	283.980	20	4.1e-01
Fe I	275.981	50		Fe II	284.065	15	5.3e-01
Fe I	276.1780	120		Fe I	284.3631	200	
Fe II	276.181	150	1.1e-01	Fe I	284.3977	1000	
Fe I	276.2026	150		Fe I	284.5594	100	
Fe I	276.2772	120		Fe II	284.811	15	7.0e-01
Fe I	276.3109	120		Fe II	284.832	15	1.1e+00
Fe II	276.366	20	1.3e+00	Fe I	285.1797	800	
Fe II	276.513	25	1.2e+00	Fe II	285.691	30	8.7e-01
Fe I	276.6910	80		Fe II	285.834	25	
Fe I	276.7522	250		Fe I	286.9307	50	1.5e-02
Fe I	276.930	50		Fe I	287.2334	50	
Fe II	276.935	25	1.6e-01	Fe I	287.4172	80	1.3e-02
Fe I	277.207	300		Fe I	289.4504	50	6.2e-01
Fe I	277.323	50		Fe III	289.508	8p	
Fe III	277.331	8		Fe III	290.247	9p	
Fe II	277.469	20	2.4e-01	Fe III	290.443	12	
Fe II	277.691	15	3.0e-01	Fe III	290.580	8p	
Fe I	277.807	60		Fe III	290.750	10	
Fe I	277.8220	600		Fe III	290.770	12	
Fe II	277.930	40	7.6e-01	Fe I	291.2157	120	3.3e-02
Fe II	278.369	50	7.0e-01	Fe III	292.390	8	
Fe II	278.519	30	1.0e+00	Fe I	292.9007	120	7.3e-02

Spec.	Wavelength Air (nm)	Rel. Int.	Aki (10 <sup>8</sup> s <sup>-1</sup> )	Spec.	Wavelength Air (nm)	Rel. Int.	Aki (10 <sup>8</sup> s <sup>-1</sup> )
Fe I	293.6903	1200	1.3e-01	Fe I	302.1073	600	4.56e-01
Fe I	294.1343	60	5.6e-02	Fe I	302.4032	500	4.88e-02
Fe II	294.440	12	4.6e-01	Fe I	302.5638	150	
Fe I	294.7876	1000	2.0e-01	Fe I	302.5842	500	3.48e-01
Fe III	294.839	8		Fe I	303.0148	80	
Fe I	295.024	60		Fe I	303.1214	60	
Fe I	295.3940	600	1.89e-01	Fe I	303.4484	60	
Fe I	295.7364	250	1.77e-01	Fe II	303.696	40	1.6e-01
Fe I	295.999	80		Fe I	303.7389	800	3.2e-01
Fe III	296.323	8		Fe I	304.1637	80	
Fe I	296.5254	150	1.16e-01	Fe I	304.7604	800	2.84e-01
Fe I	296.6898	1500	2.72e-01	Fe I	305.7446	600	4.4e-01
Fe I	296.936	120	3.66e-02	Fe I	305.9086	1000	1.7e-01
Fe I	297.0099	800	2.73e-02	Fe I	306.7244	250	3.4e-01
Fe II	297.052	15	2.8e-02	Fe I	307.5719	120	2.9e-01
Fe I	297.3132	1200	1.35e-01	Fe I	309.1577	120	5.4e-01
Fe I	297.3235	500	1.83e-01	Fe I	309.8189	80	1.1e-01
Fe I	298.1445	600	6.54e-02	Fe I	309.9895	100	
Fe I	298.3570	1000	2.80e-01	Fe I	309.9968	100	
Fe I	298.477	60		Fe I	310.0303	60	
Fe II	298.482	50	3.6e-01	Fe I	310.0665	100	1.4e-01
Fe II	298.554	13	1.8e-01	Fe III	313.643	10p	
Fe I	299.4427	1000	4.4e-01	Fe II	315.420	12	1.5e-01
Fe I	299.4502	250	1.49e-02	Fe III	317.409	10	
Fe I	299.9512	500	2.3e-01	Fe I	317.5445	80	1.3e-01
Fe I	300.0451	120		Fe III	317.599	10	
Fe I	300.0948	800	6.42e-01	Fe III	317.801	10	
Fe III	300.162	12		Fe I	318.4895	150	
Fe I	300.1655	60		Fe I	319.1659	250	
Fe II	300.264	15	1.4e-01	Fe I	319.3226	500	5.3e-03
Fe III	300.728	12w		Fe I	319.3299	800	
Fe I	300.7282	200	2.73e-02	Fe II	319.608	12	1.8e-02
Fe I	300.814	500	1.07e+00	Fe I	319.6928	200	9.0e-01
Fe I	300.9569	120	1.7e-01	Fe I	319.9500	80	
Fe III	301.317	15		Fe I	320.047	60	
Fe I	301.7627	60	6.82e-02	Fe I	320.5398	50	1.2e+00
Fe I	301.8983	60	1.3e-01	Fe I	321.167	50	
Fe II	302.001	60		Fe I	321.188	100	
Fe I	302.0491	500		Fe II	321.331	13	6.3e-02
Fe I	302.0639	1500		Fe I	321.4011	200	

Spec.	Wavelength Air (nm)	Rel. Int.	Aki (10 <sup>8</sup> s <sup>-1</sup> )
Fe I	321.4396	200	
Fe I	321.5938	60	8.0e-01
Fe I	321.7377	50	2.2e-01
Fe I	321.9583	80	6.2e-01
Fe I	321.9766	60	
Fe I	322.2045	300	
Fe I	322.578	600	8.8e-01
Fe II	322.773	13	5.9e-02
Fe I	322.7796	80	1.4e+00
Fe II	323.042	20	
Fe I	323.305	80	5.4e-01
Fe I	323.3967	50	2.0e-01
Fe I	323.4613	120	
Fe I	323.6222	300	
Fe I	323.9433	100	
Fe I	324.4187	80	
Fe I	324.6005	80	
Fe I	325.436	60	5.1e-01
Fe I	326.5046	80	
Fe I	326.5617	50	3.8e-01
Fe III	326.688	13	
Fe I	327.1000	50	6.6e-01
Fe III	327.608	11	
Fe I	328.026	50	5.4e-01
Fe I	328.675	150	
Fe III	328.881	10	
Fe III	330.522	9	
Fe I	330.597	120	4.7e-01
Fe I	330.6343	200	6.1e-01
Fe III	333.939	9	
Fe I	335.5227	400	3.2e-01
Fe I	335.5517	80	
Fe I	336.9546	60	2.4e-01
Fe I	337.0783	120	3.3e-01
Fe I	337.8678	50	
Fe I	338.0110	50	2.4e-01
Fe I	338.3978	60	9.3e-02
Fe II	338.813	12	
Fe I	339.2304	50	
Fe I	339.2651	150	2.6e-01
Fe I	339.9333	150	3.8e-01

**NIST Atomic Spectra Database Lines Data**  
**(Wavelength Ordered)**  
**Wavelength=300.00 nm, ± 40 Cr**  
**288 Lines of Data Found (page 1 of 8)**

Spec.	Wavelength Air (nm)	Rel. Int.	Aki (10 <sup>8</sup> s <sup>-1</sup> )	Spec.	Wavelength Air (nm)	Rel. Int.	Aki (10 <sup>8</sup> s <sup>-1</sup> )
Cr I	260.357	35	6.2e-02	Cr II	270.879	60	
Cr III	261.650	80		Cr II	270.931	35	
Cr I	262.286	35	1.3e-01	Cr II	271.231	140	
Cr I	262.532	22	9.1e-02	Cr I	271.618	45	1.1e-01
Cr III	262.608	100		Cr II	271.751	55	
Cr I	262.660	18	9.3e-02	Cr II	271.843	45	
Cr I	262.982	18	1.0e-01	Cr II	272.275	170	
Cr III	264.073	100		Cr II	272.404	18	
Cr I	264.212	35		Cr I	272.651	420w	7.5e-01
Cr III	264.750	50		Cr II	272.726	45	
Cr II	265.359	250	3.5e-01	Cr I	273.191	280w	7.8e-01
Cr III	265.528	40		Cr I	273.647	170w	7.5e-01
Cr II	265.859	250	5.8e-01	Cr I	273.938	70	
Cr II	266.173	70		Cr II	274.010	70	1.1e-01
Cr II	266.342	320		Cr I	274.107	95	
Cr II	266.368	70		Cr II	274.203	95	
Cr II	266.602	440	5.9e-01	Cr I	274.217	95	
Cr II	266.871	280	1.4e+00	Cr II	274.364	250	
Cr II	267.181	350	1.0e+00	Cr II	274.621	35	
Cr II	267.283	280	5.5e-01	Cr I	274.829	110w	
Cr II	267.716	1800		Cr II	274.898	330	
Cr I	267.816	35	1.2e-01	Cr II	275.073	390	
Cr II	267.879	320		Cr I	275.160	45	6.9e-02
Cr II	268.034	18		Cr II	275.187	280	
Cr II	268.709	230		Cr I	275.288	110w	8.7e-01
Cr I	268.804	60		Cr II	275.428	35	
Cr II	268.829	55		Cr I	275.490	22	
Cr I	269.026	26	8.5e-02	Cr I	275.527	22	
Cr II	269.104	280		Cr I	275.675	22	
Cr II	269.352	35		Cr I	275.710	150	6.8e-01
Cr II	269.791	35		Cr II	275.772	350	
Cr II	269.841	180		Cr II	275.898	60	
Cr II	269.869	180		Cr II	275.939	80	
Cr I	270.060	18	7.5e-02	Cr II	275.973	45	
Cr I	270.199	110	2.1e-01	Cr I	276.176	90w	6.8e-01
Cr I	270.253	18		Cr II	276.259	750	
Cr I	270.348	70	6.3e-02	Cr I	276.306	22	
Cr II	270.355			Cr I	276.435	80w	3.7e-01
Cr II	270.386	35		Cr II	276.654	750	
Cr I	270.543	18		Cr I	276.754	22	



Spec.	Wavelength Air (nm)	Rel. Int.	Aki (10 <sup>8</sup> s <sup>-1</sup> )
Cr I	276.992	250w	1.1e+00
Cr I	277.145	18	
Cr II	277.806	45	
Cr I	277.914	22	
Cr II	278.030	80	
Cr I	278.070	610	1.4e+00
Cr II	278.570	70	
Cr II	278.763	35	1.5e+00
Cr I	278.784	35	
Cr II	279.216	90	
Cr II	279.867	55	
Cr II	280.077	70	
Cr II	281.201	80	
Cr II	281.836	60	
Cr II	282.201	45	
Cr II	282.237	180	2.3e+00
Cr I	282.675	22	
Cr II	283.047	180	
Cr II	283.426	70	
Cr II	283.563	2500	2.0e+00
Cr II	283.648	45	
Cr II	283.879	55	
Cr II	284.002	110	2.7e+00
Cr II	284.325	1700	6.4e-01
Cr I	284.602	22	
Cr I	284.929	45	
Cr II	284.984	1200	9.2e-01
Cr II	285.136	120	2.2e+00
Cr II	285.322	55	
Cr II	285.507	55	
Cr II	285.568	880	
Cr II	285.677	90	4.3e-01
Cr II	285.740	70	2.8e-01
Cr II	285.891	610	
Cr II	286.093	440	6.9e-01
Cr II	286.257	790	6.3e-01
Cr II	286.511	750	
Cr II	286.533	55	
Cr II	286.674	610	1.2e+00
Cr II	286.710	90	1.1e+00

Spec.	Wavelength Air (nm)	Rel. Int.	Aki (10 <sup>8</sup> s <sup>-1</sup> )
Cr II	286.765	480	1.1e+00
Cr II	287.044	210	1.3e+00
Cr I	287.163	110	1.2e-01
Cr II	287.348	160	
Cr II	287.382	90	8.8e-01
Cr II	287.599	320	
Cr II	287.624	230	
Cr II	287.798	180	
Cr II	287.845	70	7.4e-02
Cr I	287.927	120	2.1e-01
Cr II	288.087	95	7.9e-01
Cr I	288.114	30	
Cr I	288.700	170	2.7e-01
Cr II	288.874	55	
Cr I	288.929	700	6.6e-01
Cr II	288.982	55	
Cr I	289.142	55	
Cr I	289.325	370	5.2e-01
Cr I	289.417	190	3.3e-01
Cr II	289.646	55	
Cr I	289.675	210	3.0e-01
Cr II	289.767	55b1	
Cr II	289.773		
Cr II	289.854	90	1.2e+00
Cr I	289.921	80	1.5e-01
Cr II	289.948	55	
Cr II	290.397	26	
Cr I	290.468	55	
Cr I	290.549	180	1.3e+00
Cr I	290.905	260	6.8e-01
Cr I	291.090	260	3.4e-01
Cr I	291.114	250	2.6e-01
Cr II	291.168	45	
Cr I	291.373	60	
Cr II	291.523	22	
Cr II	291.546	22	
Cr III	291.657	40	
Cr II	292.124	90	
Cr II	292.182	60	9.0e-01
Cr II	292.708	60	

Spec.	Wavelength Air (nm)	Rel. Int.	Aki (10 <sup>8</sup> s <sup>-1</sup> )
Cr II	292.815	80	
Cr II	292.830	95	
Cr II	292.944	26	
Cr II	293.085	35	1.1e+00
Cr II	293.270	26	
Cr II	293.397	55	
Cr II	293.514	90	1.8e+00
Cr II	294.022	45	
Cr II	294.684	60	
Cr II	295.336	55	1.8e+00
Cr II	295.371	45	
Cr II	296.173	55	
Cr II	296.605	45	5.4e-01
Cr I	296.764	480	3.9e-01
Cr I	297.111	480	7.1e-01
Cr II	297.191	210	2.0e+00
Cr I	297.548	480	8.9e-01
Cr II	297.672	30	
Cr II	297.974	190	1.8e+00
Cr I	298.079	350	5.10e-01
Cr II	298.532	110	2.2e+00
Cr I	298.585	480	
Cr I	298.600	1500	
Cr I	298.647	2100	
Cr I	298.865	660	5.2e-01
Cr II	298.919	160	2.2e+00
Cr I	299.189	480	3.0e+00
Cr I	299.407	230	2.5e-01
Cr I	299.510	300	4.3e-01
Cr I	299.658	700	2.0e+00
Cr I	299.879	210	4.07e-01
Cr I	300.089	1100	1.6e+00
Cr I	300.506	750	9.2e-01
Cr I	301.303	140	
Cr I	301.371	710	8.3e-01
Cr I	301.476	710	
Cr I	301.492	1400	
Cr I	301.519	710	1.63e+00
Cr I	301.757	2800	
Cr I	301.850	430	

Spec.	Wavelength Air (nm)	Rel. Int.	Aki (10 <sup>8</sup> s <sup>-1</sup> )
Cr I	301.882	240	
Cr I	302.067	430	1.5e+00
Cr I	302.156	2800	2.91e+00
Cr I	302.435	1100	1.27e+00
Cr II	302.665	85	
Cr I	302.916	170	3.8e-01
Cr I	303.024	710	1.1e+00
Cr I	303.135	140	3.1e-01
Cr II	303.293	28	
Cr I	303.419	390	3.5e-01
Cr I	303.704	550	5.4e-01
Cr I	303.978	80	
Cr I	304.085	550	7.4e-01
Cr II	304.091		
Cr II	304.174	55	
Cr II	305.014	110	
Cr I	305.388	710	7.97e-01
Cr II	305.952	24	
Cr I	306.507	85	
Cr II	306.716	28	
Cr I	307.368	85	
Cr I	307.783	55	
Cr I	309.586	28	
Cr I	310.934	28	
Cr I	311.086	28	
Cr II	311.865	240	1.7e+00
Cr I	311.925	45	
Cr I	311.971	40	
Cr II	312.037	430	1.5e+00
Cr II	312.260	28	4.4e-01
Cr II	312.494	470	
Cr II	312.502		
Cr II	312.870	120	8.1e-01
Cr II	313.206	590	
Cr II	313.668	140	6.4e-01
Cr II	314.723	140	
Cr I	314.844	85	5.6e-01
Cr I	315.515	100	5.7e-01
Cr I	316.376	100	6.0e-01
Cr II	318.070	240	

Spec.	Wavelength Air (nm)	Rel. Int.	Aki (10 <sup>8s-1</sup> )
Cr II	318.143	30	
Cr I	318.801	65w	
Cr II	319.708	220	
Cr I	319.811	24	
Cr II	320.859	30	
Cr II	320.918	170	
Cr II	321.740	140	
Cr I	322.920	30	
Cr II	323.406	28	
Cr I	323.773	65	1.3e+00
Cr I	324.554	120	
Cr I	325.184	130	
Cr I	325.782	130	
Cr I	325.998	95	
Cr II	329.543	30	
Cr II	330.702	24	
Cr II	332.406	55	
Cr I	332.659	28	
Cr II	332.835	30	
Cr I	332.905	30	
Cr II	333.633	95	
Cr II	333.980	130	
Cr II	334.259	110	
Cr I	334.334	30	
Cr I	334.602	95	
Cr I	334.674	95	
Cr II	334.784	95	
Cr I	334.907	65	
Cr I	334.932	55	
Cr I	335.160	30	
Cr I	335.197	55	1.2e-03
Cr I	335.303	55w	
Cr II	335.313		
Cr II	335.850	170	
Cr II	336.030	160	
Cr II	336.177	65	
Cr I	336.221	55	
Cr II	336.805	430	
Cr I	337.640	30	
Cr II	337.834	55	

Spec.	Wavelength Air (nm)	Rel. Int.	Aki (10 <sup>8s-1</sup> )
Cr I	337.917	30	9.9e-04
Cr II	337.937	30	
Cr II	337.983	95	
Cr II	338.268	140	
Cr II	339.143	95	
Cr II	339.299	55	
Cr II	339.384	70	
Cr II	339.430	55	

**NIST Atomic Spectra Database Lines Data**  
**Wavelength=300.00 nm, ± 40 Ti**  
**214 Lines of Data Found (page 1 of 6)**

Spec.	Wavelength Air (nm)	Rel. Int.	Aki (10 <sup>8</sup> s <sup>-1</sup> )	Spec.	Wavelength Air (nm)	Rel. Int.	Aki (10 <sup>8</sup> s <sup>-1</sup> )
Ti I	260.515	340	6.4e-01	Ti I	281.740	30	
Ti I	261.128	510	6.4e-01	Ti II	281.787		3.8e+00
Ti I	261.148	75	3.3e-01	Ti I	281.784	65	
Ti I	261.994	300	2.1e-01	Ti I	282.807	65	
Ti I	263.154	170	1.7e-01	Ti II	282.815		4.4e+00
Ti I	263.242	170	2.7e-01	Ti II	283.216	130	2.5e-01
Ti I	264.110	640	1.8e+00	Ti II	284.194	190	2.9e-01
Ti I	264.426	800	1.4e+00	Ti II	285.110	110	4.1e-01
Ti I	264.664	950	1.5e+00	Ti II	285.393	40	5.2e-02
Ti I	264.930	30		Ti II	286.232	95	4.0e-01
Ti I	265.493	15		Ti IV	286.260	5	4.1e+00
Ti I	265.719	35	3.2e-02	Ti II	286.874	55	1.1e-01
Ti I	266.197	85	8.9e-02	Ti II	287.744	180	5.7e-01
Ti I	266.960	95	1.0e-01	Ti II	288.411	280	5.2e-01
Ti I	267.993	130	1.3e-01	Ti II	288.893	65	
Ti I	268.480	26		Ti II	289.107	55	1.5e-01
Ti I	268.514	30		Ti I	290.566	55	
Ti I	268.882	65		Ti II	290.992	30	7.9e-03
Ti III	269.216	10		Ti I	291.208	450	1.3e+00
Ti III	270.196	12		Ti I	292.834	340	
Ti II	271.625	26	9.6e-02	Ti IV	292.996	6	3.4e-01
Ti I	272.507	85		Ti I	293.355	180	9.6e-02
Ti I	272.742	75		Ti I	293.732	150	7.7e-02
Ti I	273.113	21		Ti IV	293.733	14	3.0e+00
Ti I	273.158	40		Ti I	294.200	1100	1.0e+00
Ti I	273.326	170	1.9e+00	Ti I	294.826	1300	9.3e-01
Ti I	273.529	55	4.1e+00	Ti I	295.613	1600	9.7e-01
Ti I	273.561	40		Ti I	295.680	170	1.8e-01
Ti I	273.981	85		Ti IV	295.731	12	3.3e+00
Ti I	274.232	250		Ti I	295.971	26	
Ti I	274.906	40		Ti I	295.999	35	
Ti I	275.740	65		Ti I	296.571	170	
Ti I	275.808	95		Ti I	296.722	190	1.1e-01
Ti II	276.129	15	1.3e-01	Ti I	296.823	26	
Ti I	280.250	250		Ti I	297.038	75	7.4e-02
Ti I	280.570	55		Ti I	297.493	30	
Ti II	280.650	30	1.9e-01	Ti I	298.331	170	1.1e-01
Ti I	280.917	40		Ti III	298.475	22	1.9e+00
Ti II	281.030	75	5.1e+00	Ti I	300.087	35	1.2e-01
Ti I	281.298	30		Ti II	301.719	120	3.6e-01
				Ti II	302.973	140	3.5e-01
				Ti II	304.668	110	2.2e-01
				Ti II	305.674	130	3.2e-01
				Ti II	305.740	130	2.2e-02
				Ti II	305.809	170	5.0e-01
				Ti II	305.974	85	
				Ti II	306.622	1300b1	2.53e-01
				Ti II	306.635		3.3e-01
				Ti II	307.124	70	3.6e-01
				Ti II	307.211	600	2.0e-01

Spec.	Wavelength Air (nm)	Rel. Int.	Aki (10 <sup>8</sup> s <sup>-1</sup> )	Spec.	Wavelength Air (nm)	Rel. Int.	Aki (10 <sup>8</sup> s <sup>-1</sup> )
Ti II	307.297	1100	1.6e+00	Ti I	322.138	110	
Ti II	307.522	1600	1.13e+00	Ti II	322.284	1300	2.6e-01
Ti II	307.864	2300	1.09e+00	Ti I	322.352	220	
Ti II	308.802	3600	1.25e+00	Ti II	322.424	240	7.0e-01
Ti II	308.940	180	1.3e+00	Ti I	322.613	140	
Ti II	309.719	180	4.4e-01	Ti II	322.860	530	2.0e+00
Ti I	310.067	180		Ti II	322.919	780	
Ti II	310.380	230	1.1e+00	Ti II	322.942	530	
Ti II	310.508	230	6.3e-01	Ti II	323.132	110	3.4e-02
Ti II	310.623	260	7.8e-01	Ti II	323.228	240	6.0e-01
Ti I	310.681	70		Ti II	323.452	6600	1.38e+00
Ti II	311.067	50	2.7e-01	Ti II	323.612	220	7.0e-01
Ti I	311.248	50		Ti II	323.657	5200	1.11e+00
Ti II	311.767	140	1.1e+00	Ti II	323.904	4100	9.87e-01
Ti I	311.972	720		Ti II	323.966	220	9.4e-01
Ti II	311.980		5.9e-01	Ti II	324.199	2600	1.16e+00
Ti I	312.307	190		Ti II	324.860	1200	
Ti II	313.080	240	8.2e-02	Ti II	325.191	950	3.38e-01
Ti I	314.154	140		Ti II	325.291	1200	3.9e-01
Ti I	314.167	95		Ti II	325.425	1200	2.0e-01
Ti II	314.376	220	6.2e-02	Ti II	326.160	1200	
Ti II	314.804	240	1.1e-01	Ti II	327.165	310	2.4e-01
Ti II	315.225	240	9.4e-02	Ti II	327.208	310	3.2e-01
Ti II	315.420	240	1.1e-01	Ti II	327.829	200	9.6e-01
Ti II	315.567	240	7.4e-02	Ti II	327.892	260	
Ti II	316.120	500	5.9e-01	Ti II	328.233	220	1.6e+00
Ti II	316.177	780	4.6e-01	Ti II	328.766	530	1.4e+00
Ti II	316.257	1000	3.9e-01	Ti I	329.208	290	
Ti II	316.852	1600	4.1e-01	Ti I	329.941	170	
Ti I	318.645	2400	8.0e-01	Ti I	330.688	170	
Ti II	319.087	1000	1.3e+00	Ti I	330.839	220	
Ti I	319.199	3100	8.5e-01	Ti II	330.881	220	4.5e-02
Ti II	319.752	50	1.1e-02	Ti I	330.950	260	
Ti I	319.992	3800	9.4e-01	Ti I	330.973	60	
Ti II	320.254	780	1.1e+00	Ti I	331.269	110	
Ti II	320.344	50	2.1e-02	Ti I	331.442	840	
Ti I	320.383	240	7.2e-02	Ti I	331.452		
Ti I	320.487	50		Ti II	331.532	290	3.8e-01
Ti II	321.314	110	6.1e-03	Ti II	331.802	330	6.0e-02
Ti I	321.424	260	6.5e-02	Ti II	332.170	550	7.2e-01
Ti II	321.475	190	3.3e-02	Ti II	332.294	2900	3.96e-01
Ti II	321.706	1100	1.69e-01	Ti II	332.676	380	8.4e-02
Ti I	321.794	110		Ti II	332.946	2100	3.25e-01
Ti II	321.827	260		Ti II	333.211	550	1.1e+00
Ti I	321.921	110		Ti II	333.520	1800	2.93e-01

Spec.	Wavelength Air (nm)	Rel. Int.	Aki (10 <sup>8</sup> s <sup>-1</sup> )
Ti II	334.034	1100	3.6e-01
Ti I	334.188	5700	6.5e-01
Ti I	334.215	120	
Ti II	334.377	260	4.0e-02
Ti II	334.673	330	7.9e-02
Ti II	334.904	4300	
Ti II	334.941	12000	
Ti I	335.294	120	9.7e-03
Ti I	335.464	4100	6.9e-01
Ti III	335.471	12b1	4.4e+00
Ti I	335.828	290	7.6e-02
Ti I	336.099	290	
Ti II	336.121	7200	1.1e+00
Ti I	336.126		
Ti I	336.184	120	
Ti I	337.044	1100	7.6e-01
Ti I	337.145	4300	7.2e-01
Ti II	337.221	140	7.3e-02
Ti II	337.280	5700	1.11e+00
Ti II	337.435	60	1.6e-01
Ti I	337.748	2900b1	6.9e-01
Ti I	337.758		
Ti I	337.922	290	6.2e-02
Ti II	338.028	1400	1.6e-01
Ti I	338.231	170	
Ti II	338.376	5700	1.09e+00
Ti I	338.566	170	5.2e-02
Ti I	338.595	1400	5.0e-01
Ti II	338.784	1400	2.18e-01
Ti II	338.876	60	9.0e-02
Ti I	339.068	140	
Ti I	339.271	140	
Ti II	339.458	1100	2.5e-01
Ti I	339.863	60	

**NIST Atomic Spectra Database Lines Data**  
**Wavelength=300.00 nm, ± 40 Ca**  
**57 Lines of Data Found (page 1 of 2)**

Spec.	Wavelength Air (nm)	Rel. Int.	Aki (10 <sup>8</sup> s <sup>-1</sup> )	Spec.	Wavelength Air (nm)	Rel. Int.	Aki (10 <sup>8</sup> s <sup>-1</sup> )
Ca III	262.082	15		Ca I	320.996	7	7.3e-02
Ca III	263.414	15		Ca I	321.517	8	1.1e-01
Ca III	268.672	12		Ca I	321.534	6	5.1e-02
Ca III	268.776	16		Ca I	322.590	9	1.6e-01
Ca III	270.486	15		Ca I	322.615	6	4.0e-02
Ca I	272.165	7	2.7e-03	Ca I	327.467	5	3.0e-02
Ca III	277.128	14		Ca I	328.607	6	5.3e-02
Ca III	279.159	15		Ca II	330.802	10	
Ca III	281.388	16		Ca II	331.651	20	
Ca III	286.654	17		Ca I	334.451	10	1.51e-01
Ca III	286.995	18		Ca II	334.704	10	
Ca III	288.178	19		Ca I	335.021	11	1.78e-01
Ca III	289.979	21		Ca I	335.036	9	1.11e-01
Ca III	292.433	19		Ca I	336.192	12	2.23e-01
Ca III	298.863	20		Ca I	336.214	9	6.5e-02
Ca III	298.927	18		Ca III	336.779	15	
Ca I	299.496	9	3.67e-01	Ca III	337.267	19	
Ca I	299.731	8	2.41e-01				
Ca I	299.964	8	2.79e-01				
Ca I	300.086	9	1.58e+00				
Ca I	300.686	10	7.5e-01				
Ca I	300.921	9	4.30e-01				
Ca I	302.494	2					
Ca III	302.859	15					
Ca I	303.454	2					
Ca I	304.574	2					
Ca I	305.532	3					
Ca I	307.157	2					
Ca I	307.695	2					
Ca I	308.079	2					
Ca I	309.930	2					
Ca III	311.967	19					
Ca II	312.518	10					
Ca I	313.602	5	4.1e-02				
Ca I	314.079	6	4.9e-02				
Ca I	315.075	7	8.6e-02				
Ca II	315.887	170	3.1e+00				
Ca II	317.933	180	3.6e+00				
Ca I	318.052	5	2.9e-02				
Ca II	318.128	150	5.8e-01				