

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ

ФИЗИЧКИ ФАКУЛТЕТ

Виолета В. Станковић

**МОДЕЛИРАЊЕ ИНТЕРАКЦИЈЕ ПОВРШИНЕ
ЦЕЛУЛОЗНИХ МАТЕРИЈАЛА СА СО₂ ПЛАЗМАМА**

Докторска дисертација

Београд, 2023.

University of Belgrade

Faculty of Physics

Violeta V. Stanković

**MODELLING THE SURFACE INTERACTION OF
CELLULOSIC MATERIALS WITH CO₂ PLASMAS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2023.

Ментор:

Проф. др Горан Попарић, редовни професор,
Физички факултет, Универзитет у Београду

Чланови комисије за одбрану докторске дисертације:

Проф. др Владимир Милосављевић, редовни професор,
Физички факултет, Универзитет у Београду

Проф. др Бећко Касалица, редовни професор,
Физички факултет, Универзитет у Београду

Доц др Мирослав Ристић, доцент,
Факултет за физичку хемију, Универзитет у Београду

Датум одбране:

Ова докторска дисертација настала је у Лабораторији за физику молекула и Лабораторији за физику атомских судара док је експериментални део урађен у Лабораторији за дијагностику и контролу плазме са делом анализе у Лабораторији за физику кондензованог стања и физику материјала Физичког факултета Универзитета у Београду.

Неизмерну захвалност дугујем ментору проф др Горану Попарићу на безгранично пруженој помоћи, осмишљавању идеје, пуној посвећености раду и свим значајним саветима и мноштву пренетог знања који су у многоме допринели квалитету овог рада.

Посебну захвалност дугујем проф др Бећку Касалици на пуној подрици, помоћи на путу развоја каријере и подстреку ка истрајности у истраживачком раду.

Захваљујем се проф др Владимиру Милосављевићу на пруженој могућности за експериментални рад и упознавању са тежином и истовремено лепотом лабораторијског истраживачког рада.

Колегама проф др Душану Поповићу и др Филипу Маринковићу на великодушној стручној помоћи, сарадњи и сугестијама у експерименталном делу истраживања ове докторске дисертације.

Др Мирославу Ристићу и др Мирјани Војновић на искрено пруженој подрици на почетку и током истраживања ове докторске дисертације, несебично пренетом знању, усмеравању и конструктивним дискусијама са драгоценим саветима.

Дубоку захвалност дугујем својим родитељима, оцу и мајци, на безусловном подржавању моје константне потребе за трагањем ка новим сазнањима и животном учењу да је једино знање моћ којим се увек водим.

Брату Бранку, чијим подстицајем и истрајношћу је почео мој животни пут доласком на студије Физике, захваљујем се на подстреку за учење и напредовање.

Веренику Невену на дубоком разумевању моје преданости истраживачком раду, немерљивој подрици у личном напретку и беспоговорној помоћи у истрајности мог каријерног опредељења.

Колегиници и пријатељу, Јелени, на охрабривању, дугогодишњој подрици и стручним саветима у израду ове докторске дисертације.

Виолета

Моделирање интеракције површине целулозних материјала са CO_2 плазмама

Резиме

Циљ истраживања ове докторске дисертације јесте развој симулације интеракције јона плазме са површинама целулозних узорака односно са молекулима понављајућих целулозних структура полимерних ланаца целулозе. У ту сврху моделирано је RF гасно пражњење, RF плазма, у атмосфери CO_2 радног гаса методом „Честица у ћелији“ (енгл. „PIC“). Након тога вршене су Монте Карло симулације у циљу израчунавања брзине стварања јона у прикатодној области. Потом је развијен рачунарски код којим се моделира интеракција јона плазме, одређеног дела прикатодне области, са површином целулозних узорака. Симулирана интеракција омогућава нам да за одређене улазне параметре добијемо податке о броју раскинутих хемијских веза од интереса.

Почетно поглавље истраживања ове дисертације обухвата детаљан теоријски приказ плазма процеса који одржавају гасно пражњење, врло важну прикатодну област у погледу третирања целулозних узорака као и спектроскопске методе за анализу третираних узорака.

У наредним поглављима описане су коришћене методе („PIC“ и Монте Карло метода) са објашњењем употребљених техника и физичких законитости на којима су засноване. Затим је представљен нов рачунарски код којим се моделира интеракција у циљу добијања жељене хемијске структурне промене целулозних узорака.

У последњем поглављу изложени су резултати добијени: моделирањем CO_2 (RF) плазме методом „PIC“, Монте Карло методом и развијеном симулацијом интеракције.

Такође, дата је и експериментална верификација извршених симулација које предвиђају одређени степен промена површинских структура плазмом третираних узорака. Анализа експериментално третираних целулозних узорака RF плазмом извршена је FTIR методом којом се идентификује проценат трансмисије инфрацрвеног зрачења у зависности од експериментално примењене снаге нападања.

Кључне речи: моделирање плазме, CO_2 гас, RF плазма, „Честица у ћелији“, прикатодни пад потенцијала, плазма-јони, целулозне структуре, коефицијент брзине побуђивања и јонизације, индукован диполни момент, раскидање полимерних ланаца

Научна област: Физика

Ужа научна област: Примењена физика

УДК број:

Modelling the surface interaction of cellulosic materials with CO₂ plasmas

Abstract

This doctoral dissertation's research aims to develop a simulation of the plasma-ion interaction with the surfaces of cellulose samples, in other words, with the molecules of repeating cellulose structures of cellulose polymer chains. For this purpose, the RF gas discharge, RF plasma, was modelled in the atmosphere of CO₂ working gas using the "Particle in cell" method. After that, Monte Carlo simulations were performed in order to calculate the rate of ion formation in the near-cathode region. Afterwards a computer code has been developed to model the interaction of plasma ions, a certain part of the near-cathode area, with the surface of cellulose samples. The simulated interaction allows us to obtain some broken chemical bonds of interest for certain input parameters.

The initial research chapter of this dissertation includes a detailed theoretical description of the plasma processes that maintain the gas discharge, the very important near-cathode area in terms of the treatment of cellulose samples as well as spectroscopic methods for the analysis of treated samples.

The following chapters describe the methods used ("PIC" and the Monte Carlo method) with an explanation of the techniques utilized and the physical laws on which they are based. Then, a new computer code has been presented by which the interaction could be modeled in order to obtain the desired chemical structural change of cellulose samples.

The last chapter presents the results obtained: by modelling the CO₂ (RF) plasma using the "Particle in the Cell" method, then by the Monte Carlo method, and results obtained by the developed interaction simulation.

Also, experimental verification of the performed simulations, which predict a certain degree of changes in the surface structures of plasma-treated samples, is given. Analysis of experimentally treated cellulosic samples with RF plasma has been performed using the FTIR method, which identifies the percentage of infrared radiation transmission depending on the experimentally applied power supply.

Key words: plasma modelling, CO₂ gas, RF plasma, "Particle in a cell", near-cathode potential drop, plasma-ions, cellulose structures, excitation and ionization rate coefficient, induced dipole moment, breaking of polymer chains

Scientific field: Physics

Research area: Applied Physics

UDC number:

Садржај

Увод.....	1
1 Плазма.....	4
1.1 Карактеристике плазме.....	4
1.1.1 Плазма реактори.....	6
1.1.2 Тињаво пражњење.....	9
1.1.3 Област катодног пада потенцијала.....	12
1.2 Сударне интеракције (процеси) у плазма реакторима.....	13
1.3 Методе у дијагностици плазме и третирању материјала.....	14
1.3.1 Неравнотежна функција расподеле енергије електрона у плазми (EEDF).....	14
1.3.2 Оптичка емисиона спектроскопија (OES).....	16
1.4 Инфрацрвена спектроскопија са брзом Фуријеовом трансформацијом базирана на ослабљеној укупној рефлексија (FTIR ATR).....	17
1.4.1 Инфрацрвена спектроскопија.....	17
1.4.2 Вибрација молекула.....	18
1.4.3 Вибрациони спектри вишеатомских молекула.....	20
1.4.4 Инфрацрвени спектрометар са брзом Фуријеовом трансформацијом и анализа добијених спектра.....	23
1.5 Третирање површине целулозних материјала CO ₂ плазмама.....	26
2 Метод „Честица у ћелији“ (енгл. „PIC“).....	28
2.1 Супер (Макро, Псеудо) честица.....	29
2.2 Фундаменталне једначине коришћене у методи “Честица у ћелији“ и алгоритми PIC методе.....	30
2.2.1 Почетна фаза (Иницијални подаци у коду).....	34
2.2.2 Прорачун и интерполације физичких величина.....	34
2.2.3 Методе решавања диференцијалних једначина поља.....	37
2.2.4 Интерполација вредности електричног и магнетног поља на координате тачке у ћелији.....	37
2.2.5 Кретање честица под дејством Лоренцове (Електростатичке) силе.....	37
2.3 Симулација цилиндрично ограничене, једнодимензионе, електростатичке плазме.....	39
2.3.1 Графички интерфејс симулације са приказом дијагностике плазме.....	40
2.3.2 Подешавање и улазни параметри (PIC-„Particle in cell“) симулација.....	41
2.3.3 Сударни процеси електрона и молекула радног гаса CO ₂	42
3 Монте Карло симулација.....	44
3.1 Коефицијент брзине сударног процеса.....	47
3.2 Тестирање базе ефективних пресека за CO ₂ гас.....	49
3.2.1 База ефективних пресека за радни гас угљен-диоксид (CO ₂).....	49
4 Целулоза.....	51
4.1 Хемијска структура целулозе.....	52
4.2 Конструкција биљних влакана.....	55
4.2.1 Грађа биљних влакана са морфолошком структуром целулозе.....	55

4.2.2	Хемицелулоза	58
4.2.3	Лигнин	59
4.2.4	Пектин	60
5	Семиквантна симулација интеракције целулозних материјала са CO₂ плазмама	62
5.1	Симулација кретања јона и индуковање електричног диполног момента неполарног молекула	62
5.1.1	Индуковани диполни момент	62
5.1.2	Поларизација молекула	68
5.2	Потенцијална енергија интеракције	70
5.2.1	Молекулско орбитална теорија (МО)	71
6	Резултати и анализа	77
6.1	Метода „Честица у ћелији“ (енгл. PIC-„Particle in cell“)	77
6.1.1	RF плазма	77
6.2	Монте Карло метода	84
6.2.1	Средње енергије и функције расподеле електрона у атмосфери CO ₂ радног гаса под деловањем екстерних RF и DC електричних поља	84
6.2.2	Коефицијенти брзине сударног процеса - јонизација и електронска ексцитација молекула CO ₂ у RF електричном пољу	88
6.2.3	Коефицијенти брзине сударног процеса – вибрационо побуђивање молекула CO ₂ (DC)	94
6.3	Резултати добијени семиквантном симулацијом интеракције	96
6.3.1	Број јона насталих у моделираној плазми методом „Честица у ћелији“	96
6.3.2	Моделирање раскидања хемијских веза молекула целулозе семиквантном симулацијом интеракције са анализом добијених података	97
7	Експериментална верификација моделирања интеракције плазме и површине целулозних материјала	101
7.1	Интеракције целулозних материјала са CO ₂ плазмама у RF капацитивно спрегнутом (ССР) плазма реактору	101
7.2	FTIR експериментална анализа узорака целулозних материјала (папира) пре и након третирања CO ₂ плазмама	104
7.2.1	Папир као целулозни материјал	105
7.2.2	Разултати експерименталног мерења	106
8	Закључак	114
9	Литература	116
	Биографија	123
	Списак публикација	124

Увод

Истраживања у погледу компјутерског моделирања плазме као примењивог гасног пражњења датирају још од половине 20. века са тенденцијом константног усавршавања. Проучавања у погледу моделирања имају за циљ компјутерски симулирану плазму која ће бити најприближнији модел реалног гасног пражњења са тежњом ка идеалном моделу. Таквом крајњем циљу претходе многе потешкоће почевши од тога да је плазма делимично јонизован гас који је врло сложен систем како у погледу бројних врста конституената тако и њихове међусобне интеракције која је сама по себи посебна област која захтева пуну истраживачку посвећеност. С обзиром на све аспекте поменутих изазова у рачунарском коду моделирања користе се одређене апроксимације у виду компјутерских честица као представника сваке врсте плазма конституената чије кретање и међусобна интеракција, као и интеракција са површинама у непосредном контакту, улази у домен плазма моделирања.

Неретко је велики изазов физички добити жељене податке извођењем лабораторијских експеримената индуковања плазме не занемарујући чињеницу да се моделирањем свакако смањује употреба ресурса неопходних за извођење експеримената у циљу добијања оптималних услова за обраду материјала. Компјутерско моделирање пружа и нова сазнања о начину понашања одређених параметара физике плазме под задатим условима чиме се може постићи оптимизованија експериментална апликација у лабораторијским условима. Моделирање CO_2 плазми у оквиру истраживања ове докторске дисертације вршено је методом „Честица у ћелији“ (енгл. „Particle in cell“).

У том контексту један од најинтересантнијих гасова данашњице у погледу истраживања и научних студија плазме и сударних интеракција јесте CO_2 гас будући да се бележи константан раст његове концентрације у атмосфери Земље што директно води ка глобалном загревању.

С обзиром да CO_2 гас настаје сагоревањем фосилних горива јавља се тенденција ка истраживању начина његове конверзије у обновљиве изворе енергије (хемијске) што би резултирало смањеном употребом фосилних горива и опадањем концентрације CO_2 гаса у атмосфери Земље. Приликом индуковања плазме дешава се конверзија CO_2 молекула његовом дисоцијацијом при сударној интеракцији са електронима конституентима гасног пражњења-плазме. Потребна брзина електрона за поменути процес дисоцијације обезбеђује хладна плазма путем вибрационих побуђивања. (Vojnović et al.2019) Вибрационо побуђивање молекула било је предмет и ранијих истраживања групе (Poparić et al.2009) у погледу одређивања коефицијента брзине преноса енергије електрона у одсуству деловања хомогеног магнетног поља.

Гасно пражњење са екстерним агенсом у виду временски променљивог електричног поља (RF) практично је примењивије у сврху раскидања хемијских веза полимера какав је на пример целулозни материјал у поређењу са DC плазмама. RF извори напајања користе се за индуковање неравнотежне хладне плазме ниског притиска у циљу одређене апликације у технолошком смислу.

Услови гасног пражњења у погледу притиска и временског трајања су такође повољнији и ефикаснији у условима RF пражњења. Наиме, могуће је индуковати RF плазму при притисцима радног гаса више вредности у односу на DC пражњење а карактерише је и већи коефицијент сударног процеса-јонизације. Са таквим предностима користи се у моделирању како плазме тако и моделирању интеракције јона индуковане плазме и површина целулозних узорака (полимера).

С тим у вези функционални материјали засновани на обновљивим биоресурсима и еколошки прихватљивијим процесима добијања привукли су значајну пажњу како индустријских тако и научних заједница данашњице. Целулоза, структурни материјал свих

биљака, јесте најзаступљенији природни и обновљиви полимер коме су својствене обећавајуће карактеристике у смислу механичке издржљивости, хидрофилности, биокомпатибилности и биоразградљивости. Пулпа дрвета је и даље најважнији извор сировине за екстраховање целулозе чији се већински део користи за производњу папира и картона. (Kostić 2021)

Тренутни начини обраде целулозних материјала еколошки нису најприхватљивији због низа негативних последица. Међутим, решавање еколошких проблема у текстилној индустрији није лак ни брз процес, због чињенице да се састоји од превише различитих сектора који користе низ токсичних, опасних и небiorазградивих једињења и помоћних средстава. Процеси као што су бојење, прање и завршна обрада материјала круцијални су извори загађења баш због отпадних вода које стварају. Услед наведених негативности трагало се за начином обраде материјала који не би имао такве последице по околину. У том случају истраживања су показала да је обрада целулозних материјала (памук, лан, конопља, јута итд) неравнотежним хладним плазмама процес који сем крајњег жељеног резултата модификовања нуди и обиље функционалних, еколошких и економских предности. (Radetic et al.2007)

Примена плазмом третираних целулозних материјала веома зависи од модификације површине узорака како у физичком тако и у хемијском смислу будући да је последица истих и промена одређених карактеристика материјала (повећање хидрофилности, утицај на физичка својства влакана (оптичка, механичка, електрична), повећање адхезије итд). Како би третирање плазмом у лабораторијској примени било што ефикасније, у жељеном смеру модификације целулозних узорака, у оквиру истраживања ове докторске дисертације развијена је семиквантна симулација интеракције плазме са површином материјала. Есенцијалан циљ развијеног рачунарског кода јесте промена физичке и хемијске структуре целулозних узорака -материјала.

Компјутерска симулација поменуте интеракције пружа могућност утврђивања параметара индуковане плазме (снага и напон напајања, проток радног гаса, коефицијент брзине сударних процеса значајних за одржавање гасног пражњења и третирање материјала) који као резултат дају дисоцијацију молекула полимерних ланаца односно раскидање жељених хемијских веза. У зависности од параметара гасног пражњења добија се одређен проценат раскинутих веза што мења хемијску структуру па самим тим и особине третираних узорака полимера (целулозе). Јони настали у прикатодној области плазме, коју карактерише градијент потенцијала, делују на целулозни узорак електричним пољем узрокујући појаву индукованог диполног момента са циљем дисоцијације жељеног молекула целулозног узорка. Моделирана промена хемијске структуре целулозних материјала даје довољно података о условима гасног пражњења потребних за примену у лабораторијским условима како би се практично истретирао узорак са унапред утврђеним жељеним исходом одређеним путем компјутерске симулације. Целулозни макромолекул понављајућих анхидро- D -глукозних јединица повезаних β – (1 \rightarrow 4) гликозидном везом карактеришу одређени моделни молекули чије су интер и интра молекулске везе моделиране у смислу раскидања. Поменути моделни молекули дати у поглављу резултата су: C-H, C-C, C-O, C-OH, O-H са укљученом вибрацијом глукопиранозног прстена. Развијена симулација примењива је како у условима деловања временски зависног RF електричног поља тако и у условима деловања DC електричног поља.

Моделирањем третирања целулозних материјала CO_2 плазмама раскидају се претходно поменуте хемијске везе молекула целулозних структура полимерних ланаца макромолекула целулозе. У току практичне примене иницијалних услова моделирања, електростатичке интеракције јона плазме и електрона везујуће орбитале целулозних молекула, на површини материјала се јављају слободни радикали. Циљ моделирања јесте одредити оптималне услове гасног пражњења и врсту гаса тако да резултује стварањем слободних радикала у мери у којој је потребно за постизање специфичне физичко-хемијске

промене површине. Тако формирани радикали имају афинитет ка хемијској реакцији у контакту са слободним радикалима паралелних полимерних ланаца целулозних структура. На тај начин настаје филм на површини третираног целулозног материјала који директно утиче на интензитет створених хемијских веза.

Како би симулација за моделирање интеракције била ефикасна неопходно је истражити брзину стварања одређених честица у сударним процесима електрона и молекула радног гаса плазме у интересу одржавања гасног пражњења и третирању узорака. У ту сврху коришћена је компјутерска симулација кретања електрона, у фиктивном простору испуњеним CO_2 гасом, која се базира на Монте Карло методи у условима деловања екстерног RF електричног поља. Симулацијом је добијена неравнотежна функција расподеле електрона у зависности од енергије коју поседују. Као резултат одређени су коефицијенти брзине тоталне и парцијалне јонизације CO_2 плазме као довољан сет података употребљених у иницијалном сетовању услова моделирања плазма-целулоза интеракције. Сем јонизације одређени су и коефицијенти брзине електронског побуђивања молекула CO_2 гаса.

Коефицијент брзине вибрационог побуђивања молекула је релативно висок будући да је разлика у енергији између два вибрациона нивоа знатно мања од 1 eV. С обзиром на ту чињеницу већина електрона може изазвати нееластичан судар па вибрациона побуђена стања могу играти важну улогу у равнотежи гасног пражњења. Нарочито се вибрациона енергија може повезати са транслаторним кретањем, што доводи до значајног загревања неутрала радног гаса. Молекули са више од два атома имају више степени слободе и последично богатији вибрациони спектар. (Chabert et al.2011)

Пражњења ниског притиска, посебно тињава, су најједноставнији начин за постизање стационарних неравнотежних услова за дисоцијацију молекула CO_2 гаса. Дисоцијација у овим системима се углавном контролише електронском побудом CO_2 молекула, што заправо није енергетски најефикаснији механизам. Већа енергетска ефикасност гасног пражњења ниског притиска, плазме, повећава се укључивањем и вибрационог побуђивања CO_2 молекула. (Fridman 2008)

Коефицијент вибрационог побуђивања расте са укљученим деловањем хомогеног магнетног поља укрштеног са DC електричним хомогеним пољем. Анализа асиметричне моде осциловања, представљена у поглављу истраживања ове докторске дисертације, врло је значајна са становишта дисоцијације молекула CO_2 . Детаљна анализа вибрационог побуђивања у условима укрштеног DC електричног и магнетног поља дата је у једном од радова који улази у истраживања ове докторске дисертације (Vojnović et al. 2019). Подробним приступом изложеним у поменутом раду пружа се довољан сет података за примену у симулацији интеракције DC гасног пражњења са површинама целулозних материјала будући да је рачунарски код прилагођен и овој врсти екстерног напајања. Због својих предности истраживања су базирана на деловању RF поља са укљученим могућностима даљег развоја деловања DC поља.

Технологија плазма третирања користи се у многим производним индустријама, посебно у површинској обради компоненти за аутомобилску и ваздухопловну индустрију као и у оквиру биомедицинског сектора. Обрада површине хладним плазмама нуди предности у погледу заштите животне средине (кроз смањену употребу токсичних течности), не уништава позитивне карактеристике влакана, ефикасан је и економичан процес. (Chabert et al.2011, Radetic et al.2007)

1 Плазма

1.1 Карактеристике плазме

Плазма је јонизован гас који је на макроскопском нивоу приближно електрично неутралан као последица једнаких просторних густина наелектрисања (јонизован гас унутар области позитивног светлећег стуба). Узрок таквог стања јесте слабо електрично поље које га карактерише и самим тим доводи до смањеног усмереног кретања честица што води ка њиховој хаотичној расподели. Плазма је такође четврто стање материје чији су конституенти позитивно и негативно наелектрисани јони, електрони као и неутрални атоми, фотони, метастабилни и други конституенти.

У зависности од фреквенције електричног поља плазма се понаша као проводник на нижим фреквенцијама док је на вишим фреквенцијама у улози диелектричног медијума. (Chabert et al.2011)

Када говоримо о степену јонизације (однос густине наелектрисаних честица плазме и неутралних молекула), плазма може да буде потпуно јонизован гас (100%) или делимично јонизован (10^{-4} - 10^{-6}). Поред астроплазме, у чијем облику је већина видљиве материје свемира, у погледу лабораторијски реализоване плазме можемо да разликујемо две врсте и то: високотемпературну или термалну (фузија) и нискотемпературну или нетермалну (гасно пражњење) (Vogaerts et al. 2002). Нискотемпературна или хладна плазма је интересна сфера истраживања ове докторске дисертације у погледу моделирања лабораторијске примене. С тим у вези плазма за индустријску примену је делимично јонизована и нискотемпературна при чему се добија електричним пражњењем кроз радни гас уз помоћ извора напајања који могу бити једносмерни (DC) или временски променљиви (RF). (Chabert et al.2011)

Плазма може бити у стању термодинамичке равнотеже (температуре конституената су једнаке) као и у стању термодинамичке неравнотеже (температуре електрона су знатно веће од температуре присутних честица веће масе (јони, атоми, молекули, слободни радикали). С тога плазме се могу поделити и на високотемпературне (које спадају у групу равнотежних) и нискотемпературне (нетермалне) које спадају у групу неравнотежних.

Температуре конституената плазме обично нису једнаке али са повећањем притиска добијају се услови за раст броја судара између електрона и тежих честица. Како су електрони релативно мале масе лако бивају убрзани екстерним електричним пољем при чему долази до повећаног броја нееластичних судара и самим тим опадања енергије електрона што у крајњој линији доводи до (квази) термодинамичке равнотеже.

За овакав тип плазме одређују се неравнотежне функције расподеле по енергијама или брзинама које су различите у зависности од врсте радног гаса као и интензитета редукованог електричног поља (E/N). Из таквих врста расподела могуће је добити информације о карактеристикама конституената плазме као и њихове међусобне интеракције (коэффициенти брзине одређених сударних процеса, транспортни параметри).

Неретко се за плазму користи и термин „локална термодинамичка равнотежа (енгл. LTE)“, који означава једнаку температуру честица плазме у једној њеној локализованој области будући да температура чак и код равнотежних плазми варира у простору гасног пражњења. У овој докторској дисертацији нискотемпературна, делимично јонизована и неравнотежна плазма која се добија гасним пражњењем биће предмет даљег истраживања у сврху третирања целулозних узорака.

С тим у вези праћењем и подешавањем одређених плазма параметара као што су електрично поље, низак притисак и проток могуће је реализовати температуру гаса приближно једнакој собној температури (нискотемпературне плазме) и истовремено постићи

жељене особине молекула гаса погодних за даљу примену у модификацији и третирању површина материјала. (Radetić at al. 2004)

Код плазми са константим напонем напајања електрода (DC) гасно пражњење добија се при реализованој довољно великој разлици потенцијала између две електроде у радном гасу унутар коморе. При индуковању гасног пражњења неопходно је одредити оптималан опсег напона напајања који зависи од самог радног гаса као и примењеног притиска. Уколико је вредност напона ниска електрони неће добити довољно енергије потребне за јонизацију атома и молекула радног гаса, док уколико је напон превисок електрони ће се кретати пребрзо што такође доводи до малог степена јонизације. Такође, одређен број електрона емитује катода у реактору секундарном емисијом који затим бивају убрзани електричним пољем ка аноди и самим тим спремним за интеракцију са конституентима радног гаса.

Најбитније врсте интеракције јесу нееластични судари (јонизација и екситација електронима). Сама екситација праћена деекситацијом доводи до појаве зрачења док процес јонизације доводи до стварања нових електрона и јона. Тако створени јони бивају убрзани електричним пољем ка катоде изазивајући поменути секундарну емисију електрона. Такав механизам чини плазму одрживом.

Уколико је на електродама примењена довољно велика (временски независна) разлика потенцијала могућа је појава скидања површинског слоја електроде. Површина се на тај начин модификује интеракцијом односно бомбардовањем јонима из области омотача плазме будући да је концентрација јона у поменутих областима већа од концентрације електрона. Електрони заправо унутар регије омотача плазме доживљавају рекомбинацију или дифузију ка зидовима бивајући заустављени електричним пољем без обзира на већу мобилност у односу на јоне. На тај начин не само да се ствара емисија секундарних електрона као последица сударне интеракције јона и површине електроде већ је могућа и физичка модификација њене површине односно одвајање атома материјала од кога је електрода израђена (енгл. „sputtering“). Тако настали атоми крећу се кроз плазму где могу доживети јонизацију или побуђивање (екситацију). Уколико атоми не доживе наведене сударне процеси могу се наталожити на површини електроде/електрода. Након неког времена електрода (једна или обе) бивају прекривене изолационим слојем, нагомилавањем позитивног или негативног наелектрисања, који их на тај начин чине непроводним и самим тим долази до гашења тињавог пражњења. И такав тип гасног пражњења проналази своју практичну сврху као што је анализа непроводних материјала или наношење танких филмова. DC пражњење реализује се у опсегу притиска од приближно 1 Pa до реда величине атмосферског притиска, струја је реда mA док је опсег примењеног напона од 300 V до 1500 V.

Како би обе електроде биле проводне током жељеног периода гасног пражњења потребно је довести наизменични напон чиме се постиже да обе електроде буду наизменично катода и анода. На тај начин нагомилана наелектрисања на електродама, у току једног полупериода наизменичног напона, бивају неутралисана наелектрисањима опозитног знака у току другог полупериода осциловања поља односно деловања наизменичног напона. Такво пражњење добијено деловањем наизменичног поља у опсегу фреквенција од 10^5 MHz до 10^{11} MHz назива се високофреквентно пражњење и може се поделити на област радиофреквентног и област микроталасног пражњења. Стварање плазме пробојем гаса при фреквенцији екстерног електричног поља у интервалу од 10^5 Hz до 10^8 Hz назива се радиофреквентно пражњење (RF) док опсег од 10^9 Hz до 10^{11} Hz представља микроталасно пражњење.

Код RF пражњења, након довођења напона напајања на электроду, осцилација електрона јавља се све док не добију довољно енергије која одговара прагу јонизације атома односно молекула радног гаса. На тај начин стварају се услови за мању апсорпцију електрона на електродама и дифузију на зидове цеви односно за већи степен јонизације у поређењу са DC пражњењем.

Плазма се ствара пробојем радног гаса услед јонизације упадним електронима (тзв. „ α режим“) када је испуњен услов да је број електрона који на тај начин настане већи од броја електрона који се изгуби захватом или дифузијом на зидове цеви. (Vogaerts et al.2002)

Дакле механизам одрживости RF плазме јесте јонизација електронима који се налазе у радном гасу (електронегативни гасови). Понашање електрона и јона у RF плазми није идентично и управо ту различитост одговора на деловање временски зависног поља дугују различитим масама. Будући да је плазма електронеутрална јавља се одзив плазме услед деловања екстерног електромагнетног поља који се назива фреквенција плазме. Реципрочна вредност фреквенције плазме представља временски интервал потребан за одговор плазме на деловање екстерног агенса. Уколико је хомогено електрично поље променљивог карактера плазма може да осцилује заједно са пољем ако је испуњен услов да је фреквенција екстерног поља много мања од фреквенције саме плазме. Кружна фреквенција осциловања електрона (плазмена фреквенца) описује се формулом:

$$\omega_{pe} = ((n_e e^2)/(m_e \epsilon_0))^{1/2} \quad [1.1]$$

при чему лаки електрони прате промену електричног поља у јединици времена. С обзиром да је маса јона обрнуто пропорционална фреквенцији осциловања поља, лакши јони пратиће осциловање примењеног RF електричног поља за разлику од тешких јона који реагују тек на временски усредњена електрична поља.

Будући да се плазмена фреквенца изражава као $\omega_{pe}/2\pi$ обрнуто пропорционална вредност јесте време које је потребно да плазма покаже одзив на екстерно деловање односно време које је потребно електронима да пређу пут једнак Дебајевом радијусу крећући се термалном брзином. (Labat 1991)

1.1.1 Плазма реактори

Постоје разни облици плазма реактора у зависности од бројних примена па се тако њихова различитост огледа у конфигурацији система, распореду и броју коришћених електрода, затим врсте извора напајања, положаја третираног материјала итд. Самим тим можемо направити грубу поделу на AC и DC реакторе затим капацитивно и индуктивно купловане.

У циљу третирања полимерних и текстилних материјала већином се користе RF реактори (индуктивно и капацитивно купловани) због својих особина којима се могу издвојити као бољи избор у односу на DC и друге реакторе који ће бити предмет детаљније анализе.

Наиме RF пражњење карактерише већи степен јонизације као и рад под примењеним већим притисцима у односу на притиске DC гасног пражњења. У DC режиму пражњења практично је немогуће одржати плазму услед таложења диелектричних материјала на електродама за разлику од RF пражњења где стварање поменутих слојева на електродама због природе механизма одрживости плазме не утиче на њену одрживост.

У поређењу са микроталасним пражњењем RF плазма се поново издваја као бољи избор због одређених карактеристика које јој дају предност у примени. Заправо код микроталасних пражњења један од првих проблема јавља се у погледу саме таласне дужине (2.45 GHz) која карактерише поменуто пражњење с обзиром да одговара дужини од 12 cm што је прилично мала дужина у односу на физичку дужину реактора. Мала дужина пражњења узрокује нехомогену плазму већег дела запремине коморе реактора. Код RF реактора ситуација са хомогеношћу плазме потпуно је супротна будући да је фреквенција RF извора напајања 13.56 MHz што одговара физичкој дужини од 22.1 m, знатно већој од дужине коморе реактора.

Самим тим као последица јавља се хомогена плазма у запремини коморе реактора и као таква намеће се као бољи избор за третирање материјала у односу на плазму добијену микроталасним пражњењем.

У сваком од поменутих случаја плазме, RF или DC, већи део запремине коморе заузима квази-неутрална плазма која је одвојена од зидова коморе и других површина уским регионом кога карактерише постојање позитивних јона. Ови гранични слојеви, или „омотачи“ („плаштеви“), обично имају дужину мању од једног центиметра.

Као такви настају као последица разлике између покретљивости електрона и позитивних јона. Потенцијална структура односно градијент потенцијала у плазми тежи да ограничи електроне и да избаци позитивне јоне у омотаче (енгл. „Sheaths“). (Chabert et al.2011)

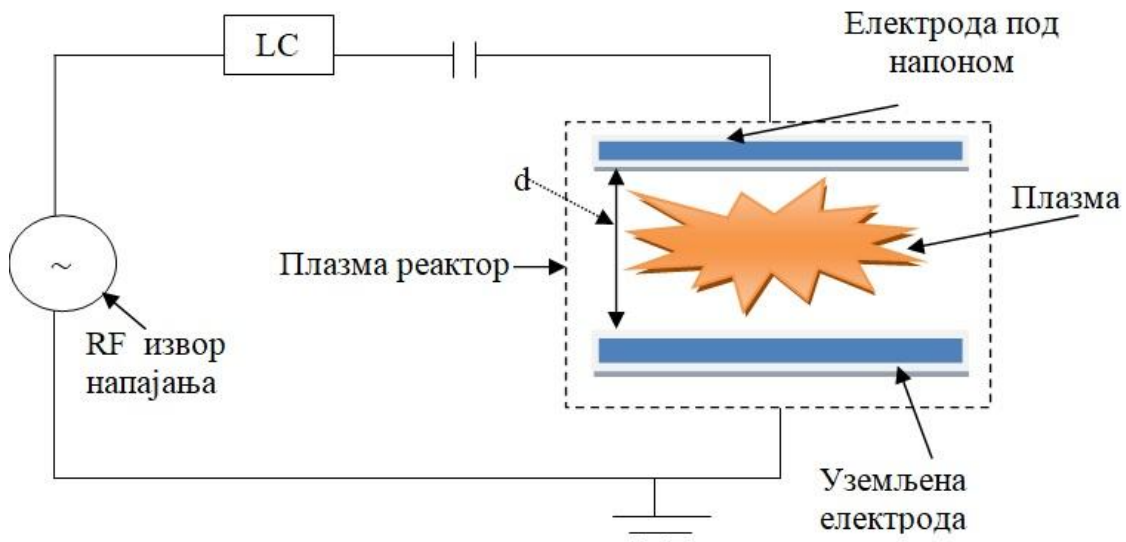
1.1.1.1 RF плазма реактори (индуктивно и капацитивно купловани)

Најчешће коришћена фреквенција при радиофреквентном (RF) пражњењу је 13.56 MHz која је део међународног договора у циљу избегавања сметњи у телекомуникацијама и радио везама. Довођењем високофреквентног, наизменичног и временски зависног напона на електроде ствара се разлика потенцијала односно електромагнетно поље при чијем деловању електрони осцулују око својих положаја унутар радног гаса. У том случају говоримо о капацитивно куплованој плазми (енгл. „Capacitively coupled plasma“, CCP) будући да се електроде заједно са доведеним наизменичним напоном понашају као кондензатор.

Други начин за реализацију електричног поља јесте пуштање струје високе фреквенције кроз соленид који се налази на цеви унутар које је радни гас ниског притиска. На тај начин ствара се електромагнетно, такође високофреквентно, поље дуж соленида које у унутрашњости цеви индукује електрично поље. Плазма настала пражњењем у таквој конфигурацији система назива се индуктивно куплована плазма (енгл. „Inductively coupled plasma“, ISP).

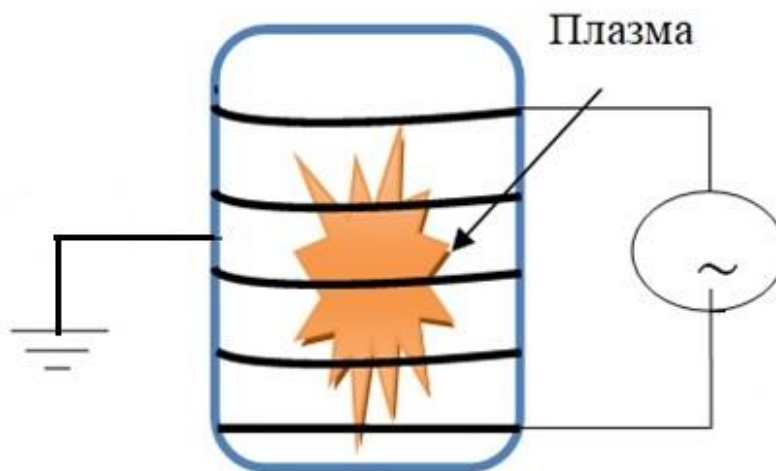
RF капацитивно купловани реактори (CCP) предмет су бројних истраживања и усавршавања данашњице где се, између бројних примена, издваја употреба у циљу смањења храпавости материјала, чишћења нечистоћа на површинама узорака као и стерилизација материјала у медицини, наношење танких слојева на третиране узорке, истраживање морфологије материјала, промена хемијског састава итд. (Huang et al. 2006, Bogaerts et al. 2002, Radetić et al.2004)

Један CCP реактор је систем који се састоји од две паралелно постављене електроде које се налазе у вакуумској комори на одређеном растојању од 3 cm до 5 cm . На електроде се доводи наизменични напон фреквенције 13.56 MHz и снаге у опсегу од 100 W до 1 KW. Карактеристичан притисак радног гаса је у опсегу од 1 Pa до 100 Pa што представља променљив параметар у зависности од примењеног гаса односно жељеног ефекта при третирању узорака док је густина плазме карактеристична за овај тип реактора од 10^{15} до 10^{16} m⁻³.



Слика 1.1 Пример шеме капацитивно куплованог реактора (ССР)

Када говоримо о радио фреквентним индуктивно куплованим реакторима (RF ICP) гасно пражњење се реализује под деловањем електромагнетног поља индукваног од стране индуктивног калема. Наиме, кроз калем који се налази са спољашње стране реактора пропушта се радиофреквентна струја која ствара магнетно поље које је временски зависно. Такво поље индукује електромагнетно поље које делује на радни гас плазме на начин стварања гасног пробоја односно пражњења. Притисак у овом типу реактора је низак (реда величине испод 50 mTorr-a) а редуковано електрично поље довољног интензитета за остваривање нееластичног сударног процеса - јонизације. (Fridman 2008) Такође, врло интересантно код овог типа реактора јесте могућност контролисања енергије јона који делују на површину узорка за третирање (који се налази на електроди) подешавањем напона између електроде и плазме екстерним извором напајања. Број јона који делује по јединици површине узорка зависи од подешавања снаге која се доводи калему који се налази око реактора. С тим у вези могуће је контролисати како енергију јона тако и флукс јона чиме се издвајају као бољи избор за третирање узорака у односу на ССР реакторе.



Слика 1.2 Пример шеме индуктивно куплованог реактора

1.1.2 Тињаво пражњење

Овакав вид гасног пражњења спада у самостално пражњење који се реализује под одређеним условима у смислу радног гаса (низак притисак у опсегу од 10 до 1000 Pa) и пад потенцијала у близини катоде (реда 100 V). (Labat 1991) Визуелно га одређује више смењујућих светлих и тамних области у зависности од интензитета одређених нееластичних сударних процеса (побуђивања атома и јонизације). Овакав облик пражњења подразумева емитовање електрона са катоде насталих као последица деловања првенствено јона (па и фотона) на катоду (јони и фотони настали су у гасном пражњењу радном гасу) што је и услов одрживости овог типа гасног пражњења.

Области тињавог пражњења су следеће:

- Астонов таман простор
- Катодни (светлећи) простор
- Катодни таман простор
- Област негативног светљења
- Фарадејев простор
- Позитиван светлећи стуб
- Анодни таман простор
- Анодни светлећи простор

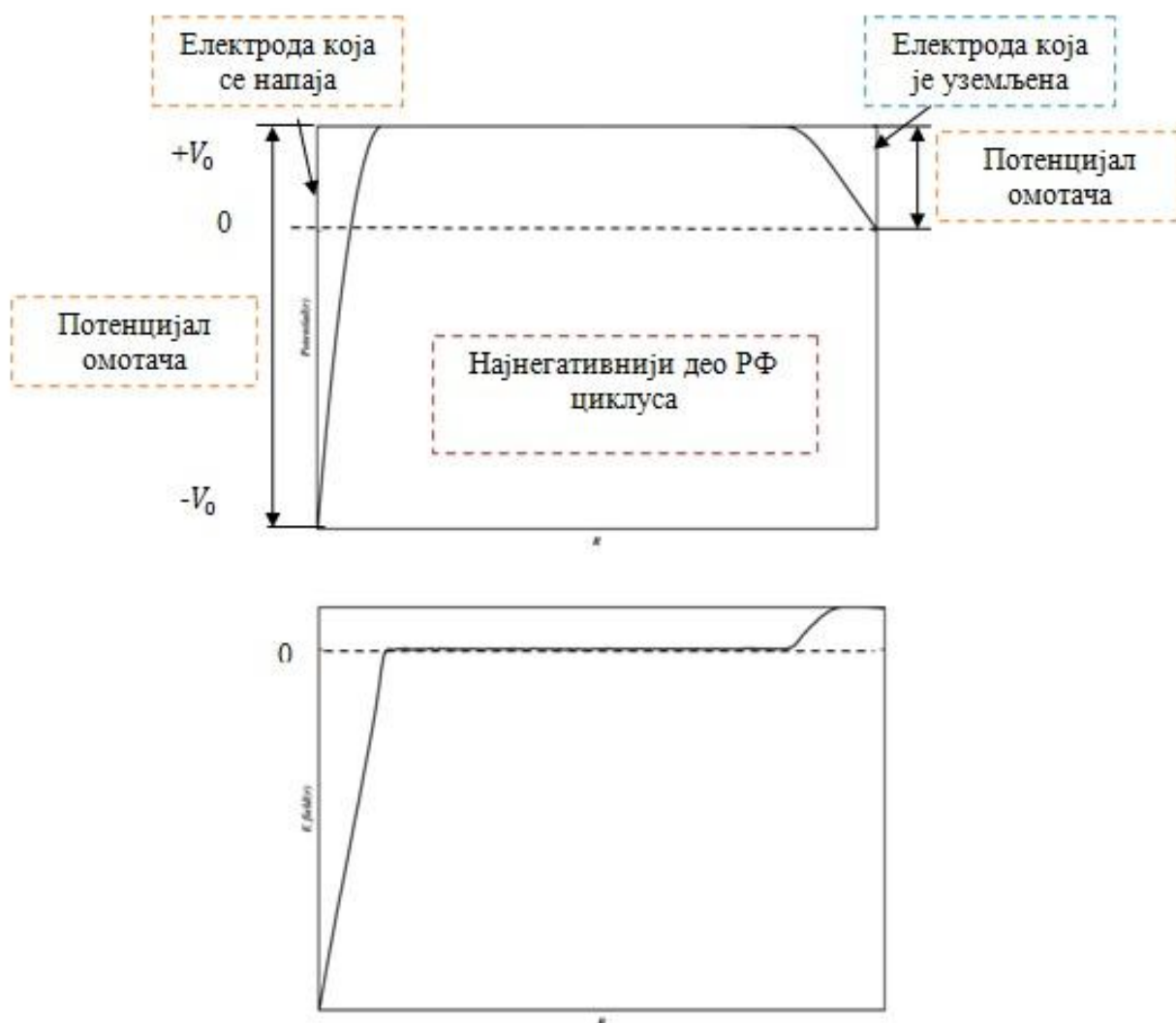
- ✓ Астонов простор налази се поред катоде, област интензивног електричног поља, и представља таман простор унутар кога електроне карактерише недовољна енергија неопходна за побуђивање атома радног гаса плазме при сударној интеракцији. Насупрот томе јавља се интензивна рекомбинација спорих електрона и позитивних јона који долазе из суседних области па самим тим карактерише га таман регион.
- ✓ Катодни светлећи простор подразумева електроне којима је својствена највећа енергија потребна за побуђивање атома радног гаса. Дакле, максимална енергија их карактерише као последица високог градијента потенцијала, дајући им довољну енергију за побуђивање при интеракцији са радним гасом. Самим тим примећује се светлећи простор катоде у коме се, као последица нееластичних судара, јавља релативно велика просторна густина јона. Просторне координате ове области зависе од врсте радног гаса и примењеног радног притиска.
- ✓ Катодни таман простор је област интензивне јонизације као последица чињенице да је енергија електрона већа од вредности прага енергије потребне за побуђивање атома радног гаса што резултује мање вероватним догађајима у виду екцитације. Наиме, представља веома важну област за одржавање гасног пражњења у целини јер разлика потенцијала опада на релативно малом простору резултујући интензивним електричним пољем. Управо поменута разлика потенцијала (градијент потенцијала) убрзава електроне који добијају енергију која је неопходна и довољна за сударни процес - *јонизацију*. Јони створени у овој области, као један од производа сударног процеса, бивају убрзани ка катоде делујући на њу бомбардовањем њене површине. На тај начин стварају се електрони (секундарни) који поново учествују у процесу јонизације радног гаса обезбеђујући на тај начин одрживост гасног пражњења. Ова област назива се тамном због присутне интензивне јонизације.
- ✓ Област негативног светљења карактерише изједначена просторна густина позитивних и негативних набоја што резултира електричним пољем слабијег интензитета у односу на област катодног тамног простора. Заправо, електрони који се нађу у овој области спорије се крећу ка аноди док се настали јони (процесом

- побуђивања радног гаса које је у овој области интензивније у поређењу са катодним тамним простором) крећу ка катоди учествујући у процесу секундарне емисије.
- ✓ Фарадејев простор је област хаотичног кретања електрона као последица смањеног интензитета електричног поља. Електрони који излазе из области негативног светљења немају довољну енергију за процесе јонизације и побуђивања радног гаса па долази до рекомбинације електрона и постојећих јона ове области. Самим тим смањује се густина електрона чијем смањењу доприноси и дифузија електрона на зидове па је простор у целини таман.
 - ✓ Позитиван светлећи стуб карактерише област радијалног деловања електричног поља смањеног интензитета условљавајући неуређено кретање честица познато као хаотично кретање. Електронима ове области својствена је кинетичка енергија довољна за процесе јонизације и побуђивања атома радног гаса а сама област је најприближнија моделу плазме.
 - ✓ Анодни таман простор подразумева електроне чија кинетичка енергија није довољно велика за вршење процеса побуђивања атома радног гаса плазме.
 - ✓ Анодни светлећи простор је светлији регион у поређењу са облашћу позитивног светлећег стуба и анодног тамног простора. Електрично поље се повећава као последица повећања густине негативног набоја будући да се електрони убрзавају електричним пољем аноде насупротив јона који се усмеравају супротно од кретања јона.

Од интереса за симулацију третирања полимерних (цеулозних) материјала плазмама јесу области при катоди чије дужине зависе од гаса (природе и притиска) и електрода (материјала, облика, димензија и међусобног растојања). Тамне области тињавог пражњења карактерише смањена просторна концентрација електрона насупротив концентрацији јона будући да се „светљење“ одређене области јавља као последица деексцитације побуђених стања насталих нееластичним сударним процесима у плазми.

Кретање честица у прикатодној области је врло интересантно будући да се у зони „негативног“ светљења дешава усмерено кретање док се у области светлећег стуба може приметити хаотично кретање. Такође, уколико се промени растојање између катодне и анодне, задржавајући све остале услове гасног пражњења (исти гас, притисак, исте електроде) не мењају се дужине прикатодних области већ промену доживљава само позитиван стуб у погледу дужине у простору.

Графички приказ области тињавог пражњења са реализованим RF напоном гасног пражњења и електричним пољем у међуелектродној области налази се на слици 1.3. Временски зависни напон и електрично поље добијени су компјутерским моделирањем методом „Честица у ћелији“ (енгл. „PIC“). Детаљна анализа ове методе представљена је у поглављу 2 ове докторске дисертације.



Слика 1.3 Графички приказ: а) простор између две електроде реактора (области тињавог пражњења) б) потенцијал RF циклуса добијен „PIC“ методом в) електрично поље које прати потенцијал RF циклуса добијен „PIC“ методом

1.1.3 Област катодног пада потенцијала

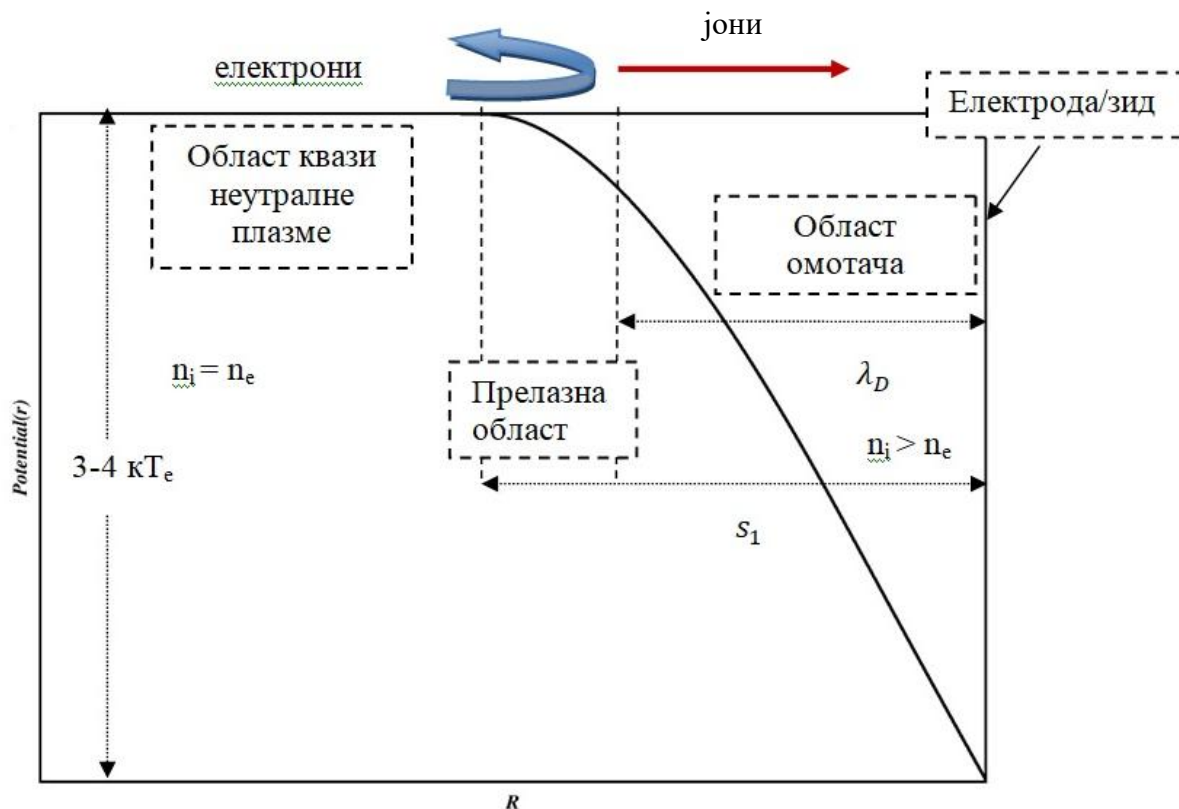
Катодна област тињавог пражњења подразумева електроне који су настали већински секундарном емисијом из материјала катоде (γ процеси при интеракцији катоде са јонима радног гаса) у процесу бомбардовања површине катоде јонима насталим у плазми. На тај начин емитовање електрона представља својеврсну везу катодне области са осталим областима плазме узимајући у обзир да је главни механизам одрживости гасног пражњења.

Као што можемо видети на слици 1.4 у прикатодној области постоје приближно три подобласти које се односе на квази неутралну плазму, прелазну област и област омотача плазме или граничну област (енгл. „Sheath“). Област која се односи на запремину простора у оквиру ког плазма није неутрална карактерише просторна дужина која се назива Дебајевом дужином (λ_D). У оквиру ове сферне области електрично поље има велики утицај на просторна наелектрисања у поређењу са другим областима плазме. Дебајев радијус за електроне и за јоне износи, респективно: (Labat 1991)

$$r_{De} = \sqrt{\frac{kT_e \epsilon_0}{e^2 n_e}} \quad [1.2]$$

$$r_{Dj} = \sqrt{\frac{kT_j \epsilon_0}{e^2 n_j}} \quad [1.3]$$

За део периода осциловања RF електричног поља, када је $\Omega t=0$, пад потенцијала дешава се само на десној електроди (катоди) па самим тим плазма постоји између леве електроде и граничне области која обухвата простор дебљине s_1 формиран између десне електроде и плазме (слика 1.4). Дакле између леве електроде и саме плазме не постоји пад потенцијала а област плазме карактерише једнака густина електрона и јона. У случају када је $\Omega t=\pi$ дешава се потпуно опозитан процес. У било ком другом тренутку периода осциловања RF поља, потенцијал плазме већи је од потенцијала било које електроде у систему. У супротном плазма не би била одржива будући да број електрона потребан за пробој радног гаса не би био довољан. Граничне области око електрода осцилују у току периода осциловања екстерног RF извора напајања па сума напона граничних области током посматраног периода осциловања остаје константна. Када је у питању RF пражњење области омотача се смањују или повећавају у складу са осциловањем поља док се код DC пражњења област омотача одржава константном у току временског периода гасног пражњења.



Слика 1.4. Катодни пад потенцијала у RF гасном пражњењу (пример добијен методом „Честица у хелији“).

1.2 Сударне интеракције (процеси) у плазма реакторима

У реактору је могуће очекивати читав дијапазон сударних интеракција које се одигравају будући да плазма подразумева велики број честица (конституената) што доприноси њеној комплексности у целини. Дакле, на првом месту могуће су интеракције у виду нееластичних судара електрона и честица веће масе као и међусобни судари тежих честица. Такође могуће су интеракције честица плазме и одређених површина које су у непосредном контакту са плазмом (електроде, узорци унети у плазму у циљу третирања, зидови коморе). Овакав тип интеракције је врло интересантан будући да је при таквом контакту могуће раскидање одређених хемијских веза на површини материјала уколико између осталог енергија упадне честице одговара енергији прага међуатомске везе.

Самим тим сударни процеси у плазми су веома комплексни будући да плазма медијум подразумева велики број врста конституената. За одређивање само неких параметара као што су оптималан притисак радног гаса, фреквенција и снага извора напајања, конструкција реактора и временског интервала третирања материјала неопходно је познавати међусобне интеракције конституената плазме као и интеракције плазме и површине третираног материјала што је свеукупно велики изазов. Међутим, бројне су примене нискотемпературних плазми у разним областима постојећих професија. Сходно томе предмет су истраживања и рада на унапређењу лабораторијске реализације и остваривања крајњег циља у погледу модификације узорака у складу са потребама данашње индустрије. Тако се између осталог ствара потреба за развојем компјутерских симулација гасног пражњења које би дале довољно излазних података значајних за примену у лабораторијским условима чиме би се потенцијалне потешкоће практичне реализације смањиле и успешно превазишле.

1.3 Методе у дијагностици плазме и третирању материјала

Познавање механизма сударних процеса реализоване плазме, карактеристике и концентрација честица плазме као и промене морфологије третираних материјала неопходно је при постизању било какве модификације површине третираног материјала. Жељени ефекат на третираном материјалу такође зависи и од избора самог гаса, врсте и снаге електричног напајања, брзине протока и притиска радног гаса, природе и интеракције честица унутар плазме и других услова гасног пражњења. Будући да су данас доступне разне методе за дијагностику радних услова гасног пражњења и плазмом третираних површина узорак у оквиру истраживања ове докторске дисертације коришћене су методе погодне за праћење експерименталних услова. Дијагностика индукованих плазми у истраживању ове тезе подразумева одређивање функције расподеле енергије електрона у плазми (EEDF) док се дијагностика површине третираних материјала, узорак, најчешће врши помоћу методе базиране на инфрацрвеној спектроскопији са брзом Фуријеовом трансформацијом (FTIR). Такође, за оптичку дијагностику гасног пражњења неретко се користи метода-оптичко емисиона спектроскопија (OES) која има сврху у добијању спектра зрачења када се ради о емитованом зрачењу у области видљивог дела електромагнетног спектра зрачења. У наредним поглављима поменуте коришћене методе у дијагностици моделиране и експериментално реализоване плазме биће предмет детаљније анализе.

1.3.1 Неравнотежна функција расподеле енергије електрона у плазми (EEDF)

Нискотемпературне, хладне, плазме настају одређеним сударним процесима електрона и молекула радног гаса (јонизација, побуђивање и дисоцијација молекула) при чему електрони бивају убрзани екстерним електричним пољем или неретко укрштеним електричним и магнетним пољем. Као последица деловања екстерног електричног поља електроне карактерише потребна кинетичка енергија, већа или једнака енергији прага, за учествовање у поменутим нееластичним сударним процесима. Тако убрзани електрони одржавају гасно пражњење па у реалном случају расподела брзине електрона ансамбла у плазми није изотропна. При нееластичним сударима побуђених честица и електрона долази до промене енергије електрона при чему се мења и унутрашња енергија молекула. У зависности од типа сударног процеса и расподеле енергије међу учесницима сударног процеса, мења се температура електрона у плазми што се свакако одражава и на промену функције расподеле енергије електрона. Нееластичан тип интеракције електрона и честица плазме утиче не промену расподеле и као такав узрочник предмет је проучавања како у теоријском тако и у експерименталном смислу. Дакле електрони унутар хладних плазми нису моноенергетски, већ могу имати различите међусобне енергије као и једнаке, мање или веће, укупне енергије у поређењу са енергијама побуђених конституената индуковане плазме. Самим тим јавља се потреба за познавањем расподеле енергија електрона гасног пражњења. Расподела енергије електрона у хладним плазмама могу се апроксимирати Максвеловом (равнотежном) или Драјвстеновом (неравнотежном) функцијом расподеле.

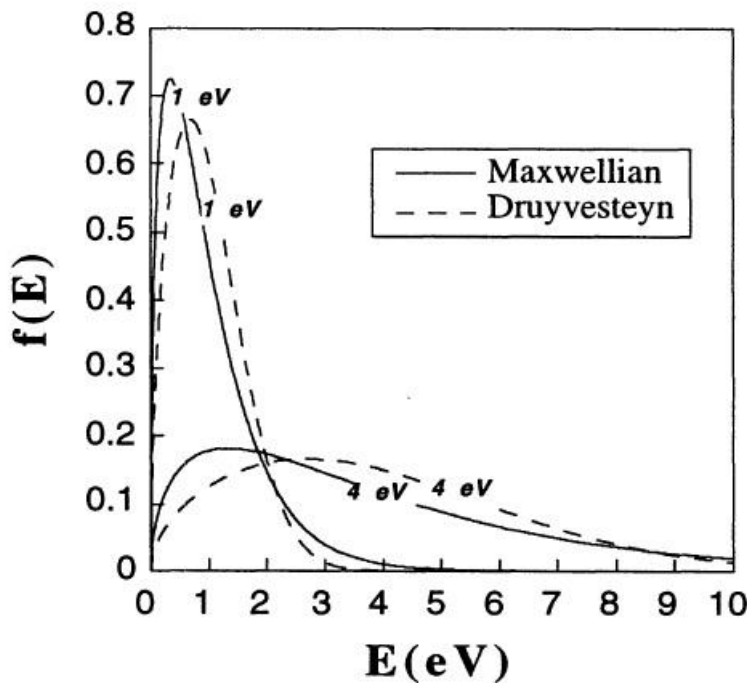
Драјвстернова функција расподеле користи се за приказ енергије електрона индукованих плазми где је температура електрона знатно већа од температуре јона и неутрала плазме (атома, молекула, слободних радикала) што је и главна разлика поменутих функција расподеле с обзиром да се системи плазма честица не налазе у термодинамичкој равнотежи.

Аналитички облик Драјвстернова функције расподеле енергије електрона дат је изразом (Li et al.1999):

$$f_D(\varepsilon) = \frac{0.5647n_e}{(kT)^{3/2}} \sqrt{\varepsilon} \exp\left[-(-0.243) \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^2\right] \quad [1.4]$$

Максвеловом функцијом расподеле апроксимирају се расподеле енергије електрона чије су температуре једнаке температурама атома и молекула радног гаса па је самим пертурбација система електричним пољем занемарена а расподела брзина електрона у плазми изотропна. Такође, ова функција расподеле енергије електрона, $f(\varepsilon)$, је униформна у погледу геометрије простора, нормирана, и у аналитичком облику дата је следећим изразом:

$$f(\varepsilon) = 2(kT)^{-\frac{3}{2}} \left(\frac{\varepsilon}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{\left(\frac{-\varepsilon}{kT}\right)}. \quad [1.5]$$



Слика 1.5. Упоредни приказ Максвелове и Драјвстернова функције расподеле енергије електрона у хладим, неравнотежним, плазмама (средње енергије електрона су 1 eV и 4 eV (преузето из Denes et al.1997)

На упоредном, графичком приказу расподела (слика 1.5) можемо да приметимо да независно од изабране функције расподеле за приказ енергије електрона гасног пражњења највећи број електрона карактерише енергија приближно у интервалу од 0.5 до 4 eV. Мањи број електрона веће енергије карактерише сам реп расподеле што физички представља мању могућност јонизације хладних плазми када је енергија упадних електрона у интервалу од 8 до 10 eV (Denes et al.1997).

Познавањем функције расподеле енергије електрона може се израчунати њихова температура помоћу следеће формуле: (Behlman 2009)

$$T = \frac{2}{3} \langle \varepsilon \rangle = \int_0^{\infty} \varepsilon f(\varepsilon) d\varepsilon \quad [1.6]$$

За потребе истраживања ове докторске дисертације, у моделирању интеракције јона плазме и површина целулозних материјала, узоркована је функција расподеле електрона по енергијама добијена Монте Карло методом за одређене услове гасног пражњења. Тако добијена расподела неопходна је за одређивање коефицијента брзине сударних процеса од интереса (јонизација и електронско побуђивање молекула радног гаса) за одржавање гасног пражњења и у погледу третирања полимерних узорака.

1.3.2 Оптичка емисиона спектроскопија (OES)

Како бисмо упознали основне карактеристике плазме често је неопходно прво утврдити врсту егзистирајућих честица, њихову концентрацију па и температуру. С обзиром да су електрони мале масе, и при том играју главну улогу у процесима јонизације и побуђивања атома радног гаса код RF пражњења, неретко је од интереса познавање само њихових поменутих карактеристика које се за плазме виших фреквенција добијају индиректним мерењем односно помоћу спектроскопских метода.

Најчешће коришћена метода у сврху дијагностике састава плазме јесте оптичка емисиона спектроскопија у видљивом ултравиолетном делу спектра зрачења.

Позната је као неинтрузивна техника дијагностике плазме и неретко се користи за мерење електронске густине, температуре електрона, температуре гаса, плазма нагризања/брзине таложења и модификације површине интеракцијом. За тачно мерење и предвиђање ових параметара веома је битно познавати густину реактивних врста која зависи од екстерних параметара система гасног пражњења као што су снага, притисак, проток и други. (Gudimenko et al. 2012)

Принцип рада јесте детекција емитоване светлости, емисије фотона, од стране побуђених конституената плазме преведена у графички приказ у виду оптичких емисионих спектра својствених одређеним елементима. Сваки оптички спектар састоји се од скупова спектралних линија чије појављивање зависи од електронске структуре омотача сваког елемента као и вибрационих мода и ротационих стања у случају молекула. Емисија фотона која се детектује јавља се као последица електронске деексцитације као и вибрационе и ротационе деексцитације са енергетски вишег на енергетски ниже стање. Анализом добијених спектра приказаних у функцији таласних дужина добијају се подаци о врсти честица као и увид у њихову концентрацију унутар плазме. Предности коришћења ове методе су бројне па тако се као једна од најбитнијих издваја чињеница да не пертурбује систем односно да је врло неинвазивна метода. Лако је прилагодљива ширем опсегу примене од лабораторијских експеримената (нуклеарна фузија) до временско-просторног праћења плазме затим у обради материјала и контроли контаминације у току процеса третирања (Devia et al. 2015).

1.4 Инфрацрвена спектроскопија са брзом Фуријеовом трансформацијом базирана на ослабљеној укупној рефлексија (FTIR ATR)

1.4.1 Инфрацрвена спектроскопија

Инфрацрвено (IR) зрачење је област између видљивог (VIS) и микроталасног региона таласних дужина електромагнетног спектра. Област инфрацрвеног зрачења може се поделити у три сегмента: далеки IR сегмент (енгл. „FIR- Far Infrared“), средња област IR дела спектра (енгл. „MIR-Mid Infrared“) и област блиског IR зрачења електромагнетног спектра (енгл. „NIR-Near Infrared“) а поменуте области приказане су табеларно у табели 1.1.

Далека инфрацрвена област зрачења (FIR) подразумева област таласних дужина од 25 до 400 cm^{-1} .

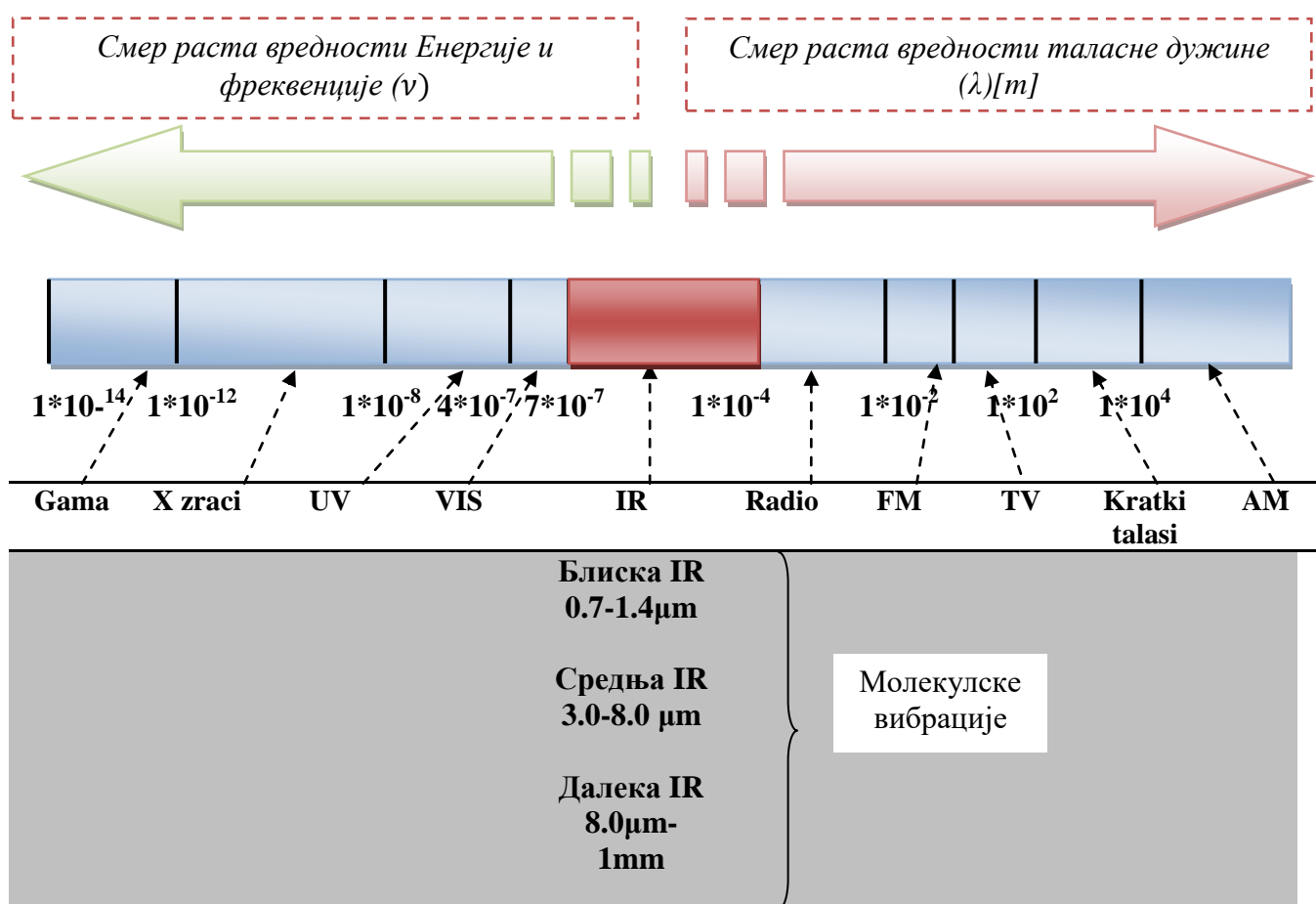
Средња област IR спектра подразумева домен таласних дужина од 400 до 4000 cm^{-1} и веома је интересантна за хемијске анализе узорака будући да подразумева размену енергије између најнижег вибрационог нивоа и првог побуђеног вибрационог нивоа основног електронског стања. Фреквенције овог дела спектра одговарају вибрацијама скоро свих фундаменталних група органских молекула па се и поменуто побуђивање често назива фундаменталним вибрацијама. Спектралне траке које се при том јављају врло су уске и међусобно различите па анализа и идентификација састава испитиваног узорка не представља велики изазов. Средња област инфрацрвеног дела спектра представља веома значајан извор зрачења будући да игра улогу у површинској анализи третираних узорака у експерименталном делу ове тезе.

У блиској инфрацрвеној (NIR) спектроскопији ексцитација молекула се постиже у опсегу таласних дужина између 750 и 2500 nm, што одговара опсегу таласних бројева између 4.000 и 13.000 cm^{-1} . У овом спектралном опсегу, вибрационе моде побуђених функционалних група C-H, C-O, C=O, N-H и O-H су истезање, деформација и маказасте вибрације. За разлику од спектралних трака средње области инфрацрвеног дела спектра базираних на фундаменталном побуђивању за ову област зрачења карактеристичне су овертонске траке и комбиноване вибрације. (Hostettman et al.2014)

Када је у питању одређивање унутрашњих фрагмената вишеатомских молекула веома је важна инфрацрвена спектроскопија. Анализом инфрацрвених вибрационих спектра могу се добити јединствене информације о унутрашњој грађи молекула као и хемијској структури унутар истих.

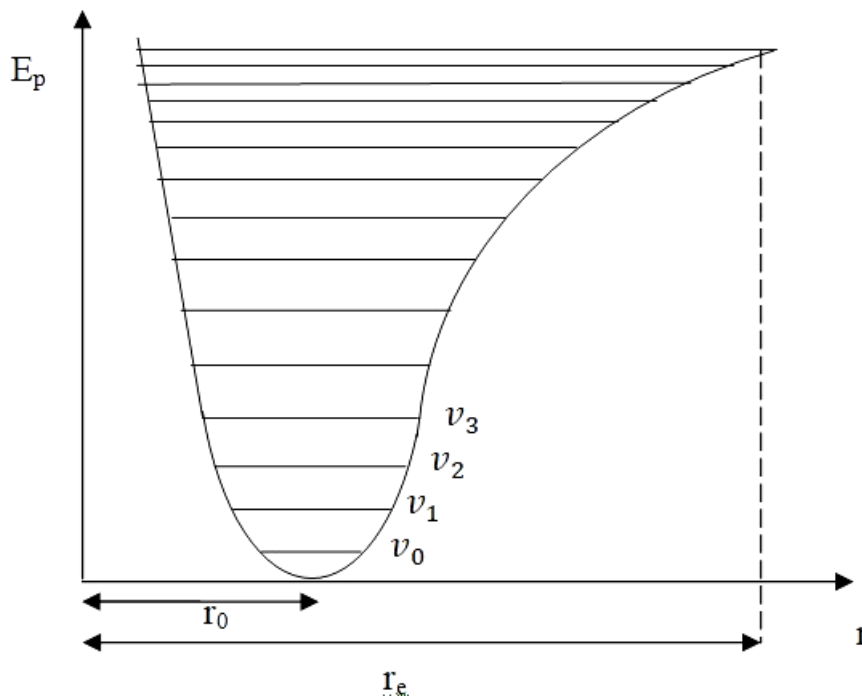
Наиме, помоћу вибрационих спектра могуће је одредити дужину веза као и њихове међусобне углове, затим константу силе као и потенцијалну енергију. У области аналитичке хемије користи се за идентификацију молекула као и њихових саставних делова. (Belić 2000)

Табела 1.1. Домени таласне дужине у области инфрацрвеног дела спектра електромагнетног зрачења



1.4.2 Вибрација молекула

Како бисмо разумели сложено кретање молекула често полазимо од најједноставнијег случаја а то је молекул кога чине два атома. Кретање таквог молекула заправо подразумева вибрације атома који га чине. Атоми вибрирају око сопствених равнотежних положаја односно периодично се приближавају и удаљавају у односу на равнотежне положаје али дуж једне просторне координате која одговара линији њихове међусобне хемијске везе. Фреквенција осциловања двоатомског молекула, који се за мале амплитуде осциловања апроксимира хармонијским осцилатором, описује се Хуковим законом. Реституциона константа односно константа силе директно је сразмерна квадрату вибрационе фреквенције осциловања хармонијског осцилатора. Јачина везе или константа силе зависи од чињенице да ли је хемијска веза једнострука или вишеструка што њен интензитет чини мањим или већим, респективно. Амплитуде осциловања често нису релативно мале па се јавља одступање од Хуковог закона односно појава анхармонијског осцилатора. С тим у вези укупна потенцијална енергија анхармонијског осцилатора тежи енергији дисоцијације молекула односно енергији која је потребна за његов распад на конституенте атоме (слика 1.6). Уместо Хуковог закона, који није примењив за овај случај, за добијање вибрационе енергије анхармонијског осцилатора користи се Морзеова функција која се примењује у Шредингеровој једначини а карактерише вибрационе нивое који нису еквидистантни (слика 1.6). Као последица у спектрима се јавља више вибрационих спектралних пикова за разлику од случаја када је у питању хармонијски осцилатор.



Слика 1.6. Крива потенцијалне енергије двоатомског анхармониског осцилатора са вибрационим нивоима

Имајући у виду природу вибрација вишеатомских молекула са становишта квантне механике инфрацрвени спектри који се јављају као последица њихових вибрација изазваних побуђивањем, веома су занимљиви за анализу. Па тако органски молекули, молекулски осцилатори, изложени деловању инфрацрвеног дела спектра електромагнетног зрачења апсорбују енергију на тачно одређеним фреквенцијама вибрација атома који их чине и при том доживљавају вибрационо побуђивање.

Наиме, када се узорак изложи IR зрачењу молекули унутар узорка доживљавају промену диполног момента апсорбујући фотоне чија енергија одговара квантној разлици енергија два вибрациона нивоа молекула. Хемијске везе, молекули, које карактерише одсуство електричног диполног момента не вибрирају на фреквенцијама упадног зрачења и не апсорбују енергију. (Fan et al.2012)

Апсорпција енергије односно вибрационо побуђивање за последицу даје инфрацрвене спектре вишеатомских молекула а сам механизам побуђивања је последица постојања диполног момента молекула. У оквиру експерименталног дела ове тезе најзначајнији вибрациони пикови јављају се у области од 400 до 4000 cm^{-1} и припадају средњој инфрацрвеној области спектра зрачења. Настају вибрационим побуђивањем суседних вибрационих нивоа а најизраженији вибрациони пикови јављају се при прелазу између нултог и првог основног вибрационог нивоа. Такође, постоје и овертонске спектралне траке које се јављају при размени енергије несуседних вибрационих нивоа, али нису предмет анализе ове тезе будући да је њихов домен таласних дужина изван средње инфрацрвене области електромагнетног спектра зрачења.

1.4.3 Вибрациони спектри вишеатомских молекула

Када су у питању вишеатомски молекули кретање таквих молекула у целини је веома комплексно будући да подразумева суперпозицију основних (нормалних) вибрација које зависе од броја атома у молекулу чије се вибрационо кретање посматра. Свака од поменутих нормалних вибрација подразумева вибрирање атома у молекулу око сопственог равнотежног положаја при чему вибрације поменутих атома карактерише једнака фреквенција и истовремени пролазак кроз равнотежни положај (једнака фаза осциловања).

Код вишеатомских молекула међуатомске хемијске везе могу се посматрати слично двоатомским молекулима будући да су међуатомске хемијске везе заправо у већини случајева одређене паровима везујућих електрона. (Belić 2000)

Нормалне вибрације деле се на:

- Валентне (валенционе, истежуће) (енгл. „stretching“)
- Деформационе (енгл. „bending“).

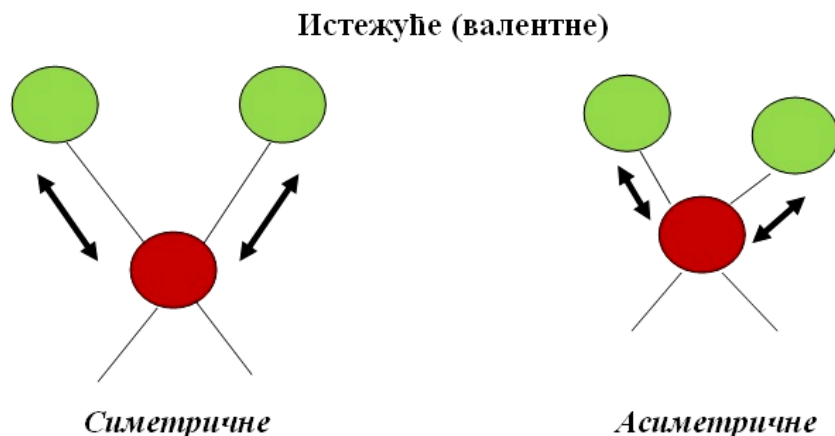
Оваква подела зависи од чињенице да ли се мења дужина хемијске везе између атома унутар молекула или се промена јавља у виду промене угла између линија које прате поменуте везе.

Валентне или валенционе вибрације карактерише промена дужине везе дуж осе, која прати линију везе између атома, при чему угао између линија хемијских веза атома у молекулу остаје непромењен (слика 1.7). Могу се јавити у облику симетричних и асиметричних вибрација. Када су у питању асиметричне валентне вибрације својствена им је виша фреквенција осциловања у односу на симетричне.

Деформационе нормалне вибрације подразумевају промену угла између линија веза атома у молекулу док, на супрот валентним везама, дужина везе између атома молекула остаје непромењена (слика 1.8). Такав вид вибрације може се поделити у четири групе:

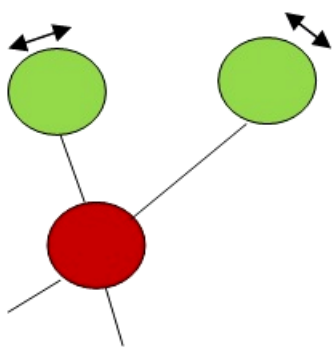
- Маказасте (енгл. „scissoring), δ ;
- Љуљајуће или клацкајуће (енгл. „rocking), δ ;
- Клањајуће или Махајуће (енгл. „wagging), γ ;
- Увијајуће (енгл. „twisting), γ ;

Фреквенција деформационих вибрација нижа је у поређењу са фреквенцијом валентних вибрација с обзиром да је за њихову појаву потребна нижа енергија побуде молекула у више енергетско стање. Деформационе вибрације дешавају се у равни или ван ње па се за обележававање вибрација у том смислу користе ознаке „ γ “ (ван равни) и „ δ “ (у равни).

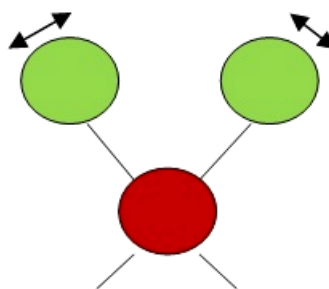


Слика 1.7. Графички приказ валентних вибрација атома у молекулу

Савијајуће (Деформационе) – у равни

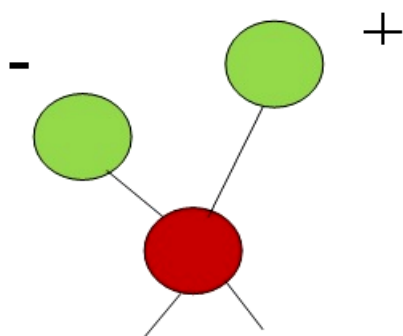


Буљајуће

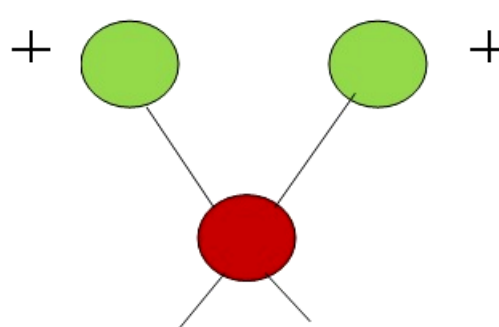


Маказасте

Савијајуће (Деформационе) – изван равни












Усијајуће



Маууће

Слика 1.8. Типови савијајућих вибрација атома у молекулу (Савијајуће вибрационе моде)

Моде осциловања, валентне и деформационе, налазе се у табели 8.1 у поглављу о експерименталној верификацији рачунарског кода симулације којом се моделирају дисоцијације молекула понављајућих целулозних структура коришћених узорак у плазма третирању. У том смислу врло су значајне будући да дају податак о начину вибрације молекулског осцилатора као и фреквенцију (таласну дужину) осциловања при деловању упадног зрачења инфрацрвеног дела електромагнетног спектра зрачења.

Grupa	Rastežuće vibracije (cm ⁻¹)	Grupa	Savijajuće vibracije (cm ⁻¹)
$\equiv\text{C}-\text{H}$	3300		700
	3020		1100
	2960		1000
$-\text{O}-\text{H}$	3680 (gas) ^b 3400 (liquid) ^b		1450
	3350		1450
$\text{C}=\text{O}$	1700		
$-\text{C}\equiv\text{N}$	2100		300
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	2050		
$\text{C}=\text{C}$	1650		
$-\text{C}-\text{C}-$	900		
$-\text{C}-\text{F}$	1100		
$-\text{C}-\text{Cl}$	650		
$-\text{C}-\text{Br}$	560		
$-\text{C}-\text{I}$	500		

Слика 1.9. Фреквенције и моде осциловања одређених група у вишеатомским молекулима (преузето из Belić 2000)

Дакле, вибрациони спектри вишеатомских молекула добијени побудом инфрацрвеним зрачењем електромагнетног спектра карактерише врло сложена прича јер представљају скуп вибрационих пикова (линија) које одговарају различитим фреквенцијама (таласним дужинама) и модама осциловања атома унутар молекула испитиваног (у нашем случају плазмом третираног) узорка. Анализом функционалних група у вибрационом спектру могу се идентификовати молекули јер је константа силе (јачина хемијске везе) истезања и савијања релативно непроменљива код молекула у испитиваном узорку. (Belić 2000)

За анализу плазмом третираних узорака у оквиру ове тезе врло су значајне такозване „скелетне вибрације“. Такав вид вибрација својствен је атомима у молекулу који имају приближно једнаке масе а просторно могу да граде како линеарне тако и прстенасте облике. Вибрације поменутих атома у молекулу су различите у погледу фреквенције па самим тим дају више вибрационих пикова (трака) које се у целини називају „отисак прста молекула“. Домен таласних дужина које их карактеришу припада интервалу од 1400 до 700 cm⁻¹, и познат је под називом „Област отиска прста молекула“.¹

¹ Енгл. „Fingerprint region“

1.4.4 Инфрацрвени спектрометар са брзом Фуријеовом трансформацијом и анализа добијених спектра

Инфрацрвена спектроскопија на бази брзе Фуријеове трансформације може се описати као уједно квалитативна и квантитативна метода аналитичке природе која је нашла широку примену у више области данашњице. Суштински, помоћу једне такве технике идентификују се функционалне групе које су део органских и неорганских једињења која се на тај начин могу препознати и одредити.

FTIR техника са инфрацрвеном спектроскопијом на којој се базира налази веома широку примену као једна од најмоћнијих аналитичких метода. Наиме, може се употребити за карактеризацију састава и структуре широког опсега супстанци (органски и неоргански молекули, једињења и мешавине). Такође, релативно је јефтина техника, врло једноставна за употребу и захтева мале количине супстанце потребне за анализу. То је, дакле, микродеструктивна метода или чак и безразарајућа у целини када се користи бесконтактно. Све више иновација присутно је у производњи FTIR спектрометара па се у складу са тим може применити на много различитих врста узорака, у распону од масивних узорака седимента до чак величине неколико микрометара. (Monnier 2018)

Како је погодна за идентификацију органских једињења користи се и за анализу површине сирове тканине јуте третиране плазмом. (Milošević et al.2022)

FTIR је метода којој је својствен брз одзив, једноставност при употреби, неинвазивна је, веома осетљива на промене хемијске структуре узорка и релативно лака за представљање података мерења. У поређењу са дисперзивним инструментима ова метода има повећану осетљивост (однос сигнал/шум је веома висок), омогућава много већи проток енергије што директно утиче на значајно побољшану спектралну аквизицију. Поменуте карактеристике FTIR спектрометри дугују чињеници да до детектора долази зрачење свих фреквенција постојећих елемената симултано што значи да се интензитети свих спектралних дужина конституената узорка анализирају у истом временском тренутку.

Узорци који се анализирају помоћу ове методе могу бити у сва три агрегатна стања а количина испитиваног узорка варира до реда величине микрограма.

FTIR спектри добијени анализом узорака представљају графички приказ зависности апсорпције, укупне или дифузне рефлексије или ослабљене тоталне рефлексије (ATR) од домена таласних дужина инфрацрвеног дела спектра електромагнетног зрачења.

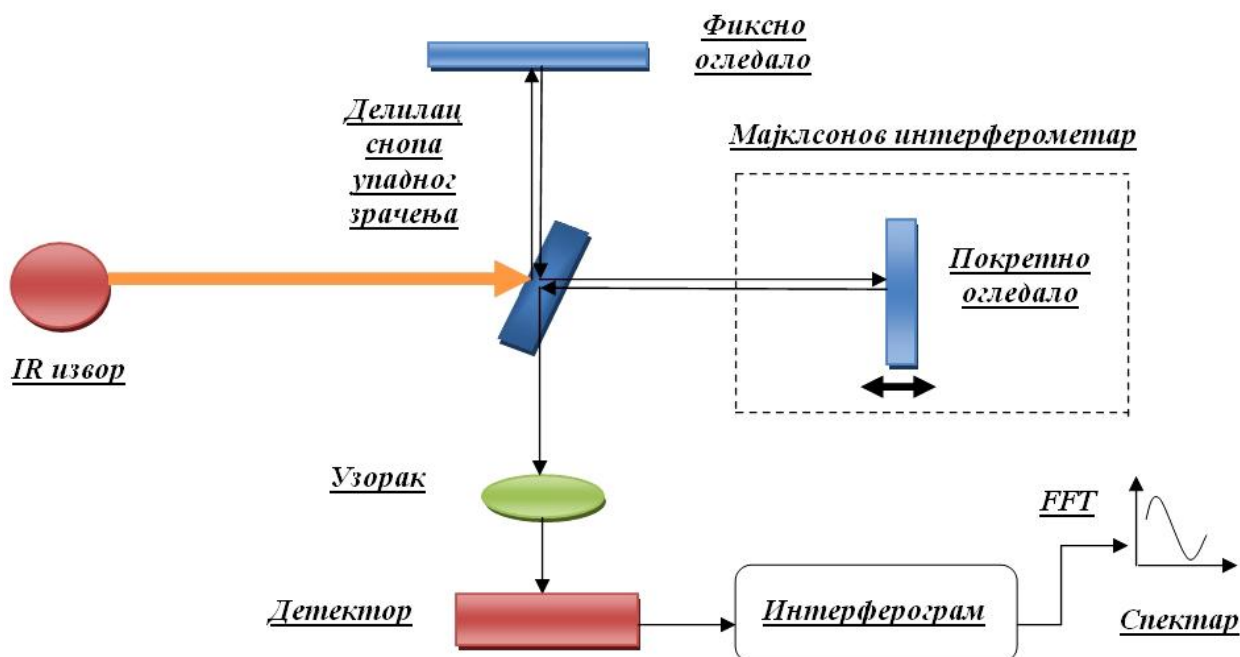
При анализи површине узорака FTIR спектрометром на одређеним таласним дужинама конститутивни елементи испитиваних узорака апсорбују IR зрачење електромагнетног спектра. Фреквенције на којима се дешава апсорпција одговарају фреквенцијама осциловања атома унутар молекула испитиваног узорка при чему се дешава промена диполног момента молекула. Практично принцип рада ове методе представља мерење апсорпције инфрацрвеног зрачења (третираних) узорака помоћу Мајклсоновог интерферометра. Након тога прикупљени сигнали у виду интерферограма се помоћу одређеног математичког алгоритма (Фуријеове трансформације) обрађују у циљу добијања инфрацрвеног спектра. На тај начин FTIR спектрометар прикупља и дигитализује интерферограм затим врши Фуријеову трансформацију на прикупљеним подацима и као излаз даје FTIR спектар. Фреквенција и IR опсег које се јављају као одзив током обраде узорка јединствено карактеришу хемијски састав узорка па се његов IR спектар користи у идентификацији и квантификацији непознатих једињења у узорку.

FTIR спектрометар састоји се из три врло битна градивна дела а то су: извор зрачења, Мајклсонов интерферометар (као најбитнији део инфрацрвеног спектрометра) и детектор (Marinković 2021). С тим у вези основну конструкцију спектрометра чине поменути интерферометар, извор зрачења односно светлосни извор, затим полупропустљиво огледало (енгл. „beam splitter“, делилац снопа упадног зрачења), фиксно и покретно огледало и детектор. На полупропустљиво огледало фокусира се полихроматски светлосни снопа који емитује извор зрачења.

Половина емитованог светлосног снопа зрачења пролази кроз полупропустљиво огледало у правцу и смеру покретног огледала док се други део рефлектује у правцу и смеру непокретног огледала. Након тога пропуштени светлосни снопови бивају одбијени и усмерени ка полупропустљивом огледалу где долази до интерференције. Одмах потом зрачење се усмерава на испитивани узорак где се дешава трансмисија или рефлексија упадног снопа (слика 1.10).

Једна од најпопуларнијих техника данашњице за испитивање биолошких узорака јесте спектроскопија ослабљене укупне рефлексије (ATR) која се базира се на принципу тоталне унутрашње рефлексије која је уједно и метода коришћена при испитивању третираних узорака у експерименталном делу ове тезе. Наиме код ATR методе упадно IR зрачење које долази до кристала (дијамант/германијум) бива тотално рефлектована када је угао између упадног зрачења и површине кристала већи од критичне вредности (функција индекса преламања две површине). Заправо читав процес се дешава када сноп упадног инфрацрвеног зрачења под одређеним углом пада на кристал, који је у блиском контакту са узорком. Контакт између упадног зрачења и кристала (испитиваног узорка) је поновљив па резултира већим бројем рефлексија. Интеракција упадног зрачења са испитиваним узорком подразумева физичко продирање зрачења до дубине од 0.5 до 10 микрометара чиме се енергија упадног зрачења смањује па самим тим упадни сноп IR зрачења бива ослабљен.

Такав сноп светлости смањене енергије, који је у овом случају настао укупном рефлексијом, усмерава се на детектор који излазне податке даје у виду интерферограма. Уз помоћ Фуријеове трансформације добијени интерферограм преводи се у апсорциони спектар инфрацрвеног зрачења у функцији таласне дужине која је карактеристика резултујућег ослабљеног зрачења. Добијен инфрацрвени апсорциони спектар карактеристичан је за сваки узорак сходно његовом хемијском саставу.



Слика 1.10. Блок шема инфрацрвеног спектрометра на бази Фуријеове трансформације

Настали инфрацрвени спектри могу бити приказани и у виду зависности трансмисије од таласне дужине инфрацрвеног спектра зрачења имајући у виду међусобну математичку зависност апсорбације и трансмитанције као и врсте скала (логаритамска и линеарна). Инфрацрвена спектрометрија Фуријеове трансформације (FTIR) користи се и за карактеризацију сложених и специфичних узорака, што није тривијалан задатак за истраживаче. Потешкоће које се могу јавити при примени FTIR методе испитивања површине узорака долази углавном од високог степена преклапања инфрацрвених апсорпционих опсега, што отежава тачно и прецизно одређивање функционалних група. (Radu et al.2012)

На слици 1.11 налази се део табеле карактеристичних функционалних група која је коришћена при идентификацији веза унутар присутних молекула као и међумолекулских веза саставних једињења узорака.

Због свих могућности које пружа овај вид анализе састава узорка FTIR метода нашла је примену и у испитивању састава целулозних материјала у погледу водоничних веза целулозних влакана и кристалности целулозе као градивног елемента коре дрвета (Ciolacu et al. 2011).

Grupa	Intenzitet	Opseg frekvencija (cm ⁻¹)
C-H VALENCIONA		
Alkani	(m-s)	2962-2853
Alkeni, monosupstituisani (vinil)	(m)	3040-3010
Alkeni, disupstituisani, <i>cis</i>	(m)	3095-3075
Alkeni, disupstituisani, <i>trans</i>	(m)	3040-3010
Alkeni, disupstituisani, <i>gem</i>	(m)	3095-3075
Alkeni, trisupstituisani	(m)	3040-3010
Alkini	(s)	~3300
Aromatični	(v)	~3300
C-H DEFORMACIONA		
Alkani, C-H	(w)	~1340
Alkani, -CH ₂ -	(m)	1485-1445
Alkani, -CH ₃	(m)	1470-1430
	(s)	1380-1370
Alkani, <i>gem-dimetil</i>	(s)	1385-1380
	(s)	1370-1365
Alkani, <i>terc-butil</i>	(m)	1395-1385
	(s)	~1365
Alkeni, monosupstituisani (vinil)	(s)	995-985
	(s)	915-905
	(s)	1420-1410
Alkeni, disupstituisani, <i>cis</i>	(s)	~690
	(s)	
Alkeni, disupstituisani, <i>trans</i>	(s)	970-960
	(m)	1310-1295
Alkeni, disupstituisani, <i>gem</i>	(s)	895-885
	(s)	1420-1410
Alkeni, trisupstituisani	(s)	840-790
Alkini	(s)	~630
Aromatična, supstitucija tipa:		
• 5 susednih atoma vodonika	(v, s)	~750
• 4 susedna atoma vodonika	(v, s)	~750
• 3 susedna atoma vodonika	(v, m)	~780
• 2 susedna atoma vodonika	(v, m)	~830
• 1 susedni atoma vodonika	(v, m)	~880
(C=C, C≡C) VALENCIONA VIŠESTRUKA		
Alkani, nekonjugovani	(v)	1680-1620
Alkeni, monosupstituisani (vinil)	(m)	~1645
Alkeni, disupstituisani, <i>cis</i>	(m)	~1658

Слика 1.11. Део табеле одређених спектралних пикова (трака) функционалних група органских молекула коришћен у идентификацији интер и интра молекулских веза третираног узорка у експерименталном делу ове докторске дисертације (Jović 2021)

1.5 Третирање површине целулозних материјала CO₂ плазмама

Плазма је квазинеутрално четврто стање материје, настало пробојем гаса, чији конституенти (позитивно и негативно наелектрисани јони, атоми, метастабилни, електрони, побуђени молекули и атоми, фотони) интерагују са површином третираног узорка на начин који одређују услови гасног пражњења односно врста радног гаса, снага и фреквенција извора напајања, притисак и проток радног гаса, геометрија реактора као и временски интервал третирања површине материјала (узорка у плазми).

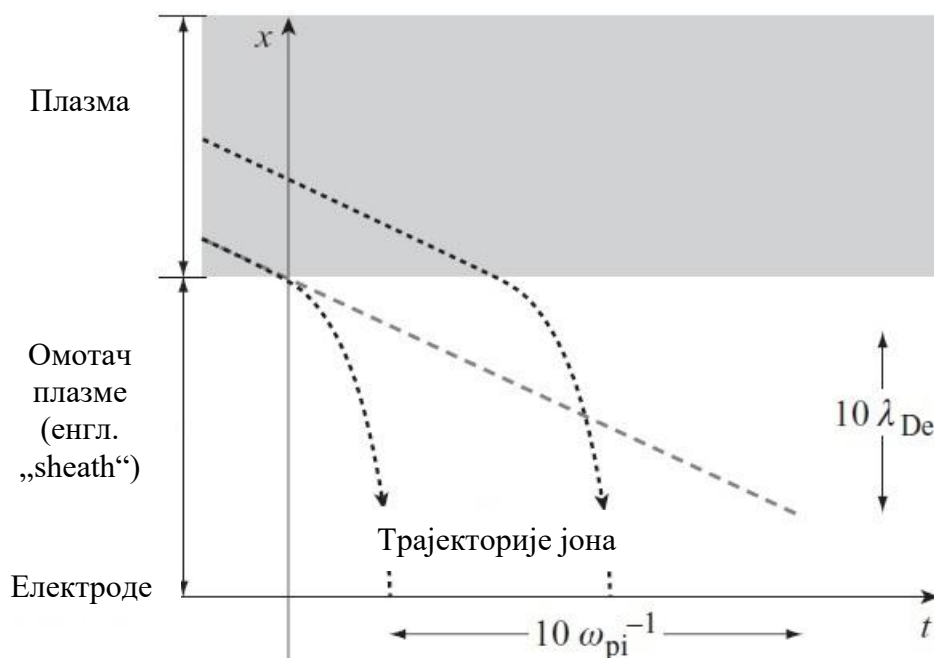
Модификовање морфологије површине као и хемијске структуре релативно је лако изводљиво код полимерних материјала у поређењу са другим материјалима (метали, керамика). Баш због таквих особина полимери су се издвојили као материјали од великог интереса за модификацију плазмама у широком опсегу примене (заштитне превлаке, танки слојеви, биоматеријали, композитни материјали итд). Процес третирања плазмом има значајну предност у односу на хемијске методе модификовања површине супстрата (бељење, оксидација итд) будући да је чист и сув процес и са становишта екологије прихватљивији. Такође постоје и други начини обраде материјала (ласерска обрада, обрада УВ зрачењем, топлотна обрада итд.), али предмет тезе јесте третирање површине узорка плазмама па ће то и бити предмет даљег истраживања. Предност коришћења плазма третмана огледа се у могућности физичког и хемијског третирања површине полимера на селективан начин без физичко-хемијске промене унутрашње запремине самог узорка. Трајање самог процеса третирања је знатно краће у поређењу са другим доступним методама (хемијским супстанцама).

Као што смо могли да приметимо при формирању плазме долази до стварања области око електрода које карактерише израженији пад потенцијала (омотач плазме). Електрони који долазе из плазме, без обзира на своју већу покретљивост у односу на јоне, бивају одбијени интензивним електричним пољем будући да је велики градијент потенцијала унутар поменутих области односно дату област карактерише нарушена електронеутралност. Насупрот тој чињеници јони настали у хладној плазми бивају убрзани поменутим електричним пољем тако да им је својствена значајно већа кинетичка енергија у односу на иницијалну па под тим условима „бомбардују“ електроде приближно нормално на њихове површине. Применом RF напајања електроде се наизменично понашају као катода и анода у зависности од полупериода осциловања електричног поља. Подешавањем пада потенцијала области омотача директно се утиче на вредност редукованог електричног поља па самим тим и на коефицијент брзине одређених процеса од интереса. Чак и да су јони, настали у плазми, при уласку у област омотача плазме моноенергетски као и да не доживљавају никакав сударни процес постојаће расподела јона по енергији као последица осциловања потенцијала омотача плазме (катодни пад потенцијала). (Panagopoulos et al. 1998) Самим тим моделирањем поменутих карактеристика ове области плазме могуће је модификовати узорак унет у плазму.

Жељени ефекат на третираном узорку одређује избор радног гаса и поменутих параметара гасног пражњења односно плазме. На слици 1.12 налази се графички приказ деловања јона из плазме на электроду (или узорак унесен у плазма медијум). Такође, у табели 1.2 налазе се подаци о конституентима плазме у погледу енергије прага за одређене процесе при интеракцији са полимерним узорцима као и подаци о дубини продирања у унутрашњост целулозног узорка.

Табела 1.2. Енергија конституената плазме са дубином продирања при третирању узорка (полимера) (Gilliam 2006)

Врста честице плазме	Дубина продирања (nm)	Енергија (eV)
Јони	2-5	10-500
Електрони	1	5-10
Метастабилни неутрали	Површински молекуларни слој	10-20
VUV Фотони	10-50	>5
UV Фотони	~ μm	<5
Слободни радикали	Површински молекуларни слој са вероватноћом дифузије у масу	0.05



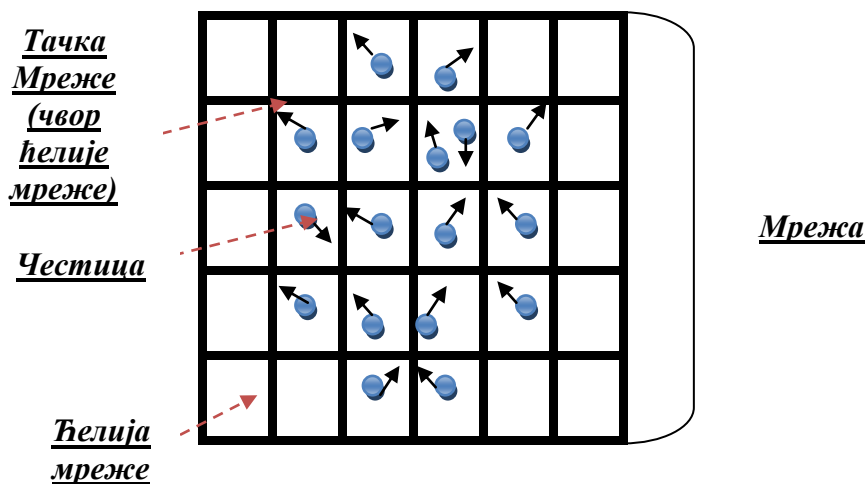
Слика 1.12. Шематски приказ трајекторије јона у области омотача плазме (енгл. „Sheath“) (преузето из Chabert et al.2011)

Целулозни материјали чије се моделирање третирања плазмом може извести су између осталог природни целулозни материјали односно памук, јута, конопља, лан и други. Такви материјали издвајају се у потреби данашњице за еколошки освешћенијим начином живота. Бројне су предности које их издвајају у односу на вештачке материјале, а само неке од њих су чињеница да су биоразградиви (нетоксични по околину), обновљиви (будући да се добијају из одређених делова растућих биљака (стабљика, лист, семе)) па и економичнији у погледу ниже цене куповине.

2 Метод „Честица у ћелији“ (енгл. „PIC“)

Последњих деценија постоји велики напор у области компјутерске симулације (моделирања) плазми у погледу побољшања могућих перформанси јер је готово немогуће укључити све аспекте гасног пражњења. Као решење наметнуло се проналажење модела који ће бити једноставнији у техничком смислу па самим тим и конципиран са одређеним претпоставкама. На тај начин, добро конфигуриран модел симулације може да пружи бројне информације које су експериментално веома тешке и неизвесне за добијање. Резултати симулације пружају бројне могућности као што су смернице за даља истраживања, проналажење оптималнијих услова рада или могу послужити као идеја за усавршавање дизајна у циљу постизања бољих перформанси и корисних улазних података за потребе даљег истраживања. (Venstâali et al.2013).

Почетак коришћења ове методе везује се за давњу 1955. годину. У физици плазме ова метода користи од средине 80тих година прошлог века у сврху праћења трајекторија наелектрисаних честица које се крећу под деловањем самоодрживих електростатичких (или електромагнетних) поља израчунатих за сваку тачку мреже која подразумева фиктиван простор кретања честица. Дакле сам метод прилагођен је просторно ограниченој плазми и представља технику којом се решавају класе одређених диференцијалних једначина (Inusa et al.2014). Наиме, моделирано кретање честица базира се на класичној механици и класичној електродинамици у фиктивном простору ограничене резолуције. С тим у вези сам модел могуће је посматрати са макроскопског становишта где скуп диференцијалних једначина представља динамику моделираног система док је микроскопски гледано моделирана плазма скуп дискретних (супер) честица.



Слика 2.1 Графички приказ метода „Честица у ћелији“ (PIC метод)

Овај метод је у широкој употреби у области симулација разних врста плазме а посебно је од значаја чињеница да се помоћу рачунарског кода могу моделирати неравнотежне плазме где сама расподела наелектрисаних честица у простору није само функција локалних, самоиндукованих, поља. Велика густина као и просторна расподела наелектрисаних честица стварају прави изазов у техничком смислу компјутерског симуирања па се услед тога овај метод ограничава на системе у којима владају нижи притисци односно на плазме које карактерише густина до $10^{17}/\text{m}^3$. Наелектрисане честице плазме (као и неутрали) моделују се у виду појединачних суперчестица (макрочестица) где свака подразумева велики број реалних честица присутних у континуалном фазном простору (Слика 2.1).

Унутар плазме кретање честица описује се Класичном Њутновом механиком док се симултано рачуна и електромагнетно (електрично) поље које потиче како од екстерног напајања тако и од резултате самоиндукованих поља створених Кулоновим интеракцијама наелектрисаних честица плазме (Chain et al.1984). Дакле, електрично (и/или магнетно поље) стварају саме честице у плазма систему заједно са екстерним пољем које потиче од соленоида или проводних електрода на које се доводи одређена врста напајања. (Lapenta 2015) Моделовање плазме коришћењем овог метода подразумева и интеракцију (сударе) наелектрисаних честица са атомима радног гаса унутар мреже, где се као гранични услови наводе карактеристике екстерних LRC кола. Могући сударни процеси у фиктивном плазма простору нису једнако вероватни већ су отежињени вероватноћама које одговарају конкретним сударним процесима (еластични и нееластични судари честица плазме).

Такође, симултано се одређују густина честица, густина струје и електромагнетно поље. У оквиру истраживања ове докторске дисертације моделирана је електростатичка плазма са прорачуном густине наелектрисања и електричног поља. Електростатичком плазмом називамо плазму чија реализација настаје деловањем само екстерног електричног поља док је магнетно поље једнако нултој вредности. Запремина простора у оквиру кога се честице крећу подељена је са бројем ћелија мреже тако да свака тачка фиктивног простора припада некој ћелији мреже. Број честица представља континуирани медијум плазме или сноп у ком сваку честицу која се налази унутар мреже одређују координате, врста наелектрисања и њена маса. Да би се тачно описали атомски процеси и ефикасно израчунале Кулонове интеракције међу наелектрисаним честицама неопходно је познавање густине свих врста физичких честица унутар мреже. У ту сврху свака ћелија мреже мора да има довољан број честица сваке врсте. Уколико је плазма електростатичке природе (интензитет вектора магнетне индукције једнак је нултој вредности) електростатички потенцијал рачуна се помоћу Поасонове једначине а електрично поље као негативан градијент поменутог потенцијала. Детаљан приказ Максвелових једначина дат је у оквиру овог поглавља.

Симулације засноване на поузданом физичко-хемијском моделирању система за обраду плазме могу значајно смањити број повезаних експеримената које би иначе било неопходно извести у лабораторијским условима. Поред тога, такво моделирање се такође може користити у компјутерским пројектовањима (CAD) нових процесних система као и за оптимизацију производних процеса у оквиру постојећих плазма система за обраду. (Hamaguchi 1999)

Успешно имплементирање овог метода примењено је у истраживању интеракције ласера и плазме, код одређивања убрзања електрона и температуре загревања јона у јоносфери ауроре, за одређивање микронестабилности у токамаку (градијент температуре јона) затим у симулацији пражњења у вакууму итд.

2.1 Супер (Макро, Псеудо) честица

При моделирању плазме готово да је неопходно увести апроксимацију у виду „рачунарске микрочестице“ како би моделирање било у најбољем случају ефикасно. Плазме садрже велики број реалних честица различитих врста (милиони електрона, јона, неутрала, фотона...) и у смислу врста и броја представља врло сложен систем. Број честица одређене врсте не утиче на трајекторију представника тј макрочестице јер Лоренцова сила не зависи од броја честица већ од односа масе и наелектрисања. С тим у вези путања макрочестице одговара путањи реалних честица чије врсте је представник (Inusa et al.2014).

Свака врста егзистирајућих честица у плазми при симулацији гасног пражњења има свог представника у виду макро (супер или псеудо) честице чиме се сви догађаји сударне природе као и прорачуни и интерполација физичких величина односе управо на интеракцију фиктивних рачунарских честица.

2.2 Фундаменталне једначине коришћене у методи “Честица у ћелији” и алгоритми РС методе

Типичне процедуре које карактеришу сам метод „Честица у ћелији“ своде се на 5 корака а то су:

1. Читање унетих параметара (брзина и компоненте радијус вектор положаја честице, задат екстерни напон и наелектрисање);
2. Интерполација вредности наелектрисања (честица) и густине струје на тачке мреже која апроксимира простор кретања физичких честица;
3. Прорачун електричног (електромагнетног) поља и интерполација на тачке мреже фазног простора;
4. Интерполација вредности електричног поља на локације честица у ћелијама мреже фазног простора (прорачун силе која узрокује кретање честице);
5. Интеграција диференцијалних једначина кретања честица (прорачун брзине и кородината честице у ћелији);

Процедуре се понављају утврђеним редоследом након одређеног временског интервала Δt а редослед је дат графичким приказом на слици 2.2. Временски корак описан је следећим изразом:

$$\Delta t \leq 2 * \Omega_{pe}^{-1} \quad [2.1]$$

где је Ω_{pe} брзина осцилације плазме односно брза осцилација густине електрона у проводним срединама (Sáez 2016).

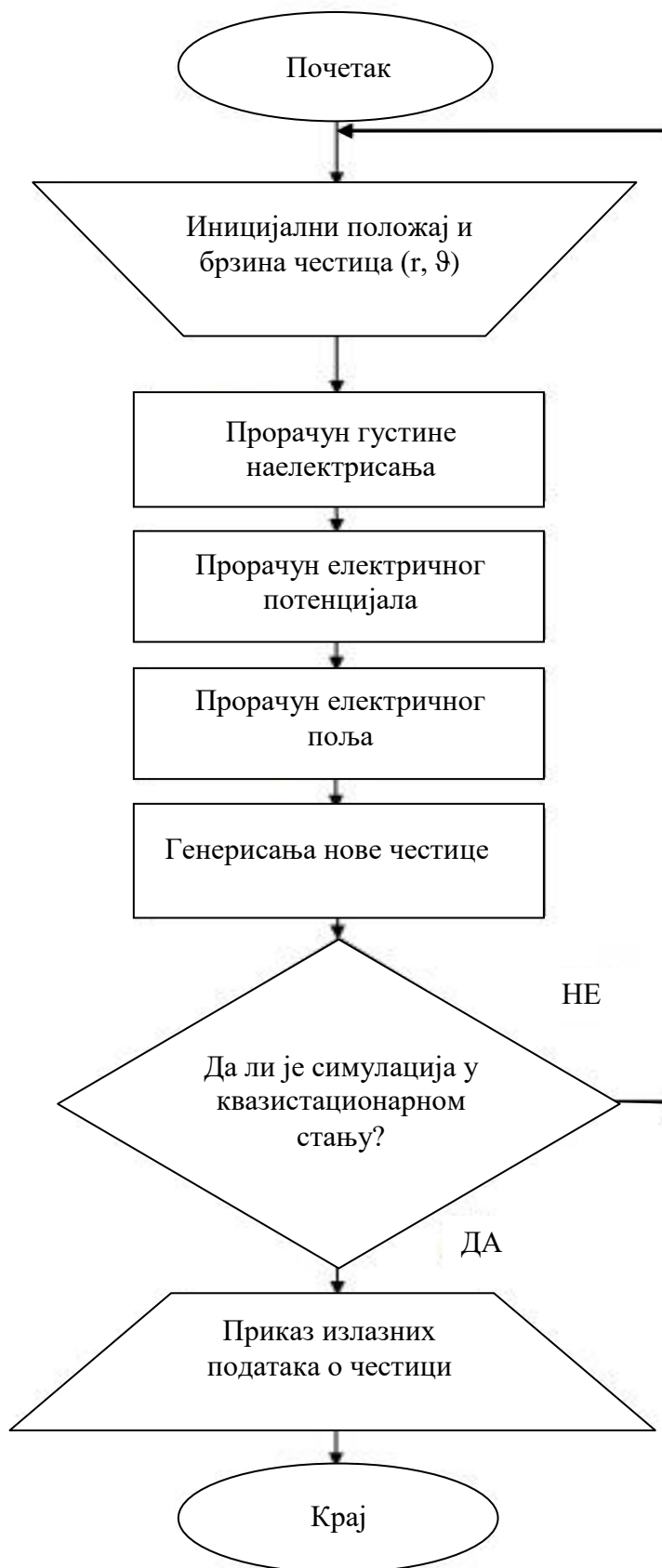
При симулирању плазме могуће је користити неке апроксимације како би се смањио број диференцијалних једначина потребних за решавање а тиме растеретила сама симулација у техничком смислу. На пример, симулација плазме одређене запремине (Дебајевог полупречника) може се проширити на целу плазму односно на цео простор њене реализације. Такође, симулирана плазма може да буде једнодимензионална (1D) уколико је униформа дуж једне димензије па се и то може искористити као предност уколико је за потребе истраживања од интереса једнодимензиона (1D) плазма. Диференцијалне једначине кретања честица, као и електрично (електромагнетно) поље, у симулацији рачунају се симултано и на тај начин олакшава се рад симулације у техничком смислу с обзиром да свака макрочестица интерагује са тачкама ћелије у којој се налази.

Међу честицама које се крећу у континуалном фазном простору могуће су интеракције у виду судара који могу бити еластични (између наелектрисаних и неутралних честица), нееластични (јонизација неутралних честица електронима, хемијске реакције) где свака врста интеракције тражи посебан приступ у симулацији. У многим симулацијама користи се Монте Карло метода која подразумева моделирање сударних процеса наелектрисаних честица и неутрала (атоми радног гаса) чији ће детаљнији опис бити дат у наредном поглављу. Интеракција макрочестице и неутрала отежињена је вероватноћом судара за сваку наелектрисану врсту при чему симулација не анализира вероватноће свих наелектрисаних врста честица, већ користи максималну вероватноћу за сударни процес одређене наелектрисане врсте (представљене макрочестицом).

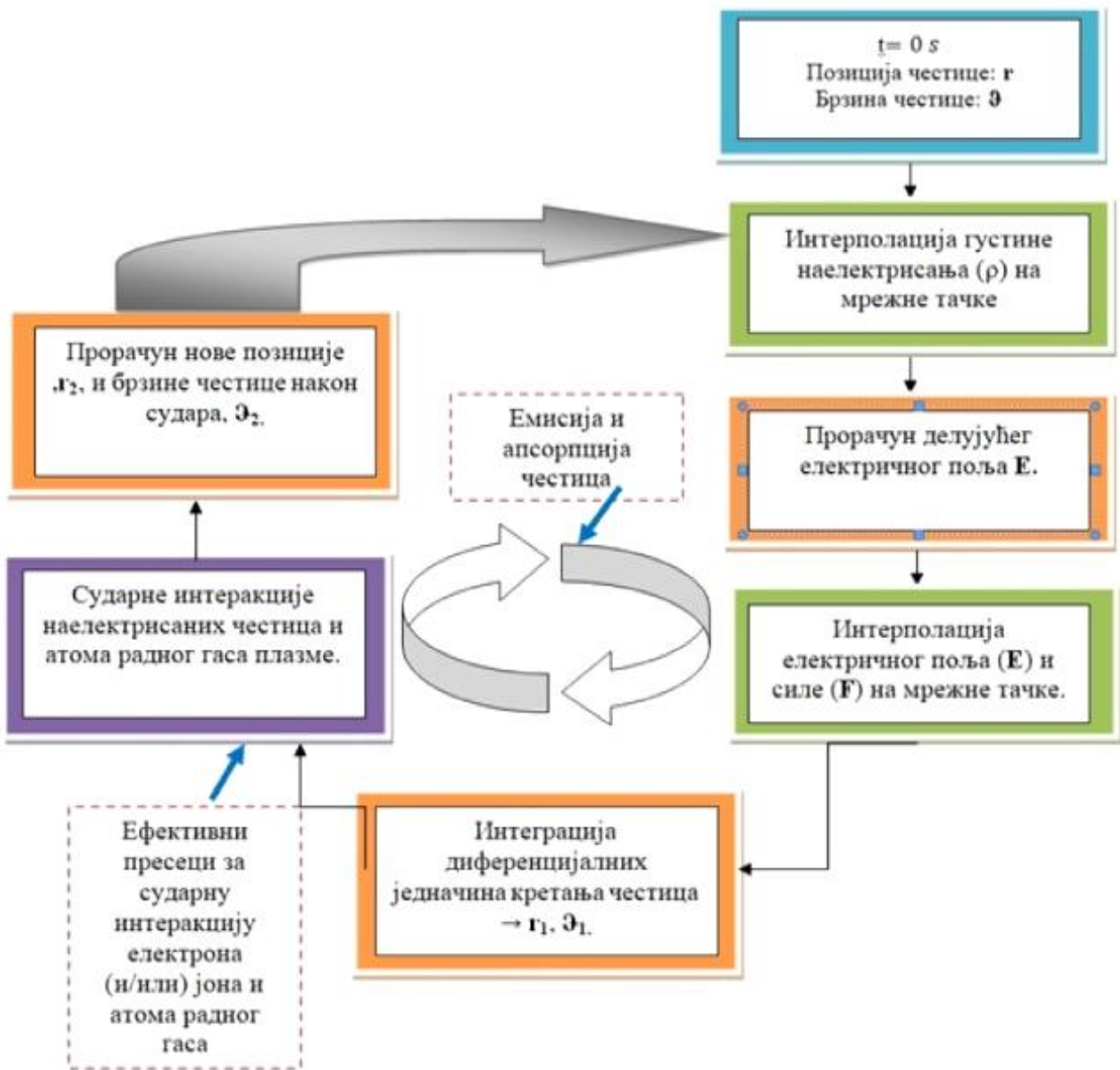


Слика 2.2 Графички приказ редоследа процедура „PIC“ методе

Алгоритам рачунарског кода који прати упрошћен графички приказ процедура „PIC“ методе (датих на слици 2.2) подразумева једноставан случај када се не узимају у обзир сударне интеракције симулираних честица плазме (слика 2.3). Циљ моделирања гасног пражњења - плазме јесте представљање модела са што већим бројем физичко-хемијским интеракција од интереса који конвергира ка потпуно реалном случају. На тај начин рачунарски код симулације се полако усложњава будући да треба узети у обзир не само вероватне међучестичне сударне процесе већ и могућност емисије честица са електроде као и апсорпцију честица у међучестичним интеракцијама и дифузију ка зидовима цеви реактора (границе фиктивне „PIC“ мреже). Пример једног таквог сложенијег случаја моделирања плазме графички илуструје слика 2.4.



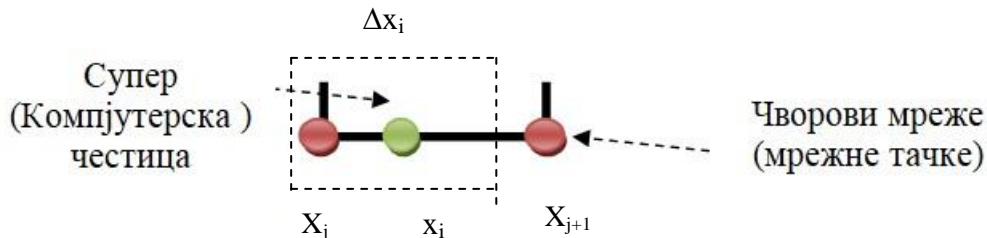
Слика 2.3. Пример једноставног алгоритма симулације плазма медијума коришћењем методе „Честица у ћелији“(PIC)



Слика 2.4. Графички приказ процедура и операција у моделирању плазме са укљученим сударним интеракцијама честица („PIC-MCC“метод)

2.2.1 Почетна фаза (Иницијални подаци у коду)

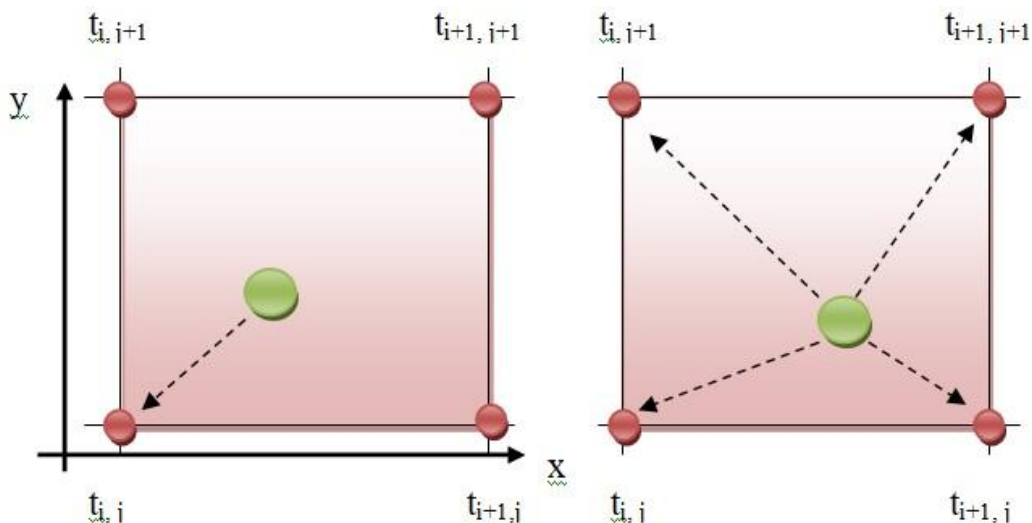
Покретање симулације иницијално подразумева унос почетних параметара честица као што су брзина, координате у простору, маса и наелектрисање (електрони, јони, атоми радног гаса итд), а затим врста напајања и вредност екстерног напона који се доводи на електроду (уколико је у питању електростатичка плазма). Како се честице крећу у континуалном фазном простору, који је апроксимиран мрежом тачака, број ћелија које чине дату мрежу затим број мрежних тачака и начин њиховог просторног распореда (на пример униформна), зависиће од типа система који се моделира и задаје се иницијално.



Слика 2.5. Линеарна интерполација наелектрисања честице у једнодимензионом мрежном простору (1D)

2.2.2 Прорачун и интерполације физичких величина

Након уноса иницијалних података о честицама следи прорачун густине наелектрисања (ρ) честица, а затим интерполација добијених вредности на најближе тачке ћелије у којој се дане честице налазе. Расподела наелектрисања сваке честице по тачкама ћелија које формирају мрежу није насумичан већ је отежињен одређеним вредностима па самим тим постоји и процедура интерполације вредности. Раније је овај метод подразумевао интерполацију вредности на најближу тачку ћелије у мрежи (слика 2.6, лево) међутим тај начин се није показао као ефикасно решење када се узме у обзир да честице нису стационарне већ се крећу у фиктивном простору па самим тим најближа тачка у тренутку t неће бити најближа и у тренутку $t+\Delta t$. Као добар вид превазилажења овог проблема данас се примењује линеарна интерполација која подразумева интерполацију вредности на 4 тачке мреже (двостепенска мрежа, „билинеарна“) или на 8 тачака мреже (тростепенска мрежа, „трилинеарна“) у зависности од потребе моделирања плазме (слика 2.6).



Слика 2.6 Пример линеарне интерполације (десно) и интерполације на најближу тачку ћелије (лево) у двостепенској мрежи фазног простора

Процедура по којој се врши интерполација иницијалних вредности физичких величина честице (наелектрисање, густина наелектрисања) на мрежне тачке моделираног простора плазме у основи се заснива на претпоставци да је свака површина ћелије мреже подељена на четири мање површине (P_1, P_2, P_3, P_4 на слици 2.7). Замислимо да свака честица у ћелији истовремено припада свакој од четири површине на које је ћелија подељена. Укупна површина ћелије нормирана је на вредност 1 па је свака њена подповршина (односно мања површина) отежињена коефицијентом који одговара подповршини која обухвата супротну тачку ћелијске равни. На тај начин задовољен је физички смисао а то је да најближа тачка ћелије добија већу количину наелектрисања у односу на остале три тачке јер је растојање честице од најближе тачке мреже обрнуто пропорционално растојању до опозитне мрежне тачке ћелије. На исти начин израчунате вредности физичких величина (јачина електричног и/или магнетног поља, сила која делује на честицу, нов положај (компоненте радијус вектора положаја и брзина кретања) интерполирају се на положај честице у ћелији фиктивног мрежног простора.

Описан метод представља метод нултог реда и као такав је најједноставнији и најмање тачан. (Konior 2017)

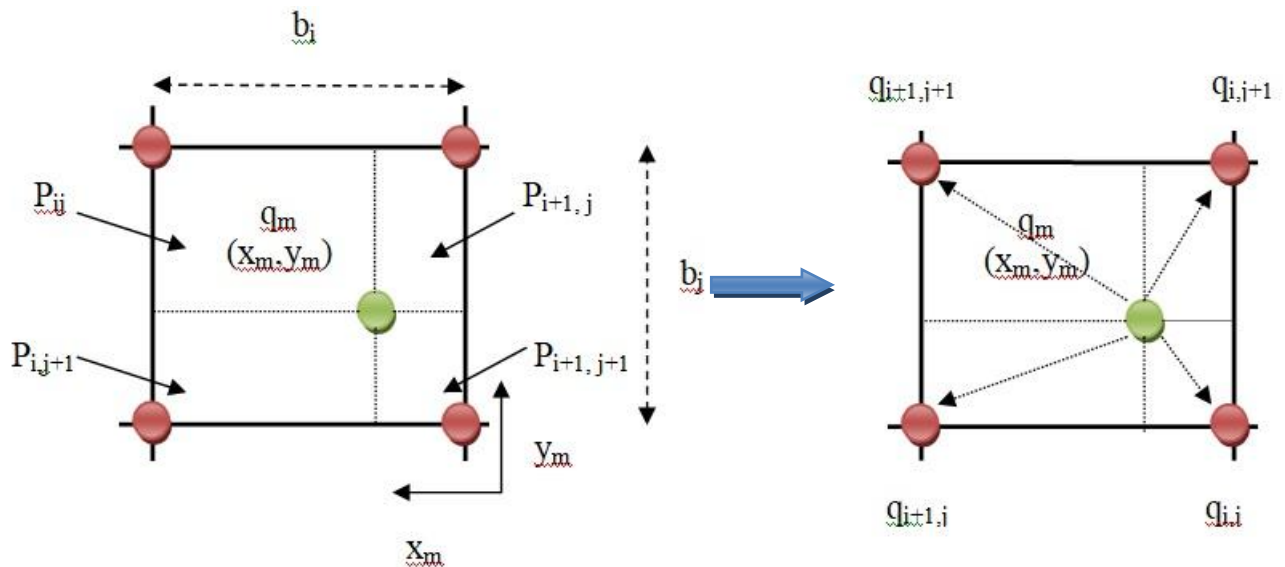
Други метод, назива се методом првог реда и подразумева линеарну интерполацију наелектрисања на сва четири чвора (тачке) фиктивне мреже. У циљу детаљније анализе означимо чворове мреже следећим координатама: $(i, j), (i+1, j), (i, j+1), (i+1, j+1)$. Иницијално наелектрисање честице интерполирано је на сваки од четири чвора ћелије која је подељена на четири подповршине а чијој укупној површини припада макрочестица. Наелектрисање додељено чвору координата (i, j) биће $q_{i,j} = w_{i,j} \cdot q_m$, где је q_m наелектрисање честице у ћелији а $w_{i,j}$ тежински коефицијент. Поменути коефицијент добија се као количник површине која садржи опозитни чвор мреже и површине комплетне ћелије $\frac{P_{i,j}}{P}$. Количник површина заправо представља однос:

$$w_{i,j} = \frac{(b_i - x_n) \cdot (b_j - y_n)}{b_i \cdot b_j} \quad [2.2]$$

На исти начин добијају се и тежински коефицијенти који се односе на преостала три чвора мреже. Уколико се у ћелији налази више од једне честице тада се процедура понавља за сваку присутну честицу при чему се отежињена сума интерполира на одређени чвор мреже:

$$q_{i,j}^u = \sum_{m=1}^M q_{i,j}^m \quad [2.3]$$

где је M заправо укупан број честица у ћелији, док је $q_{i,j}^m$ m -то парцијално наелектрисање честице у чвору мреже (i,j) . С тим у вези свака чворна тачка ћелије мреже садржи збир отежињених парцијалних наелектрисања сваке честице у овој ћелији. Аналогно овом поступку врши се интерполација количине наелектрисања честица присутних у свакој ћелији мреже. Сходно томе густина наелектрисања добија се као количник укупног наелектрисања у одређеном чвору по површини ћелије P (у случају дводимензионе мреже) и по запремини ћелији V (у случају тродимензионе мреже).



Слика 2.7. Блок шема метода интерполације првог реда (енгл. „1st order“) на бази отежињених вредности

Када је у питању једнодимензиона, електростатичка, плазма (слика 2.5) интерполација густине наелектрисања и електричног поља врши се помоћу тежинских коефицијената на следећи начин:

$$\rho_j = q \left(\frac{x_{j+1} - x_i}{\Delta x} \right) \quad [2.4]$$

$$\rho_{j+1} = q \left(\frac{x_i - x_j}{\Delta x} \right) \quad [2.5]$$

где Δx представља облак униформног наелектрисања а индекси i и j означавају координате честице и мрежних тачака (чворова), респективно. Електрично поље интерполира се аналогно интерполацији густине наелектрисања ако се изузме деловање локалних електричних поља:

$$E_i = E_j \frac{x_{j+1} - x_i}{\Delta x} + \frac{x_i - x_j}{\Delta x} E_{j+1} \quad [2.6]$$

Као што је горе поменуто на исти начин интерполација се врши и када је у питању дводимензионална или тродимензионална мрежа моделиране плазма равни или простора при чему треба имати у виду да се у случају равни користе површине док се у случају простора користе запремине. Па је у случају дводимензионе, билинеарне, мреже интерполација густине наелектрисања на мрежне тачке, имајући у виду коефицијенте интелеполације (слика 2.7) описана следећим изразом:

$$\rho_i = \frac{\sum_t q_t P(x_t - x_i)}{\Delta x \Delta y} \quad [2.7]$$

$$\vec{E}_i = \sum_i \vec{E}_i P(\vec{x}_t - \vec{x}_i) \quad [2.8]$$

Површина P која се користи у наведеним формулама, као што је раније поменуто, нормирана је на јединичну вредност $\sum_{i,j} P(\vec{x}_t - \vec{x}_{i,j}) = 1$, а сама представља однос површине ћелије у којој се честица налази, $P_{i,j}$, и површине уноформног облака наелектрисања $\Delta x * \Delta y$.

2.2.3 Методе решавања диференцијалних једначина поља

Након прорачуна вредности густине наелектрисања честица на свим тачкама ћелија мреже неопходни су прорачуни електричног и магнетног поља који се добијају решавањем Максвелових једначина [2.9.-2.12.]. Када је у питању електростатичка плазма електрично поље се добија решавањем Поасонове једначине [2.10]. Начин решавања парцијалне диференцијалне једначине каква је Поасонова једначина зависи од иницијално постављених граничних услова као и од димензија простора, временске зависности коефицијената и сл, а решава се применом метода Брзе Фуријеове Трансформације (енгл. „Fast Fourier Transform).

Електростатичка плазма (занемарено магнетно поље) ($\frac{dB}{dt} \approx 0$):

$$\nabla^2 \varphi = -\frac{\rho}{\epsilon_0} \quad [2.9]$$

$$\vec{E} = -\nabla(\varphi) \quad [2.10]$$

Укључено магнетно поље:

$$\frac{d\vec{B}}{dt} = -\nabla \times \vec{E} \quad [2.11]$$

$$\frac{d\vec{E}}{dt} = c^2 \nabla \times \vec{B} - \mu_0 c^2 \vec{J} \quad [2.12]$$

2.2.4 Интерполација вредности електричног и магнетног поља на координате тачке у ћелији

У оквиру симулације израчунате вредности електричног и магнетног поља неопходно је интерполирати на позиције честица у ћелијама мреже фазног простора на начин који је описан у претходном поглављу. Само интерполирање је неопходно будући да се помоћу добијених вредности поља рачунају силе (Електростатичка сила/Лоренцова сила) од којих непосредно зависи даље кретање наелектрисаних честица у мрежи. Метод интерполације подразумева употребу математички добијених отежињених коефицијената, а позиција једне честице одговара доприносу поља свих тачака ћелије у којој се честица налази.

2.2.5 Кретање честица под дејством Лоренцове (Електростатичке) силе

Кретање честица у континуалном простору плазме директно је зависно од Електростатичке/Лоренцове силе која непосредно делује на промену положаја и брзине честица. У току времена кретања честице у мрежи одређује се трајекторија сваке честице. Како трајекторију једне честице чине просторни положаји у току одређеног временског интервала могуће их је добити интеграцијом једначина кретања у оквиру поменутог временског интервала кретања сваке макрочестице.

$$m \frac{d^2 \vec{x}_i}{dt^2} = q \vec{E} = \vec{F} \rightarrow \frac{d\vec{x}_i}{dt} = \vec{v}_i \quad [2.13]$$

$$m \frac{d^2 \vec{x}_i}{dt^2} = q(\vec{E} + \vec{v}_i \times \vec{B}) = \vec{F} \rightarrow \frac{d\vec{x}_i}{dt} = \vec{v}_i \quad [2.14]$$

У ту сврху најчешће се може користити одређен начин за интеграцију поменутих једначина тј Ојлерова техника нумеричке интеграције са одређеним ограничењима. Наиме, да би поменута метода могла бити примењена као тачна и прецизна постоји ограничење у погледу временске зависности функције интеграције. Да би тај услов био задовољен неопходна је временска константност физичке величине над којом се врши интеграција. Међутим, услов да је физичка величина независна од временског тренутка интеграције није задовољен при интеграцији брзине честице с обзиром да се њен положај, као и убрзање, мења у времену и простору услед деловања сила које потичу од интерполираних поља. За интеграцију физичких величина које су у функцији времена користи се Рунге-Кута метод четвртог степена (енгл. „Runge-Kutta method“).

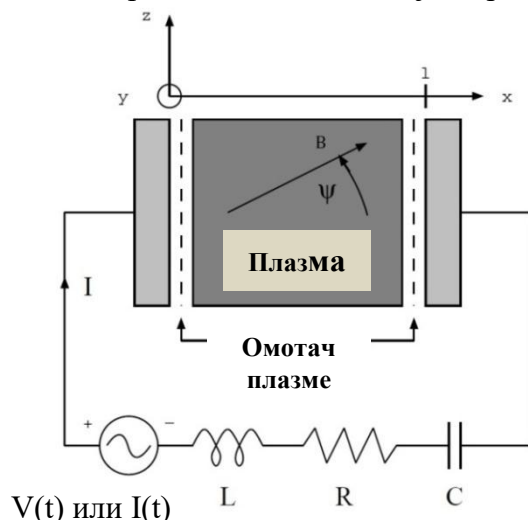
Рунге-Кута метод представља итеративне технике за решавање диференцијалних једначина апроксимирањем њихових решења. Базира се на процени извода функције у више тачака одређеног, довољно малог, временског интервала. Свака процена извода као почетне услове користи податке добијене у претходном кораку и на тај начин обезбеђено је конвергирање ка егзактнијем решењу. С тим у вези позната је Ојлерова метода која је заправо Рунге Кута метод првог реда и даје први извод функције односно нагиб криве функције на почетку одређеног временског интервала узетог у разматрање. Најчешће коришћена техника јесте Рунге-Кута метод четвртог степена [2.15.] чиме се смањује грешка добијеног резултата будући да се повећава број одређивања нагиба криве функције (извода) која је детаљније анализирана у следећем поглављу о Монте Карло методи, а опште формуле дате су на следећи начин:

$$\begin{aligned} k_1 &= f(t, y) \\ k_2 &= f\left(\Delta t + \frac{k_1}{2}, y(t_m)\right) \\ k_3 &= f\left(\Delta t + \frac{k_2}{2}, y(t_m)\right) \\ k_4 &= f(\Delta t + k_3, y(t_m)) \end{aligned} \quad [2.15]$$

Такође, оно што је врло важно јесте могућност узимања у обзир и сударних процеса који се могу догодити између наелектрисаних честица и атома молекула радног гаса плазме. Након еластичних и/или нееластичних судара моделираних Монте Карло методом симулација поново рачуна положај као и брзину честица аналогно начину рачунања пре сударног процеса. Ефективни пресеци за коришћен CO₂ гас су дати у оквиру следећег поглавља број 3.

2.3 Симулација цилиндрично ограничене, једнодимензионе, електростатичке плазме

За потребе симулације гасног пражњења (електростатичке плазме) у комори реактора цилиндричне геометрије у оквиру истраживања ове докторске дисертације коришћен је модификован компјутерски код развијен у Групи за теорију и симулацију плазме, са Берклија, Универзитета Калифорније, (XPDC1) који се базира на методи „Честица у ћелији“ (енгл. „PIC-Particle in cell“) (Verboncoeur et al.1993)). Наиме, XPDC1 рачунарски код симулира DC/RF гасно пражњење у једној димензији цилиндричног координатног система користећи задате почетне услове као улазни фајл (Табела 2.1). Симулирано гасно пражњење догађа се довођењем екстерног извора напона (константног или временски зависног) на електроде у цилиндричној комори реактора (Слика 2.8). Осим типа извора напајања индуковану плазму карактеришу и друге својствене величине, улазни параметри, као што су напон и фреквенција извора напајања, притисак радног гаса, геометрија плазма реактора затим иницијални подаци о реактивним честицама плазме као актерима сударних процеса. Симулација медијума плазме дешава се у реалном временском тренутку што омогућава праћење тренутне промене више физичких величина које учествују у дијагностици гасног пражњења (густина честица, електрично поље, потенцијал, средња густина честица итд.).



Слика 2.8. Шематски приказ симулираног окружења гасног пражњења (преузето из PTSG)

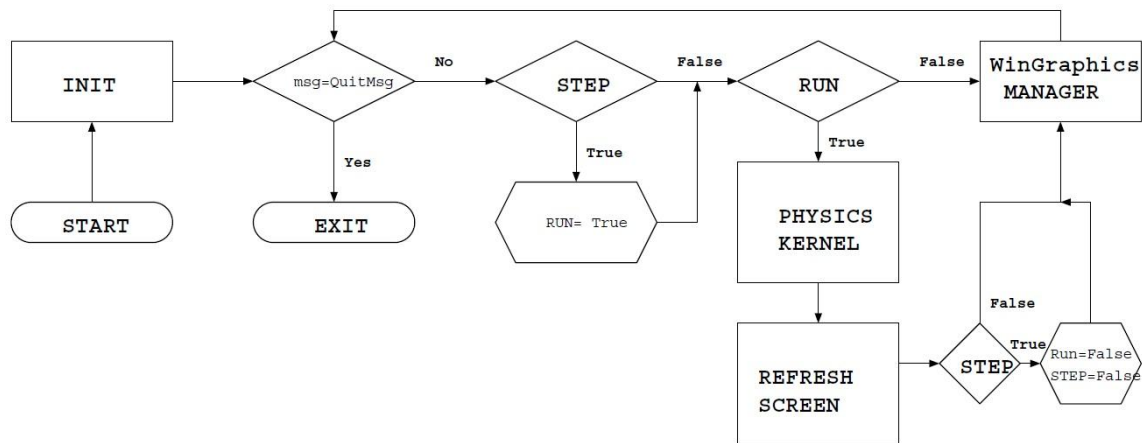
Рачунарски код подложен је модификацијама у зависности од природе симулације у погледу коришћеног радног гаса, притиска, протока, просторне геометрије реактора за гасно пражњење итд. Како би се код успешно модификовао дајући мерне податке са што мањом грешком односно мерном несигурношћу корисно је добро познавање кинематике плазма честица као и динамике плазма процеса.

С тим у вези метод „Честица у ћелији“ је врста алтернативе за класичне нумеричке методе која пружа бројне погодности у моделирању гасног пражњења у погледу оптимизације модела. На тај начин директно се побољшавају перформансе гасног пражњења у потенцијалној лабораторијској реализацији. (Grigoryev et al.2002)

2.3.1 Графички интерфејс симулације са приказом дијагностике плазме

Рачунарски код којим се моделира гасно пражњење подразумева два битна сегмента повезаних у једну целину. Наиме, битан део симулације јесте графички интерфејс односно графички приказ промене физичких величина у јединици времена (енгл. „Physics Kernel“) у циљу дијагностике плазме.

Такође, други есенцијални део симулације јесте кинематика наелектрисаних честица као и динамички процеси својствени плазма медијуму. Графички приказ физичких величина подразумева криве функција зависности (праћених) физичких величина од времена. На тај начин пружа се могућност праћења промене физичких величина (у јединици времена) које су од значаја за дијагностику плазме.



Слика 2.9. Шематски приказ повезаности графичког интерфејса са физиком дијагностике плазме (преузето из PTSG)

Границе моделиране плазме представљају две металне електроде постављене на одређено растојање дуж r координате цилиндричног координатног система (будући да се у реалном експерименту објашњеном у поглављу 8 користи комора цилиндричког облика). Наиме како је коришћен модел једнодимензионалан, промене физичких величина по осталим осама координатног система (θ, z) нису разматране. Наелектрисане честице плазме од интереса (електрони и јони) налазе се у равнима просторно одређеним координатама (θ, z) при чему померај врше по r оси а електрично поље делује само дуж r осе система. Честице карактеришу компоненте брзине које су им иницијално задате у коду при чему исте зависе од сударних процеса као и од деловања Лоренцове/Електростатичке силе. Наелектрисане честице, у току кретања, ударају у металне електроде изазивајући секундарну емисију са могућношћу рекомбинације при контакту са површином електроде. Такође, сударна интеракција са зидовима коморе резултира примарном емисијом која се може укључити/искључити иницијално пре покретања симулације.

Такође, у многим применама плазме у обради површина, посебно при ниским притисцима, са електродама које се налазе на растојању од неколико центиметара удео укупног броја честица које ће доживети сударну интеракцију у току једног временског корака је само неколико процената. (Birdsall 1997)

2.3.2 Подешавање и улазни параметри (PIC-„Particle in cell“) симулација

У оквиру симулације извршено је моделирање гасног пражњења у условима радиофреквентног (RF) временски зависног напајања где је као радни гас коришћен угљен ди оксид (CO₂). Наиме моделирана је плазма у капацитивно спрегнутом (куплованом) реактору са положајем електроде у средини коморе. Фреквенција радиофреквентног напона напајања који се доводи на электроду износи 13.56 MHz док је снага напајања мењана у току моделирања и износила је 20, 40, 60, 80, 100 W, респективно.

Унутрашња електрода пречника 6 mm налази се у комори плазма реактора који карактерише цилиндричан геометријски облик. Наиме, комора је дужине 400 mm и пречника основе 100 mm па је због њене просторне геометрије у моделирању коришћен цилиндрични координатни систем. При моделирању плазме коришћена је вредност притиска радног гаса (реализованог унутар коморе у експерименталном делу тезе) 0.5 Torr-а.

PIC метод апроксимира геометријски простор гасног пражњења просторном мрежом која у симулацији има униформну расподелу ћелија чији је бројна вредност 300. Конституенти плазме чије су интеракције праћене у оквиру моделирања су електрони и молекули CO₂ радног гаса. При покретању симулације плазма медијума поред поменутих података о просторној геометрији коморе, унутрашњих електрода, типу напајања, напону и фреквенцији неопходно је унети иницијалну густину честица по квадратном метру површине мреже (апроксимиран простор кретања плазма честица) 10¹⁶-10¹⁷ m⁻² као и временски корак (dt) (Табела 2.1). Временски корак је врло важно одредити тако да буде оптималан јер директно утиче на ефективно време (број временских корака) „пуштања“ честица одређене врсте. Па тако треба имати у виду да је плазма јонизован гас који карактерише већи број електрона у односу на неутралне атоме радног гаса као најважнијег услова за одрживост плазме. Кинематика честица плазме и динамика плазма процеса симулираних PIC методом објашњена је у претходним поглављима.

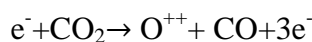
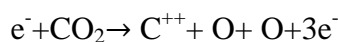
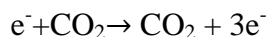
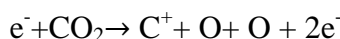
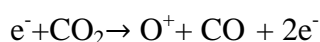
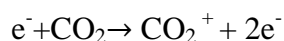
Табела 2.1 Улазни параметри RF симулације.

Назив	Ознака	Бројна вредност	Јединица
Извор напајања	RF (AC)	1200, 1300, 1400,1600,1750	V
Фреквенција извора напајања (RF)	f (AC)	13.56	MHz
Дужина коморе	„Height“	0.4	m
Полупречник спољашње електроде	R ₀	0.02	m
Полупречник унутрашње електроде	R ₁	0.003	m
Притисак радног гаса	P („Press“)	0.5	Torr
Мрежа (енгл. Grid)	Униформна („Uniform“)	/	/
Профил	Цилиндрични („Bessel“)	/	/
Број ћелија мреже	n _c	300	/
Иницијална густина честица у плазми	n _{pk}	1*10 ¹⁷	/m ³

Временски корак	dt	9.0* 10 ⁻¹²	s
Број врста симулираних честица	n _{sp}	2	/

2.3.3 Сударни процеси електрона и молекула радног гаса CO₂

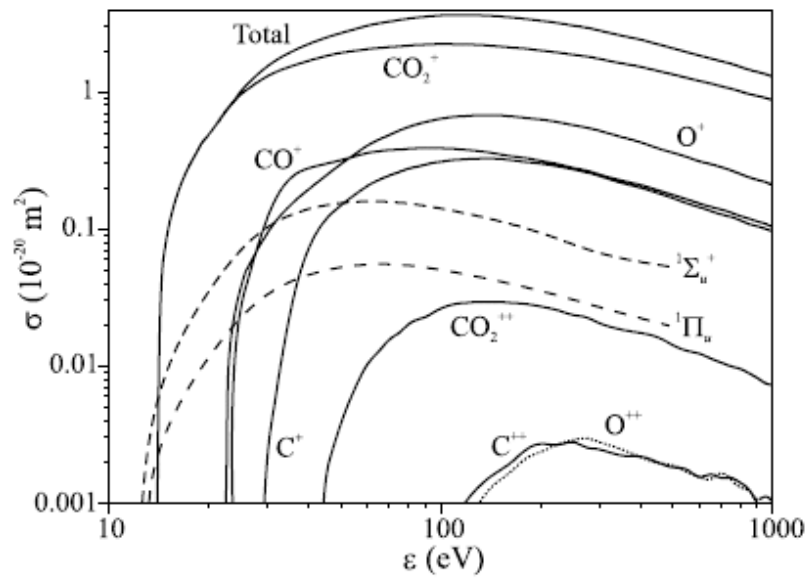
Сударни процеси се у општем случају дефинишу као интеракција микрочестица настала као последица њиховог међусобног просторног приближавања. Када је у питању интеракција две честице у виду судара тада говоримо о бинарним сударима који могу бити еластични (расејање) и нееластични (Ristić 2011). У циљу моделирања RF плазме акценат је стављен на еластичне и нееластичне сударне процесе електрона и молекула CO₂ радног гаса (јонизација) који су, с ходно коришћеној PIC методи, апроксимирани компјутерским честицама (супер, макрочестицама). Тип интеракције која је од виталне важности за одржавање гасног пражњења јесте нееластичан судар макрочестица које апроксимирају електроне и молекули CO₂ радног гаса у виду јонизације при чему је таквом процесу својствено више начина одигравања (Stanković et al.2020):



[2.16]

База ефективних попречних пресека односно вероватноће за физичко одигравање догађаја у виду сударних процеса (еластичан и нееластичан судар) између електрона и атома молекула CO₂ гаса коришћене су из публикованих радова који улазе у оквир ове тезе. Пример дела поменуте базе дат је на слици 2.10.

За потребе истраживања ове докторске дисертације, а у циљу моделирања CO₂ плазми, у рачунарском коду „PIC“ симулације модификована је база ефективних пресека у складу са коришћеним радним гасом плазме. Комплетна база ефективних пресека за CO₂ радни гас, дата у радовима који улазе у истраживање ове докторске дисертације, са резултатима тестирања објављеним у једном од та два рада (Vojnović et.al 2019) и налази се у поглављу 4.2.1 ове докторске дисертације.



Слика 2.10. Интегрални ефективни пресеци (вероватноће) за сударне процесе електрона и атома молекула CO_2 гаса, јонизацију (тоталну и парцијалну) са вероватноћама побуђивања електронских стања $^1\Sigma_u^+$ и $^1\Pi_u$. (Stanković et al.2020)

3 Монте Карло симулација

Монте Карло симулација, коришћена за добијање одређених података неопходних за истраживања ове докторске тезе, је компјутерски код заснован на Монте Карло методи са пробабилистичким приступом. Код симулације већ је развијен у оквиру групе за Атомске сударне процесе Физичког Факултета. Написана је у C++ програмском језику и детаљно описана у докторској дисертацији (Ristić 2011) у погледу узорковања неравнотежне функције расподеле електрона, одређивања неравнотежних коефицијената брзине као и тестирања саме симулације. Такође, описана је и у докторској дисертацији (Vojnović 2016) са додатним истраживањем у погледу тестирања кода симулације и праћења еволуције електрона симулираног ансамбла.

Врсту гаса у оквиру симулације одређују маса молекула и ефективни пресеци могућих сударних процеса са електронима чије кретање симулација прати. За потребе истраживања ове дисертације радни гас дефинисан је масом молекула CO₂ гаса, карактеристичним притиском 0.5 Torr-а, који одговара експерименталном гасном пражњењу (поглавље 8), и ефективним пресецима датим у наставку овог поглавља чија је база дефинисана, тестирана и коришћена у радовима групе који улазе у оквир ове докторске тезе. Дакле, претходно развијена Монте Карло симулација модификована је у овом истраживању и коришћена у сврху узорковања неравнотежне расподеле енергије електрона при деловању екстерног електричног RF поља као и при укршеном електричном DC и магнетном пољу. Узоркована функција расподеле неопходна је првенствено за одређивање коефицијената брзине сударних процеса у атмосфери радног CO₂ гаса (јонизација, побуђивање молекула електронима) при деловању екстерног радио фреквентног електричног поља као и при деловању укршеног DC електричног и магнетног поља (дисоцијација молекула вибрационим побуђивањем). Тако добијени коефицијенти брзине поменутих процеса од виталног су значаја за моделирање плазма медијума потребног за третирање узорака целулозних материјала о чему ће више бити речи у наредним поглављима.

У основи симулација прати кретање електрона кроз простор кога карактерише униформна расподела реалног гаса чија је улога у сударним процесима улога мете. Кретање електрона дешава се као последица деловања екстерног, хомогеног, временски зависног (RF- радио фреквентног) или укршеног константног (DC) електричног поља и магнетног поља. Дакле, рачунарски код симулације даје могућност укључивања и хомогеног магнетног поља које, између осталог, делује на кретање електрона кроз симулирану атмосферу реалног гаса. У даљем тексту овог поглавља биће изложен основни концепт и механизам рада Монте Карло симулације као неопходна компонента истраживања ове докторске дисертације.

Замислимо сада кретање ансамбла електрона у атмосфери реалног гаса-мете под дејством екстерног електричног и/или магнетног поља имајући у виду идеализоване почетне услове у погледу енергетског стања молекула гаса мете (основно електронско, вибрационо и ротационо стање). По почетку деловања екстерног поља сваки електрон ансамбла електрона започиње своју трајекторију чији је правац и смер одређен правцем и смером деловања екстерног поља док се за молекуле гаса уводи претпоставка мировања. Уколико електрони бивају убрзани спољним RF пољем периодично осциловање вектора електричног поља описује временски зависна функција:

$$\vec{E}(t) = \sqrt{2}E_R \cos(\Omega t)\vec{k} \quad [3.1]$$

где је $\Omega = 2\pi f$ (f фиксна фреквенција осциловања временски зависног поља), \vec{k} јединични вектор у правцу и смеру деловања електричног поља а $\sqrt{2}E_R$ амплитуда

електричног поља у току периода осциловања будући да је E_R ефективна вредност електричног поља.

Симулација прати кретање електрона на начин „један по један“ чиме је искључена могућност међусобне интеракције електрона у радном гасу што представља својеврсну идеализацију.

Кретање електрона, сходно II Њутновом закону, описује диференцијална једначина кретања другог степена дата у диференцијалном облику:

$$m \cdot \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = q \cdot \left(\vec{E} + \frac{dr}{dt} \times \vec{B} \right) \quad [3.2]$$

у којој је m маса електрона, \vec{r} вектор положаја, q елементарно наелектрисање, \vec{E} вектор јачине електричног поља, а \vec{B} вектор магнетне индукције различит од нуле уколико је укључено деловање екстерног хомогеног магнетног поља. Решавањем једначине кретања електрона [3.2], прилагођене постојању екстерних стимуланса (електричног и/или магнетног поља), добијају се координате радијус вектора сваког електрона симулираног ансамбла као и компоненте вектора брзине сваког електрона у фиктивном простору кретања. Прорачун компонената поменутих вектора врши се у временским интервалима, корацима, значајно мањим у поређењу са периодом осциловања временски зависног поља.

Електроне ансамбла, убрзане спољним пољем, карактерише различита кинетичка енергија коју апсорбују од делујућег поља при чему ефективни пресек, односно вероватноћа, за сударни процес при интеракцији са молекулима гаса мете зависи од њене квантитативне вредности.

Тип интеракције односно сударног процеса електрона-пројектила симулираног ансамбла и молекула гаса-мете након сваког временског корака одређује генератор псеудослучајних бројева и вероватноћа сударног процеса. Могући сударни процеси које симулација обухвата су највероватнији еластични судари и судари мање вероватноће односно нееластични судари. Код нееластичних судара (јонизација, електронско, вибрационо и ротационо побуђивање као и захват електрона) долази до прерасподеле енергије између актера сударног процеса. Кинетичка енергија упадног електрона умањује се за вредност енергије која је неопходна за догађај датог сударног процеса (енергија прага за одговарајућу сударну интеракцију). Такође умањује се и за вредност $2 \cdot (m/M)$, где је M маса молекула, као последица предаје енергије електрона молекулу гаса за који је, у симулацији, претпостављено да мирује. Коначно, настали електрон и електрон који је учествовао у сударном процесу карактерише расподела енергије таква да је енергија упадног електрона умањена за вредност прага сударног процеса (на пример јонизације) и вредност енергије која је додељена електрону насталом јонизацијом. Кинетичка енергија новонасталог електрона у симулацији одређена је производом генерисаног случајног броја домена $[0,1]$ и разлике иницијалне кинетичке енергије електрона непосредно пре судара и прага енергије за дати сударни процес.

Будући да симулација појединачно прати кретање сваког електрона из поменутог ансамбла електрон који настаје након судара карактеришу тренутне компоненте радијус вектора, вектора брзине и кинетичка енергија као почетне вредности за наставак праћења његовог кретања у следећем делу еволуције односно у оквиру трајања наредног временског корака.

Ако посматрамо процес јонизације, који је између осталог од великог значаја за одржавање гасног пражњења и третирање целулозних узорака, механизам настанка електрона у поменутој хемијској реакцији може бити вишеканални. Међутим, сваки електрон који настане при процесу јонизације сматра се честицом одређене генерације чију еволуцију симулација прати након завршетка еволуције електрона претходне генерације. Па тако електрон ансамбла, на почетку симулирања кретања, припада нултој генерацији и

карактерише га положај који одговара координатном почетку лабораторијског координатног система као и почетна кинетичка енергија која одговара средњој енергији електрона при постигнутом стационарном стању. Након сударног процеса са молекулима радног CO_2 гаса, у нашем случају јонизације, сваки електрон који настане припада првој генерацији са иницијалним карактеристикама у погледу почетних координата и кинетичке енергије. Симулација креће са праћењем еволуције електрона прве генерације након што се заврши еволуција последњег електрона који припада нултој генерацији.

Веома важан део симулације јесте одређивање углова који карактеришу судар електрона са молекулима гаса мете, непосредно пре судара, у односу на лабораторијски координатни систем као и одређивање углова расејања електрона након судара са молекулима метама. Другим речима, одређивање поменутих углова битно је како за нееластичне тако и за еластичне сударне процесе. Анализа сударних процеса у погледу одређивања углова врши се у односу на лабораторијски координатни систем дефинисан тако да је његова z оса орјентисана у правцу електричног поља, док је у оса паралелна вектору магнетне индукције, а x оса ортогонална на раван коју граде осе y и z . Уз дефинисан координатни систем, у односу на који се анализира еволуција електрона, за одређивање углова који карактеришу сударне процесе неопходно је познавање вектора брзине електрона односно његових компонената у дефинисаном координатном систему како пре тако и након самог сударног догађаја. С тим у вези, ради даљег разумевања, корисно је знати да угао који вектор брзине гради са позитивним смером z осе (правац и смер линије растојања електрона и молекула мете) описује термин „зенитни угао“ док се термин „азимутални угао“ користи да опише угао који гради x оса са пројекцијом вектора брзине на раван (x,y) . С тим у вези ознаке углова пре судара као и након истог неретко могу бити $\alpha_1, \beta_1, \alpha_2$ и β_2 , респективно.

Након судара са метом односно са молекулом радног гаса, у нашем случају CO_2 гаса, угао под којим ће електрон доживети расејање у односу на z осу лабораторијског координатног система електрона одређује се на основу анизотропне угаоне расподеле независно од типа судара (еластичан и/или нееластичан). Симулација, у својој бази података у виду улазног фајла, има податке о неравномерној угаоној расподели електрона по зенитном углу. Подаци о поменутој расподели одговарају одређеној функцији аналитичког облика или су добијени фитовањем експерименталних мерења Лежандровим полиномом 4. степена. (Vojnović 2016)

Ако узмемо у разматрање еластичне сударне процесе, као највероватније, зенитни угао одређује угаона расподела формирана експерименталним мерењем односно диференцијални ефективни пресеци за дати тип сударног процеса у зависности од енергије расејаног електрона. Детаљан начин одређивања угла помоћу угаоне расподеле илустрован је у докторској дисертацији (Ristić 2011).

Такође, за дату енергију електрона азимутални угао карактерише вредност одређена случајним бројем у изотропној расподели домена од 0 до 2π , укључујући вредност 0. Код нееластичних сударних процеса ситуација може бити мало другачија будући да нису експериментално измерене угаоне расподеле за све начине нееластичног расејања па угаону расподелу карактерише и егзактна функција која зависи од енергије расејаних електрона. (Ristić 2011)

Детаљнија анализа угаоне расподеле која прати сударне процесе, одређивање трајекторије електрона (компонената временски зависног вектора брзине) као и прорачун кинетичке енергије симулираних електрона ансамбла налазе се као предмет истраживања у дисертацијама (Ristić 2011) и (Vojnović 2016).

Након одређеног броја временских интервала, корака, постиже се квази стационарно стање система, у погледу вредности средње енергије и других транспортних коефицијената, што представља услов за узорковање енергије електрона у току периода осциловања електричног поља чији је вектор осциловања дат изразом [3.1]. Помоћу прикупљених података о енергији електрона симулација одређује функцију расподеле неопходну за добијање коефицијената брзине сударних процеса од интереса и као таква представља

временско узорковање. Тако добијена функција расподеле енергије електрона односи се на тачну вредност електричног и/или магнетног поља поља по симулираној честици фиктивног бесконачног простора.

Уобичајене ознаке за дефинисана редукована поља су E/N и B/N , где су E и B интензитети вектора електричног поља и магнетне индукције а својствене им квантитативне вредности изражавају се у јединицама Td и Hx , респективно.

3.1 Коефицијент брзине сударног процеса

У простору индуковане плазме постоје ансамбли различитих реактивних честица чија интеракција води ка одређеним хемијским, сударним, процесима. Веома интересантни сударни процеси дешавају се између електрона и атома молекула радног гаса кроз који се електрони крећу у току гасног пражњења. Наиме, број сударних процеса који карактеришу интеракцију електрона са атомима молекула радног гаса индуковане плазме представља веома важну физичку величину у области њеног моделирања. С тим у вези број сударних процеса у јединици времена је квантитативна физичка величина која се назива *коефицијент брзине сударног процеса* (у нашем случај истраживања јонизације, електронског и вибрационог побуђивања млекула CO_2) и као таква својствена му је за конкретне радне параметре гасног пражњења. Подешавањем протока и притиска радног гаса те снаге односно напона извора напајања, уз познавање коефицијента брзине сударних процеса при задатим условима, могуће је утицати на број сударних процеса у јединици времена а самим тим и на концентрацију интерагујућих честица. Променом броја сударних процеса електрона и молекула у плазми мења се број насталих честица које у јединици времена делују на узорак који се третира. На тај начин, постиже се жељено третирање у виду физичко-хемијске промене површине узорка.

До бројне вредности коефицијента брзине сударног процеса може се доћи аналитичким путем базираним на одређеним моделима расподела електрона по брзинама односно енергијама (Максвел-Болцманова, Драјвестајнова). Међутим, реални честични системи индукованих плазми не уклапају се у поменуте моделе апроксимираних реалних расподела будући да је макроскопски гледано плазма, термички неравнотежна и не може јој се за све услове гасног пражњења приписати одређени модели расподеле. С тим у вези, начин за превазилажење ове врсте изазова јесте Монте Карло симулација која је већ претходно развијена и коришћена у претходним радовима групе (Ristić et al.2018). Такође, коришћена је за добијање неравнотежних коефицијената брзине реакције у оквиру истраживања ове тезе узорковањем неравнотежне функције расподеле енергије електрона чије је детаљно објашњење дато у поглављу број 7 о резултатима ове дисертације.

Запазимо сударни процес који се дешава између две групе честица, концентрација n_1 и n_2 , као поједностављен пример сударног процеса у погледу броја врста честица које интерагују. Ако као резултат интеракције настају честице промењених карактеристика (у смислу енергијског стања, импулса..) тада се коефицијент брзине сударног процеса, K , дефинише променом концентрације једне врсте честица у јединици времена пропорционалној производу концентрација честица пре сударног процеса (Poparić 2019):

$$\frac{dn_1}{dt} = \frac{dn_2}{dt} = -Kn_1n_2. \quad [3.3]$$

Просторна димензија дефинисаног коефицијента брзине реакције је m^3/s .

Имајући у виду дефиницију коефицијента брзине сударног процеса као и чињеницу да интензитет идеализованог моноенергетског ансамбла честица пројектила опада, са повећањем пређеног пута услед сударних процеса са мирујућим честицама метама, могуће је изразити коефицијент брзине сударног процеса у виду вероватноће за његов догађај. У том

случају једнак је производу ефикасног пресека за одговарајући сударни процес σ (честица пројектила брзине v_p и честица мета) и брзине v_p :

$$K = \sigma v_p. \quad [3.4]$$

С обзиром да је реалан случај моноенергетског ансамбла честица пројектила готово минимално вероватан намеће се потреба да се њихова брзина честица представи функцијом расподеле $f(v)$. У том случају коефицијент брзине сударног процеса зависиће од функције расподеле брзина честица пројектила и ефикасног пресека за сударне процесе који ће такође бити у функцији брзине честица. С обзиром да брзина честица може бити у интервалу од 0 до максималне брзине, v_{pmax} , а имајући у виду апроксимацију да је расподела брзина у поменутом опсегу нормирана на јединицу, израз за коефицијент брзине сударног процеса биће у облику:

$$K = \int_0^{v_{pmax}} v_p \sigma(v_p) f(v_p) dv_p. \quad [3.5]$$

Познавањем расподеле енергије честица пројектила (или енергије прага) и ефикасног пресека за сударни процес одређује се коефицијент брзине сударног процеса, реакције. За Максвелову равнотежну расподелу брзина честица пројектила коефицијент сударног процеса биће у облику:

$$K(E) = 3 \sqrt{\frac{3}{\pi}} (E)^{-3/2} \int_{E_{prag}}^{+\infty} E \sigma(E) e^{-\frac{3E}{2(E)}} dE. \quad [3.6]$$

Детаљнији опис апроксимираних функција расподеле брзина честица, Максвелове и Драјвестајнове, дат је у поглављу о дијагностиковању плазме неравнотежним функцијама расподеле електрона.

3.2 Тестирање базе ефективних пресека за CO₂ гас

База ефективних пресека, као неопходни сегмент рачунарског кода направљеног у циљу праћења еволуције електрона и одређивања својствених физичких величина, захтева одређено валидирање пре употребе у циљу истраживања. Поменути валидација односи се на поређење специфичних параметара добијених рачунарским алгоритмом Монте Карло симулације и познатим вредностима које су добијене експерименталним истраживања других аутора и доступна су у литератури.

Монте Карло симулација коришћена у оквиру истраживања ове докторске дисертације тестирана је у сврху провере базе ефективних пресека за CO₂ радни гас и детаљно представљена у раду који улази у оквир ове докторске дисертације (Vojnović et al.2019) чиме је доказана њена исправност и спремност за употребу у даљем истраживачком раду. С тим у вези, тестирани и упоређивани специфични параметри добијени Монте Карло симулацијом, у зависности од редукованог електричног поља E/N , су: *брзина дрефта ансамбла електрона*, W , *однос дифузионих коефицијената (лонгитудинални и трансверзални)* и *мобилности електрона*, D_L/μ и D_T/μ , и *однос првог таузендовог јонизационог коефицијента и концентрације молекула CO₂ гаса мете*, α_T/N .

Одређују се у стационарном стању симулираних електрона односно након постизања квази стационарног стања средње енергије ансамбла електрона. Такође, како би били компаративни наведени параметри усредњавају се за цео симулирани ансамбл и представљају квантитативну меру ширења симулираног ансамбла електрона (брзину) у правцу који прати правац и смер делујућег екстерног електричног поља (D_L) и у правцу нормалном на правац и смер хомогеног електричног поља (D_T), респективно. Наведени транспортни параметри детаљно су описани у докторској дисертацији (Vojnović 2016) чији су део истраживања. У складу са тим добијени резултати транспортних параметара поређени су са експериментално добијеним вредностима других аутора, налазе се у раду који улази у оквир истраживања ове докторске тезе (Vojnović et al.2019).

3.2.1 База ефективних пресека за радни гас угљен-диоксид (CO₂)

Подаци о ефективним пресецима могућих сударних процеса ансамбла електрона и CO₂ молекула радног гаса налазе се у компјутерском фајлу који симулација користи као улазне податке. Симулацијом обухваћени сударни процеси су еластични, који су највероватнији, и нееластични сударни процеси који подразумевају више различитих начина интеракције.

Наиме, дисоцијацију молекула радног гаса директно стимулише сударна интеракција покретних електрона и мирујућих молекула радног гаса путем вибрационе и електронске ексцитације молекула. Када је у питању електронско побуђивање молекула неретко се догађа при само једној сударној интеракцији са електроном ансамбла за разлику од вибрационе побуде. (Fridman 2008)

С тим у вези, највише података у погледу ефективних пресека базе симулације има за вибрационо побуђивање молекула. Због свог доприноса у дисоцијацији молекула CO₂, а самим тим и у одрживости гасног пражњења па на тај начин индиректном утицају на третирање узорака, у оквиру истраживања ове докторске дисертације испитивани су електронско и вибрационо побуђивање са посебним акцентом на тоталну јонизацију CO₂ молекула. Детаљан графички приказ зависности ефективних пресека од енергије електрона за сударну интеракцију електрона и молекула CO₂ гаса представљен је у раду (Vojnović et al.2019). База пресека табеларно је дата (табела 3.1) у радовима који улазе у оквире ове докторске тезе.

Табела 3.1. База ефективних пресека расејања електрона у сударним интеракцијама електрона и молекула CO₂ са истакнутим енергијама прага за назначене сударне процесе односно расејања. (Stanković et al. 2020)

Сударни процес	Побуђено стање	Праг енергије (eV)	Reference
Еластичан	-	-	Kochem et al.1985 Tanaka et al.1998 Kanik et al.1989
	<i>Симетричне моде</i>		
Вибрационо побуђивање	($\nu 00$)		
	$1 \leq \nu \leq 8$	0.172	Poparić et al.2010
	$\nu = 10$	1.644	Laporta et al.2016
	<i>Асиметричне моде</i>		
	(001)	0.291	Kitajima et al. 2001 Nakamura 1995 Itikawa 2002
	<i>Савијајуће моде</i>		
	(010)	0.082	Kitajima et al. 2001 Nakamura 1995 Itikawa 2002
	(020)	0.165	Kitajima et al. 2001 Campbell et al.2008 McCurdy et al.2003
	(030) + (110)	0.252	Grofulović et al.2016
	(040)	0.331	Campbell et al.2008
(050) + (210) + (130) + (021) + (101)	0.422	Grofulović et al.2016	
<i>Комбиноване моде</i>			
(120)	0.337	Campbell et al.2008 McCurdy et al.2003	
Јонизација	-	13.769	Itikawa 2002 Lindsay et al.2003
Побуђивање електронских стања	$^1\Pi_u$	11.385	Kawahara et al.2008
	$^1\Sigma_u^+$	11.048	Kawahara et al.2008
	7 eV побуђивање	7.00	Hagelaar et al.2005 Hake et al.1967
	10 eV побуђивање	10.00	Vojnović et al.2019

Компаративним поређењем добијених резултата Монте Карло методом са подацима других аутора добијена су прихватљива слагања. На тај начин валидирана је база пресека и као таква директно утиче на могућност симулирања реалних услова кретања ансамбла електрона у атмосфери CO₂ радног гаса као и на њихове међусобне интеракције.

4 Целулоза

Целулоза је један од најраспрострањенијих органских биполимера, полисахарида, на земљи и може се наћи као веома важна структурна компонента ћелијског зида биљака као и у неким врстама бактерија (рода *Acetobacter*) и алги. Дакле, целулоза је водећи састојак биљних влакана међутим прецизан састав зависи од много фактора па су само неки од њих окружење природног станишта биљке, географска локација, ниво зрелости на месту бербе и наравно сам метод њене анализе. (Ansell et al.2009)

Представља полисахарид, хомополимер анхидроглукозе, кога чини линеаран ланац од неколико стотина до неколико хиљада повезаних β (1 \rightarrow 4) D-глукозних јединица. Најзначајнија за екстракцију налази се у секундарном ћелијском зиду биљака и обезбеђује функционалности и чврстину биљних влакана.

О њеној важности говори и чињеница да се у приближно 90% суве материје већине биљних материјала налази целулоза, хемицелулоза, лигнин и пектин. С тим у вези, памук садржи 80-95% целулозе док се у папиру налази 85-99% целулозе и до 15% лигнина. (Kumar et al. 2009)

Данас постоје различити процеси екстракције целулозе као што су оксидација, етерификација и естерификација којима се добијају њени деривати. Како је целулоза нетоксичан, биоразградив полимер високе чврстоће има широку употребу у различитим областима као што су нанотехнологија, фармацеутска индустрија, прехранбена, козметичка, текстилна и папирна индустрија. Најчешће коришћен дериват целулозе је микрокристална целулоза у прехранбеној, козметичкој и фармацеутској индустрији будући да је веома важна помоћна супстанца због својих карактеристика као што су кохезивност и пластичност када су испуњени услови у погледу влажности. Одмах затим бактеријска целулоза има веома широку индустријску примену с обзиром на безукусна и безмирисна својства. Индустријске потребе за целулозом задовољавају усеви памука и дрвна целулоза. (Gupta et al. 2019)

Упркос чињеници да целулоза има велики потенцијал за апликације у разним областима живота њена широка употреба углавном је ограничена на индустријску употребу док је тек на другом месту интересовање за биомедицинску област примене. (Seddigi et al.2021)

Велика употреба целулозе у области индустрије полази од чињенице да се целулоза добија захваљујући фотосинтетичким циклусима виших биљака током целе године па је као таква доступна у неограниченом временском року. Служи као конструктивни материјал, база, за широк опсег хемијских реакција добијања вештачких нити и биофилма на бази целулозе као и за добијање деривата који налазе широку употребу у индустрији и домаћој примени. Најчешће коришћени производи на бази целулозе су папир и картон али и целофан који се може добити из деривата целулозе обрађених на одређен начин. (Gupta et al. 2019)

Третирањем целулозних материјала нискотемпературним плазмама (брзим јонима, електронима) мења се хемијска структура површине посредством хемијских и физичких процеса који се јављају на површини третираних узорака као последица бомбардовања. Управо нискотемпературне плазме погодне су за третирање целулозних узорака, полимера, будући да баш због температурног опсега који их карактерише не изазивају оштећења поменутих узорака којима је иначе својствена осетљивост на топлоту. Обрада целулозних узорака хладном плазмом такође може смањити брзину дифузије боје или растварача јер је показано да плазма селективно нагриза аморфне површинске области влакана полимерних структура чиме се повећава његова кристална фракција. (Morent et al.2008)

С обзиром на чињеницу да се неће десити физичка оштећења узорака хладна плазма је одличан избор за њихову обраду при чему је последица третирања, између осталог, раскидање хемијских веза макромолекула целулозе односно физички процес који обухвата истраживање ове докторске дисертације. Као последица јавља се површинско формирање слободних радикала што је основа за хемијску модификацију (умрежавање, полимеризација, калемљење и други) која се даље може испитивати.

Како бисмо плазмом модификовали целулозни узорак (папир) раскидањем интер и интрамолекулских хемијских веза понављајућих целулозних структура неопходно је да се у следећим поглављима упознамо са самом хемијском структуром како целулозе тако и хемицелулозе, лигнина и пектина као саставних делова плазмом обрађиваних целулозних узорака.

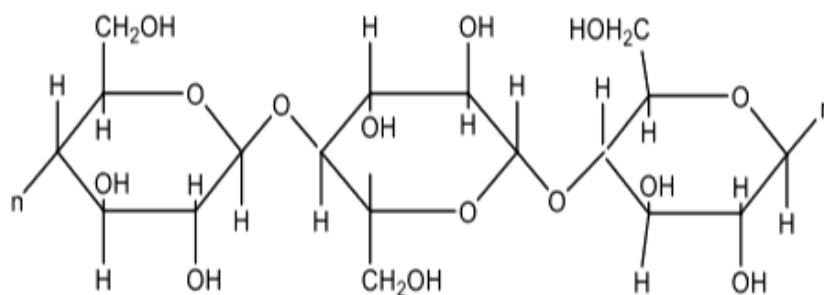
4.1 Хемијска структура целулозе

Хемијска формула целулозе је $(C_6H_{10}O_5)_n$ где број n означава степен њене полимеризације који одређује њена карактеристична својства. Састоји се од 7000 до 15 000 D глукозних јединица које су повезане $\beta(1-4)$ гликозидним (ацеталним) везама (слика 4.1). Дакле, целулоза је макромолекул глукозе, полисахарид и полимер глукозе. Као полиморфно једињење од осталих полимера разликује се у обрнутој орјентацији молекула глукозе. Наиме, молекули глукозе у целулози имају β орјентацију у којој је хидроксилна група аномерног угљеника (угљеника број 1) усмерена изнад равни глукозног прстена док су хидроксилне групе осталих атома угљеника усмерене испод равни поменутог прстена. Будући да се гликозидне везе стварају између хидроксилних група везаних за 1. и 4. угљеников атом суседних молекула глукозе, неопходно је да сваки други молекул глукозе (алтернативни) буде инвертован односно заротиран за 180° . Такав начин просторне орјентације молекула глукозе даје ОН групу изнад равни глукозног прстена (глукопиранозе) чиме је обезбеђено повезивање са ОН групом аномерног угљеника суседног молекула глукозе па се на тај начин ствара полимерни ланац.

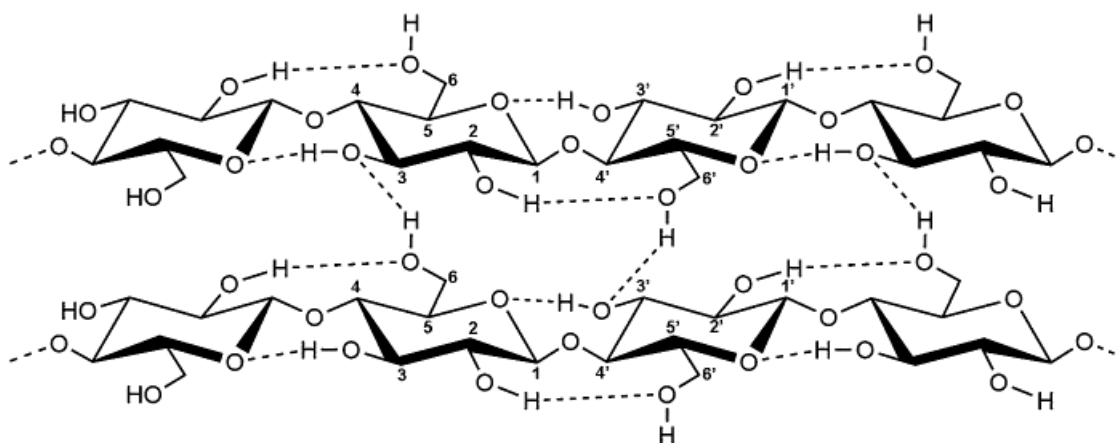
Целулоза је просторно неразгранат, линеаран макромолекул кристалне и аморфне структуре чија дужина варира од броја структурних јединица односно од броја глукопиранозних јединица повезаних $\beta(1-4)$ гликозидним везама.

Хидроксилне групе које се налазе са обе стране молекула глукозе повезују се водоничним везама са хидроксилним групама паралелних полимерних ланаца понављајућих глукопиранозних јединица. Такве водоничне везе карактерише привлачна интеракција атома водоника са електронегативним атомима, као што су азот, кисеоник или флуор, који се налази у другом молекулу или хемијској групи. (Fan et al.2012) Дакле полимерни ланци глукозе просторно су распоређени паралелно један у односу на други и повезани су атомима водоника хидроксилних група (Слика 4.2). Сходно томе можемо закључити да су водоничне везе између хидроксилних група унутар макромолекула целулозе као и између паралелних полимерних ланаца глукозе одговорне, у првом случају, за просторну орјентацију молекула као и за повезивање паралелних ланаца, у другом случају.

Целулоза поред карактеристичне ОН групе у свом саставу садржи и друге хемијске групе као што су кето, карбоксилне, и друге. Када је у питању ОН хемијска група, која је од интереса у циљу истраживања раскидања хемијских веза молекула целулозе, такође учествује и у карактеристичним хемијским реакцијама као што су етерификовање и естерификовање.

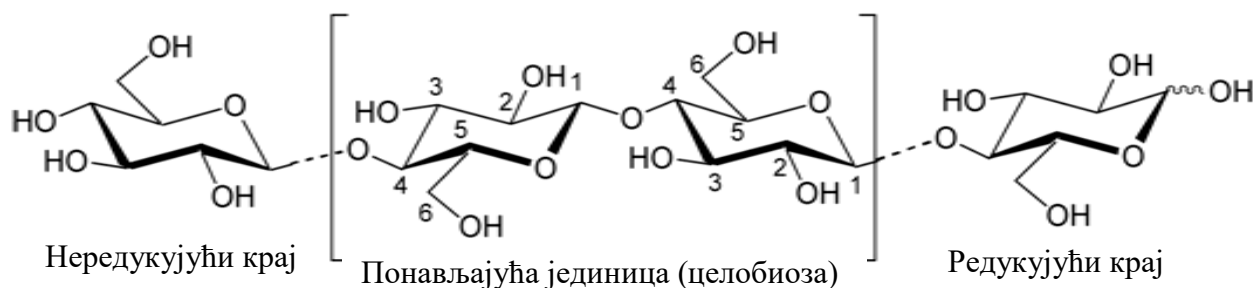


Слика 4.1. Хемијска структура макромолекула целулозе (преузето из Handayani et al.2019)



Слика 4.2. Паралелно везивање полимерних ланаца глукозе помоћу водоничних веза из хидроксилних група (преузето из Chen et al.2019)

У молекулу целулозе супротне крајеве карактеришу глюкопиранозне групе које су у хемијском смислу другачије једна у односу на другу (Слика 4.3). Наиме на десном крају, који се назива редукујући крај, налази се алдехидна група C-OH која у интермолекуларној реакцији са једним молекулом алкохола гради пиранозни прстен полуацетала (хемиацетала). На супротном крају, који се назива нередукујући, налази се везана алкохолна група C4-OH која се у хемијском смислу понаша на идентичан начин као остале хидроксилне групе молекула целулозе. Унутрашњи део полимерног ланца молекула целулозе чине глюкопиранозне структурне јединице које у свом саставу имају молекуле угљеника C2, C3 и C6. Хидроксилне групе које су везане за поменуте угљеникове атоме су секундарне (C2, C3) и примарна (C6) и учествују у изградњи водоничних веза унутар молекула целулозе (интра молекулске везе) као и између паралелних ланаца целулозе (интер молекулске везе) (слика 4.4). Тако формиране водоничне везе у молекулу целулозе значајно одређују њена својства као што су растворљивост, хидроксилна реактивност, кристалност и веома битне механичке карактеристике макромолекула целулозе. (Fan et al.2012)

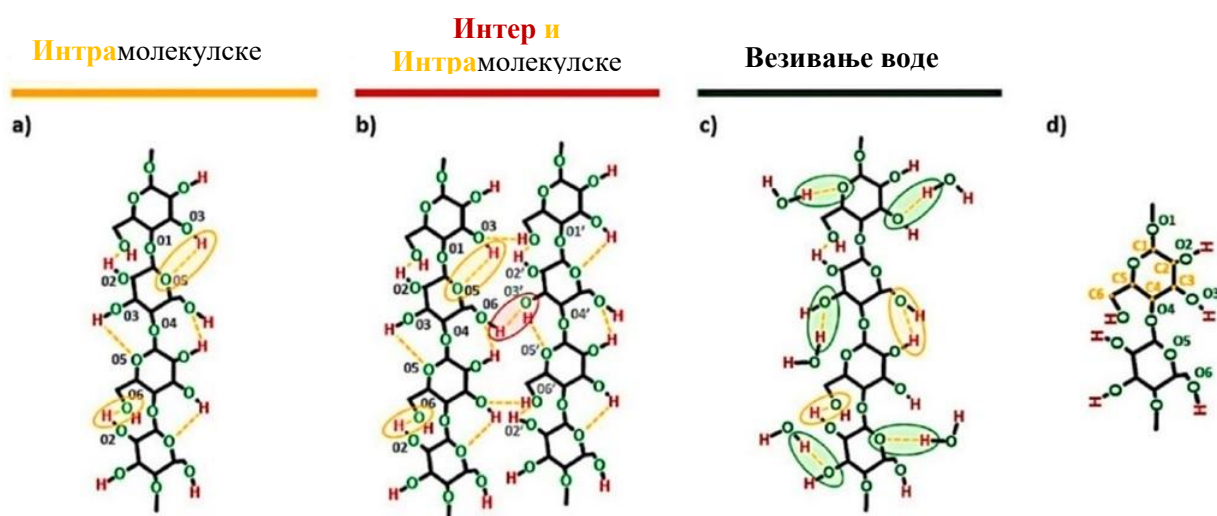


Слика 4.3. Хемијска структура целулозе са редукујућим и нередукујућим крајем глумопиранозних група (преузето из Cobayashi 2005)

Хидроксилне групе унутар целулозе су поларног карактера и између осталог чине га мање флексибилним макромолекулом. У тој карактеристици, као и у просторној орјентацији, такође учествују и гликозидне везе од којих зависе орјентације молекула глумозе, увијање око осе симетрије, као и просторно формирање линеарних ланаца. Глумопиранозни прстенови могу да имају просторну структуру у виду “столице“ или „каде“ им таква конформација пружа бољи енергетски положај. (Pavlović 2020)

Својства целулозе у многоме одређује степен полимеризације који представља однос молекулске масе целулозе и молекулске масе глумопиранозне јединице. Наиме, макромолекул целулозе у погледу полимерних ланаца није изотропан већ га карактеришу смењујућа уређена и мање уређена подручја. Уређени сегменти имају кристалну структуру док су мање сређени аморфне структуре. Постоје четири типа аломорфне (кристалне) целулозе и то су: целулоза I, II, III и IV. Природна целулоза у биљкама и дрвећу је кристалне структуре I, регенерисана целулоза има структуру II (неке биљке и алге), структура III одговара целулози која је третирана амонијаком или органским амином док структура IV одговара целулози која је термички обрађена (Moon et al. 2011).

Ланци целулозе, посредством водоничних веза хидроксилних група, формирају чврсте микрофibrиле (области кристалне и аморфне структуре) који се помоћу хемилулозе, пектина и лигнина везују у макрофibrиле формирајући полисахаридну (целулозну) матрицу. У таквом облику везивања налазе се у биљним влакнима о чему ће бити више речи у следећем поглављу.

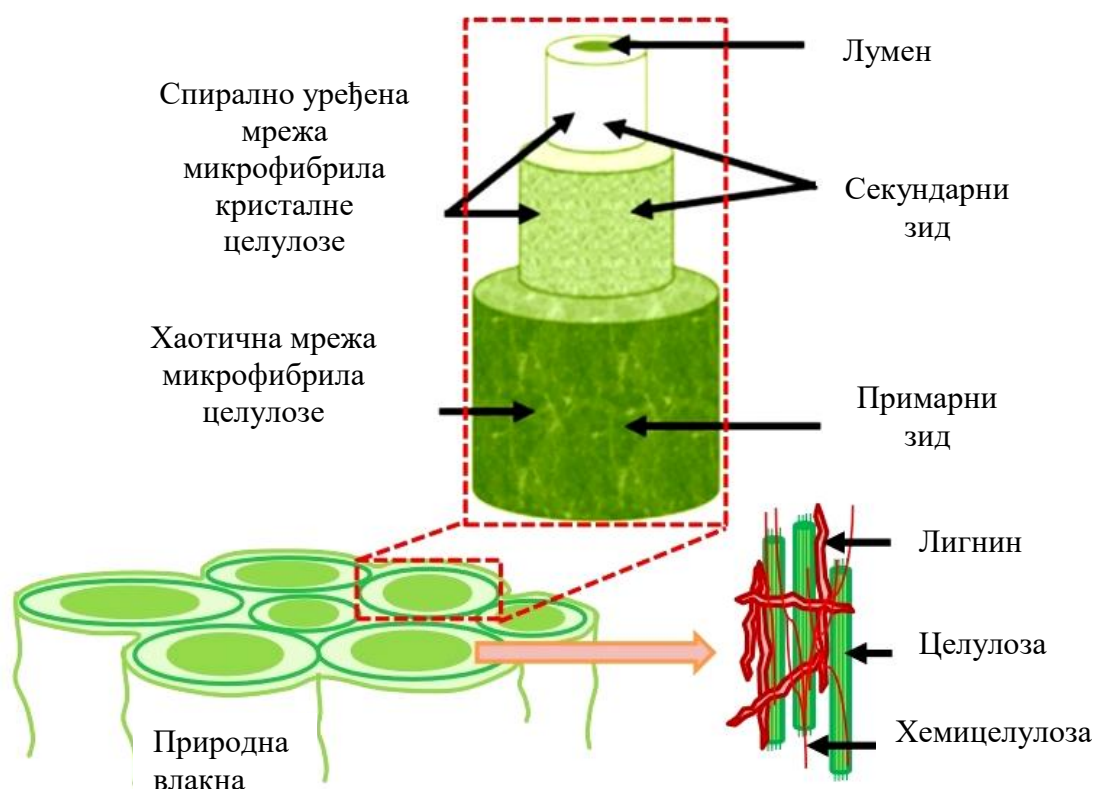


Слика 4.4. Примери водоничних веза у молекулу целулозе. а) интрамолекулске водоничне везе б) интер и интрамолекулске водоничне везе ц) везивање молекула воде (апсорпција) д) пример интрамолекулских водоничних веза (преузето из Cichosz et al. 2020)

4.2 Конструкција биљних влакана

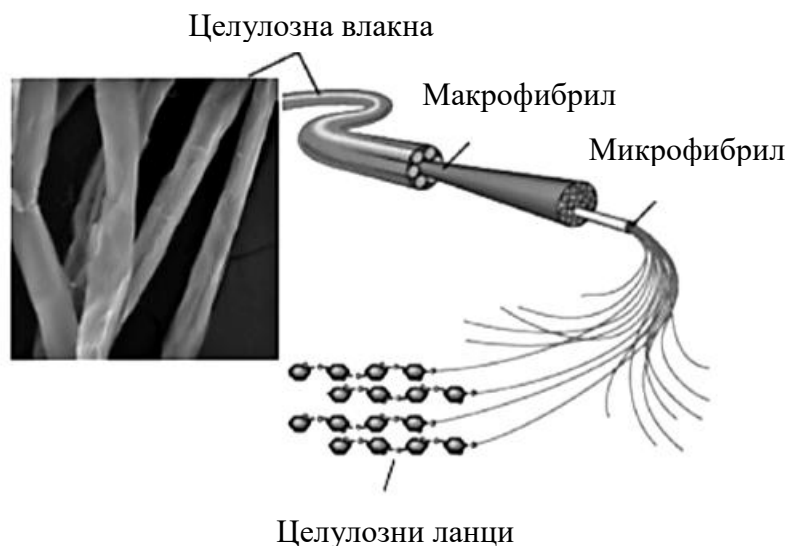
4.2.1 Грађа биљних влакана са морфолошком структуром целулозе

Главни композитни делови биљних влакана су у највећој мери целулоза, затим хемицелулоза, лигнин па пектин и растворљиви протеини. Налазе се распоређени у три главне области ћелијског зида а то су: средишна плоча, примарни и секундарни ћелијски зид. Биљна влакна своју чврсту структуру дугују постојању целулозе која се унутар њихових ћелијских зидова налази у облику микрофибрила распоређених у ламелама (слојевима) око шупљег канала (лумена). Други поменути композитни делови представљају основу ћелијског зида биљних влакана који се везују за микрофибриле целулозе градећи полисахаридну мрежу (слика 4.5).



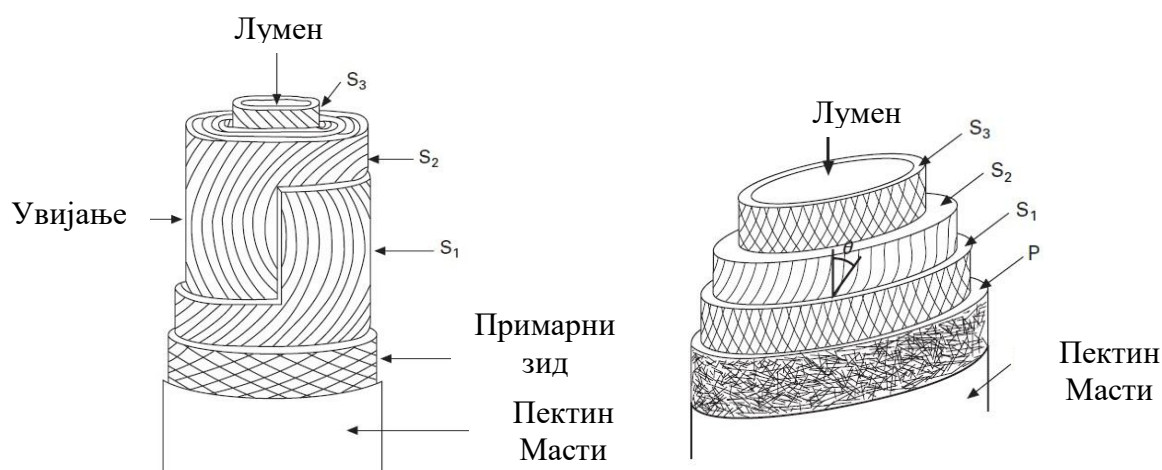
Слика 4.5 Структурни делови природног влакна (преузето из Soundhar et al.2022)

Целулоза, као главни композитни део ћелијског зида биљака, јесте полимерни ланац линеарне конформације кога чине понављајуће D-анхидро-глукопиранозне јединице (AGU) спојене β (1 \rightarrow 4) гликозидним везама. Поменуте везе формирају се између C-1 и C-4 атома суседних глукопиранозних прстенова (група) где је свака алтернативна група инвертована у односу на просторну орјентацију групе са којом се везује. Тако формирану полимерни ланци могу се савијати или увијати око осе својих молекулских јединица при чему се везују у микрофибриле (пречника 2-20 nm) које карактеришу смењујуће кристалне и аморфне области. Формирани микрофибрили, полимерни ланци, имају дужине неколико хиљада нанометара. На слици 4.6 налази се графички приказ грађе целулозних влакана.



Слика 4.6. Грађа целулозних влакана (преузето из Xueming et al.2015)

Примарни ћелијски зид састоји се од слојевито поређаних целулозних влакана које чине макрофибрили грађени од микрофибрила, хемицелулозе и лигнина. Хемицелулоза се везује за површину микрофибрила које карактерише аморфна структура а пектином су повезани са другим микрофибрилима посредством везе молекула хемицелулозе. Хранљиви протеини, гликопротеини, такође учествују у везивању микрофибрила али у мањој мери у односу на пектин. Микрофибрили у примарном ћелијском зиду имају насумичну просторну орјентацију за разлику од секундарног зида коме је својствен унакрсни (паралелни) распоред микрофибрила. Секундарни ћелијски зид граде микрофибрили целулозе кристалне структуре и представља главни извор целулозе. Кристална структура директно утиче на механичку јачину биљног влакна а у основи зависи од углова који граде осе влакна и микрофибрили (слика 4.7, десно).



Слика 4.7. Ћелијска структура влакна памука (лево) и Ћелијска структура памука са микрофибрилним углом (десно) (Ansell et al.2009)

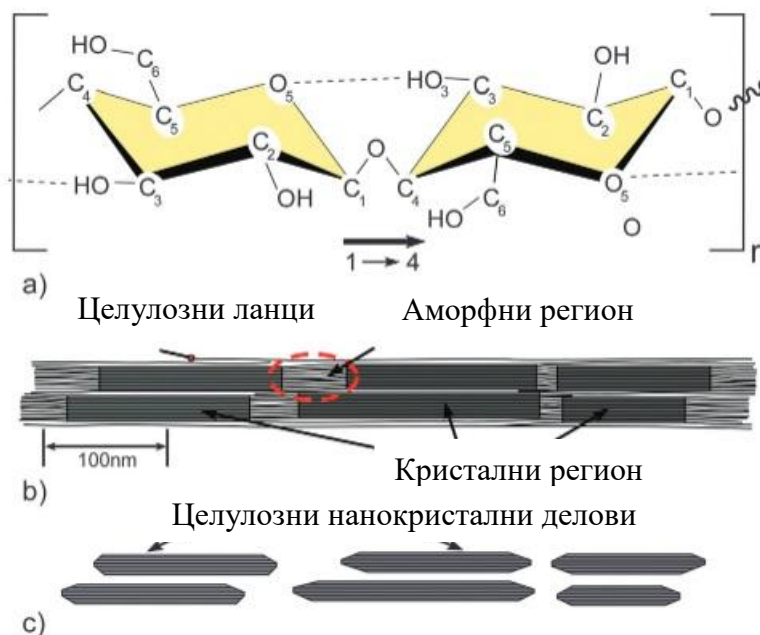
Секундарни ћелијски зид састоји се од три слоја фибрила различите густине и орјентације (смера увијања). Увијање фибрила, који се у секундарном ћелијском зиду налазе у виду трака, одређује чврстину биљних влакана. Спољашњи слој секундарног ћелијског зида чине микрофибрили укрштени ортогонално један у односу на други, средњи слој

карактеришу паралелне орјентације у односу на осу ћелије док у унутрашњем слоју постоји већи угао у поређењу са поменутом осом симетрије. (Кауан et al.2021).

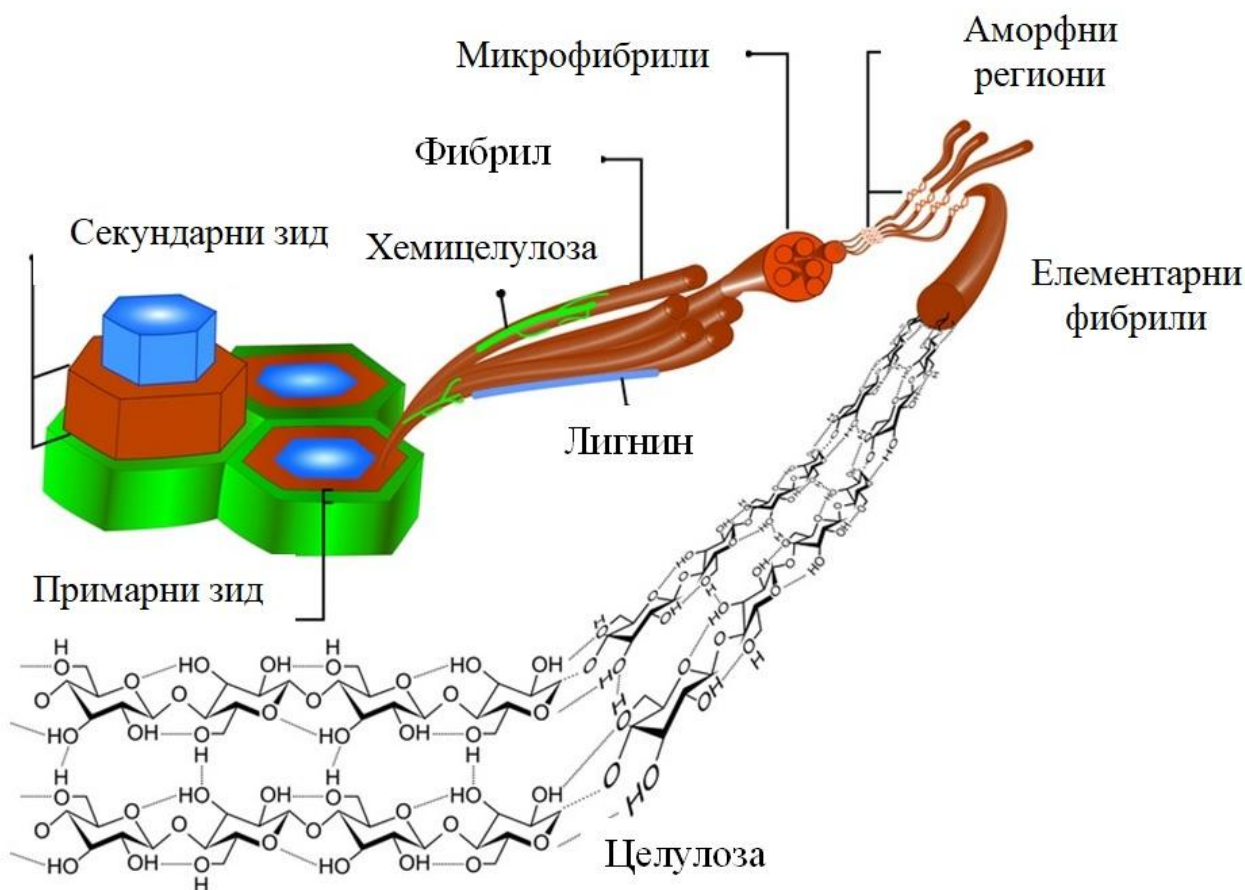
Секундарни ћелијски зид влакна памука може се поделити на три слоја што се графички може видети на слици 4.7 (лево). Од постојећих слојева слој S_2 издваја се у погледу најмање ширине у односу на друге слојеве. Угао између микрофибрила слоја S_2 и осе влакна директно утиче на механичка својства влакна памука. (Ansell et al.2005)

Целулоза је већином кристалне (аломорфне) структуре, међутим њена структура може бити и аморфна с обзиром на чињеницу да при њеној биосинтези може доћи до дефекта у просторном распореду макромолекула (савијени делови и крајеви полимерних ланаца макромолекула, промена правца ланаца) што резултује појавом аморфних подручја (слика 4.8).

Аморфни региони могу се наћи у унутрашњости микрофибрила насумичног распореда и представљају слабу тачку макромолекула како у физичком тако и у хемијском смислу. С обзиром да нису инертни када је вода у питању, одређују карактеристике бубрења, а будући да им чврстина није својствена одређују и деструктивност ланца. На слици 4.9 приказана је хијерархија у погледу грађе биљних влакана.



Слика 4.8. Кристални и аморфни регион целулозе (преузето и модификовано из Moon et al.2011)

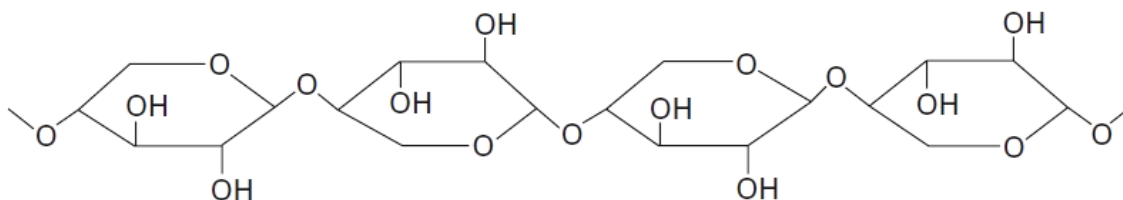


Слика 4.9. Структура целулозе добијена екстракцијом из биљке (преузето из Rojas et al.2015)

4.2.2 Хемицелулоза

Хемицелулоза је хетерополимер (полисахарид) већински карактеристичне аморфне структуре чију основну грађу чине глукоза, маноза и галактоза (хексозе) затим ксилоза, арабиноза и раминоза (пентозе) и маноза. Такође у хемијском саставу могу се наћи и киселине као што су галактуронска и 4-О-метил-глукоуронска. Могу се поделити у три групе (ксилани, глукомани, галактани) у зависности од хемијске структуре и прородног порекла. (Praskalo 2010)

Они су просторно линеарни или разгранати због својих бочних група које су везане за хетерополисахаридне структурне јединице. Хемицелулозу β -1 \rightarrow 4-D-ксилан граде ксилопиранозне јединице повезане β -1 \rightarrow 4 везама. Мономерне јединице хемицелулозе повезане су са лигнином у већој мери него са самом целулозом и чине 30-40% масе ћелијског зида биљке. За разлику од молекула целулозе они су кратколанчани молекули и чине их од 500 до 3000 мономерних јединица са киселим групама. (Soundhar et al.2022, Xueming et al.2015)



Слика 4.10. Хемицелулоза β -1 \rightarrow 4-D –ксилан. (преузето из Ansell et al.2009)

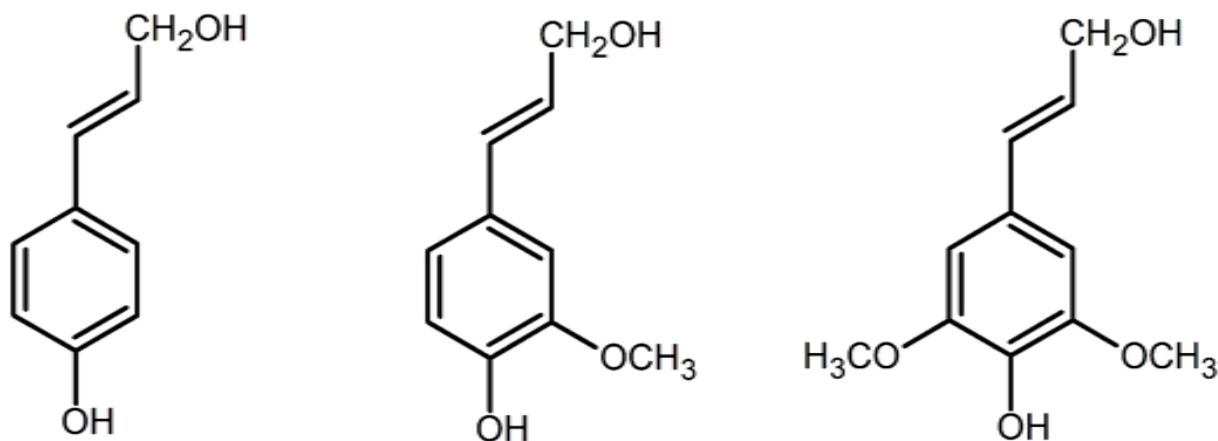
4.2.3 Лигнин

Лигнин је, поред целулозе, широко распрострањен полимер ароматичних алкохола и веома комплексне хемијске структуре која још увек није у потпуности испитана. Такав макромолекул чине просторно формирана полимерна структура од оксифенолпропанских јединица које су полимеризоване слободним радикалима из цинамол алкохола. Дакле настају ензимском полимеризацијом три врсте мономерних структура (кониферил, синапил и р-кумарил алкохол) резултујући великим бројем функционалних група и хемијских веза по чему су познати као врло умрежена структура. (Lebo et al.2001, Gargulak et al.2015)

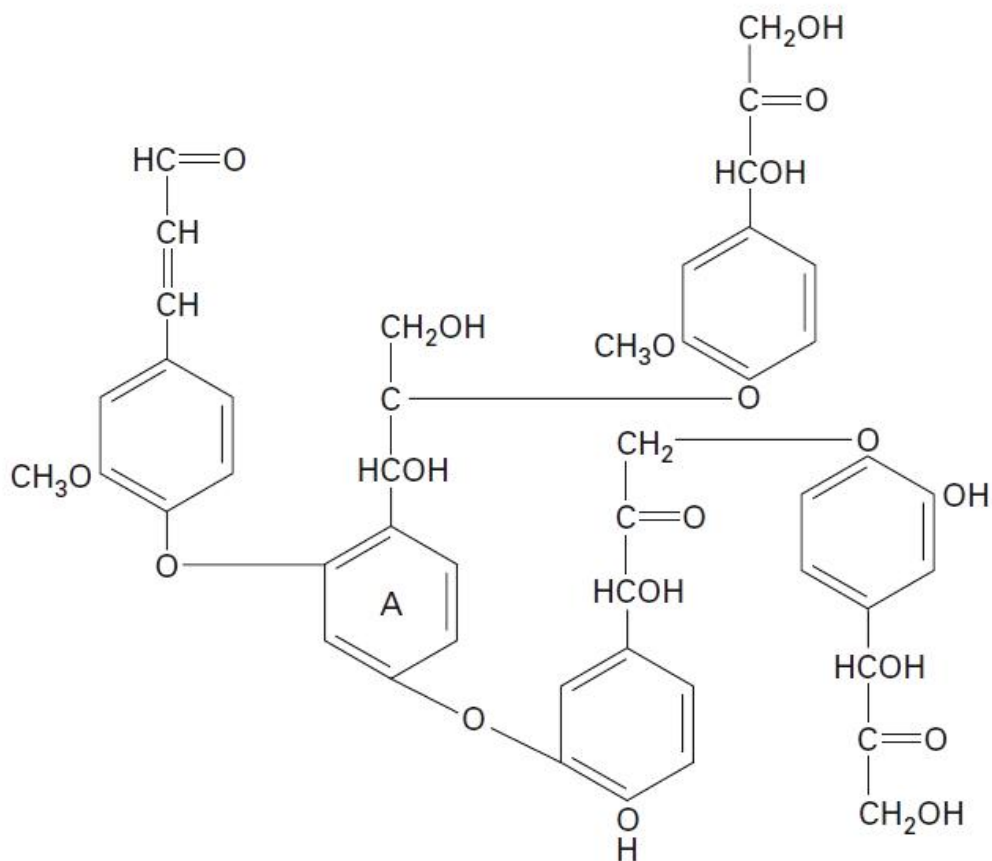
Лигнини садрже метоксилне, карбоксилне и хидроксилне функционалне групе а за целулозу се везује полуацеталним и ацеталним везама (Praskalo 2010, Watkins et al.2015).

Градивне јединице лигнина могу да реагују везујући се за полимер лигнина продужавајући ланац или правећи унакрсне везе. На пример једна мономерна јединица може преко своје три функционалне групе да се веже за друге мономерне јединице и на тај начин се ствара мрежа (матрикс) веза или бочне гране. (Ansell et al. 2009)

За разлику од целулозе и хемицелулозе лигнин нема способност бубрења па је његова главна улогу у одбијању воде. Такође, нетопљив је и, будући да га карактерише просторна (3D) структура, у облику тродимензионалне мреже пружа отпорност ћелијском зиду биљке на физичке дефекте.



Слика 4.11. Хемијска структура алкохола као градивних јединица лигнина, с лева на десно р-кумарил, кониферил и синапил и алкохол (преузето из Komisarz et al.2022)



Слика 4.12. Полимер лигнина (преузето из Ansell et al.2009)

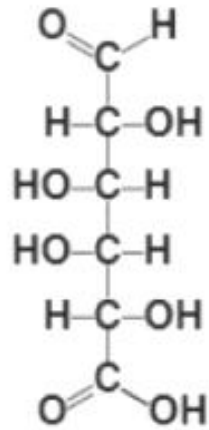
4.2.4 Пектин

Пектин је комплексан полисахарид (хетерополимер) разгранате просторне структуре који се састоји од мономерних јединица D-галактуронске киселине (слика 4.13) повезаних α -1,4 гликозидним везама (слика 4.14). (Schmidt et al. 2015) Таквим начином повезивања граде ланце метил естра полигалактуронске (пектинске) киселине која се налази у облику пиранозе. (Praskalo 2010)

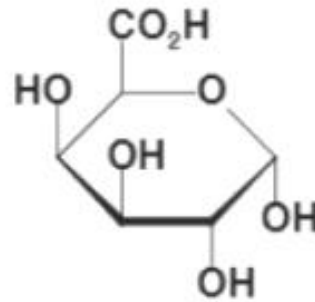
Ланци овог полисахарида поседују више хемијских функционалних група (ацетилне, карбоксилне, метил естрификоване), везаних за слободне хидроксилне групе, које заправо одређују функционална својства пектина у целини. На пример, у цитрусима налази се око 70% карбоксилних група (чинилица грађе галактуронске киселине) које су метил естрификоване. (Schmidt et al. 2015)

Степен естрификације директно утиче на карактеристике хетерополимерног ланца (пектина) мењајући како физичке тако и хемијске особине.

Такође, главни ланац кога чине галактуронске киселине може да садржи и рамноз групу која спречава увртање полисахаридног ланца пектина у облик спирале и на тај начин спречава његову просторну деформацију. Бочни ланци пектина могу бити „длакаве“ или „глатке“ области у зависности од унутрашње грађе у погледу типа шећера као градивних јединица.



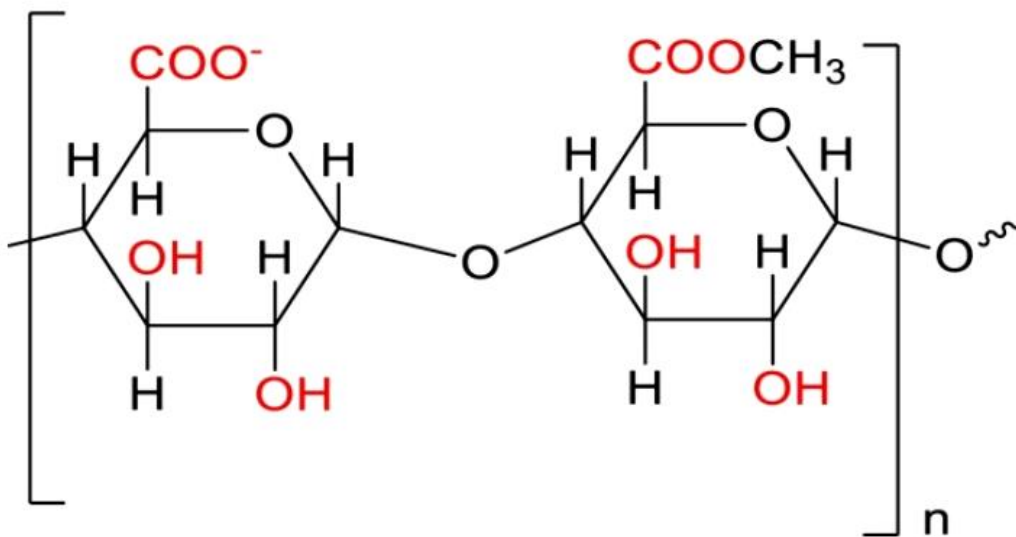
Ациклична форма



Циклична форма

D - Галактуронска киселина

Слика 4.13. Галактуронска киселина (преузето из Ostrozhenkova 2020)



Слика 4.14. Хемијска структура полисахарида пектина (преузето из Kayan et al.2021)

5 Семиквантна симулација интеракције целулозних материјала са CO₂ плазмама

Интеракција створених јона у моделираном гасном пражњењу методом „Честица у ћелији“ са површинама узорака целулозних материјала, изложених плазма третирању, односно деловању брзих јона прикатодне области, квантитативно је одређена помоћу развијеног рачунарског кода тј симулације поменуте плазма-узорак интеракције. За потребе истраживања ове докторске дисертације развијен је рачунарски код симулације јон-узорак интеракције у програмском језику C++ у Лабораторији за физику молекула и атомских сударних процеса Физичког факултета Универзитета у Београду. Наиме, есенцијални део симулације интеракције подразумева раскидање међуатомских хемијских веза одређених молекула градивних јединица целулозних ланаца дејством електричног поља ансамбла јона. Заправо раскидање веза јавља се као последица деформације електронског облака при чему се индукује и диполни момент молекула (чије су међуатомске везе значајне са становишта промене хемијске структуре површине целулозних узорака) на који делује ансамбл убрзаних јона. Будући да вероватноће раскидања поменутих хемијских веза интеракцијом са јонима плазме до сада нису измерене, па самим тим ни познате, један од начина за превазилажење такве врсте изазова лежи у семиквантном приступу који је битна карактеристика ове симулације интеракције. Основни делови јон-молекул семиквантне симулације интеракције су:

- Симулација кретања јона, деформација електронских стања и индуковање електричног диполног момента (неполарног) молекула
- Прорачун потенцијалне енергије интеракције
- Молекулско орбитална теорија и густина вероватноће налажења електрона

За почетак, размотримо појаву индукованог електричног дипола неполарног молекула последично насталим деловањем електричног поља које потиче од убрзаних јона. Будући да симулација подразумева интеракцију јона са моделним молекулима целулозних материјала по принципу симулирања јона „један по један“ у наставку поглавља бавићемо се интеракцијом једног јона са моделним молекулом (целулозних материјала) од интереса. Природа и механизам поменуте интеракције важи за све остале јоне симулираног ансамбла и специфичне моделне молекуле целулозних узорака представљене у наставку.

5.1 Симулација кретања јона и индуковање електричног диполног момента неполарног молекула

5.1.1 Индуковани диполни момент

Електрични дипол, у овом случају неутрала односно неполарног молекула, настаје као последица пертурбације (дисторзије) електронског облака у молекулу узроковане деловањем екстерног електричног поља симулираног јона плазме. Тако настао електрични дипол назива се индукованим јер по престанку дејства екстерног агенса (електричног поља) ишчезава. Са тачке гледишта електронегативности хемијском везом повезаних атома молекула електрични дипол настаје као последица њихове разлике.

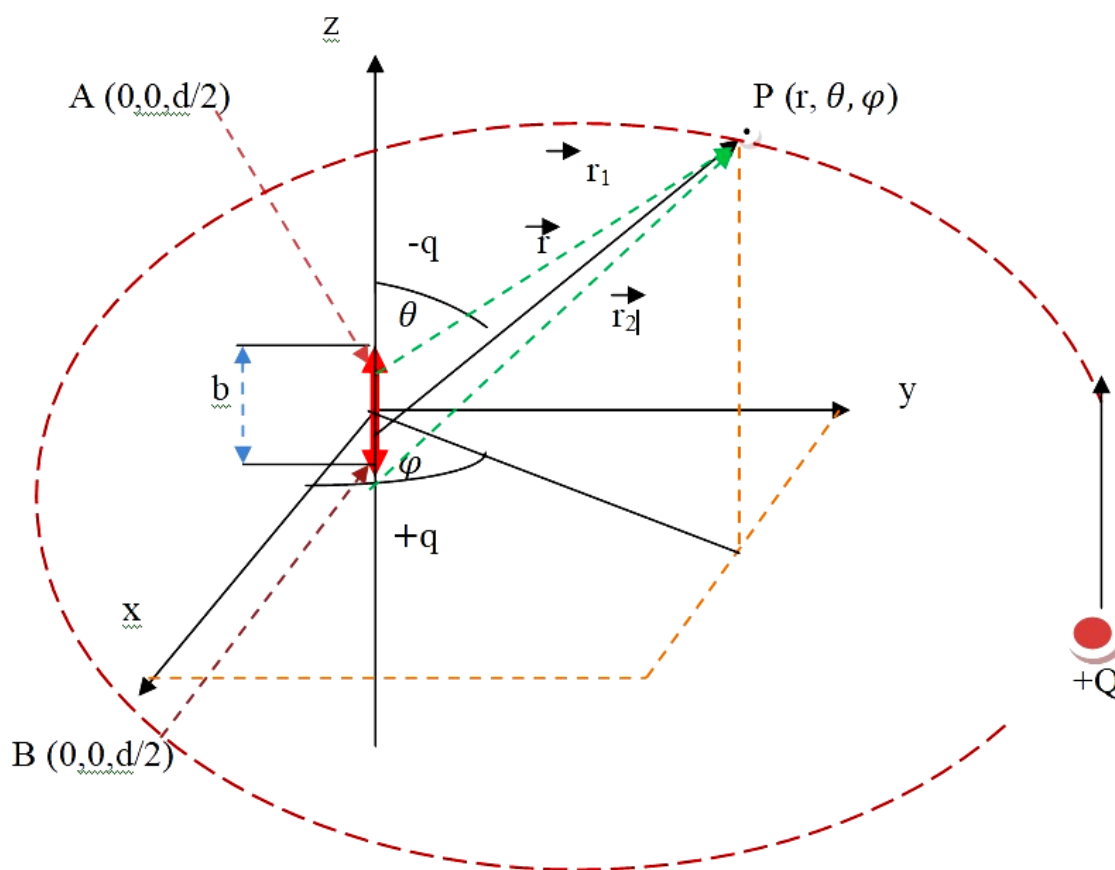
Векторска величина која карактерише јачину електричног дипола јесте електрични диполни момент који представља суперпозицију диполних момената свих хемијских веза атома који га чине. Одређују га интензитет, правац међуатомске хемијске везе и смер

орјентисан колинеарно са међусобним растојањем позитивног и негативног набоја (од негативног ка позитивном наелектрисању). Његов интензитет директно расте са порастом разлике електронегативности хемијском везом повезаних атома у молекулу па је самим тим и поларност поменуте хемијске везе већа. Када су у питању тачкаста наелектрисања одређен је следећим изразом:

$$\vec{p} = \sum_i^n q_i \vec{r}_i \quad [5.1]$$

где q представља количину тачкастог наелектрисања а вектор \vec{r} растојање од тачкастог наелектрисања до тачке деловања диполног момента. С обзиром да је у питању векторска величина компоненте вектора диполног момента одређују пројекције радијус вектора на (у нашем случају сферни) лабораторијски координатни систем.

Размотримо деловање јона перманентног наелектрисања (апроксимираног тачкастим наелектрисањем $+Q$) на неполарни молекул целулозног узорка (слика 5.1.).



Слика 5.1. Шематски приказ индуковања електричног дипола деловањем пертурбујућег електричног поља перманентног наелектрисања јона на иницијално неполаран молекул целулозног узорка

Потенцијал којим јон апроксимиран тачкастим наелектрисањем $+Q$ делује на неполаран молекул на растојању r добија се из деловања електричног поља јона на атоме (А и В) неполарног молекула повезаних хемијском везом на међусобном растојању d :

$$\int \vec{E} d\vec{r} = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{1}{r^2} dr \quad [5.2]$$

Будући да је скаларни потенцијал наше произвољне тачке Р (слика 5.1.) одређен интегралом делујућег електричног поља [5.2] коначан облик пертурбујућег потенцијала јона биће:

$$\varphi(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q}{r} \quad [5.3]$$

Након индуковања дипола, деловањем екстерног електричног поља [5.2] јона, оријентација дипола у погледу позитивног и негативног пола супротна је у односу на наелектрисање јона. Заправо унутар индукованог дипола померен електронски облак бива привучен од стране другог језгра док истовремено одбија језгро другог атома што представља поларизацију молекула.

Симултано са деловањем електричног поља јона и индуковани дипол располаже сопственим електричним пољем и потенцијалом којим делује на покретан јон узрокујући јон-дипол интеракцију. Наиме потенцијал у произвољној тачки Р која одговара позицији јона у 3D простору, потиче од полова дипола апроксимираних позитивним и негативним тачкастим наелектрисањима и износи, респективно:

$$V_1 = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q}{r_1} \quad [5.4]$$

$$V_2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q}{r_2} \quad [5.5]$$

Укупан потенцијал који делује на јон представља суму делујућих потенцијала на атоме молекула и износи:

$$V = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{r_1 - r_2}{r_1 r_2} \right) \quad [5.6]$$

Да би се растојање јона од полова индукованог дипола изразило преко променљиве „ r “ (растојање између јона и центра међусобног растојања полова дипола) примењује се косинусна теорема која укључује угао θ (координату покретног јона у сферном корординатном систему). Посматрајући промену електричног потенцијала по корординатама r и θ (ради једноставности посматраћемо промену у равни коју чине поменуте координате) даљим сређивањем израза за r_1 и r_2 добија се електрични потенцијал којим дипол делује на јон: (Belić 2000)

$$V(r) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{b \cos \theta}{r^2} \right) \quad [5.7]$$

Као што је познато електрично поље дипола добија се као негативан градијент укупног делујућег потенцијала датог једначином [5.7] у облику:

$$\vec{E} = -grad \left(\frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{b \cos \theta}{r^2} \right) \right) \quad [5.8]$$

У овом кораку разматран је утицај електричног поља дипола на кретање јона као једноставан случај који не укључује поларизацију неполарног молекула односно склоност молекула ка деформацији. Анализом зависности електричног поља дипола од угла θ као променљиве примењује се да је за вредност угла $\theta = \pi/2$ потенцијал дипола једнак нултој

вредности па у том случају дипол неће деловати на кретање јона. Док за вредности угла $\theta \in [0, \pi]$ потенцијал дипола има могућност промене трајекторије јона делујући на њега привлачно. За наведене граничне вредности угла θ јавља се најинтензивније привлачно деловање између јона (у овом случају позитивног) перманентног наелектрисања и негативног пола електричног дипола молекула.

Индуковање дипола, као последица деловања електричног поља симулираних јона насталих гасним пражњењем, резултира деловањем његовог електричног поља на јоне узрочнике индуковања привремено парцијално наелектрисаног дипола. Дакле, електростатичка интеракција између индукованог дипола и јона може описати привлачним Кулоновим силама и назива се јон-дипол интеракција.

У општем случају укупан индукован диполни момент молекула представља скаларни збир вектора диполних момената свих веза атома у молекулу. Такође, при формулацији електричног поља дипола треба узети у обзир и електричну поларизабилност молекула односно афинитет молекула ка деформацији у погледу помераја позитивног наелектрисања у односу на негативан набој. Са становишта делокализовања електронског облака (дисторзије) поларизабилност представља својеврсну меру исте. Детаљнији опис поларизације молекула биће представљен у наредним поглављима.

Индукован диполни момент молекула може се представити преко поларизабилности молекула α :

$$\vec{p}_{ind} = \alpha \vec{E} \quad [5.9]$$

где је \vec{E} електрично поље које делује на иницијално неполарни молекул. С тим у вези, узмимо као пример молекул CO кога чине два атома. У том случају укупан диполни момент молекула након поларизовања биће:

$$\vec{p}_{ind} = \alpha_{CO} \vec{E}_{Q^+} \quad [5.10]$$

Апроксимирајући дипол тачкастим наелектрисањима (слика 5.1.), на растојању b , индуковано електрично поље којим катјон/анјон делује на молекул, имајући у виду облик пертурбујућег потенцијала [5.7], зависи обрнуто пропорционално од квадрата њиховог међусобног растојања као $1/b^2$.

С тим у вези укупан индукован диполни момент молекула CO биће:

$$p_{ind} \approx \frac{\alpha_{CO} q}{b^2}. \quad [5.11]$$

У случају тачкастог наелектрисања индукован диполни момент једнак је производу количине наелектрисања и растојања у односу на тачку деловања индукованог електричног поља [5.1]. У изразу за пертурбујући потенцијал [5.7] производ количине наелектрисања Q и растојања b биће индукован диполни момент дипола.

Заменом облика укупног индукованог диполног момента [5.10] у израз за пертурбујући потенцијал [5.7] добија се потенцијал којим индуковани електрични дипол делује на јон на растојању r (тачка P на слици 5.1):

$$V = \frac{q\alpha}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\cos\theta}{r^4} \right) \approx \frac{\alpha \cos\theta}{r^4} \quad [5.12]$$

где је α поларизабилност индукованог дипола док је θ угао између радијус вектора јона $+Q$ и z осе која одговара правцу хемијске везе унутар дипола. Ради једноставности

приказа узећемо да је $q/4\pi\epsilon_0 \approx 1$. Дакле, потенцијал индукованог електричног дипола делује на покретан јон (анјон/катјон) на растојању r обрнуто пропорционално четвртој степену интензитета радијус вектора јона односно међусобног растојања индукованог дипола и јона. Када се јон $+Q$ нађе на позицији која одговара „ z “ оси Декартовог координатног система, односно када угао θ узима вредност $\pi/2$ тада је вредност потенцијала дипола једнака нултој вредности. Физички значи да је јон $+Q$ на највећем растојању од дипола и не постоји међусобна електростатичка привлачност односно Кулонова привлачна сила једнака је нули. Ситуација је потпуно опозитна када се јон $+Q$ нађе на позицији која одговара координати $\theta = 0, \pi$ јер у том случају Кулонова привлачна сила има највећу вредност. Као резултат деловања Кулонове силе дешава се привлачење јона односно скретање његове путање ка индукованом диполу. Самим тим електрично поље индукованог дипола (поље електричног дипола) је нехомогено и математички представља негативан градијент потенцијала датог изразом [5.12].

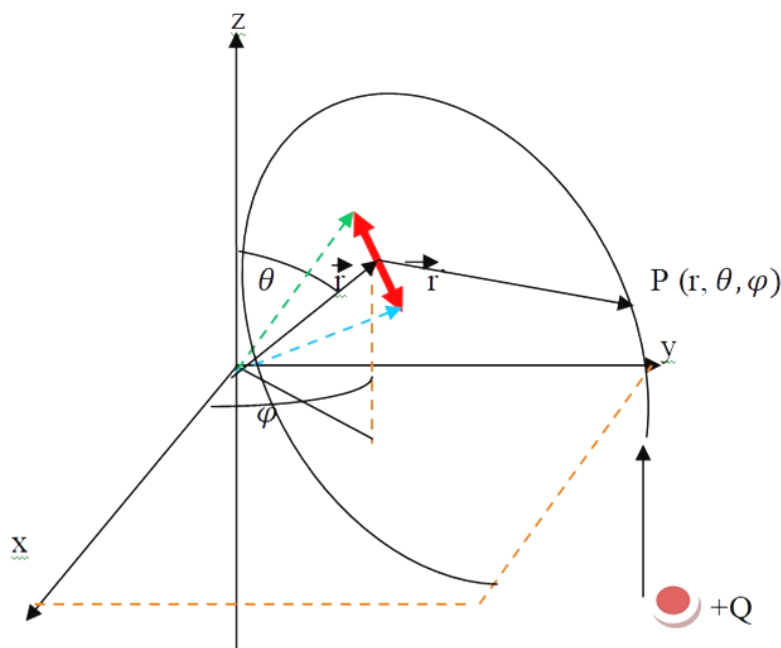
Треба имати у виду да је положај дипола на слици 5.1. најједноставнији случај када је позиција дипола таква да је везан за лабораторијски координатни систем. У реалним случајевима могуће су све опције положаја дипола односно молекула у простору, у односу на лабораторијски систем, па се с сходно томе координате радијус вектора положаја молекула (дипола) одређују његовом пројекцијом (слика 5.2) на лабораторијски систем.

У рачунарском коду симулације имплементиран је реалан случај односно пре покретања симулације моделирања интеракције одређује се просторни положај молекула у сферном координатном систему.

Истовремено, упадни јон се такође креће у простору дипола и карактеришу га одређене координате (r, θ, φ) у сваком временском кораку, Δt , у ком симулација између осталог рачуна његов просторни положај. Један од начина за превазилажење ове врсте изазова јесте пројекција радијус вектора јона на молекул односно дипол а затим пројекција радијус вектора положаја молекула (дипола) на лабораторијски координатни систем.

У овој семиквантној симулацији јон-молекул интеракције молекул целулозе сматра се непокретним у простору док се симулира кретање јона.

Наиме, при сваком покретању симулације бира се просторни положај молекула целулозног узорка односно његове координате (r, θ, φ) које га карактеришу све до краја започете јон-дипол интеракције.



Слика 5.2. Шематски приказ просторног положаја електричног дипола насталог деловањем пертурбујећ електричног поља перманентног наелектрисања јона

На кретање јона делује електростатичка сила имплементирана у рачунарски код симулације у диференцијалној форми другог Њутновог закона као:

$$m\ddot{a} = q\vec{E} . \quad [5.13]$$

Решавањем диференцијалне једначине [5.13] добијају се подаци о брзини кретања јона у простору (просторним компонентама вектора брзине) а даљим процесом интеграције и кординате радијус вектора положаја јона. У циљу добијања што тачнијих и прецизнијих података потребно је применити одређену одговарајући математичку методу која ће задовољити услов у погледу што мање присутних извора грешака.

С тим у вези у циљу решавања диференцијалних једначина кретања јона, полазећи од другог Њутновог закона у диференцијалном облику, и добијања нумеричких података њихових просторних положаја, у симулацији се користи Рунге-Кута метод. Укупно време кретања јона у симулацији, t , представља суму довољно малих временских корака Δt . Након сваког Δt временског корака симулација рачуна координате вектора положаја јона у простору, електрично поље и силу којом делује на молекул целулозног узорка.

Дакле у циљу добијања нумеричких података координата јона користи се Рунге Кута метод чија суштина јесте прорачун извода функције, нагиба криве, у оквиру довољно малог временског интервала Δt . На пример, када је у питању Рунге-Кута метод 4. реда који је имплементиран у ову семиквантну симулацију интеракције, извод функције се у оквиру временског корака Δt рачуна 4 пута уз уважавање доприноса који потичу од коефицијената правца односно претходног извода функције. Тако на пример, координата положаја јона, $y(t)$, у 3D простору за генерални временски корак биће:

$$y = y(t_m) + y(\Delta t_{m-1}) . \quad [5.14]$$

Самим тим потребно је пронаћи допринос, k , који потиче од претходног временског корака Δt_{m-1} .

Па тако изводи у компоненте радијус вектора положаја јона биће редом:

$$\frac{dy}{dt} = v_y(t_m) = k_1 \quad [5.15]$$

$$k_2 = k_1 + \frac{k_1}{2} \Delta t \quad [5.16]$$

$$k_3 = k_1 + \frac{k_2}{2} \Delta t \quad [5.17]$$

$$k_4 = k_1 + k_3 \Delta t . \quad [5.18]$$

Узвеши у обзир доприносе (k_1, k_2, k_3, k_4) добија се:

$$y(\Delta t_m) = \frac{\Delta t}{6} (k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) . \quad [5.19]$$

Аналогно координати y добијају се подаци и за остале просторне координате x и z на основу којих је одређен радијус вектор положаја јона. Такође на сличан начин рачунају се и променљиве ϑ_x , ϑ_y и ϑ_z неопходне да би се добиле поменуте координате x , y , и z .

5.1.2 Поларизација молекула

У циљу налажења поларизабилности као врло битног параметра у погледу афинитета молекула ка деформацији послужићемо се најједноставнијим случајем а то је модел линеарног хармонијског осцилатора. Наиме, ако на електронски облак дуж x осе делује електрично поље \vec{E}^* тада је укупна сила која на њега делује једнака:

$$\vec{F} = -k\vec{x} - q\vec{E}^*. \quad [5.20]$$

С обзиром да линеарни хармонијски осцилатор карактерише потенцијална енергија облика:

$$E_{pot} = \frac{1}{2} kx^2 \quad [5.21]$$

положај електрона региона везивне орбитале, односно померај x , директно зависи од потенцијалне енергије и реституционе константе молекула, k . Међутим како је k константа молекула коју такође одређујемо, оно што је важно јесте да је потенцијална енергија, E_{pot} , једнака половини енергије интеракције јон-дипол. Самим тим померај електронског облака биће:

$$x = \sqrt{2E_{pot}} k^{-1}. \quad [5.22]$$

Дакле за одређивање помераја електронског облака потребан је прорачун потенцијалне енергије интеракције, за сваки временски корак Δt , о чему ће више бити речи у наредном поглављу. Такође, за потпуно одређивање помераја неопходно је одредити реституциону константу молекула, k .

Познавањем облика индукованог диполног момента молекула датих изразима [5.1] и [5.11], при том узимајући у обзир чињеницу да је укупна конзервативна сила F једнака нули у равнотежном стању електрона, а затим изједначавањем наведених израза добија се зависност реституционе константе од поларизабилности молекула:

$$k = \frac{q^2}{\alpha} \quad [5.23]$$

Будући да је у питању електрон, количину наелектрисања, q , можемо заменити са константом e . Уз апроксимацију да је електрон јонизован уколико се од равнотежног положаја помери за двоструку вредност помераја који одговара максимуму функције расподеле по радијалној координати, $x = 2r_{max}$, потенцијална енергија ће у том случају износити:

$$E_{pot} \cong \frac{1}{2} k(2r_{max})^2. \quad [5.24]$$

Сходно томе реституциона константа молекула зависиће од потенцијалне енергије јонизације електрона као:

$$k \cong \frac{E_{pot}}{2r_{max}^2}. \quad [5.25]$$

Узмимо за пример најједноставнији случај а то је модел водоника. У непобуђеном стању његов радијус једнак је највероватнијем растојању језгра, протона, и електрона a_0 па ће потенцијална енергија јонизације атома водоника у том случају бити:

$$E_{pot} = eV \cong \frac{e^2}{r_1} \cong \frac{e^2}{2a_0}. \quad [5.26]$$

С тим у вези за атом водоника реституциона константа k , применом потенцијалне енергије јонизације у израз [5.25] биће:

$$k \cong e^2(4a_0^3)^{-1}. \quad [5.27]$$

Заменом реституционе константе водоника у [5.23] поларизабилност молекула водоника имаће облик:

$$\alpha^* \cong 4(a_0^3). \quad [5.28]$$

Међутим, на овај начин добили смо приближну вредност док тачна вредност износи $4.5 \cdot (a_0^3)$. (Belić 2000)

Како је почетни циљ одређивање помераја електрона под деловањем екстерног електричног поља перманентног наелектрисања јона, заменом тачне вредности поларизабилности молекула водоника у израз [5.23] добија се тражена реституциона константа неопходна за прорачун помераја x . Дакле померај електрона зависиће од поларизабилности молекула, α , изражене преко Боровог радијуса атома водоника, и потенцијалне енергије јон-дипол интеракције.

Као што је показано, поларизабилност молекула као и померај електронског облака изражени су преко Боровог радијуса. У корелацији са том чињеницом потребно је познавати дужину међуатомских хемијских веза унутар молекула са којим ансамбл јона, насталих гасним пражњењем, интерагује резултирајући раскидање истих.

У Табели 5.1. дате су дужине хемијских веза одређених молекула целулозних узорака које су раскидане интеракцијом са јонима из плазме у симулацији моделирања интеракције и њеној експерименталној верификацији. Свака међуатомска веза отежињена је у погледу заступљености у полимерним ланцима макромолекула целулозе. Раскидање наведених међуатомских веза симулирано је помоћу семиквантне симулације а затим и експериментално изведено и приказано у поглављу о резултатима експерименталне верификације моделирања интеракције плазме и целулозних узорака.

Табела 5.1 Дужине међуатомских веза молекула целулозних узорака

Веза	R_e (Å)	Референце
<i>C-H</i>	1.11	(Belić 2000)
<i>C-O</i>	1.40	(Gainar et al. 2015)
<i>C-OH</i>	1.40	(Gainar et al. 2015)
<i>C-C</i>	1.54	(Belić 2000)
<i>O-H</i>	0.96	(Belić 2000)

5.2 Потенцијална енергија интеракције

Веома важан део симулације са становишта ексцитације (побуђивања) молекула јесте енергија потребна за вршење његове поларизације као и потенцијална енергија интеракције. Наиме енергија интеракције дипола и јона перманентног наелектрисања може се добити као производ:

$$E = qV = \frac{q^2 \alpha}{r^4} \cos \theta \quad [5.29]$$

где је потенцијал V последица индуковања дипола [5.12].

Међутим, да би дошло до побуђивања које води ка деформацији електронских стања молекула односно раскидању међуатомских веза неопходно је да буду задовољени одређени услови. Наиме у погледу енергије прага која је потребна да се изврши побуђивање молекула (дипола) постоји ограничење за сваку међуатомску везу у молекулу. Самим тим у сваком кораку симулирања кретања јона потребно је испитати постојаност енергије којом јон, делујући својим електричним пољем на неполарни молекул, потенцијално може да изазове деформацију електронских стања односно побуђивање молекула.

Другим речима за дате услове интеракције јона и молекула неопходно је да се одреди енергија коју је потребно уложити како би се извршио рад при поларизацији молекула.

Такође, ништа мање битан услов јесте у погледу густине вероватноће налажења електрона у молекулској орбитали (везивној и антивезивној) о чему ће више бити речи у наредном поглављу.

Дакле енергија потребна за вршење рада при поларизацији неполарног молекула добија се преко рада, A_{pol} , потребног да се изврши поларизација молекула на следећи начин:

$$A_{pol} = E_{pot} = \int_0^E p_{ind} dE = \int_0^E \alpha E_{ind} dE = \frac{1}{2} \alpha E_{ind}^2 = \frac{1}{2} \alpha \left(\frac{q}{r^2}\right)^2 = \frac{1}{2} \alpha \frac{q^2}{r^4}. \quad [5.30]$$

Треба имати у виду да је израз [5.12] написан за услове када угао θ узима вредности 0 или π . Међутим у општем случају треба додати функцију $\cos \theta$ с обзиром да угао θ може узети било коју вредност из домена над којим је косинусна функција дефинисана. Укупна потенцијална енергија интеракције сходно изразима [5.29] и [5.30], износи:

$$E_{pot} = -\frac{1}{2} \alpha \frac{q^2}{r^4} = -\frac{1}{2} \alpha \left(\frac{q}{r^2}\right)^2 = -\frac{1}{2} \alpha E^2 \quad [5.31]$$

где је E електрично поље јона које изазива индуковање дипола неполарног молекула.

5.2.1 Молекулско орбитална теорија (МО)

Као што је претходном поглављу изложено индуковани електрични диполни момент молекула јавља се при деловању екстерног електричног поља које доводи до деформације електронског облака између атома конституената молекула. Међутим размотримо детаљније шта са становишта позиције орбиталних валентних електрона унутар атомске (молекулске) орбитале значи индуковање диполног момента. Наиме, како већ знамо, када су у питању изоловани атоми положај електрона одређен је густином вероватноће положаја у атомској орбитали. У молекулу атомске или хибридне орбитале комбинују се на одређен начин градећи при том молекулске орбитале па је тако положај електрона атома конституената одређен густином вероватноће налажења у молекулским орбиталама. У том случају, за разлику од атомских орбитала, електрони се у молекулским орбиталама крећу око минимум два језгра атома који повезани хемијским везама чине молекул. Један од најједноставнијих начина формирања молекулских орбитала јесте линеарна комбинација атомских орбитала (LCAO)². Број молекулских орбитала које при том настају једнак је броју атомских орбитала при чему свака настала молекулска орбитала представља њихов збир или разлику. У општем случају таласна функција која одговара молекулској орбитали представља суму таласних функција атомских орбитала:

$$\psi = \sum_i^n c_i \varphi_i$$

[5.32]

при чему се коефицијенти c_i могу израчунати заменом таласне функције ψ у Шредингерову једначину а затим њеним решавањем помоћу варијационог принципа.

Функција стања која описује положај електрона у молекулској орбитали насталој линеарном комбинацијом атомских орбитала функција стања ψ_1, ψ_2, \dots је:

$$\Psi = c_a \psi_1 \pm c_b \psi_2 \pm \dots$$

[5.33]

Попуњавање насталих молекулских орбитала врши се сходно Хундовом правилу³ о заузимању различитих дегенерисаних стања и Паулијевом принципу искључења⁴. Такође, врло битна чињеница јесте да молекулске орбитале граде атомске орбитале приближних енергетских вредности а којима су свакако својствене једнаке симетрије (на пример сферно симетричне).

Постоје три типа молекулских орбитала које се могу изградити:

- везујућа
- развезујућа (антивезујућа)
- невезујућа.

Густина електрона у везујућој орбитали заузима средишњи део простора између два атома конституента молекула са једнаком наглашеном привлачном интеракцијом са оба језгра. Тада је енергија молекула у целини мања у односу на енергију изолованих атома који га чине.

² Енгл. LCAO - Linear Combination of Atomic Orbital

³ Хундово правило (Дегенерисане орбитале се прво попуњавају по једним електроном једнаког спина а затим се врши упаривање електронима супротног спина)

⁴ Паулијев принцип искључивости (у атомском омотачу не могу се наћи два електрона са једнаким квантним бројевима n, l, m, s . (Ђењице 1995)

С тим у вези везујућу орбиталу карактерише најнижа енергија и обелешава се ознаком 1σ . Дакле везујућа орбитала одговорна је за постојање молекула будући да електроне који је попуњавају карактерише електростатичка привлачност ка позитивно наелектрисаним језгрима што је услов одрживости молекула. Дакле, ако узмемо у разматрање молекула који се састоји од два атома, приближавањем атома електрон ће се наћи у стању Ψ_{MO} које настаје линеарном комбинацијом стања ψ_a и стања ψ_b која описује положај електрона у атомим а и б. Функција стања електрона у везујућој орбитали је:

$$\Psi_{MO} = \psi_a + \psi_b \quad [5.34]$$

У том случају густина вероватноће налажења електрона у везујућем стању биће:

$$\Psi_{MO}^2 = \psi_a^2 + \psi_b^2 + 2\psi_a\psi_b \quad [5.35]$$

За разлику од везујуће орбитале антивезујућа орбитала, σ^* , не налази се у области између два атома већ изван ње па тако доприноси дестабилизацији молекула у целини. Са становишта енергије система доприноси порасту укупне енергије у поређењу са изолованим атомима. Самим тим карактерише је већа енергија у поређењу са енергијама атомских орбитала чијом деструктивном интерференцијом настаје (слика 5.3).

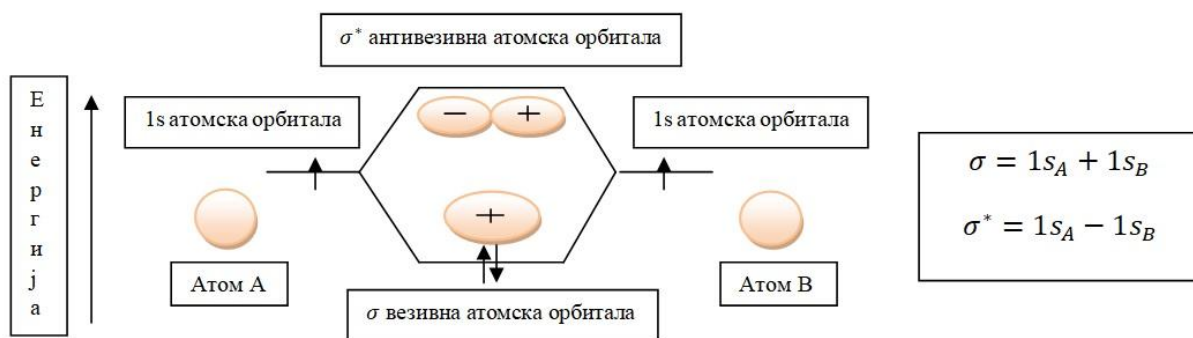
Функција стања електрона у развезујућој орбитали је:

$$\Psi_{MO}^* = \psi_a - \psi_b \quad [5.36]$$

Па је густина вероватноће налажења електрона у развезујућој орбитали односно антивезујућем стању:

$$\Psi_{MO}^{*2} = \psi_a^2 + \psi_b^2 - 2\psi_a\psi_b \quad [5.37]$$

У симулацији интеракције целулозних материјала са плазмама јони добијени одређеним гасним пражњењем интерагују са моделним молекулима целулозних материјала пертурбовањем електронског облака односно померањем центра густине вероватноће налажења валентних електрона. Померај електронског облака у односу на расподелу густине вероватноће даје довољно података о закључивању да ли при интеракцији јона и моделних молекула (дипола) може доћи до ракидања међуатомских веза односно раскидања полимерних ланаца макромолекула целулозе. Наиме, густина вероватноће налажења електрона у везивној, Ψ_{MO}^2 , и антивезивној орбитали, Ψ_{MO}^{*2} , диктира потенцијалну енергију потребну за улагање у рад на поларизацији молекула и деформацији електронског облака (електронских стања). Тада се индукује и диполни момент, а резултат поларизације може довести до раскидања међуатомских хемијских веза моделних молекула од интереса.



Слика 5.3. Пример везујуће (σ) и антивезујуће (σ^*) молекулске орбитале

У циљу разумевања узрочно последичне везе потенцијалне енергије јон-дипол интеракције и густине вероватноће налажења електрона у молекулским орбиталама молекула размотримо једноставан случај помераја електрона. Наиме, ако узмемо за пример померај честице, електрона, у једној димензији, дуж x осе, вероватноћа да се нађе у неком положају који одговара интервалу домена x координате, према теорији вероватноће, биће:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x |\psi(x)_{MO}|^2 dx \quad [5.38]$$

Начин изражавања средње вредности положаја одговара и чињеници да се не може егзактно утврдити тачан положај честице дакле може се само говорити о вероватноћи потенцијалног положаја. Самим тим сумирањем више поновљених мерења у циљу прорачуна средње вредности можемо говорити о егзактнијим подацима о положају честице односно о очекиваној средњој вредности положаја. С обзиром да је променљива x (положај честице у једној димензији) непрекидна променљива у погледу вредности које може да узме, а резултат дискретна променљива, уместо сумирања може се користити интеграл [5.38].

На исти начин, заменом потенцијала $V(x)$ може се доћи до израза за средњу вредност потенцијалне енергије неопходне за налажење електрона у антивезивној (и везивној) орбитали:

$$\langle V \rangle_{pot} = \int_{-\infty}^{+\infty} V_{pot}(x) |\psi(x)|^2 dx \quad [5.39]$$

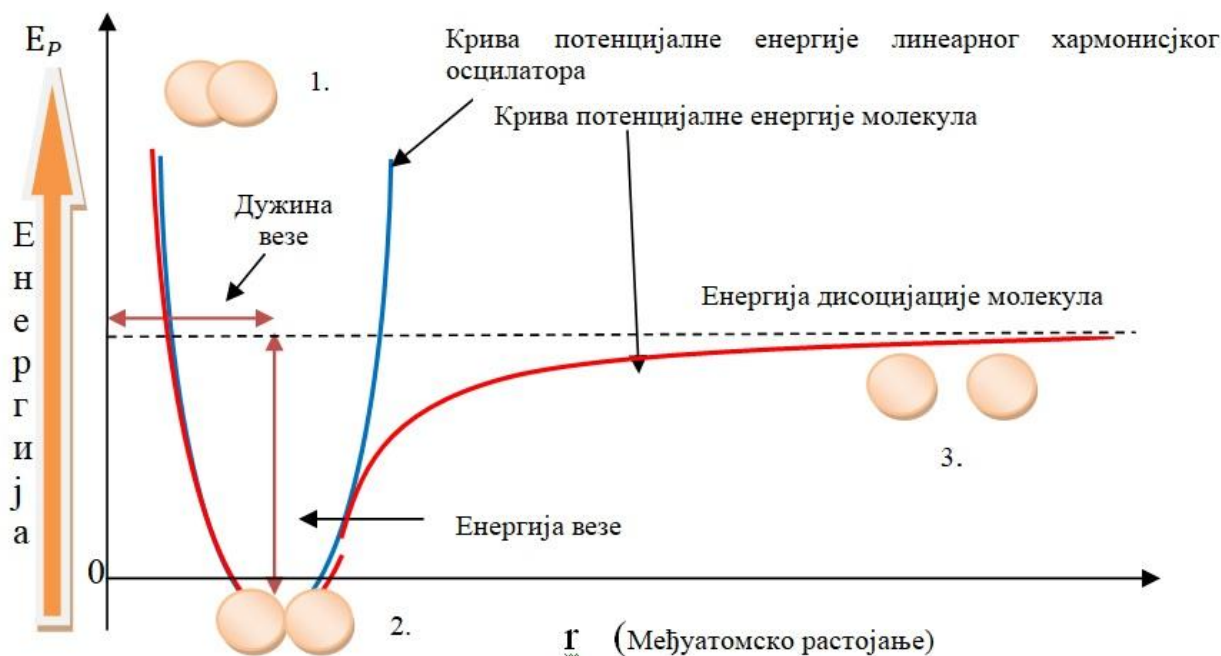
Ради поређења потенцијалне криве хармонијског и анхармонијског осцилатора размотрићемо потенцијалну енергију хармонијског осцилатора. Наиме код линеарног хармонијског осцилатора вероватноћа налажења електрона са порастом квантног броја n , виша побуђена стања, помера се ка граничним вредностима. Положај који одговара граничним вредностима добија се из једнакости потенцијалне енергије линеарног хармонијског осцилатора и својствене енергије одређеног стања квантног броја n .

$$E_{pot} = \frac{1}{2} kx^2 = \hbar\omega(n + \frac{1}{2}) = E_n \quad [5.40]$$

На основу претходног израза а имајући у виду зависност реституционе константе и сопствене учестаности ω добија се интервал осциловања честице у зависности од енергије E_n :

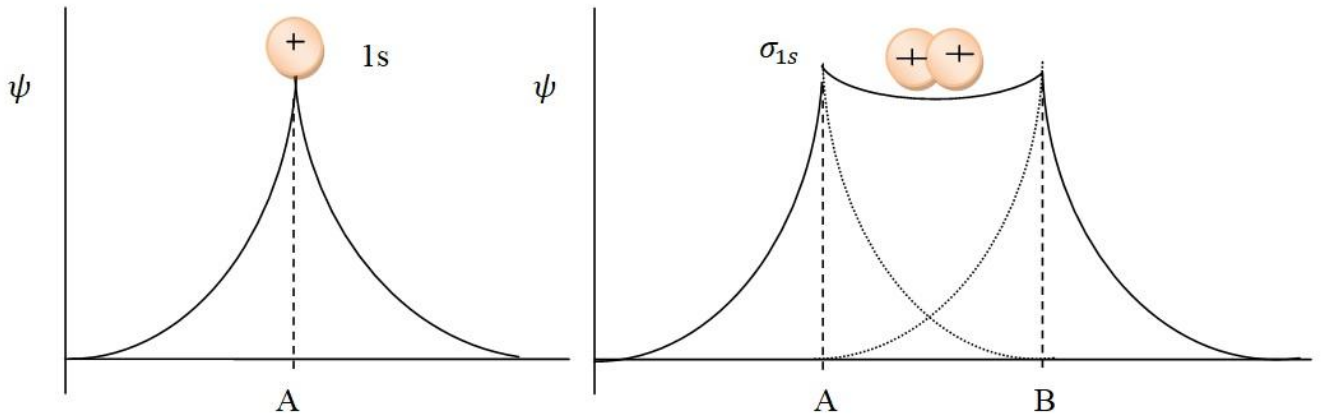
$$x = \pm \left(\frac{2\hbar}{\omega m} \left(n + \frac{1}{2} \right) \right)^{1/2} \quad [5.41]$$

Међутим, линеарно хармонијско кретање јесте облик осцилаторног кретања које је најједноставније и може се приписати вибрацијама унутар молекула на нижим енергијама, али у реалном случају осцилаторно кретање молекула је мало сложенијег карактера па се молекул може назвати анхармонијским осцилатором. Наиме, са порастом потенцијалне енергије дешава се одступање од хармонијског осциловања где реституциона сила више није пропорционална померају међуатомског електронског облака. С тим у вези на слици 5.4. графички је представљена крива потенцијалне енергије линеарног хармонијског осцилатора и молекула са наглашеним тачкама под бројевима 1,2 и 3 који одговарају одређеним тачкама густине вероватноће налажења електрона.



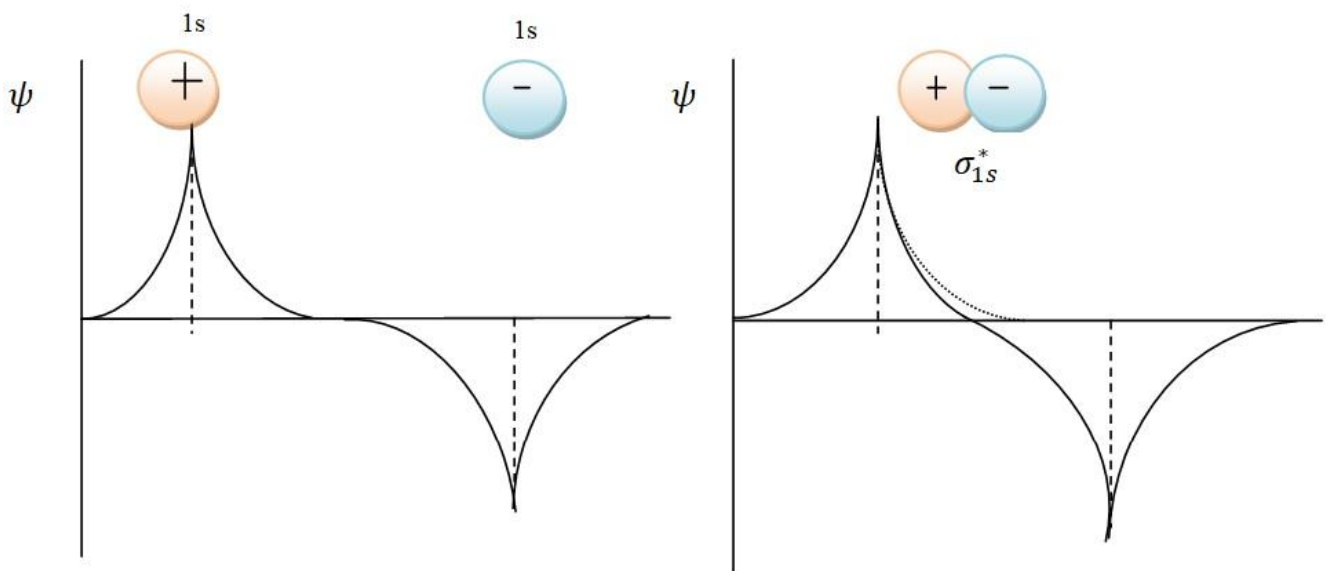
Слика 5.4. Потенцијална енергија осциловања молекула и линеарног хармонијског осцилатора

Дакле како кретање електрона око језгра атома описују таласне једначине чија решења представљају таласне функције пример једне такве функције дат је на слици 5.5. лево.



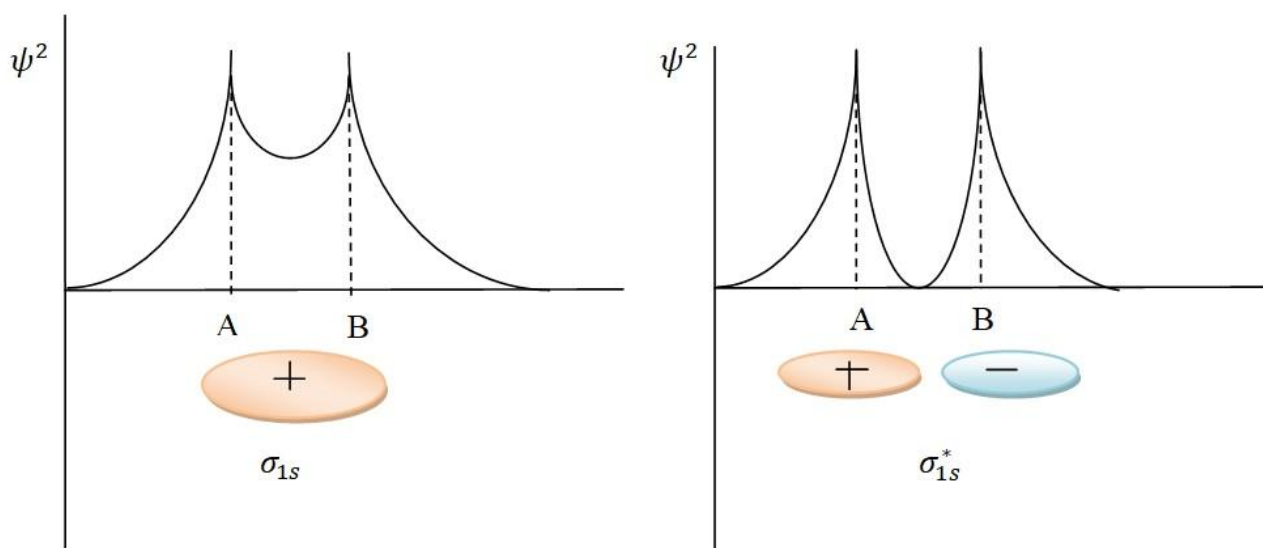
Слика 5.5. Пример функције стања 1s атомске орбитале (лево) и функције стања везивне молекулске орбитале (десно)

Суперпозицијом две атомске орбитале (атома А и атома В), чији је графички приказ функције стања дат на слици 5.5. (лево), настаје везујућа молекулска орбитала чија је функција стања дата на слици 5.5. (десно).



Слика 5.6. Пример функције стања 1s атомске орбитале (лево) и функције стања антивезујуће молекулске орбитале (десно)

Сума две атомске орбитале атома А чије су функције стања дате на слици 5 (лево) настаје антивезујућа молекулска орбитала описана функцијом стања датом графичким приказом на слици 5.6 (десно).



Слика 5.7. Пример густине вероватноће везујуће молекулске орбитале (лево) и антивезујуће молекулске орбитале (десно)

Квадрати функције стања везујућих и антивезујућих молекулских орбитала имају физички смисао и представљају густину вероватноће налажења електрона у простору односно одговарајућој молекулској орбитали.

На слици 5.7. дате су густине вероватноће које одговарају горе поменути молекулским орбиталама. Па тако густина вероватноће везујуће молекулске орбитале одговара положају молекула под редним бројем 2 на слици 5.4 док густина вероватноће антивезујуће молекулске орбитале одговара положају молекула под редним бројем 3.

Имајући у виду начин грађења везујућих и антивезујућих молекулских орбитала [34][36] када је у питању најједноставнији пример линеарне комбинације атомских орбитала (LCAO) у циљу формирања МО таласне функције основног стања узећемо пример јона H_2^+ чије су функције стања везујуће и антивезујуће молекулске орбитале :

$$\Psi_{\text{MO}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{1+s}} [\psi_a(1) + \psi_b(2)] \quad [5.42]$$

$$\Psi_{\text{MO}}^* = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{1+s}} [\psi_a(1) - \psi_b(2)] \quad [5.43]$$

где s представља интеграл преклапања две атомске орбитале, а ψ_a и ψ_b функције стања атомских орбитала атома H чији су центри на језгрима атома а и б, респективно. (Belić 2000) Функције стања, ψ_a и ψ_b , примењене у претходним изразима су облика:

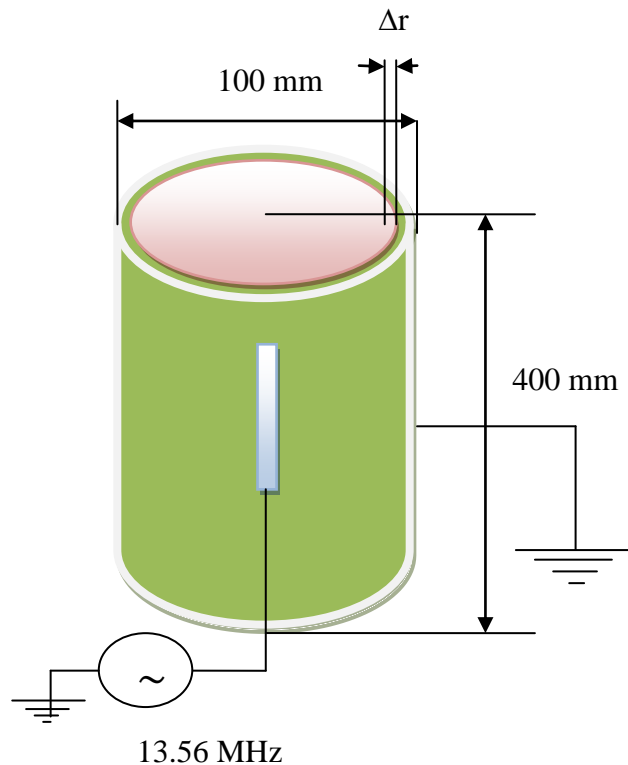
$$\psi_{a/b} = c \left[e^{\frac{-\alpha r_a}{a_0}} + e^{\frac{-\alpha r_b}{a_0}} \right] \quad [5.44]$$

где је a_0 Боров радијус, α варијабилни параметар, а r_a и r_b растојања која одговарају језгрима а и б, респективно.

6 Резултати и анализа

6.1 Метода „Честица у ћелији“ (енгл. PIC-„Particle in cell“)

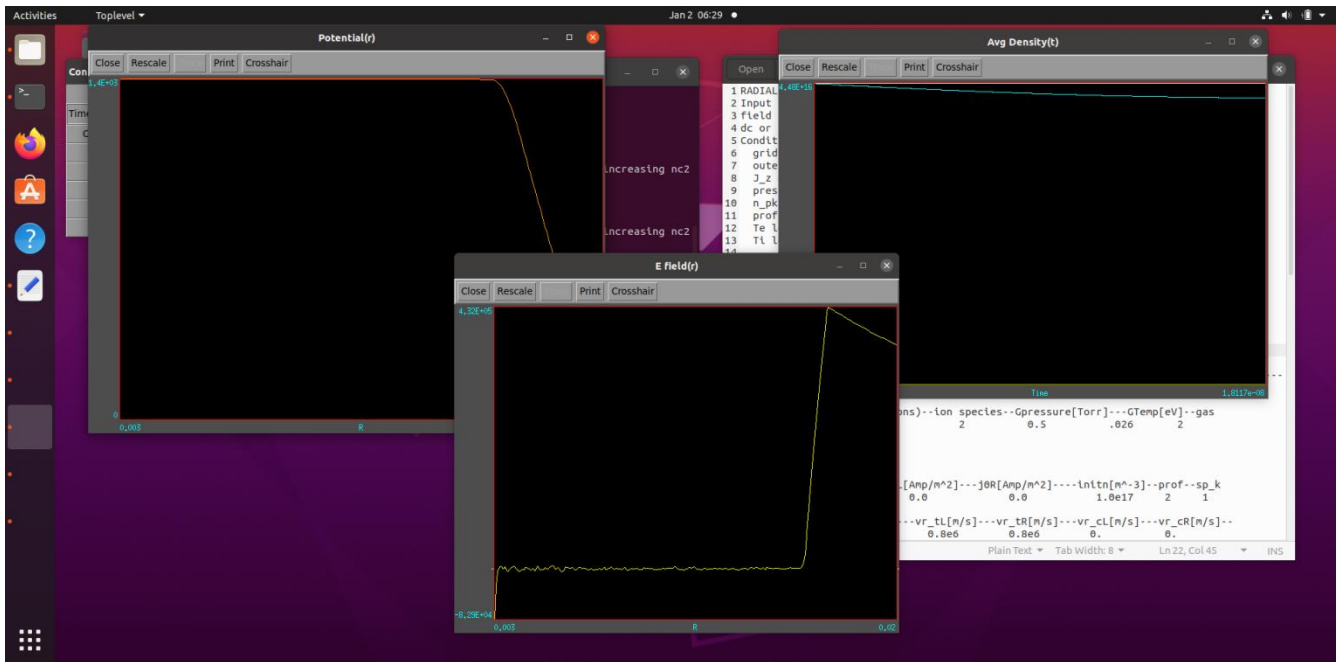
Коришћењем компјутерског кода (XPDC1) за симулацију плазма процеса применом методе „Честица у ћелији“, објашњеног у поглављу 2, симулирано је гасно пражњење, плазма медијум, у условима RF електричног поља уз иницијалну модификацију просторне геометрије коморе (слика 6.1) и вероватноће (базе ефективних пресека) за сударне процесе CO₂ радног гаса. Наиме, симулирана је RF плазма у једнодимензионој, цилиндричној просторној геометрији са улазним подацима датим у табели 2.1 у поглављу 2.



Слика 6.1 Графички приказ цилиндричне коморе у којој је смештен капацитивно куплован реактор коришћен за симулирање RF плазми методом „Честица у ћелији“ (енгл. PIC)

6.1.1 RF плазма

На сликама 6.3-6.7 налази се графички приказ полупериода реализованих напона у моделираној RF плазми фреквенције напајања 13.56 MHz и задатих снага RF пражњења 20, 40, 60, 80, 100 W, респективно. Коефицијент брзине јонизације у реализованој плазми добијен је Монте Карло симулацијом за вредности редукованог електричног поља израчунатим на основу података добијених из временски зависног напона симулираних RF плазми дела прикатодне области. Детаљан опис и принцип рада Монте Карло симулације детаљно је дат у поглављу 3 ове докторске дисертације а подаци о вредностима редукованих електричних поља који одговарају реализованим напонима налазе у табели 6.1.

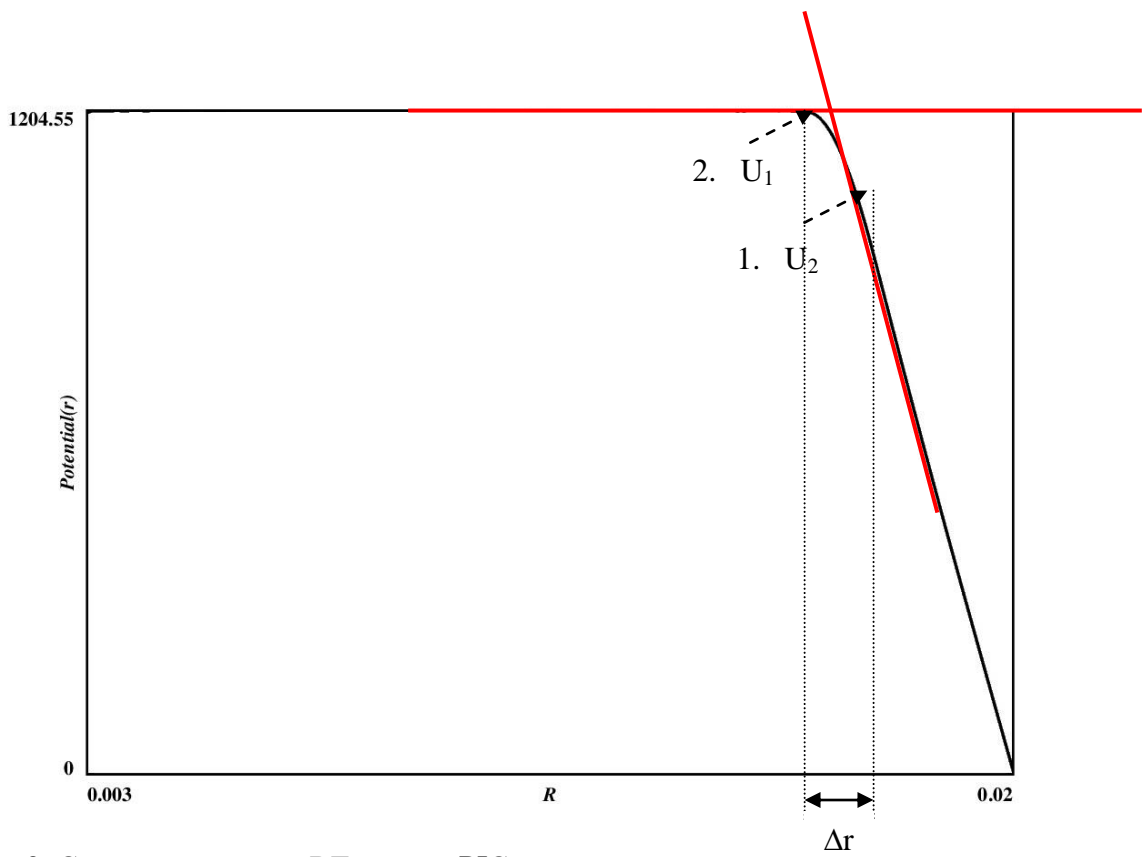


Слика 6.2 Графички интерфејс XPDC1 кода у моделирању плазме методом „Честица у ћелији“ (PIC-„Particle in cell“) у условима радио фреквентног (RF) напајања

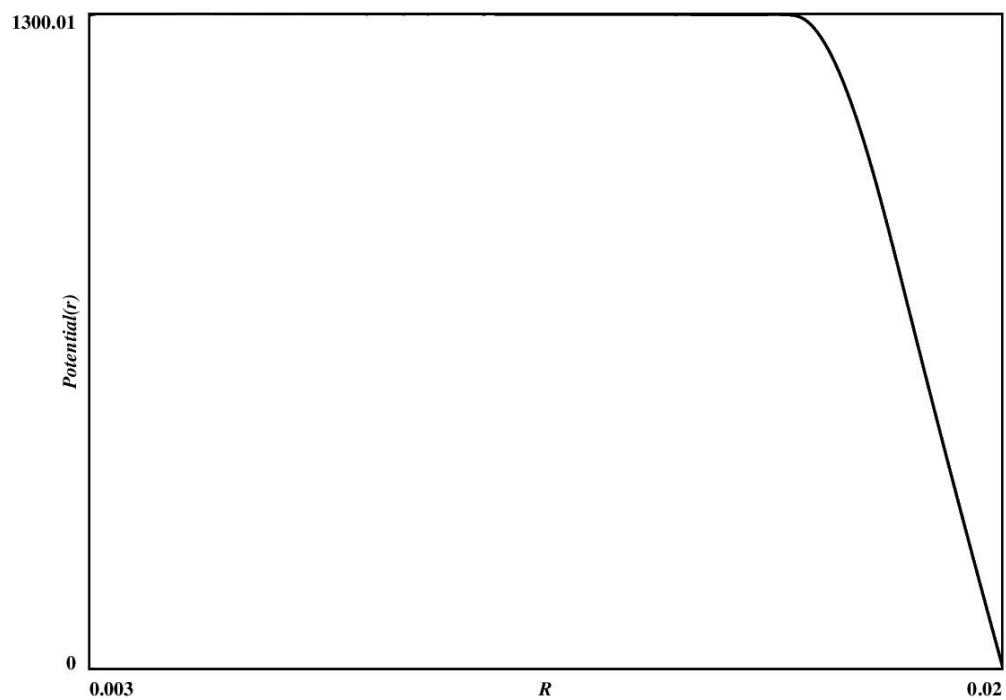
Табела 6.1 Подаци о редукованом електричном пољу добијени симулацијом RF плазме PIC методом.

Снага напајања (W)	Задат напон (V)	Број честица у плазми (m ⁻³)	Редуковано електрично поље (Td)
20	1200	1,60861 * 10 ²²	355
40	1300		453
60	1400		531
80	1600		691
100	1750		717

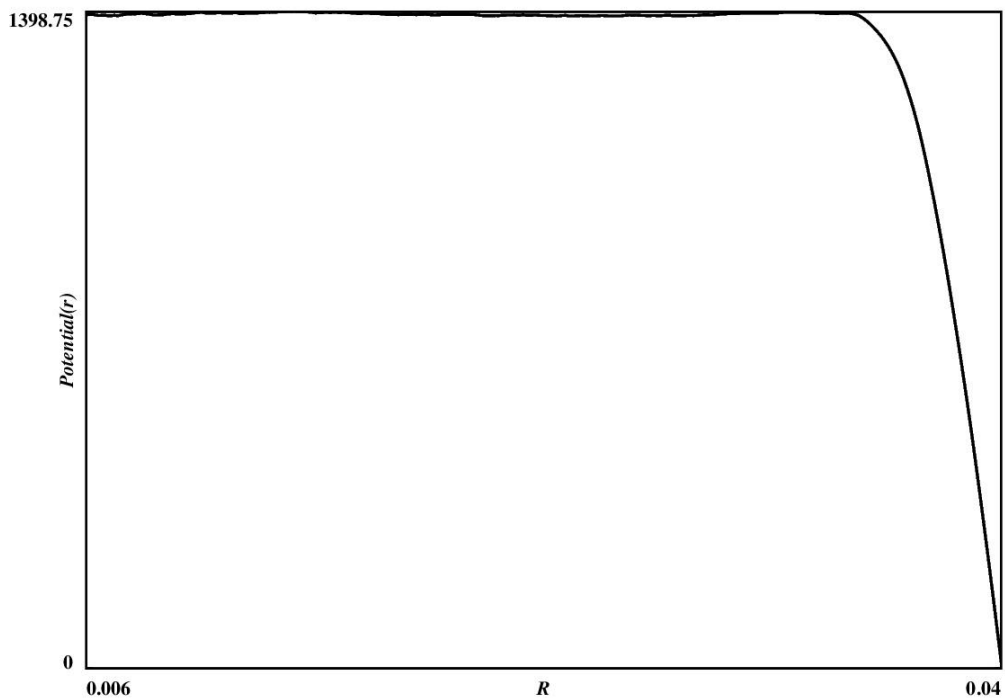
Редуковано електрично поље у табели 6.1 за различите вредности напајања добијено је методом пресека тангенти датих графички на слици 6.3. На основу приказаних тангенти одређени су напони (тачке 1 и 2) неопходних за добијање градијента потенцијала односно електричног поља. Добијено електрично поље делује на конституенте плазме (јоне чија је концентрација у прикатодној области већа од густине електрона) у одређеном делу међуелектродног растојања, Δr , слика 6.1. Сходно томе изражено добије електрично поље дела прикатодне области ширине Δr изражено је као редуковано електрично поље односно поље које делује по честици моделиране плазме ($Td = 1 \cdot 10^{-21} Vm^2$).



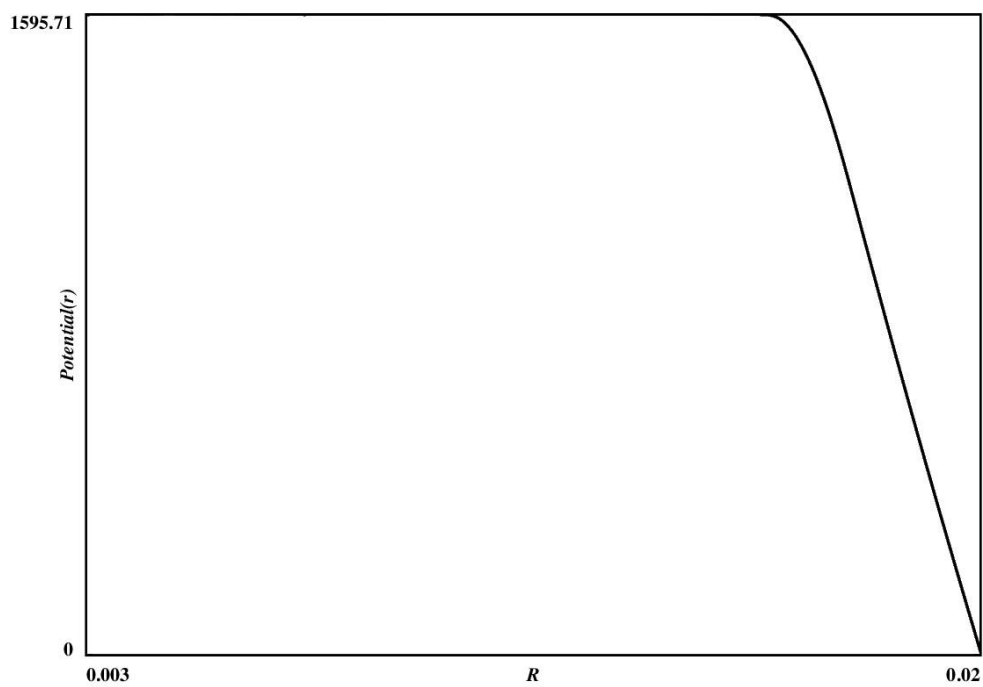
Слика 6.3 Симулиран напон RF плазме PIC методом за задату иницијалну вредност снаге 20 W



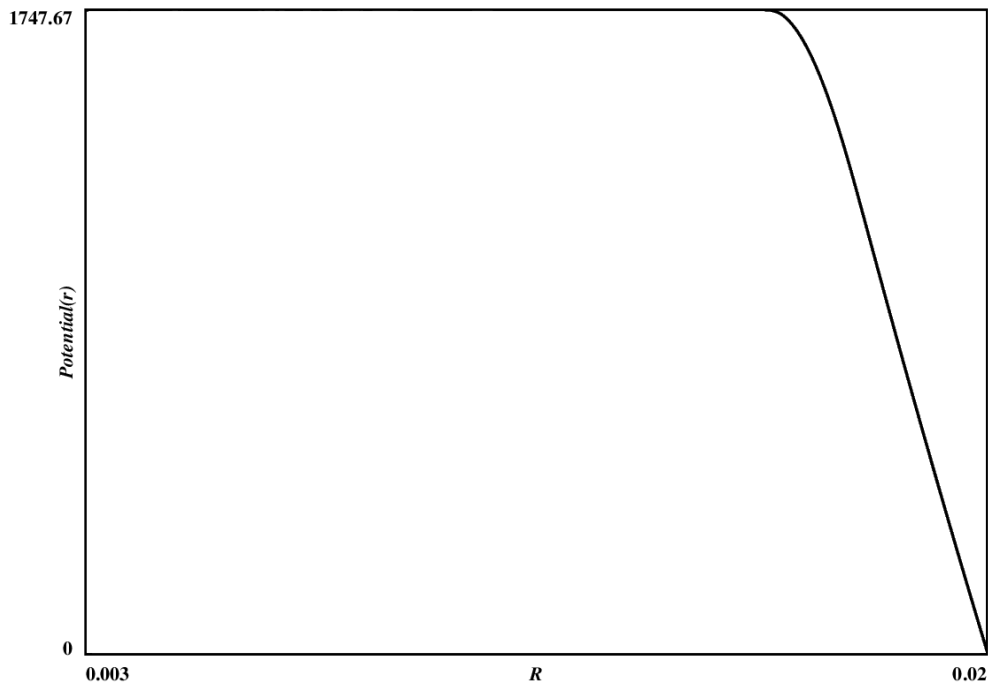
Слика 6.4 Симулиран напон RF плазме PIC методом за задату иницијалну вредност напона 40 W



Слика 6.5 Симулиран напон RF плазме PIC методом за задату иницијалну вредност напона 60 W



Слика 6.6 Симулиран напон RF плазме PIC методом за задату иницијалну вредност напона 80 W



Слика 6.7 Симулиран напон RF плазме PIC методом за задату иницијалну вредност напона 100 W

Уколико нам је познат коефицијент брзине одређеног процеса у плазми, у овом случају јонизације, могуће је моделирати плазму за одређену примењену снагу односно напон напајања електрода. Заправо, на тај начин подешавањем напона напајања може се контролисати број сударних процеса честица пројектила и честица мета у индукованој плазми. С тим у вези за сваку вредност редукованог електричног поља, дату у табели 6.1 израчунат је коефицијент брзине јонизације чије вредности ће бити представљене у следећем поглављу о резултатима Монте Карло методе. Имајући у виду просторно-временску зависност реализованог напона у симулираној плазми (слике 6.3-6.7) израчуната је запремина опне цилиндра коморе, ширине Δr , којој одговара делу прикатодне области односно области катодног тамног простора и делом катодног светлећег простора тињавог самосталног пражњења. Електроне у области катодног тамног простора карактерише већа енергија у поређењу са енергијом потребном за побуђивање атома молекула радног гаса моделиране плазме што резултује интензивном јонизацијом па тако настали јони бивају убрзани електричним пољем ка катоди где учествују у секундарној емисији односно третирању унетих узорака. Концентрација јона која настане у јединици времена симултано карактерише како поменуте области тињавог пражњења тако и запремину опне цилиндра коморе. Самим тим, представља број насталих јона у јединици времена (/s) унутар запремине опне који стижу на катоду односно на узорак који се може поставити у циљу третирања (обrade) плазмом.

Познавајући број јона који делује на катоду могуће је израчунати број јона који за примењену снагу гасног пражњења делује на узорак одређеног полупречника. Имајући у виду да је промена концентрације плазма честица у јединици времена, које учествују у сударном процесу, једнака производу њихових почетних концентрација и коефицијента пропорционалности (коефицијент брзине сударног процеса) може се добити вероватноћа за сударни процес – *јонизацију*:

$$\frac{1}{n_N} \frac{dn_N}{dt} = -kn_e \quad [6.1]$$

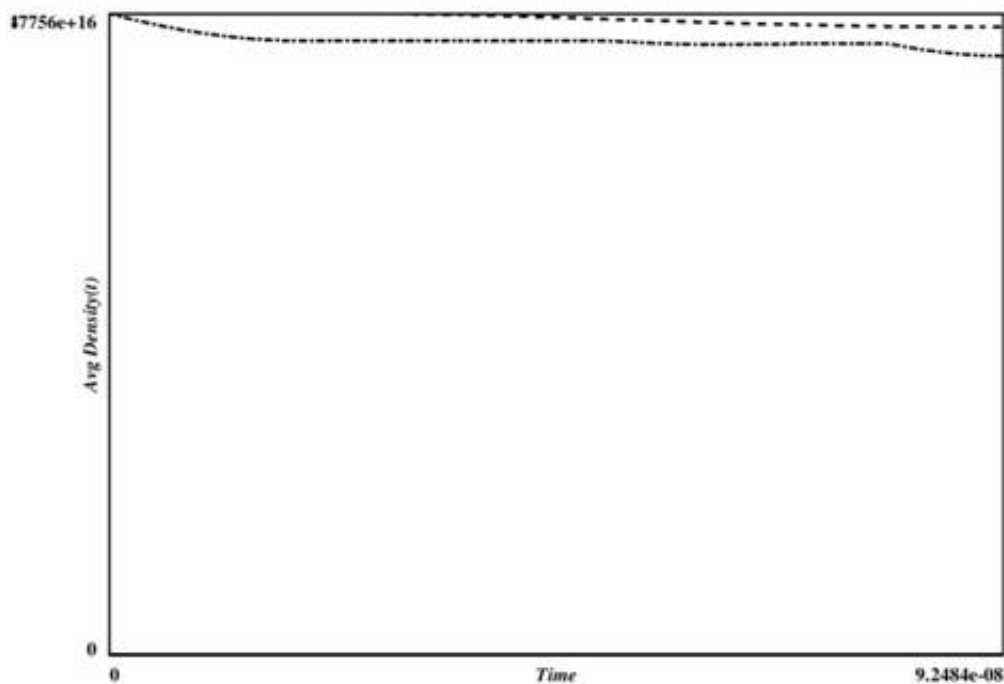
$$\frac{\text{број јона}}{s} = n_N \cdot V_{\text{cilindar}} \cdot \frac{1}{n_N} \frac{dn_N}{dt} \quad [6.2]$$

Познавањем поменуте вероватноће уз податак о концентрацији честица плазме у јединици запремине, затим запремини цилиндричне опне ширине Δr као и концентрацији електрона у јединици запремине моделиране плазме добија се податак о броју јона који у јединици времена делује на целулозни узорак који се третира. Реализовано гасно пражњење у лабораторијским условима детаљно је описано у поглављу о експерименталној верификацији моделирања интеракције (поглавље 8) при чему су примењени напони напајања дати у табелама 6.1 и 6.2.

Графички приказ коефицијената брзине тоталне јонизације илустрован је сликом у следећем поглављу о резултатима Монте Карло методе док су нумеричке вредности дате табеларно (табела 6.4) усредњене по периоду осциловања RF поља. За потребе прорачуна броја јона који у јединици времена делује на постављен узорак користимо усредњене вредности по полупериоду осциловања временски променљивог RF поља.

Табела 6.2 Цилиндрична запремина која одговара прикатодној области полупречника Δr са концентрацијом електрона моделиране плазме у поменутом цилиндру за сваку вредност редукованог електричног поља која одговара напону напајања.

Редуковано електрично поље (Td)	Δr (*10 ⁻³ m)	V цилиндра полупречника Δr (*10 ⁻⁴ m ³)	Концентрација електрона у реализованом гасном пражњењу (*10 ¹⁶ m ⁻³)
355	1,60	0,64	4,38
453	2,50	0,99	4,36
531	2,51	1,00	4,36
691	2,56	1,02	4,36
717	3,10	1,23	4,35



Слика 6.8 Пример концентрације честица у моделираној плазми PIC методом за задату вредност снаге напајања 20 W

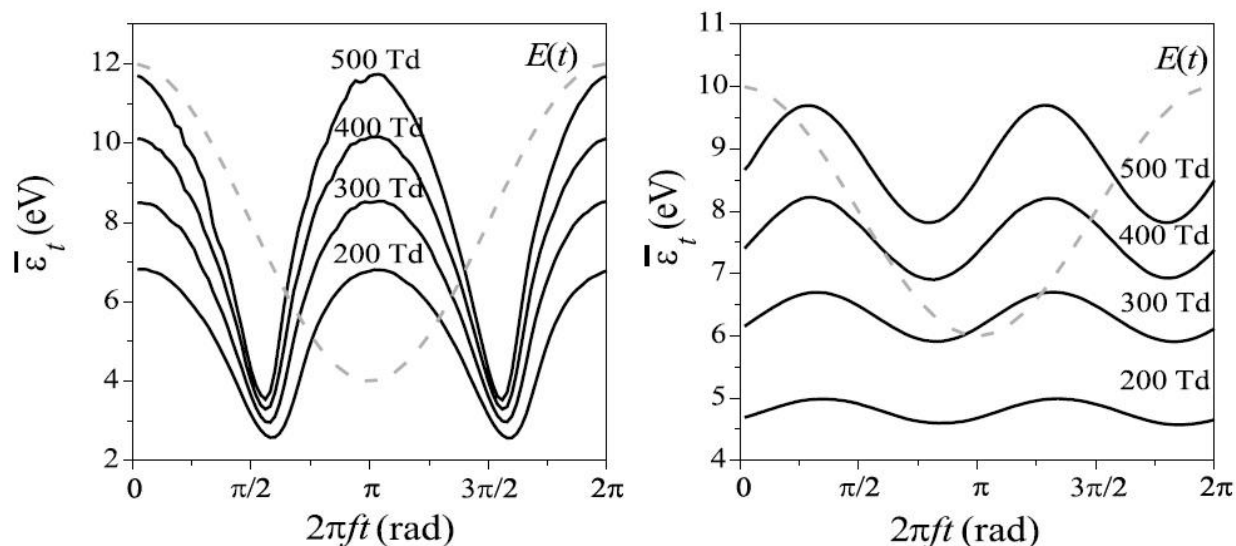
На слици 6.8 графички је приказана промена концентрације одређених честица моделиране плазме (у нашем случају електрона и атома CO_2 молекула радног гаса плазме) при вредности снаге напајања 20 W. Честице чија сударна интеракција се моделира у циљу добијања жељене врсте гасног пражњења неопходно је иницијално унети у улазни фолдер који рачунарски код симулације користи при покретању у рад.

6.2 Монте Карло метода

6.2.1 Средње енергије и функције расподеле електрона у атмосфери CO₂ радног гаса под деловањем екстерних RF и DC електричних поља

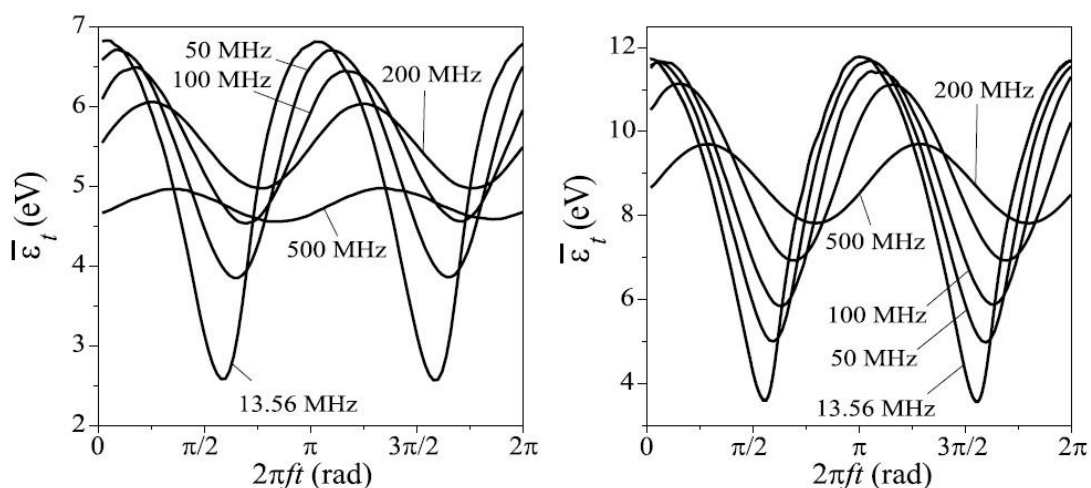
Једна од значајних физичких величина која несумњиво даје увид у енергијско стање система у погледу достизања равнотежног стања јесте средња енергија симулираног ансамбла електрона. Када систем уђе у стање енергетске равнотеже тј. успостави се баланс између енергије коју електрон ансамбла прими од делујућег хомогеног електричног поља и приликом сударног процеса преда исту молекулу радног гаса могуће је симулацијом одредити физичке величине од значаја за сударне процесе. Тако добијене карактеристике сударних процеса релевантне су у погледу услова одређивања. С тим увези први корак ка утврђивању стабилности система јесте одређивање и анализа средње енергије ансамбла електрона.

На сликама 6.8 и 6.9 налазе се графички прикази средње енергије електрона у зависности од фазе делујућег хомогеног радио фреквентног електричног поља фиксних фреквенција за различите вредности редукованог електричног поља. Дакле, посматрајмо прво осцилацију средње енергије електрона у току једног периода осциловања електричног поља фреквенције 13.56 MHz. За различите вредности редукованог електричног поља, опсега [200, 500] са кораком од 100 Td, примећује се слично понашање у погледу осциловања средње енергије електрона. Наиме у току једног периода осциловања примењеног RF електричног поља дешава се двоструко осциловање средње енергије симулираног ансамбла електрона као последица њене независности од смера RF електричног поља. Истовремено, ради поређења анализирајмо понашање средње енергије ансамбла електрона при већој фреквенцији која износи 500 MHz. Упоредивањем графика на сликама примећујемо да се са порастом редукованог електричног поља дешава пропорционално повећање средње енергије електрона док се њена амплитуда осциловања смањује са порастом фреквенције осциловања хомогеног електричног поља.



Слика 6.9 Зависност средње енергије ансамбла електрона од фазе осцилујућег RF електричног поља за наведене различите вредности редукованог електричног поља при фреквенцијама: лево 13.56 MHz, десно 500 MHz. (Stanković et al. 2020)

Промена средње енергије ансамбла електрона запажа се при промени фреквенције осциловања RF електричног поља на начин који сликовито илуструје пример дат на сликама 6.7 и 6.8 за фиксне вредности редукованог електричног поља $E/N=200$ Td и 500 Td, респективно. Заправо, са порастом фреквенције електричног поља долази до фазног кашњења средње енергије ансамбла електрона у поређењу са фазом осциловања електричног поља. Наиме, ова веома занимљива карактеристика јавља се као последица „тростости“ електрона у смислу праћења осциловања RF електричног поља. У физичком смислу, када RF електрично поље мења свој правац, односно у тренутку када је његов интензитет једнак нултој вредности која на x оси одговара тачкама вредности $\frac{\pi}{2}$ и $\frac{3\pi}{2}$, електрично поље не делује електростатичком силом на електроне што би за последицу требало да резултује њиховом минималном кинетичком енергијом. Енергетске минимуме ансамбла електрона интуитивно очекујемо баш у поменутиим фазним тачкама. Насупрот томе, дешава се управо супротно односно фазно кашњење средње енергије ансамбла електрона као последица „неспособности“ односно инертности електрона у погледу праћења правца електричног поља односно промене вредности електростатичке силе која на њих делује. Помераји енергетских минимума симулираних електрона у CO_2 радном гасу региструју се „у десно“ при чему је померај пропорционалан повећању вредности редукованог електричног поља.



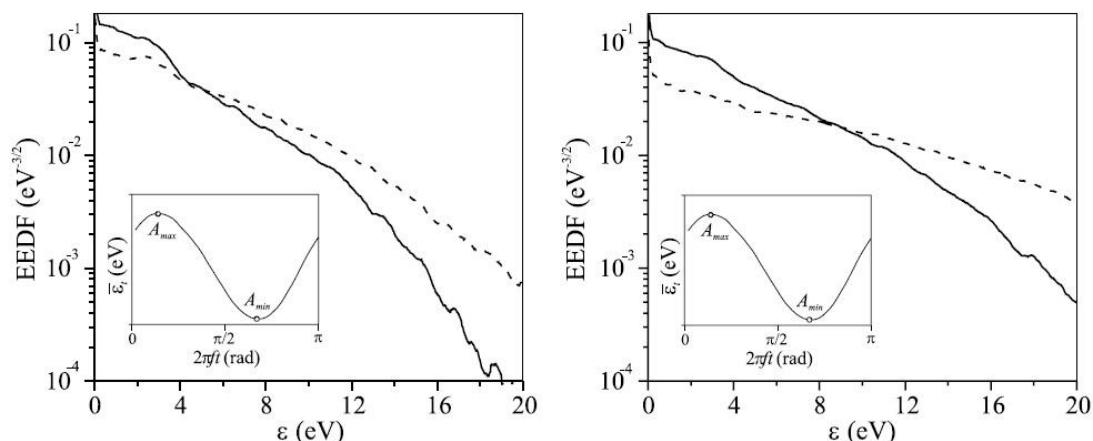
Слика 6.10 Промена средње енергије симулираног ансамбла електрона у току једног периода осциловања RF електричног поља (назначених фреквенција) за вредности редукованог електричног поља 200 Td (лево) и 500 Td (десно) (Stanković et al. 2020)

Веома значајна физичка величина неопходна за одређивање коефицијената брзине сударних процеса у оквиру истраживања ове докторске дисертације јесте функција расподеле енергије електрона симулираног ансамбла. Поменута расподела узоркује се након постизања равнотежног стања ансамбла електрона при чему симулација, као један од излазних фајлова, даје нормирану функцију расподеле коју карактерише јединична вредност као последица чињенице да је њен интеграл у целом домену брзина, $[\vartheta_0, \vartheta_{0\max}]$, једнак јединичној вредности.

Поменута расподела веома зависи од типа делујућег електричног поља као и од базе ефективних пресека за одређени гас. Разумевање понашања односно графички представљеног облика расподеле енергије електрона веома је значајно будући да директно утиче на коефицијенте сударних процеса од интереса.

Размотримо понашање функције расподеле енергије електрона у атмосфери CO_2 радног гаса при деловању радио фреквентног електричног поља, RF.

Наиме, на слици 6.10 налази се графички приказ промене нормиране функције расподеле енергије електрона (енгл. Electron energy distribution function – EEDF) у условима који одговарају фреквенцији електричног поља $f=200$ MHz и редукованој вредности електричног поља, E/N , 200 и 500 Td, респективно.



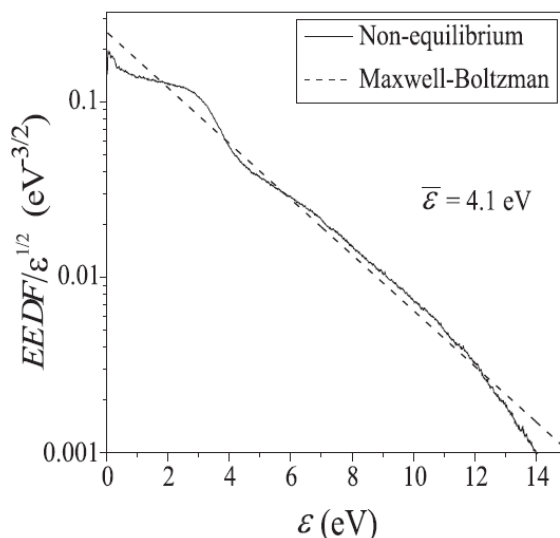
Слика 6.11 Нормирана функција расподеле енергије електрона у зависности од њихове енергије на фреквенцији 100 MHz (пуна линија одговара минимуму средње енергије електрона а испрекидана њеној максималној вредности). Уметнута слика приказује промену средње енергије електрона у току једног периода осциловања RF поља (лево: 200 Td, десно: 500 Td. (Stanković et al. 2020)

Такође, на слици 6.10 приказана је и промена средње енергије ансамбла електрона са назначеним тачкама које одговарају максималним, A_{max} и минималним вредностима, A_{min} , у горе наведеним условима фреквенције осциловања електричног поља, f , и редукованог електричног поља, E/N . У току једног периода осциловања RF поља долази до двоструке осцилације функције расподеле енергије електрона уколико узмемо у обзир детаљ да не долази до сударне интеракције ансамбла електрона и молекула CO_2 . Дакле, осцилујуће временски зависно електрично поље мења правац кретања електрона два пута у току једног периода осциловања. Самим тим електрони коју су се налазили у репу EEDF расподеле (брзи електрони), бивају успорени променом правца и смера временски зависног поља. Физички значи да их у том тренутку карактерише мања кинетичка енергија и с тим у вези прелазе у главни нискоенергетски део расподеле. Опозитно понашање карактерише „споре електроне“ који се иницијално налазе у нискоенергетској области расподеле. Променом правца осцилујућег електричног поља прелазе у реп расподеле односно карактерише их већа кинетичка енергија у поређењу са иницијалном па самим тим постају брзи електрони. Дакле, ако погледамо формулу за добијање коефицијента брзине сударног процеса, узимајући у обзир описано двоструко осциловање функције расподеле енергије електрона симулираног ансамбла тј двоструку промену облика „репа“ поменуте расподеле, закључујемо да такође долази до осциловања преклапајућих подинтегралних површина које одговарају EEDF и ефективним пресецима за, у овом случају, јонизацију и електронско побуђивање молекула CO_2 гаса.

Упоредном анализом EEDF за различите вредности редукованог електричног поља, слика 6.10 (лево 200 Td, десно 500 Td), на фиксној фреквенцији осциловања поља, примећено је да је концентрација брзих електрона већа за веће вредности редукованог RF електричног поља. Посебно се примећује на нижим фреквенцијама на којима електрони још увек успевају да прате промену осцилујућег RF електричног поља.

На вишим фреквенцијама разлика у присутности брзих електрона у репу EEDF расподеле мање је изражена са повећањем редукованог електричног поља, E/N , што је последица инертности електрона у погледу праћења осциловања RF поља.

Када је у питању симулирање ансамбла електрона у DC хомогеном електричном пољу, у циљу одређивања коефицијентана брзине сударних процеса круцијалан део, као и у случају хомогеног RF електричног поља, јесте узорковање неравнотежне функције расподеле енергије електрона.



Слика 6.12 Поређење функције расподеле енергије електрона (EEDF), добијене симулацијом за услове $E/N = 120 \text{ Td}$, $V/N = 0 \text{ Нх}$, са Максвел Болцмановом расподелом. Средња енергија расподеле износи 4.1 eV . (Vojnović et al. 2019)

Пример једне такве функције расподеле налази се на слици 6.11 (део је рада који улази у оквир истраживања ове докторске дисертације) упоређена са равнотежном Максвел-Болцмановом расподелом, у одсуству магнетног поља а при вредности редукованог електричног поља, E/N која износи 120 Td . Средња енергија која карактерише обе расподеле износи 4.1 eV . Анализом поменуте неравнотежне расподеле примећујемо да постоји извесно одступање од равнотежне Максвел-Болцманове расподеле у опсегу енергије електрона од 2 eV до 6 eV . (Vojnović et al. 2019)

Наведени опсег одговара опсегу енергије електрона за формирање привременог негативног јона односно резонанце. Поменута средња енергија, која карактерише обе расподеле у циљу њихове упоредне компарације, припада домену енергија које одговарају максималним вредностима ефективних пресека за сударни процес (вибрациона побуда) формирањем резонанце односно резонантим расејањем.

6.2.2 Коефицијенти брзине сударног процеса - јонизација и електронска ексцитација молекула CO_2 у RF електричном пољу

Када генерално говоримо о плазми, као четвртом стању материје, у хемијском смислу она представља врло реактиван, неравнотежан, вишекомпонентан систем кога чине високе концентрације наелектрисаних честица (електрона, позитивних и негативних јона), затим побуђених атома и молекула (где велики допринос одрживости гасног пражњења дају електронска и вибрациона ексцитација), УВ фотони, активни атоми и радикали. (Fridman 2008)

Сваки наведени конституент плазме има посебну важност у кинетици плазма-хемијских процеса при чему су за потребе истраживања ове докторске тезе неки од њих детаљно обрађени у наставку овог и следећег поглавља.

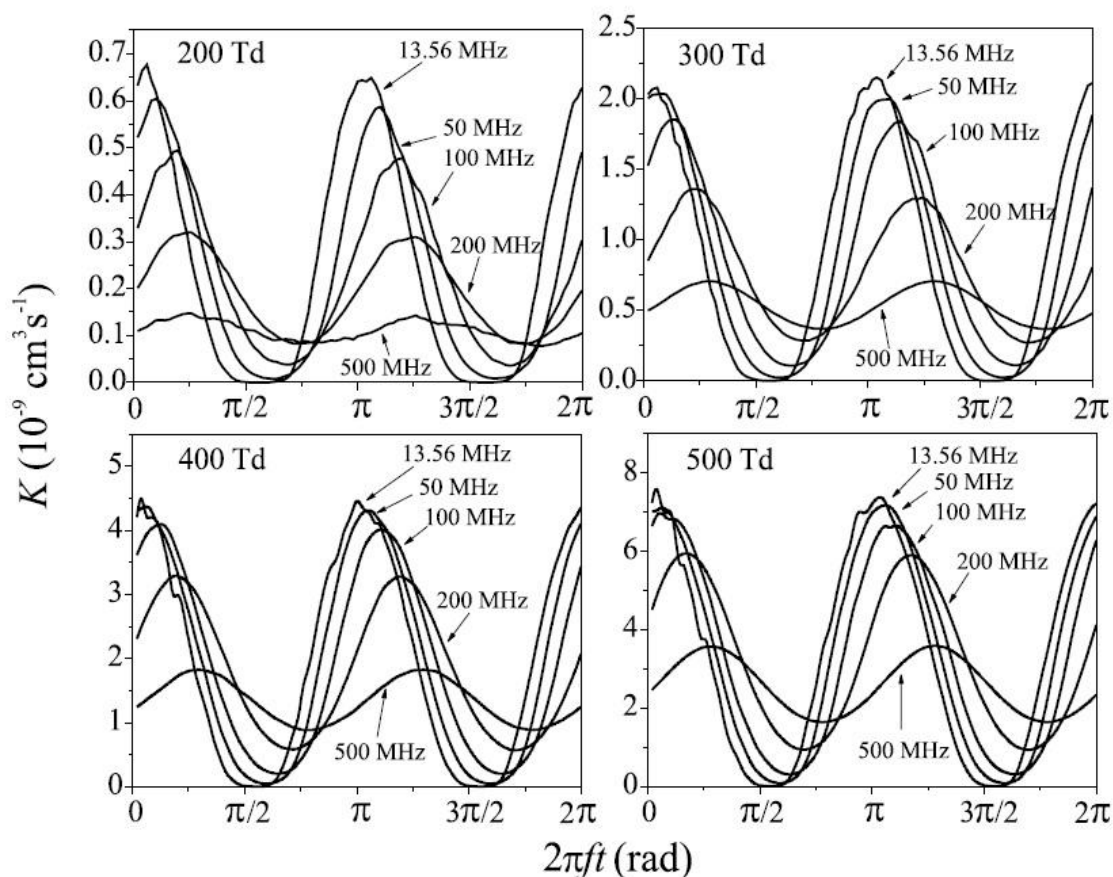
С тим у вези веома интересантан сударни процес у погледу одрживости гасног пражњења јесте електронско побуђивање атома и молекула. Посебно су значајни у случају када је животни век побуђених честица прилично дуг (нпр случај метастабилних електронски побуђених атома и молекула). Такође други плазма процес од круцијалног значаја јесте процес јонизације како у погледу одрживости плазма медијума тако и у погледу третирања узорака. Наиме, захваљујући високој енергији која им је својствена учествују као главни актери жељених плазма-хемијских процеса.

Будући да је плазма у основи неравнотежан систем, веома лако може доћи до пертурбације концентрације реактивних врста и честица које карактеришу плазму као квазистационаран систем. Како би се избегла таква неконтролисана појава, а хемијски процеси у плазми усмерили у жељеном смеру, неопходно је контролисати плазма медијум. Контрола гасног пражњења могућа је уз познавање вероватноће односно броја одређених сударних процеса у јединици времена, које нам даје *коефицијент брзине сударног процеса* од интереса. На тај начин, могуће је моделирати плазму како на макроскопском нивоу тако и на микроскопском нивоу у погледу неопходних сударних процеса, за одрживост гасног пражњења, и плазма хемијских процеса који воде ка жељеној физичко-хемијској промени површине материјала (узорака) односно плазма-третирању.

Дакле, због своје есенцијалне важности у погледу моделирања плазме, у наставку поглавља биће анализирани коефицијенти брзине сударних процеса јонизације (тоталне и парцијалне) и електронске ексцитације молекула CO_2 радног гаса у условима деловања RF електричног поља. Добијени резултати, у условима који одговарају експериментално индукованој плазми, биће практично коришћени у третирању целулозних узорака у експерименталном делу ове тезе.

6.2.2.1 RF електрично поље

На слици 6.12 приказана је промена коефицијената брзине тоталне јонизације при фиксним вредностима редукованог електричног поља опсега [200, 500] са кораком од 100 Td. У току једног периода осциловања екстерног RF електричног поља, за сваку наведену вредност редукованог електричног поља, приказан је утицај промене његове фреквенције чије су карактеристичне вредности 13.56 MHz, 50 MHz, 100 MHz, 200 MHz и 500 MHz.



Слика 6.13 Коефицијент брзине тоталне јонизације молекула CO_2 за различите вредности фреквенције осциловања RF електричног поља, у току једног периода осциловања, при фиксним вредностима вредности редукованог електричног поља. (Stanković et al. 2020)

Табела 6.3 Коефицијент брзине тоталне јонизације усредњен у периоду осциловања RF електричног поља ($\cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$) (Stanković et al. 2020)

E_R/N	f (MHz)				
	13,56	50	100	200	500
200	0,26	0,24	0,22	0,19	0,11
300	0,91	0,87	0,84	0,75	0,53
400	1,97	1,94	1,89	1,79	1,34
500	3,37	3,34	3,28	3,20	2,56

Анализом промене облика коефицијената брзине тоталне јонизације примећује се да промена фреквенције осциловања временски зависног електричног поља узрокује врло слично понашање независно од промене редукованог електричног поља.

За истраживање ове докторске дисертације од круцијалног значаја је познавање промена које се дешавају на фреквенцији 13.56 MHz будући да је то фреквенција генератора напајања коришћеног у експерименталног делу ове тезе. С тим у вези, примећујемо да на поменутој фреквенцији осциловања коефицијент брзине тоталне јонизације достиже како максималну тако и минималну вредност у поређењу са другим истраживаним фреквенцијама у том погледу.

Та појава је независна од вредности редукованог електричног поља што се може приметити на графичким приказима. Дешава се као последица чињенице да интегрални ефективни пресеци, од вредности енергије прага за тоталну јонизацију до приближно 100 eV, бележе пораст. Сходно формули за одређивање коефицијента брзине сударног процеса, у

овом случају тоталне јонизације, преклапајућа подинтегрална област интегралних ефективних пресека и функције расподеле енергије електрона, EEDF, два пута осцилује у току једног периода деловања RF електричног поља. Као што је већ анализирано у погледу средње енергије, поменута преклапајућа област достиже максималну и минималну вредност (нулта вредност), а посебно се издваја на нижим фреквенцијама будући да је на тим фреквенцијама концентрација брзих електрона већа у репу расподеле, јер електрони имају већу могућност да при тим условима прате промену правца временски зависног RF електричног поља.

Повећање редукованог електричног поља, за исту фреквенцију, узрокује повећање коефицијента брзине тоталне јонизације што је и очекивано будући да се дешава пораст средње енергије (до 100 eV) односно примећује се тренд раста ефективних пресека за тоталну јонизацију.

Повећање фреквенције осциловања RF електричног поља води ка појави фазног кашњења коефицијента брзине тоталне јонизације, у односу на фазу осциловања RF електричног поља, које је пропорционално повећању фреквенције. Наравно, такво фазно кашњење последица је фазног кашњења средње енергије и функције расподеле енергије електрона, анализираних у претходном поглављу, чији је узрочник природа понашања ансамбла електрона под деловањем екстерног RF електричног поља. Усредњене вредности коефицијента брзине тоталне јонизације дају значајне податке за моделовање CO₂ плазми стављајући у први план чињенично стање а то је да са порастом редукованог електричног поља расту и коефицијенти брзине тоталне јонизације док се пад вредности истих догађа са порастом фреквенције осциловања хомогеног RF електричног поља (Табела 6.10).

Промена коефицијената брзине тоталне јонизације у условима симулиране плазме методом „Честица у ћелији“, који одговарају експерименталној поставци датај у поглављу о третирању узорака, идентична је горе наведеним карактеристикама. Усредњене вредности поменутих коефицијената, по периоду осциловања RF хомогеног електричног поља фреквенције 13.56 MHz, налазе се у табели са назначеним вредностима редукованог електричног поља.

Табела 6.4 Коефицијент брзине тоталне јонизације усредњен по периоду осциловања RF електричног поља ($\cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$) за вредности редукованог ефективног електричног поља симулиране плазме методом „Честица у ћелији“.

E_R/N	f (MHz)
	13,56
251	0,55
320	1,11
376	1,68
489	3,20
507	3,39

Наиме, са повећањем вредности хомогеног електричног поља расте и вредност коефицијента брзине тоталне јонизације на фиксној фреквенцији осциловања RF електричног поља, што је и очекивано понашање узевши у обзир претходну анализу.

Интерполацијом унутар опсега датих вредности могуће је одредити коефицијент брзине тоталне јонизације за било коју вредност редукованог електричног поља унутар

испитиваног опсега која одговара експерименталним условима индуковања плазме примењених у симулирању методом „Честица у хелији“. Вредности коефицијента брзине тоталне јонизације дате у табели 6.4 директно се користе (усредњени по полупериоду) у прорачуну броја јона који у јединици времена бомбардује целулозни узорак постављен у плазми у циљу раскидања хемијских веза.

Идентично понашање, у погледу промене вредности са повећањем редукованог електричног поља и фреквенције осциловања екстерног RF поља, јавља се и код коефицијената брзине парцијалне јонизације приликом формирања O^+ , C^+ и CO^+ јона датих у табелама 6.5-6.8.

Табела 6.5 Коефицијент брзине парцијалне јонизације усредњен у периоду осциловања RF електричног поља за формирање CO_2^+ ($*10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$) (Stanković et al. 2020)

E_R/N	f (MHz)				
	13,56	50	100	200	500
200	0,25	0,22	0,22	0,18	0,11
300	0,85	0,82	0,79	0,72	0,51
400	1,78	1,76	1,73	1,65	1,25
500	3,03	2,94	2,92	2,87	2,34

Табела 6.6 Коефицијент брзине парцијалне јонизације усредњен у периоду осциловања RF електричног поља за формирање CO^+ ($*10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$) (Stanković et al. 2020)

E_R/N	f (MHz)				
	13.56	50	100	200	500
200	0,30	0,23	0,18	0,11	0,01
300	2,66	0,24	2,12	1,36	0,77
400	9,07	8,73	8,04	6,65	3,85
500	20,9	19,5	18,8	16,7	11,1

Табела 6.7 Коефицијент брзине парцијалне јонизације усредњен у периоду осциловања RF електричног поља за формирање O^+ ($*10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$) (Stanković et al. 2020)

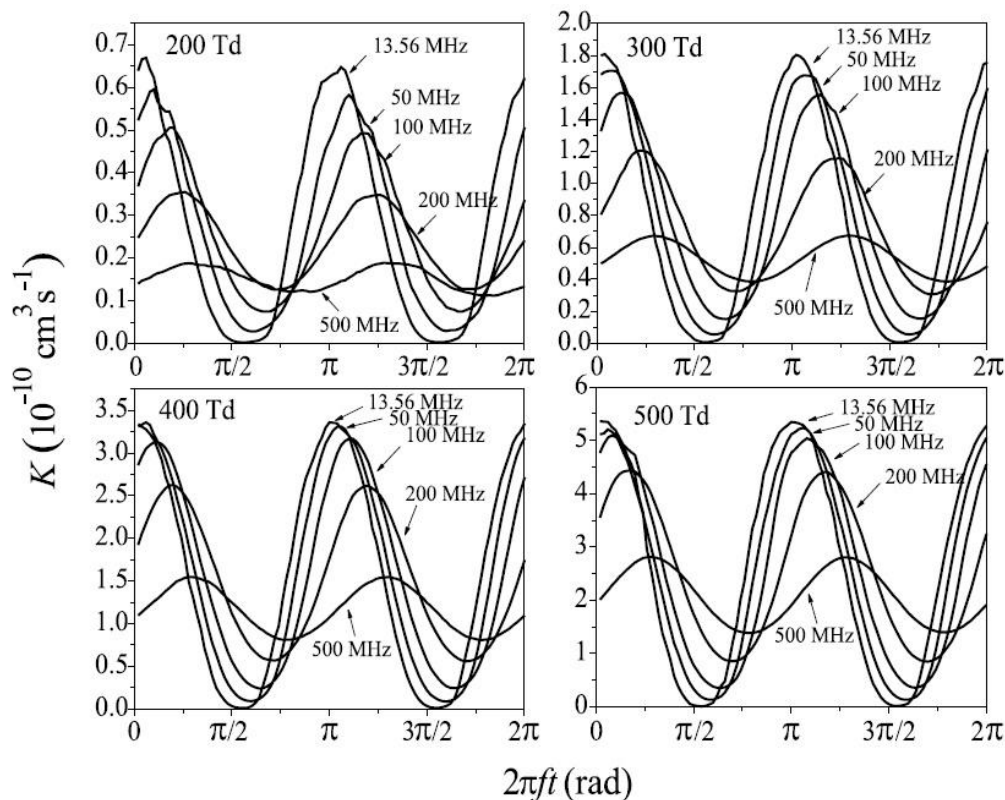
E_R/N	f (MHz)				
	13,56	50	100	200	500
200	0,24	0,18	0,14	0,09	0,08
300	2,03	1,84	1,62	1,07	0,61
400	6,93	6,64	6,10	4,96	2,91
500	16,3	15,1	14,6	12,7	8,35

Табела 6.8 Коефицијент брзине парцијалне јонизације усредњен у периоду осциловања RF електричног поља за формирање C^+ ($*10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$) (Stanković et al. 2020)

E_R/N	f (MHz)				
	13.56	50	100	200	500
200	0,01	-	-	-	-
300	0,27	0,24	0,18	0,08	0,04
400	1,43	1,43	1,13	0,77	0,33
500	4,18	4,18	3,59	2,78	1,50

Ништа мање нису битни коефицијенти брзине побуђивања електронских стања молекула CO_2 који такође заузимају битно место као компонента у моделирању гасног пражњења неопходног за третирање узорака. У погледу електронских стања значајна за

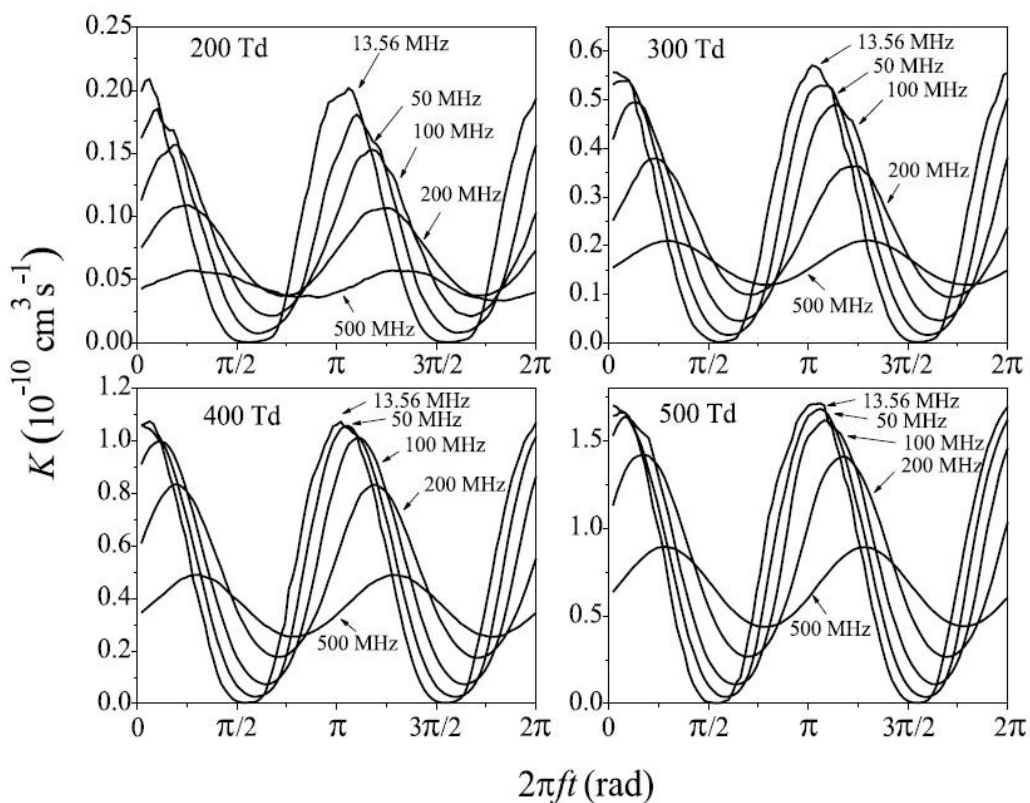
анализирање су $^1\Sigma_u^+$ и $^1\Pi_u$ будући да су једино за наведена електронска стања познати ефективни пресеци у радовима других аутора. Промена интензитета коефицијената брзине побуђивања наведених електронских стања, у току периода осциловања хомогеног електричног поља, на идентичан, горе описан, начин прати раст редукованог електричног поља и фреквенције осциловања RF електричног поља. Примећени тренд раста вредности коефицијената брзине побуђивања електронских стања (са порастом електричног поља) и опадање (са порастом фреквенције осциловања) може се видети у табелама 6.9 и 6.14 док су графички прикази промене илустровани 6.12 и 6.13.



Слика 6.14 Коефицијент брзине побуђивања $^1\Sigma_u^+$ електронског стања CO_2 молекула радног гаса, за различите вредности фреквенције RF поља при наведеним (фиксним) вредностима редукованог електричног поља (Stanković et al. 2020)

Табела 6.9 Коефицијенти брзине побуђивања $^1\Sigma_u^+$ електронског стања усредњен по периоду осциловања RF електричног поља ($\cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$) (Stanković et al. 2020)

E_R/N	f (MHz)				
	13.56	50	100	200	500
200	2,78	2,63	2,59	2,33	1,51
300	8,07	7,82	7,72	7,13	5,25
400	15,9	15,7	15,6	15,0	11,7
500	26,2	25,7	25,5	25,2	20,7



Слика 6.15 Коефицијент брзине побуђивања $^1\Pi_u$ електронског стања CO_2 молекула радног гаса, за различите вредности фреквенције RF поља при наведеним (фиксним) вредностима редукованог електричног поља (Stanković et al. 2020)

Табела 6.16 Коефицијенти брзине побуђивања $^1\Pi_u$ електронског стања усредњен по периоду осциловања RF електричног поља ($\cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$) (Stanković et al. 2020)

E_R/N	f (MHz)				
	13,56	50	100	200	500
200	0,86	0,81	0,79	0,71	0,46
300	2,54	2,45	2,42	2,22	1,63
400	5,03	4,99	4,94	4,48	3,68
500	8,38	8,18	8,16	8,01	6,58

6.2.3 Коефицијенти брзине сударног процеса – вибрационо побуђивање молекула CO₂ (DC)

Када су тема истраживања хладне, неравнотежне плазме неопходно је детаљније приступити проучавању и анализи могућих сударних процеса електрона и CO₂ молекула радног гаса који би били од интереса за одржавање гасног пражњења као и индиректно у погледу третирања узорака индукованим гасним пражњењем. У сударним процесима ансамбла електрона и молекула радног гаса могућа је електронска ексцитација односно побуђивање електронских нивоа молекула радног гаса у условима како временски променљивог (RF) електричног поља, описаног у претходном поглављу, тако и у условима деловања константног (DC) електричног поља.

Наиме, код побуђивања молекула у виша електронска стања дешава се и вибрационо и ротационо побуђивање тј само електронско побуђивање није изолован сударни процес. (Poparić 2019) У радним експерименталним условима веома је тешко раздвојити ротационо побуђивање док је електронско-вибрационо побуђивање или вибрационо побуђивање молекула могуће лакше посматрати и анализирати као изолован случај сударне интеракције ансамбла електрона и молекула радног гаса.

За истраживања ове докторске тезе врло значајни процеси за одржавање гасног пражњења у условима DC хомогеног електричног поља су између осталог процеси вибрационог побуђивања молекула CO₂.

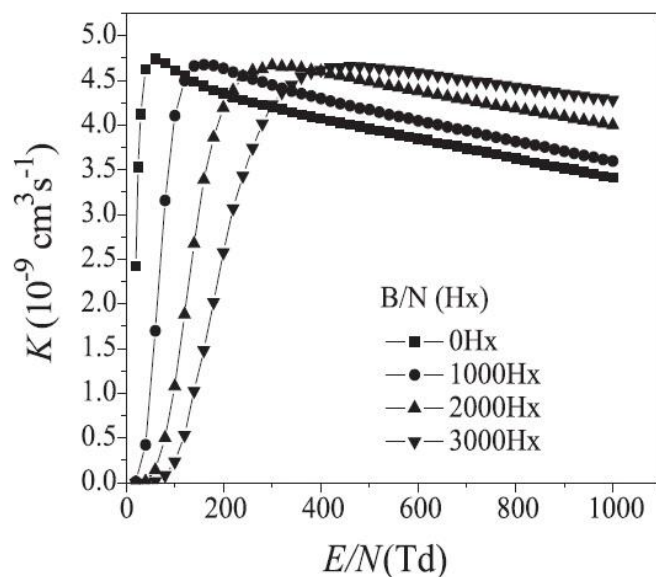
Вибрациона побуда је вероватно најважнији елементарни сударни процес у неравнотежним плазмама. Одговоран је за највећи део размене енергије између електрона и молекула радног гаса па с тога даје значајан допринос кинетици хемијских процеса у неравнотежним хладним плазмама. (Fridman 2008)

Будући да су вероватноће за вибрационо побуђивање молекула релативно велике, посебно се истичући на резонантним енергијама односно карактеристичним енергијама неопходним за резонантна расејања, од значајног интереса су за истраживање у погледу сударних процеса неопходних за одржавање гасних пражњења односно у циљу моделирања плазме. (Poparić 2019) С тим у вези, како нам познавање коефицијената брзине одређених сударних процеса (вибрационих побуђивања молекула) даје битан сет података о вероватноћи електрон-молекулских интеракција, односно о концентрацији насталих честица, веома битан део моделовања хладних плазми јесте њихово истраживање и анализа.

Предмет ранијих истраживања радова групе били су коефицијенти брзине трансфера енергије електрона у вибрационим побуђивањима али у условима деловања електростатичке силе односно редукованог електричног поља вредности до 150 Td. (Poparić et al. 2009) С тим у вези како би се повећала ефикасност вибрационих ексцитација молекула радног гаса могуће је увести и деловање хомогеног магнетног поља чија је анализа деловања детаљно дата у раду који улази у оквире истраживања ове тезе (Vojnović et al. 2019). На тај начин повећава се интензитет коефицијената брзине вибрационих побуђивања молекула што резултује повећаном густином електрона. Самим тим дешава се ефикаснији прелаз молекула у побуђено вибрационо стање, праћено настајањем електрона као неопходних компонената одрживости гасног пражњења. Тим приступом коефицијент брзине вибрационих ексцитација молекула истраживан је у ширем опсегу редукованог електричног поља у односу на ранија истраживања групе. Такође, потреби њиховог истраживања доприноси и чињеница о понашању коефицијената брзине побуђивања вибрационе моде (001) врло значајне за одрживост DC плазма медијума.

Такође, врло занимљива појава види се код моде (001) где за веће вредности магнетног поља постоји пораст коефицијента брзине вибрационог побуђивања поменуте асиметричне моде али у ширем опсегу редукованог електричног поља у поређењу са другим вибрационим нивоима чији је детаљан приказ дат у раду (Vojnović et al. 2019). Криве зависности коефицијената брзине побуђивања моде (001) су, за шири опсег E/N као и већу

вредност магнетног поља, паралелне. Врло је упечатљиво да, у поређењу са коефицијентима брзине побуђивања других поменутих вибрационих нивоа, интензитети крива зависности споро опадају са повећањем магнетног поља и то у ширем опсегу редукованог електричног поља.



Слика 6.17 Коефицијент брзине вибрационог побуђивања асиметрично истежуће моде (001) у зависности од редукованог електричног поља. (Vojnović et al.2019)

Истраживани коефицијент вибрационог побуђивања моде (001) врло је значајан будући да је поменута асиметрично истежућа мода есенцијална за вибрационо побуђивање CO_2 молекула, у погледу његовог диференцирања (дисоцијације) и конверзије, као енергетски најефикаснијег процеса. (Vojnović et al.2019)

6.3 Резултати добијени семиквантном симулацијом интеракције

6.3.1 Број јона насталих у моделираној плазми методом „Честица у ћелији“

Имајући у виду резултате добијене у претходним поглављима у погледу коефицијената брзине јонизације, опне цилиндра запремине V која одговара одређеном делу катодног пада потенцијала, а затим концентрације електрона који настану у моделираној плазми, долази се до врло битног податка за истраживање у оквиру ове докторске дисертације, а то је број јона који настане у јединици запремине прикатодне области. Тај број јона делује у јединици времена на површину целулозног узорка дајући као резултат прекид одређених интер и интра молекулских хемијских веза. У табели 6.10 налази се нумерички приказ неопходних величина за прорачун броја јона који настали у моделираној плазми „бомбардују“ целулозни узорак.

Табела 6.10 Број јона који настали у плазми бомбардују површину целулозног узорка унетог у простор индуковане плазме.

Редуковано електрично поље (Td)	Коефицијент брзине јонизације усредњен по полупериоду осциловања електричног поља (*10 ⁻⁹ cm ³ /s)	V цилиндра полупречника Δr (*10 ⁻⁴ m ³)	Концентрација електрона у реализованом гасном пражњењу (*10 ¹⁶ m ⁻³)	Број јона по површини катодне цилиндричне коморе реактора у јединици времена (*10 ²⁰ s ⁻¹)
355	0,275	0,64	4,38	0,12
453	0,555	0,99	4,36	0,39
531	0,840	1,00	4,36	0,59
691	1,600	1,02	4,36	1,14
717	1,695	1,23	4,35	1,49

Табела 6.11 Број јона који у временском интервалу од 10 минута делује на третирајући целулозни узорак.

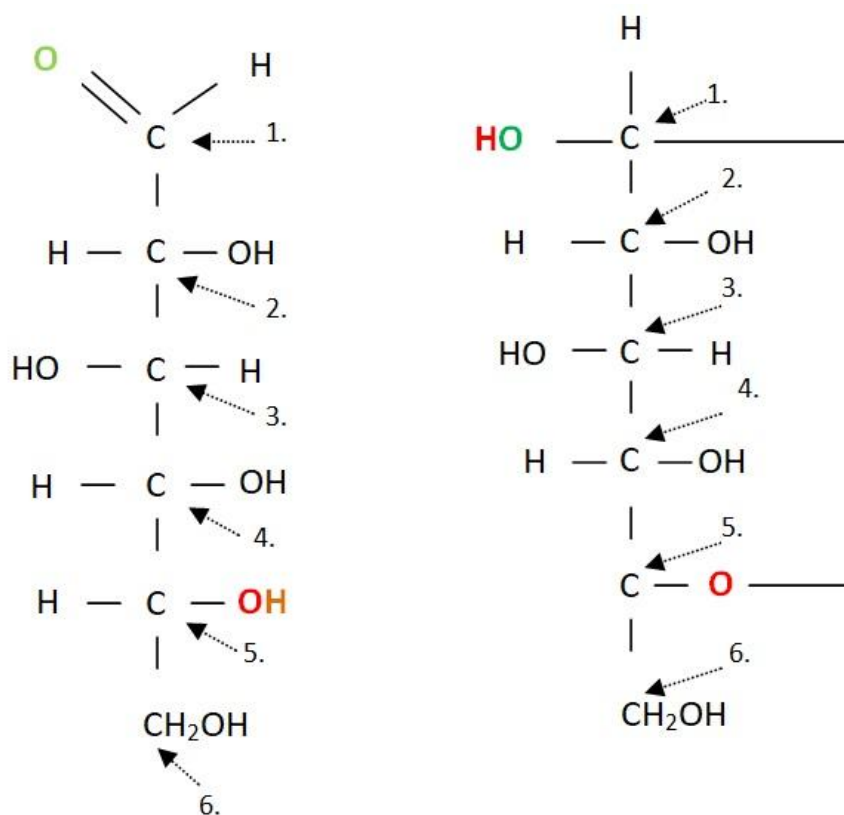
Редуковано електрично поље (Td)	Број јона по површини катодне цилиндричне коморе реактора у јединици времена (*10 ²⁰ s ⁻¹)	Број јона по површини катодне цилиндричне коморе реактора у интервалу деловања 600 s (*10 ²¹)
355	0,12	7,2
453	0,39	23,4
531	0,59	35,4
691	1,14	68,4
717	1,49	89,4

У табели 6.11 приказане су нумеричке вредности броја јона који настану у јединици времена, а затим у интервалу третирања целулозних узорка плазмом делују на њихову површину. Нумеричке вредности дате у табелама 6.10 и 6.11 приказане су за наведене услове у погледу деловања редукованог електричног поља. Примењено екстерно RF напајање карактеришу ефективне вредности напона 849 V, 919 V, 990 V, 1132 V и 1238 V, респективно.

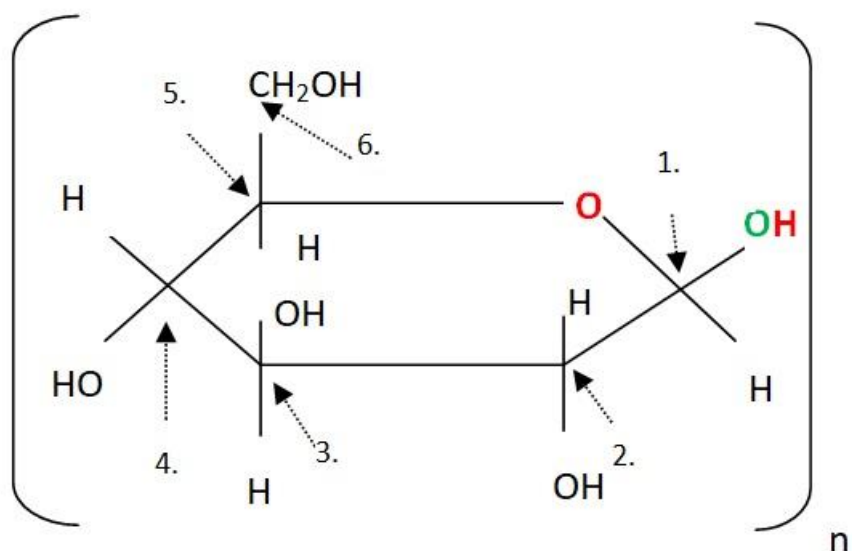
Примећујемо да је број електрона који настане у моделираној плазми приближно константан у току временског интервала у ком делује RF гасно пражњење. Благ тренд раста примећује се код коефицијента брзине јонизације са порастом редукованог електричног поља као и код цилиндричне запремине дела прикатодне области RF плазме. Примећен пораст поменутих вредности је очекиван с обзиром на већу енергију коју електрони добијају од екстерног електричног поља што резултује интензивнијим сударним процесима јонизације. Самим тим и број доспелих јона, у јединици времена, на површину плазмом третирајућег целулозног узорка, постављеног у плазми између електрода, расте са порастом екстерног агенса у виду временски зависног електричног поља.

6.3.2 Моделирање раскидања хемијских веза молекула целулозе семиквантном симулацијом интеракције са анализом добијених података

Физички прекид одређених хемијских веза понављајућих целулозних структура моделиран је семиквантном симулацијом интеракције чији је детаљан приказ дат у поглављу број 5 ове докторске дисертације. Унутар молекула D-глюкозе повезаних β -1,4 гликозидном везом у ланац полисахарида налазе се хемијске везе чији се прекид моделира. Наиме, поменуте међуатомске везе назначене су на слици 6.16: C-H, C-O, C-OH, O-H, O-H (хибрид).



Слика 6.18. Шематски приказ хемијских веза D-глюкозе (β -D-глюкопираноза) дат Фишеровом пројекционом формулом



Слика 6.19 Шематски приказ хемијских веза D-глюкозе (β -D глюкопираноза) дат Ховартов-ом формулом

Такође, приказ међуатомских хемијских веза илуструје слика 6.17 представљена Ховартов-ом формулом у виду глюкопиранозног прстена. Два таква прстена повезана β – 1,4 гликозидном везом чине целобиозу, понављајућу структуру полисахаридног ланца целулозе. Вибрација датог гликозидног прстена дата је у наредним табелама и догађа се при сваком временском кораку прорачуна деловања пертурбујућег поља јона. Веза О-Н означена као „хибрид“, у тексту и у наредним табелама, представља бочне хидроксилне група које се путем водоничне везе повезују са паралелним полисахаридним ланцима.

Табела 6.12 Број раскинутих веза молекула целулозних узорака изражених (статистички) по једном моделираном делујућем јону у RF гасном пражњењу за ефективне вредности електричног поља.

Молекули / E_{eff} (V)	849	919	990	1132	1238
C-H	0,360	0,425	0,418	0,430	0,441
C-O	0,021	0,028	0,246	0,035	0,041
C-OH	0,016	0,071	0,141	0,237	0,389
C-C	0,073	0,080	0,075	0,083	0,125
O-H	0,048	0,068	0,063	0,055	0,060
O-H (хибрид)	0,158	0,178	0,204	0,225	0,266
вибрација	29 714,1	31 910,9	34 468,1	39 112,2	42 550,7

Како би резултати добијени у експерименталном делу ове докторске дисертације били упоредљиви са резултатима добијеним семиквантном симулацијом интеракције услови третирања морају бити једнаки.

У том погледу, третирање узорка израчунато је у погледу броја јона који у оптималном временском интервалу у трајању од 600 секунди (10 минута) третира целулозну површину имајући у виду статистичке податке које као излаз даје семиквантна симулација интеракције по једном јону чије се кретање и деловање моделира.

Број раскинутих интер и интра молекулских хемијских веза целулозног узорка који у наведеном интервалу третирања учествује у „бомбардовању“ његове површине дат је у табели 6.13 за сваку наведену ефективну вредност електричног поља. Раст броја раскинутих хемијских веза је очекиван будући да већи интензитет ефективног електричног поља директно утиче на пораст коефицијента брзине јонизације а самим тим и на број јона у јединици временског интервала плазма третирања.

Разлика између нумеричких вредности броја раскинутих хемијских веза наведених молекула у табели 6.13 лежи у чињеници о њиховој појединачној заступљености по структури целулозе (две глукопиранозе повезане β – 1,4 гликозидном, ацеталном, везом).

Табела 6.13 Број раскинутих веза молекула целулозних узорака у интервалу третирања 10 минута (600 s) изражен статистички по броју насталих јона у RF гасном пражњењу за наведене ефективне вредности електричног поља.

Молекули / E_{eff} (V)	849	919	990	1132	1238
С-Н	$2,59 \cdot 10^{21}$	$9,95 \cdot 10^{21}$	$14,80 \cdot 10^{21}$	$29,41 \cdot 10^{21}$	$39,4 \cdot 10^{21}$
С-О	$0,49 \cdot 10^{21}$	$0,99 \cdot 10^{21}$	$1,77 \cdot 10^{21}$	$2,39 \cdot 10^{21}$	$3,67 \cdot 10^{21}$
С-ОН	$1,32 \cdot 10^{21}$	$5,90 \cdot 10^{21}$	$11,75 \cdot 10^{21}$	$19,82 \cdot 10^{21}$	$34,78 \cdot 10^{21}$
С-С	$0,53 \cdot 10^{21}$	$1,87 \cdot 10^{21}$	$2,66 \cdot 10^{21}$	$5,68 \cdot 10^{21}$	$11,18 \cdot 10^{21}$
О-Н	$0,35 \cdot 10^{21}$	$1,59 \cdot 10^{21}$	$2,23 \cdot 10^{21}$	$3,76 \cdot 10^{21}$	$5,36 \cdot 10^{21}$
О-Н (хибрид)	$1,14 \cdot 10^{21}$	$4,15 \cdot 10^{21}$	$7,23 \cdot 10^{21}$	$15,36 \cdot 10^{21}$	$23,78 \cdot 10^{21}$

Уколико статистичке податке о прекиду хемијских веза датих у табели 6.13 сагледамо са друге тачке гледишта у погледу процентуалног броја раскидања постојећих веза у третираном целулозном узорку (папир формата А4 и масе 5g) добијају су подаци представљени у табели 6.14.

Табела 6.14 Процент раскинутих веза молекула целулозних узорака (папира) изражених по ансамблу симулираних јона добијених у RF гасном пражњењу.

Молекули / E_{eff} (V)	849	919	990	1132	1238
С-Н	1,98 %	7,61 %	11,31 %	22,48 %	30,11%
С-О	1,31 %	2,65 %	4,73 %	6,39 %	8,87%
С-ОН	1,42 %	6,32 %	12,57 %	21,20 %	37,19%
С-С	0,57 %	2,00 %	2,84 %	6,07 %	11,96%
О-Н	0,37 %	1,70 %	2,39 %	4,02 %	5,73%
О-Н (хибрид)	1,01 %	3,70 %	6,44 %	13,69 %	21,19%

Највећи проценат раскинутих хемијских веза дешава се при деловању екстерног електричног поља ефективне вредности 1238 V. Такође, највећи проценат примећује се код раскидања веза између ОН и атома угљеника а затим водоничних веза хидроксилних група које учествују у везивању полимерних ланаца. Остале хемијске везе бележе проценат раскидања који расте са порастом њихове заступљености у структури целулозе – целобиози. С тим у вези тренд опадања процента моделираног раскидања хемијских веза преставља опадајући низ: С-ОН, О-Н (хибрид), С-Н, С-С, С-О, О-Н, респективно.

Табела 6.15 Број вибрација глукопиранозног прстена целулозних структура чије су вредности дате при деловању екстерног електричног поља наведених ефективних вредности у трајању интервала третирања целулозног узорка (10 минута).

E_{eff} (V)	Број вибрација прстена
849	$128\,364\,912 \cdot 10^{21}$
919	$448\,029\,036 \cdot 10^{21}$
990	$732\,102\,444 \cdot 10^{21}$
1132	$1\,605\,164\,688 \cdot 10^{21}$
1238	$2\,282\,419\,548 \cdot 10^{21}$

Вибрација глукопиранозног прстена расте са порастом ефективне вредности напона напајања. Поменути вибрација добијена је симулацијом за временски интервал деловања јон-дипол интеракције.

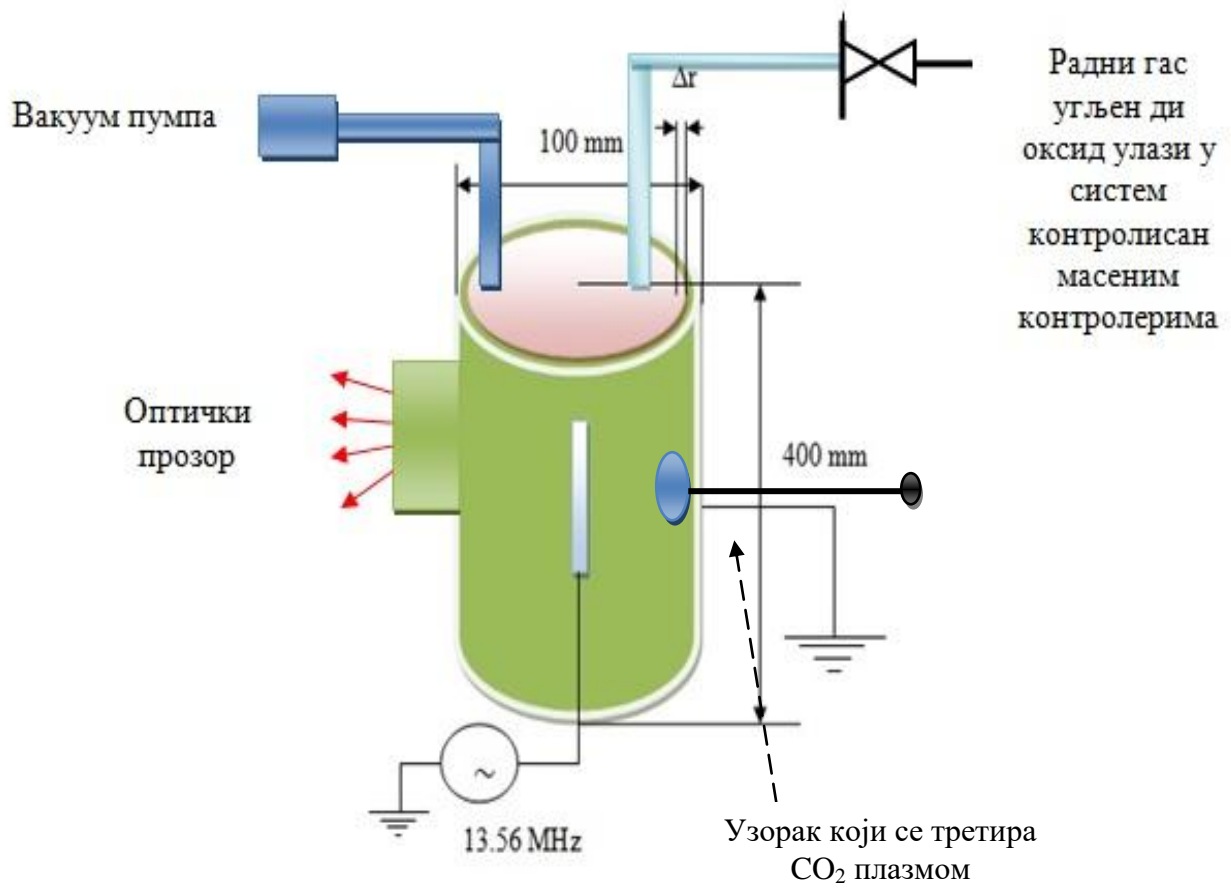
7 Експериментална верификација моделирања интеракције плазме и површине целулозних материјала

7.1 Интеракције целулозних материјала са CO₂ плазмама у RF капацитивно спрегнутом (ССР) плазма реактору

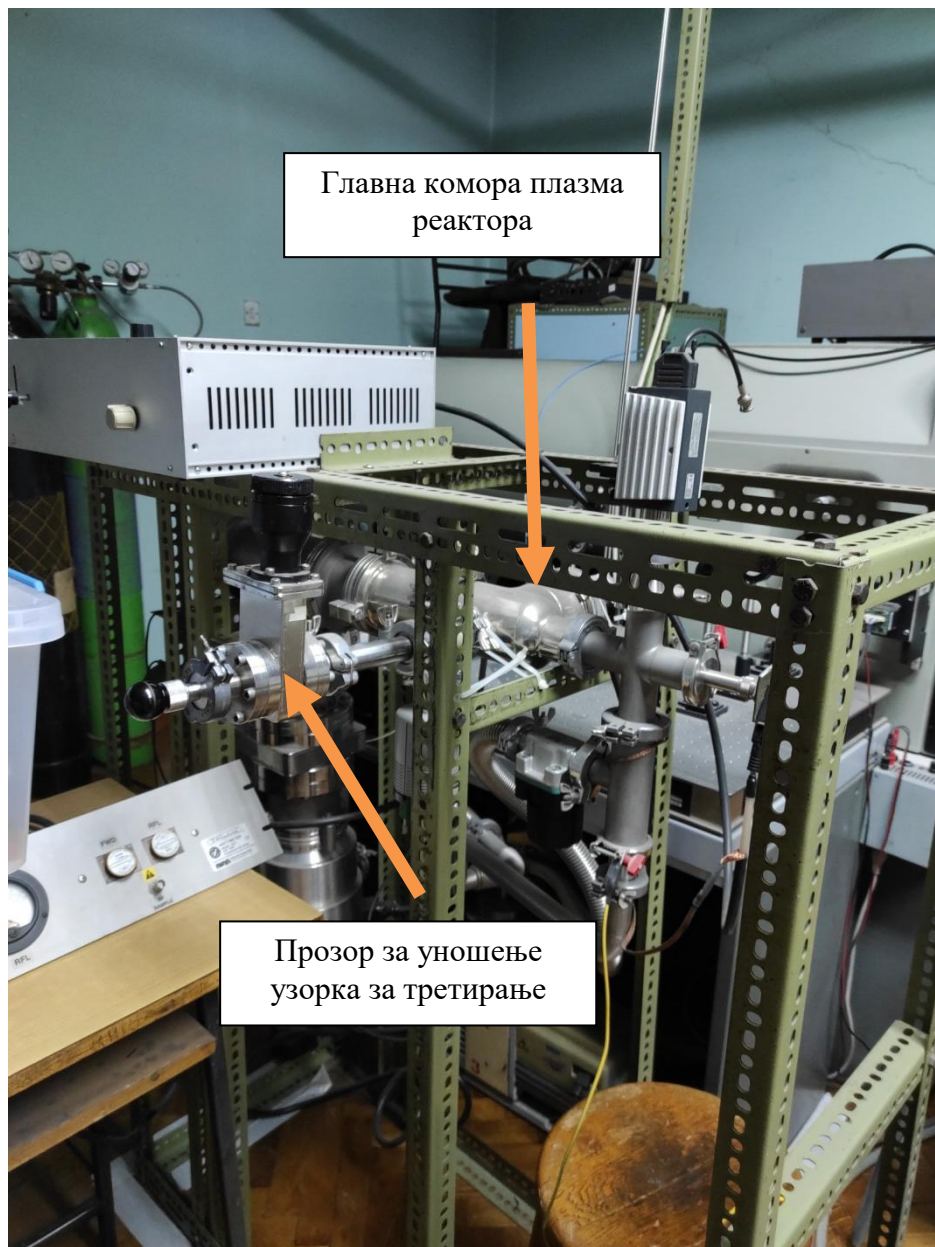
У реализацији експеримента ове тезе, као целулозни узорак, употребљен је папир који је подвргнут третирању у условима радио фреквентне плазме индуковане у капацитивно куплованом (ССР) плазма реактору испуњеним CO₂ радним гасом. Фреквенција напајања електрода при реализацији експеримента износила је 13.56 MHz док је опсег снаге напајања електрода, при третирању узорака, био у интервалу од 20 W до 100 W. Симултано са индуковањем плазме могуће је извршити и њену дијагностику уз помоћ методе оптичке емисионе спектроскопије (OES) праћењем радних услова током третирања узорака (врста и маса гаса, тип и снага напајања електрода, редуковано електрично поље итд). Међутим, у случају CO₂ плазме, када се као радни гас користи угљен-диоксид, OES дијагностика нема сврху јер CO₂ не апсорбује зрачење у видљивом и блиско инфрацрвеном спектру.

Капацитивно спрегнути (купловани) плазма реактор налази се у цилиндричној комори (израђена од нерђајућег челика 304) чија је дужина 400 mm а пречник основе (базе) 100 mm. У средишњем делу коморе налази се електрода од бакра, пречника 6 mm, на коју се доводи RF напајање високонапонског радиофреквентног генератора. Како је централна електрода повезана са RF напајањем фреквенције 13.56 MHz спољашња страна коморе повезана је са уземљењем (Pavlović et al.2016). Радни гас плазме је угљен-диоксид (CO₂). У комору реактора радни гас стиже помоћу вакуумског система а проток се контролише контролерима масеног протока. За потребе експеримента притисак и проток CO₂ гаса у комори били су константни и износили су 0.5 Torr-а и 2 sccm, респективно. Снага (RF) напајања централне електроде током извођења експеримента била је у интервалу од 20 W до 100 W са кораком од 20 W. Након индуковања RF пражњења у комори и стабилизације примењених експерименталних услова плазме (проток и притисак CO₂ гаса, снага напајања централне електроде) кроз посебан отвор у RF плазму постављани су узорци од папира, један по један. Сваки узорак третиран у временском интервалу трајања 10 минута.

Са супротне стране коморе, у односу на отвор за уношење узорака у плазму, такође се налази отвор односно кварцни прозор који служи за оптичку анализу радних услова плазме када је то могуће извести с обзиром на спектар зрачења радног гаса. На слици 7.1 налази се скица RF капацитивно куплованог плазма реактора са високонапонским RF генератором напајања (фреквенције 13.56 MHz). Поставка укључује и оптички емисиони спектроскопом који је генерално могуће користити за дијагностику плазме током извођења експеримента када радни услови односно избор радног гаса плазме то дозвољавају. У случају извођења експеримента третирања целулозних материјала CO₂ плазмама оптичка дијагностика плазме није значајна будући да зрачење тињавог пражњења CO₂ плазми не припада области видљивог дела спектра електромагнетног зрачења.

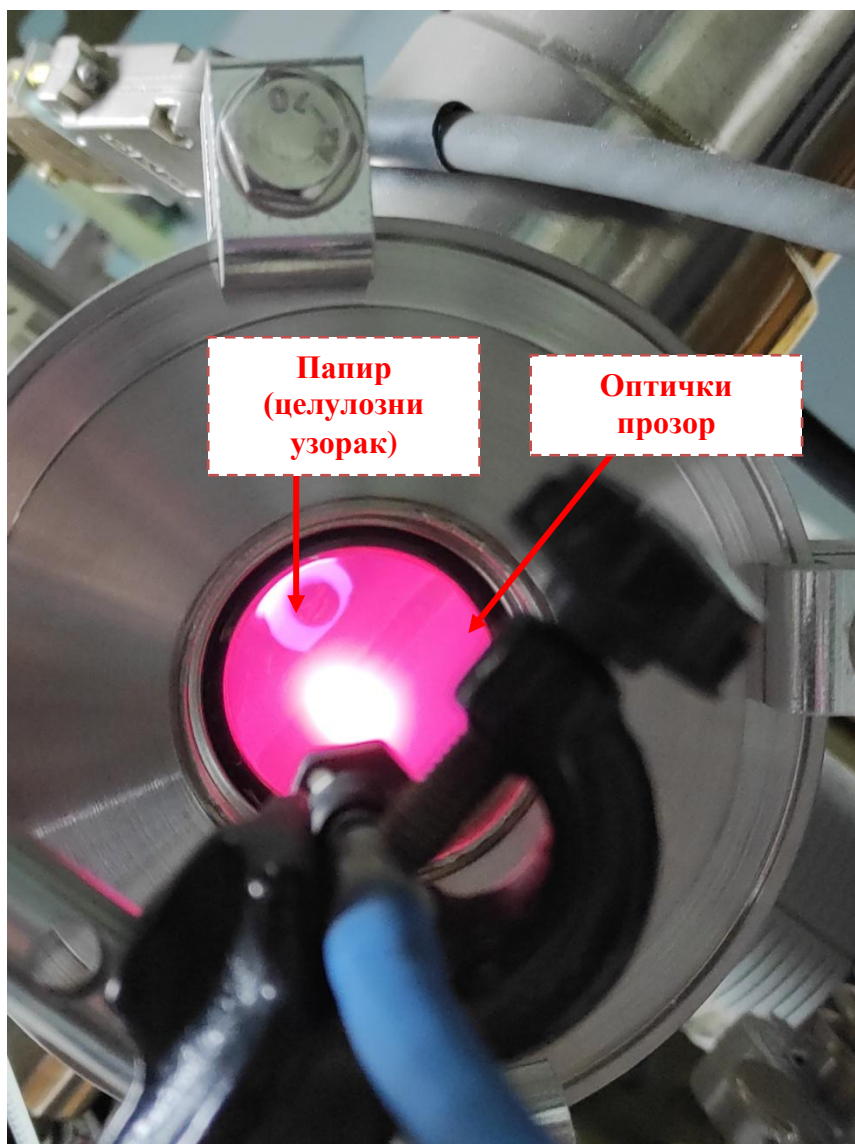


Слика 7.1 Шема експерименталне поставке RF капацитивно купловани плазма реактор са генератором напајања фреквенције 13.56 MHz



Слика 7.2. Експериментална поставка у *Лабораторији за дијагностику и контролу плазме* Физичког Факултета коришћена за потребе реализације експеримента ове тезе. Блок шема експерименталне поставке дата је на слици 7.1.

Третирање целулозних узорака (папира) у тињавом пражњењу CO_2 плазми илуструје слика 7.3.



Слика 7.3. Третирање целулозних узорака (папира) у RF плазма реактору индукованим тињавим пражњењем

7.2 FTIR експериментална анализа узорака целулозних материјала (папира) пре и након третирања CO_2 плазмама

За хемијску анализу састава третираних целулозних материјала од папира коришћена је Фуријеова трансформациона инфрацрвена спектроскопија. Поменута метода је аналитичка (квалитативна) и користи се у циљу идентификације функционалних група присутних у органским (и неорганским) једињењима. Као излаз добија се FTIR спектар који представља апсорпцију (или трансмисију) инфрацрвеног (IR) зрачења електромагнетног спектра на одређеним таласним дужинама. Услов за појаву спектралних пикова јесте једнака фреквенција упадног зрачења и фреквенција осциловања молекула испитиваног узорка.

За анализу целулозних узорака у овој експерименталној верификацији коришћен је FTIR спектрометар марке Shimadzu IRAfnity-1s у моду ATP у Лабораторији за физику кондензованог стања и физику материјала на Физичком факултету Универзитета у Београду (слика 7.4).

Снимања целулозних узорака вршена су на собној температури у интервалу таласних дужина од 600 до 4000 cm^{-1} (40 скенова). Коришћени папирни узорци у експерименту снимани су FTIR методом пре и након третирања у RF индукованој плазми. Графички приказ FTIR спектра као и хемијска анализа површине снимљених узорака FTIR методом дата је у следећим поглављима. Детаљан опис FTIR методе и принцип рада FTIR спектроскопа дат је у оквиру поглавља број 1 ове докторске дисертације.



Слика 7.4 FTIR спектрометар марке Shimadzu IRAffinity-1s у моду ATR (преузето из Marinković 2022)

7.2.1 Папир као целулозни материјал

Папир се у највећој мери добија од биљних целулозних влакана а врло ретко од влакана синтетичког или минералног порекла. Заправо у производњи папира користи се такозвана техничка целулоза чији састав чине у већој мери чиста целулоза, затим мања или већа количина лигнина и хемицелулозе као и смола и восак мањим количинама. Хемицелулоза је од веома великог значаја у производњи папира будући да од ње зависи његова чврстоћа јер директно утиче на повезивање влакана. Такође лигнин је у дрвету присутан у већој количини а код производње папира неходно је уклонити га јер спречава бубрење влакана а самим тим и њихово повезивање. У зависности од количине присутног лигнина целулоза може бити тврда, нормална и мекана. (Роџар 1987)

Детаљан опис хемијске и морфолошке структуре целулозе као водећег конституента целулозних материјала дат је у поглављу бр 3 ове докторске дисертације.

Као узорак од целулозних материјала могу се такође користити и материјали од природних целулозних влакана као што су памук, лан, конопља, јута и други.

7.2.2 Резултати експерименталног мерења

Опсег таласних дужина FTIR анализе целулозних узорака (пре и након третирања плазмом) је од 600 cm^{-1} до 4000 cm^{-1} . Област IR зрачења електромагнетног спектра апроксимативно можемо поделити на два битна дела:

- Област функционалних група ($4000\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$)
- Регион отиска прста (енгл. Finger print) ($< 1000\text{ cm}^{-1}$)

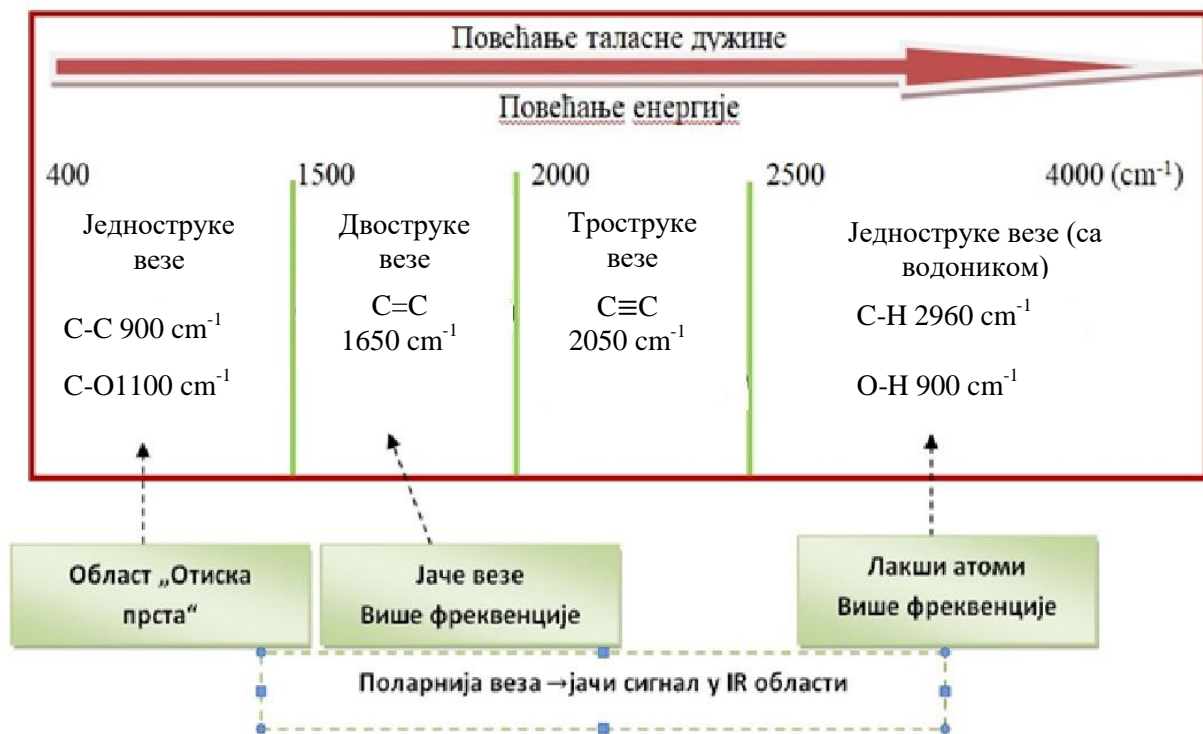
IR енергија апсорпције одговара специфичним модама осциловања више група атома односно генерално комбинацијама њиховог кретања. Наиме, пикови на графичком приказу на сликама 7.5 и 7.6 јављају се на одређеним таласним дужинама на којима фреквенција упадног IR зрачења одговара фреквенцији вибрација функционалних група. Дакле, на одговарајућим фреквенцијама долази до апсорпције енергије односно вибрације молекула што за последицу има појаву трака (пикова) у FTIR спектру. Физички се начини осциловања (моде) описију као истезање (енгл. „stretching“), савијање (енгл. „bending“), љуљање (енгл. „rocking“), махање (енгл. „wagging“), увијање (енгл. „twisting“). У снимљеним FTIR спектрима јављају се вибрационе моде истезања и савијања („stretching“ и „bending“).

Са становишта целулозе најзначајнији опсези су:

- од 3700 cm^{-1} до 3000 cm^{-1} (регион деформационих вибрација истезања водоничне везе функционалне групе О-Н и алкана С-Н)
- од 1420 cm^{-1} до 1430 cm^{-1} (кристална структура целулозе)
- од 1400 cm^{-1} до 900 cm^{-1} („finger print“ регион)
- од 900 cm^{-1} до 890 cm^{-1} (аморфни регион целулозе) (Viola et al.)

На сликама 7.6 и 7.7 налазе се FTIR спектри папирних узорака пре и након третирања CO_2 плазмом у условима радиофреквентног напајања, респективно.

Молекул апсорбује IR зрачење уколико је фреквенција IR зрачења једнака специфичној фреквенцији вибрације његових унутрашњих, међуатомских веза. Тада долази до екситације из нижег у више вибрационо стање које је праћено наглим повећањем аплитуде вибрације које се на сликама 7.6 и 7.7 могу приметити у виду пикова.



Слика 7.5. Апроксимативан приказ вибрационих мода карактеристичних веза у одређеним областима таласних дужина IR спектра

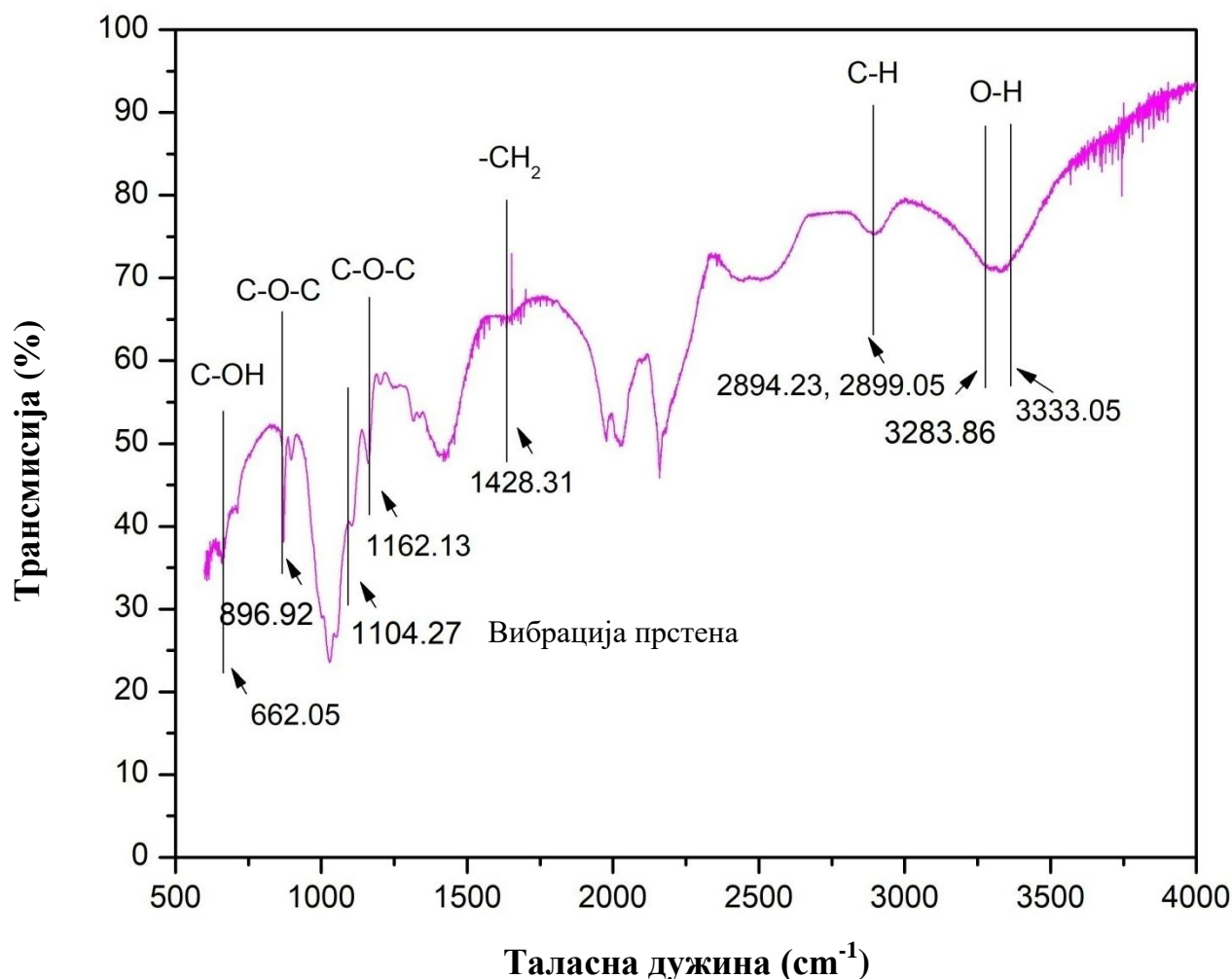
7.2.2.1 FTIR анализа целулозног узорка (папира) пре третирања плазмом

На слици 7.6 налази се графички приказ инфрацрвеног спектра папира пре третирања плазма-јонима насталих у прикатодној области CO_2 плазми.

Таласне дужине које одговарају тракама инфрацрвеног спектра папира (пиковима) налазе се у табели 7.1 заједно са детаљима о вибрацијама молекула (вибрационим модама) на које се односе.

Сем целулозе, која је главни конституент у грађи употребљених целулозних узорка, у хемијској структури папира налази се и хемицелулоза, лигнин који се могу видети на сликама снимљених FTIR спектра.

Анализом снимљених FTIR спектра примећује се да је за пуњење папира коришћен CaCO_3 , као један од најчешће коришћених пунила папира захваљујући нижој тржишној цени, доступности и својственим карактеристикама. (Vahur et al. 2019)

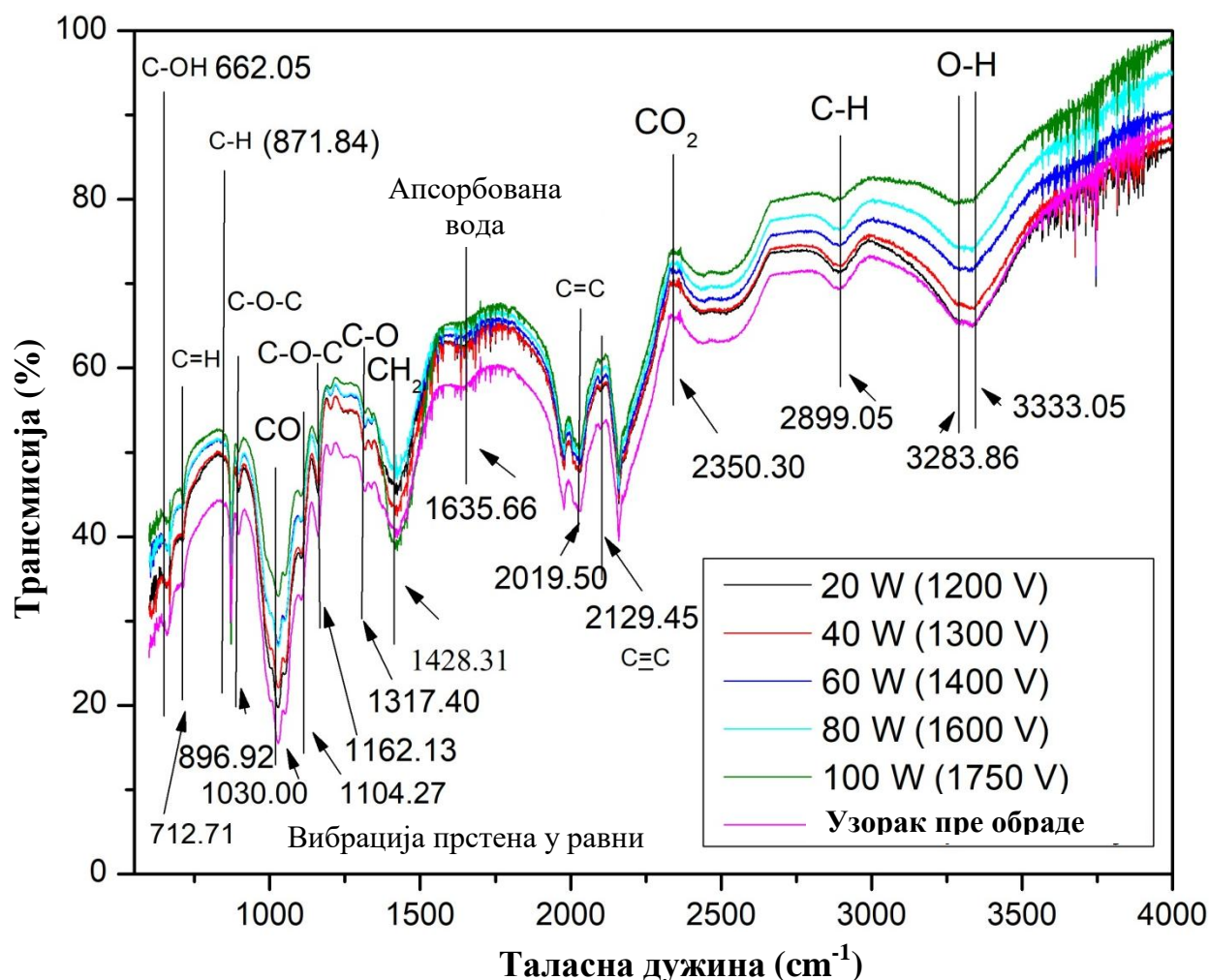


Слика 7.6. Испитивање хемијског састава целулозног узорка FTIR методом пре третирања у CO₂ плазми са назначеним молекулама целулозних структура датим у табели 7.1.

7.2.2.2 FTIR анализа целулозног узорка (папира) након третирања CO₂ плазмама

Третирање узорка од целулозе (папир) извршено је у RF капацитивно куплованом реактору у различитим режимима гасног пражњења. Узорци су третирани у опсегу снаге од 20 W до 100 W на начин описан у почетном делу поглавља о експерименталној верификацији моделирања ове докторске дисертације. На слици 7.7 дат је графички приказ анализе хемије површине третираних материјала добијене мерењем FTIR методом. Означене су таласне дужине на којима се догађа трансмисија упадног IR зрачења односно таласне дужине детектованих вибрација молекула. Поред сваке наведене таласне дужине означен је молекул чијој моди вибрације одговара поменута таласна дужина. Такође, бојама су обележени спектри добијени за различиту снагу извора напајања чији су детаљи представљени у виду легенде на слици 7.7.

Молекули целулозних структура који су од интереса за истраживање ове докторске дисертације приказани су у табели 7.1 и обележени су црвеном бојом.



Слика 7.7 Анализа хемије површине плазмом третираних узорака, приказана на слици 7.6, подразумева графички приказ зависности апсорпције IR зрачења од таласних дужина и може се дати као зависност трансмисије узорка од таласних дужина спектра IR зрачења.

Наиме, плазмом третиран узорак који је подвргнут FTIR анализи апсорбује IR зрачење на одређеним таласним дужинама које су карактеристичне за целулозни узорак и које ће бити предмет детаљније анализе. На слици 7.7 графички су приказани FTIR спектри за различите вредности снаге напајања електроде у RF реактору који показују да са порастом снаге пражњења опада апсорпција а расте трансмисија IR зрачења. Односно код мањих вредности апсорпције мања је и амплитуда вибрације међуатомских веза унутар молекула. Већа трансмисија IR зрачења показује да је раскидање хемијских веза на већим таласним дужинама вероватнији догађај у поређењу са мањим вредностима таласних дужина. Анализом вредности трансмисије на одређеним таласним дужинама у поређењу са референтним узорком (папиром пре плазма третирања) примећује се највећи проценат трансмисије на таласним дужинама које одговарају вибрацијама интер и интра молекулских водоничних веза ОН функционалне групе. Такође са примењеним већим снагама RF пражњења примећује се пораст трансмисије независно од опсега таласних дужина.

Амплитуде вибрационих мода приказаних на слици 7.6 представљене су табеларно у табели 7.1 са подацима о вибрационим модама, таласној дужини којој одговара дата вибрација, затим одговарајућим хемијским групама и референцама.

7.1. Хемијска анализа површине третираних узорака у RF плазми

	Таласна дужина (cm ⁻¹)	Мода вибрације	Хемијска група	Опис хемијске групе и моде вибрације	Референце
Област функционалних група	3333,05	Истежање	О-Н (водонична, ковалентна веза)	Алкохоли (феноли) (валенциона група, полимери)	(Popescu et al.2011) (Hospodarova et al.2018)
	3283,86	Истежање	О-Н (водонична, ковалентна веза)	Алкохоли (феноли) (валенциона група, полимери)	(Popescu et al.2011) (Hospodarova et al.2018)
	2899,05	Истежање	С-Н	Алкани (полисахариди)	(Popescu et al.2011) (Hospodarova et al.2018)
	2894,23	Истежање	С-Н	Алкани (полисахариди)	(Poletto et al. 2011)
	2350,30	/	O=C=O	Присуство CO ₂	(Rafidah et al.2021)
	2129,45	Истежање	-C≡C-	Алкини моносупституисани (валенциона вишеструка) (лигнин)	(Rafidah et al.2021)
	2019,50	Истежање	-C=C-	Валенциона група (лигнин)	(Rafidah et al.2021)
Регион Отиска прста (енгл.Finger print)	1635,66	Савијање	Н-О-Н (Водонична веза)	Деформациона група (Апсорбована вода)	(Poletto et al. 2011)
	1428,31	Симетрично савијање на примарном атому С-6 (кристална област)	-CH₂	Деформациона група (Целулоза)	(Cichosz et al.2020)
	1376,23	Вибрација ароматичног прстена и метоксилне групе	R-O-CH ₃	Алкани (деформациона група) (Лигнин)	(Rafidah et al.2021)
	1317,40	Истежање јединица сиригил прстена	С-О	Карбонилна валенциона група код карбоксилних киселина (карбоксилатни анјон) (лигнин)	(Rafidah et al.2021)
	1162,13	Асиметрично истежање β гликозидне везе	С-О-С	Валенциона група (групе целулозе и хемицелулозе)	(Rafidah et al.2021)

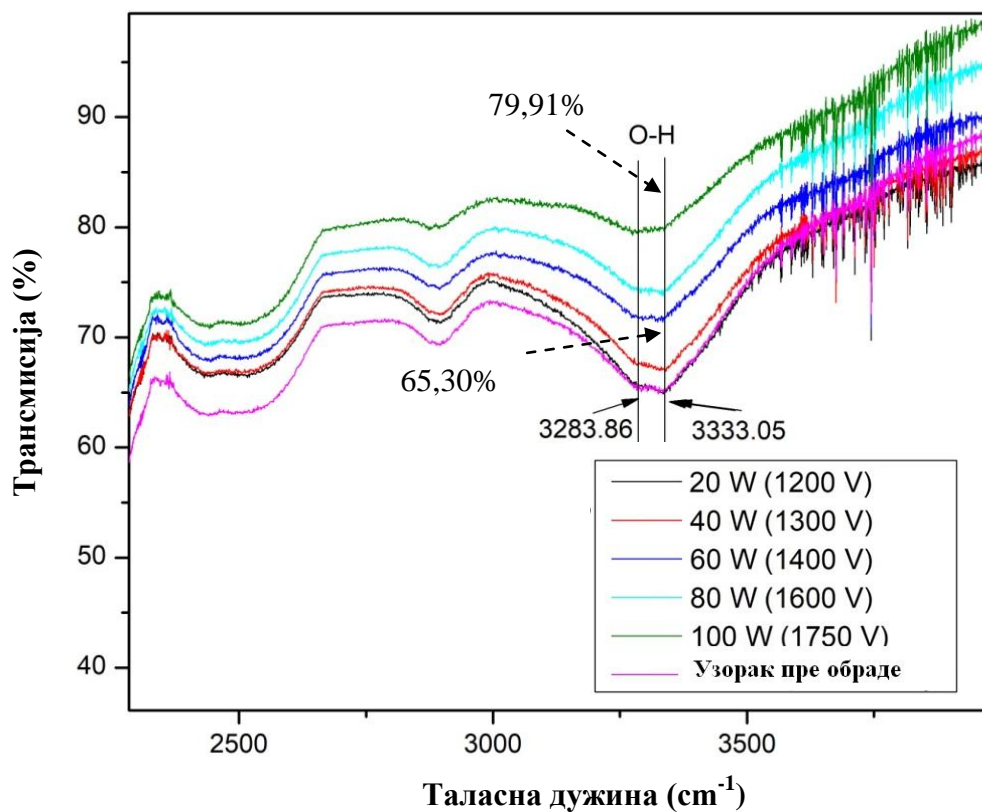
1104,27	Истежање прстена у равни	прстен	Валенциона група (Целулоза)	(Cichosz et al.2020)
1030,00	Истежање на примарном атому С-6	С-О	Валенциона група	(Cichosz et al.2020)
896,92	Асиметрично истежање β гликозидне везе, аморфни регион	С-О-С	Валенциона група (Целулоза)	(Cichosz et al.2020)
871,84	Истежање ван равни	С-Н	Алкени (постојање CaCO ₃)	(Kiefer et al.2018)
712,71	Истежање	С=О	Карбонатни анјон (постојање CaCO ₃) Валенциона група	(Hospodarova et al.2018) (Kiefer et al.2018)
662,05	Савијање ван равни	С-ОН	Целулоза	(Rafidah et al.2021), (Hospodarova et al.2018) (Fan et al.2012)

IR спектар папирних узорака (целулозних материјала) пре и након третирања добијен је помоћу FTIR методе и показује хемијски састав који ће бити предмет детаљније анализе. Таласне дужине у табели 7.1 на којима се дешавају молекулске вибрације таксативно су наведене на следећи начин:

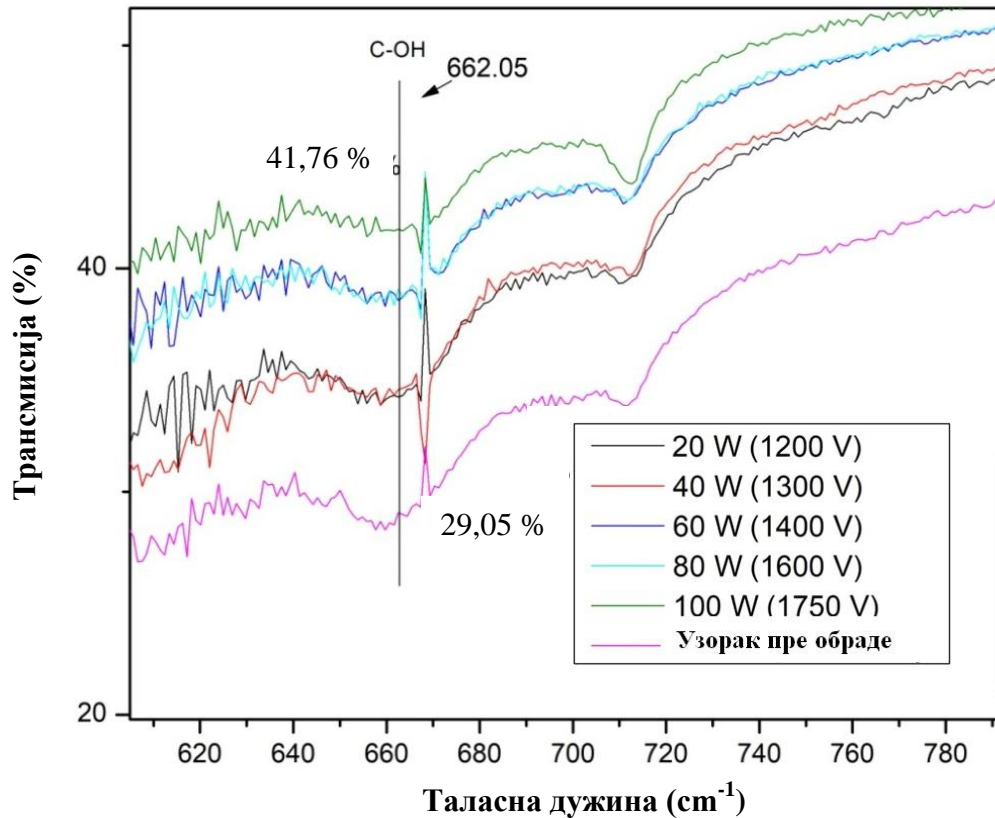
- FTIR спектри различитих врста дрвећа и њихових деривата су услед сложености подељени на два сегмента и то: област од 3800 cm⁻¹ до 2700 cm⁻¹ (вибрационе моде истежања ОН и СН) и област „Отиска прста“. Водоничне везе ОН групе примећене у наведеној области таласних дужина су интер и интра молекулске везе које погођене IR зрачењем резултују проширењем спектралне траке (пикова) и карактеришу целулозу и лигнин. (Popescu et al.2011);
- Наиме, област између 3600 cm⁻¹ и 3200 cm⁻¹ одговара вибрационој моди истежања хидроксилне групе (-ОН) а област од 3000 cm⁻¹ до 2800 cm⁻¹ одговара вибрационој моди истежања -СН алкана. Скуп вибрационих мода водоничних веза унутар молекула као и између молекула целулозних структура сматра се да узрокују ширење амплитуде вибрације (пика) у IR спектру. Са повећањем јачине водоничне везе ширина пика, која одговара ширини аплитуде вибрационе моде истежања, се смањује;
- Водоничне везе веома су значајне за целулозне материјале будући да су на првом месту одговорне за разне карактеристике целулозе па затим и лигнина. (Poletto et al.2011). Детаљнији приказ трансмисије зрачења када су у питању наведене ОН групе дат је на слици 7.8;
- На таласној дужини 2894,23 cm⁻¹ налази се пик који одговара вибрационој моди истежања С-Н везе и одговара свим угљоводоничним везама у полисахаридима. (Hospodarova et al.2018);

- На таласној дужини $2350,30 \text{ cm}^{-1}$ јавља се пик који је последица постојања угљен диоксида чиме је и третиран целулозни узорак у RF пражњењу; (Rafidah et al. 2021)
- Пикови на таласним дужинама $2129,45 \text{ cm}^{-1}$ и $2019,50 \text{ cm}^{-1}$ јављају се као оштрије траке што је последица моде савијања ароматичног прстена лигнина који је у већој количини остао уз целулозу након екстраховања. Такође мања аплитуда вибрационе моде јавља се на таласној дужини $1376,23 \text{ cm}^{-1}$ која показује присуство лигнина; (Rafidah et al. 2021)
- Пик у опсегу од 1700 до 1550 cm^{-1} показује присуство апсорбоване воде и одговара деформационим вибрацијама хемијских веза атома унутар молекула апсорбоване воде; (Poletto et al.2011)
- Такође у области од 1700 до 850 cm^{-1} деформационе вибрационе моде указују на присуство α целулозе, лигнина и хемицелулозе. Већ у области од 1600 до 900 cm^{-1} примећене амплитуде деформационе вибрационе моде односе се на целулозу; (Hospodarova et al.2018)
- На $1428,37 \text{ cm}^{-1}$ јавља се пик као последица деформационе вибрационе моде у виду истезања на β -угљениковом атому β -D-глукопиранозе који по просторном положају одговара кристалном региону целулозе; (Cichosz et al.2020)
- Асиметрично истезање β -гликозидне везе манифестује се на таласној дужини $1162,13 \text{ cm}^{-1}$ што одговара функционалним групама целулозе и хемицелулозе; (Rafidah et al. 2021)
- Вибрација гликозидног прстена β -D глукопиранозе види се на таласној дужини $1104,27 \text{ cm}^{-1}$ и јавља се у виду истезања у равни; (Cichosz et al.2020)
- Затим на таласној дужини $1030,00 \text{ cm}^{-1}$ догађа се деформациона вибрациона мода у виду истезања на β -угљениковом атому; (Cichosz et al.2020)
- Деформациона вибрациона мода у виду асиметричног истезања јавља се у аморфном региону целулозе на β гликозидној вези на $896,92 \text{ cm}^{-1}$; (Cichosz et al.2020)
- На таласној дужини $712,71$ јавља се трака која одговара вибрацији везе C=O у карбонатном анјону. Последица је постојања нечистоће у папиру (коришћеном узорку) због начина његове производње; (Kiefer et al.2018)
- Такође из истог разлога односно постојања нечистоће у виду CaCO_3 у испитиваном узорку од папира јавља се трака на таласној дужини $871,84 \text{ cm}^{-1}$; (Kiefer et al.2018)
- Мале аплитуде као последица деформационе моде (савијање ван равни прстена) јављају се на таласној дужини $662,05 \text{ cm}^{-1}$ и одговара целулози; (Fan et al.2012)

На сликама 7.8 и 7.9 налазе се прикази експериментално добијених вредности трансмисије плазмом третираних узорака. Издвојени резултати представљају највише проценте раскидања назначених хемијских веза целулозних структура. Добијени подаци у погледу процентуалне трансмисије, у поређењу са резултатима добијеним моделирањем интеракције у претходном поглављу, показују слагање како на нижој стопи прекида међуатомских веза тако и на вишим процентуалним вредностима.



Слика 7.8 Трансмисије IR зрачења на фреквенцијама осциловања интер и интра молекулских ОН група целулозе и лигнина где је забележена трансмисија 22,4%.



Слика 7.9 Трансмисија IR зрачења на фреквенцијама осциловања везе угљениковог атома целулозе и бочне хидроксилне групе (C-OH) где је забележена трансмисија 43,7%

8 Закључак

У овој докторској дисертацији изложено је истраживање моделирања: CO_2 плазми у условима временски зависног (RF) екстерног напајања, интеракције ансамбла јона и површине целулозних узорака и промене целулозних структура плазмом третираних узорака у погледу раскидања интер и интра молекулских веза полимерних ланаца целулозе. Промена хемијске структуре површине материјала експериментално је верификовано квалитативном анализом третираних површина у виду процентуалне трансмисије примењеног IR зрачења. Резултати добијени експерименталном анализом поређени су са резултатима добијеним моделирањем односно симулацијом интеракције при једнаким условима ефективног електричног поља и броја јона насталих у индукованим CO_2 плазмама. Компаративном анализом добијена су слагања у погледу опсега процентуалне вредности раскидања одређених хемијских веза молекула (C-H, C-O, C-OH, C-C, O-H (интер и интра молекулских)) понављајућих целулозних структура односно раскидања полимерних ланаца.

Будући да плазму чине многобројни конституенти чије је кретање и интеракција стимулисано екстерним агенсима веома сложено коришћена је већ развијена метода за моделирање (енгл. „Particle in cell“). Извршена је модификација за потребе моделирања CO_2 плазми уз апроксимацију у виду макро честица као представника одређених врста плазма честица од интереса. Модификацијом компјутерског кода поменуте методе у складу са коришћеним радним CO_2 гасом (базе ефективних пресека) добијени су подаци о градијенту потенцијала по јединици растојања између напајане и уземљене електроде капацитивно куплованог реактора. Самим тим добијен је увид у област катодног пада потенцијала и геометрију цилиндра у чијој запремини настају јони довољне енергије за деформисање електронских стања а молекула понављајућих целулозних структура што доводи до раскидања међуатомских хемијских веза.

Монте Карло методом која симулира кретање ансамбла електрона у фиктивном простору испуњеним радним гасом добијени су коефицијенти брзине електронског побуђивања молекула CO_2 радног гаса RF плазме као веома битних параметара у погледу одржавања гасног пражњења. Такође добијени су коефицијенти брзине тоталне јонизације CO_2 гаса за вредности редукованог електричног поља дела прикатодне области одређене пресеком тангенти криве градијента међуелектродног потенцијала. Сем тога у оквиру ове докторске дисертације представљени су и коефицијенти брзине парцијалне јонизације у одређеном опсегу редукованог електричног поља који дају могућност моделирања интеракције одређеног јона плазме и површине целулозног узорка. Добијеним подацима помоћу Монте Карло методе (коефицијент брзине јонизације, број честица у моделираној плазми) и методе „Particle in cell“ (редуковано електрично поље прикатодне области одређене запреmine) израчунат је број јона у ансамблу који у јединици времена делује на површину целулозних материјала. Будући да је третирање целулозних узорака вршено у оптимално одређеном временском интервалу (10 минута) израчунат је број јона који за време третирања бомбардује узорак унет у RF плазму. Деловање јона на описан начин узрокује промену морфологије (текстуре површине) као и физичко-хемијску промену површине унетог узорка. Како би промена била жељена и планирана са одређеном сврхом употребе промењеног узорка по први пут је направљена нова симулација односно рачунарски код којим се моделира интеракција са очекиваним, планираним исходом.

Дакле, као један од кључних делова истраживања ове докторске дисертације развијен је рачунарски код односно семиквантна симулација интеракције јона моделиране плазме (методом „Particle in cell“) и површине целулозних узорака (материјала). Будући да тренутно нису познате вероватноће за сударну интеракцију ансамбла јона и молекула целулозних структура начин на који је превазиђена таква врста изазова јесте симулација деформисања електронских стања целулозних молекула деловањем електричног поља симулираног јона насталог у прикатодној области CO_2 плазме. Рачунарски код симулације примењив је како за

временски зависна електрична поља (RF) тако и за временски константно DC електрично поље. Деформација електронских стања је врло значајна појава у овом моделирању интеракције јер када су испуњени услови густине вероватноће налажења електрона у антивезивној молекулској орбитали и неопходног прага енергије за побуђивање молекула долази до раскидања жељене хемијске везе. Добијени резултати показују да са порастом интензитета екстерног RF напајања (ефективне вредности) расте и проценат раскидања хемијских веза односно деформације електронских стања молекула целулозних структура узорака. Сем наведених услова проценат раскидања веза у полимерним ланцима зависи и од заступљености одређених молекула у целулозним структурама. Па тако бројчано заступљенији молекули бележе већи проценат раскидања веза у полимерним ланцима у односу на друге молекуле подвргнуте интеракцији за једнаке вредности напона екстерног RF напајања.

Површине целулозних узорака експериментално су третиране практичном применом симулацијом моделираних услова, а затим су плазмом модификоване структурне промене испитане FTIR методом чији су спектри анализирани. Добијени резултати FTIR методом дају податке о проценту трансмисије IR зрачења на фреквенцијама које одговарају модама осциловања моделних молекула целулозних структура (O-H, C-H, -CH₂, C-O-C, C-OH). Са порастом снаге временски зависног (RF) напајања расте и проценат трансмисије зрачења инфрацрвеног дела спектра. Такође, трансмисија је мања када је у питању фреквенција осциловања молекула које карактеришу веће амплитуде мода осциловања што се дешава на нижим вредностима таласних дужина.

Резултати добијени моделирањем рачунарском симулацијом интеракције поређени су са резултатима добијеним експерименталним третирањем целулозних узорака за једнаке услове у погледу индуковања CO₂ плазми и интеракције са површином целулозних узорака (папира). Упоредном анализом добијено је веома добро слагање резултата симулације интеракције и експерименталног третирања целулозних узорака у погледу процентуалне вредности раскидања хемијских веза (полимерних ланаца) чиме је верификован метод моделирања интеракције CO₂ плазми и површине целулозних узорака.

Моделирањем CO₂ плазми методама „Честица у ћелији“ и Монте Карло заједно са развијеном семиквантном симулацијом интеракције са целулозним површинама омогућава се ефикасније плазма третирање материјала у лабораторијским условима чиме се смањује потрошња ресурса који би били неопходни за употребу приликом извођења лабораторијских експеримената. На тај начин омогућено је одређивање оптималних параметара плазме (екстерног напона и снаге напајања, протока CO₂ радног гаса и других) као есенцијалних предуслова за стварање одређеног флуksа јона који у јединици времена „бомбардује“ целулозни узорак. С тим у вези познавањем процентуалног раскидања хемијских веза молекула од интереса као и оптималних параметара гасног пражњења добијених моделирањем, могуће је прецизније и тачније добити жељену хемијску (структурну) промену целулозног узорка у експерименталном (лабораторијским) условима.

Раскидањем интер и интра молекулских веза води ка раскидању полимерних ланаца (физичка модификација) и формирању слободних радикала. Тиме се ствара одлична подлога за увођење нових функционалних група на површину целулозног узорка (полимера), полимеризацију и друге хемијске модификације.

9 Литература

Ansell M. P., Mwaikambo L.Y. chapter: The structure of cotton and other plant fibres, Natural, Regenerated, Inorganic and Specialist Fibres. In S.J. Eichhorn, J.W.S.Hearle (ed.) Handbook of textile fibre structure. Woodhead Publishing Series in Textiles (2009) Volume 2, pages 62-94.

DOI: <https://doi.org/10.1533/9781845697310.1.62>

Bogaerts A., Neyts E., Gijbelsa R., Joost van der Mullenb. Gas discharge plasmas and their applications. Spectrochimica Acta Part B (2002) vol. 57, issue 4, 609–658.

DOI: [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(01\)00406-2](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00406-2)

Birdsall C.K., Particle in cell Monte Carlo collision codes (PIC-MCC); Methods and applications to plasma processing In: P.F. Williams (ed.) Plasma Processing of Semiconductors (1997) 277-289. Kluwer Academic Publishers. (knjiga)

Belić D.S. Fizika molekula, Fizički fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd (2000). (knjiga)

Behlman J.N. Doctoral Thesis, Faculty of the Worcester Polytechnic Institute, Massachusetts (2009).

Benstâali W., Belasri A. Comparison of particle in cell and fluid models in plasma display panels simulation. EPJ Web of Conferences (2013) 44, 04006.

DOI: [10.1051/epjconf/20134404006](https://doi.org/10.1051/epjconf/20134404006)

Ciolacu D., Ciolacu F. and. Popa V.I. Amorphous Cellulose structure-structure and characterization. Cellulose Chem. Technol. (2011) 45 (1-2), 13-21.

Chain F.F. Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion. 2nd ed., Plenum Press, New York (1984) P3. (Knjiga)

Chen Y.L., Zhang X., You T.T., Xu F. Deep eutectic solvents (DESs) for cellulose dissolution: a mini-review. Cellulose (2019) 26:205–213.

DOI: <https://doi.org/10.1007/s10570-018-2130-7>

Cichosz S., Masek A. IR Study on Cellulose with the Varied Moisture Contents: Insight into the Supramolecular Structure. Materials (2020) 13, 4573.

DOI: <http://doi:10.3390/ma13204573>

Campbell L., Brunger M.J., Rescigno T.N. J Geophys Res (2008) 113:E08008.

Chabert P., Braithwaite N. Physics of Radio-Frequency Plasmas, Cambridge University Press, 2011. ISBN 978-0-521-76300-4 (knjiga)

Cobayashi S. Challenge of Synthetic Cellulose. J. POLYM. SCI. PART A: POLYM. CHEM. (2005) VOL. 43.

DOI: <https://doi.org/10.1002/pola.20662>

Devia D. M., Rodriguez-Restrepo L.V., Restrepo-Parra E. Methods Employed in Optical Emission Spectroscopy Analysis: a review. Ingeniería Y Ciencia (2015) 11(21), 239–267.

DOI: [10.17230/ingciencia.11.21.12](https://doi.org/10.17230/ingciencia.11.21.12)

Denes F., Raymond Y.A. and Sarmadi M. Surface functionalization of Polymers Under Cold Plasma Conditions, *Journal of Photopolymer Science and Technology* (1997) Volume **10**, Number 1, 91-112.

Deniže S. Osnovi atomske, kvantne i molekulske fizike. Fizički fakultet, Beograd (1995).

(Fridman 2008) Fridman A. Plasma Chemistry. Cambridge University Press (2008). (knjiga)

Fan M., Dai D. and Huang B. Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Natural Fibres, *Fourier Transform - Materials Analysis*, Dr Salih Salih (Ed.), InTech, (2012). ISBN: 978-953-51-0594-7. (knjiga)

DOI: [http://10.5772/35482](http://dx.doi.org/10.5772/35482)

Gilliam M.A. PhD Thesis. University of Missouri, Columbia (2006).

Gupta P.K., Raghunath S.S., Prasanna D.V., Venkat P., Shree V., Chandrananthi C., Choudhary S., Surender K. and Geetha K. An Update on Overview of Cellulose, Its Structure and Applications. In Alejandro Rodríguez Pascual and María E. (ed.) *Cellulose* (2019). eBook (PDF) ISBN978-1-83968-058-8 (knjiga)

DOI: [https://10.5772/intechopen.84727](https://doi.org/10.5772/intechopen.84727)

Gainar A., Stevens J.S., Jaye C, Fischer D.A. and Sven L. M. Schroede S.L.M. , *J. Phys. Chem. B* (2015) **119** (45) 14373–14381.

DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b07159>

Grofulović M., Alves L.L., Guerra V. *J Phys D Appl Phys* (2016) **49**:395207.

Gudimenko E., Milosavljević V. and Daniels S. Influence of self-absorption on plasma diagnostics by emission spectral lines. *Optics Express* (2012) vol. **20**, No. 12, 12699.

DOI: [10.1364/OE.20.012699](https://doi.org/10.1364/OE.20.012699)

Gargulak, J. D., Lebo, S. E., McNally, T. J. Lignin. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (2015) 1–26.

DOI: [https://10.1002/0471238961.12090714120914](https://doi.org/10.1002/0471238961.12090714120914)

Grigoryev Y.N., Vshivkov V.A. and Fedoruk M.P. NUMERICAL "PARTICLE-IN-CELL" METHODS THEORY AND APPLICATIONS. VSP Utrecht (2002). ISBN90-6764-368-8

Huang T. B., Chen X., Tian X. Q. and Cha L. Z. Improvement of materials surface properties by rf glow discharge treatment. *Journal of Vacuum Science & Technology A* (2006) **24**, 1568.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1116/1.2197507>

Hostettman K., Chen S., Marston A., Stuppner H. *Handbook of Chemical and Biological Plant Analytical Methods*. John Wiley & Sons, Ltd, United Kingdom (2014). ISBN-13: 9781119952756 (knjiga)

Hamaguchi S. Modeling and simulation methods for plasma processing. *IBM Journal of Research and Development* (1999) vol.**43**, Issue:1.2, pages 199-215.

DOI: [10.1147/rd.431.0199](https://doi.org/10.1147/rd.431.0199)

Hagelaar G.J.M., Pitchford L.C. *Plasma Sources Sci Technol* (2005) **14**:722–733.

Hake R.D., Jr *Phelps AV Phys Rev* (1967) **158**:70–84

Hospodarova V., Singovszka E., Stevulova N. Characterization of Cellulosic Fibers by FTIR Spectroscopy for Their Further Implementation to Building Materials. *American Journal of Analytical Chemistry* (2018) **9**, 303-310.

DOI: [10.4236/ajac.2018.96023](https://doi.org/10.4236/ajac.2018.96023)

Handayani S.S., Amrullah, Fatimah H. and Seftiani R. The effects of temperature on alpha-cellulose content and extraction result of tobacco stem. *Journal of Physics: Conference Series* 1280 (2019) 022012.

doi: [https://10.1088/1742-6596/1280/2/022012](https://doi.org/10.1088/1742-6596/1280/2/022012)

Itikawa Y *J Phys Chem Ref Data* (2002) **31**:749–767.

Inusa I.E., Aliyu U.S, Ayanninuola O. S., Sanusi L.M., Particle-in-cell simulation of electrostatic plasma in one dimension. *Arch. Appl. Sci. Res.* (2014) **6** (4):143-156.

Jović B. Infracrvena spektroskopija, Prirodno matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu (2021).

Kostić M. Development of novel cellulose-based functional materials. *Advanced technologies* (2021) **10** (2) 73-83.

DOI: [https://10.5937/savteh2102073K](https://doi.org/10.5937/savteh2102073K)

Kochem K.H., Sohn W., Hebel N., Jung K., Ehrhardt H. *J Phys B At Mol Opt Phys* (1985) **18**:4455–4467.

Konior W. Particle in cellelectrostatic numerical algorithm. *Transactions of the institute of aviation* (2017) No.3 (**248**), p.p. 24-45, Warsaw, Poland.

DOI: [10.2478/tar-2017-0020](https://doi.org/10.2478/tar-2017-0020)

Kanik I., McCollum D.C., Nickel J.C. *J Phys B At Mol Opt Phys* (1989) **22**:1225–1230.

Kitajima M., Watanabe S., Tanaka H., Takekawa M., Kimura M., Itikawa Y. *J Phys B At Mol Opt Phys* (2001) **34**:1929–1940.

Kawahara H., Kato H., Hoshino M., Tanaka H., Campbell L., Brunger M.J. (2008) *J Phys B At Mol Opt Phys* **41**:085203.

Kumar P., Barrett D.M., Delwiche M.J. and Stroeve P. Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production. *Ind. Eng. Chem. Res.* (2009) **48**, 8, 3713–3729.

DOI: <https://doi.org/10.1021/ie801542g>

Kayan G. Ö. Composite of Natural Polymers and Their Adsorbent Properties on the Dyes and Heavy Metal Ions. *Journal of Polymers and the Environment.* (2021) **29** (11):1-20.

DOI: <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02154-x>

Komisarz K, Majka T.M. and Pielichowski K., Chemical Transformation of Lignosulfonates to Lignosulfonamides with Improved Thermal characteristics. *Fibers* (2022) **10** (2) 20.
Doi: <https://doi.org/10.3390/fib10020020>

Kiefer J., Stärk A., Kiefer A.L. and Glade H. Infrared Spectroscopic Analysis of the Inorganic Deposits from Water in Domestic and Technical Heat Exchangers. *Energies* (2018) **11** (4) 798.
DOI: <http://10.3390/en11040798>

Labat J. Fizika jonizovanih gasova. Fizički fakultet, Univerzitet u Beogradu (1991). (knjiga)

Li M., Dew S.K. and Brett M. J. Effects of electron distribution functions on the floating potential of particles in the plasma: thin plasma sheaths. *Journal of Physics D: Applied Physics* (1999) vol. 32, pp. 2056–2059.
DOI: [10.1088/0022-3727/32/16/314](https://doi.org/10.1088/0022-3727/32/16/314)

Lapenta G., Kinetic Plasma simulation: Particle in cell method, Center for mathematical Plasma Astrophysics, KU Leuven, Belgium (2015). (knjiga)

Laporta V., Tennyson J., Celiberto R. *Plasma Sources Sci Technol* (2016) **25**:06LT02.

Lindsay B.G., Mangan M.A. In: Itikawa Y (ed) *Photon and electron interactions with atoms, molecules and ions* (2003) vol **17**, C. Springer, Berlin.

Lebo S. E. Jr., Gargulak J.D., McNally T. J. Lignin. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley & Sons, Inc, (2001).
ISBN 0-471-23896-1.
DOI: <https://doi.org/10.1002/0471238961.12090714120914.a01.pub2>

Monnier G.F. A review of infrared spectroscopy in microarchaeology: Methods, applications, and recent trends. *Journal of Archaeological Science* (2018) vol. 18, pages 806-823.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2017.12.029>

Milošević M., Ivanovska A., Obradović B., Kuraica M., Svirčev Z. and Kostić M. Effect of plasma treatment on the wettability of jute fabric. *PDP-14*, September 5-8 (2022) Belgrade, Serbia.

Marinković F., Doktorska disertacija, Fizički fakultet, Univerzitet u Beogradu (2021).

McCurdy C.W., Isaacs W.A., Meyer H-D. *Rescigno TN Phys Rev A* (2003) **67**:042708.

Moon R.J., Martini A., Nairn J., Simonsen J. and Youngblood J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chem. Soc. Rev.* (2011) **40**, 3941–3994.
DOI: <https://doi.org/10.1039/c0cs00108b>

Morent R, Geyter N. De, Verschuren J., Clerck K. De, Kiekens P., Leys C. Non-thermal plasma treatment of textiles. *Surface & Coatings Technology* (2008) vol. **202**, no. 14, pp. 3427-3449.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.12.027>

Nakamura Y. *Aust J Phys* (1995) **48**:357–363.

Ostrozhenkova E. G., Extraction of pectins from citrus fruits, their qualitative and quantitative analysis for application in the medical and food industries. IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science (2020) 613 012102.
DOI: <https://10.1088/1755-1315/613/1/012102>

(PTSG) Plasma theory and simulation group. PDC1 Cylindrical Plasma device 1 dimensional bounded Electrostatic code. EECS Department University of California Berkeley CA 94720.
DOI: <https://ptsg.egr.msu.edu/pub/codes/>

Panagopoulos T. and Economou D.J. Plasma sheath model and ion energy distribution for all radio frequencies. Journal of Applied Physics (1998) vol **85**, number 7.

Poparić G.B., Ristić M.M., Belić D.S. Electron energy transfer rate coefficients of carbon dioxide. J. Phys. Chem. A (2010) **114**, No.4, 1610-1615.
DOI: <https://doi.org/10.1021/jp908593e>

Poparić G.B. Osnovi fizike atomskih sudarnih procesa. Fizički Fakultet, Univerzitet u Beogradu (2019).

Poparić G.B., Ristić M.M., Belić D.S. J Phys Chem A (2010) **114**:1610–1615.

(Požar 1987) Požar H. Tehnička enciklopedija (Papir). Grafički zaavod Hrvatske, Zagreb (1987).

Pavlović Sanja S. Doktorska disertacija. Fizički Fakultet, Beograd (2022).

Praskalo Jovana Ž. Doktorska disertacija. Tehnološko-Metalurški fakultet, Univezitet u Beogradu (2010).

Pavlović S. S., Milosavljević V.M., Cullen P.J. and Poparić G.B. Optical Diagnostic and Modeling of RF Plasma Discharges in The N₂ – Ar Gas Mixture. 28th Summer School and International Symposium on the Physics of Ionized Gases - SPIG, August 29 – September 2 (2016) Belgrade, Serbia, Contributed Papers, pp.260.

Poletto M., Pistor V., Zeni M, Zattera A.J., Crystalline properties and decomposition kinetics of cellulose fibers in wood pulp obtained by two pulping processes. Polymer Degradation and Stability **96** (2011) 679e685.
DOI: <http://10.1016/j.polymdegradstab.2010.12.007>

Popescu, M.C., Popescu, C.M., Lisa, G. and Sakata, Z. Evaluation of Morphological and Chemical Aspects of Different Wood Species by Spectroscopy and Thermal Methods. Journal of Molecular Structure **988** (2011) 65-72.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.12.004>

Radetic M., Jovancic P., Puac N. and Petrovic Z.Lj. Environmental impact of plasma application to textiles. Journal of Physics: Conference Series (2007) **71** 012017.
DOI: <https://10.1088/1742-6596/71/1/012017>

Radetic M., Jovancic P., Jovic D., Topalovic T., Puac N., Petrovic Z. L.J. The Influence of Low-temperature Plasma and Enzymatic Treatment on Hemp Fabric Dyeability. *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe* (October / December 2007) Vol. **15**, No. 4 (63).

Radetić M.M., Petrović Z.Lj., Mogućnost primene plazma tehnologije u modifikovanju polimernih i tekstilnih materijala, *Hem. ind.* (2004) vol **58**, br 2, str. 55-63.

DOI: [10.2298/HEMIND0402055R](https://doi.org/10.2298/HEMIND0402055R)

Radu G.L., Truica G.I., Penu R., Moroeanu V., Litescu S.C. Use of the fourier transform infrared spectroscopy in characterization of specific samples. *U.P.B. Sci. Bull., Series B* (2012) Vol. **74**, Iss. 4: 137-148.

Ristić Miroslav M., doktorska disertacija, Fakultet za Fizičku Hemiju, Univerzitet u Beogradu (2011).

Ristić Miroslav M., Aoneas Muna, Vojnović Mirjana M., Galijaš Sava, Poparić G.B. Excitation of Electronic States of CO in Radio-Frequency Electric Field by Electron Impact. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* (2018) **38**(4):903-914.

DOI: <https://doi.org/10.1007/s11090-018-9892-4>

Rojas J, Bedoya M. and Ciro Y. Current Trends in the Production of Cellulose Nanoparticles and Nanocomposites for Biomedical Applications. In Matheus Poletto, Heitor Luiz Ornaghi Junior (ed) *Cellulose*, Open access peer-reviewed Volume (2015).

DOI: [10.5772/61334](https://doi.org/10.5772/61334)

Rafidah S.M.D., Jahimin A., Sarjadi M.S. Chemical functional groups of extractives, cellulose and lignin extracted from native *Leucaena leucocephala* bark. *Wood Science and Technology* (2021) 55:295–313.

DOI: <https://doi.org/10.1007/s00226-020-01258-2>

Sáez X. Doctoral dissertation, Universitat Politècnica de Catalunya (UPC) (2016).

Stanković Violeta V., Ristić Miroslav M., Vojnović Mirjana M., Aoneas Muna M., Poparić Goran B. Ionization and Electronic State Excitation of CO₂ in Radio-frequency Electric Field. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* (2020) **40** (6), 1621-1637.

DOI: <https://doi.org/10.1007/s11090-020-10106-x>

Seddiqi H., Erfan Oliaei, Hengameh Honarkar , Jianfeng Jin, Lester C. Geonzon, Rommel G. Bacabac, Jenneke Klein-Nulend, *Cellulose and its derivatives: towards biomedical applications*, *Cellulose* (2021) **28**:1893–1931.

DOI: <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03674-w>

Schmidt U. S., Koch L., Rentschler C., Kurz T., Endreß H.-U., Schuchmann H. P. Effect of molecular weight reduction, acetylation and esterification on the emulsification properties of citrus pectin, *Food Biophysics* (2015), **10**, pp.217-227.

DOI: <https://dx.doi.org/10.1007/s11483-014-9380-1>

Soundhar A., Kandasamy J., Venkatesan S., Murugan R., Narayanan V.L., Thariq M. Sultan H., Shahar F.S., Shah A.U.M.S., Khan T. and Sebaey T. A. A Review on the Effect of Fabric Reinforcement on Strength Enhancement of Natural Fiber Composites. *Materials* (2022) **15**, 3025.

DOI: <https://doi.org/10.3390/ma15093025>

Tanaka H., Ishikawa T., Masai T., Sagara T., Boesten L., Takekawa M., Itikawa Y., Kimura M. Phys Rev A (1998) **57**:1798–1808.

Verboncoeur, J.P., Alves M.V., Vahedi V., and Birdsall C.K. Simultaneous Potential and Circuit Solution for 1d bounded Plasma Particle Simulation Codes. J. Comp. Physics (1993) **104**, pp. 321-328.

DOI: <https://ptsg.egr.msu.edu/>

Vojnović M.M., Ristić M.M., Stanković V.V., Poparić G.B. Phys Rev E (2019) 99:063211.

DOI: [10.1103/PhysRevE.99.063211](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.99.063211)

Vojnović Mirjana M. Doktorska disertacija. Fizički fakultet. Univerzitet u Beogradu (2016).

Vahur S., Eero L., Lehtaru J., Virro K., Leito I. Quantitative non-destructive analysis of paper fillers using ATR-FT-IR spectroscopy with PLS method. Analytical and Bioanalytical Chemistry (2019) **411**:5127–5138

DOI: <https://doi.org/10.1007/s00216-019-01888-x>

Watkins, D., Nuruddin, M.D., Hosur, M., Tcherbi-Narteh, A., Jeelani, S. Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. Journal of materials research and technology (2015) **4**(1):26–32.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2014.10.009>

Xueming Y., Cheng G. From cellulose fibrils to single chains: understanding cellulose dissolution in ionic liquids. Phys. Chem. Chem. Phys. (2015) **17**, 31592-31607.

DOI: <https://doi.org/10.1039/C5CP05744B>

Биографија

Виолета (Владислав) Станковић рођена је 28.8.1990. године у Лозници. Основну школу завршила је у Малом Зворнику а потом гимназију у Лозници где је матурирала 2009.године. Исте године уписала је основне студије Физичког Факултета Универзитета у Београду на смеру „Примењена и компјутерска физика“ на ком је дипломирала 2014. године са просечном оценом 8.69. Године 2015. завршила је мастер студије на смеру „Примењена физика“ са просечном оценом 10.00 одбранивши мастер рад, рађен у сарадњи са Министарством привреде, под називом: „Одређивање температурног поља у уређају за реализацију температура еталонирања у температурном опсегу од 300° С до 900° С “, (оцена мастер рада 10).

Школске 2015/2016 године уписала је докторске студије на Физичком факултету Универзитета у Београду из уже научне области „Примењена физика“. Предвиђене испите положила је са просечном оценом 10.00.

Од 2015. године ангажована је у настави на извођењу рачунских и експерименталних вежби на Физичком факултету („Основи рачунарске технике“, „Основи програмирања“) и Факултету за физичку хемију („Физика 1“) Универзитета у Београду.

Од 2015.-2019. године запослена је на међународним истраживачким пројектима „Eura-Thermal“ и „HUMEA“ у оквиру Министарства привреде током чијих трајања је боравила у Паризу, Прагу и Будимпешти на стручном усавршавању доктораната.

У периоду трајања пројеката волонтирала је у Лабораторији за термотехнику и енергетику на Институту за Нуклеарне науке „Винча“. Од 2019. године запослена је на пројекту Министарства науке Републике Србије „Атомски сударни процеси и фотоакустичка спектроскопија молекула и чврстих тела“ (ев. бр. 171016).

Објавила је четири рада у међународним часописима као водећи аутор и коаутор. Учествовала је на девет међународних и две националне конференције.

Списак публикација

Радови у међународним часописима

1. Violeta V. Stanković, Miroslav M. Ristić, Mirjana M. Vojnović, Muna M. Aoneas and Goran B. Poparić” *Ionization and electronic excitation of CO₂ in radio-frequency electric field*”, Plasma Chemistry and Plasma Processing, vol. **40** (2020), br. 6, str. 1621-1637. [IF=3.148]
<https://doi.org/10.1007/s11090-020-10106-x>
2. Mirjana M. Vojnović, Miroslav M. Ristić, Violeta V. Stanković, and Goran B. Poparić “*Electron-induced vibrational excitation of CO₂ in dc electric and magnetic fields*”, Physical review E, vol. **9** (2019) br. 6. [IF=2.707]
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.99.063211>
3. Miroslav M. Ristić, Violeta V. Stanković, Mirjana M. Vojnović and Goran B. Poparić „*Electron-N₂ interactions in RF ExB fields*“, Physics of Plasmas, vol. **29** (2022), br. 9, str. [IF=2.023]
<https://doi.org/10.1063/5.0101931>
4. Miroslav M. Ristić, Radomir Ranković, Mirjana M. Vojnović, Violeta V. Stanković and Goran B. Poparić „*Dissociation of N₂ by electron impact in electric and magnetic RF fields*“, Journal of the Serbian Chemical Society, vol. 00 (2022), str. 1-12. [IF=1.24]
<https://doi.org/10.2298/JSC220710066R>

Радови у зборницима међународних конференција

1. Violeta V. Stanković, Miroslav M. Ristić, Mirjana M. Vojnović, Goran B. Poparić, „*Anomalous Diffusion in Radio-Frequency Electric Field in CO₂*“, POSMOL, Belgrade 2019, Poster presentations.
2. V. V. Stanković, M. M. Vojnović, M. M. Ristić and G. B. Poparić „*Rates for excitation of the CO₂ fermi resonance members in RF electric field*“, SPIG (30th Summer School and International Symposium on the Physics of Ionized Gases), Sabac 2020, Publication of the astronomical observatory of Belgrade, br 99, br str. 55-58.
3. Violeta Stanković, Mirjana Vojnović, Miroslav Ristić and Goran Poparić „*Drift velocity of the electron transport in RF electro-magnetic field in N₂ gas*“, BPU11 CONGRESS (The 11th International Conference of the Balkan Physical Union) 2022, The Book of Abstracts, ISBN: 978-86-7025-950-8, str. 70-71.
4. Violeta V. Stanković, Mirjana M. Vojnović, Miroslav M. Ristić, Sava M.D. Galijaš and Goran B. Poparić „*Excitation of ¹Σ_u⁺ and ¹Π_u States and Ionization of CO₂ in DC Electric Field*“, SPIG 5.9.-9.9. 2022, Publication of the astronomical observatory of Belgrade, br 102, br str. 61-65.
5. V. Stanković, M. Ristić, R. Ranković, M. Aoneas, M. Vojnovic and G. B. Poparić „*Dissociation of N₂ by electron impact in RF electric field*“, SPIG 5.9.-9.9. 2022, Publication of the astronomical observatory of Belgrade, br 102, br str. 57-60.

6. Violeta Stankovic, Boban Zarkov, Slavica Simic „*The new system for transferring units of temperature in the optical pyrometry in DMDM*“, The Sixth International School and Conference on Photonica, Book of Abstracts Photonica 2017, ISBN 978-86-82441-46-5, br str.152, poster presentation.
7. J-R Filtz, B Hay, N Arifovic, M Sadli, G Failleau, D Mac Lochlainn, J Bojkovski, S Boles, F Bourson, S Cohodarevic, A Corman, J Drnovsek, N Hodzic, N Jandric, M Kalemci, L Knazovicka, M Kludsky, N Milosevic, I Nikolic, I Pusnik, L Rongione, D Sestan, S Simic, V Stankovic, N Stepanic, V Stepanovic, R Strnad, E Turzo-Andras, D Zvizdic „*Speeding-up Scientific Knowledge Transfer and Improvement of Capabilities of emerging European National Metrology Institutes and Designated Institutes in the field of thermal*“, Journal of Physics: Conference Series, Volume 1065, br. 2, 022001, Belfast 2018.
Doi: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1065/2/022001>
8. M. Sadli, J. Bojkovski, S. Boles, F. Bourson, L. Knazovicka, S. Kosmalski, D. MAC Lochlainn, N. Milosevic, I. Nikolic, I. Pusnik, L. Rongione, D. Sestan, S. Simic, V. Stankovic, N. Stepanic, R. Strnad, D. Zvizdic, O. Struss, J.-R. Filtz „*Improving radiation thermometry calibration and measurement capabilities through the European joint research project “Eura-Thermal”*“, conference paper, 7ème Conférence internationale de Métrologie - CAFMET 2018, Marrakech, Maroc.
9. J. Bojkovski, S. Boles, F. Bourson, L. Knazovicka, S. Kosmalski, D. Maclochlainn, N. Milosevic, I. Nikolic, I. Pusnik, L. Rongione, D. Sestan, S. Simic, V. Stankovic, N. Stepanic, R. Strnad, D. Zvizdic, O. Struss, J.-R. Filtz “*A pan-European project for the improvement of radiation thermometry calibration and measurement capabilities*“, Conference: Congrès International de Métrologie 2017.

В Радови у зборницима националних конференција

1. Violeta Stanković, Slavica Simić (DMDM, Beograd) „*Strategija razvoja merenja relativne vlažnosti evropskih zemalja u razvoju na EMPIR HUMEA projektu*“, VIII Kongres metrologa, 23.-25. Oktobra 2019, Šabac, Zbornik radova, ISBN 978-86-6022-220-8, br.str.16-21.
2. Srđan Radoš, Violeta Stanković, Slavica Simić, Radek Strand (DMDM, Beograd) „*DMDM generator tačke rose*“, VIII Kongres metrologa, Oktobar 2019, Šabac, ISBN 978-86-6022-220-8, br str. 22-28.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора ВУШЕТА СТАНКОВИЋ

Број индекса 8011 / 2015

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

МОДЕЛИРАЊЕ ИНТЕРАКЦИЈЕ ПОВРШИНЕ ЦЕЛУЛОЗНИХ
МАТЕРИЈАЛА СА CO₂ ПЛАЗМАМА

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

Потпис аутора

У Београду, 11.1. 2023.

Вушета Станковић

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора ВИАЛЕТА СТАНКОВИЋ
Број индекса 8011 / 2015
Студијски програм ПРИМЕНЈЕНА ФИЗИКА
Наслов рада МОДЕЛИРАЊЕ ИНТЕРАКЦИЈЕ ПОВРШИНЕ ЦЕЛУЛОЗНИХ МАТЕРИЈАЛА
Ментор Проф. др Горан Попарић СА CO₂ ПЛАЗМАМА

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

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

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

Потпис аутора

У Београду, 11. 1. 2023.

Виолета Станковић

Изјава о коришћењу

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

МОДЕЛИРАЊЕ ИНТЕРАКЦИЈЕ ПОВРШИНЕ ЦЕЛУЛОЗНИХ
МАТЕРИЈАЛА СА CO₂ ПЛАЗМАКА

која је моје ауторско дело.

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

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

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

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

Потпис аутора

У Београду, 11. 1. 2023

Виолета Станковић

1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.