



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Χαρακτηρισμός Οργανικών Υλικών (Ξύλων) με
την συνδυασμένη χρήση των τεχνικών LIBS και
Μηχανικής Εκμάθησης**

Σαράφης Αλέξανδρος
Αριθμός Μητρώου: 815

Επιβλέπων:

Κοσμίδης Κωνσταντίνος
Καθηγητής

Ιωάννινα, Οκτώβριος, 2023

Ευχαριστίες

Ξεκινώντας, θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Κωνσταντίνο Κοσμίδη, τόσο για την επιστημονική του καθοδήγηση, όσο και για την ψυχολογική του υποστήριξη καθ' όλη την περίοδο συνεργασίας μας. Εκτιμώ, επίσης, πως η πόρτα του ήταν ανοιχτή για κάθε μικρό ή μεγάλο μου ζήτημα και οι συμβουλές του θα με συνοδεύουν στα επόμενα μου βήματα.

Έπειτα, να ευχαριστήσω τα μέλη της συμβουλευτικής μου επιτροπής, κ. Εμμανουήλ Μπενή και κ. Δημήτριο Αναγνωστόπουλο για τις εισηγήσεις τους.

Θα ήθελα να ξεχωρίσω την ευγνωμοσύνη μου στον Μάνο Κεχάογλου. Η παρουσία του ήταν καταλυτική στην εκμάθηση της εργαστηριακής μου διάταξης αλλά και της βέλτιστης ανάλυσης των δεδομένων μου. Είναι ένας εξαιρετικός συνεργάτης και ένας ακόμα καλύτερος φίλος.

Ευχαριστώ επίσης τον Φάνη Γεροδήμο για την βοήθεια του στο μέρος της μηχανικής μάθησης, καθώς χωρίς αυτόν θα ήταν αδύνατη η εξαγωγή των αποτελεσμάτων αυτών.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στους συναδέλφους και φίλους μου Ηρακλή και Πάνο για την βοήθεια και την παρέα τους. Έπειτα, η πόλη των Ιωαννίνων θα ήταν για μένα πολύ πιο μοναχική, αν δεν υπήρχαν οι φίλοι μου να την συνοδεύουν με αναμνήσεις και ωραίες στιγμές. Επίσης, δεν γίνεται να μην ευχαριστήσω τους φίλους που έχω από μικρός, καθώς μαζί μοιραστήκαμε τις περισσότερες αναμνήσεις.

Φυσικά, οφείλω το μεγαλύτερο ευχαριστώ στους γονείς μου Θανάση και Κυριακή και την αδερφή μου Σοφία για τις αρετές και τα εφόδια που μου παρείχαν όλα αυτά τα χρόνια. Με στηρίζουν σε κάθε μου βήμα και μου δίνουν την ώθηση για να προχωράω μπροστά.

Περίληψη

Η παρούσα εργασία πραγματεύεται τον χαρακτηρισμό ξύλινων δειγμάτων με τη χρήση της Φασματοσκοπίας Πλάσματος Επαγόμενου από παλμούς laser (Laser Induced Breakdown Spectroscopy - LIBS) και αλγορίθμων Μηχανικής Μάθησης. Η μικροκαταστρεπτική τεχνική LIBS βασίζεται στην ανάλυση της χαρακτηριστικής ακτινοβολίας που εκπέμπεται, έπειτα από την αποδόμηση μέρους του υλικού, δημιουργώντας πλάσμα, που προκύπτει από την εστίαση δέσμης laser στην επιφάνεια του δείγματος. Με τη χρήση ενός παλμικού laser Ti:Sapphire με χρονική διάρκεια παλμών ~ 30 fs, επιτυγχάνεται η βέλτιστη ανίχνευση του φάσματος, ελαχιστοποιώντας ταυτόχρονα και την επιφάνεια που επηρεάζεται από την ακτινοβολία.

Σε αντίθεση με φασματοσκοπικές τεχνικές που χρησιμοποιούν ακτίνες-X, η μέθοδος LIBS είναι ικανή για την παρατήρηση στοιχείων χαμηλού ατομικού αριθμού ενώ παράλληλα δίνει σημαντικές πληροφορίες για τη μελέτη οργανικών ενώσεων, αφού μπορεί να ανιχνεύσει και διατομικά μόρια, όπως C_2 και CN . Από την παρατηρούμενη μοριακή δομή, προσδιορίζεται και η δονητική θερμοκρασία των προαναφερομένων μορίων.

Για την προέλευση των παρατηρούμενων στοιχείων και διατομικών μορίων, πραγματοποιήθηκε μελέτη της δυναμικής του παραγόμενου πλάσματος σε ατμοσφαιρικές συνθήκες αλλά και σε ατμόσφαιρα Ar . Διαπιστώνεται, ότι η παρουσία των μορίων του αέρα, οδηγεί σε αντιδράσεις με το πλάσμα, μεταβάλλοντας τον χρόνο εφησυχασμού του περιεχομένου του πλάσματος αλλά και τη σύσταση αυτού.

Επιπλέον, στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν 12 διαφορετικά ξύλα με στόχο την διάκριση τους, με την τεχνική LIBS. Για την ανάλυση των δεδομένων αξιοποιήθηκαν τεχνικές Μηχανικής Μάθησης. Συγκεκριμένα, με κριτήριο τις σημαντικότερες κορυφές που παρατηρούνται στο φάσμα, πραγματοποιήθηκε η οπτικοποίηση των δεδομένων με τη χρήση της Ανάλυσης Κύριων Συνιστωσών (Principal Component Analysis - PCA). Παρατηρείται, πως η διαμόρφωση των κυρίων συνιστωσών βασίζεται στην παρουσία των CN , Ca^+ , Ca και Na στα φάσματα LIBS. Ακολούθως, τα σύνολο των παρατηρούμενων φασμάτων χωρίστηκε σε δύο υποσύνολα (σύνολο εκπαίδευσης και σύνολο δοκιμής). Έτσι, με τη χρήση τριών διαφορετικών αλγορίθμων (k-Κοντινότεροι Γείτονες - k-NN, Δέντρα Αποφάσεων, Γκαουσιανός Αφελής Bayes - GNB) πραγματοποιήθηκε η ταξινόμηση (classification) των ξύλων. Παρατηρήθηκε πως και οι τρεις αλγόριθμοι είναι ικανοί για την διάκριση των δειγμάτων, με ποσοστό ευαισθησίας $> 70\%$ στις περισσότερες περιπτώσεις και ποσοστό ορθότητας $> 95\%$. Τέλος, επικρατέστερος εκ των τριών αλγορίθμων για την ταξινόμηση

των ξύλινων δειγμάτων ήταν ο ταξινομητής k-NN, ο οποίος ανταποκρίνεται και σε μικρότερο σύνολο εκπαίδευσης, σε σχέση με προηγούμενες αντίστοιχες μελέτες.

Λέξεις Κλειδιά: fs-LIBS, Μηχανική Μάθηση, Δυναμική Πλάσματος, Ταξινόμηση

Abstract

This research focuses on the characterization of wooden samples using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) and Machine Learning algorithms. The micro-destructive LIBS technique is based on the analysis of the characteristic radiation emitted after the breakdown of a portion of the material, which produces plasma, as a consequence of focusing a laser beam on the sample's surface. Employing a pulsed Ti:Sapphire laser with a pulse duration of $\sim 30\text{fs}$, we attain optimal spectrum detection while simultaneously minimizing the area influenced by the radiation.

In contrast to spectroscopic methods reliant on X-rays, the LIBS method is capable of detecting elements with a low atomic number, while also providing significant information for the study of organic compounds, as it can detect diatomic molecules such as C_2 and CN . The observed molecular structure is used to determine the vibrational temperature of the aforementioned molecules.

To unravel the origin of the observed elements and diatomic molecules, we conducted an extensive study of the plasma's dynamics under atmospheric conditions and Ar atmosphere. This exploration unveiled that the presence of air molecules triggers reactions within the plasma, leading to alterations in both the relaxation time of its components and its composition.

Furthermore, this study delved into the examination of 12 wood species with the objective of distinguishing them utilizing the LIBS technique. The analysis of the data was facilitated through the implementation of Machine Learning techniques. Specifically, relying on the most significant peaks observed in the spectrum, we proceed in data visualization through Principal Component Analysis (PCA). This revealed that the configuration of the principal components is intrinsically linked to the presence of CN , $Ca+$, Ca , and Na in the LIBS spectra. Subsequently, we divided the pool of observed spectra into two subsets, training and test sets. Using three different algorithms (k-Nearest Neighbors - k-NN, Decision Trees, Gaussian Naive Bayes - GNB), we executed the classification of the wooden samples. All three algorithms demonstrated their proficiency in distinguishing the samples, with sensitivity rates consistently exceeding 70% and accuracy rates surpassing 95%. Finally, among the three algorithms, the k-NN classifier emerged as the most prominent for classifying the wooden samples, displaying exceptional performance even with a smaller training set, compared to previous similar studies.

Keywords: fs-LIBS, Machine Learning, Plasma Dynamics, Classification

Πίνακας περιεχομένων

Ευχαριστίες	i
Περίληψη	iii
Abstract	v
Πίνακας περιεχομένων	viii
Πίνακας σχημάτων	xi
1 Εισαγωγή	1
2 Θεωρητικό Υπόβαθρο	3
2.1 Αλληλεπίδραση Πεδίου laser με την Ύλη	4
2.1.1 Πολυφωτονικός Ιονισμός - Ιονισμός μέσω Φαινομένου Σήραγγας	5
2.2 Φωτοαποδόμηση (Ablation)	8
2.2.1 Ήπια Αποδόμηση - Θερμική Αποδόμηση	9
2.2.2 Μοντέλο Διάχυσης Δύο Θερμοκρασιών	10
2.2.3 Βάθος Αποδόμησης	11
2.2.4 Διάδοση Κρουστικού Κύματος	12
2.3 Ιδιότητες Πλάσματος	13
2.3.1 Βασικά Χαρακτηριστικά του Πλάσματος	14
2.3.2 Συνθήκες Τοπικής Θερμοδυναμικής Ισορροπίας	15
2.3.3 Κριτήριο McWhirter	15
2.4 Χρονική Εξέλιξη Πλάσματος	16
2.4.1 Συνεχές Υπόβαθρο (White Continuum)	17
2.4.2 Γραμμικό Φάσμα LIBS	18
2.4.3 Μοριακές Αποδιεγέρσεις στα Φάσματα LIBS	19
2.4.4 Θερμοκρασία Πλάσματος	20
2.5 Παράγοντες που Επηρεάζουν την Παραγωγή/Εξέλιξη του Πλάσματος	21
2.5.1 Χρονική Διάρκεια Παλμού	22
2.5.2 Περιβάλλουσα Ατμόσφαιρα	23
2.5.3 Η Εστίαση της Δέσμης Laser	24

2.6	Μηχανική Μάθηση - Μοντέλα Ταξινόμησης	25
2.6.1	Ανάλυση Κύριων Συνιστωσών - Principal Component Analysis (PCA)	25
2.6.2	k-Κοντινότεροι Γείτονες (k-Nearest Neighbours - k-NN)	26
2.6.3	Δέντρα Αποφάσεων (Decision Trees)	26
2.6.4	Αφελής Ταξινομητής Bayes (Naive Bayes)	27
3	Πειραματική Διάταξη	29
3.1	Διάταξη Παλμικού Συστήματος laser διάρκειας 25 fs	29
3.1.1	Ταλαντωτής Mica	29
3.1.2	Ενισχυτής LEGEND-DUO	31
3.2	Πειραματική Διάταξη LIBS	32
3.2.1	Φασματογράφος-iCCD	33
3.2.2	Παλμογεννήτρια	34
3.3	Πειραματική Διάταξη XRF	35
3.4	Πειραματική Διαδικασία	35
3.4.1	Προετοιμασία Δειγμάτων	35
3.4.2	Διαδικασία λήψης φασμάτων LIBS	36
4	Αποτελέσματα - Συζήτηση	39
4.1	Στοιχειακή Ανάλυση Φασμάτων LIBS/XRF	39
4.2	Μελέτη Δυναμικής Πλάσματος	45
4.2.1	Μελέτη των Μοριακών Θραυσμάτων CN και C ₂ - Δυναμική της Θερμοκρασίας Πλάσματος	45
4.2.2	Αποδιέγερση των Στοιχείων του Πλάσματος	46
4.3	Επίδραση του ατμοσφαιρικού αέρα και ροής αργού στην τεχνική LIBS	48
4.4	Διάκριση Δειγμάτων Ξύλου	53
4.4.1	Προκαταρκτική Ανάλυση Διάκρισης των Δειγμάτων Ξύλου - Ανάλυση Κύριων Συνιστωσών (PCA)	54
4.4.2	Ταξινόμηση Δειγμάτων Ξύλου με τη Χρήση Αλγορίθμων Μηχανικής Μάθησης	55
5	Συμπεράσματα	61
A	Ηλεκτρονικά Ρυθμιζόμενη Βάση	63
A.1	Οδηγίες Χρήσης Ρυθμιζόμενης Βάσης	64
A.1.1	Οδηγίες Πρόσβασης στο Πρόγραμμα xylaser	64
A.1.2	Οδηγίες Χρήσης Προγράμματος xylaser	65
	Βιβλιογραφικές Αναφορές	69

Πίνακας σχημάτων

Σχήμα 1.	Αναπαράσταση των μηχανισμών (a) Πολυφωτονικού Ιονισμού και (b) Ιονισμού μέσω του φαινομένου σήραγγας [40].	7
Σχήμα 2.	Πολυφωτονικός Ιονισμός και Καταιγιστικός Ιονισμός σε διηλεκτικά υλικά [42].	7
Σχήμα 3.	Χρονική εξάρτηση της πυκνότητας των ηλεκτρονίων και της συνεισφοράς της διαδικασίας ιονισμού (strong-electric-field ionization, impact ionization) για χρονικές διάρκειες παλμού 20, 50, 100 και 200 fs [42]. . .	8
Σχήμα 4.	Εικόνες SEM από κρατήρες φωτοαποδομημένους από παλμούς laser χρονικής διάρκειας (a) 200 fs και (b) 3.3 ns. Τα laser είχαν ίδιο μήκος κύματος ($\lambda = 780nm$) και ίδια ροή ($0.5 J/cm^2$) [44].	9
Σχήμα 5.	Εικόνες σκιαγραφίας που απεικονίζουν την εξάπλωση του κρουστικού κύματος σε ατμόσφαιρα Ar, έπειτα από την παραγωγή πλάσματος επαγόμενο από laser $\tau_p = 40 fs$ [51].	12
Σχήμα 6.	Σχηματισμός και διάδοση του κρουστικού κύματος και του κύματος αποσυμπίεσης κατά μήκος της επιφάνειας, έπειτα από εκρηκτική αποδόμηση επαγόμενη από laser. Στο σχήμα αναπαριστάται η κατανομή πυκνότητας συναρτήσει της ακτίνας r . Κατά την διάδοση του κρουστικού η ακτίνα του κρατήρα επεκτείνεται, έχοντας εξάρτηση από την ισχύ του laser. Με r_{abs} συμβολίζεται η ακτίνα αλληλεπίδρασης του laser, ενώ με r_{stop} η μέγιστη απόσταση παραμόρφωσης του υλικού που διαμορφώνει το τελικό μέγεθος του κρατήρα που αναπαριστάται στο δεύτερο μέρος του σχήματος. [49]. .	13
Σχήμα 7.	Χρονικές κλίμακες των διαδικασιών απορρόφησης, αποδόμησης και εξέλιξης του πλάσματος με παλμούς laser χρονικής διάρκειας ns και fs. . . .	16
Σχήμα 8.	A) Ενεργειακό διάγραμμα για διατομικό μόριο με τις εν δυνάμει καταστάσεις δύο ενεργειακών επιπέδων συναρτήσει της διαπυρηνικής απόστασης. Με μπλέ βέλος απεικονίζεται η μετάβαση $\Delta n=+1$. B) Διάγραμμα των εν δυνάμει περιστροφικών επιπέδων για την μετάβαση $\Delta n=+1$	19
Σχήμα 9.	Δυναμική της εκπομπής πλάσματος από laser, σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, από παλμούς χρονικής διάρκειας fs και ns, αντίστοιχα [61].	22
Σχήμα 10.	Δυναμική της εκπομπής πλάσματος από laser, από παλμούς χρονικής διάρκειας fs, υπό κενό και ατμοσφαιρικές συνθήκες αντίστοιχα[61].	23

Σχήμα 11.	Φάσμα LIBS του πυριτίου σε ατμοσφαιρική πίεση και σε 10^{-3} mTorr [68].	24
Σχήμα 12.	Φάσμα Απορρόφησης και Εκπομπής για το ενεργο μέσο Ti:Sapphire [79].	30
Σχήμα 13.	Οπτική διάταξη της RGA [80].	31
Σχήμα 14.	Πειραματική Διάταξη Φασματοσκοπίας Πλάσματος Επαγόμενη από fs Παλμούς laser.	33
Σχήμα 15.	Κβαντική Απόδοση της iStar CCD (πράσινη γραμμή).	34
Σχήμα 16.	Φάσμα LIBS του Πεύκου.	41
Σχήμα 17.	Φάσμα XRF του Πεύκου.	41
Σχήμα 18.	Φάσματα LIBS των υπό μελέτη ξύλων.	43
Σχήμα 19.	Φάσμα LIBS της μετάβασης $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$, με ($\Delta v = 0$) του CN, στην περίπτωση του Πεύκου.	44
Σχήμα 20.	Φάσμα LIBS της μετάβασης $d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$, με ($\Delta v = 0$) του C_2 , στην περίπτωση του Πεύκου.	44
Σχήμα 21.	Ενδεικτικό fitting του CN με τη χρήση του προγράμματος BESP.	45
Σχήμα 22.	Υπολογισμός της δονητικής θερμοκρασίας του CN με τη χρήση του προγράμματος NMT και των δεδομένων του BESP.	46
Σχήμα 23.	Πτώση της δονητικής θερμοκρασίας των διατομικών μορίων CN και C_2 , στην περίπτωση του Πεύκου και της Κορομηλιάς.	47
Σχήμα 24.	Ρυθμός αποδιέγερσης της έντασης των στοιχείων του πλάσματος συναρτήσει του χρόνου.	48
Σχήμα 25.	Φάσματα LIBS σε ανοιχτή ατμόσφαιρα και υπό συνεχή ροή Ar, για την περίπτωση του Πεύκου.	49
Σχήμα 26.	Φάσματα LIBS σε ανοιχτή ατμόσφαιρα και υπό συνεχή ροή Ar, στην περιοχή $d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_g$ ($\Delta v = 0$) του C_2 για την περίπτωση του Πεύκου.	50
Σχήμα 27.	Σύγκριση δονητικών θερμοκρασιών, σε ατμοσφαιρικές συνθήκες και συνεχή ροή αργού, για την μετάβαση $d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_g$ ($\Delta v = 0$) του C_2 .	52
Σχήμα 28.	Σύγκριση της αποδιέγερσης του Ca^+ και του CN σε ατμοσφαιρικές συνθήκες και υπό σταθερή ροή Ar.	53
Σχήμα 29.	Σχετικοί λόγοι της έντασης των κορυφών των κυριότερων στοιχείων των δειγμάτων, ως προς την κορυφή του C.	55
Σχήμα 30.	Αναπαράσταση των δεδομένων για την εύρεση συστάδων σε διάγραμμα διασποράς μέσω της τεχνικής PCA.	56
Σχήμα 31.	Ιστόγραμμα στο οποίο απεικονίζεται η συνεισφορά των χαρακτηριστικών κορυφών στον σχηματισμό των κυρίων συνιστωσών της τεχνικής PCA.	57
Σχήμα 32.	Πίνακας σύγχυσης και μετρικές του ταξινομητή k-NN για σύνολο εκπαίδευσης και σύνολο δοκιμής στο 50% έκαστο	58
Σχήμα 33.	Πίνακας σύγχυσης και μετρικές του μοντέλου Δέντρων Αποφάσεων για σύνολο εκπαίδευσης και σύνολο δοκιμής στο 50% έκαστο.	59

Σχήμα 34.	Πίνακας σύγκρισης και μετρικές του μοντέλου GNB για σύνολο εκπαίδευσης και σύνολο δοκιμής στο 50% έκαστο.	59
Σχήμα 35.	Πίνακας σύγκρισης και μετρικές του ταξινομητή k-NN, με σύνολο εκπαίδευσης στο 30 % και σύνολο δοκιμής στο 70 %	59
Σχήμα 36.	Ηλεκτρονικά Ρυθμιζόμενη Βάση του Κέντρου Εφαρμογών Laser του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων	64
Σχήμα 37.	Πρόγραμμα Ρύθμισης της Ηλεκτρονικής Βάσης	65
Σχήμα 38.	Σελίδα Κώδικα της Ηλεκτρονικής Βάσης	67
Σχήμα 39.	Σελίδα Κώδικα της Ηλεκτρονικής Βάσης	67
Σχήμα 40.	Πρόγραμμα Ρύθμισης της Ηλεκτρονικής Βάσης	68

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

Η συνεχής παρουσία της ξυλείας από την προϊστορική εποχή έως σήμερα, έχει αποδειχθεί ως ένας ακρογωνιαίος λίθος για την ανθρώπινη κοινωνία. Το ξύλο σχετίζεται άμεσα με μία πληθώρα ανθρωπίνων δραστηριοτήτων. Από την παρασκευή εργαλείων και την κατασκευή οικοδομημάτων, έως τη ναυσιπλοΐα αλλά και την καύσιμη ύλη ενός οικήματος, η επιλογή του καταλληλότερου ξύλου έπαιξε κυρίαρχο ρόλο στην ποιότητα της έκαστης δραστηριότητας. Ο τομέας που ασχολείται με την μελέτη των ειδών ξύλου είναι αυτός της ξυλοπονίας και περιλαμβάνει την χρήση τεχνικών για την κατάλληλη επιλογή ξύλου για την κάθε ανάγκη [1]. Η ορθή επιλογή του ξύλου είναι απαραίτητη και στον καλλιτεχνικό τομέα, όπως για παράδειγμα στην κατασκευή μουσικών οργάνων και αγιογραφιών. Από το είδος του ξύλου, την προέλευση αλλά και την επεξεργασία του, μπορεί κάποιος έμμεσα να ξεχωρίσει την χρονική περίοδο, ή/και τον καλλιτέχνη ενός ευρήματος .

Συνεπώς, δημιουργείται η ανάγκη ανάπτυξης τεχνικών χαρακτηρισμού και διάκρισης των διάφορων ειδών ξύλου, με στόχο τόσο την ορθή κατασκευή των αντικειμένων, όσο και την μελέτη ξύλινων ευρημάτων.

Τα κύρια χημικά συστατικά ενός δέντρου είναι η Λιγνίνη και πολυσακχαρίτες, όπως η Κυτταρίνη και οι ημικυτταρίνες. Συνολικά, η χημική σύσταση του ξύλου περιλαμβάνει περίπου 50% Άνθρακα, 44% Οξυγόνο, 6% Υδρογόνο, 0.5% Άζωτο αλλά και ίχνη αλκαλίων, αλκαλικών γαιών και μετάλλων [2], επομένως οι επιστημονικές τεχνικές που μπορούν να διακρίνουν τα παραπάνω στοιχεία ή μόρια αποτελούν και τις κύριες τεχνικές διάκρισης των ξύλων. Για την διάκριση ξύλινων δειγμάτων έχουν προταθεί τεχνικές όπως η υπολογιστική τομογραφία ακτίνων X (X-ray Computed Tomography - CT) [3], η φασματοσκοπία Raman [4], η φασματοσκοπία υπερύθρου [5][6] και η φασματοσκοπία φθορισμού με ακτίνες X (X-ray Fluorescence - XRF) [7][8].

Μία ακόμη τεχνική που εφαρμόζεται στον χαρακτηρισμό ξύλων και με διαρκώς αυξανόμενο ερευνητικό ενδιαφέρον είναι η φασματοσκοπία πλάσματος επαγόμενου από laser (Laser Induced Breakdown Spectroscopy - LIBS) [9][10][11][12]. Χάρη στον ταχύτατο διαγνωστικό αλλά και αναλυτικό χαρακτήρα της, η μέθοδος LIBS αξιοποιείται και σε άλλους τομείς, όπως την ανάλυση τροφίμων [13], την αρχαιολογία [14][15][16], τον χαρακτηρισμό υλικών [17][18][19], την ιατρική [20][21] αλλά και διαστημικές έρευνες [22]. Η τεχνική LIBS έχει αναδείξει και ενδιαφέρουσες εφαρμογές γύρω από την έρευνα με ξύλινα αντικείμενα, όπως στην εγκληματολογία [23] και την μελέτη μουσικών οργάνων [24].

Η φασματοσκοπία LIBS αποδεικνύεται εξαιρετική μέθοδος για τον χημικό χαρακτηρισμό οργανικών ενώσεων όπως τα ξύλα, αφού έχει δυνατότητα ανίχνευσης όλων των κύριων στοιχείων που αποτελούν το υλικό, όπως επίσης μοριακά συμπλέγματα αλλά και ιχνοστοιχεία. Επιπλέον, η τεχνική LIBS μπορεί να συνδυαστεί με την φασματοσκοπία κοντινού υπέρυθρου (Near Infrared Spectroscopy - NIRS) [25] ή με την φασματοσκοπία Raman [26], καθώς παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τα μακρομόρια του υλικού, όπως επίσης και με την τεχνική XRF [27]. Για την διάκριση των ξύλων, τα δεδομένα από την τεχνική LIBS αναλύονται με αλγορίθμους επιβλεπόμενης μηχανικής μάθησης [28].

Η φασματοσκοπία LIBS αποτελεί, κυρίως, μια στοιχειομετρική μέθοδο, ενώ υπό συνθήκες και με την αξιοποίηση μεθόδων ανάλυσης, δίνεται και η δυνατότητα ποσοτικού προσδιορισμού των ανιχνευόμενων στοιχείων [29][30]. Η τεχνική βασίζεται στην δημιουργία πλάσματος, το οποίο παράγεται κατά την εστίαση μίας δέσμης laser. Συγκεκριμένα, ένας παλμός laser αποδομεί το υλικό (ablation), σχηματίζοντας πλάσμα. Καθώς το πλάσμα έρχεται σε τοπική θερμοδυναμική ισορροπία, μέρος των ηλεκτρονίων επανασυνδέεται στα άτομα, τα οποία, με τη σειρά τους, αποδιεγείρονται με αποτέλεσμα την διακριτή εκπομπή φωτός. Η ατομική εκπομπή είναι διαφορετική για κάθε στοιχείο, επομένως, συλλέγοντας το φως σε έναν φασματογράφο, μπορεί να επιτευχθεί η ταυτοποίηση των στοιχείων, με απευθείας αντιστοίχιση των εμφανιζόμενων κορυφών του φάσματος στο έκαστο στοιχείο.

Η μέθοδος LIBS δεν απαιτεί σύνθετη πειραματική διάταξη, ούτε κάποια ιδιαίτερη προκαταρκτική διαδικασία για την προετοιμασία του δείγματος. Επιπλέον, η τεχνική μπορεί να εφαρμοστεί σε κάθε είδους ουσία (στερεή, υγρή ή αέρια) και δεν απαιτεί την παρουσία κενού. Η εκρηκτική αποδόμηση του υλικού από laser, μπορεί να γίνει ελεγχόμενα και με τέτοιον τρόπο, ώστε να μειωθεί κατ' ελάχιστο η διάμετρος του κρατήρα ($\sim 60 \mu m$) αλλά και το βάθος του. Έτσι, η φασματοσκοπία LIBS αποτελεί μια μικρο-καταστρεπτική μέθοδο, που προϋποθέτει ελάχιστο χρόνο αλλά και ελάχιστη ποσότητα υλικού ($\sim 0.1 \mu g$) για την υλοποίηση της.

Στην εν γνώσει μας βιβλιογραφία οι επιστημονικές εργασίες χρησιμοποιούν την τεχνική ns-LIBS, κάτι που περιορίζει τις δυνατότητες μελέτης των μοριακών θραυσμάτων αλλά και της δυναμικής του παραγόμενου πλάσματος. Αντιθέτως, στην παρούσα εργασία γίνεται στοιχειακή μελέτη των ξύλινων δειγμάτων με την χρήση της τεχνικής fs-LIBS, ενώ χρησιμοποιείται και η φασματοσκοπία XRF για λόγους συμπληρωματικότητας. Επιπρόσθετα, ερευνάται η δυναμική των ατόμων και των μορίων του πλάσματος, που επάγεται από το laser κατά την μέθοδο fs-LIBS, όπως και ο εφησυχασμός αυτού (plasma cooling). Επιπλέον, γίνεται σύγκριση του παραγόμενου πλάσματος υπό διαφορετικές ατμοσφαιρικές συνθήκες. Τέλος, γίνεται η διάκριση των δειγμάτων ξύλου με τη χρήση τριών αλγορίθμων μηχανικής μάθησης.

Κεφάλαιο 2

Θεωρητικό Υπόβαθρο

Η Φασματοσκοπία πλάσματος επαγόμενου από laser (LIBS) αποτελεί μία τεχνική φασματοσκοπίας εκπομπής. Πρόκειται για μία αναλυτική τεχνική προσδιορισμού των στοιχείων που απαρτίζουν ένα υλικό, χωρίς να υπάρχουν περιορισμοί ως προς την κατάσταση του, υπό μελέτη, δείγματος (στερεή, υγρή ή αέρια).

Αυτό έγκειται στο γεγονός, πως η τεχνική LIBS προϋποθέτει την δημιουργία πλάσματος στην επιφάνεια του δείγματος και επιτυγχάνεται με τη χρήση ενός ισχυρού παλμού laser. Καθώς εστιάζεται η δέσμη, η ροή ενέργειας της ακτινοβολίας συσσωρεύεται σε ολοένα και μικρότερη διατομή. Η απορρόφηση του φωτός από την επιφάνεια του δείγματος έχει ως αποτέλεσμα τον ιονισμό και κατ' επέκταση την εξάχνωση ενός μέρους του δείγματος. Έτσι, δημιουργείται ένας πίδακας (plume) πλάσματος, από την υπό ακτινοβολία περιοχή. Η αλληλεπίδραση αυτή βελτιστοποιείται με την χρήση υπερβραχέων παλμών laser, χρονικής διάρκειας μερικών δεκάδων fs. Αυτό έγκειται στο γεγονός, πως η χρονική διάρκεια των παλμών fs είναι μικρότερη από τον χρόνο που απαιτείται για τη θερμική διάχυση της ενέργειας που απορροφάται. Στην περίπτωση της αλληλεπίδρασης των οργανικών υλικών με fs παλμούς laser, η ακτινοβολία έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της πιθανότητας του πολυφωτονικού ιονισμού του δείγματος. Τα ιόντα του υλικού υφίστανται ισχυρές απωστικές δυνάμεις Coulomb, με αποτέλεσμα την εκρηκτική αποδόμηση του υλικού (Coulomb explosion) και την δημιουργία του πλάσματος. Τελικά, το παραγόμενο πλάσμα αποτελείται από ιόντα, άτομα, μόρια αλλά και μοριακά συμπλέγματα σε διεγερμένες καταστάσεις, όπως και ελεύθερα ηλεκτρόνια.

Η εκτόνωση του πλάσματος στον χώρο πραγματοποιείται εξαιτίας της διαφοράς θερμοκρασίας και διαχέεται μέσω κρουστικού κύματος που οφείλεται στην διαφορά πίεσης μεταξύ υλικού-πλάσματος και πλάσματος-ατμόσφαιρας. Κατά την ψύξη του πλάσματος, τα διεγερμένα στοιχεία του πλάσματος αποδιεγείρονται σε χαμηλότερες ενεργειακές καταστάσεις. Η αποδιέγερση αυτή γίνεται μέσω εκπομπής φωτός και είναι χαρακτηριστική για κάθε στοιχείο:

$$\Delta E = h\nu \quad (2.1)$$

Το εκπεμπόμενο φως παρέχει πληροφορίες για την σύνθεση του υλικού και αποτελεί το κύριο ζητούμενο της τεχνικής LIBS

2.1 Αλληλεπίδραση Πεδίου laser με την Ύλη

Το κατώφλι ενέργειας για την δημιουργία πλάσματος αντιστοιχεί σε ένταση $I > 10^7 \text{ W/cm}^2$ κάτι που επιτυγχάνεται με την εστίαση της δέσμης laser [31]. Υποθέτοντας την ιδανική περίπτωση, όπου η δέσμη παρουσιάζει Γκαουσιανή μορφή, τότε η ακτίνα της εστιασμένης δέσμης δίνεται από την σχέση [32]:

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2}, \quad (2.2)$$

όπου z μία οποιαδήποτε θέση, w_0 το ελάχιστο ακτινικό μέγεθος της δέσμης και z_R το μήκος Rayleigh, που ορίζεται ως η απόσταση από το w_0 έως το μέγεθος να μεγαλώσει κατά παράγοντα $\sqrt{2}$. Όταν η δέσμη εστιάζεται από έναν λεπτό φακό, τότε η ελάχιστη ακτίνα της είναι:

$$w_0 = \frac{2f\lambda}{\pi D}, \quad (2.3)$$

όπου f η εστιακή απόσταση του φακού, λ το μήκος κύματος της ακτινοβολίας laser και $D = 2w_0$ η διάμετρος της δέσμης πριν την εστίαση. Εφόσον η παραγωγή του πλάσματος πραγματοποιείται στο σημείο εστίασης του φακού, τότε η διάμετρος της δέσμης κατά την αλληλεπίδραση της με το υλικό είναι:

$$D' = 2w_0 = \frac{4f\lambda}{\pi D} \quad (2.4)$$

Η επίτευξη της βέλτιστης εστίασης συμβάλλει στην μέγιστη φωτοαποδόμηση (ablation), ελαχιστοποιώντας, παράλληλα, το μέγεθος του σημείου αλληλεπίδρασης. Ωστόσο, μία γκαουσιανή δέσμη αποτελεί μία εξιδανικευμένη περίπτωση. Η διορθωτική παράμετρος, που αντιστοιχεί στην απόκλιση μίας πραγματικής δέσμης από την γκαουσιανή, είναι ο παράγοντας ποιότητας της δέσμης και περιγράφεται από τη σχέση:

$$M^2 = \frac{\pi D \Theta}{4\lambda}, \quad (2.5)$$

όπου Θ η γωνία απόκλισης της δέσμης. Για τον παράγοντα ποιότητας ισχύει $M^2 > 1$ για κάθε πραγματική δέσμη. Καταληκτικά, δίνεται η δυνατότητα υπολογισμού της έντασης του παλμού laser στην περιοχή εστίασης επιτυγχάνεται μέσω της [33]:

$$I_f = \frac{E_p}{\tau_p \pi w_0^2} = \frac{\pi E_p D^2}{4 \tau_p f^2 \lambda^2 M^4}, \quad (2.6)$$

όπου E_p και τ_p η ενέργεια και η χρονική διάρκεια του παλμού laser, αντίστοιχα.

Αξίζει να σημειωθεί πως στην περίπτωση ισχυρού πεδίου laser, παρατηρείται το φαινόμενο της αυτοεστίασης, κατά τη διάδοση μίας δέσμης εντός ενός υλικού. Η αυτοεστίαση οφείλεται στο οπτικό φαινόμενο Kerr. Συγκεκριμένα, μία επαρκώς ισχυρή δέσμη laser μπορεί να φέρει γραμμικώς εξαρτώμενη αλλαγή στον δείκτη διάθλασης του υλικού του οποίου διέρχεται. Ο δείκτης

διάθλασης του υλικού εκφράζεται ως:

$$n = n_0 + n_2 I, \quad (2.7)$$

όπου n_2 μία θετική σταθερά, χαρακτηριστική του υλικού. Υποθέτοντας γκαουσιανή δέσμη, τότε η ένταση είναι ισχυρότερη στο μέσον απ' ότι στα άκρα αυτής. Έτσι, η δέσμη εστιάζεται περισσότερο στην κεντρική περιοχή, λόγω του μεγαλύτερου δείκτη διάθλασης. Το φαινόμενο της αυτοεστίασης, λοιπόν, αλλάζει το σημείο εστίασης του φακού στην περίπτωση της τεχνικής LIBS με χρήση ισχυρές πηγών laser.

Η εστιασμένη δέσμη αλληλεπιδρά με το υπό εξέταση υλικό, παράγοντας πλάσμα. Οι μηχανισμοί δημιουργίας του πλάσματος αλλά και οι διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα (ιονισμός, διάχυση, θέρμανση, κοκ) εξαρτώνται από τα χαρακτηριστικά της πηγής laser και τις ιδιότητες του υλικού. Ορισμένοι υποψήφιοι μηχανισμοί αποδόμησης και ιονισμού της ύλης είναι η θερμική κατάρρευση και ο τυπικός φωτοϊονισμός, ωστόσο υπό την επίδραση ισχυρού πεδίου, οι παραπάνω μηχανισμοί είναι αμελητέοι. Σε μη-γραμμικές συνθήκες ο Πολυφωτονικός Ιονισμός επικρατεί ως μηχανισμός, στον αρχικό ιονισμό της ύλης, ενώ σε μεταγενέστερους χρόνους λαμβάνει μέρος και ο Καταιγιστικός Ιονισμός (Cascade Ionization) [34]. Σε αυτήν την ενότητα θα συζητηθούν εκτενώς οι κυρίαρχοι μηχανισμοί ιονισμού της ύλης που επάγονται από υπερβραχέα πεδία laser.

2.1.1 Πολυφωτονικός Ιονισμός - Ιονισμός μέσω Φαινομένου Σήραγγας

Στην περίπτωση υπερβραχέων παλμών, αναπτύσσονται ισχυρά ηλεκτρικά πεδία, στα οποία πραγματοποιούνται διαδικασίες ιονισμού, όπως ο Πολυφωτονικός ιονισμός και ο Ιονισμός μέσω του φαινομένου σήραγγας. Η μαθηματική περιγραφή τους βασίζεται στην Προσέγγιση Ισχυρού Πεδίου (SFA) [35]. Όταν το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο είναι συγκρίσιμο με το εσωτερικό πεδίο του ατόμου, τότε η Χαμιλτονιανή του συστήματος μπορεί να γραφεί στη μορφή:

$$\widehat{H}(t) = \widehat{H}_0 - \widehat{x} \frac{d\widehat{A}(t)}{dt}, \quad (2.8)$$

όπου H_0 η αδιατάρακτη Χαμιλτονιανή του συστήματος και $\widehat{A}(t)$ το διανυσματικό δυναμικό. Από την επίλυση του προβλήματος ιδιοτιμών προκύπτουν οι ιδιοκαταστάσεις Volkov [36].

Στις χρησιμοποιούμενες δέσμες laser, η ενέργεια των φωτονίων είναι μικρότερη του έργου ιονισμού των ατόμων/μορίων και μονοφωτονικές διαδικασίες δεν οδηγούν σε ιονισμό. Απαιτείται, λοιπόν, μία πολυφωτονική διαδικασία απορρόφησης, η οποία οδηγεί στον ιονισμό.

Ο πολυφωτονικός ιονισμός (MultiPhoton Ionization - MPI) οφείλεται στην εξαιρετικά μεγάλη ροή φωτονίων ανά οπτικό κύκλο. Η απορρόφηση ενός φωτονίου δεν επαρκεί ώστε να οδηγηθεί το άτομο σε ιονισμό αλλά διεγείρεται σε εικονικές καταστάσεις (virtual states). Πρόκειται για καταστάσεις του ατόμου, οι οποίες δεν αποτελούν ιδιοκαταστάσεις του συστήματος και ο χρόνος ζωής τους καθορίζεται από την σχέση του Heisenberg. Επειδή, όμως η ροή φωτονίων από το πεδίο είναι αρκετά μεγάλη, είναι δυνατή η απορρόφηση φωτονίων, ενόσω το άτομο βρίσκεται στις εικονικές καταστάσεις. Με τον τρόπο αυτό το άτομο τελικά απορροφά πολλά φωτόνια και οδηγείται στον

ιονισμό [37]. Ο αριθμός των φωτονίων που απαιτούνται για να μεταβεί το e^- στο συνεχές φάσμα είναι κατά αναλογία:

$$N \propto I_p / \omega \quad (2.9)$$

Στην γενικότητα του, η πιθανότητα ενός ατόμου-μορίου να απορροφήσει N φωτόνια είναι:

$$\Gamma \propto F^N \propto E^{2N}, \quad (2.10)$$

όπου F η ροή των φωτονίων και E το πλάτος του εξωτερικού πεδίου. Λαμβάνοντας υπ' όψιν πως η ένταση είναι ανάλογη του τετραγώνου του πλάτους του πεδίου $I \propto E^2$, τότε προκύπτει:

$$\Gamma \propto I^N. \quad (2.11)$$

Όταν το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο της πηγής laser, είναι συγκρίσιμο με το εσωτερικό πεδίο του ατόμου, τότε καθίσταται πιθανός ο ιονισμός μέσω του φαινομένου σήραγγας. Η μαθηματική περιγραφή του φαινομένου γίνεται με βάση το μοντέλο των Ammosov-Delone-Krainov (Θεωρία ADK [38]). Το Κουλομπικό δυναμικό υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου εκφράζεται ως:

$$V(x) = -\frac{Ze^2}{x} - eEx. \quad (2.12)$$

Το νέο φράγμα δυναμικού που δημιουργείται προκύπτει από την υπέρθεση του κουλομπικού δυναμικού, με αυτό του γραμμικά πολωμένου πεδίου laser. Η καμπύλωση του δυναμικού πραγματοποιείται, εναλλάξ, κάθε ήμισυ ενός οπτικού κύκλου του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου. Ο ρυθμός ιονισμού είναι:

$$\Gamma = \Gamma_0 \exp(-2S) \quad (2.13)$$

όπου S το ολοκλήρωμα της δράσης του πεδίου και Γ_0 ο παράγοντας ιονισμού μέσω φαινομένου σήραγγας (εξαρτώμενος από τις παραμέτρους του συστήματος). Το ολοκλήρωμα της δράσης του πεδίου, ορίζεται ως:

$$S = \int [p(x) - A(x)]^2 dx / (2\hbar), \quad (2.14)$$

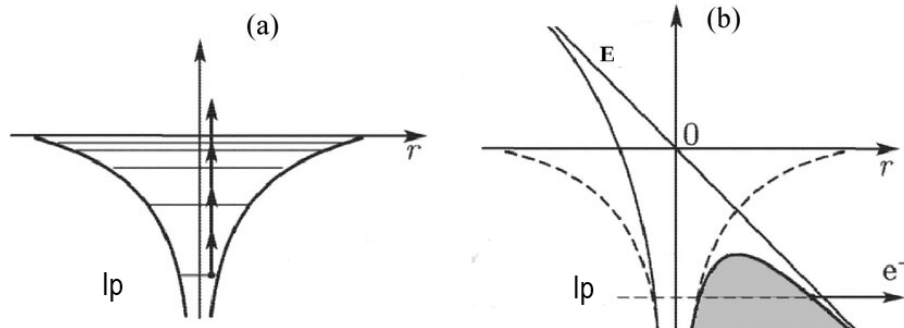
όπου $p(x)$ η ορμή του ηλεκτρονίου και $A(x)$ το διανυσματικό δυναμικό του πεδίου.

Οι διαδικασίες πολυφωτονικού ιονισμού και αυτού μέσω του φαινομένου σήραγγας παρουσιάζονται στο Σχήμα 1. Οι διαδικασίες αυτές διακρίνονται με βάση την τιμή της παραμέτρου Keldysh [39]:

$$\gamma = \omega \frac{\sqrt{2I_p}}{E}, \quad (2.15)$$

όπου ω η συχνότητα του laser, I_p το έργο ιονισμού και E το πλάτος του πεδίου. Στις περιπτώσεις όπου $\gamma > 1$ υπερισχύει το φαινόμενο του πολυφωτονικού ιονισμού, ενώ όταν $\gamma < 1$ τότε επικρατεί ο ιονισμός μέσω του φαινομένου σήραγγας. Η ερμηνεία της παραμέτρου Keldysh αντικατοπτρίζει την στατικότητα του κουλομπικού φράγματος. Για τιμές $\gamma < 1$ το πεδίο θεωρείται οιονεί στατικό.

Έτσι, το πηγάδι δυναμικού Coulomb κάμπτεται επιτρέποντας τη απελευθέρωση του ηλεκτρονίου μέσω φαινομένου σήραγγας. Αντιθέτως, σε υψηλότερες συχνότητες, το πηγάδι αποκτά ταλαντωτική συμπεριφορά, ευνοώντας την μετάβαση του ηλεκτρονίου στο συνεχές, με την απορρόφηση πολλών φωτονίων.



Σχήμα 1. Αναπαράσταση των μηχανισμών (a) Πολυφωτονικού Ιονισμού και (b) Ιονισμού μέσω του φαινομένου σήραγγας [40].

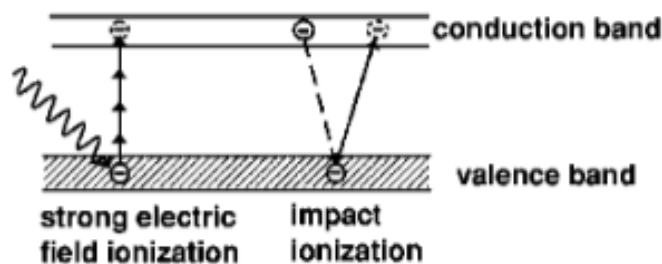
Σε υλικά που παρουσιάζουν ηλεκτρική αγωγιμότητα (μέταλλα, ημιαγωγοί) συναντάται και η περίπτωση του καταγιστικού ιονισμού. Το φαινόμενο μπορεί να περιγραφεί ως εξής: παρουσία του laser, τα ελεύθερα ηλεκτρόνια αποκτούν υψηλή κινητική ενέργεια, μέσω της αντίστροφης διαδικασίας απορρόφησης Bremsstrahlung (inverse bremsstrahlung absorption). Η πλεονάζουσα ενέργεια των ελεύθερων ηλεκτρονίων είναι δυνατόν να προκαλέσει ιονισμό των ατόμων του μέσου, μέσω κρούσεων, απελευθερώνοντας έτσι επιπλέον ηλεκτρόνια [41].

Στην περίπτωση των διηλεκτρικών, ο πολυφωτονικός ιονισμός και ο ιονισμός μέσω του φαινομένου σήραγγας μπορούν να αποτελέσουν το έναυσμα του καταγιστικού ιονισμού [34] (Σχήμα 2).

Επομένως, ο πολυφωτονικός ιονισμός και ο καταγιστικός ιονισμός συνεισφέρουν παράλληλα στην παραγωγή του πλάσματος. Η αμοιβαία συνεισφορά των δύο μηχανισμών περιγράφεται μαθηματικά:

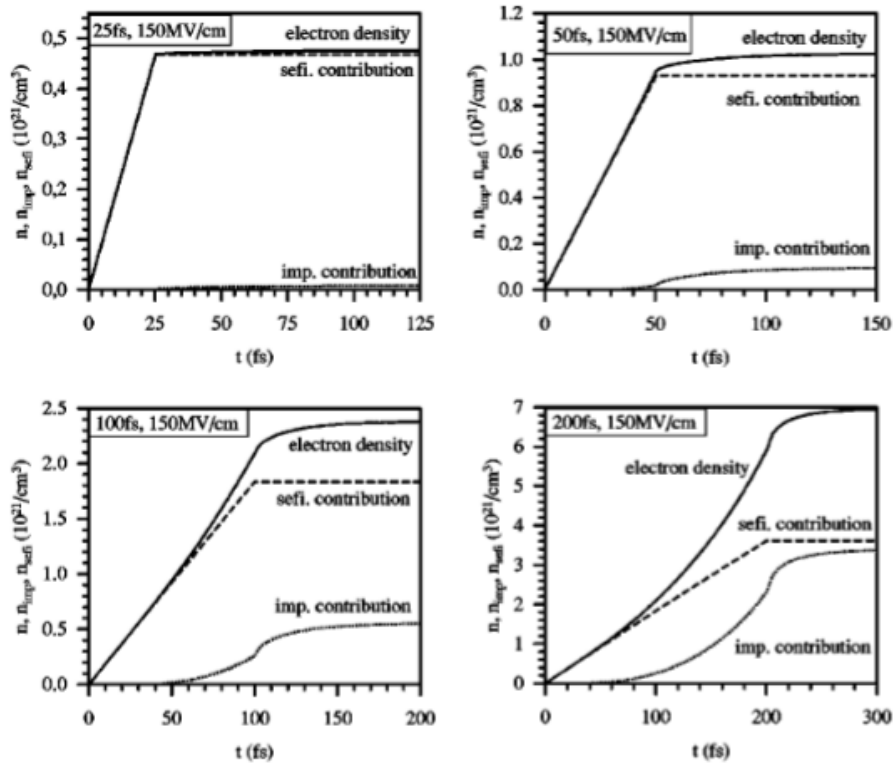
$$\frac{dN_e}{dt} = aIN_e + \sigma N_e I^n, \quad (2.16)$$

όπου N_e το πλήθος των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας.



Σχήμα 2. Πολυφωτονικός Ιονισμός και Καταγιστικός Ιονισμός σε διηλεκτικά υλικά [42].

Ωστόσο, ο ιονισμός μέσω κρούσεων είναι ένα χρονικά μεταγενέστερο φαινόμενο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να εξαρτάται άμεσα από την χρονική διάρκεια του παλμού laser. Η συνεισφορά των δύο μηχανισμών σε *fs* παλμούς, εξετάστηκε από τους Kaiser et al [42]. Στο Σχήμα 3 φαίνεται πως στην περίπτωση παλμών διάρκειας 25 *fs*, η συνεισφορά του ιονισμού μέσω κρούσεων είναι αμελητέα. Επομένως, ανεξαρτήτως υλικού, ο ιονισμός που πραγματοποιείται με παλμούς 25 *fs* ακολουθεί αποκλειστικά τις διαδικασίες του πολυφωτονικού ιονισμού και του ιονισμού μέσω φαινομένου σήραγγας.



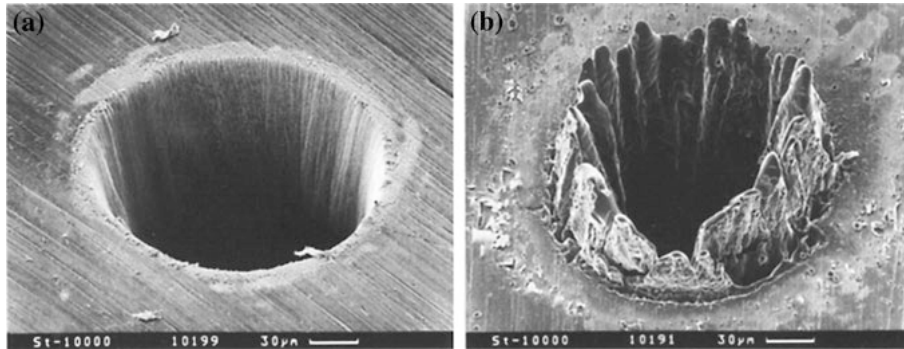
Σχήμα 3. Χρονική εξάρτηση της πυκνότητας των ηλεκτρονίων και της συνεισφοράς της διαδικασίας ιονισμού (strong-electric-field ionization, impact ionization) για χρονικές διάρκειες παλμού 20, 50, 100 και 200 fs [42].

2.2 Φωτοαποδόμηση (Ablation)

Η φωτοαποδόμηση ή αλλιώς εκρηκτική αποδόμηση (Ablation) είναι η εισαγωγή ενός υλικού (στερεού ή υγρού) σε κατάσταση πλάσματος στην αέρια φάση και επιτυγχάνεται με τη χρήση laser μεγάλης έντασης. Στην περίπτωση υπερβραχέων παλμών, η χρονική διάρκεια του παλμού είναι μικρότερη από τους χαρακτηριστικούς χρόνους μεταφοράς της θερμότητας [43]. Έτσι, η φωτοαποδόμηση και η δημιουργία πλάσματος πραγματοποιείται μετά το πέρας του παλμού laser. Αντιθέτως, στην περίπτωση παλμών *ns*, η ακτινοβολία laser αλληλεπιδρά με το υλικό ενόσω λαμβάνει χώρα η αποδόμηση αυτού.

Επιπρόσθετα, στις περιπτώσεις των παλμών *fs*, ένα στερεό υλικό μεταβαίνει απευθείας στην αέρια φάση, μέσω εξάχνωσης. Έτσι, η χρήση παλμών *fs* οδηγεί στην δημιουργία ομοιόμορφων,

καλύτερα διαμορφωμένων κρατήρων, σε αντίθεση με την δημιουργία ακανόνιστων κρατήρων που προκύπτουν από ns παλμούς λόγω υγροποίησης μέρους της ύλης [44] (Σχήμα 4).



Σχήμα 4. Εικόνες SEM από κρατήρες φωτοαποδομημένους από παλμούς laser χρονικής διάρκειας (a) 200 fs και (b) 3.3 ns. Τα laser είχαν ίδιο μήκος κύματος ($\lambda = 780nm$) και ίδια ροή ($0.5 J/cm^2$) [44].

Εύκολα γίνεται αντιληπτό πως υπάρχουν δύο διαφορετικές εικόνες ανάμεσα σε fs-LIBS και ns-LIBS. Στην παρούσα ενότητα θα μελετηθεί η φωτοαποδόμηση προερχόμενη από υπερβραχείς παλμούς fs.

2.2.1 Ήπια Αποδόμηση - Θερμική Αποδόμηση

Η φωτοαποδόμηση μπορεί να αποδοθεί σε δύο διαφορετικούς μηχανισμούς. Η εκρηκτική αποδόμηση λόγω απωστικών δυνάμεων Coulomb (Coulomb Explosion) χαρακτηρίζεται ως ήπια αποδόμηση (Gentle Ablation). Αντιθέτως, η ισχυρή αποδόμηση πρόκειται για φωτοαποδόμηση προερχόμενη από θερμική εξάτμιση/εξάχνωση του υλικού. Η θερμική ενέργεια διαχέεται στα γειτονικά μονοστρώματα του υλικού, δημιουργώντας ανομοιόμορφο κρατήρα. Στην περίπτωση παλμών fs, οι δύο μηχανισμοί συνυπάρχουν. Ωστόσο, ο μηχανισμός Coulomb Explosion προηγείται χρονικά της θερμικής εξάτμισης [43].

Στην περίπτωση της αποδόμησης λόγω του φαινομένου Coulomb Explosion τα γειτονικά θετικά ιόντα απωθούνται ανά μεταξύ τους (space charge effect). Η ραγδαία διαστολή που προκύπτει από την άπωση των έχει ως αποτέλεσμα την εκρηκτική αποκόλληση τους από υπόλοιπο υλικό [43]. Ο μηχανισμός Coulomb Explosion χαρακτηρίζεται ως ήπιος, καθώς δεν παρατηρείται η τήξη της γύρω περιοχής, αφήνοντας πίσω έναν λείο κρατήρα. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται μόνο για παλμούς χρονικής διάρκειας μικρότερης από τον χρόνο εφηρευσιασμού των ηλεκτρονίων $\tau_L \ll \tau_e$. Για $t \ll \tau_e$ η αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων-ιόντων μπορεί να αγνοηθεί. Η διαδικασία θέρμανσης του υλικού, προϋποθέτει την μεταφορά ενέργειας από τα ηλεκτρόνια στα ιόντα, επομένως $\tau_e < \tau_i$. Έτσι, η μεταφορά της ενέργειας ξεκινάει έπειτα από το πέρας μερικών ps ($\tau_i \sim 1 ps$) [44]. Εφόσον, δεν υπάρχει διάχυση της θερμότητας, η φωτοαποδόμηση χαρακτηρίζεται ως "ψυχρή" (cold ablation) [45].

Σε χρόνους μεγαλύτερους από τον χαρακτηριστικό χρόνο θέρμανσης των ατόμων ($t > \tau_i$), μέρος των ατόμων στο σύστημα αποκτούν κινητική ενέργεια, τέτοια ώστε να επέλθει η αλλαγή φάσης της ύλης (Θερμική Αποδόμηση). Βασική προϋπόθεση του μηχανισμού είναι η υψηλή τα-

χύτητα που μπορούν να αποκτήσουν τα στοιχεία του υλικού. Οι ταχύτητες των ατόμων, μετά το πέρας του παλμού, ακολουθούν μία κατανομή Maxwell-Boltzmann, λόγω των κρούσεων μεταξύ τους. Η μέση τιμή της κινητικής ενέργειας δεν είναι επαρκής για την υγροποίηση και εξάτμιση του υλικού. Ωστόσο, τα άτομα που βρίσκονται στο υψηλά ενεργειακό άκρο της κατανομής Maxwell-Boltzmann είναι ικανά να δημιουργήσουν ατέλειες στο υλικό, που με την σειρά τους, θα οδηγήσουν στην αλλαγή φάσης του υλικού [46].

Η Θερμική Αποδόμηση δεν προϋποθέτει ιονισμό της ύλης, επομένως είναι ο υπεύθυνος μηχανισμός για τον εκτοπισμό ουδετέρων ατόμων [43].

2.2.2 Μοντέλο Διάχυσης Δύο Θερμοκρασιών

Για την μαθηματική περιγραφή της μεταφοράς της θερμότητας από laser υπερβραχέων παλμών στο, υπό αποδόμηση, υλικό, χρησιμοποιείται το Μοντέλο Διάχυσης Δύο Θερμοκρασιών [47]. Κατά την ακτινοβολία, τα ηλεκτρόνια σκεδάζονται, μέσω αντίστροφης ακτινοβολίας πέδησης (inverse Bremsstrahlung). Επομένως, έχουν διαφορετική θερμοκρασία σε σχέση με τα ιόντα. Αυτή η υπόθεση προκύπτει καθώς τα ηλεκτρόνια έχουν ταχύτερο ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας σε σχέση με τα ιόντα του υλικού. Έτσι, θεωρώντας T_e και T_i τις θερμοκρασίες των ηλεκτρονίων και των ιόντων αντίστοιχα, προκύπτει η ενέργεια που μεταφέρεται στο υλικό:

$$\begin{aligned} C_e (\partial T_e / \partial t) &= -\frac{\partial Q(z)}{\partial z} - \gamma (T_e - T_i) + S(z, t) \\ C_i (\partial T_i / \partial t) &= \gamma (T_e - T_i) \\ Q(z) &= -k_e (\partial T_e / \partial z) \end{aligned} \quad (2.17)$$

όπου $Q(z)$ η ροή της θερμότητας, C_e και C_i οι θερμοχωρητικότητες του συστήματος των ηλεκτρονίων και των ιόντων αντίστοιχα, k_e η θερμική αγωγιμότητα των ηλεκτρονίων και γ η παράμετρος σύζευξης ηλεκτρονίων-ιόντων [44]. Η απορρόφηση της ακτινοβολίας από το υλικό αλλά και το βάθος στο οποίο η ακτινοβολία διαχέεται προσδιορίζουν τον όρο θέρμανσης από laser:

$$S(z, t) = I_0(1 - R)q(t)\alpha \exp(-az), \quad (2.18)$$

όπου $I_0(1 - R)$ είναι η μέγιστη ένταση που δεν ανακλάται από την επιφάνεια στο σημείο $z = 0$. Ο όρος $q(t)$ προσδιορίζει την εξάρτηση της θέρμανσης από την χρονική διάρκεια της ακτινοβολίας, ενώ η ποσότητα α είναι ο συντελεστής απορρόφησης του υλικού [48]. Η διάχυση της θερμότητας για υπερβραχέους παλμούς θεωρείται αμελητέα. Παρά την πολυπλοκότητα της γενικής λύσης των Σχέσεων 2.17, αυτές μπορούν να επιλυθούν ως προς τις δύο θερμοκρασίες για παλμούς fs. Ο χαρακτηριστικός χρόνος εφησυχασμού των ηλεκτρονίων ισούται με $\tau_e = C_e/\gamma$. Εφόσον ισχύει και η σχέση $\tau_L \ll \tau_e$, τότε για χρόνο $t \ll \tau_e$ ισχύει ισοδύναμα $C_e T_e/t \gg \gamma T_e$. Έτσι, αγνοώντας τον όρο διάχυσης της θερμότητας η θερμοκρασία προκύπτει [44]:

$$T_e(\tau_L) \simeq \left(\frac{2F\alpha}{C_e} \right)^{1/2} \exp(-z/\delta), \quad (2.19)$$

όπου προϋποτίθεται πως η θερμοκρασία του συστήματος των ηλεκτρονίων είναι πολύ μεγαλύτερη από την αρχική θερμοκρασία $T_e(\tau_L) \gg T_0$, ενώ $F = I\tau_L$ η ροή φωτονίων που απορροφάται και $\delta = 2/a$ το επιφανειακό βάθος. Μετά το πέρας του παλμού τα ηλεκτρόνια ψύχονται καθώς μεταφέρουν την ενέργεια τους στα ιόντα του υλικού. Η θερμοκρασία των ιόντων μέσω του δεύτερου σκέλους της εξίσωσης 2.17, προκύπτει:

$$T_i \simeq T_e^2(\tau_L) \frac{C'_e}{2C_i} \simeq \frac{F_a \alpha}{C_i} \exp(-az) \quad (2.20)$$

2.2.3 Βάθος Αποδόμησης

Η έναρξη της αποδόμησης προϋποθέτει την αφαίρεση τουλάχιστον ενός ατόμου από την υπό ακτινοβολία επιφάνεια. Το ακριβές βάθος αποδόμησης του laser στο υλικό μπορεί να υπολογισθεί ως:

$$l_{abl} = \frac{m_{av}}{A_f \rho}, \quad (2.21)$$

όπου m_{av} η μάζα που αφαιρείται από το υλικό, ρ η πυκνότητα του υλικού και A_f η επιφάνεια που ακτινοβολείται. Παρ' όλα αυτά η μάζα που αφαιρείται είναι μία ποσότητα εξαιρετικά δύσκολα μετρήσιμη. Ωστόσο, από την ροή της ενέργειας που παρέχεται, μπορεί να προσδιοριστεί το ελάχιστο αλλά και το μέγιστο βάθος της αποδόμησης που προκύπτει από την ακτινοβολία υπερβραχέων παλμών laser.

Το κατώφλι αποδόμησης ορίζεται ως η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για την αφαίρεση υλικού. Γίνεται αντιληπτό, πως η ελάχιστη αποδόμηση προκύπτει για την αφαίρεση ενός ατομικού μονοστρώματος, επομένως το ιδεατό ελάχιστο βάθος θα ήταν το μήκος του μονοστρώματος $l_{mono} \approx n_a^{-1/3}$, όπου n_a ο αριθμός των ατόμων του μονοστρώματος. Ωστόσο, η φωτοαποδόμηση απαιτεί μία ελάχιστη ροή φωτονίων ώστε να ενεργοποιηθούν οι μηχανισμοί φωτοαποδόμησης. Η ελάχιστη ροή εξαρτάται άρρητα από την φύση του υλικού. Προσεγγιστικά, το κατώφλι ροής είναι $F_{th} \simeq \rho\Omega/a$, όπου Ω η ειδική θερμότητα (συμπεριλαμβανομένης της λανθάνουσας θερμότητας για την μεταβολή φάσης) του υλικού. Λαμβάνοντας υπ' όψιν τα παραπάνω το ελάχιστο βάθος φωτοαποδόμησης είναι:

$$l_{abl}^{\min} \approx a^{-1} \ln \left(\frac{F_a}{F_{thr}} \right) + l_{mono}. \quad (2.22)$$

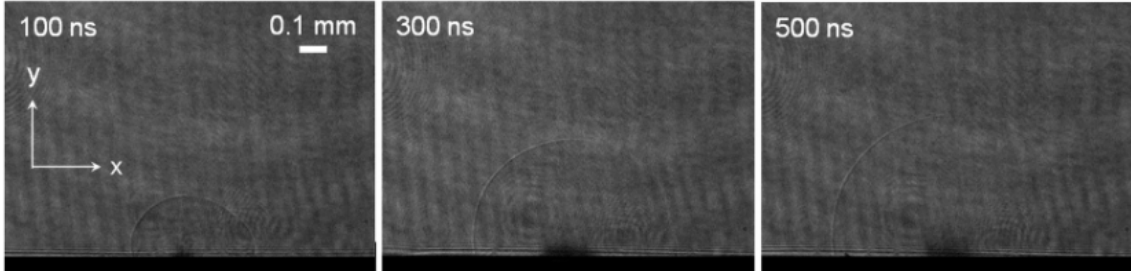
Για την περίπτωση της μέγιστης φωτοαποδόμησης που μπορεί να επιτευχθεί, γίνεται η υπόθεση πως όλη η απορροφούμενη ενέργεια καταναλώνεται στο φαινόμενο της αποδόμησης. Αγνοώντας, λοιπόν, την κινητική ενέργεια των αποδομημένων σωματιδίων και την θερμική ενέργεια που μεταφέρεται σε μη αποδομημένα στρώματα, το μέγιστο βάθος διείδυσης του laser στο υλικό είναι:

$$l_{abl}^{\max} \approx l_{mono} + \frac{F - F_{thr}}{n(\varepsilon_b + \varepsilon_{esc})} \quad (2.23)$$

όπου ε_b είναι η ενέργεια σύνδεσης των ατόμων και ε_{esc} η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων που αποσπώνται [49].

2.2.4 Διάδοση Κρουστικού Κύματος

Ανεξαρτήτως της διαδικασίας αποδόμησης, το εξαγόμενο από την επιφάνεια υλικό βρίσκεται σε κατάσταση πλάσματος. Παρουσία ατμόσφαιρας, τα σωματίδια που εξάγονται βίαια από το υλικό αναπτύσσουν υψηλές ταχύτητες, συμπιέζοντας το περιβάλλον αέριο. Κατά συνέπεια, αναπτύσσονται υψηλές πιέσεις με αποτέλεσμα την δημιουργία ενός μετώπου κρουστικών κυμάτων [50]. Στην περίπτωση της δημιουργίας κρουστικού κύματος μετά από την αλληλεπίδραση laser σε μία στερεή επιφάνεια, το κρουστικό κύμα έχει ημισφαιρική μορφή (Εικόνα 5).



Σχήμα 5. Εικόνες σκιαγραφίας που απεικονίζουν την εξάπλωση του κρουστικού κύματος σε ατμόσφαιρα Ag, έπειτα από την παραγωγή πλάσματος επαγόμενο από laser $\tau_p = 40 fs$ [51].

Η ακτίνα διάδοσης του κρουστικού κύματος συναρτήσει του χρόνου δίνεται από την εξίσωση των Sedov-Taylor [52]:

$$R = \lambda_0 \left(\frac{E_0}{\rho} \right)^{1/(2+\beta)} t^{2/(2+\beta)}, \quad (2.24)$$

όπου λ_0 μία αδιάστατη σταθερά, E_0 η ενέργεια του πλάσματος (δηλαδή η ενέργεια του laser μείον τις ενεργειακές απώλειες, όπως η ανάκλαση και η διάχυση της θερμότητας) και ρ η πυκνότητα του αδιατάρακτου περιβάλλοντος αερίου. Η παράμετρος β σχετίζεται με την γεωμετρία της διάδοσης του κρουστικού κύματος. Συγκεκριμένα για επίπεδα κύματα $\beta = 1$, ενώ για σφαιρικά $\beta = 3$. Επομένως, στην περίπτωση ακτινοβολήσης μίας στερεάς επιφάνειας, η Εξίσωση 2.24 απλοποιείται:

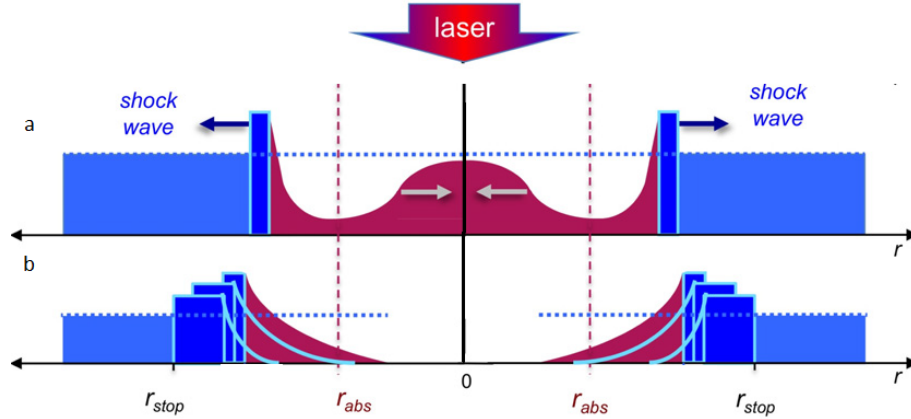
$$R = \lambda_0 \left(\frac{E_0}{\rho} \right)^{1/5} t^{2/5}, \quad (2.25)$$

Ωστόσο, κρουστικά κύματα δημιουργούνται και κατά μήκος της επιφάνειας του υλικού. Η ενέργεια του παλμού laser εστιάζεται σε μία εξαιρετικά μικρή περιοχή, που προσδίδουν τιμές πίεσης ακτινοβολίας συγκρίσιμες με το μέτρο ελαστικότητας Young των περισσότερων υλικών ($\sim Mbar$) [49]. Έτσι, η υψηλή πίεση στο σημείο αλληλεπίδρασης δημιουργεί κρουστικό κύμα το οποίο διαδίδεται στην περιβάλλουσα περιοχή εντός του υλικού. Στην "ψυχρή" περιοχή του υλικού δημιουργείται αντίθλιψη P_c (αντίστροφη πίεση) κατά την διάδοση του κύματος, βάσει του μέτρου ελαστικότητας του δείγματος. Έτσι, δημιουργείται ένα κύμα αποσυμπίεσης (rarefaction wave - Σχήμα 6a). Εφόσον $P \gg P_c$ το υλικό παραμορφώνεται και συμπιέζεται επεκτείνοντας το μέγεθος του κρατήρα που σχηματίζεται. Η μέγιστη πυκνότητα που μπορεί να αποκτήσει ένα υλικό, ορίζεται

το όριο συμπίεσης του υλικού, το οποίο είναι ανεξάρτητο της πίεσης που του ασκείται:

$$\rho = \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} \rho_0, \quad (2.26)$$

όπου γ η αδιαβατική σταθερά. Για την περίπτωση των στερεών σε θερμοκρασία δωματίου η τιμή εκτιμάται $\gamma \sim 3$ [53], επομένως $\rho_{max} = 2\rho_0$.



Σχήμα 6. Σχηματισμός και διάδοση του κρουστικού κύματος και του κύματος αποσυμπίεσης κατά μήκος της επιφάνειας, έπειτα από εκρηκτική αποδόμηση επαγόμενη από laser. Στο σχήμα αναπαριστάται η κατανομή πυκνότητας συναρτήσει της ακτίνας r . Κατά την διάδοση του κρουστικού η ακτίνα του κρατήρα επεκτείνεται, έχοντας εξάρτηση από την ισχύ του laser. Με r_{abs} συμβολίζεται η ακτίνα αλληλεπίδρασης του laser, ενώ με r_{stop} η μέγιστη απόσταση παραμόρφωσης του υλικού που διαμορφώνει το τελικό μέγεθος του κρατήρα που αναπαριστάται στο δεύτερο μέρος του σχήματος. [49].

Η θερμοκρασία του υλικού εξαιτίας της θέρμανσης, λόγω κρουστικού κύματος, είναι:

$$T = \left(\frac{\gamma - 1}{\gamma + 1} \right) \frac{P}{P_c} T_0. \quad (2.27)$$

Η απόσταση στην οποία σταματάει η παραμόρφωση του υλικού εξαρτάται από την ισχύ του laser [53]:

$$r_{stop} \approx \left(\frac{3E_{abs}}{4\pi P_0} \right)^{1/3}. \quad (2.28)$$

Το κρουστικό κύμα συνεχίζει να διαδίδεται στο υλικό και σε μεγαλύτερες αποστάσεις από την τιμή r_{stop} , χωρίς όμως να επηρεάζει την δομή του υλικού.

2.3 Ιδιότητες Πλάσματος

Το πλάσμα που επάγεται από την αλληλεπίδραση του laser με την ύλη αποτελείται από ένα σύνολο ηλεκτρονίων, ιόντων, ατόμων και μορίων. Το σύνολο αυτό μπορεί να περιγραφεί εξ' ολοκλήρου, υπό το πρίσμα της στατιστικής μηχανικής. Τα στοιχεία του πλάσματος μπορούν να μελετηθούν, υπό την υπόθεση της Θερμοδυναμικής Ισορροπίας, με βασικό κριτήριο την κοινή θερμο-

κρασία. Έτσι, δίνεται η δυνατότητα προσδιορισμού του πληθυσμού των ατόμων και των ιόντων του πλάσματος, όπως και την κατανομή της ταχύτητας των ηλεκτρονίων.

2.3.1 Βασικά Χαρακτηριστικά του Πλάσματος

Οι κύριες παράμετροι που προσδιορίζουν το πλάσμα είναι το μήκος Debye (λ_D) και η συχνότητα ταλαντώσεων του πλάσματος (ω_p).

Το πλάσμα θεωρείται μακροσκοπικά ουδέτερο, ωστόσο εξετάζοντας μία μικρότερη περιοχή εντός του πλάσματος τότε η πυκνότητα φορτίου αποκλίνει από την μηδενική τιμή. Οι ηλεκτροστατικές απώσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων, έχουν ως αποτέλεσμα τον περιορισμό της κίνησης των ηλεκτρονίων εντός του πλάσματος. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται θωράκιση Debye (Debye Shielding). Η ακτίνα της σφαίρας θωράκισης, όπου η δυναμική ενέργεια των φορτισμένων σωματιδίων του πλάσματος είναι περίπου ίση με τη θερμική τους ενέργεια, αντιστοιχεί στο μήκος Debye. Θεωρώντας, λοιπόν, το πλάσμα οιονεί ουδέτερο, το μήκος Debye δίνεται από τη σχέση:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_b T_e}{n_e e^2}} \quad (2.29)$$

Τα ηλεκτρόνια και τα ιόντα του πλάσματος συγκροτούν ένα σύστημα, το οποίο στην ιδεατή μορφή του βρίσκεται σε ηλεκτροδυναμική ισορροπία. Ωστόσο, με μία μικρή μεταβολή του φορτίου, το σύνολο των φορτίων που απαρτίζουν το πλάσμα δρα ως δύναμη επαναφοράς (λόγω των δυνάμεων Coulomb) στην μεταβολή της πυκνότητας φορτίου. Κατά συνέπεια, εμφανίζεται μία ταλαντωτική συμπεριφορά στην πυκνότητα φορτίου. Η ταλάντωση της πυκνότητας φορτίου του πλάσματος χαρακτηρίζεται από την συχνότητα πλάσματος:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0}} \quad (2.30)$$

όπου n_e η ηλεκτρονιακή πυκνότητα.

Για να μπορεί να θεωρηθεί ένα αέριο που έχει ιονιστεί ως πλάσμα, πρέπει να ισχύουν ορισμένες συνθήκες, συγκεκριμένα:

1. Το μήκος Debye λ_D πρέπει να είναι πολύ μικρότερο από τις γραμμικές διαστάσεις του πλάσματος. Αυτό εξασφαλίζει ότι το πλάσμα είναι οιονεί ουδέτερο.
2. $\omega_p \tau \gg 1$, όπου η συχνότητα ταλάντωσης του πλάσματος (ω_p), ενώ τ ο χρόνος ανάμεσα σε δύο διαδοχικές κρούσεις, μεταξύ ενός φορτισμένου και ενός ουδέτερου στοιχείου του πλάσματος. Η ερμηνεία αυτής της σχέσης είναι πως τα σωματίδια κινούνται με βάση των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων.
3. Ο αριθμός των στοιχείων του πλάσματος να είναι τόσο μεγάλος, ώστε η συμπεριφορά του πλάσματος να θεωρείται συλλογική.

2.3.2 Συνθήκες Τοπικής Θερμοδυναμικής Ισορροπίας

Από θερμοδυναμική άποψη το πλάσμα που επάγεται από laser, ακολουθεί τις συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας, με μοναδική εξαίρεση το γεγονός πως η ενέργεια που προκύπτει από την ακτινοβολία δεν ακολουθεί την κατανομή μέλανος σώματος. Παρ' όλα αυτά, παραλείποντας την μελέτη της ενέργειας των εκπεμπόμενων φωτονίων, οι ιδιότητες του πλάσματος μπορούν να μελετηθούν υπό ένα πιο ειδικό πρίσμα [54].

Συγκεκριμένα, η δυναμική του πλάσματος, πληροί τις συνθήκες Τοπικής Θερμοδυναμικής Ισορροπίας (Local Thermodynamic Equilibrium, LTE). Η τοπική θερμοδυναμική ισορροπία αποκαθίσταται μετά από κρούσεις των σωματιδίων του πλάσματος, με αποτέλεσμα την ομοιόμορφη κατανομή της ενέργειας στην περιοχή του πλάσματος. Η περιγραφή των ταχυτήτων των ηλεκτρονίων του πλάσματος, ακολουθάει την κατανομή Maxwell:

$$f(v) = 4\pi v^2 (m/2\pi k_B T)^{3/2} \exp(-mv^2/2k_B T) \quad (2.31)$$

όπου m είναι η μάζα του ηλεκτρονίου, v το μέτρο της ταχύτητας, k_B η σταθερά Boltzmann και T η θερμοκρασία. Η κατανομή του πληθυσμού των ατόμων/ιόντων στα διάφορα ενεργειακά τους επίπεδα περιγράφεται από την κατανομή Boltzmann:

$$N_n = N \frac{g_n \exp(-E_n/kT)}{Z(T)} \quad (2.32)$$

όπου N_n , E_n και g_n είναι ο πληθυσμός, η ενέργεια και ο βαθμός εκφυλισμού στο ενεργειακό επίπεδο n και $Z(T)$ η συνάρτηση επιμερισμού του συστήματος των ατόμων στη θερμοκρασία πλάσματος. Υπό συνθήκες LTE, υπολογίζεται και η ισορροπία μεταξύ απλά ιονισμένων ατόμων, ουδετέρων ατόμων και ηλεκτρονίων, μέσω της εξίσωσης Saha-Eggert:

$$\frac{n_e N_{II}}{N_I} = 2 \frac{Z_{II}(T)}{Z_I(T)} \left(\frac{m_e kT}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_\infty - \Delta E}{kT}\right) \quad (2.33)$$

όπου n_e η πυκνότητα των ηλεκτρονίων, m_e η μάζα του ηλεκτρονίου, ενώ E_∞ και ΔE αντιστοιχούν στην ενέργεια πρώτου ιονισμού του ατόμου και στην διόρθωση της ενέργειας ιονισμού.

2.3.3 Κριτήριο McWhirter

Το μοντέλο Τοπικής Θερμοδυναμικής Ισορροπίας ισχύει όταν η τιμή της ηλεκτρονιακής πυκνότητα του πλάσματος υπερβαίνει το κριτήριο McWhirter. Το κριτήριο αυτό προϋποθέτει ότι οι διεργασίες μεταφοράς ενέργειας μέσω κρούσεων υπερισχύουν, κατά μία τάξη μεγέθους, αυτών που συνοδεύονται με εκπομπή φωτός [54]:

$$N_n X_{nm} > 10 N_n A_{nm} \quad (2.34)$$

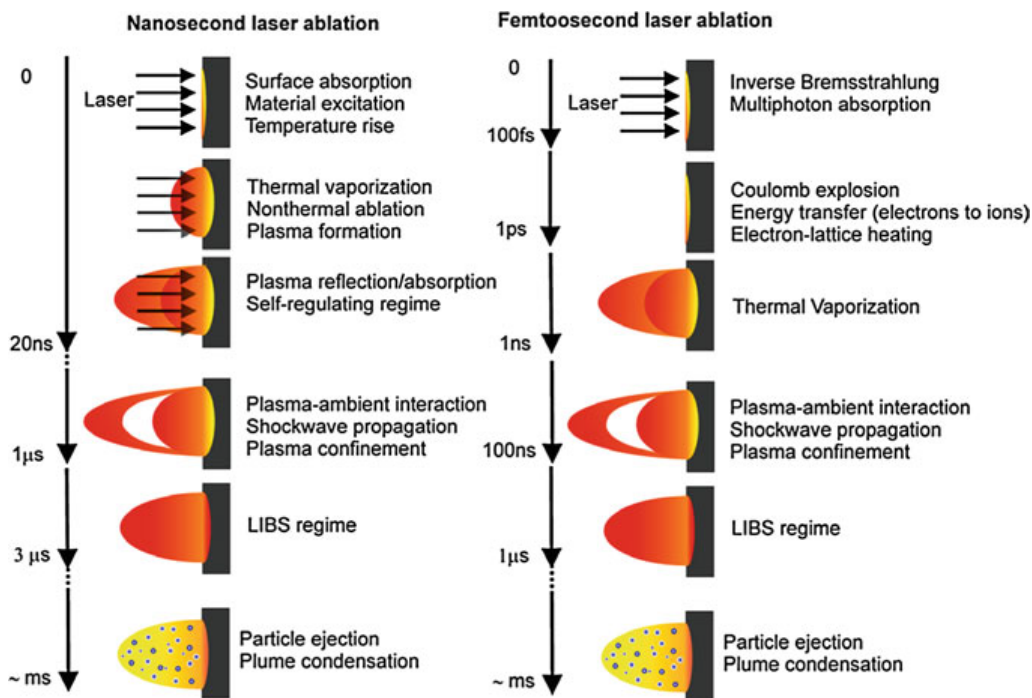
Με βάση αυτή τη συνθήκη η εξίσωση McWhirter εκφράζεται ημικλασσικά ως:

$$n_e(\text{cm}^{-3}) > 1.6 \cdot 10^{12} T^{1/2} (\Delta E_{nm})^3 \quad (2.35)$$

και δίνει την ελάχιστη τιμή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας για την ύπαρξη θερμοδυναμικής ισορροπίας μεταξύ δύο καταστάσεων με ενεργειακή διαφορά ΔE (σε eV).

2.4 Χρονική Εξέλιξη Πλάσματος

Παρατηρώντας την χρονική διάρκεια των διαδικασιών ιονισμού και φωτοαποδόμησης που πραγματοποιούνται με παλμούς fs, στις πρώτες δύο ενότητες, γίνεται αντιληπτό πως η εξέλιξη του πλάσματος θα διαφέρει, αν αυτό επαγόταν από παλμούς ns (Σχήμα 7). Η ειδοποιός διαφορά έγκειται στο γεγονός πως στην περίπτωση ακτινοβολίας με παλμούς ns, οι χρονικές κλίμακες των διαδικασιών είναι μικρότερες από το χρονικό εύρος του παλμού, επομένως η εξέλιξη του πλάσματος πραγματοποιείται και κατά την διάρκεια του παλμού laser. Αυτό το γεγονός διαφοροποιεί τόσο τους μηχανισμούς αποδόμησης και διάδοσης, όσο και το χρονικό εύρος όπου παρατηρείται η χαρακτηριστική ακτινοβολία πλάσματος. Σε αυτήν την ενότητα παρουσιάζεται η δυναμική του πλάσματος και η εκπομπή ακτινοβολίας που προκύπτει από αυτό.



Σχήμα 7. Χρονικές κλίμακες των διαδικασιών απορρόφησης, αποδόμησης και εξέλιξης του πλάσματος με παλμούς laser χρονικής διάρκειας ns και fs.

Συνοπτικά, στην περίπτωση παλμών fs το πλάσμα θερμαίνεται και επεκτείνεται μετά το πέρας του παλμού, έως ότου βρεθεί σε συνθήκες Τοπικής Θερμοδυναμικής Ισορροπίας. Η διαδικασία αυτή διαρκεί μερικά ns. Για να επιτευχθούν αυτές οι συνθήκες, τα ελεύθερα ηλεκτρόνια, όντας πιο θερμά κατά την αποδόμηση, επιβραδύνονται μέσω ακτινοβολίας πέδησης αλλά και επανασύν-

δωσης με ιόντα του πλάσματος. Έπειτα από την επίτευξη των συνθηκών LTE, τα διεγερμένα ιόντα, άτομα και μόρια, αποδιεγείρονται με εκπομπή φωτονίων. Το χαρακτηριστικό μήκος κύματος των φωτονίων αποτελεί την αρχή στην οποία βασίζεται η φασματοσκοπία πλάσματος επαγόμενη από πεδίο laser. Η διαδικασία αυτή διαρκεί έως $\sim 2 \mu s$ [55].

2.4.1 Συνεχές Υπόβαθρο (White Continuum)

Η ακτινοβολία συνεχούς που εκπέμπεται από το πλάσμα οφείλονται σε διαδικασίες που ενέχονται στα ελεύθερα ηλεκτρόνια του πλάσματος και συγκεκριμένα στην ακτινοβολία πέδησης (Bremsstrahlung), καθώς και στην ακτινοβολία επανασύνδεσης που έπεται από την επανασύνδεσης της με ιόντα.

Κατά την ακτινοβολία πέδησης το ηλεκτρόνιο σκεδάζεται με ένα ιόν. Κατά την αλληλεπίδραση αυτή, το ηλεκτρόνιο επιβραδύνεται και η μείωση της κινητικής ενέργειας αποδίδεται με εκπομπή φωτονίου:

$$e^- + E_i + Z \rightarrow e^- + E_f + Z + h\nu, \quad h\nu = E_i - E_f \quad (2.36)$$

όπου E_i και E_f η ενέργεια του ηλεκτρονίου πριν και μετά την σκέδαση με το ιόν φορτίου Z . Ο συντελεστής εκπομπής της ακτινοβολίας πέδησης είναι [33]:

$$\epsilon_{\text{braking}}(\omega) = 16 \frac{(\alpha a_0)^3 E_H}{3(3\pi)^{1/2}} \sqrt{\frac{E_H}{kT}} e^{-\frac{h\omega}{kT}} n_e \sum_{Z,a} Z^2 N_a^Z \quad (2.37)$$

όπου a η σταθερά λεπτής υφής, α_0 η ακτίνα του Bohr, E_H η ενέργεια ιονισμού του Υδρογόνου, n_e η ηλεκτρονιακή πυκνότητα και N_a^Z η πυκνότητα των ιόντων με φορτίο Z . Η ακτινοβολία πέδησης μειώνεται δραστικά για $\lambda < 400 \text{ nm}$.

Στην περίπτωση της ακτινοβολίας επανασύνδεσης, τα ελεύθερα ηλεκτρόνια στο πλάσμα, μπορούν να επανενωθούν με ένα ιόν, δηλαδή να προκύψει μια μετάβαση από το συνεχές, σε δέσμια κατάσταση του ατόμου, ενέργειας E_i . Η μετάβαση αυτή έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή φωτονίου ενέργειας:

$$h\nu = I_p - E_i + E_e \quad (2.38)$$

όπου I_p το έργο ιονισμού του ατόμου, και E_e η κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου πριν την επανασύνδεση. Καθώς, όμως, η E_e αντιστοιχεί σε ένα συνεχές φάσμα τιμών, συνεπάγεται ότι και η συχνότητα ν των εκπεμπόμενων φωτονίων μετά την επανασύνδεση θα καλύπτει ένα συνεχές φάσμα τιμών. Ο συντελεστής εκπομπής για τις μεταβάσεις ελευθέρων ηλεκτρονίων και σε δέσμιες καταστάσεις υπολογίζεται ως:

$$\epsilon_{\text{fb}}(\omega) = \frac{32}{3} \frac{(\alpha a_0)^3 E_H}{3(3\pi)^{1/2}} \left(\frac{E_H}{kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{h\omega}{kT}} N_e \sum_{Z,a,n} \frac{Z^4}{n^3} e^{z^2 E_H / n^2 kT} N_a^Z \quad (2.39)$$

όπου n ο κύριος κβαντικός αριθμός.

Οπότε και οι δύο αποδιεγέρσεις εμφανίζονται ως εκπομπή λευκού φωτός στο φάσμα. Το συνεχές φάσμα προκύπτει από την κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων, που δεν έχει διακριτή κα-

τανομή. Οι δύο διαδικασίες εκπομπής λευκού φωτός δεν διακρίνονται μεταξύ τους σε ένα τυπικό φάσμα LIBS. Ωστόσο, γενικώς, η ακτινοβολία πέδησης υπερισχύει σε χαμηλότερες συχνότητες, ενώ η μετάβαση από το συνεχές σε δέσμια κατάσταση εμφανίζεται εντονότερα σε υψηλότερες συχνότητες [56]. Η εκπομπή λευκού φωτός, δεν συνεισφέρει απαραίτητη πληροφορία, ενώ παράλληλα παραμένει και κατά την διάρκεια της εκπομπής των ατόμων/μορίων. Ωστόσο, παρουσιάζεται ραγδαία πτώση της έντασης του λευκού φωτός μετά από ~ 10 ns [57].

2.4.2 Γραμμικό Φάσμα LIBS

Τα άτομα και τα ιόντα που αποτελούν το πλάσμα του αποδομημένου υλικού μπορεί να βρίσκονται σε διεγερμένες καταστάσεις. Με την πάροδο του χρόνου τα διεγερμένα στοιχεία, μεταπίπτουν σε χαμηλότερες ενεργειακές καταστάσεις, εκπέμποντας ένα φωτόνιο ενέργειας:

$$h\nu = E_i - E_j, \quad (2.40)$$

όπου i και j η ανώτερη και κατώτερη στάθμη της μετάβασης. Οι ενεργειακές καταστάσεις (επομένως και οι μεταβάσεις) είναι ξεχωριστές για κάθε άτομο/ión. Κατά συνέπεια, το εκπεμπόμενο φως κατά την αποδιέγερση, αποτελεί το "δακτυλικό αποτύπωμα" του κάθε στοιχείου.

Κατά την αποδιέγερση των στοιχείων πληρούνται οι συνθήκες Τοπικής Θερμοδυναμικής Ισορροπίας. Συνεπώς, από την κατανομή Boltzmann της Εξίσωσης 2.32 υπολογίζεται η ένταση της κορυφής που αντιστοιχεί στην μετάβαση από την ανώτερη κατάσταση i στην κατάσταση j [31]:

$$I_{ij} = N_i A_{ij} = \frac{A_{ij} g_i}{Z(T)} N e^{-E_i/kT} \quad (2.41)$$

όπου A_{ij} ο συντελεστής αυθόρμητης εκπομπής, g τα στατιστικά βάρη της ανώτερης και κατώτερης στάθμης και $Z(T)$ η συνάρτηση επιμερισμού. Ο συντελεστής αυθόρμητης εκπομπής, μπορεί να γραφτεί συναρτήσει του συντελεστή ισχύος ταλαντωτή f (oscillator strength) [33]:

$$A_{ij} = \frac{2\pi e^2}{m_e c \epsilon_0} \frac{g_j f_{ji}}{g_i \lambda_{ij}^2}, \quad (2.42)$$

όπου m_e η μάζα του ηλεκτρονίου, c η ταχύτητα φωτός και ϵ_0 η διηλεκτρική σταθερά του κενού.

Ωστόσο, επί του πρακτέου, η φασματική γραμμή υφίσταται διαπλάτυνση. Η κύρια διαπλάτυνση προέρχεται εξαιτίας του φαινομένου Stark. Η διαταραχή αυτή οφείλεται, κυρίως, στην παρουσία φορτισμένων σωματιδίων στο πλάσμα. Με την πάροδο του χρόνου τα ηλεκτρόνια δεσμεύονται, με αποτέλεσμα να εξασθενεί η διαπλάτυνση λόγω του φαινομένου Stark. Έτσι, για το κύριο μέρος της διαπλάτυνσης ευθύνεται το φαινόμενο Doppler, λόγω της, προς κάθε κατεύθυνση, κίνησης των αποδιεγερόμενων ατόμων/μορίων. Κατά συνέπεια, λαμβάνοντας υπ' όψιν τη διαπλάτυνση και τη φασματική ανάλυση του πειράματος, η Εξίσωση 2.41 διορθώνεται ως [58]:

$$I_{ij}(\lambda) = \frac{hc}{\lambda_{ij}} \gamma (\lambda - \lambda_{ij}) \times N \frac{A_{ij} g_i}{Z(T_e)} \exp \left[-\frac{E_i}{kT_e} \right], \quad (2.43)$$

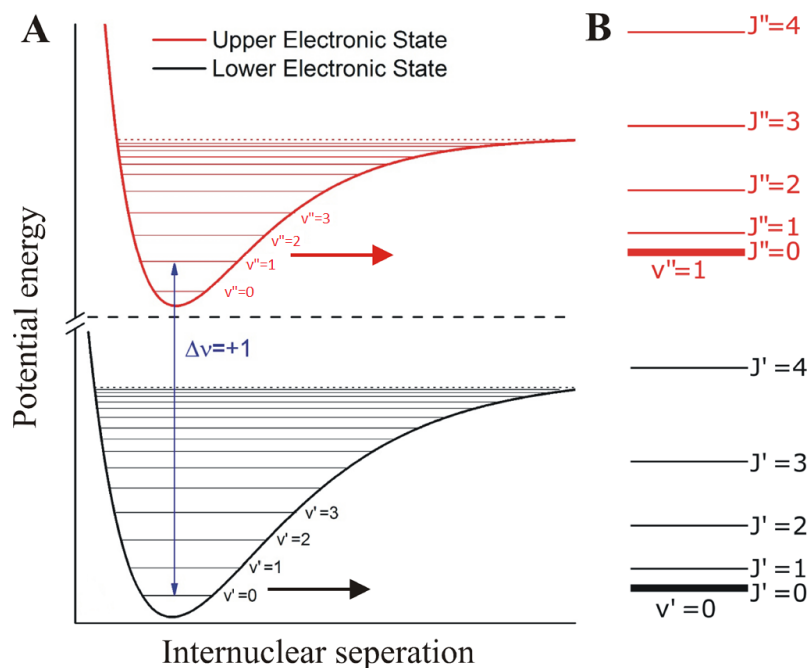
όπου γ η συνάρτηση διαπλάτυνσης της γραμμικής μετάβασης.

2.4.3 Μοριακές Αποδιεγέρσεις στα Φάσματα LIBS

Πέραν όμως των ιόντων και των ατόμων, η τεχνική LIBS χρησιμοποιείται και για την ανίχνευση διατομικών μορίων, όπως CN , C_2 και NH , που αποτελούν θραύσματα πολυατομικών μορίων. Όπως αναμένεται, τα θραύσματα αυτά φέρουν μοριακά χαρακτηριστικά, δηλαδή περιστροφικούς και ταλαντωτικούς βαθμούς ελευθερίας και συνολικά η ενέργεια ενός μορίου προκύπτει από το άθροισμα των επιμέρους ενεργειών:

$$E_{tot} = E_e + E_v + E_R \quad (2.44)$$

Εύκολα, γίνεται αντιληπτό πως στην περίπτωση των μορίων, υπάρχουν πολλαπλές μεταβάσεις μεταξύ δύο ηλεκτρονιακών καταστάσεων, με ενεργειακές διαφορές που οφείλονται στις δονητικές και περιστροφικές καταστάσεις (Σχήμα 8). Οι ηλεκτρονιακές αποδιεγέρσεις των μορίων στο φάσμα εκπομπής LIBS καλύπτουν μία ευρεία φασματική περιοχή (μοριακές ταινίες).



Σχήμα 8. Α) Ενεργειακό διάγραμμα για διατομικό μόριο με τις εν δυνάμει καταστάσεις δύο ενεργειακών επιπέδων συναρτήσει της διαπυρηνικής απόστασης. Με μπλέ βέλος απεικονίζεται η μετάβαση $\Delta v = +1$. Β) Διάγραμμα των εν δυνάμει περιστροφικών επιπέδων για την μετάβαση $\Delta v = +1$.

Για τον θεωρητικό υπολογισμό της συνολικής έντασης μίας μοριακής ταινίας, η μοριακή δομή προσεγγίζεται ως το άθροισμα κορυφών της κάθε πιθανής μετάβασης. Επομένως, η Εξίσωση 2.43

γράφεται:

$$I(\lambda) = N \sum_{v',j',v'',j''} \frac{hc}{\lambda_{e',v',j'} \lambda_{e'',v'',j''}} \gamma \left(\lambda - \lambda_{e',v',j'} \right) \times A_{e'',v'',j''}^{e',v',j'} \frac{g_{e'} g_{v'} g_{j'}}{Z(T_e) Z(T_{vib}) Z(T_{rot})} \times \exp \left[- \left(\frac{E_{e'}}{kT_e} + \frac{E_{v'}}{kT_{vib}} + \frac{E_{j'}}{kT_{rot}} \right) \right] \quad (2.45)$$

όπου e', v', j' οι ηλεκτρονιακοί, δονητικοί και περιστροφικοί κβαντικοί αριθμοί της χαμηλότερης στάθμης, ενώ e'', v'', j'' οι αντίστοιχοι κβαντικοί αριθμοί της υψηλότερης στάθμης. Ωστόσο, αξιωνοντας τις συνθήκες LTE, τότε $T = T_e = T_{vib} = T_{rot}$. Η ένταση εκπομπής μίας μοριακής ταινίας απλοποιείται [59]:

$$I = C_{em} \frac{q_{v',v''} S_{j',j''}}{Q_{v'}} v^4 \exp \left(- \frac{E}{k_B T} \right) \quad (2.46)$$

όπου C_{em} ο συντελεστής εκπομπής, $q_{v',v''}$ ο συντελεστής Franck-Condon και $S_{j',j''}$ ο συντελεστής Hönl-London.

Η χρονική διάρκεια του παλμού laser, έχει σημαντική επίδραση στην ένταση των μοριακών ταινιών. Η παρουσία μοριακών θραυσμάτων ευνοείται με τη χρήση παλμών fs [60][61]. Χαρακτηριστικά, ο λόγος C_2 ως προς τον ατομικό C είναι μεγαλύτερος για παλμούς fs, υποδεικνύοντας πως ο θρυμματισμός της ύλης προερχόμενος από την αποδόμηση αποτελεί την επικρατέστερη διαδικασία. Αντιθέτως, στην περίπτωση παλμών ns, παρουσιάζεται σε μεγαλύτερο βαθμό η ατομοποίηση (atomization) του πλάσματος. Οι αλληλεπίδραση του πεδίου με το πλάσμα στην τεχνική ns-LIBS, ευνοεί την αναδιαμόρφωση του πλάσματος, μέσω διαδικασιών επανασύνδεσης [60]. Οι αντιδράσεις επανασύνδεσης δημιουργούν μια μεταβλητή δυναμική στο πλάσμα, η οποία είναι άμεσα εξαρτώμενη της ατμόσφαιρας [62]. Επομένως, για την μελέτη οργανικών ενώσεων, η τεχνική fs-LIBS προκρίνεται ως επιλογή, αφού παρέχει ασφαλέστερα συμπεράσματα για την μοριακή δομή αυτών [63]. Αυτό, προκύπτει και από το γεγονός πως με ns παλμούς το εξερχόμενο plume αλληλεπιδρά με τον παλμό, με αποτέλεσμα την επιμέρους διάσπαση των μορίων που υπάρχουν στο plume. Τέλος, οι μοριακές ρίζες έχουν καθαρότερη δομή στο παρατηρούμενο φάσμα στην περίπτωση αλληλεπίδρασης με παλμούς fs, αφού παρουσιάζουν καλύτερο λόγο σήματος ως προς τον θόρυβο (Signal to Noise Ratio - SNR) [64].

2.4.4 Θερμοκρασία Πλάσματος

Η ένταση των ατομικών γραμμών (Εξίσωση 2.43), όπως και των μοριακών ταινιών (Εξίσωση 2.45) έχουν άμεση εξάρτηση από την θερμοκρασία του πλάσματος. Ο υπολογισμός της θερμοκρασίας πλάσματος έχει υπόσταση μόνο όταν ικανοποιούνται οι συνθήκες τοπικής θερμοδυναμικής ισορροπίας (LTE).

Για την μέτρηση της θερμοκρασίας πλάσματος, μέσω των ατομικών γραμμών, αξιοποιείται η σύγκριση της έντασης δύο γραμμών. Για δύο φασματικές γραμμές με κεντρικό μήκος κύματος λ_{ij} και λ_{mn} του ίδιου στοιχείου σε διαφορετική διεγερμένη κατάσταση ($E_i \neq E_m$) η θερμοκρασία

υπολογίζεται ως:

$$T = \frac{E_i - E_m}{k \cdot \ln \left(\frac{I_{mn} g_i A_{ji}}{I_{ij} g_m A_{mn}} \right)} \quad (2.47)$$

Είναι εμφανές πως η αβεβαιότητα στον υπολογισμό της θερμοκρασίας έγκειται στην αβεβαιότητα που προκύπτει από τον λόγο της έντασης των δύο κορυφών. Ο υπολογισμός βελτιώνεται όταν συνυπολογίζονται περισσότερες από δύο κορυφές, ούτως ώστε να διευρυνθεί το ενεργειακό εύρος ανάμεσα στις υπό μελέτη διεγερμένες καταστάσεις. [65]

Μία πιο αξιόπιστη μέθοδος υπολογισμού της θερμοκρασίας βασίζεται στην διαπλάτωση που προέρχεται από το φαινόμενο Doppler. Η διαπλάτωση Doppler εξαρτάται από την ταχύτητα των στοιχείων του πλάσματος. Εφόσον, τα στοιχεία αυτά ακολουθούν την κατανομή Maxwell, τότε το πλάτος μίας κορυφής αντικατοπτρίζει την κινητική ενέργεια αυτών. Έτσι, το προφίλ μίας φασματικής γραμμής φανερώνει την θερμοκρασία του στοιχείου, άρα και του πλάσματος¹. Η διαπλάτωση Doppler αντιστοιχεί σε Γκαουσιανό προφίλ της φασματικής γραμμής. Επομένως, το εύρος της κορυφής στο ήμισυ του μεγίστου (FWHM) εξαιτίας της διαπλάτωσης Doppler υπολογίζεται:

$$\begin{aligned} \Delta \nu_D &= (2\nu_0/c) R(T(\log 2/M))^{1/2} \\ &= 7.16 \times 10^{-7} \nu_0 (T/M)^{1/2} \end{aligned} \quad (2.48)$$

όπου ν_0 η κεντρική συχνότητα, M η ατομική μάζα και R η σταθερά αερίων.

Επιπλέον, θα πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν και οι φασματικές δυνατότητες του ανιχνευτικού συστήματος, οι οποίες μπορεί να έχουν καθοριστικό λόγο. Αντιθέτως, το εύρος των μοριακών φασματικών ταινιών αποτελεί ασφαλέστερη επιλογή για τον υπολογισμό της θερμοκρασίας, καθώς το πλάτος είναι πειραματικά ευκρινές.

Συνοπτικά, κάθε ηλεκτρονιακή μετάβαση ενός διατομικού μορίου αποτελείται από έναν αριθμό διακριτών φασματικών ταινιών. Από την Εξίσωση 2.46 γίνεται ο υπολογισμός της θερμοκρασίας σε ένα εύρος συχνοτήτων. Η ένταση και το εύρος των επιμέρους φασματικών περιοχών συνθέτουν υπολογιστικά μία Γκαουσιανή κατανομή. Το FWHM αυτής προσδιορίζει την θερμοκρασία του πλάσματος [66].

2.5 Παράγοντες που Επηρεάζουν την Παραγωγή/Εξέλιξη του Πλάσματος

Όπως έχει αναδειχθεί στις προηγούμενες ενότητες, η φασματοσκοπία πλάσματος επαγόμενη από πεδία laser, εξαρτάται από μία πληθώρα διαδικασιών. Από την αποδόμηση και την δημιουργία του πλάσματος, έως την ψύξη αυτού, οι διαδικασίες είναι πολυπαραγοντικές. Στην παρούσα ενότητα θα εξεταστούν οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν τη δημιουργία και την εξέλιξη του πλάσματος και, επομένως, τη μορφή ενός φάσματος LIBS.

¹ Σε συνθήκες Τοπικής Θερμοδυναμικής Ισορροπίας

2.5.1 Χρονική Διάρκεια Παλμού

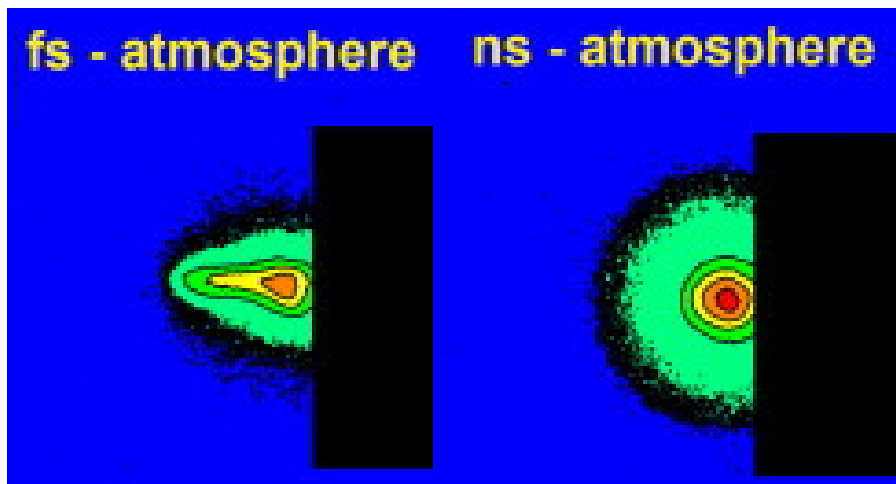
Η χρονική διάρκεια του παλμού laser που χρησιμοποιείται για τη φασματοσκοπική τεχνική LIBS αποτελεί δραστικό παράγοντα στη διαμόρφωση του φαινομένου.

Ο τρόπος που παρέχεται η ενέργεια από fs παλμούς laser οδηγεί σε ταχύτερη διαμόρφωση του πλάσματος σε σχέση με την αντίστοιχη περίπτωση των ns παλμών, δημιουργώντας ομοιόμορφους κρατήρες.

Αντιθέτως, για μεγαλύτερους σε διάρκεια παλμούς laser επικρατεί η θερμική αποδόμηση [67]. Η διάχυση της θερμότητας στην περιβάλλουσα περιοχή έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία ανομοιογενών κρατήρων. Επιπλέον, η παρουσία ακτινοβολίας κατά την δημιουργία του πλάσματος οδηγεί σε μεγαλύτερη διάρκεια εμφάνισης ακτινοβολίας υποβάθρου, σε περαιτέρω ιονισμό των στοιχείων εντός του πλάσματος, όπως επίσης, και στην ανάπτυξη υψηλότερων θερμοκρασιών [43].

Σημαντικές διαφορές παρατηρούνται και στη μελέτη των διατομικών μοριακών θραυσμάτων. Όπως προαναφέρθηκε, οι υπερβραχείς παλμοί fs παρέχουν ασφαλέστερα συμπεράσματα για τη μοριακή σύσταση ενός δείγματος. Η έντονη ατομοποίηση που παρουσιάζεται στην περίπτωση της ns-LIBS τεχνικής και η μεταγενέστερη αλληλεπίδραση του πεδίου με το πλάσμα έχει ως αποτέλεσμα την υστέρηση της τεχνικής, στη μελέτη οργανικών υλικών [60].

Η χρονική διάρκεια του παλμού, αποτελεί σημαντικό παράγοντα και στην εξάπλωση του πίδακα πλάσματος που δημιουργείται. Για παλμούς ns, η δυναμική εξάπλωση του πίδακα γίνεται σφαιρικά. Αντιθέτως, το πλάσμα επεκτείνεται σε μία στενότερη γωνιακή κατανομή (Σχήμα 9). Αυτό αποδίδεται, από τους Freeman et al [61], στο γεγονός, πως το πλάσμα στην περίπτωση fs-LIBS δημιουργείται σημαντικό μαγνητικό πεδίο, το οποίο κατευθύνει τα πλάσμα κάθετα ως προς την επιφάνεια του υλικού.

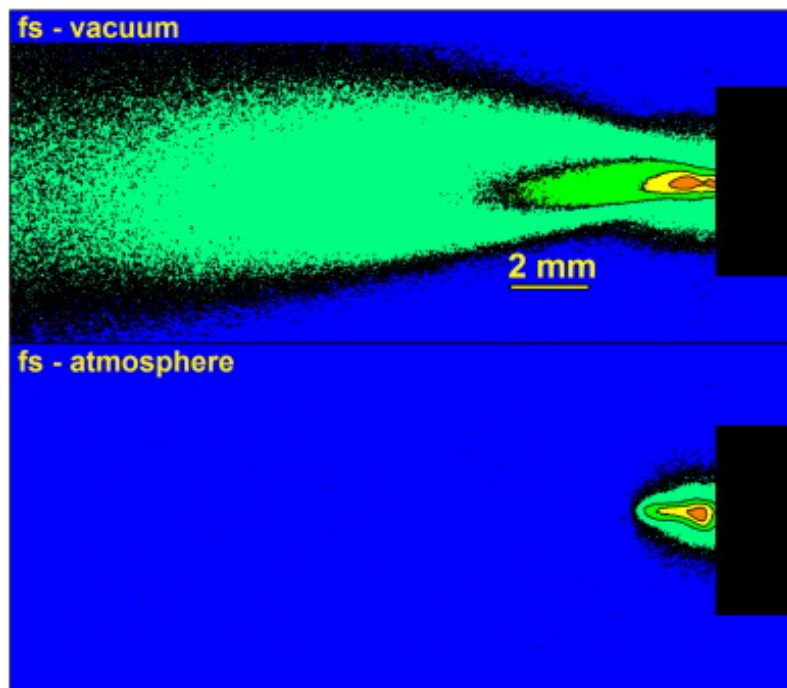


Σχήμα 9. Δυναμική της εκπομπής πλάσματος από laser, σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, από παλμούς χρονικής διάρκειας fs και ns, αντίστοιχα [61].

2.5.2 Περιβάλλουσα Ατμόσφαιρα

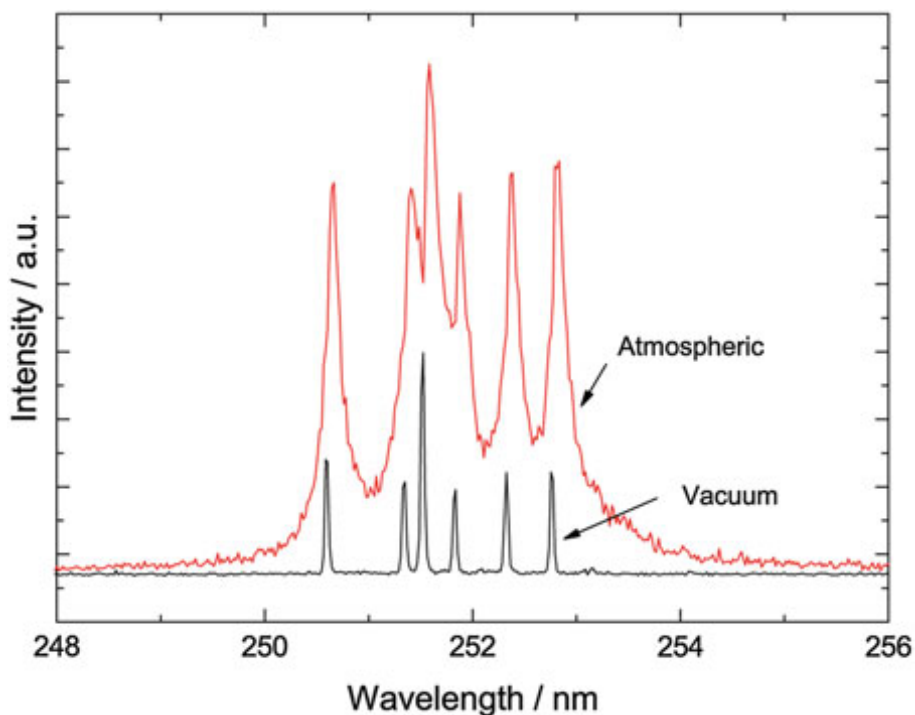
Η διαμόρφωση του πλάσματος εξαρτάται, επίσης, και από την ατμόσφαιρα που περιβάλλει την περιοχή όπου σχηματίζεται το πλάσμα. Οι δύο πτυχές στις οποίες επιδρά η περιβάλλουσα ατμόσφαιρα είναι ο περιορισμός του πλάσματος και η αλληλεπίδραση της ατμόσφαιρας με τα στοιχεία του πλάσματος.

Στην πλειοψηφία των πειραματικών μετρήσεων, η φασματοσκοπία LIBS υλοποιείται κάτω από ατμοσφαιρικές συνθήκες. Ο περιβάλλον αέρας περιορίζει την εξάπλωση του πλάσματος (Σχήμα 10). Έτσι, επιμηκύνεται η χρονική διάρκεια παρουσίας του πλάσματος, επιβραδύνοντας την ψύξη αυτού [61]. Ο περιορισμός του πλάσματος ευνοεί, πειραματικά, την συλλογή φωτός από την περιοχή εστίασης. Οι δύο αυτοί λόγοι, ευθύνονται για τα ισχυρότερα σήματα των κορυφών εκπομπής στη φασματοσκοπία πλάσματος, παρουσία ατμοσφαιρικών συνθηκών, σε σχέση με συνθήκες κενού. Αντιθέτως, η ελαχιστοποίηση της πίεσης, συνεπάγεται μικρότερη διαπλάτυνση των κορυφών, όπως επίσης και υψηλότερο λόγο σήματος ως προς θόρυβο (S/N) (Σχήμα 11).



Σχήμα 10. Δυναμική της εκπομπής πλάσματος από laser, από παλμούς χρονικής διάρκειας fs, υπό κενό και ατμοσφαιρικές συνθήκες αντίστοιχα[61].

Ωστόσο, πέραν της πίεσης του περιβάλλοντος αερίου, σημαντικός παράγοντας στην δυναμική του πλάσματος είναι και η σύσταση της ατμόσφαιρας. Ο ατμοσφαιρικός αέρας αποτελείται από μόρια N_2 και O_2 (80% N_2 , 20% O_2). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα μόρια του αέρα να αλληλεπιδρούν με τα άτομα/μόρια του πλάσματος. Η αλληλεπίδραση αυτή είναι κρίσιμη και στη μελέτη οργανικών ενώσεων, αφού οι διατομικές ρίζες C_2 και CN μπορεί να προκύπτουν κατόπιν αντίδρασης με στοιχεία του αέρα. Ωστόσο, και η παρουσία ατομικών μεταβάσεων στο φάσμα LIBS μπορεί να επηρεάζεται από την παρουσία του αέρα. Οι υποψήφιες αντιδράσεις που πραγματοποιούνται συζητούνται εκτενώς από τους Mousavi et al [62] και τους Zhao et al [69].



Σχήμα 11. Φάσμα LIBS του πυριτίου σε ατμοσφαιρική πίεση και σε 10^{-3} mTorr [68].

Για αυτόν τον λόγο, χρησιμοποιούνται τα αδρανή αέρια *He* και *Ar* με σκοπό την θωράκιση του πλάσματος από τον ατμοσφαιρικό αέρα. Το *Ar* παρέχει την υψηλότερη θωράκιση, κάτι που ενισχύει την ένταση των κορυφών του φάσματος, ενώ παράλληλα, ελαχιστοποιεί την καταστροφή του υλικού. Στην γενικότητα τους, το *Ar* παρουσιάζει υψηλότερη ένταση εκπομπής, με υψηλότερη θερμοκρασία και ηλεκτρονιακή πυκνότητα σε σχέση με τον αέρα. Αντιθέτως το *He* υστερεί σε όλα τα προαναφερόμενα, ωστόσο παρέχει υψηλότερο λόγο (S/N), συνεπάγοντας ευκρινέστερο φάσμα.

2.5.3 Η Εστίαση της Δέσμης Laser

Η παραγωγή του πλάσματος πραγματοποιείται έπειτα από την εστίαση της δέσμης laser στην επιφάνεια του υλικού. Κατ' επέκταση, η θέση που τοποθετείται το δείγμα ως προς την περιοχή εστίασης μεταβάλλει τα χαρακτηριστικά του παραγόμενου πλάσματος. Κατά την εστίαση, η δέσμη laser αλληλεπιδρά με το αέριο που περιβάλλει το υλικό (π.χ. αέρας), με αποτέλεσμα τη δημιουργία πλάσματος προερχόμενο από την περιβάλλουσα ατμόσφαιρα. Έτσι, συχνά γίνεται η επιλογή μίας, μερικώς απεστιασμένης δέσμης, με σκοπό την ελαχιστοποίηση της αλληλεπίδρασης της ατμόσφαιρας [70]. Η τοποθέτηση του δείγματος ελάχιστα *mm* πριν τη θέση εστίασης του laser ευνοεί την ανάπτυξη υψηλότερων θερμοκρασιών και κατ' επέκταση την ατομοποίηση του πλάσματος. Αντιθέτως, αν το δείγμα τοποθετηθεί μετά από τη θέση εστίασης του laser, τότε η χαμηλότερη θερμοκρασία που αναπτύσσεται ευνοεί την παρατήρηση μοριακών θραυσμάτων [71]. Συμπερασματικά, η απόκλιση από τη θέση εστίασης της δέσμης laser επηρεάζει το παραγόμενο πλάσμα και η διαφοροποίηση οφείλεται, κυρίως, στην αλληλεπίδραση του πεδίου με την ατμόσφαιρα.

2.6 Μηχανική Μάθηση - Μοντέλα Ταξινόμησης

Η Μηχανική Μάθηση αποτελεί έναν κλάδο της τεχνητής νοημοσύνης, με κύριο στόχο την εκμάθηση ενός υπολογιστή μέσα από την επεξεργασία δεδομένων, χωρίς να απαιτείται ο εξειδικευμένος προγραμματισμός του. Έτσι, δίνεται η δυνατότητα αυτόματης αναγνώρισης μοτίβων αλλά και λήψης αποφάσεων μέσα από αυτή τη διαδικασία. Για την επεξεργασία των δεδομένων χρησιμοποιούνται αλγόριθμοι και μοντέλα με στόχο την βέλτιστη ανάλυση τους [72]. Η μηχανική μάθηση αποτελεί απαραίτητο εργαλείο και για την εξαγωγή της μέγιστης πληροφορίας από τα δεδομένα της τεχνικής LIBS [28].

Η Μηχανική Μάθηση μπορεί να διακριθεί ανάλογα με τον τρόπο μάθησης της μηχανής. Οι τρεις διαφορετικοί τρόποι μάθησης είναι οι εξής [73][74]:

- Η **Επιβλεπόμενη Μάθηση** (Supervised Learning) κατά την οποία ο αλγόριθμος δέχεται κάποιες παραδειγματικές εισόδους και τα αποτελέσματά τους και μέσα από την εκπαίδευση αυτή δημιουργεί ένα μοτίβο αντιστοίχισης μελλοντικών δεδομένων στα αποτελέσματά αυτά. Το σύνολο των δεδομένων που χρησιμοποιούνται για την εκπαίδευση του αλγορίθμου ονομάζεται σύνολο εκπαίδευσης (training set), ενώ, αντίστοιχα, το σύνολο δοκιμής (test set), αποτελείται από τα αποτελέσματα του αλγορίθμου.
- Η **Μη Επιβλεπόμενη Μάθηση** (Unsupervised Learning), όπου ο αλγόριθμος χωρίς να διαθέτει κάποια προηγούμενη εμπειρία του προβλήματος, καλείται να βρει κρυφά μοτίβα για την εξαγωγή αποτελεσμάτων.
- Η **Ενισχυτική Μάθηση** (Reinforcement Learning) στην οποία ο αλγόριθμος αλληλεπιδρά με ένα δυναμικό περιβάλλον και καλείται να λύσει προβλήματα Σχεδιασμού.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν αλγόριθμοι Επιβλεπόμενης Μηχανικής Μάθησης, με στόχο την Ταξινόμηση των δεδομένων σε κλάσεις (Classification). Συγκεκριμένα, οι αλγόριθμοι-ταξινομητές που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι k-Κοντινότεροι Γείτονες (k-Nearest Neighbours), τα Δέντρα Αποφάσεων και ο Αφελής Ταξινομητής Bayes (Naive Bayes). Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Ανάλυσης Κύριων Συνιστωσών (Principal Component Analysis) για την οπτικοποίηση των δεδομένων σε τρισδιάστατο χώρο.

2.6.1 Ανάλυση Κύριων Συνιστωσών - Principal Component Analysis (PCA)

Η Ανάλυση Κύριων Συνιστωσών (Principal Component Analysis - PCA) αποτελεί μία μη επιβλεπόμενη τεχνική μάθησης, η οποία χρησιμοποιείται για την οπτικοποίηση μεγάλων συνόλων πολυδιάστατων δεδομένων σε 2 ή 3 διαστάσεις, μέσω του μετασχηματισμού συντεταγμένων. Η τεχνική αυτή εξασφαλίζει τη διατήρηση της μέγιστης πληροφορίας κατά τη μείωση των διαστάσεων. Η μέθοδος αυτή συνήθως εφαρμόζεται για την εξαγωγή των σημαντικότερων χαρακτηριστικών κατά τη διερευνητική ανάλυση δεδομένων με μηχανική μάθηση.

Η αρχή της PCA βασίζεται στον γραμμικό μετασχηματισμό του αρχικού συστήματος συντεταγμένων σε ένα νέο σύστημα, του οποίου τα δεδομένα παρουσιάζουν τη μέγιστη διακύμανση.

Αυτό επιτυγχάνεται, έπειτα από τον υπολογισμό του πίνακα συνδιακύμανσης των δεδομένων και τη λύση του προβλήματος ιδιοτιμών και ιδιοδιανυσμάτων του πίνακα αυτού. Από τα ιδιοδιανύσματα βρίσκεται η κύρια συνιστώσα, που αντιπροσωπεύει την διανυσματική διεύθυνση με τη μεγαλύτερη διακύμανση. Η n -στή κύρια συνιστώσα ορίζεται ως η κάθετη στην $n - 1$ συνιστώσα με τη μεγαλύτερη διακύμανση των δεδομένων, όταν αυτά προβάλλονται σε αυτήν. [75].

Η αποτελεσματικότητα της αναπαράστασης των δεδομένων σε λιγότερες διαστάσεις με την PCA καθορίζεται από τον δείκτη Εξηγούμενης Διακύμανσης (Explained Variance Ratio - EVR index). Ο δείκτης EVR είναι ο λόγος της διακύμανσης που εξηγείται από την κύρια συνιστώσα ως προς το συνολικό άθροισμα της διακύμανσης όλων των κύριων συνιστωσών. Έτσι, η πρώτη κύρια συνιστώσα παρουσιάζει το μεγαλύτερο ποσοστό. Κατ' επέκταση η $n - 1$ συνιστώσα διαθέτει μεγαλύτερο δείκτη EVR από τη νιοστή. Τελικά, ένα γράφημα διαθέτει το μεγαλύτερο ποσοστό πληροφορίας όταν οι κύριες συνιστώσες του έχουν αθροιστικά τον μέγιστο δυνατό δείκτη EVR.

Η PCA τεχνική αποτελεί ένα αρχικό εργαλείο για την εύρεση "συστάδων" (clustering), προσφέροντας έτσι τη δυνατότητα για τη διάκριση και την ανίχνευση συσχετίσεων μεταξύ των δειγμάτων μέσα από τα φασματικά δεδομένα.

2.6.2 k-Κοντινότεροι Γείτονες (k-Nearest Neighbours - k-NN)

Η μέθοδος k-Κοντινότερων Γειτόνων (k-Nearest Neighbours) αποτελεί έναν από τους πιο διαδεδομένους αλγόριθμους μηχανικής μάθησης, ενώ χρησιμοποιείται, κυρίως, ως επιβλεπόμενος τρόπος μάθησης. Η βασική αρχή της μεθόδου είναι απλή, καθώς στηρίζεται στην ευκλίδεια απόσταση μεταξύ των τιμών ενός νέου φάσματος και των αντίστοιχων τιμών του συνόλου εκπαίδευσης. Συγκεκριμένα, υπολογίζεται η ευκλίδεια απόσταση της τιμής εισόδου από το σύνολο εκπαίδευσης. Η επικρατέστερη κλάση (class)² ανάμεσα στους k πλησιέστερους γείτονες της τιμής εισόδου, είναι και η κλάση στην οποία κατατάσσει ο αλγόριθμος την νέα τιμή. Ο αριθμός των k -γειτόνων έχει εύρος τιμών από 2 έως 10 και η κατάλληλη τιμή προσδιορίζεται από τον χρήστη με κριτήριο την βέλτιστη ακρίβεια της ταξινόμησης.

Μία ακριβέστερη, για την παρούσα εργασία, μορφή της μεθόδου k-NN είναι η βαθμισμένη εκδοχή της (weighted k-NN) [76]. Η ειδοποιός διαφορά της είναι, πως στην περίπτωση της weighted k-NN, πέραν του πλήθους των πλησιέστερων γειτόνων, λαμβάνεται υπ' όψιν και η τιμή της απόστασης κάθε γείτονα από τη νέα τιμή. Έτσι, βελτιώνεται η ακρίβεια πρόγνωσης της κλάσης του δείγματος σε σχέση με την τυπική k-NN.

2.6.3 Δέντρα Αποφάσεων (Decision Trees)

Τα Δέντρα Αποφάσεων αποτελούν έναν ισχυρό αλγόριθμο επιβλεπόμενης μάθησης που χρησιμοποιείται συχνά σε προβλήματα ταξινόμησης [72]. Ο αλγόριθμος δημιουργεί μια δενδροειδής μορφή ταξινόμησης.

Συγκεκριμένα, τα δείγματα διαιρούνται σε υποσύνολα - φύλλα με βάση τα χαρακτηριστικά τους και χωρίζονται μέσω "κόμβων". Κάθε σύνολο χωρίζεται ακόμη περισσότερο μέσω ενός κόμ-

² Οι Κλάσεις αντιστοιχούν στις κατηγορίες, στις οποίες ο χρήστης επιθυμεί να διαχωρίσει τα δεδομένα.

βου, έως ότου τα δείγματα που συνιστούν ένα φύλλο να είναι ομοιογενή. Τα φύλλα που δεν διαχωρίζονται περαιτέρω αποτελούν τις επιθυμητές κατηγορίες - κλάσεις της ταξινόμησης.

Η ρίζα του δέντρου αποτελεί το πρώτο και κυριότερο χαρακτηριστικό διάκρισης, ενώ οι εσωτερικοί κόμβοι του Δέντρου Απόφασεων αντιστοιχούν σε χαρακτηριστικά επιπρόσθετης διάκρισης των δειγμάτων. Τα χαρακτηριστικά με τη μεγαλύτερη διακύμανση και δυνατότητα διάκρισης έχουν προτεραιότητα στις αποφάσεις του αλγορίθμου.

2.6.4 Αφελής Ταξινομητής Bayes (Naive Bayes)

Ο Αφελής Ταξινομητής Bayes είναι ένας πιθανοκρατικός αλγόριθμος επιβλεπόμενης μάθησης, που χρησιμοποιείται κυρίως για προβλήματα ταξινόμησης και πρόβλεψης. Το μοντέλο του αλγορίθμου βασίζεται στον κανόνα που διατυπώθηκε από τον Thomas Bayes τον 18^ο αιώνα και παρέχει μία εκτίμηση της πιθανότητας ενός συμβάντος βάσει προηγούμενων γεγονότων [77].

Η "αφελής" υπόθεση του μοντέλου είναι πως τα χαρακτηριστικά του δείγματος είναι ανεξάρτητα μεταξύ τους.

Ο αλγόριθμος, μέσω της εκπαίδευσης, υπολογίζει την πιθανότητα εμφάνισης της κάθε κλάσης $P(\omega_i)$, όπου ω_i η αντίστοιχη κλάση, και την πυκνότητα πιθανότητας $p(x|\omega_i)$, όπου x η νέα τιμή που καταχωρείται. Από το θεώρημα Bayes προκύπτει πως η πιθανότητα η νέα τιμή να ανήκει στην κλάση ω_i είναι:

$$P(\omega_i|x) = \frac{P(\omega_i)p(x|\omega_i)}{p(x)} \quad (2.49)$$

Τελικά, ο αλγόριθμος Naive Bayes ταξινομεί τη νέα τιμή στην κλάση με την μεγαλύτερη πιθανότητα $P(\omega_i|x)$.

Μία ιδιαίτερα χρήσιμη εκδοχή του Naive Bayes στην ανάλυση δεδομένων με συνεχείς κατανομές είναι ο Γκαουσιανός Αφελής Bayes (Gaussian Naive Bayes)[78]. Στην προκειμένη περίπτωση, η μοντελοποίηση των χαρακτηριστικών ενδιαφέροντος στα δεδομένα γίνεται με τη χρήση κανονικών κατανομών.

Κεφάλαιο 3

Πειραματική Διάταξη

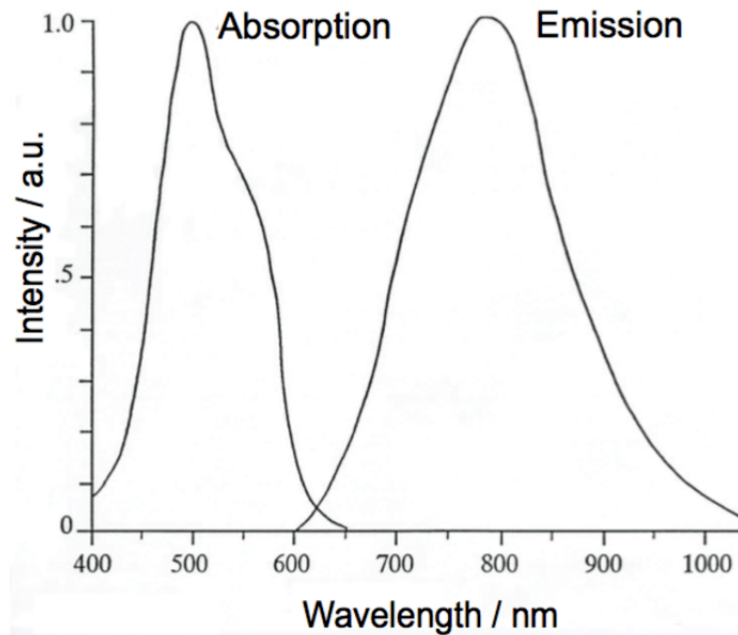
3.1 Διάταξη Παλμικού Συστήματος laser διάρκειας 25 fs

Για την διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε ένα σύστημα παραγωγής υπερβραχέων παλμών laser του Κέντρου Εφαρμογών laser του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Πρόκειται για ένα Ti:Sapphire laser με χρονική διάρκεια παλμών διάρκειας ~ 25 fs και κεντρικού μήκους κύματος στα 800 nm. Το φασματικό εύρος του παλμού είναι ~ 60 nm. Η συχνότητα επανάληψης (Repetition Rate) των παλμών είναι 1 kHz, ενώ μπορεί να μειωθεί μέχρι και στο 1 Hz βάσει των απαιτήσεων του χρήστη. Στην προκειμένη περίπτωση, το σύστημα ρυθμίστηκε στα 10 Hz, διότι η διεξαγωγή πειραμάτων μέσω της τεχνικής LIBS το απαιτεί, όπως θα φανεί σε επόμενη ενότητα. Η λειτουργία του Ti:Sapphire laser βασίζεται στην παραγωγή και την ενίσχυση υπερβραχέων παλμών με τις τεχνικές του Mode-locking και Chirped Pulse Amplification. Η παραγωγή των παλμών πραγματοποιείται στον ταλαντωτή (Micra - Coherent), ενώ έπειτα οι παλμοί τροφοδοτούνται στον ενισχυτή (LEGEND-DUO). Οι επιμέρους λειτουργίες των συστημάτων παρουσιάζονται εν συντομία στις επόμενες παραγράφους.

3.1.1 Ταλαντωτής Micra

Η δημιουργία ενός τρένου παλμών διάρκειας ~ 10 fs πραγματοποιείται στην κοιλότητα του ταλαντωτή. Το ενεργό μέσο της κοιλότητας είναι ένας κρύσταλλος Ti:Sapphire, οποίος αντλείται (διεγείρεται) από ένα laser συνεχούς με κεντρικό μήκος τα 532 nm. Στην ουσία πρόκειται για ένα laser στερεάς κατάστασης Nd : YVO₄, το οποίο παράγει ακτινοβολία στα 1064 nm και με τη χρήση ενός μη-γραμμικού κρυστάλλου (LBO), η συχνότητα άντλησης διπλασιάζεται. Το ενεργό μέσο Ti:Sapphire διαθέτει υψηλό συντελεστή απορρόφησης στα 532 nm, ενώ έπειτα από τη διέγερση του, εκπέμπονται φωτόνια γύρω από την φασματική περιοχή των 800 nm (Εικόνα 12).

Τα μήκη κύματος που ενισχύονται εντός μίας κοιλότητας μήκους L έχουν ημιακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος: $L = n\lambda/2$. Οι συχνότητες που μπορούν να συμβάλουν ενισχυτικά αποτελούν τους διαμήκεις ρυθμούς της κοιλότητας. Εν γένει, η φάση των επιμέρους τρόπων είναι τυχαία. Κατά αυτό τον τρόπο, ένας ρυθμός (συνήθως στο μέγιστο της εκπομπής) ενισχύεται μέσα στην κοιλότητα (continuous mode). Η μετάβαση στη παλμική λειτουργία επιτυγχάνεται με



Σχήμα 12. Φάσμα Απορρόφησης και Εκπομπής για το ενεργό μέσο Ti:Sapphire [79].

την εγκλειδωση ρυθμών (Mode Locking). Όταν πλήθος ρυθμών αποκτήσει κοινή φάση, μέσω μίας διαταραχής, τότε δημιουργείται ένας παλμός, ο οποίος διαθέτει υψηλότερη ισχύ από τη συνεχή δέσμη. Κατά τη διάδοση της παλμικής δέσμης από τα οπτικά στοιχεία, πραγματοποιούνται μη γραμμικά φαινόμενα όπως η αυτοεστίαση και το φαινόμενο Kerr, αλλάζοντας έτσι τα χαρακτηριστικά της κοιλότητας. Η απαγωγή πληθυσμού από το ενεργό μέσο ευνοείται, πλέον, από την παλμική λειτουργία και με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται η παθητική εγκλειδωση ρυθμών (passive mode-locking), η οποία οδηγεί στην εδραίωση της παλμικής λειτουργίας.

Κατά τη διάδοση του παλμού στα οπτικά στοιχεία της κοιλότητας εισάγεται διασπορά στην ομαδική ταχύτητα του παλμού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα μεγαλύτερα μήκη κύματος να προηγούνται των μικρότερων, εξαιτίας του φαινομένου διασκεδασμού, καθώς οι υψηλότερες συχνότητες διαθλώνται περισσότερο εντός ενός οπτικού. Η θετική διασπορά της ομαδικής ταχύτητας ονομάζεται θετικό χ_{gr} . Για την αναίρεση του φαινομένου, χρησιμοποιούνται δύο πρίσματα, τα οποία προσδίδουν αρνητικό χ_{gr} , ούτως ώστε ο παλμός να επανασυμπιεστεί. Η διαδικασία αυτή, με τη σειρά της, μεταβάλλει και την ένταση της δέσμης, προκαλώντας εκ νέου μεταβολές στο ενεργό μήκος της κοιλότητας, επομένως και στις μη γραμμικές διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα.

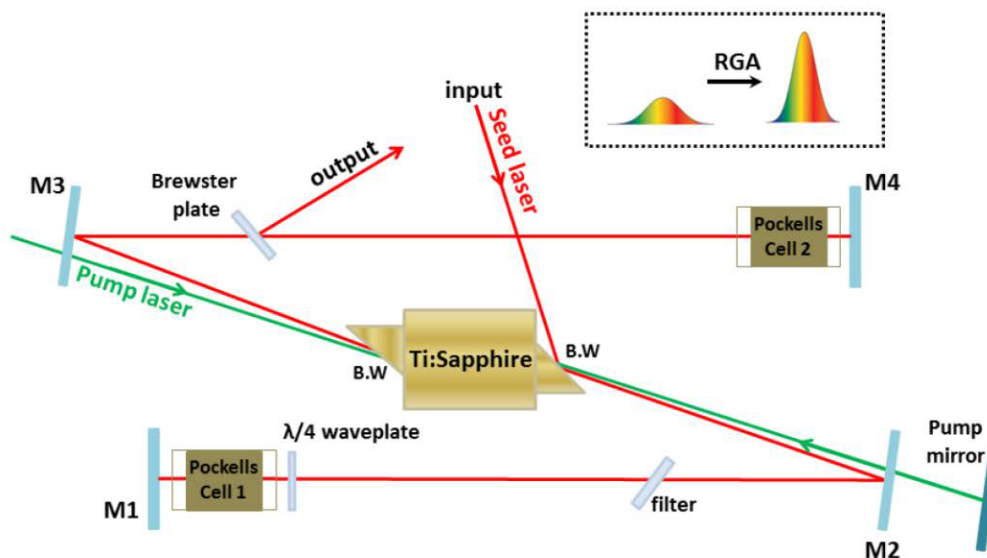
Η κοιλότητα, τελικά, σταθεροποιείται παράγοντας παλμούς με φασματικό εύρος $\sim 100 \text{ nm}$, με κεντρικό μήκος κύματος $\sim 780 \text{ nm}$. Κατά την έξοδο τους από τον ταλαντωτή, οι παλμοί είναι εξαιρετικά στενοί ($\sim 10 \text{ fs}$) και με ρυθμό επανάληψης $\sim 80 \text{ MHz}$, ωστόσο υστερούν σε ενέργεια ($\sim 100 \text{ nJ}$).

3.1.2 Ενισχυτής LEGEND-DUO

Η ενίσχυση των παλμών πραγματοποιείται στον ενισχυτή (LEGEND DUO) δύο σταδίων (RGA-ReGen Amplifier, (SPA- Single Pass Amplifier).

Η εξαιρετικά μικρή χρονική διάρκεια του παλμού συνεπάγεται υψηλή ένταση στην δέσμη laser. Έτσι, ελλοχεύει κίνδυνος καταστροφής των οπτικών στοιχείων. Για την επίλυση αυτού του προβλήματος επιστρατεύεται η τεχνική CPA (Chirped Pulse Amplification). Επιγραμματικά ο παλμός διαπλάτνεται χρονικά, ακολούθως ενισχύεται και μετέπειτα συμπιέζεται ξανά στον χρόνο. Η χρονική διαπλάτνωση επιτυγχάνεται σε διάταξη διαπλατυντή (Stretcher), που αξιοποιεί φράγμα περιθλασης, αναλύοντας το φασματικό περιεχόμενο του παλμού και τελικά εισάγει θετικό chirp στη δέσμη. Η χρονική διάρκεια του παλμού διαπλάτνεται κατά περίπου 4 τάξεις μεγέθους.

Έπειτα, η δέσμη περνά στο πρώτο στάδιο ενίσχυσης (RGA - ReGen Amplifier). Η αρχή λειτουργίας βασίζεται στην παραγωγή εξαναγκασμένης εκπομπής ενός κρυστάλλου Ti:Sapphire από την δέσμη του ταλαντωτή. Η αντιστροφή πληθυσμού του κρυστάλλου προέρχεται από ένα laser Nd:YLF (Evolution, Coherent) με κεντρικό μήκος τα 526.5 nm . Η χρονικά διαπλατυμένη δέσμη από τον ταλαντωτή (seed) και με το μεγαλύτερο μέρος της δέσμης άντλησης εισάγονται στο πρώτο στάδιο ενίσχυσης (RGA - ReGen Amplifier) (Σχήμα 13).



Σχήμα 13. Οπτική διάταξη της RGA [80].

Το πρώτο στάδιο ενίσχυσης επιτυγχάνεται σε μία περιοχή αποτελούμενη από τον ένα κρύσταλλο Ti:Sapphire, δύο οπτικοηλεκτρικά στοιχεία (Pockell Cells), ένα πλακίδιο σε γωνία Brewster και ένα πλακίδιο $\lambda/4$. Η δέσμη άντλησης διεγείρει τον πληθυσμό του κρυστάλλου, με την δέσμη seed να ενισχύεται μέσω εξαναγκασμένης εκπομπής. Για να είναι η δυνατή η περαιτέρω ενίσχυση της δέσμης, αυτή "εγκλωβίζεται" εντός της περιοχής χάρη στον έλεγχο των Pockell Cells. Η περιοχή αυτή πλέον αποτελεί μία κοιλότητα, όπου κάθε πέρασμα του seed παλμού από τον κρύσταλλο προκαλεί την ενίσχυση του. Συγκεκριμένα τα PCs με την κατάλληλη τάση, δρουν σαν πλακίδια $\lambda/4$. Στην περίπτωση εγκλωβισμού της δέσμης, η δέσμη εισέρχεται στην κοιλότητα

μέσω ανάκλασης στο πλακίδιο υπό γωνία Brewster, με πόλωση s , και διαπερνά το ανενεργό PC1 και το πλακίδιο $\lambda/4$ και έπειτα ανακλάται πίσω διαπερνώντας τα ξανά με πόλωση p , εξαιτίας του πλακιδίου $\lambda/4$. Η δέσμη πλέον διέρχεται του πλακιδίου Brewster, δίχως να επηρεάζεται από το ανενεργό PC2. Έπειτα, εφαρμόζεται τάση στο PC1, το οποίο λειτουργεί σαν πλακίδιο $\lambda/4$ και η δέσμη αφού διέλθει δύο φορές, αλλάζει στρέφεται η πόλωση του κατά π . Συνολικά με το πλακίδιο $\lambda/4$, διατηρείται η πόλωση p , συνεπώς δεν ανακλάται εκτός κοιλότητας από το πλακίδια Brewster και παραμένει στην κοιλότητα. Έπειτα, από 13 περάσματα ο παλμός έχει ενισχυθεί κατά 6 τάξεις μεγέθους και με ενεργοποίηση του PC2 η πόλωση αλλάζει από p σε s , όπου ανακλάται από το πλακίδιο Brewster και εξέρχεται από την κοιλότητα. Μετά τη διαδικασία, η δέσμη ενισχύεται στο 2ο στάδιο, αυτή τη φορά με ένα πέρασμα από ένα παρόμοιο κρύσταλλο, που αντλείται με το υπολειπόμενο κομμάτι της δέσμης άντλησης (SPA - Single Pass Amplifier).

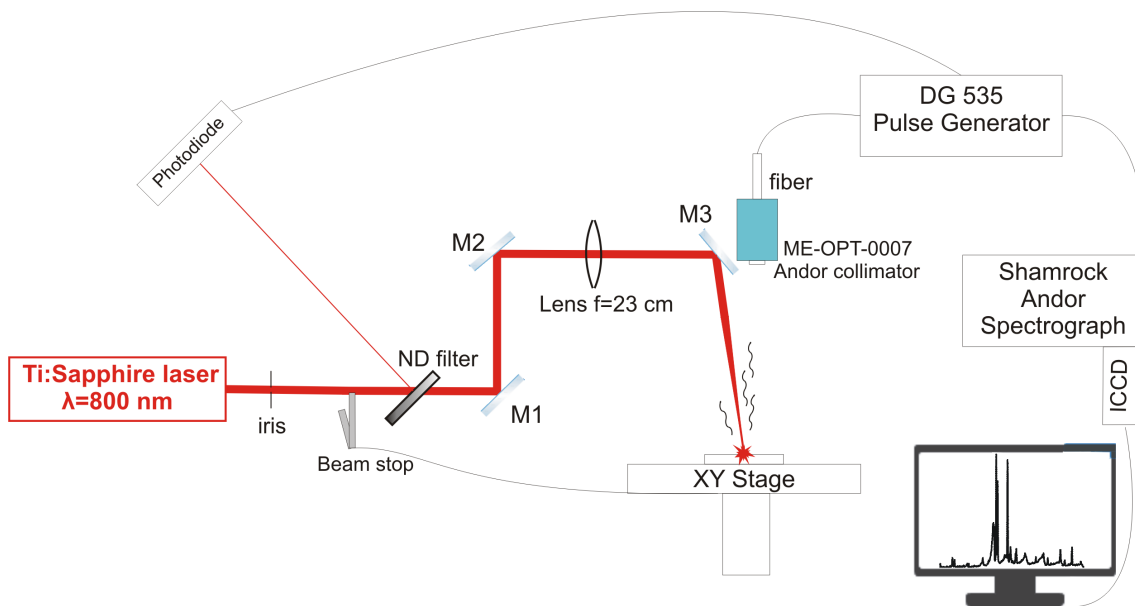
Έπειτα από την ενίσχυση του, ο παλμός επανασυμπίεζεται, ακολουθώντας την αντίστροφη διαδικασία του διαπλατυντή. Η λειτουργία του συμπιεστή (Compressor) βασίζεται στη χρήση δύο φραγμάτων περίθλασης. Έτσι, εισάγεται αρνητικό chirp. Κατά την έξοδο από τον Ενισχυτή ο παλμός έχει αποκτήσει $E_p \sim 5 \text{ mJ}$, ενώ έχει χρονική διάρκεια $\sim 30 \text{ fs}$ και φασματικό εύρος $\sim 60 \text{ nm}$.

3.2 Πειραματική Διάταξη LIBS

Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης, με την οποία πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα φασματοσκοπίας πλάσματος επαγόμενου από fs παλμούς laser παρουσιάζεται στο Σχήμα 14. Αρχικά, η ενέργεια και κατά συνέπεια η ένταση της δέσμης laser ελέγχεται με ένα φίλτρο ουδέτερης πυκνότητας (ND filter). Κατόπιν, η δέσμη διαμέτρου 1 cm κατευθύνεται μέσω περισκοπίων προς έναν συγκεντρωτικό φακό εστιακής απόστασης $f = 23 \text{ cm}$. Θεωρώντας γκαουσιανή την δέσμη, η ελάχιστη διάμετρος της δέσμης laser υπολογίζεται από τη σχέση $2.4 D' \approx 23 \mu\text{m}$. Η γωνία πρόσπτωσης της δέσμης, καθορίζει την περιοχή αλληλεπίδρασης του laser στο δείγμα. Η διάμετρος της επιφάνειας αλληλεπίδρασης, διευρύνεται από την γεωμετρία της διάταξης, μέσω της σχέσης $D_f = D' / \cos(\theta_i)$, όπου D_f η διάμετρος της επιφάνειας του δείγματος που ακτινοβολείται και θ_i η γωνία πρόσπτωσης της δέσμης. Για μικρές γωνίες η διάμετρος δεν αυξάνεται σημαντικά (για $\theta_i = 10^\circ$, τότε $D_f \approx 24 \mu\text{m}$). Επομένως, η χρήση των περισκοπίων πραγματοποιείται, ούτως ώστε η δέσμη να προσπίπτει, όσο το δυνατόν, κάθετα στην επιφάνεια του δείγματος.

Με τη χρήση μίας ηλεκτρονικά ελεγχόμενης βάσης το υπό μελέτη δείγμα τοποθετείται, με τέτοιον τρόπο ώστε η επιφάνεια του να βρίσκεται στο χώρο εστίασης της δέσμης. Η θέση της βάσης στο επίπεδο xy (που ορίζεται παράλληλα με την οπτική τράπεζα) ρυθμίζεται ηλεκτρονικά, με τη χρήση βοηθητικού προγράμματος (Παράρτημα Α). Η βάση μπορεί να κινηθεί βηματικά με ακρίβεια $150 \mu\text{m}$ και στους δύο άξονες. Στις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν ο κρατήρας που δημιουργείται έχει διάμετρο ($60 - 100 \mu\text{m}$). Έτσι, είναι δυνατή η χαρτογράφηση ενός δείγματος με μικροκαταστρεπτικό τρόπο. Για να αποφευχθεί ανεπιθύμητη και άσκοπη καταστροφή του υλικού, η βάση είναι συγχρονισμένη με κλείστρο (shutter), το οποίο μπορεί να παραμένει ανοιχτό για επιθυμητό αριθμό παλμών, ανά σημείο ακτινοβολήσης. Για την μελέτη της επίδρασης της ατμόσφαιρας στα φάσματα LIBS χρησιμοποιήθηκε συνεχής ροή (6 L/min) Αργού (Ar) στο σημείο της

φωτοαποδόμησης, ως μέτρο σύγκρισης με την ατμόσφαιρα περιβάλλοντος ($80\% N_2, 20\% O_2$).



Σχήμα 14. Πειραματική Διάταξη Φασματοσκοπίας Πλάσματος Επαγόμενη από fs Παλμούς laser.

3.2.1 Φασματογράφος-iCCD

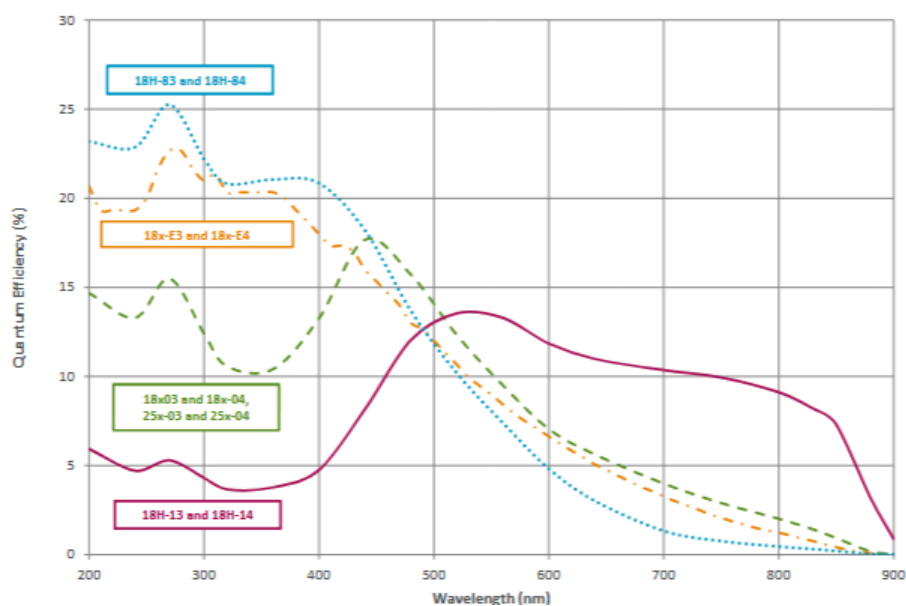
Η αλληλεπίδραση του ισχυρού πεδίου laser με το υλικό έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία πλάσματος. Η παραγόμενη ακτινοβολία συλλέγεται με τη χρήση ενός ευθυγραμμιστή φωτός (Andor ME-OPT-0007 collimator) και εστιάζεται σε οπτική ίνα. Το φως οδηγείται μέσω της οπτικής ίνας στον φασματογράφο Shamrock (Andor), ο οποίος αποτελείται από έναν Czerny-Turner μονοχρωμάτορα με ενσωματωμένο ανιχνευτή τύπου intensified gated Charged-Coupled Device (iStar CCD). Ο φασματογράφος διαθέτει εναλλακτικά 3 φράγματα περίθλασης ($150, 1800, 2400 \text{ grooves/mm}$).

Για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκαν τα πρώτα δύο κατά σειρά φράγματα περίθλασης. Το φράγμα των 150 l/mm είναι τύπου επιφανειακής χάραξης (blazed). Ένα blazed φράγμα περίθλασης αποτελείται από διαβαθμισμένες χαραγές με τριγωνική δομή. Η κλίση των χαραγών είναι επιλεγμένη από τον κατασκευαστή, ούτως ώστε να δίνει τη μέγιστη απόδοση στην ανάλυση του φωτός σε επιλεγμένη φασματική περιοχή. Το συγκεκριμένο φράγμα περίθλασης χρησιμοποιήθηκε για την στοιχειομετρική ανάλυση των δειγμάτων, καθώς παρείχε τη μεγαλύτερη φασματική περιοχή $\sim 550 \text{ nm}$. Η περιοχή που μελετήθηκε ήταν από $230 - 630 \text{ nm}$, ενώ η διακριτική ικανότητα του φασματογράφου με το παραπάνω φράγμα είναι $\Delta\lambda \sim 0.55 \text{ nm}$.

Για την εκτενή μελέτη των μοριακών ταινιών χρησιμοποιήθηκε το δεύτερο φράγμα περίθλασης. Πρόκειται για φράγμα περίθλασης ολογραφικού τύπου. Η κατασκευή του βασίζεται στο φαινόμενο συμβολής που προκύπτει από την υπέρθεση δύο δεσμών laser. Η πρώτη είναι η δέσμη αναφοράς, ενώ η δεύτερη προέρχεται από την αλληλεπίδραση της δέσμης με ένα υλικό υψηλής φωτοευαισθησίας. Η ολογραφική τεχνική προσφέρει υψηλότερη διακριτική ικανότητα $\Delta\lambda \sim 0.04 \text{ nm}$. Το εύρος που καλύπτει είναι περιορισμένο $\sim 35 \text{ nm}$. Κατά την έξοδο του από τον φασματογράφο,

το αναλυμένο, πλέον, φως προσπίπτει σε μία οπτική διάταξη iCCD. Το μήκος κύματος προσδιορίζεται από τη χωρική θέση του pixel ($26 \times 26 \mu m$)

Σε αντίθεση με την τυπική CCD, στην συγκεκριμένη οπτική διάταξη προηγούνται της κάμερας πολυκαναλικοί μικρο-ανιχνευτές (Micro-Channel Plates - MCP's). Η συσκευή των MCP's αποτελείται από μία σειρά καναλιών διαμέτρου μερικών μm , τα οποία περιβάλλονται από υλικό υψηλής αντίστασης (Quartz). Στη διάταξη αυτή εφαρμόζεται τάση μεταξύ των δύο επιφανειών. Τα φωτόνια που συλλέγονται προσπίπτουν, αρχικά, σε μία φωτοκάθοδο. Τα παραγόμενα ηλεκτρόνια επιταχύνονται στα κανάλια, όπου μέσω αλληπάλληλων συγκρούσεων στα τοιχώματα των καναλιών απελευθερώνονται ηλεκτρόνια από αυτά. Με αυτόν τον τρόπο τα ηλεκτρόνια αυξάνονται και καταγράφονται στον ανιχνευτή CCD. Έτσι, είναι δυνατή η ενίσχυση του σήματος. Εφόσον ο ανιχνευτής βασίζεται στη λειτουργία γρήγορων ηλεκτρονικών συστοιχιών (MCP's), δίνεται η επιλογή ρύθμισης του χρονικού παραθύρου, κατά το οποίο καταγράφονται τα γεγονότα. Έτσι, παρέχεται η δυνατότητα λήψης των φασμάτων σε επιλεγμένη χρονική πύλη. Επομένως, μπορεί να αποφευχθεί η ανίχνευση του ίδιου του παλμού laser, μειώνοντας το σκεδαζόμενο φως. Η χρονική απόκριση του ανιχνευτή επιτρέπει τη μελέτη της δυναμικής του φαινομένου. Η CCD αποτελείται από φωτοανιχνευτές πυριτίου, επομένως η κβαντική απόδοση είναι βέλτιστη στην περιοχή του ορατού φωτός. Αντιθέτως, στην περίπτωση της υπέρυθρης ακτινοβολίας, η χαμηλή κβαντική απόκριση της iCCD (Σχήμα 15), σε συνδυασμό με την αδυναμία των οπτικών ινών στο φασματικό εύρος της υπεριώδους ακτινοβολίας, έχουν ως αποτέλεσμα την εξασθένηση του UV και IR φωτός που ανιχνεύεται.



Σχήμα 15. Κβαντική Απόδοση της iStar CCD (πράσινη γραμμή).

3.2.2 Παλμογεννήτρια

Η διάρκεια που εκτυλίσσεται η παραγωγή και η αποδιέγερση του πλάσματος διαρκεί μερικά εκατοντάδες έως και χιλιάδες ns. Αντιθέτως, το χρονικό διάστημα μεταξύ δύο παλμών είναι της

τάξης εκατοντάδων ms (100 ms για $f_R = 10$ Hz). Γίνεται, λοιπόν, αντιληπτό πως πρέπει να προσδιοριστεί το χρονικό σημείο στο οποίο ανοίγει το χρονικό παράθυρο καταγραφής η διάταξη iCCD.

Αυτό επιτυγχάνεται με τον σκανδαλισμό του οργάνου με τη χρήση φωτοδιόδου. Ωστόσο, η χρονική διάρκεια απόκρισης και σκανδαλισμού των ηλεκτρονικών του φασματογράφου (~ 45 ns) είναι συγκρίσιμη με το άθροισμα της χρονικής διάρκειας της εκπομπής φωτός από την αποδιέγερση του πλάσματος με laser. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να είναι αδύνατη η καταγραφή ενός μέρους της εκπομπής. Για τη μείωση της ακτινοβολίας από άλλες πηγές και την συλλογή αυτής μόνο στο ωφέλιμο χρονικό διάστημα χρησιμοποιείται μια παλμογεννήτρια (DG535 - Stanford Research).

Η παλμογεννήτρια, χρονικής διακριτικής ικανότητας 5 ps, λαμβάνει το σήμα του laser μέσω της φωτοδιόδου και αναπαράγει έναν παλμό TTL για τον σκανδαλισμό του iCCD ανιχνευτή. Προφανώς, ο ηλεκτρονικός παλμός της γεννήτριας δεν μπορεί να προηγηθεί χρονικά του σκανδαλισμού. Επομένως, ο πρώτος παλμός του laser δεν καταγράφεται αλλά λαμβάνεται από την παλμογεννήτρια, ούτως ώστε να στείλει με την κατάλληλη χρονική καθυστέρηση έναν παλμό ικανό να σκανδαλίσει τον ανιχνευτή ελάχιστα ns πριν από την έλευση του δεύτερου παλμού laser. Με αυτόν τον τρόπο, ο φασματογράφος, με την επιλογή του κατάλληλου χρονικού παραθύρου, καταγράφει το σύνολο των γεγονότων ενδιαφέροντος. Η τελική μορφή του φάσματος LIBS είναι αποτέλεσμα καταγραφής δεδομένων αλληλεπίδρασης πολλών παλμών με το δείγμα, οπότε η απουσία του πρώτου παλμού κατά την καταγραφή δεν κρίνεται βαρύνουσας σημασίας.

3.3 Πειραματική Διάταξη XRF

Για την συμπληρωματικότητα της στοιχειομετρικής ανάλυσης των δειγμάτων, αξιοποιήθηκαν τα αποτελέσματα από μετρήσεις με τη χρήση της τεχνικής Φθορισμού με ακτίνες X (XRF, X-Ray Fluorescence). Για την σάρωση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η διάταξη M6-Jetstream (Bruker) του Εργαστηρίου XRF, του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Για την παραγωγή των ακτίνων X χρησιμοποιείται λυχνία, η άνοδος της οποίας αποτελείται από Ρόδιο (Rh). Η μέγιστη υψηλή τάση της ανόδου είναι 50 kV, ενώ το ρεύμα που διαπερνά την λυχνία είναι 600 μ A. Οι παραγόμενες ακτίνες X εστιάζονται στο δείγμα, μέσω ενός πολυτριχοειδούς φακού. Η διάμετρος της δέσμης που αλληλεπιδρά με το υλικό ρυθμίζεται στα 100 μ m. Η ανίχνευση της ακτινοβολίας πραγματοποιείται μέσω ενός ενσωματωμένου ανιχνευτή ολίσθησης Πυριτίου (Silicon Drift Detector - SDD), με το μέγεθος του βήματος ανά pixel να υπολογίζεται στα 200 μ m. Για την ανάλυση των φασμάτων XRF αξιοποιήθηκε ειδικά σχεδιασμένο λογισμικό για την συγκεκριμένη διάταξη.

3.4 Πειραματική Διαδικασία

3.4.1 Προετοιμασία Δειγμάτων

Στα πλαίσια της εργασίας χρησιμοποιήθηκαν 12 δείγματα ξύλου, με τα περισσότερα να είναι γνωστά για τη χρήση τους στη δημιουργία αγιογραφιών. Αναφορικά τα προαναφερόμενα δείγματα

είναι:

- Ακακία, Δαμασκηλιά, Μουριά, Κορομηλιά, Ροδόδενδρο, Φτελιά (Καραγάτσι),
- Καστανιά, Καρυδιά Αμερικής, Κόντρα Πλακέ Θαλάσσης, Οξιά, Πεύκο και
- Ξύλο Θαλάσσης.

Το πρώτο σετ δειγμάτων παραχωρήθηκε από αιογράφο στην περιοχή της Ημαθίας, το δεύτερο από ξυλουργείο στην περιοχή της Χαλκιδικής, ενώ το τελευταίο ξύλο περισυλλέχθηκε από παραθαλάσσια περιοχή της Θεσπρωτίας.

Καθώς η κάθε μέτρηση αλληλεπιδρά με ελάχιστα *ngr* ύλης, είναι απαραίτητο οι επιφάνειες των δειγμάτων να είναι καθαρές από τυχόν έλαια και βρωμιά, ούτως ώστε να αποκλειστούν εξωγενείς παράγοντες. Γι' αυτό τον λόγο οι επιφάνειες καθαρίστηκαν με ισοπροπανόλη. Καθώς ενδέχεται πριν την παραλαβή τους, τα δείγματα να είχαν συντηρηθεί με βερνίκι, είναι απαραίτητη και η λείανση των δειγμάτων, έως ότου να έχει αφαιρεθεί οποιαδήποτε ανθρώπινη επεξεργασία. Πέραν αυτού, η λείανση διαβεβαιώνει πως παραμένουμε στο ίδιο επίπεδο κατά την σάρωση με την *xy* βάση, επομένως δεν αποκλίνει το δείγμα από την περιοχή εστίασης του laser.

3.4.2 Διαδικασία λήψης φασμάτων LIBS

Πολλοί εργαστηριακοί παράγοντες μπορούν να επηρεάσουν το αποτέλεσμα της μέτρησης. Για αυτό και κρίνεται απαραίτητη η θέσπιση ενός πρωτοκόλλου. Συγκεκριμένα, η διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής:

- i Προσαρμογή του επιθυμητού ρυθμού επανάληψης του laser σε χαμηλές τιμές ($f_R = 10 \text{ Hz}$).
- ii Εύρεση της θέσης εστίασης του ευθυγραμμιστή φωτός (Andor ME-OPT-0007 collimator), με χρήση laser pointer (650 nm) και αλληλοεπικάλυψη του με τη θέση εστίασης της ισχυρής πηγής laser.
- iii Ρύθμιση της ενέργειας παλμού με τη χρήση του φίλτρου ουδέτερης πυκνότητας.
- iv Επιλογή κατάλληλων συνθηκών ανίχνευσης στον ανιχνευτή iStar (φράγμα περίθλασης, φασματική περιοχή καταγραφής, εύρος χρονικού παραθύρου, gain των *mcpr*, μέγεθος σχισμής του φράγματος περίθλασης κλπ).
- v Ρύθμιση σκανδαλισμού παλμογεννήτριας.
- vi Ρύθμιση και αναπαραγωγή TTL παλμού σε χρόνο που αντιστοιχεί στον επόμενο παλμό ($t_{delay} = 1/f_R$).
- vii Καταγραφή φάσματος 30 ns έπειτα από την εξαφάνιση του υποβάθρου λευκού φωτός.
- viii Χρήση γνωστού αντικειμένου για τη βαθμονόμηση του φάσματος.
- ix Εύρεση κατάλληλου ύψους της βάσης, με σκοπό τη λήψη του ισχυρότερου σήματος LIBS.

x Δημιουργία/Επιλογή κατάλληλου προγράμματος για την κίνηση της βάσης ως προς το επίπεδο x,y αλλά και για τη διάρκεια και την απόσταση του βήματος μεταξύ των παραγόμενων κρατήρων.

xi Επιλογή του επιθυμητού αριθμού παλμών ανά σημείο με τη χρήση του κλείστρου.

Η παραπάνω διαδικασία εγγυάται τη μέγιστη δυνατή εξάλειψη των εξωτερικών παραγόντων και εξασφαλίζει την επαναληψιμότητα των μετρήσεων.

Κεφάλαιο 4

Αποτελέσματα - Συζήτηση

Η μελέτη υλικών όπως τα ξύλα απασχολεί ένα σημαντικό μερίδιο της επιστημονικής κοινότητας, με ολοένα και αυξανόμενο ενδιαφέρον. Τα κύρια χημικά συστατικά ενός δέντρου είναι η Λιγνίνη $C_{18}H_{13}N_3Na_2O_8S_2$ (18 – 35%) και πολυσακχαρίτες, όπως η Κυτταρίνη $(C_6H_{10}O_5)_n$ (40 – 50%) και οι ημικυτταρίνες (25 – 35%). Συνολικά, η χημική σύσταση του ξύλου περιλαμβάνει περίπου 50% Άνθρακα, 44% Οξυγόνο, 6% Υδρογόνο, 0.5% Άζωτο αλλά και ίχνη αλκαλίων, αλκαλικών γαιών και μετάλλων [2].

4.1 Στοιχειακή Ανάλυση Φασμάτων LIBS/XRF

Για την στοιχειομετρική μελέτη των οργανικών υλικών χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές φασματοσκοπίας πλάσματος επαγόμενου από laser (Laser Induced Breakdown Spectroscopy - LIBS). Κατά τη διαδικασία για την καταγραφή των φασμάτων (Ενότητα 3.4.2, επιλέχθηκαν οι κατάλληλες τιμές, έτσι ώστε να λαμβάνεται ισχυρό σήμα από όλα τα είδη ξύλου. Για την κάλυψη μίας εκτεταμένης φασματικής περιοχής χρησιμοποιήθηκε το φράγμα περίθλασης των 150 l/mm. Ο ρυθμός επανάληψης του fs laser ήταν $f_R = 10 \text{ Hz}$ με ενέργεια ανά παλμό $E_p = 0.99 \text{ mJ}$. Για την συλλογή των φασμάτων έγινε η επιλογή οπτικού παραθύρου στα 120 ns, για την πλήρη καταγραφή του φαινομένου, ενώ η τάση στα MCP's προσέδιδαν απολαβή (gain) $Gain = 30$.

Από κάθε δείγμα συλλέχθηκαν δεδομένα από 100 διαφορετικά σημεία. Κάθε σημείο ακτινοβολείται από 10 παλμούς. Κατά την καταγραφή των δεδομένων ενσωματώνονται τα φάσματα που προκύπτουν από τους 10 παλμούς, ώστε σε κάθε, υπό ακτινοβολία, σημείο να αντιστοιχεί ένα φάσμα.

Για την στοιχειακή ανάλυση των φασμάτων LIBS αθροίστηκαν και τα 100 φάσματα του κάθε ξύλου, βελτιώνοντας έτσι τον λόγο σήματος ως προς τον θόρυβο (S/N Ratio). Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται οι μεταβάσεις των κορυφών που παρατηρούνται στα φάσματα LIBS των δειγμάτων ξύλου. Για τον χαρακτηρισμό των κορυφών αξιοποιήθηκε η βάση δεδομένων του NIST [81], ενώ για την περίπτωση των μορίων βασική βιβλιογραφία αποτελούν οι εργασίες [82][69][83].

Στο Σχήμα 16 παρουσιάζεται το φάσμα του Πεύκου, ενώ στα Σχήματα 18α και 18β, απεικονίζονται τα φάσματα από τα 12 ξύλα που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία. Για να υπάρχει κοινό μέτρο σύγκρισης στα δεδομένα, τα φάσματα κανονικοποιήθηκαν ως προς το σήμα της κορυφής

Στοιχείο/Διατομικό Μόριο	Μήκος Κύματος (nm)	Μετάβαση
C	247.86	$^1P^o \rightarrow ^1S(\Delta J = 1)$
Mg ⁺	279.55	$^2P^o \rightarrow ^2S(\Delta J = 1)$
	279.80	$^2D \rightarrow ^2P^o(\Delta J = 0, 1)$
Mg	285.21	$^1P^o \rightarrow ^1S(\Delta J = 1)$
Ca ⁺	393.37	$^2P^o \rightarrow ^2S(\Delta J = 1)$
	396.85	$^2P^o \rightarrow ^2S(\Delta J = 0)$
Ca	422.81	$^1P^o \rightarrow ^1S(\Delta J = 1)$
	430.25	$^3P \rightarrow ^3P^o(\Delta J = 0)$
	443.50, 443.57	$^3D \rightarrow ^3P^o(\Delta J = 0, 1)$
	445.48, 445.59, 445.66	$^3D \rightarrow ^3P^o(\Delta J = 0, \pm 1)$
	526.42, 526.56	$^3D \rightarrow ^3P^o(\Delta J = 0, -1)$
K	404.41	$^2P^o \rightarrow ^2S(\Delta J = 1)$
Sr ⁺	407.77	$^2P^o \rightarrow ^2S(\Delta J = 1)$
	421.55	$^2P^o \rightarrow ^2S(\Delta J = 1)$
Ba ⁺	455.40	$^2P^o \rightarrow ^2S(\Delta J = 1)$
Na	589.00, 589.59	$^2P^o \rightarrow ^2S(\Delta J = 1, 0)$
NH	336.3	$A^3\pi \rightarrow X^3\Sigma^-(\Delta v = 0)$
CN	358.4 – 359.0	$B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+(\Delta v = +1)$
	385.03 – 388.32	$B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+(\Delta v = 0)$
	415.2 – 421.6	$B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+(\Delta v = -1)$
C ₂	467.82 – 473.66	$d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u(\Delta v = +1)$
	512.87, 516.52	$d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u(\Delta v = 0)$
	544.61 – 563.48	$d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u(\Delta v = -1)$

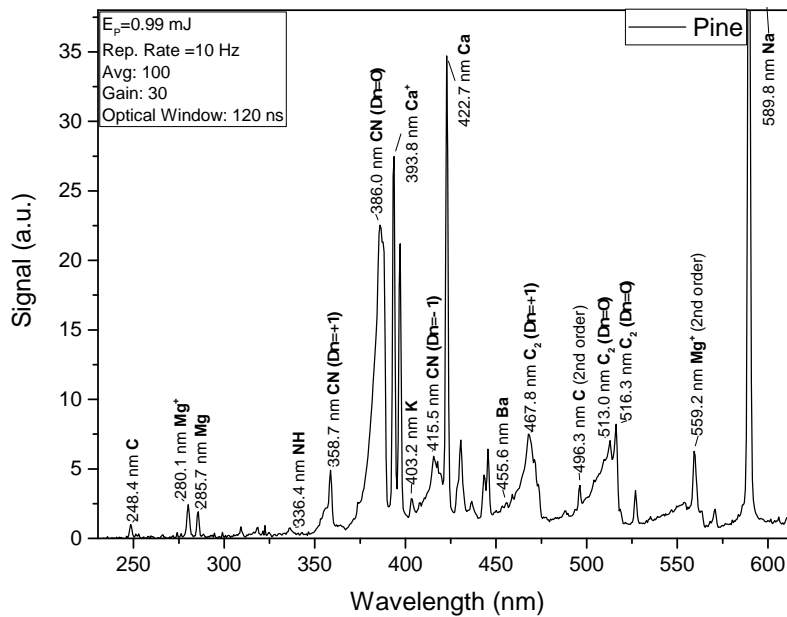
Πίνακας 1. Πίνακας μεταβάσεων των παρατηρούμενων στοιχείων στα φάσματα LIBS.

του άνθρακα C με παρατηρούμενο μήκος κύματος $\lambda = 247.9 \text{ nm}$

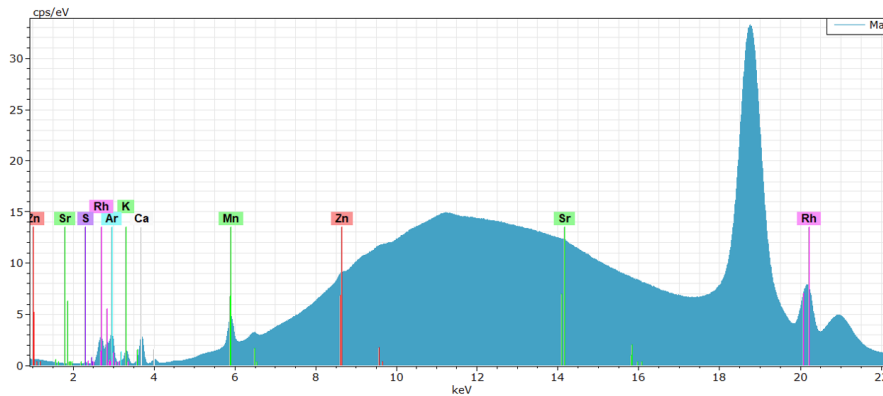
Η υψηλή ευαισθησία της τεχνικής στην ανίχνευση ιχνοστοιχείων επαληθεύεται στο γεγονός πως παρατηρούνται ισχυρές κορυφές αλκαλίων και αλκαλικών γαιών (*Na*, *K*, *Ca*, *Mg*), όπως επίσης και ιόντα αυτών (*Ca*⁺, *Mg*⁺). Τα στοιχεία αυτά δίνουν πληροφορίες για την ανάπτυξη των δέντρων [84] και αποδεικνύονται σημαντικοί παράγοντες στην διάκριση [10] αλλά και τη χαρτογράφηση [26] των ξύλων. Επιπλέον, παρατηρείται η παρουσία του άνθρακα και οργανικών διατομικών μορίων. Ο άνθρακας αποτελεί το κυριότερο αλλά και πιο χαρακτηριστικό στοιχείο ενός ξύλου, επομένως η εύρεση αυτού αλλά και μορίων που απαρτίζονται από άνθρακα (*C*₂, *CN*) αναδεικνύει τη χρησιμότητα της τεχνικής LIBS, στη μελέτη των ξύλων αλλά και οργανικών υλικών γενικότερα. Ενδιαφέρον προσελκύει και η παρατήρηση βαρέων μετάλλων (*Ba*, *Sr*) σε αρκετά από τα ξύλα, ανεξαρτήτου περιοχής προέλευσης.

Για την επαλήθευση των παραπάνω ευρημάτων, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική φασματοσκοπίας φθορισμού με ακτίνες X (X-Ray Fluorescence - XRF). Στο Σχήμα 17 παρουσιάζεται το αντίστοιχο φάσμα XRF για το δείγμα του Πεύκου. Η χρονική διάρκεια ενσωμάτωσης του κάθε pixel ήταν $t_p = 10 \text{ ms/pixel}$, με συνολική διάρκεια μέτρησης στα 24 min. Η παρουσία των Ca, K αλλά και του Sr, επαληθεύεται από την φασματοσκοπία XRF¹. Η φασματοσκοπία XRF μας παρέχει πληροφορίες και για την παρουσία Μαγγανίου (Mn). Η απουσία του Mn στα φάσματα LIBS, οφείλεται στο

¹ Η κορυφή του Ροδίου (Rh), οφείλεται στην λυχνία παραγωγής των ακτίνων X



Σχήμα 16. Φάσμα LIBS του Πεύκου.



Σχήμα 17. Φάσμα XRF του Πεύκου.

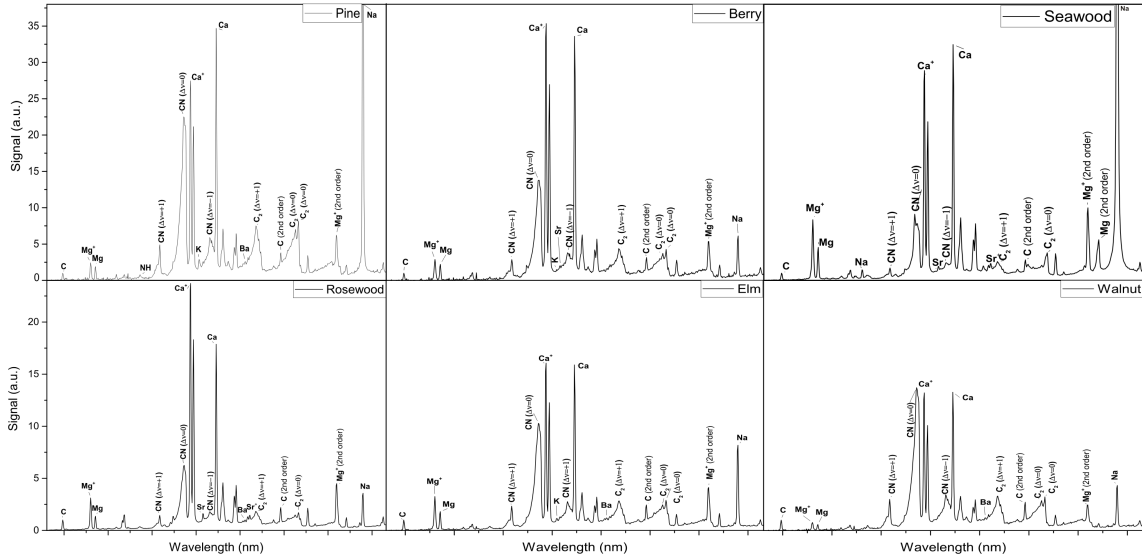
γεγονός πως η κύρια κορυφή του Mn συμπίπτει και είναι δύο τάξεις μεγέθους ασθενέστερη από αυτή του Mg ². Η αδυναμία της τεχνικής στην ανίχνευση στοιχείων με χαμηλό ατομικό αριθμό ($Z < 13$), δυσχεραίνει τη μελέτη των οργανικών ενώσεων. Σε αντίθεση με την τεχνική LIBS, η τεχνική XRF αδυνατεί στην εύρεση τόσο του άνθρακα (C), όσο και των ιχνοστοιχείων (Ca, Mg). Η ευρεία κορυφή στην περιοχή των 19 keV του φάσματος XRF, προκύπτει από σκέδαση Compton και η έντονη παρουσία της στα φάσματα των ξύλινων δειγμάτων, πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός πως το μεγαλύτερο ποσοστό της χημικής σύστασης του ξύλου αποτελείται από στοιχεία χαμηλού ατομικού αριθμού, τα οποία συμβάλλουν στη παρατηρούμενη κορυφή σκέδασης.

Από τα παραπάνω, γίνονται αντιληπτές οι δυνατότητες της τεχνικής fs-LIBS, ειδικά στην μελέτη οργανικών υλικών. Ασφαλώς, ο συνδυασμός της fs-LIBS με τη φασματοσκοπική μέθοδο XRF παρέχει τα εφόδια για μία πλήρη στοιχειακή μελέτη.

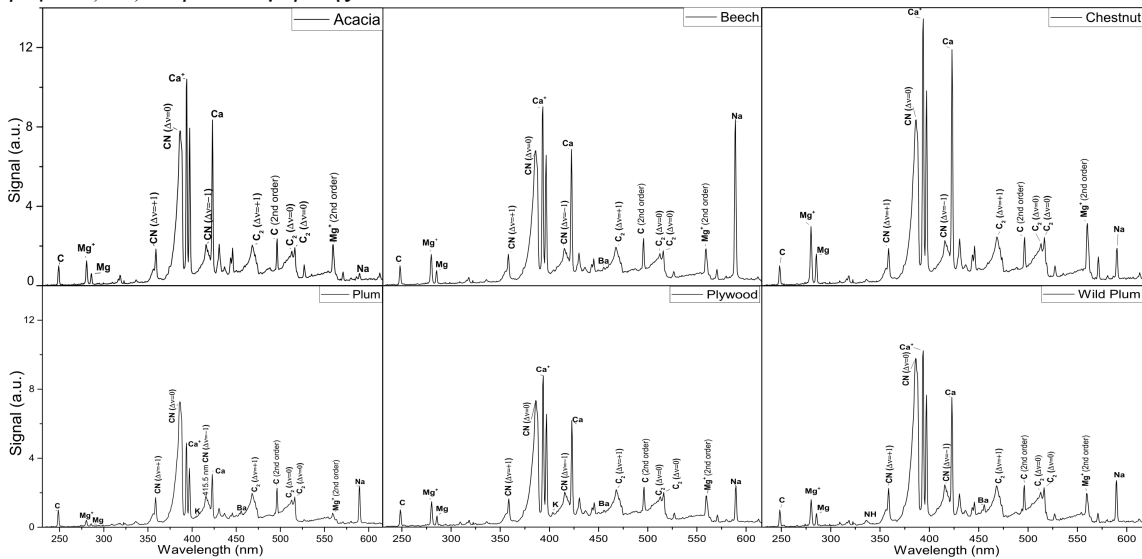
Καθώς η τεχνική fs-LIBS υπερτερεί της ns-LIBS στη μελέτη διατομικών μορίων [63], μεγάλο

² Οι δευτερεύουσες σε ισχύ κορυφές του Mn είναι εξαιρετικά ασθενείς για να παρατηρηθούν

ενδιαφέρον παρουσιάζουν και οι μοριακές ταινίες που παρατηρούνται στα φάσματα LIBS. Έτσι, με τη χρήση του φράγματος περίθλασης των 1800 l/mm , ερευνήθηκε η περιοχή του Κυανίου (CM) στην περιοχή $385.03 - 388.32 \text{ nm}$ (Σχήμα 19) και του διατομικού μορίου του άνθρακα (C_2) στην περιοχή $512.87 - 516.52 \text{ nm}$ (Σχήμα 20). Οι μεταβάσεις αυτές είναι οι $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$, με ($\Delta v = 0$) και $d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$, με ($\Delta v = 0$), αντίστοιχα. Παρατηρείται ευκρινώς η μοριακή δομή αποτελούμενη από τις αντίστοιχες ηλεκτροδονητικές μεταβάσεις. Μέσα από τη μοριακή δομή δίνεται η δυνατότητα υπολογισμού της δονητικής θερμοκρασίας των προαναφερόμενων μορίων.

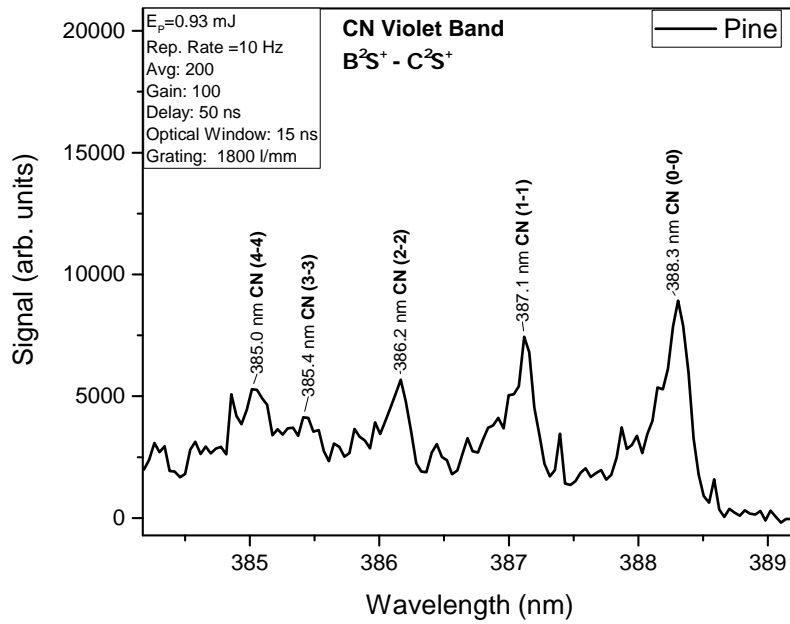


(α) Φάσματα LIBS των εξής ξύλων: α) Πεύκο β) Μουριά γ) Ξύλο Θαλάσσης δ) Ροδόδεντρο ε) Φτελιά (Καραγάτσι) στ) Καρυδιά Αμερικής.

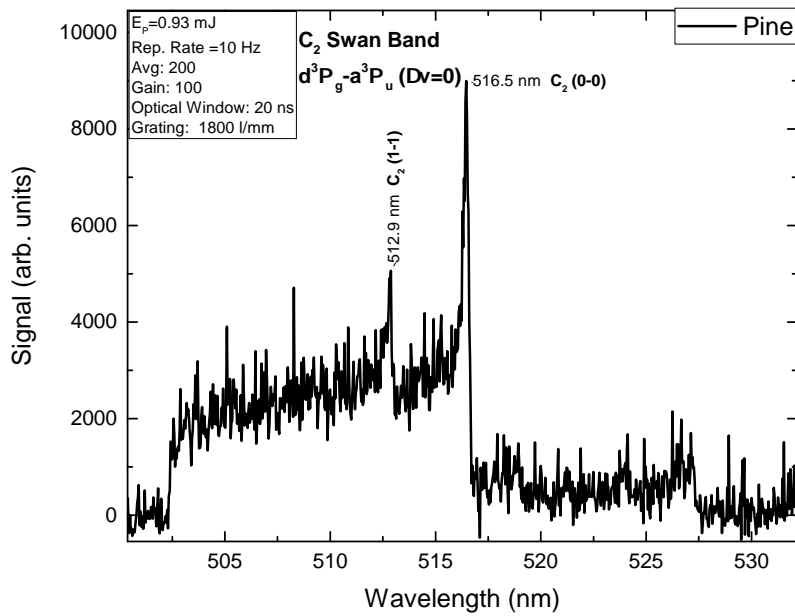


(β) Φάσματα LIBS των εξής ξύλων: α) Ακακία β) Οξιά γ) Καστανιά δ) Δαμασκηνιά ε) Κόντρα Πλακέ Θαλάσσης στ) Κορομηλιά.

Σχήμα 18. Φάσματα LIBS των υπό μελέτη ξύλων.



Σχήμα 19. Φάσμα LIBS της μετάβασης $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$, με ($\Delta v = 0$) του CN , στην περίπτωση του Πεύκου.



Σχήμα 20. Φάσμα LIBS της μετάβασης $d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$, με ($\Delta v = 0$) του C_2 , στην περίπτωση του Πεύκου.

4.2 Μελέτη Δυναμικής Πλάσματος

Έντονο ενδιαφέρον προσελκύει και η χρονική εξέλιξη του πλάσματος από τη δημιουργία του, έως την πλήρη αποδιέγερσή του. Όπως έχει προαναφερθεί, η δημιουργία και η διαμόρφωση του πλάσματος πραγματοποιείται έπειτα από την αλληλεπίδραση ενός fs παλμού laser με το δείγμα και επισημαίνεται ότι ο παλμός laser δεν αλληλεπιδρά καθόλου με το εκτινασόμενο υλικό. Συνεπώς, η fs-LIBS τεχνική παρέχει ασφαλή συμπεράσματα σχετικά με τη δυναμική του φαινομένου.

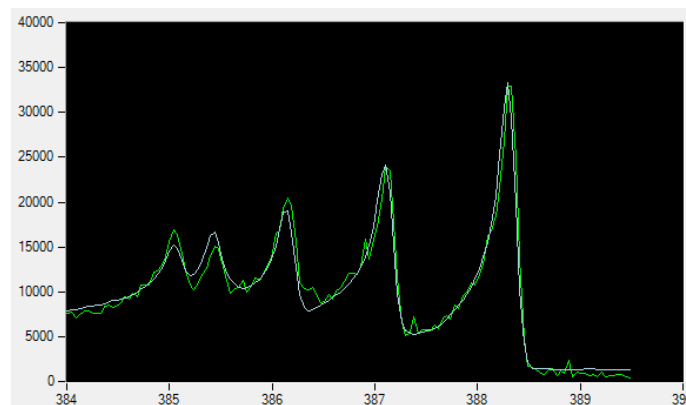
Επιπλέον, η παρουσία των μοριακών θραυσμάτων CN και C_2 στη μελέτη των οργανικών ενώσεων μας παρέχει επιπρόσθετη πληροφορία γύρω από τις θερμοκρασιακές συνθήκες του πίδακα πλάσματος (plume) αλλά και για τον εφησυχασμό αυτού με το πέρασμα του χρόνου.

4.2.1 Μελέτη των Μοριακών Θραυσμάτων CN και C_2 - Δυναμική της Θερμοκρασίας Πλάσματος

Η παρατήρηση τόσο των διατομικών μορίων που περιέχουν άνθρακα (CN και C_2), όσο και του μορίου NH , έχει κεντρίσει το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών στο πρόσφατο παρελθόν [69][85]. Μάλιστα, η χρονική εξέλιξη των CN και C_2 αλλά και η θερμοκρασία πλάσματος αποτελεί αντικείμενο έρευνας για μία πληθώρα εργασιών [86][87][58][88].

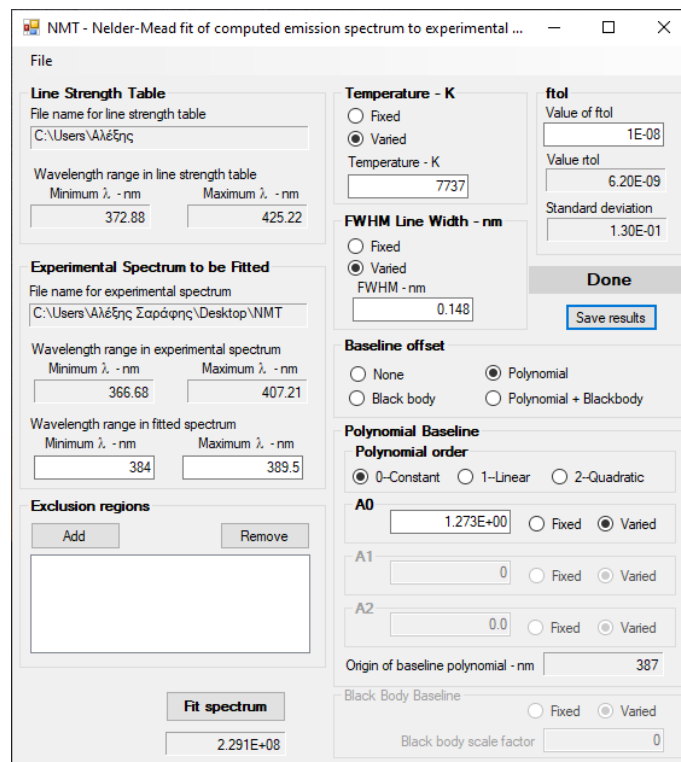
Από τα φάσματα των δύο μοριακών ταινιών, μπορεί να υπολογιστεί η δονητική θερμοκρασία των μορίων. Εφόσον εξασφαλίζονται οι συνθήκες Τοπικής Θερμοδυναμικής Ισορροπίας (Ενότητα 2.4.4), τότε $T = T_{vib} = T_{rot}$. Συνεπώς, δίνεται η δυνατότητα μέτρησης της θερμοκρασίας των μοριακών θραυσμάτων στον πίδακα πλάσματος.

Για τον υπολογισμό της δονητικής θερμοκρασίας πραγματοποιήθηκε fitting των δεδομένων με το πρόγραμμα Boltzmann Equilibrium Spectrum Programm (BESP), ενώ για τον υπολογισμό της θερμοκρασίας χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα NMT (Nelder Mead Temperature. (NMT) [66]. Συγκεκριμένα, το BESP προσδιορίζει το φάσμα του διατομικού μορίου όταν το μόριο αποδιεγείρεται αυθόρμητα σε θερμική ισορροπία. Έπειτα, με την χρήση του αλγορίθμου Nelder-Mead [89], υπολογίζεται η θερμοκρασία. Στα Σχήματα 21,22 παρουσιάζεται η προαναφερόμενη διαδικασία.



Σχήμα 21. Ενδεικτικό fitting του CN με τη χρήση του προγράμματος BESP.

Οι μέγιστες θερμοκρασίες που υπολογίστηκαν για τα μοριακά θραύσματα είναι $T_{CN}^{max} \sim 8600 K$ και $T_{C_2}^{max} \sim 6400 K$, τιμές οι οποίες βρίσκονται σε συμφωνία με την βιβλιογραφία [87]. Οι τιμές



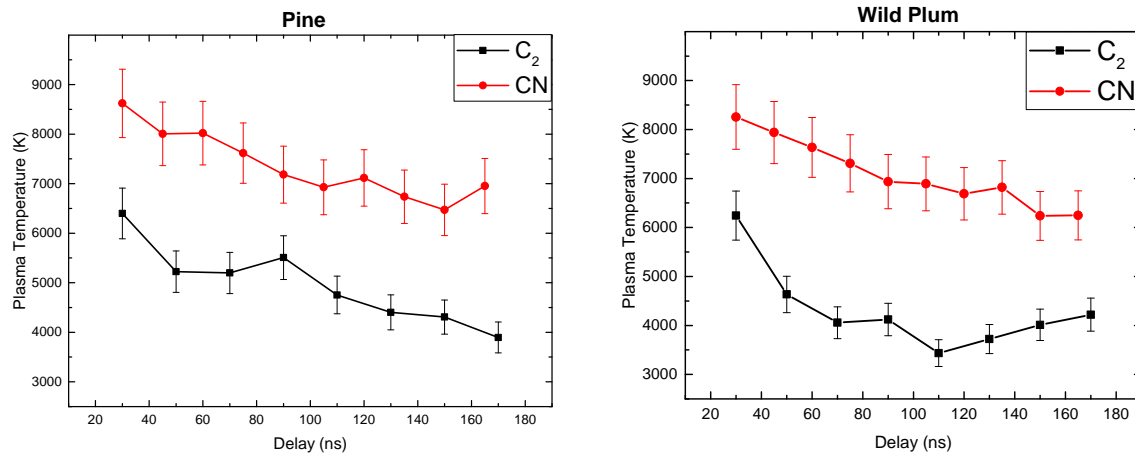
Σχήμα 22. Υπολογισμός της δονητικής θερμοκρασίας του CN με τη χρήση του προγράμματος NMT και των δεδομένων του BESF.

αυτές παρατηρούνται σε πρώιμους χρόνους ($t = 30 \text{ ns}$), αμέσως μετά την πτώση της ακτινοβολίας υποβάθρου, όπου πλέον αρχίζουν να διαμορφώνονται συνθήκες Τοπικής Θερμοδυναμικής Ισορροπίας.

Για την μελέτη του φαινομένου του εφησυχασμού του πλάσματος (plasma cooling) υπολογίστηκε η θερμοκρασία στο χρονικό διάστημα των $30 - 170 \text{ ns}$ μετά το πέρας του παλμού. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με σχετικά μικρό χρονικό παράθυρο (15 ns), για την βέλτιστη μελέτη τη δυναμικής του φαινομένου. Στο Σχήμα 23 παρουσιάζεται η πτώση της θερμοκρασίας μετά του χρόνου για την περίπτωση του Πεύκου και της Κορομηλιάς αντίστοιχα. Μεταξύ των δύο ξύλων δεν παρατηρούνται διαφορές ούτε στις τιμές αλλά ούτε και στο ρυθμό που φθίνει η θερμοκρασία. Αντιθέτως, από την σύγκριση των δύο μορίων προκύπτει ότι ο ρυθμός ψύξης του C_2 είναι μεγαλύτερος από αυτόν του CN στα πρώτα $\sim 80 \text{ ns}$. Η διαφοροποίηση αυτή φανερώνει πως είναι πιθανό εντός του πίδακα πλάσματος να πραγματοποιούνται αντιδράσεις μεταξύ των στοιχείων του πλάσματος αλλά, ενδεχομένως, και του πλάσματος με την περιβάλλουσα ατμόσφαιρα.

4.2.2 Αποδιέγερση των Στοιχείων του Πλάσματος

Προς επίρρωση των ανωτέρω, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με σκοπό τη μελέτη του χρόνου αποδιέγερσης των κυριότερων παρατηρούμενων στοιχείων. Για αυτόν τον σκοπό μελετήθηκε η μεταβολή της έντασης των εκπεμπόμενων κορυφών σε ένα χρονικό εύρος 500 ns , χρησιμοποιώντας χρονικό παράθυρο καταγραφής 15 ns . Στο Σχήμα 24 απεικονίζεται η μείωση του εκπεμπόμενου σήματος σε όλα τα στοιχεία που συγκροτούν το πλάσμα που εκρέει από το δείγμα του πεύκου,



(α) Πτώση της δονητικής θερμοκρασίας των CN και C_2 για την περίπτωση του Πεύκου.

(β) Πτώση της δονητικής θερμοκρασίας των CN και C_2 για την περίπτωση της Κορομηλιάς.

Σχήμα 23. Πτώση της δονητικής θερμοκρασίας των διατομικών μορίων CN και C_2 , στην περίπτωση του Πεύκου και της Κορομηλιάς.

κατά την πάροδο του χρόνου. Ο ρυθμός ελάττωσης της έντασης των στοιχείων υπολογίστηκε με προσομοίωση των δεδομένων με τη χρήση εκθετικής συνάρτησης της μορφής:

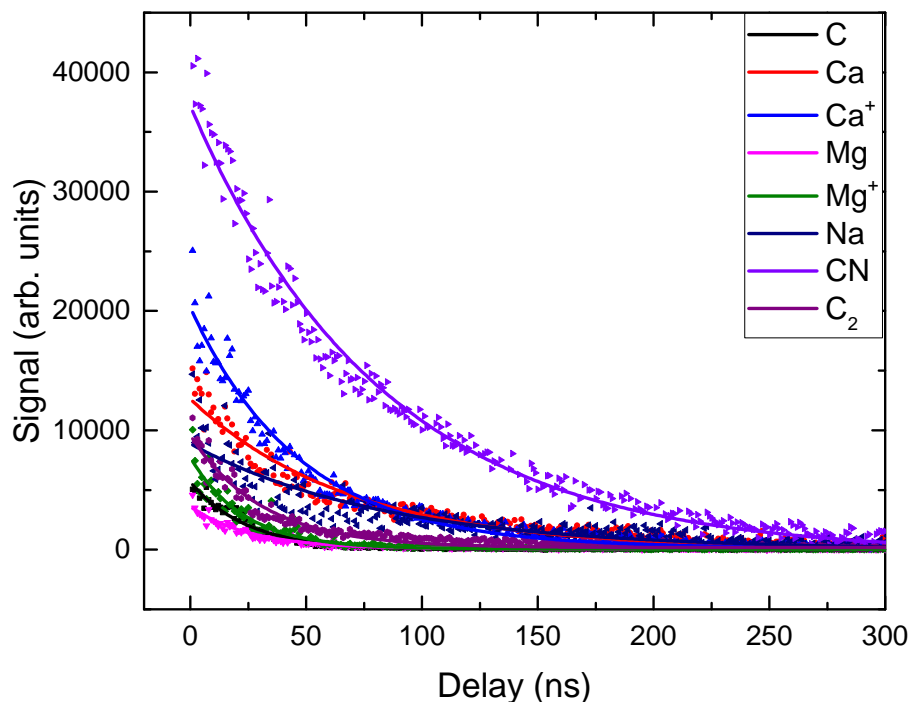
$$y = A \cdot e^{-\frac{x}{\tau}} + y_0 \quad (4.1)$$

Ο ρυθμός μείωσης της έντασης των φασματικών κορυφών παρουσιάζεται στον Πίνακα 2. Αρχικά, είναι εμφανές πως στην περίπτωση fs-LIBS η διάρκεια του φαινομένου είναι μικρότερη αφού λαμβάνει χώρα σε μερικά εκατοντάδες ns, ενώ στην περίπτωση ns-LIBS η εκπομπή των στοιχείων διαρκεί έως και μερικά μs [55]. Προκύπτει, επίσης, ότι το κυάνιο (CN) και το νάτριο (Na) έχουν συγκριτικά πιο αργό ρυθμό μείωσης των αντίστοιχων φασματικών κορυφών, από τα υπόλοιπα στοιχεία. Επιπλέον, ο ρυθμός μείωσης των ιόντων είναι μεγαλύτερος από τα αντίστοιχα ουδέτερα άτομα τους. Τέλος, τα άτομα του άνθρακα C αλλά και τα διμερή του (C_2), μειώνονται σαφώς γρηγορότερα από τα υπόλοιπα στοιχεία του πλάσματος. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει πως η σύνθεση του πλάσματος αλλάζει συναρτήσει του χρόνου.

Στοιχείο/Διατομικό Μόριο	Χρόνος Εφησυχασμού (ns)
C	24 ± 4
Ca	68 ± 10
Ca^+	43 ± 6
Mg	26 ± 4
Mg^+	23 ± 3
Na	85 ± 13
CN	103 ± 16
C_2	31 ± 5

Πίνακας 2. Χρόνοι αποδιέγερσης των κυριότερων στοιχείων του πλάσματος.

Η παρατηρούμενη διαφοροποίηση στους χρόνους των διατομικών μορίων του άνθρακα (C)



Σχήμα 24. Ρυθμός αποδιέγερσης της έντασης των στοιχείων του πλάσματος συναρτήσει του χρόνου.

αλλά και του ατομικού άνθρακα (C) από τα υπόλοιπα στοιχεία και προκείμενου να γίνουν κατανοητοί οι λόγοι που το συντελούν σ' αυτό, μας οδηγεί στην ανάγκη διερεύνησης των αιτιών. Έτσι, προχωρήσαμε στη μελέτη της πιθανότητας επίδρασης στο πλάσμα του περιβάλλοντος μέσα στο οποίο λαμβάνει χώρα η αποδόμηση των δειγμάτων ξύλου.

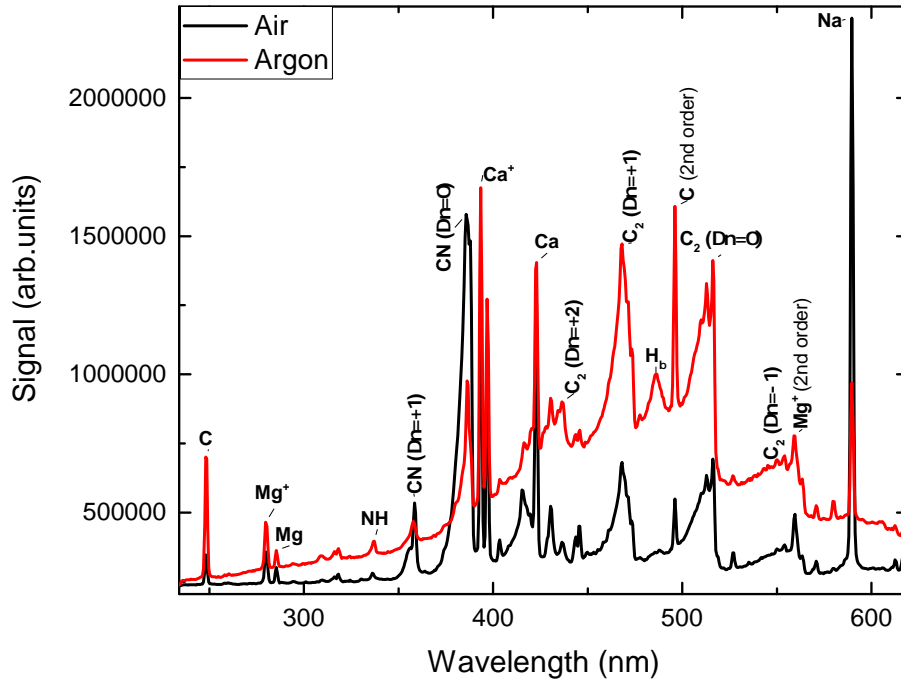
4.3 Επίδραση του ατμοσφαιρικού αέρα και ροής αργού στην τεχνική LIBS

Τα παραπάνω πειράματα διεξήχθησαν σε ανοιχτή ατμόσφαιρα. Η σύσταση του αέρα ($\sim 80\% N_2$, $\sim 20\% O_2$) περιέχει μόρια τα οποία μπορούν να αντιδράσουν με το εξαγόμενο από το δείγμα υλικό. Κατά συνέπεια κρίνεται αναγκαία η μελέτη των φασμάτων LIBS υπό ατμόσφαιρα αδρανών στοιχείων, όπως το αργό (Ar). Σε αυτήν την ενότητα, επιπλέον, διερευνάται και η προέλευση του CN στα παρατηρούμενα φάσμα αλλά και η ραγδαία πτώση του σήματος του C και του C_2 .

Στο Σχήμα 25 παρουσιάζονται τα φάσματα LIBS στην περιοχή $230 - 630\text{ nm}$, υπό ανοικτή ατμόσφαιρα και υπό συνεχή ροή αργού (6 l/min). Παρατηρείται πως στην περίπτωση της ατμόσφαιρας Ar υπάρχει αυξημένη ένταση των περισσότερων ατομικών και ιοντικών κορυφών. Εξαιρέση αποτελεί η διπλή κορυφή του Na . Αυξημένη ένταση παρατηρείται και στην περίπτωση του C και του C_2 (Σχήμα 26)³ για συνεχή ροή Ar , όπως και στην βιβλιογραφία [83]. Αντιθέτως, η μοριακή μπάντα του CN παρουσιάζει έντονη πτώση του σήματος. Είναι προφανές, λοιπόν, πως το

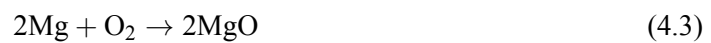
³ παρατηρείται επίσης και η μοριακή μπάντα του C_2 με $\Delta v = +2$ στα 438.2 nm

πλάσμα αλληλεπιδρά με τα μόρια του O_2 και N_2 που υπάρχουν στον αέρα. Τέλος, παρατηρείται αύξηση της έντασης της ακτινοβολίας υποβάθρου στην περίπτωση του Ar , ενώ υπάρχουν ενδείξεις της κορυφής του Υδρογόνου για την σειρά Balmer (H_β) στην περιοχή των 486 nm [90].



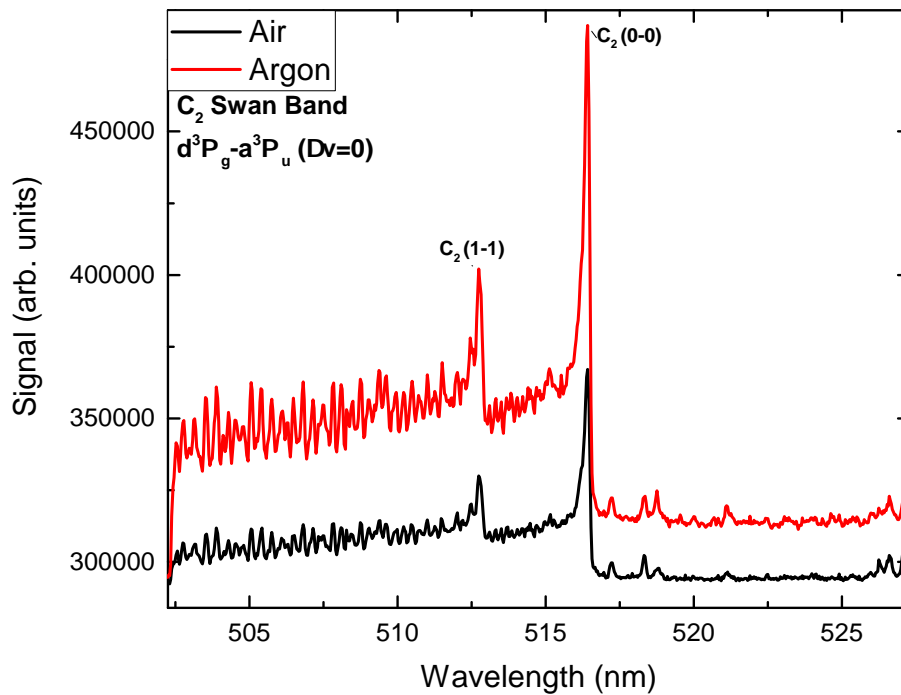
Σχήμα 25. Φάσματα LIBS σε ανοιχτή ατμόσφαιρα και υπό συνεχή ροή Ar , για την περίπτωση του Πεύκου.

Είναι εμφανές πως ο αέρας αλληλεπιδρά με τα παρατηρούμενα στοιχεία του πλάσματος. Τα περισσότερα άτομα/ίοντα αλληλεπιδρούν, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό οξειδίων, όπως:



Ομοίως και για την περίπτωση του διατομικού μορίου του άνθρακα η οξείδωση του παρουσία αέρα ($C_2 + O_2 \rightarrow 2CO$) αποτελεί ένα ενδεχόμενο μείωσης του σήματος.

Για την περίπτωση του C_2 η αύξηση του σήματος στην ατμόσφαιρα Ar , συνοδεύεται και με αύξηση του σήματος C , επομένως η αύξηση του δεν προκύπτει από την αντίδραση $C + C \rightarrow C_2$. Εξάλλου, η παρουσία ισχυρών διπλών δεσμών άνθρακα $C = C$ στα ξύλα σε συνδυασμό με το γεγονός πως η fs-LIBS τεχνική ατομοποιεί μικρότερο μέρος της ύλης [60], ισχυροποιούν την εκτίμηση πως το παρατηρούμενο μόριο C_2 προέρχεται από άμεση διάσπαση και όχι από μεταγενέστερη αντίδραση. Παρατηρώντας την πτώση του σήματος του CN , γίνεται πλέον ευδιάκριτο πως μεγάλο



Σχήμα 26. Φάσματα LIBS σε ανοιχτή ατμόσφαιρα και υπό συνεχή ροή Ar, στην περιοχή $d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_g$ ($\Delta v = 0$) του C_2 για την περίπτωση του Πεύκου.

μέρος του διατομικού και ατομικού άνθρακα αντιδρά με το άζωτο της ατμόσφαιρας:

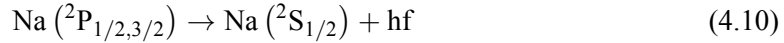
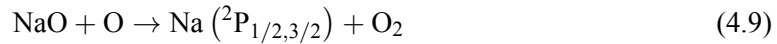


Οι αντιδράσεις 4.5 φαίνεται να είναι ο επικρατέστερος μηχανισμός μείωσης του σήματος του C και C_2 και παραγωγής CN, κατά την αλληλεπίδρασης πλάσματος-ατμοσφαιρικού αέρα [62].

Επομένως εύλογο ερώτημα είναι αν η παρουσία του CN προέρχεται αποκλειστικά από την αντίδραση του άνθρακα με το άζωτο της ατμόσφαιρας και όχι από το αποδομημένο υλικό. Αν ίσχυε αυτό, τότε, παρουσία Ar, οι μοριακές μπάντες του CN και NH δεν θα ήταν ορατές. Αντιθέτως, είναι ευδιάκριτη η εμφάνιση αυτών. Επομένως, το γεγονός αυτό προκύπτει από την σύνθεση του υπό ακτινοβόληση δείγματος. Λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι τα ξύλα αποτελούνται από $\sim 0.5\%$ N, τότε είναι εμφανές πως τα παρατηρούμενα μόρια προκύπτουν αποκλειστικά από τη διάσπαση των συστατικών του ξύλου (κατά πάσα πιθανότητα της Λιγνίνης).

Ωστόσο, η σαφώς μειωμένη ένταση της διπλής κορυφής του Na στην περίπτωση του Ar δεν εξηγείται με κάποιον από τους παραπάνω τρόπους. Η αύξηση του σήματος του Na, υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες, προκύπτει έπειτα από μία σειρά αντιδράσεων. Οι αντιδράσεις αυτές οδηγούν τον

πληθυσμό του Na στις καταστάσεις ${}^2P_{1/2}$, ${}^2P_{3/2}$.



Η αντίδραση 4.7 περιγράφει την αλληλεπίδραση του laser με τα μόρια του αέρα. Η υψηλή ισχύς της δέσμης laser στην περιοχή εστίασης οδηγεί στην παραγωγή όζοντος (O_3), επιτρέποντας την προαναφερόμενη σειρά αντιδράσεων. Τελικά, η αποδιέγερση των ατόμων στην θεμελιώδη κατάσταση έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή φωτονίων με χαρακτηριστικό μήκος κύματος στην περιοχή των 589.00 nm και 589.59 nm . Έτσι, λοιπόν η παρατηρούμενη διπλή κορυφή παρουσιάζει ισχυρότερο σήμα σε ατμοσφαιρικές συνθήκες σε σχέση με τα πειράματα σε ατμόσφαιρα Ar .

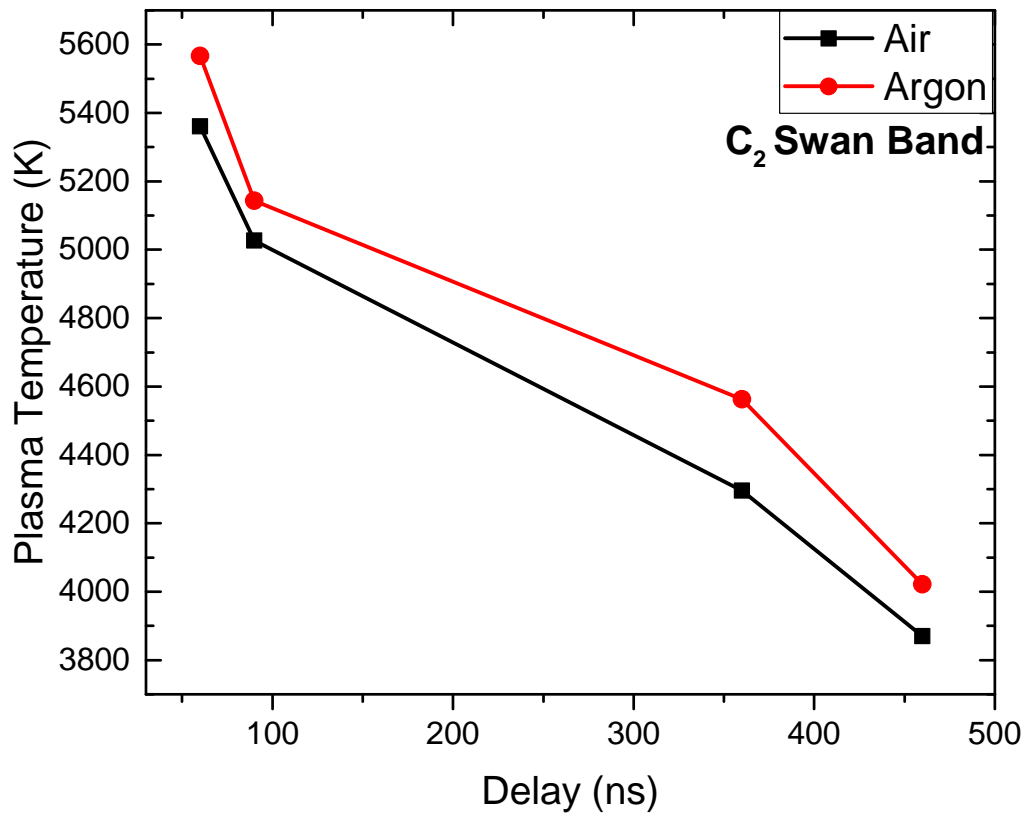
Μία ακόμα διαφορά μεταξύ ατμόσφαιρας Ar και αέρα είναι πως η θερμοκρασία πλάσματος στο δεδομένο χρονικό παράθυρο παρατήρησης είναι μεγαλύτερη σε συνθήκες ατμόσφαιρας Ar , από ότι σε ατμοσφαιρικές συνθήκες (Σχήμα 27). Η ειδοποιός διαφορά των δύο αερίων είναι πως το Ar έχει μικρότερη θερμική αγωγιμότητα και ειδική θερμότητα, σε σχέση με τον αέρα [62]. Επομένως, για την ίδια βαθμίδα θερμότητας, η ροή ενέργειας είναι μικρότερη στην περίπτωση του Ar , κάτι που προκύπτει από την Εξίσωση 4.11 [91]:

$$E = -\kappa \frac{dT}{dz}, \quad (4.11)$$

με $\kappa_{Ar} = 0.0163 \text{ J}/(\text{K.m.s})$ και $\kappa_{Air} = 0.0241 \text{ J}/(\text{K.m.s})$. Με αυτήν την ερμηνεία εξηγείται η συνολική ενίσχυση του σήματος που παρουσιάζεται στην περίπτωση του Ar , το οποίο αποτυπώνεται και στην ακτινοβολία υποβάθρου των φασμάτων.

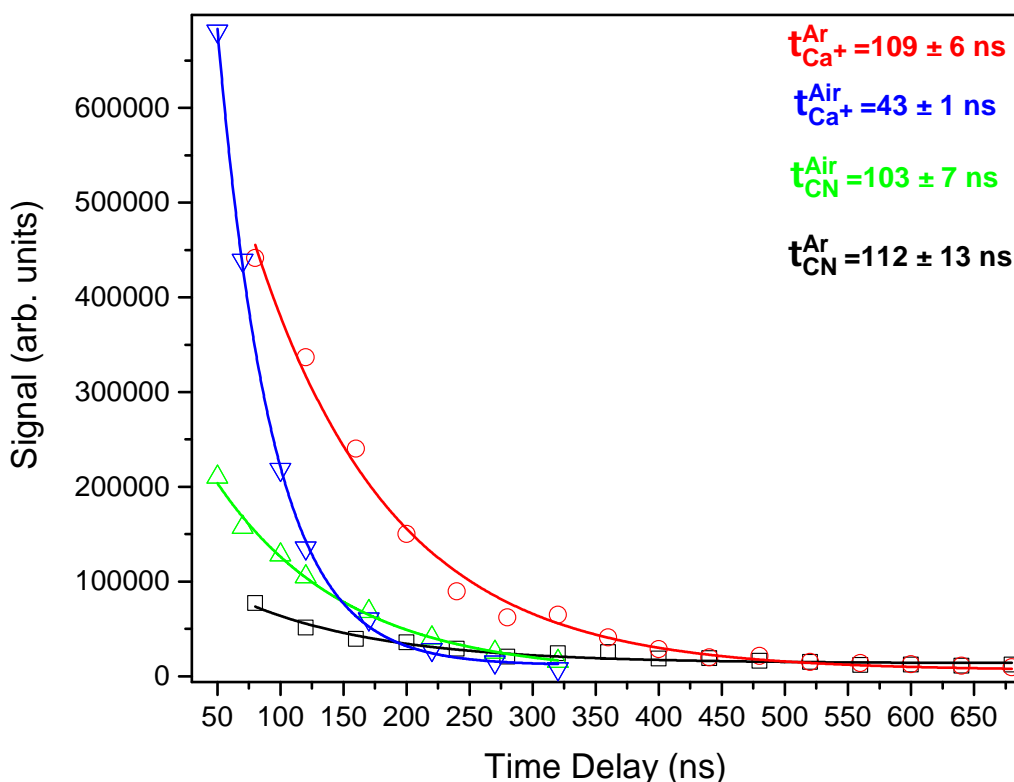
Πέραν της θερμοδυναμικής ερμηνείας, η ισχυρή παρουσία της ακτινοβολίας υποβάθρου, γίνεται κατανοητή και λόγω της μικρότερης ενεργούς διατομής σκέδασης του αργού σε σχέση με τα μοριακά στοιχεία που απαρτίζουν τον αέρα (N_2 και O_2). Κατά συνέπεια, διαφοροποιούνται χρονικά οι διαδικασίες σκέδασης, επηρεάζοντας την χρονική εξέλιξη της ακτινοβολίας υποβάθρου κατά Bremsstrahlung. Συγκεκριμένα, η μέγιστη ακτινοβολία κατά Bremsstrahlung συμβαίνει αργότερα στην περίπτωση του Ar , από ότι στην περίπτωση της ανοικτής ατμόσφαιρα, με αποτέλεσμα να καταγράφεται μεγαλύτερο μέρος της στο συγκεκριμένο παράθυρο ανίχνευσης.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε μελέτη της δυναμικής των στοιχείων του πλάσματος στις δύο διαφορετικές ατμόσφαιρες. Στο Σχήμα 28 παρουσιάζεται η χρονική εξέλιξη του σήματος του κυανίου (CN) και του κατιόντος του ασβεστίου (Ca^+). Από τους χρόνους αποδιέγερσης που υπολογίσθηκαν, γίνεται εμφανές πως η σύνθεση του πλάσματος διατηρείται για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Παράλληλα, η σύσταση του πλάσματος σε μεταγενέστερους χρόνους διαφέρει ανάμεσα στις δύο ατμοσφαιρικές συνθήκες. Σε ανοιχτή ατμόσφαιρα, η σύσταση του πλάσματος, με το πέρας του χρόνου, φαίνεται να κυριαρχείται από μοριακές δομές [55]. Αντιθέτως, στην περίπτωση του αργού παρατηρείται ότι το πλάσμα διατηρεί μεγάλο μέρος της σύστασης του, κάτι που οφείλεται στην



Σχήμα 27. Σύγκριση δονητικών θερμοκρασιών, σε ατμοσφαιρικές συνθήκες και συνεχή ροή αργού, για την μετάβαση $d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_g$ ($\Delta\nu = 0$) του C_2 .

απουσία αντιδράσεων από την ατμόσφαιρα. Επιβεβαιώνεται, λοιπόν, το σενάριο των αντιδράσεων των στοιχείων του πλάσματος με την ανοικτή ατμόσφαιρα.



Σχήμα 28. Σύγκριση της αποδιέγερσης του Ca^+ και του CN σε ατμοσφαιρικές συνθήκες και υπό σταθερή ροή Ar .

4.4 Διάκριση Δειγμάτων Ξύλου

Αφού πραγματοποιήθηκε εκτενής μελέτη της δυναμικής του πλάσματος που δημιουργείται από την αποδόμηση οργανικών υλικών, όπως τα ξύλα, αλλά και της στοιχειομετρική εφαρμογής της fs-LIBS τεχνικής σε αυτά, το επόμενο βήμα ήταν η πλήρης αξιοποίηση των δεδομένων fs-LIBS, με στόχο τη διάκριση των 12 διαφορετικών ξύλων που ερευνήθηκαν.

Στην πρώτη υποενότητα γίνεται μελέτη των φασμάτων με κριτήριο τις κορυφές που συγκεντρώνουν το περισσότερο ενδιαφέρον. Μέσω αυτής πραγματοποιείται η οπτικοποίηση των δεδομένων σε διάγραμμα διασκορπισμού που σχηματίζεται από την Ανάλυση Κύριων Συνιστωσών (PCA). Από τους δείκτες Εξηγούμενης Διακύμανσης (EVR) ευρίσκεται η συνεισφορά του κάθε στοιχείου του πλάσματος στη διάκριση των ξύλων.

Στο δεύτερο μέρος της ενότητας εφαρμόστηκαν οι αλγόριθμοι k-Κοντινότεροι Γείτονες (k-NN), Δέντρα Αποφάσεων (Decision Trees) και ο Αφελής Bayes (Naive Bayes) για την ταξινόμηση των ξύλινων δειγμάτων σε κλάσεις, επιτυγχάνοντας έτσι τη διάκριση τους.

Το σύνολο των δεδομένων για την μελέτη αυτής της ενότητας αποτελείται από τα 100 φάσματα για κάθε ξύλο που αξιοποιήθηκαν και στην Ενότητα 4.1 για τον στοιχειακό χαρακτηρισμό των δειγμάτων.

4.4.1 Προκαταρκτική Ανάλυση Διάκρισης των Δειγμάτων Ξύλου - Ανάλυση Κύριων Συνιστωσών (PCA)

Για να μελετηθεί η συνεισφορά του κάθε στοιχείου του πλάσματος στη διάκριση των ξύλων, επιλέχθηκαν οι εντονότερες κορυφές των κυριότερων στοιχείων που εμφανίζονται σε όλα τα δείγματα. Οι 8 χαρακτηριστικές περιοχές που μελετήθηκαν ήταν:

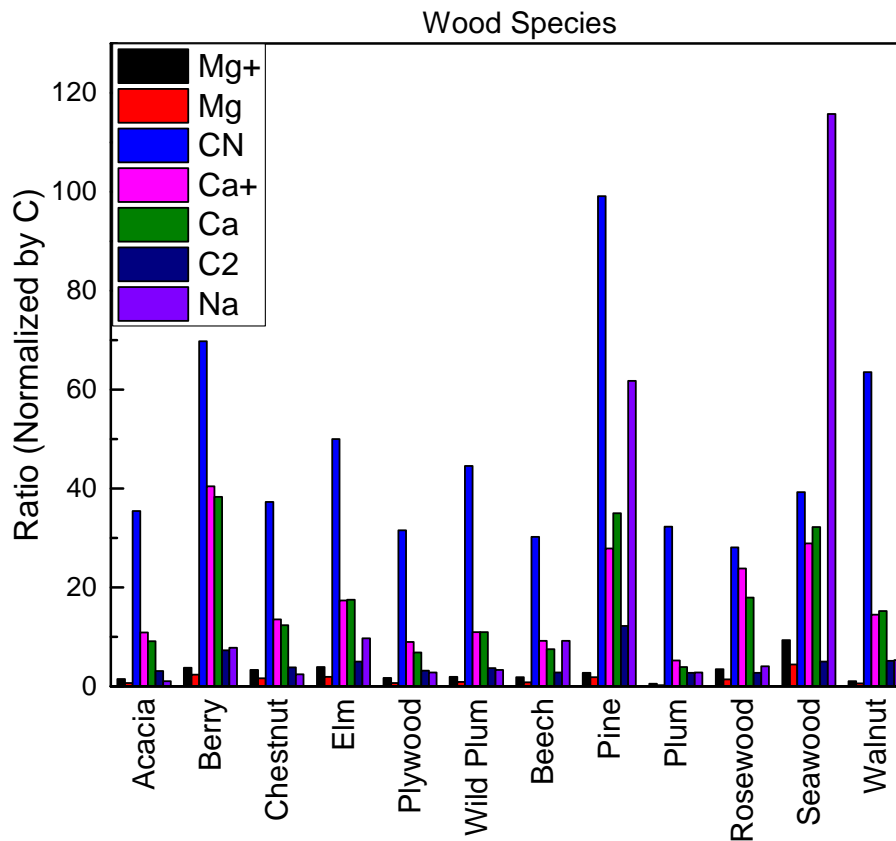
1. C (248 nm)
2. Mg^+ (280 nm)
3. Mg (285 nm)
4. CN (\sim 388 nm)
5. Ca^+ (393 nm)
6. Ca (422 nm)
7. C_2 (516 nm)
8. Na (589 nm)

Σε πρώτο στάδιο τα δεδομένα κανονικοποιήθηκαν ως προς μία εκ των κορυφών, με σκοπό την ορθή σύγκριση των υλικών. Η κορυφή που επιλέχθηκε ήταν αυτή του άνθρακα καθώς αποτελούσε την πιο σταθερή κορυφή σε ένταση μεταξύ των φασμάτων. Από το ιστόγραμμα στο Σχήμα 29 στο οποίο αθροίστηκαν όλα τα φάσματα κάθε ξύλου, δεν γίνονται εμφανείς οι διαφορές στα περισσότερα ξύλα. Κρίνεται λοιπόν απαραίτητη η χρήση τεχνικών μηχανικής μάθησης, ούτως ώστε να οπτικοποιηθούν οι διαφορές ανάμεσα στα ξύλα με τη δημιουργία συστάδων (clustering).

Για τον λόγο αυτό τα δεδομένα αναλύθηκαν με την μέθοδο PCA (Ενότητα 2.6.1), η οποία αποτελεί βασική μέθοδο μείωσης των διαστάσεων. Για την Ανάλυση Κυρίων Συνιστωσών (PCA) επιλέχθηκαν τα 10 από τα 12 ξύλα, που χρησιμοποιούνται συχνότερα στην τέχνη της Αγιογραφίας (Ακακία, Δαμασκηνιά, Καρυδιά, Καστανιά, Κορομηλιά, Μουριά, Οξιά, Πεύκο, Ροδόδενδρο και Φτελιά), καθαρά για λόγους ευκολότερης απεικόνισης των δεδομένων.

Η συσταδοποίησή των δεδομένων φαίνεται στο Σχήμα 30. Καθώς η εγκυρότητα της τεχνικής PCA καθορίζεται από το υψηλότερο δείκτη EVR, κρίνεται προτιμότερο η διατήρηση των πρώτων τριών συνιστωσών. Πιο αναλυτικά, η πρώτη κύρια συνιστώσα συγκεντρώνει το 72% της συνολικής διακύμανσης, ενώ η δεύτερη και τρίτη συνιστώσα απαρτίζουν το 20% και 7% αντίστοιχα. Επομένως, τα τρία διαγράμματα μας παρέχουν συνολικά το 99% της συνολικής πληροφορίας.

Γνωρίζοντας, πλέον, πως οι 8 κορυφές, που αποτελούν τα features της τεχνικής, αποτελούν εξαιρετικά κριτήρια για την διάκριση των ξύλων, το ενδιαφέρον συγκεντρώνεται στο ποιες είναι οι κορυφές με την μεγαλύτερη συνεισφορά στον διαχωρισμό των υλικών. Στο Σχήμα 31 παρατηρείται η σημαντική συνεισφορά του Ca^+ , του CN και του Ca στην διαμόρφωση της πρώτης κύριας



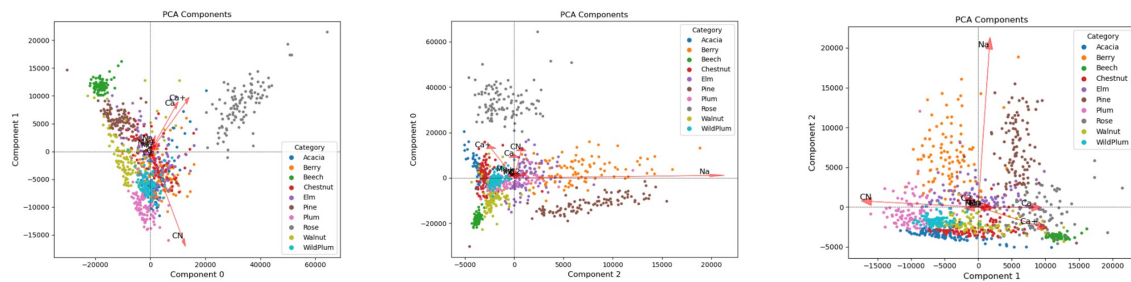
Σχήμα 29. Σχετικοί λόγοι της έντασης των κορυφών των κυριότερων στοιχείων των δειγμάτων, ως προς την κορυφή του C.

συνιστώσας. Ομοίως και στην περίπτωση της δεύτερης κύριας συνιστώσας, ενώ στην τρίτη συνιστώσα η κορυφή του Na αποτελεί το κύριο χαρακτηριστικό της διάκρισης. Στο Σχήμα 30 αναπαριστώνται τα ιδιοδιανύσματα, τα οποία αντιστοιχούν στις χαρακτηριστικές κορυφές και απαρτίζουν την κάθε συνιστώσα.

Παρότι, σε αρκετές περιπτώσεις, όπως το Πεύκο, η Οξιά, η Μουριά και η Φτελιά σχηματίζουν εύκολα διακριτές συστάδες, υπάρχουν ξύλα τα οποία έχουν επικαλυπτόμενα σημεία. Έτσι, λοιπόν, η τεχνική PCA αποτελεί ένα χρήσιμο εναρκτήριο εργαλείο διάκρισης, με το επόμενο βήμα να είναι η ταξινόμηση των ξύλων μέσα από διάφορους αλγορίθμους ταξινόμησης.

4.4.2 Ταξινόμηση Δειγμάτων Ξύλου με τη Χρήση Αλγορίθμων Μηχανικής Μάθησης

Για την ταξινόμηση των δειγμάτων ξύλου αξιοποιήθηκαν οι παρακάτω αλγόριθμοι μηχανικής μάθησης: k-Κοντινότεροι Γείτονες (k-NN), Δέντρα Αποφάσεων, Γκαουσιανός Αφελής Bayes (GNB) (Ενότητα 2.6). Το σύνολο δεδομένων χωρίζεται σε δύο μέρη. Το πρώτο υποσύνολο αποτελεί το σύνολο εκπαίδευσης (training set) και το σύνολο δοκιμής (test set). Στο σύνολο εκπαίδευσης εισήχθησαν τα φάσματα (χαρακτηριστικά) με τις αντίστοιχες ετικέτες τους (ονομασία του ξύλου), εκπαιδεύοντας έτσι το μοντέλο. Έπειτα, στο σύνολο δοκιμής εισάγονται τα υπόλοιπα φάσματα δίχως το μοντέλο να γνωρίζει a priori την σωστή ετικέτα. Με βάση το training set το μοντέλο κάνει



(α) Διάγραμμα διασποράς των δύο πρώτων κύριων συνιστωσών.

(β) Διάγραμμα διασποράς της πρώτης και τρίτης κύριας συνιστώσας.

(γ) Διάγραμμα διασποράς της δεύτερης και τρίτης κύριας συνιστώσας.

Σχήμα 30. Αναπαράσταση των δεδομένων για την εύρεση συστάδων σε διάγραμμα διασποράς μέσω της τεχνικής PCA.

προβλέψεις για τα φάσματα του test set.

Για κάθε αλγόριθμο υπολογίστηκε ο Πίνακας Σύγχυσης (Confusion Matrix), στον οποίο αναπαριστώνται οι επιτυχημένες προβλέψεις του αλγορίθμου (True Positives) στα διαγώνια στοιχεία του. Τα μη-διαγώνια στοιχεία του πίνακα αντιστοιχούν σε λάθος προβλέψεις (Οριζοντίως οι εσφαλμένα αρνητικές -False Negatives- επιλογές, ενώ καθέτως οι εσφαλμένα θετικές -False Positives- επιλογές).

Για την ορθή αξιολόγηση της απόδοσης των ταξινομητών γίνεται η χρήση μετρικών αξιολόγησης όπως η ευαισθησία, η ειδικότητα, η ακρίβεια και η ορθότητα. Οι μετρικές βοηθούν στον καθορισμό του πόσο αποτελεσματικά ή αξιόπιστα ταξινομεί ο αλγόριθμος τα δείγματα στις διάφορες κατηγορίες. Οι μετρικές που χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση των ταξινομητών παρουσιάζονται στον Πίνακα 3 [92].

Αρχικά το σύνολο των δεδομένων (το οποίο αποτελείται από 100 φάσματα για κάθε ένα από τα 12 ξύλα, $12 \times 100 = 1200$ φάσματα) χωρίστηκε 50% **training set** και 50% **test set**. Επομένως το κάθε ξύλο είχε 50 φάσματα στα οποία ο αλγόριθμος εκπαιδευόταν ($12 \times 50 = 600$ φάσματα), ώστε να προβλέψει τη σωστή ετικέτα/ξύλο εκ των υπολοίπων 600.

k-NN

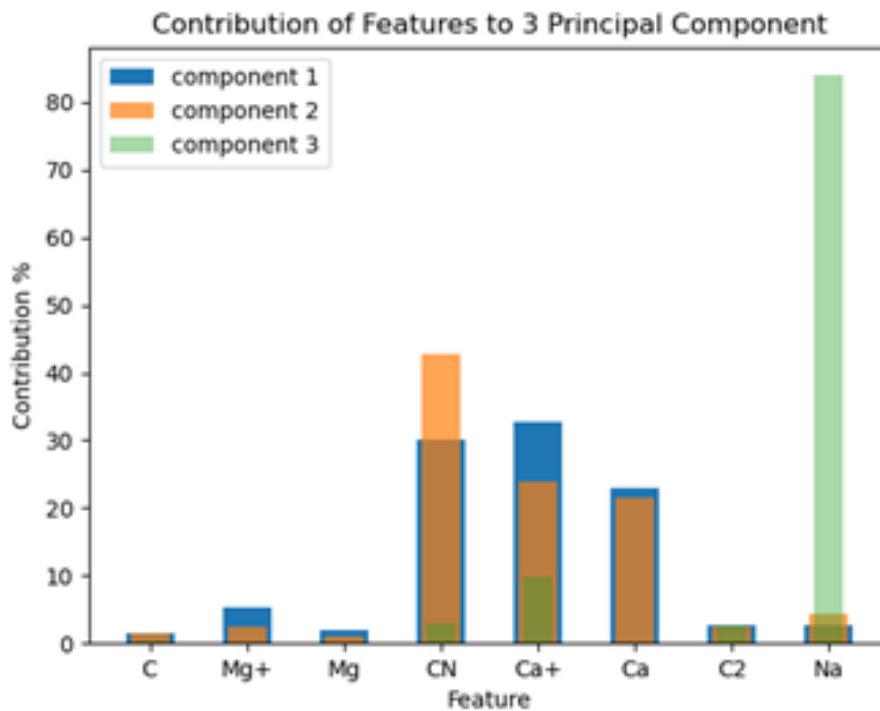
Για τον αλγόριθμο k-NN προσδιορίστηκε αρχικά ο αριθμός των k γειτόνων στους 5, με κριτήριο τα βέλτιστα αποτελέσματα της μεθόδου. Στο Σχήμα 32 παρουσιάζεται ο πίνακας σύγχυσης (confusion matrix) του αλγορίθμου για τις 50 τιμές εισόδου για κάθε ξύλο. Ο αλγόριθμος αναγνωρίζει με απόλυτη επιτυχία το ξύλο της Μουριάς ενώ υπολογίζει με $\geq 82\%$ επιτυχία τα υπόλοιπα ξύλα.

Δέντρα Αποφάσεων

Ακολούθως χρησιμοποιήθηκε η τεχνική των Δέντρων Αποφάσεων με τον πίνακα σύγχυσης και τα αποτελέσματα των μετρικών να φαίνονται στο Σχήμα 33. Τα αποτελέσματα του αλγορίθμου δεν είναι τόσο αξιόπιστα όσο τα αντίστοιχα του k-NN, ωστόσο παραμένουν σε αρκετά ικανοποιητικό επίπεδο διάκρισης των δειγμάτων.

Gaussian Naive Bayes

Συνεχίζοντας, τα δεδομένα αναλυθηκαν και με την αξιοποίηση του Γκαουσιαννού Αφελή ταξινομητή Bayes (GNB). Στο Σχήμα 34 απεικονίζεται ο αντίστοιχος πίνακας σύγχυσης με τις μετρικές



Σχήμα 31. Ιστόγραμμα στο οποίο απεικονίζεται η συνεισφορά των χαρακτηριστικών κορυφών στον σχηματισμό των κυρίων συνιστωσών της τεχνικής PCA.

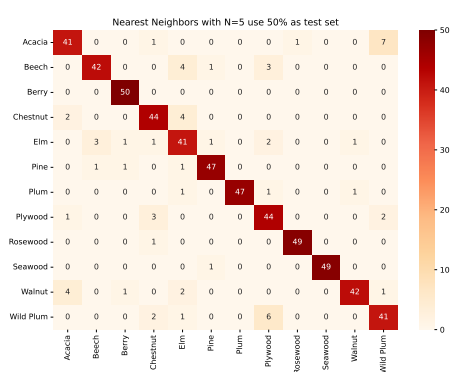
του. Παρότι ο αλγόριθμος αναγνωρίζει με απόλυτη επιτυχία το ξύλο θαλάσσης, είναι όμως ξεκάθαρη η αδυναμία του στην πρόβλεψη μερικών ξύλων όπως η Καστανιά, η Φτελιά και το Κόντρα Πλακέ.

Από τους τρεις αλγόριθμους που εξετάστηκαν είναι ξεκάθαρο πως η μέθοδος k-NN προσδίδει την μεγαλύτερη αξιοπιστία στην διάκριση των ξύλινων δειγμάτων που ερευνήθηκαν. Τα θετικά αποτελέσματα της k-NN μας οδήγησαν στην επιλογή ακόμη μικρότερου συνόλου εκπαίδευσης και υψηλότερου συνόλου δοκιμής, έτσι ώστε να ερευνηθούν τα όρια της μεθόδου. Συγκεκριμένα το σύνολο εκπαίδευσης περιορίστηκε στο 30 %, ενώ το σύνολο δοκιμής στο 70 %, περιλαμβάνοντας έτσι $12 \times 70 = 840$ φάσματα ξύλων. Από το Σχήμα 35 φαίνεται πως η k-NN παραμένει μία αξιόπιστη επιλογή διάκρισης των ξύλινων δειγμάτων. Αν και στην περίπτωση της Καρυδιάς ο αλγόριθμος παρουσιάζει ποσοστό ορθότητας στο 67%, το ποσοστό επιτυχίας του αλγορίθμου παραμένει υψηλό > 75%.

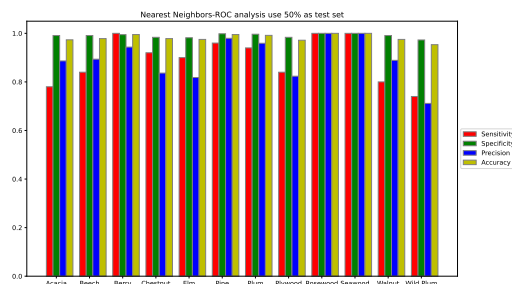
Συμπερασματικά, η επιλογή του μοντέλου k-NN αποδεικνύεται η ιδανική για την ταξινόμηση των ξύλινων δειγμάτων, ενώ αποδίδει ακόμη και σε αρκετά μικρότερο σύνολο εκπαίδευσης, σε σχέση με προηγούμενες αντίστοιχες μελέτες ξύλων [9][12].

Μετρική	Σχέση	Εξήγηση
Sensitivity	$\frac{TP}{TP + FN}$	Ευαισθησία (Sensitivity): Μετρά την ικανότητα του μοντέλου να ανιχνεύει τα πραγματικά θετικά δείγματα. Υψηλή ευαισθησία σημαίνει ότι το μοντέλο είναι καλό στο να αναγνωρίζει τα θετικά δείγματα.
Specificity	$\frac{TN}{TN + FP}$	Ειδικότητα (Specificity): Μετρά την ικανότητα του μοντέλου να αναγνωρίζει τα πραγματικά αρνητικά δείγματα. Υψηλή ειδικότητα σημαίνει ότι το μοντέλο είναι καλό στο να αναγνωρίζει τα αρνητικά δείγματα.
Precision	$\frac{TP}{TP + FP}$	Ακρίβεια (Precision): Μετρά την ακρίβεια των θετικών προβλέψεων του μοντέλου. Υψηλή ακρίβεια σημαίνει ότι τα θετικά αποτελέσματα που δίνει το μοντέλο είναι πραγματικά θετικά.
Accuracy	$\frac{TP + TN}{TP + TN + FP + FN}$	Ορθότητα (Accuracy): Μετρά το συνολικό ποσοστό σωστών προβλέψεων του μοντέλου. Υψηλή ορθότητα σημαίνει ότι το μοντέλο προβλέπει σωστά τις κλάσεις των δειγμάτων γενικά.

Πίνακας 3. Μετρικές Αξιολόγησης των Ταξινομητών.

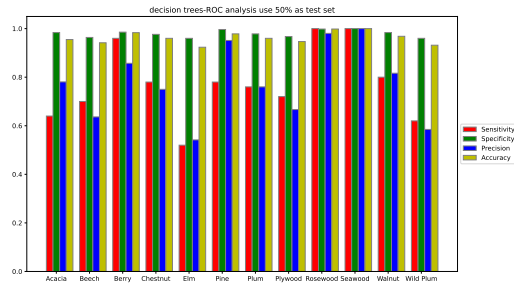
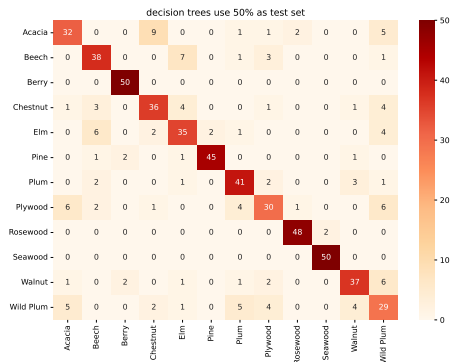


(α) Πίνακα σύγκρισης για τα αποτελέσματα του ταξινομητή k-NN.



(β) Ιστογράμματα των μετρικών Ευαισθησίας (Sensitivity), Ειδικότητας (Specificity), Ακρίβειας (Precision) και Ορθότητας (Accuracy) για τα αποτελέσματα του ταξινομητή k-NN.

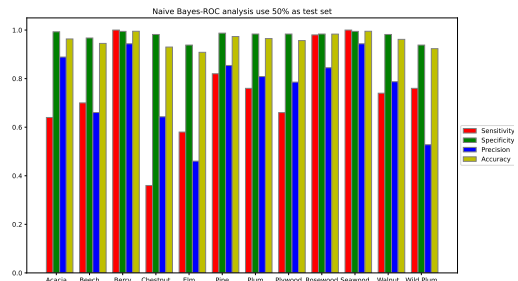
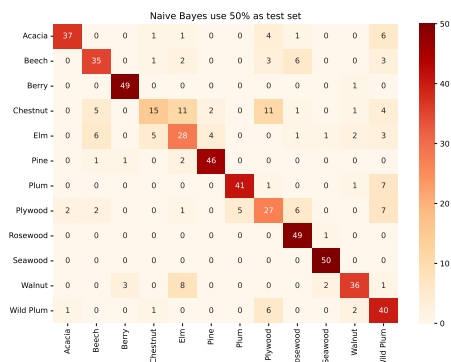
Σχήμα 32. Πίνακας σύγκρισης και μετρικές του ταξινομητή k-NN για σύνολο εκπαίδευσης και σύνολο δοκιμής στο 50% έκαστο



(α) Πίνακα σύγκρισης για τα αποτελέσματα του μοντέλου Δέντρων Αποφάσεων.

(β) Ιστογράμματα των μετρικών Ευαισθησίας (Sensitivity), Ειδικότητας (Specificity), Ακρίβειας (Precision) και Ορθότητας (Accuracy) για τα αποτελέσματα του μοντέλου Δέντρων Αποφάσεων.

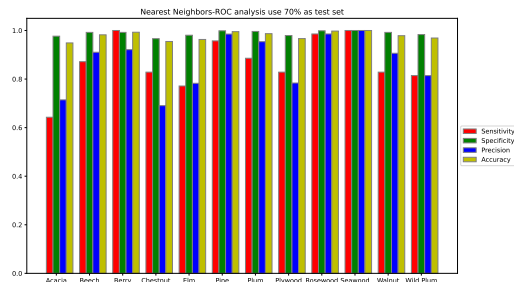
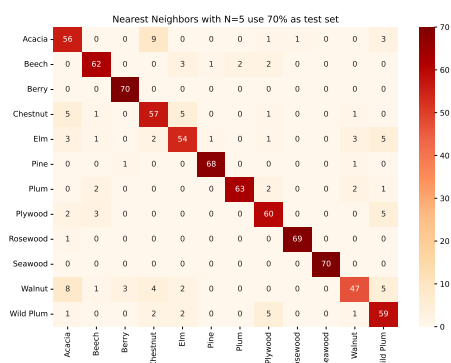
Σχήμα 33. Πίνακας σύγκρισης και μετρικές του μοντέλου Δέντρων Αποφάσεων για σύνολο εκπαίδευσης και σύνολο δοκιμής στο 50% έκαστο.



(α) Πίνακας σύγκρισης για τα αποτελέσματα του μοντέλου GNB.

(β) Ιστογράμματα των μετρικών Ευαισθησίας (Sensitivity), Ειδικότητας (Specificity), Ακρίβειας (Precision) και Ορθότητας (Accuracy) για τα αποτελέσματα του μοντέλου GNB.

Σχήμα 34. Πίνακας σύγκρισης και μετρικές του μοντέλου GNB για σύνολο εκπαίδευσης και σύνολο δοκιμής στο 50% έκαστο.



(α) Πίνακας σύγκρισης για τα αποτελέσματα του ταξινομητή k-NN, με σύνολο δοκιμής στο 70 % .

(β) Ιστογράμματα των μετρικών Ευαισθησίας (Sensitivity), Ειδικότητας (Specificity), Ακρίβειας (Precision) και Ορθότητας (Accuracy) για τα αποτελέσματα του ταξινομητή k-NN, με σύνολο δοκιμής στο 70 % .

Σχήμα 35. Πίνακας σύγκρισης και μετρικές του ταξινομητή k-NN, με σύνολο εκπαίδευσης στο 30 % και σύνολο δοκιμής στο 70 % .

Κεφάλαιο 5

Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας καταγράφηκαν και αναλύθηκαν τα φάσματα 12 ξύλινων δειγμάτων, με τη χρήση της Φασματοσκοπίας Πλάσματος Επαγόμενου από fs παλμούς laser (LIBS). Οι παρατηρούμενες φασματικές κορυφές αποδόθηκαν σε άτομα/ίοντα και μεταβάσεις διατομικών μορίων. Στη φασματική περιοχή από 230 – 630 nm παρατηρήθηκαν οι φασματικές κορυφές των στοιχείων *C*, *Ca*, *Mg*, *Na*, *K* και των ιόντων Ca^+ , Mg^+ , Sr^+ , Ba^+ . Παράλληλα εντοπίστηκαν οι μοριακές ταινίες των *CN*, *C₂* και *NH*. Για την συμπληρωματικότητα των μετρήσεων αξιοποιήθηκε η φασματοσκοπική τεχνική XRF, η οποία επαληθεύει την παρουσία των *Ca*, *K* αλλά και του *Sr*, ενώ παρατηρείται και η παρουσία *Mn*. Ωστόσο, η δυνατότητα ανίχνευσης στοιχείων και μοριακών θραυσμάτων που κυριαρχούν σε οργανικά υλικά, όπως ο άνθρακας, με την τεχνική LIBS, παρέχει περισσότερες πληροφορίες για τη σύσταση των ξύλινων δειγμάτων σε σχέση με την τεχνική XRF.

Από τα φάσματα των διατομικών μορίων *C₂* και *CN* υπολογίστηκε η δονητική θερμοκρασία των προαναφερόμενων μορίων με τον συνδυασμό των προγραμμάτων BESP και NMT, με τις μέγιστες παρατηρούμενες τιμές να είναι $T_{CN}^{max} \sim 8600 K$ και $T_{C_2}^{max} \sim 6400 K$, οι οποίες βρίσκονται κοντά σε ανάλογες τιμές της βιβλιογραφίας. Στη χρονική περιοχή των 30 – 170 ns, έπειτα το πέρας του παλμού, ερευνήθηκε ο εφησυχασμός του πλάσματος (plasma cooling), όπου παρατηρείται ταχύτερος ρυθμός ψύξης του *C₂* στα πρώτα $\sim 80 ns$.

Έτσι, η μελέτη της δυναμικής του πλάσματος, συνεχίστηκε και στη μελέτη της χημικής σύστασης του πλάσματος. Στο χρονικό παράθυρο των $\sim 250 ns$ παρατηρείται ότι χαρακτηριστική ακτινοβολία εκπομπής των στοιχείων ελαττώνεται με διαφορετικό ρυθμό ανάμεσα σε άτομα, ιόντα και μόρια, ενώ οι διαφορές στους χρόνους εφησυχασμού των μορίων του άνθρακα και του ατομικού άνθρακα μας οδηγούν στην υπόθεση πως πραγματοποιούνται αντιδράσεις μεταξύ των στοιχείων του πλάσματος και της ατμόσφαιρας.

Για τον λόγο αυτόν προχωρήσαμε στην μελέτη του φαινομένου σε ατμοσφαιρικές συνθήκες και ατμόσφαιρα Αργού. Εκεί παρατηρείται πως η χημική σύσταση του πλάσματος εξαρτάται από την περιβάλλουσα ατμόσφαιρα. Συγκεκριμένα, η διαφοροποίηση της έντασης των κορυφών μεταξύ των δύο ατμοσφαιρικών συνθηκών, αιτιολογεί τις υποψήφιες αντιδράσεις που πραγματοποιούνται μεταξύ της ανοικτής ατμόσφαιρας και του πλάσματος. Στην περίπτωση, δε, των ξύλων, η παρουσία των διατομικών μορίων *CN* και *NH* παραμένει και στην ατμόσφαιρα *Ar*, επομένως το

σήμα αυτό προέρχεται από τον θρυμματισμό της αποδομημένης μάζας. Επίσης, η εντονότερη παρουσία της ακτινοβολίας υποβάθρου στα φάσματα LIBS σε ατμόσφαιρα *Ar*, αποδίδεται στη μικρότερη ενεργό διατομή σκέδασης των ατόμων *Ar*, που έχει ως αποτέλεσμα την μεγαλύτερη διάρκεια ακτινοβολήσης μέσω Bremsstrahlung. Τέλος, ερευνήθηκε και η χρονική εξέλιξη των στοιχείων του πλάσματος στις δύο διαφορετικές ατμόσφαιρες, όπου οι παρόμοιοι χρόνοι εφηρευασμού στην περίπτωση της ατμόσφαιρας *Ar* επαληθεύουν το σενάριο των αντιδράσεων μεταξύ ανοικτής ατμόσφαιρας και πλάσματος.

Από την Ανάλυση Κυρίων Συνιστωσών (PCA) προκύπτει πως η παρουσία των *CN*, *Ca*⁺, *Ca* και *Na* φέρουν τη μεγαλύτερη βαρύτητα στην οπτικοποίηση και την συσταδοποίηση (clustering) των δεδομένων. Για τη διάκριση των δεδομένων οι τρεις ταξινομητές που χρησιμοποιήθηκαν ανταποκρίθηκαν στις προσδοκίες, αφού παρατηρήθηκαν ποσοστά ευαισθησίας > 70% στις περισσότερες περιπτώσεις και ποσοστά ορθότητας > 95%, αντιστοίχως. Αποδεικνύεται, τελικά, πως ο ταξινομητής k-NN, είναι ο ιδανικός αλγόριθμος για τη διάκριση των ξύλινων δειγμάτων, παρουσιάζοντας υψηλά ποσοστά στις μετρικές αξιολόγησης του, ακόμα και σε εξαιρετικά μικρό ποσοστό συνόλου εκπαίδευσης (30%).

Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας αλλά και η μεθοδολογία που αναπτύχθηκε για την υλοποίηση της μπορούν να αποτελέσουν βάση για περαιτέρω ερευνητικές -και όχι μόνο- δραστηριότητες. Η δυνατότητα γρήγορης και αποτελεσματικής διάκρισης οργανικών υλικών, όπως είναι τα ξύλα μπορεί να αξιοποιηθεί στον κλάδο της ξυλοπονίας αλλά και της μελέτης αντικειμένων πολιτιστικής κληρονομιάς, όπως οι αγιογραφίες. Παράλληλα η παρούσα έρευνα μπορεί να προεκταθεί στη διάκριση ίδιων ειδών ξύλου με διαφορετική προέλευση. Μία ακόμη πρόταση είναι η συμπληρωματική χρήση και άλλων τεχνικών, πέραν της XRF, όπως η φασματοσκοπία φθορισμού επαγόμενη από laser (Laser Induced Fluorescence - LIF) ή η φασματοσκοπία Raman.

Επιπρόσθετα, η παρούσα διάταξη προσφέρει τη δυνατότητα στοιχειομετρικής χαρτογράφησης δειγμάτων, όπως και τα ξύλα, ενώ έχει αναδειχθεί σε προηγούμενες μελέτες του εργαστηρίου η ικανότητα διάκρισης της διαστρωμάτωσης αντικειμένων πολιτιστικής αξίας. Με τις κατάλληλες παραμέτρους είναι, επίσης, δυνατή η συντήρηση και ο καθαρισμός αρχαιοτήτων.

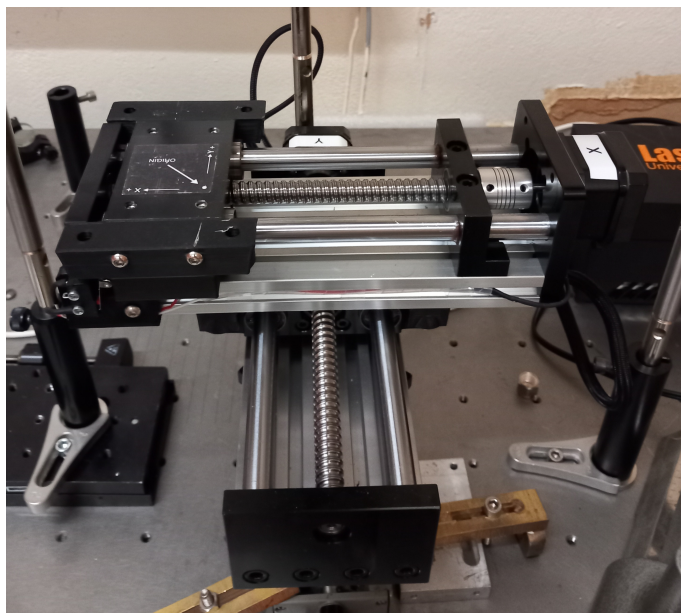
Ακόμη, από τη μελέτη των διατομικών μορίων που ανιχνεύονται στα φάσματα LIBS, μπορεί να γίνει η διαφοροποίηση οργανικών ενώσεων βάσει της δονητικής θερμοκρασίας των μορίων. Μία ακόμη ενδιαφέρουσα πρόταση θα ήταν η χρονολόγηση δειγμάτων μέσα από την ανίχνευση ισοτόπων του άνθρακα που παρατηρείται σε μοριακά φάσματα LIBS διαφόρων ερευνητικών εργασιών για τις μεταβάσεις των *C*₂ και *CN* με $\Delta\nu \neq 0$.

Παράρτημα Α

Ηλεκτρονικά Ρυθμιζόμενη Βάση

Για τη μετακίνηση του δείγματος κατά μήκος του επιπέδου xy , που ορίζεται παράλληλα με την οπτική τράπεζα, γίνεται η χρήση μίας ηλεκτρονικά ελεγχόμενης βάσης (Εικόνα 36). Έτσι, δίνεται η δυνατότητα ακτινοβολήσης του δείγματος στο επιθυμητό σημείο της επιφάνειάς του. Επιπλέον, είναι δυνατή η εκτέλεση υπολογιστικού προγράμματος, που επιτρέπει την μετακίνηση του αντικειμένου, καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας. Έτσι, το πείραμα δεν βασίζεται σε δεδομένα από ένα μόλις σημείο αλλά από όσα επιθυμεί ο χρήστης, χωρίς τη χειροκίνητη παρέμβαση αυτού. Λαμβάνοντας υπ' όψιν τον ρυθμό επανάληψης του laser, ο χρήστης επιλέγοντας τη χρονική διάρκεια κάθε βήματος, ελέγχει τον αριθμό παλμών που θα φωτοαποδομήσουν το κάθε σημείο ακτινοβολήσης.

Στον έλεγχο αυτόν συμβάλει και το κλείστρο (shutter) που εμποδίζει την πορεία της δέσμης μετά το πέρασμα των παλμών ανά σημείο. Το κλείστρο είναι συγχρονισμένο με την ηλεκτρονική βάση. Με αυτόν τον τρόπο το κλείστρο επιτρέπει την διέλευση της δέσμης, αμέσως μετά την ολοκλήρωση ενός βήματος από το πρόγραμμά της βάσης.



Εικόνα 36. Ηλεκτρονικά Ρυθμιζόμενη Βάση του Κέντρου Εφαρμογών laser του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

A.1 Οδηγίες Χρήσης Ρυθμιζόμενης Βάσης

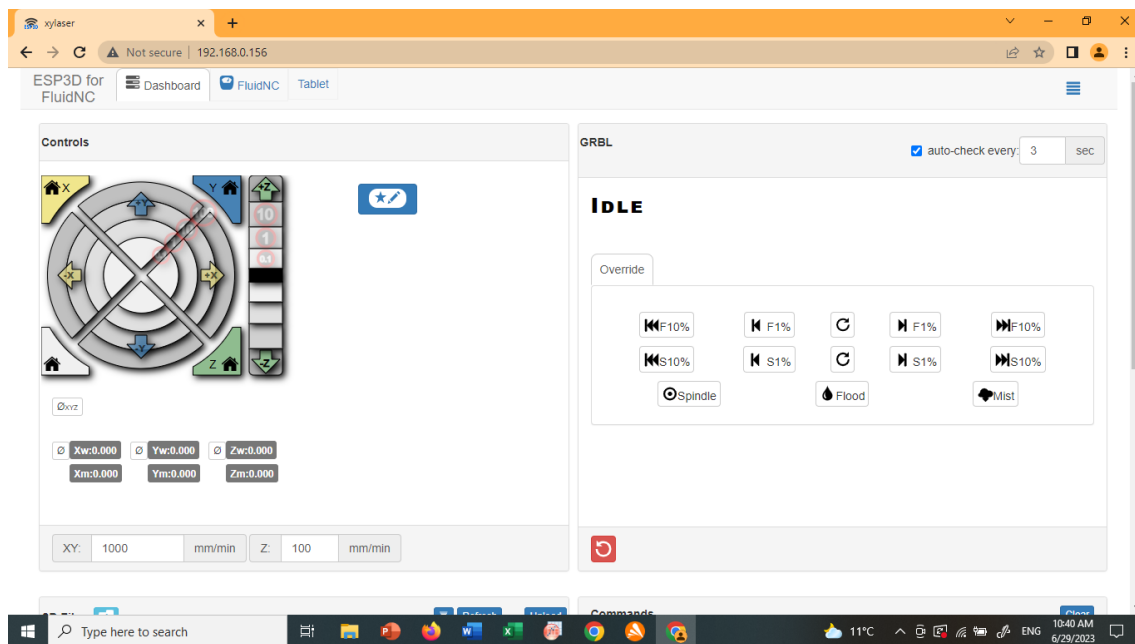
A.1.1 Οδηγίες Πρόσβασης στο Πρόγραμμα xylaser

Η συσκευή ελέγχου της βάσης συνδέεται ενσύρματα μόνο με το κλείστρο που χρησιμοποιείται. Για την πρόσβαση του χρήστη στο πρόγραμμα της ηλεκτρονικής βάσης (xylaser) είναι απαραίτητη η χρήση ενός κοινού ασύρματου δικτύου μεταξύ της βάσης και του εκάστοτε υπολογιστή. Η πρόσβαση αυτή επιτυγχάνεται με δύο τρόπους.

Ο πρώτος τρόπος (προτιμώμενος) γίνεται μέσα από την σύνδεση στο ασύρματο δίκτυο του εργαστηρίου (AMPLAB 2.4). Η σύνδεση στο δίκτυο γίνεται μέσω των ρυθμίσεων δικτύου (συνήθως στην γραμμή εργασιών, κάτω δεξιά της οθόνης). Έπειτα, μέσω ενός προγράμματος περιήγησης (πχ Google Chrome, Mozilla Firefox) ακολουθεί η σύνδεση στην σελίδα του προγράμματος xylaser. Η σελίδα αυτή δεν ανήκει στο παγκόσμιο ιστό αλλά αποτελεί σελίδα στο τοπικό δίκτυο. Αυτό σημαίνει πως η συσκευή αποκτά μία διεύθυνση IP (IP adress) εντός του δικτύου. Για την περίπτωση του δικτύου AMPLAB 2.4, η διεύθυνση που έχει είναι 192.168.0.156 .

Αν η σύνδεση είναι επιτυχής η σελίδα που εμφανίζεται είναι αντίστοιχη της Εικόνας 37. Σε περίπτωση αδυναμίας της σύνδεσης ελέγξτε τις διευθύνσεις IP του δικτύου ακολουθώντας τα παρακάτω βήματα:

- Ανοίξτε την Γραμμή Εντολών (Command Prompt - Εν συντομία "cmd" στην αναζήτηση)
- Εκτελέστε την εντολή "ipconfig"
- Αν κανένα από τις εμφανιζόμενες διευθύνσεις IP δεν είναι η επιθυμητή, δοκιμάστε την εντολή "arp -a"
- Η επιθυμητή διεύθυνση θα είναι τύπου "dynamic"



Εικόνα 37. Πρόγραμμα Ρύθμισης της Ηλεκτρονικής Βάσης

Ο **δεύτερος τρόπος** σύνδεσης είναι φαινομενικά πιο εύκολος στην πρόσβαση. Η συσκευή της βάσης δημιουργεί ένα ασύρματο δίκτυο, το οποίο είναι διαθέσιμο στις ρυθμίσεις δικτύου με όνομα "XYLaser" και κωδικό "12345678". Η πρόσβαση στο πρόγραμμα της βάσης γίνεται ξανά μέσω προγράμματος περιήγησης με διεύθυνση "192.168.0.1".

Ο δεύτερος τρόπος, ωστόσο δεν είναι τόσο αξιόπιστος. Η συσκευή ενδέχεται να μην δημιουργήσει ασύρματο δίκτυο αλλά και η αδυναμία του δικτύου αυτού σε πρόσβαση στο διαδίκτυο, έχει ως αποτέλεσμα την αυτόματη σύνδεση του υπολογιστή σε άλλα δίκτυα. Έτσι, το πρόγραμμα αποσυνδέεται από την συσκευή της βάσης, ενώ στερεί από τον υπολογιστή την παράλληλη χρήση του διαδικτύου.

Οδηγίες για την σύνδεση βρίσκονται και στην σελίδα, όπου τρέχει ο κώδικας του προγράμματος. Η πρόσβαση σε αυτό μπορεί να γίνει με την σάρωση του QR-Code στο πλάι της συσκευής ελέγχου της βάσης.

A.1.2 Οδηγίες Χρήσης Προγράμματος xylaser

Μετακίνηση της Βάσης

Η μετακίνηση της βάσης πραγματοποιείται με την χρήση του χειριστηρίου στο αριστερο μέρος της σελίδας του προγράμματος "xylaser" (Εικόνα 37). Η βάση μπορεί να μετακινηθεί **μόνο** όταν υπάρχει η ένδειξη "Idle". Κατά την έναρξη ή σε περίπτωση διακοπής του εκτελούμενου προγράμματος, η εμφανίζεται η ένδειξη "Alarm". Απενεργοποιώντας την ένδειξη επιλέγοντας σε εκείνη την περιοχή την εντολή "Reset Alarm", τα "Controls" είναι ξανά διαθέσιμα.

Προτείνεται, αρχικά, η βάση να οδηγηθεί στην αρχική της θέση από την ένδειξη "Home", επιλέγοντας το εικονίδιο του σπιτιού (λευκό χρώμα). Είναι δυνατή και η μετακίνηση της βάσης στην αρχική θέση, σε έναν μόνο άξονα επιλέγοντας τα αντίστοιχα πλήκτρα.

Η ηλεκτρονικά ρυθμιζόμενη βάση μπορεί να μετακινηθεί κατά 0.1, 1, 10 & 100 mm στους άξονες x,y¹, έχοντας είτε θετική, είτε αρνητική κατεύθυνση επιλέγοντας της αντίστοιχες περιοχές.

Κάτω από το χειριστήριο εμφανίζεται, αρχικά, ένα γκρι πλαίσιο "xyz". Με αυτό ορίζεται η αρχική θέση της βάσης, κατά την εκκίνηση ενός εκτελούμενου προγράμματος ("θέση εκκίνησης"). Για τις δικές μας ανάγκες αυτή η θέση αντιστοιχεί στο πρώτο σημείο όπου θα ξεκινήσει η πειραματική διαδικασία. Παρακάτω, εμφανίζονται 6 γκρι πλαίσια. Τα πρώτα 3 κατά σειρά απεικονίζουν την θέση της βάσης σε σχέση με την "θέση εκκίνησης" που ορίζεται από τον χρήστη. Τα επόμενα 3 πλαίσια απεικονίζουν την θέση της βάσης σε σχέση με την αρχική της θέση. Στην παρακάτω περιοχή ορίζεται η ταχύτητα της βάσης κατά την μετακίνηση της 1000 mm/min. Στην παρούσα εργασία δεν κρίνεται απαραίτητη η αλλαγή αυτής της ποσότητας.

Δημιουργία και Εκτέλεση Προγράμματος

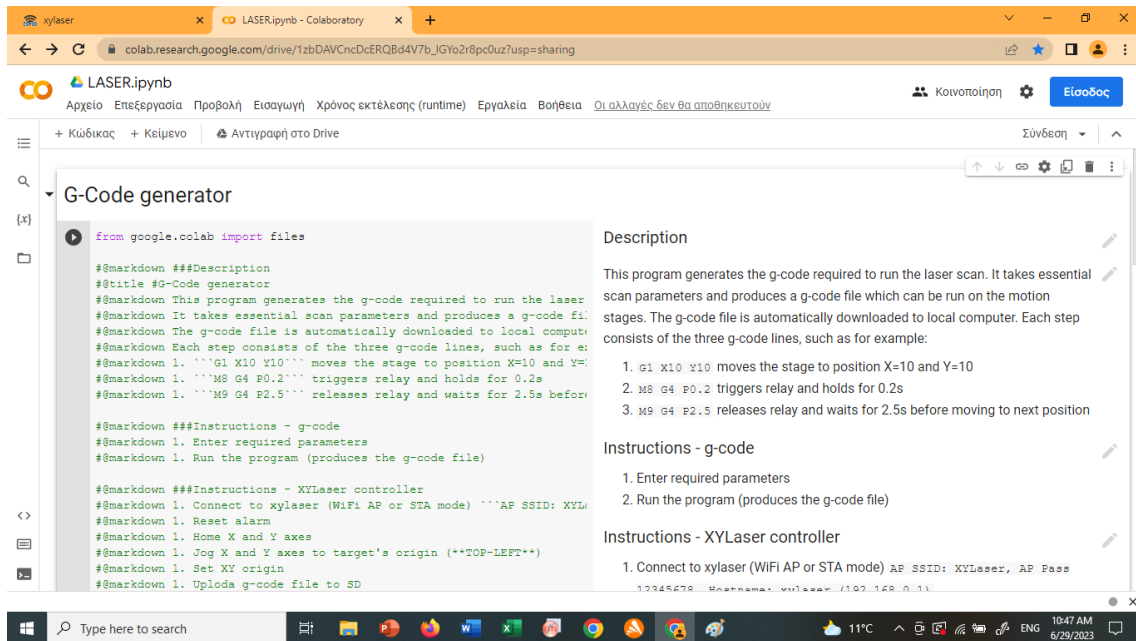
Για την αυτόματη μετακίνηση της βάσης, είναι απαραίτητη η δημιουργία και η εκτέλεση ενός "προγράμματος" (script). Για την δημιουργία ενός script είναι αναγκαία η δημιουργία ενός εκτελέσιμου αρχείου. Αυτό πραγματοποιείται μέσα από την πλοήγηση στην παρακάτω σελίδα: https://colab.research.google.com/drive/1zbDAVCncDcERQBd4V7b_1GYo2r8pc0uz?usp=sharing. Εναλλακτικά, η σελίδα αυτή είναι προσβάσιμη άμεσα, στο κινητό του χρήστη, εάν σαρώσει τον QR κωδικό που βρίσκεται στο πλαϊνό μέρος της συσκευής ελέγχου. Με το άνοιγμα της σελίδας (Εικόνα 38) παρατηρεί κάποιος τον κώδικα, με τον οποίον μπορεί ο χρήστης να ελέγξει την βάση. Δεξιά της σελίδας υπάρχουν οδηγίες (στα Αγγλικά) για την χρήση της βάσης και του κώδικα, όπως και μία περιγραφή του αρχείου που δημιουργείται. Παρακάτω, στην ίδια σελίδα (Εικόνα 39, υπάρχουν οι παράμετροι που μπορεί ο χρήστης να αλλάξει, άμεσα, στον κώδικα.

Για την δημιουργία του script ο χρήστης επιλέγει τα βήματα που θα εκτελέσει η βάση στον άξονα x (x_steps) και στον άξονα y (y_steps), αντίστοιχα. Επιπλέον, μπορεί να επιλέξει τη χωρική απόσταση μεταξύ των σημείων σε mm (step_size). Τέλος, μπορεί να προσδιοριστεί η διάρκεια της σάρωσης σε ένα σημείο ή με άλλα λόγια η καθυστέρηση μεταξύ των δύο ενεργειών σε s (delay).

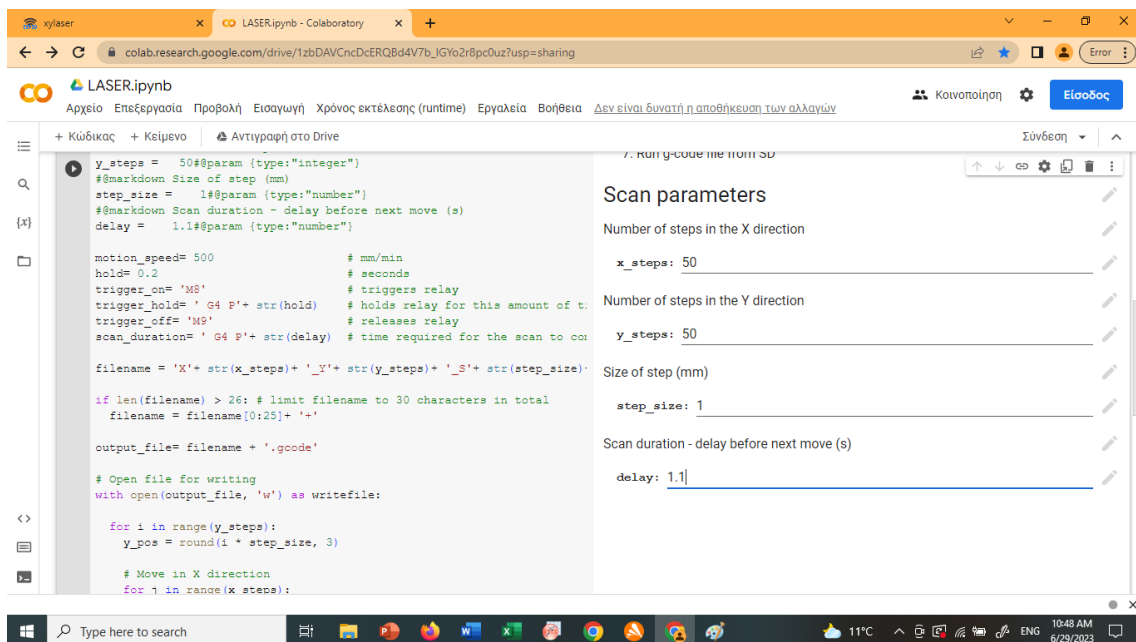
Αφού προσδιοριστούν οι παράμετροι, ο χρήστης πρέπει να "τρέξει" τον κώδικα πατώντας το εικονίδιο "play", πάνω αριστερά της σελίδας. Με το τέλος του κώδικα, ένα αρχείο τύπου ".gcode" κατεβαίνει στην συσκευή του χρήστη. Το όνομα του αρχείου θα έχει την μορφή "X#Y#S#D#" και θα υποδεικνύει τις παραμέτρους του script. Το αρχείο αυτό πρέπει έπειτα να μεταφορτωθεί (upload) στην σελίδα "xylaser", στην επιλογή "upload" χαμηλά της σελίδας (Εικόνα 40).

Εφόσον, έχουν ολοκληρωθεί τα βήματα επιτυχώς, το πρόγραμμα κίνησης της βάσης είναι διαθέσιμο στην λίστα. Το πρόγραμμα μπορεί να εκτελεστεί είτε να διαγραφεί με την επιλογή των αντίστοιχων εικονιδίων στο πλάι αυτού. Προτείνεται, επίσης, η μετονομασία του αρχείου πριν την μεταφόρτωση για διευκόλυνση στην διεξαγωγή του πειράματος. Για την διακοπή ή παύση του προγράμματος, υπάρχουν οι αντίστοιχες εντολές στο πάνω μέρος της σελίδας, όταν εκτελείται το πρόγραμμα.

¹ Παρότι στο πρόγραμμα εμφανίζονται οι επιλογές για μετακίνηση στον άξονα z, αυτή προφανώς, είναι αδύνατη



Εικόνα 38. Σελίδα Κώδικα της Ηλεκτρονικής Βάσης



Εικόνα 39. Σελίδα Κώδικα της Ηλεκτρονικής Βάσης

The screenshot displays the xylaser web interface in a browser window. The address bar shows the URL 192.168.0.156. The interface is divided into several sections:

- XY: 1000 mm/min** and **Z: 100 mm/min** control fields.
- SD Files** section with a list of files and their sizes:

File Name	Size
X100_Y1_S0.3_D0.8.gcode	3.97 KB
X100_Y2_S0.2_D1.gcode	7.52 KB
X100_Y3_S0.2_D1.1.gcode	11.87 KB
X100_Y3_S0.2_D1.5.gcode	11.87 KB
X10_Y10_S0.3_D0.8.gcode	3.91 KB
X10_Y10_S0.5_D2.gcode	3.71 KB
X10_Y10_S0.5_D4.gcode	3.71 KB
X10_Y10_S1_D0.5.gcode	3.52 KB
- Commands** section showing a list of G-code commands and their execution status, such as:

```
<Idle|MPos:111.000,0.000,0.000|FS:0,0>
<Idle|MPos:111.000,0.000,0.000|FS:0,0>
<Idle|MPos:111.000,0.000,0.000|FS:0,0>
<Idle|MPos:111.000,0.000,0.000|FS:0,0>
$J=691 G21 F1000 X-10
<Idle|MPos:111.000,0.000,0.000|FS:0,0>
ok
<Jog|MPos:10.993,0.000,0.000|FS:195,0>
$J=691 G21 F1000 X-10
ok
<Jog|MPos:2.733,0.000,0.000|FS:470,0|WCO:11.000,0.000,0.000>
<Idle|MPos:0.000,0.000,0.000|FS:0,0|Dv:100,100,100>
G10 L20 P0 X0 Y0 Z0
ok
<Idle|MPos:0.000,0.000,0.000|FS:0,0|WCO:0.000,0.000,0.000>
<Idle|MPos:0.000,0.000,0.000|FS:0,0>
<Idle|MPos:0.000,0.000,0.000|FS:0,0>
<Idle|MPos:0.000,0.000,0.000|FS:0,0>
```
- Send Command...** field with a **Send** button and checkboxes for **Autoscroll** and **Verbose mode**.

The Windows taskbar at the bottom shows the system tray with a temperature of 11°C, the date 6/29/2023, and the time 10:45 AM.

Εικόνα 40. Πρόγραμμα Ρύθμισης της Ηλεκτρονικής Βάσης

Βιβλιογραφικές Αναφορές

- [1] John M Goodburn και Craig G Lorimer. «Cavity trees and coarse woody debris in old-growth and managed northern hardwood forests in Wisconsin and Michigan». Στο: *Canadian Journal of Forest Research* 28.3 (1998), σσ. 427–438. DOI: [10.1139/x98-014](https://doi.org/10.1139/x98-014).
- [2] Roger C Pettersen. «The chemical composition of wood». Στο: *The chemistry of solid wood* 207 (1984), σσ. 57–126.
- [3] «Non-destructive method for wood identification using conventional X-ray computed tomography data». Στο: *Journal of Cultural Heritage* 38 (2019), σσ. 88–93. ISSN: 1296-2074. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.culher.2019.02.001>.
- [4] Umesh P. Agarwal και Sally A. Ralph. «FT-Raman Spectroscopy of Wood: Identifying Contributions of Lignin and Carbohydrate Polymers in the Spectrum of Black Spruce (*Picea mariana*)». Στο: *Appl. Spectrosc.* 51.11 (1997), σσ. 1648–1655.
- [5] M. Brunner, R. Eugster, E. Trenka και L. Bergamin-Strotz. «FT-NIR Spectroscopy and Wood Identification». Στο: 50.2 (1996), σσ. 130–134. DOI: [doi : 10.1515/hfsg.1996.50.2.130](https://doi.org/10.1515/hfsg.1996.50.2.130).
- [6] Ozlem Ozgenc, Sefa Durmaz, Bedri Serdar, Ismail H. Boyaci, Haslet Eksi-Kocak και Murat Öztürk. «Characterization of fossil Sequoioxylon wood using analytical instrumental techniques». Στο: *Vibrational Spectroscopy* 96 (Μάι. 2018), σσ. 10–18. ISSN: 09242031. DOI: [10.1016/j.vibspec.2018.02.006](https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2018.02.006).
- [7] Aaron N Shugar, B Lee Drake και Greg Kelley. «Rapid identification of wood species using XRF and neural network machine learning». Στο: *Scientific reports* 11.1 (2021), σ. 17533.
- [8] Trevor J Morgan, Anthe George, Aikaterini K Boulamanti, Patricia Álvarez, Ibtissam Adanouj, Charles Dean, Stanislav V Vassilev, David Baxter και Lars Klembt Andersen. «Quantitative X-ray fluorescence analysis of biomass (switchgrass, corn stover, eucalyptus, beech, and pine wood) with a typical commercial multi-element method on a WD-XRF spectrometer». Στο: *Energy & Fuels* 29.3 (2015), σσ. 1669–1685.
- [9] Xutai Cui, Qianqian Wang, Kai Wei, Geer Teng και Xiangjun Xu. «Laser-induced breakdown spectroscopy for the classification of wood materials using machine learning methods combined with feature selection». Στο: *Plasma Science and Technology* 23 (5 Μάι. 2021). ISSN: 20586272. DOI: [10.1088/2058-6272/abf1ac](https://doi.org/10.1088/2058-6272/abf1ac).

- [10] Wenjie Yu, Zhongmou Sun και Yuzhu Liu. «Rapid detection and identification of objects using a self-designed methodology based on LIBS and PCA-DVSM – taking rosewood for example». Στο: *Optik* 248 (Δεκ. 2021). ISSN: 00304026. DOI: [10.1016/j.ijleo.2021.168069](https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.168069).
- [11] Long Jiao, Chengyu Sun, Naying Yan, Chunhua Yan, Le Qu, Qin Wang, Shengrui Zhang και Ling Ma. «Discrimination of *Salvia miltiorrhiza* from Different Geographical Origins by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) with Convolutional Neural Network (CNN)». Στο: *Analytical Letters* (2023). ISSN: 1532236X. DOI: [10.1080/00032719.2023.2180515](https://doi.org/10.1080/00032719.2023.2180515).
- [12] Madhavi Z. Martin, Nicole Labbé, Timothy G. Rials και Stan D. Wullschleger. «Analysis of preservative-treated wood by multivariate analysis of laser-induced breakdown spectroscopy spectra». Στο: τόμ. 60. Αύγ. 2005, σσ. 1179–1185. DOI: [10.1016/j.sab.2005.05.022](https://doi.org/10.1016/j.sab.2005.05.022).
- [13] Banu Sezer, Gonca Bilge και Ismail Hakki Boyaci. «Capabilities and limitations of LIBS in food analysis». Στο: *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 97 (2017), σσ. 345–353.
- [14] «Application of laser-induced breakdown spectroscopy and neural networks on archaeological human bones for the discrimination of distinct individuals». Στο: *Journal of Archaeological Science: Reports* 35 (Φεβ. 2021). ISSN: 2352409X. DOI: [10.1016/j.jasrep.2020.102769](https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2020.102769).
- [15] Asia Botto, Beatrice Campanella, Stefano Legnaioli, Marco Lezzerini, Giulia Lorenzetti, Stefano Pagnotta, Francesco Poggialini και Vincenzo Palleschi. «Applications of laser-induced breakdown spectroscopy in cultural heritage and archaeology: a critical review». Στο: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 34.1 (2019), σσ. 81–103.
- [16] Anastasia Giakoumaki, Kristalia Melessanaki και Demetrios Anglos. «Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in archaeological science-applications and prospects». Στο: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 387 (3 Φεβ. 2007), σσ. 749–760. ISSN: 16182642. DOI: [10.1007/s00216-006-0908-1](https://doi.org/10.1007/s00216-006-0908-1).
- [17] Dimitrios Stefanos, Nikolaos Gyftokostas, Elli Bellou και Stelios Couris. «Laser-induced breakdown spectroscopy assisted by machine learning for plastics/polymers identification». Στο: *Atoms* 7.3 (2019), σ. 79.
- [18] B Praher, V Palleschi, R Viskup, J Heitz και JD Pedarnig. «Calibration free laser-induced breakdown spectroscopy of oxide materials». Στο: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 65.8 (2010), σσ. 671–679.
- [19] Erik Képeš, Jakub Vrábek, Panagiotis Siozos, Victor Pinon, Pavlos Pavlidis, Demetrios Anglos, Tong Chen, Lanxiang Sun, Guanghui Lu, Dillam Jossue Díaz-Romero κ.ά. «Quantification of alloying elements in steel targets: The LIBS 2022 regression contest». Στο: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* (2023), σ. 106710.

- [20] Yuri Markushin, Poopalasingam Sivakumar, Denise Connolly και Nouredine Melikechi. «Tag-femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy for the sensitive detection of cancer antigen 125 in blood plasma». Στο: *Analytical and bioanalytical chemistry* 407 (2015), σσ. 1849–1855.
- [21] Jung Hyun Han, Youngmin Moon, Jong Jin Lee, Sujeong Choi, Yong-Chul Kim και Sungho Jeong. «Differentiation of cutaneous melanoma from surrounding skin using laser-induced breakdown spectroscopy». Στο: *Biomedical optics express* 7.1 (2016), σσ. 57–66.
- [22] Zane A Arp, David A Cremers, Ronny D Harris, David M Oschwald, Gary R Parker Jr και David M Wayne. «Feasibility of generating a useful laser-induced breakdown spectroscopy plasma on rocks at high pressure: preliminary study for a Venus mission». Στο: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 59.7 (2004), σσ. 987–999.
- [23] Madhavi Z. Martin, Nicole Labbé, Nicolas André, Ronny Harris, Michael Ebinger, Stan D. Wullschleger και Arpad A. Vass. «High resolution applications of laser-induced breakdown spectroscopy for environmental and forensic applications». Στο: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62.12 (2007), σσ. 1426–1432.
- [24] F Poggialini, G Fiocco, B Campanella, S Legnaioli, V Palleschi, M Iwanicka, P Targowski, M Sylwestrzak, C Invernizzi, T Rovetta κ.ά. «Stratigraphic analysis of historical wooden samples from ancient bowed string instruments by laser induced breakdown spectroscopy». Στο: *Journal of Cultural Heritage* 44 (2020), σσ. 275–284.
- [25] João Guilherme Rodrigues Leandro, Fabiano Barbieri Gonzaga και João Vicente de Figueiredo Latorraca. «Discrimination of wood species using laser-induced breakdown spectroscopy and near-infrared reflectance spectroscopy». Στο: *Wood Science and Technology* 53 (5 Σεπτ. 2019), σσ. 1079–1091. ISSN: 14325225. DOI: [10.1007/s00226-019-01119-7](https://doi.org/10.1007/s00226-019-01119-7).
- [26] Daniel Holub, Pavel Pořízka, Martin Kizovský, David Prochazka, Ota Samek και Josef Kaiser. «The potential of combining laser-induced breakdown spectroscopy and Raman spectroscopy data for the analysis of wood samples». Στο: *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* 195 (Σεπτ. 2022). ISSN: 05848547. DOI: [10.1016/j.sab.2022.106487](https://doi.org/10.1016/j.sab.2022.106487).
- [27] Helena M Solo-Gabriele, Timothy G Townsend, David W Hahn, Thomas M Moskal, Naila Hosein, Jenna Jambeck και Gary Jacobi. «Evaluation of XRF and LIBS technologies for on-line sorting of CCA-treated wood waste». Στο: *Waste Management* 24.4 (2004), σσ. 413–424. ISSN: 0956-053X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2003.09.006>.
- [28] L. Brunnbauer, Z. Gajarska, H. Lohninger και A. Limbeck. «A critical review of recent trends in sample classification using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)». Στο: *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* 159 (Φεβ. 2023). ISSN: 18793142. DOI: [10.1016/j.trac.2022.116859](https://doi.org/10.1016/j.trac.2022.116859).

- [29] Julian Guezenoc, Anne Gallet-Budynek και Bruno Bousquet. «Critical review and advices on spectral-based normalization methods for LIBS quantitative analysis». Στο: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 160 (2019), σ. 105688. ISSN: 0584-8547. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2019.105688>.
- [30] S Rosenwasser, G Asimellis, B Bromley, R Hazlett, J Martin, T Pearce και A Zigler. «Development of a method for automated quantitative analysis of ores using LIBS». Στο: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 56.6 (2001), σσ. 707–714.
- [31] Andrzej W Miziolek, Vincenzo Palleschi και Israel Schechter. *Laser induced breakdown spectroscopy*. Cambridge university press, 2006.
- [32] Orazio Svelto, David C Hanna κ.ά. *Principles of lasers*. Τόμ. 1. Springer, 2010.
- [33] Reinhard Noll. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Heidelberg, Germany: Springer, 2012. DOI: [10.1007/978-3-642-20668-9](https://doi.org/10.1007/978-3-642-20668-9).
- [34] Andrea Marco Malvezzi. «Laser–Matter Interaction in LIBS Experiments». Στο: *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Theory and Applications*. Επιμέλεια υπό Sergio Musazzi και Umberto Perini. Springer Berlin Heidelberg, 2014, σσ. 3–29. ISBN: 978-3-642-45085-3. DOI: [10.1007/978-3-642-45085-3_1](https://doi.org/10.1007/978-3-642-45085-3_1).
- [35] Misha Ivanov και Olga Smirnova. *Ionization in strong low-frequency fields: from quantum S-matrix to classical pictures*.
- [36] Daniil M Wolkow. «Über eine klasse von lösungen der diracschen gleichung». Στο: *Zeitschrift für Physik* 94.3-4 (1935), σσ. 250–260.
- [37] Νικολέτα Κωτσίνα. «Αλληλεπίδραση Μορίων με Ασύμμετρο $\omega/2\omega$ fs Πεδίο Laser». Διδακτορική διατρ. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τμήμα Φυσικής, 2015.
- [38] M. V. Ammosov, N. B. Delone και V. P. Krainov. «Tunnel ionization of complex atoms and of atomic ions in an alternating electromagnetic field». Στο: *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics* 64.6 (Δεκ. 1986), σ. 1191.
- [39] LV Keldysh κ.ά. «Ionization in the field of a strong electromagnetic wave». Στο: *Sov. Phys. JETP* 20.5 (1965), σσ. 1307–1314.
- [40] Maria Tudorovskaya. «Tudorovskaya Dissertation». Διδακτορική διατρ. Ιούλ. 2015. DOI: [10.13140/RG.2.2.15788.31364](https://doi.org/10.13140/RG.2.2.15788.31364).
- [41] Nicolaas Bloembergen. «Laser Induced Electric Breakdown in Solids». Στο: *IEEE Journal of Quantum Electronics* (1974). DOI: [10.1109/JQE.1974.1068132](https://doi.org/10.1109/JQE.1974.1068132).
- [42] A Kaiser, B Rethfeld, M Vicanek και G Simon. «Microscopic processes in dielectrics under irradiation by subpicosecond laser pulses». Στο: *Physical review B* 61.17 (2000), σ. 11437.
- [43] Sivanandan S Harilal, Justin R Freeman, Prasoona K Diwakar και Ahmed Hassanein. «Femtosecond laser ablation: Fundamentals and applications». Στο: *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Theory and Applications* (2014), σσ. 143–166.

- [44] B N Chichkov, C Momma, S Nolte, F Yon Alvensleben και A Tiinnermann. *Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids*. 1996, σσ. 109–115.
- [45] Nail' Alimovich Inogamov, Yu V Petrov, Victor Alexandrovich Khokhlov και Vasilii Viktorovich Zhakhovskii. «Laser ablation: physical concepts and applications». Στο: *High Temperature* 58 (2020), σσ. 632–646.
- [46] Lev Davidovich Landau, Evgenij M Lifšic, Evgenii Mikhailovich Lifshitz, Arnold Markovich Kosevich και Lev Petrovich Pitaevskii. *Theory of elasticity: volume 7*. Τόμ. 7. Elsevier, 1986.
- [47] SI Anisimov, BL Kapeliovich και TL Perel'man. «Zh. É ksp. Teor. Fiz. 66, 776 1974 Sov. Phys». Στο: *JETP* 39 (1974), σ. 375.
- [48] Christopher Brown. «Laser Induced Breakdown Spectroscopy For Detection Of Organic Residues Impact Of Ambient Atmosphere And Laser Parameters». Διδακτορική διατρ. Electronic Theses και Dissertations, 2017.
- [49] E.G. Gamaly. «The physics of ultra-short laser interaction with solids at non-relativistic intensities». Στο: *Physics Reports* 508.4 (2011), σσ. 91–243. ISSN: 0370-1573. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2011.07.002>.
- [50] Xianzhong Zeng, Xianglei Mao, Samuel S. Mao, Sy-Bor Wen, Ralph Greif και Richard E. Russo. «Laser-induced shockwave propagation from ablation in a cavity». Στο: *Applied Physics Letters* 88.6 (Φεβ. 2006), σ. 061502. ISSN: 0003-6951. DOI: [10.1063/1.2172738](https://doi.org/10.1063/1.2172738).
- [51] Alexander Miloshevsky, Sivanandan S. Harilal, Gennady Miloshevsky και Ahmed Hasanein. «Dynamics of plasma expansion and shockwave formation in femtosecond laser-ablated aluminum plumes in argon gas at atmospheric pressures». Στο: *Physics of Plasmas* 21.4 (Απρ. 2014), σ. 043111. ISSN: 1070-664X. DOI: [10.1063/1.4873701](https://doi.org/10.1063/1.4873701).
- [52] L. I. Sedov. *Similarity and dimensional methods in Mechanics*. CRC Press, an imprint of Taylor και Francis, 2018.
- [53] Ya B Zel'Dovich και Yu P Raizer. *Physics of shock waves and high-temperature hydrodynamic phenomena*. Courier Corporation, 2002.
- [54] G. Cristoforetti, A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, S. Legnaioli, E. Tognoni, V. Palleschi και N. Omenetto. «Local Thermodynamic Equilibrium in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Beyond the McWhirter criterion». Στο: *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* 65 (1 Ιαν. 2010), σσ. 86–95. ISSN: 05848547. DOI: [10.1016/j.sab.2009.11.005](https://doi.org/10.1016/j.sab.2009.11.005).
- [55] S. S. Harilal, B. E. Brumfield, N. L. LaHaye, K. C. Hartig και M. C. Phillips. «Optical spectroscopy of laser-produced plasmas for standoff isotopic analysis». Στο: *Applied Physics Reviews* 5.2 (Απρ. 2018). ISSN: 1931-9401. DOI: [10.1063/1.5016053](https://doi.org/10.1063/1.5016053).
- [56] Surya N Thakur. «Atomic emission spectroscopy». Στο: *Laser-induced breakdown spectroscopy*. Elsevier, 2020, σσ. 23–40.

- [57] J. B. Sirven, B. Bousquet, L. Canioni και L. Sarger. «Time-resolved and time-integrated single-shot laser-induced plasma experiments using nanosecond and femtosecond laser pulses». Στο: *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* 59 (7 Ιουλ. 2004), σσ. 1033–1039. ISSN: 05848547. DOI: [10.1016/j.sab.2004.05.009](https://doi.org/10.1016/j.sab.2004.05.009).
- [58] Stefan Trautner, Juraj Jasik, Christian G. Parigger, Johannes D. Pedarnig, Wolfgang Spindelhofer, Johannes Lackner, Pavel Veis και Johannes Heitz. «Laser-induced optical breakdown spectroscopy of polymer materials based on evaluation of molecular emission bands». Στο: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 174 (2017), σσ. 331–338. ISSN: 1386-1425. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.11.045>.
- [59] Richard E. Russo, Alexander A. Bol'shakov, Xianglei Mao, Christopher P. McKay, Dale L. Perry και Osman Sorkhabi. «Laser Ablation Molecular Isotopic Spectrometry». Στο: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 66.2 (2011), σσ. 99–104. ISSN: 0584-8547. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2011.01.007>.
- [60] Jorge Serrano, Javier Moros και J Javier Laserna. «Molecular signatures in femtosecond laser-induced organic plasmas: comparison with nanosecond laser ablation». Στο: *Physical Chemistry Chemical Physics* 18.4 (2016), σσ. 2398–2408.
- [61] J.R. Freeman, S.S. Harilal, P.K. Diwakar, B. Verhoff και A. Hassanein. «Comparison of optical emission from nanosecond and femtosecond laser produced plasma in atmosphere and vacuum conditions». Στο: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 87 (2013). Thematic Issue: 7th International Conference on Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS 2012), Luxor, Egypt, 29 September-4 October 2012, σσ. 43–50. ISSN: 0584-8547. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2013.05.011>.
- [62] S. J. Mousavi, M. Hemati Farsani, S. M.R. Darbani, A. Mousaviazar, M. Soltanolkotabi και A. Eslami Majd. «CN and C2 vibrational spectra analysis in molecular LIBS of organic materials». Στο: *Applied Physics B: Lasers and Optics* 122 (5 Μάι. 2016). ISSN: 09462171. DOI: [10.1007/s00340-016-6371-6](https://doi.org/10.1007/s00340-016-6371-6).
- [63] Frank C De Lucia Jr και Jennifer L Gottfried. «Influence of molecular structure on the laser-induced plasma emission of the explosive RDX and organic polymers». Στο: *The Journal of Physical Chemistry A* 117.39 (2013), σσ. 9555–9563.
- [64] Sreedhar Sunku, Manoj Kumar Gundawar, Ashwin Kumar Myakalwar, P. Prem Kiran, Surya P. Tewari και S. Venugopal Rao. «Femtosecond and nanosecond laser induced breakdown spectroscopic studies of NTO, HMX, and RDX». Στο: *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* 79-80 (Ιαν. 2013), σσ. 31–38. ISSN: 05848547. DOI: [10.1016/j.sab.2012.11.002](https://doi.org/10.1016/j.sab.2012.11.002).
- [65] Wenqi Lei. «Temporal and spatial characteristics of laser-induced plasma on organic materials and quantitative analysis of the contained inorganic elements». Theses. Université

- Claude Bernard - Lyon I ; East China normal university (Shanghai), 2012. URL: <https://theses.hal.science/tel-00967250>.
- [66] Christian G. Parigger, Alexander C. Woods, David M. Surnick, Ghaneshwar Gautam, Michael J. Witte και James O. Hornkohl. «Computation of diatomic molecular spectra for selected transitions of aluminum monoxide, cyanide, diatomic carbon, and titanium monoxide». Στο: *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* 107 (Μάι. 2015), σσ. 132–138. ISSN: 05848547. DOI: [10.1016/j.sab.2015.02.018](https://doi.org/10.1016/j.sab.2015.02.018).
- [67] Κωνσταντίνος Μαρματάκης. «Ανάπτυξη και εφαρμογή ταυτόχρονης ατομικής φασματοσκοπίας εκπομπής πλάσματος λέιζερ και μοριακής φασματομετρίας μάζας υπερηχητικού ιοντισμού (LIBS-SSI-MS) στη μελέτη βιομορίων και συμπλόκων». Διδακτορική διατρ. Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας, 2021.
- [68] J.S. Cowpe και R.D. Pilkington. «Swagelok Ultra-Torr based feed-through design for coupling optical fibre bundles into vacuum systems». Στο: *Vacuum* 82.11 (2008), σσ. 1341–1343. ISSN: 0042-207X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2008.03.002>.
- [69] Y.L. Zhao, G.G. Li, H.M. Hou, J.C. Shi και S.N. Luo. «CN and C2 formation mechanisms in fs-laser induced breakdown of nitromethane in Ar or N2 atmosphere». Στο: *Journal of Hazardous Materials* 393 (2020), σ. 122396. ISSN: 0304-3894. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122396>.
- [70] Sergio Musazzi και Umberto Perini. «LIBS instrumental techniques». Στο: *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Theory and Applications* (2014), σσ. 59–89.
- [71] Qiuyun Wang, Anmin Chen, Wanpeng Xu, Dan Zhang, Ying Wang, Suyu Li, Yuanfei Jiang και Mingxing Jin. «Effect of lens focusing distance on AIO molecular emission from femtosecond laser-induced aluminum plasma in air». Στο: *Optics & Laser Technology* 122 (2020), σ. 105862. ISSN: 0030-3992. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2019.105862>.
- [72] Αικατερίνη Γεωργούλη. *Μηχανική Μάθηση [Κεφάλαιο]*. Στο Γεωργούλη, Α. 2015. *Τεχνητή νοημοσύνη*. Κάλλιπος, Ανοικτές Ακαδημαϊκές Εκδόσεις., 2015.
- [73] W. N. Venables και B. D. Ripley. *Modern Applied Statistics with S*. 2002. DOI: [10.1007/978-0-387-21706-2](https://doi.org/10.1007/978-0-387-21706-2).
- [74] Stuart J Russell. *Artificial intelligence a modern approach*. Pearson Education, Inc., 2010.
- [75] Ian T Jolliffe και Jorge Cadima. «Principal component analysis: a review and recent developments». Στο: *Philosophical transactions of the royal society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 374.2065 (2016), σ. 20150202.
- [76] Halil Yigit. «A weighting approach for KNN classifier». Στο: *2013 international conference on electronics, computer and computation (ICECCO)*. IEEE. 2013, σσ. 228–231.
- [77] Andrew McCallum. «Graphical models, lecture2: Bayesian network representation». Στο: *PDF*. Retrieved 22 (2019).

- [78] Trevor Hastie, Robert Tibshirani και J. H. Friedman. *The elements of statistical learning : data mining, inference, and prediction : with 200 full-color illustrations*. eng. Springer series in statistics. New York: Springer New York, 2001. ISBN: 9780387952840.
- [79] Pandit Shardul. *Fundamentals of Femtosecond LASER*. Αύγ. 2015. DOI: [10.13140/RG.2.1.1885.1680](https://doi.org/10.13140/RG.2.1.1885.1680).
- [80] Εμμανουήλ Κεχάογλου. «Αλληλεπίδραση ισοτοπολόγων του νερού με fs ασύμμετρα $\omega/2\omega$ πεδία laser». Διδακτορική διατρ. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τμήμα Φυσικής, 2021.
- [81] A. Kramida, Yu Ralchenko, J. Reader και N.I.S.T.A.S.D. Team. *NIST Atomic Spectra Database (version 5.10)*. en. [Online]. Available: Gaithersburg, MD, 2023. DOI: [10.18434/T4W30F](https://doi.org/10.18434/T4W30F). URL: <https://physics.nist.gov/asd>.
- [82] Fanghao Xu, Shixiang Ma, Chunjiang Zhao και Daming Dong. «Application of Molecular Emissions in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: A Review». Στο: *Frontiers in Physics* 10 (2022). ISSN: 2296-424X. DOI: [10.3389/fphy.2022.821528](https://doi.org/10.3389/fphy.2022.821528).
- [83] Meirong Dong, Jidong Lu, Shunchun Yao, Ziming Zhong, Junyan Li, Jun Li και Weiye Lu. «Experimental study on the characteristics of molecular emission spectroscopy for the analysis of solid materials containing C and N». Στο: *Optics express* 19.18 (2011), σσ. 17021–17029.
- [84] Rebekah J Wagner, Margot W Kaye, Marc D Abrams, Paul J Hanson και Madhavi Martin. «Tree-ring growth and wood chemistry response to manipulated precipitation variation for two temperate Quercus species». Στο: *Tree-Ring Research* 68.1 (2012), σσ. 17–29.
- [85] E. Nageswara Rao, P. Mathi, S. Abdul Kalam, S. Sreedhar, Ajay K. Singh, B. N. Jagatap και S. Venugopal Rao. «Femtosecond and nanosecond LIBS studies of nitroimidazoles: Correlation between molecular structure and LIBS data». Στο: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 31 (3 Μαρ. 2016), σσ. 737–750. ISSN: 13645544. DOI: [10.1039/c5ja00445d](https://doi.org/10.1039/c5ja00445d).
- [86] Meirong Dong, Xianglei Mao, Jhanis J. Gonzalez, Jidong Lu και Richard E. Russo. «Time-resolved LIBS of atomic and molecular carbon from coal in air, argon and helium». Στο: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 27 (12 Δεκ. 2012), σσ. 2066–2075. ISSN: 02679477. DOI: [10.1039/c2ja30222e](https://doi.org/10.1039/c2ja30222e).
- [87] MICHAEL J Witte και CHRISTIAN G Parigger. «Measurement and analysis of carbon swan spectra following laser-induced optical breakdown in air». Στο: *Int. Rev. At. Mol. Phys* 1 (2013), σσ. 63–67.
- [88] Péter Fazekas, Anna Mária Keszler, Eszter Bódis, Eszter Drotár, Szilvia Klébert, Zoltán Károly και János Szépvölgyi. «Optical emission spectra analysis of thermal plasma treatment of poly(vinyl chloride)». Στο: *Open Chemistry* 13 (1 2015), σσ. 549–556. ISSN: 23915420. DOI: [10.1515/chem-2015-0069](https://doi.org/10.1515/chem-2015-0069).
- [89] J. A. Nelder και R. Mead. «A Simplex Method for Function Minimization». Στο: *The Computer Journal* 7.4 (Ιαν. 1965), σσ. 308–313. DOI: [10.1093/comjnl/7.4.308](https://doi.org/10.1093/comjnl/7.4.308).

- [90] Lauren D. Swafford και Christian G. Parigger. «Laser-Induced Plasma Spectroscopy of Hydrogen Balmer Series in Laboratory Air». Στο: *Applied Spectroscopy* 68.9 (2014). PMID: 25226255, σσ. 1016–1020. DOI: [10.1366/13-07388](https://doi.org/10.1366/13-07388).
- [91] P. W. Atkins και Julio De Paula. *Atkins' physical chemistry*. Oxford University Press, 2014.
- [92] Tom Fawcett. «An introduction to ROC analysis». Στο: *Pattern recognition letters* 27 (8 2006), σσ. 861–874. ISSN: 0167-8655.

