

ẢNH HƯỞNG CỦA THỜI GIAN TRỄ LÊN CƯỜNG ĐỘ PHÁT XẠ VẠCH PHỔ Al I (396,152 nm) KÍCH THÍCH BỞI LASER XUNG ĐÔI EFFECT OF DELAY TIME ON EMISSION INTENSITY SPECTRAL LINE AL I (396,152 NM) STIMULATED BY DOUBLE-PULSE LASER

Trịnh Ngọc Hoàng, Nguyễn Bá Dương, Quách Văn Phục
Trường Đại học Vinh

Ngày tòa soạn nhận bài 20/4/2015, ngày phản biện đánh giá 01/6/2015, ngày chấp nhận đăng 20/6/2015

TÓM TẮT

Bài báo này khảo sát ảnh hưởng thời gian trễ giữa hai xung của một laser xung đôi tác động lên cường độ phổ phát xạ của vạch phổ Al I (396,152 nm) trong mẫu hợp kim nhôm D16. Mẫu hợp kim nhôm D16 được bắn phá trong không khí bằng cách sử dụng laser xung đôi Nd:YAG hoạt động ở bước sóng 1064 nm với thời gian trễ khác nhau của các cặp laser xung đôi. Dựa trên cơ sở đó, đồ thị thể hiện sự phụ thuộc cường độ phổ phát xạ của vạch phổ Al I (396,152 nm) vào thời gian trễ của nguồn kích thích laser xung đôi.

Từ khóa: Cường độ phát xạ; laser xung đôi; vạch phổ Al I (396,152 nm).

ABSTRACT

In this paper, the effect of time delay between two pulses of a double-pulse laser on the emission spectrum intensity of spectral line of Al I (396,152 nm) in the aluminum alloy D16 samples was investigated. The aluminum alloy D16 samples were bombarded in the air by using double-pulse laser Nd: YAG operating at wavelength of 1064 nm with different time delay periods. Based on the measured spectral data, graphs showing the dependence of emission spectrum intensity of spectral line of Al I (396,152 nm) onto the time delay of double-pulse laser excitation source were formed and analyzed.

Keywords: Emission intensity; double-pulse laser; spectral line Al I (396,152) nm.

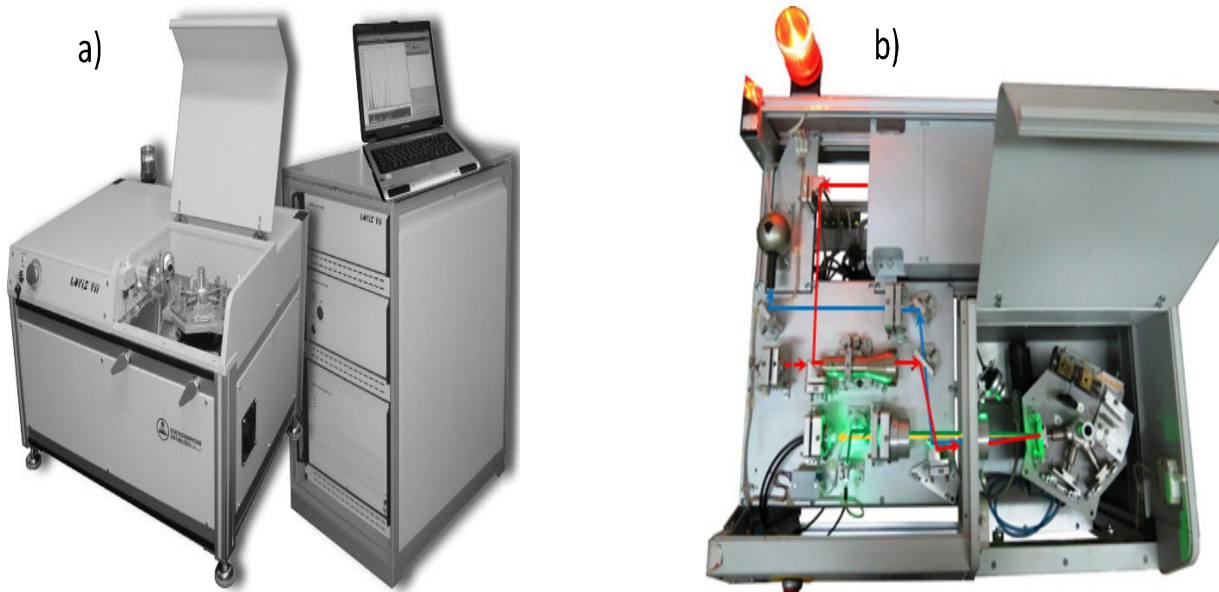
1. MỞ ĐẦU

Kỹ thuật phổ laser phát xạ nguyên tử (Laser-induced breakdown spectroscopy - LIBS) là một kỹ thuật phân tích quang phổ (dựa trên các dữ liệu phổ: bước sóng, phân bố phổ, cường độ vạch phổ, độ rộng vạch phổ) sử dụng nguồn kích thích là chùm tia laser xung để bắn phá vật mẫu. Dưới tác dụng của xung laser, vật chất trên mẫu sẽ chuyển thành thể plasma, các nguyên tử, ion chuyển lên trạng thái kích thích và hình thành phổ vạch phát xạ chứa thông tin của vật mẫu. Trên thực tế LIBS có nhiều ứng dụng và có thể thực hiện bằng nhiều phương pháp khác nhau [1,2]. Một số ứng dụng quan trọng của LIBS như phân tích sự phân bố theo lớp của các nguyên tố bên

trong mẫu vật, nghiên cứu sự hình thành các vi hạt có kích thước nanômét, phân tích thành phần cấu trúc của mẫu, ...[2,3]. Trong tất cả ứng dụng của LIBS thì cường độ vạch phổ phát xạ là dữ liệu quan trọng nhất mà chúng ta cần phải xem xét. Một số nghiên cứu sử dụng tác nhân kích thích là laser hai xung được dùng trong kỹ thuật LIBS (double pulse laser induced breakdown spectroscopy-DP LIBS) đã cho kết quả là cường độ vạch phổ phát xạ và độ nhạy của vạch phổ tăng đáng kể so với laser xung đơn [2,4,5]. Trong rất nhiều nghiên cứu sử dụng kỹ thuật LIBS, kim loại Al là nguyên tố được sự chú ý đặc biệt của nhiều chuyên gia. Sở dĩ như vậy là vì nguyên tố kim loại nhôm là một trong những nguyên tố đa

vi lượng có mặt hầu hết trong các cơ thể sống và nguyên tố này là một trong các nguyên tố được ứng dụng rất nhiều để làm vật liệu chế tạo trong các ngành nghề, lĩnh vực khác nhau. Bên cạnh đó, việc khảo sát sự có mặt và hàm lượng của kim loại nhôm trong hợp kim có độ bền cao và trong mẫu vật là quan trọng [2],[3]. Ta đã biết, dữ liệu về cường độ phát xạ của kim loại nhôm nói riêng và của các nguyên tố nói chung phụ thuộc rất nhiều vào các yếu tố như nồng độ nguyên tử có trong mẫu, điều kiện khảo sát của môi trường (nhiệt độ, áp

suất, ...), các đặc trưng của chùm laser kích thích (độ dài xung, năng lượng kích thích, thời gian trễ) [1,2]. Chính vì vậy, khảo sát sự phụ thuộc của cường độ vạch quang phổ phát xạ vào các yếu tố như môi trường, nguồn kích thích phổ, ... và đặc biệt là đặc trưng của chùm laser kích thích là việc làm cần thiết. Tuy nhiên, hiện nay vẫn chưa có nghiên cứu cụ thể nào về ảnh hưởng thời gian trễ của laser xung đôi tác động lên cường độ vạch phổ phát xạ của vạch Al I (396,152 nm) trong mẫu hợp kim nhôm D16 khi sử dụng kỹ thuật LIBS.



Hình 1: Tổng quan về máy quang phổ laser phát xạ nguyên tử LSS-1 (a) và cấu tạo cụm quang-cơ của nó (b)

Trong bài báo này chúng tôi khảo sát sự phụ thuộc cường độ phát xạ của vạch phổ Al I (396,152 nm) vào thời gian trễ của laser xung đôi. Kết quả nghiên cứu cho thấy rằng, ban đầu cường độ vạch phổ phát xạ của vạch Al I (396,152 nm) tăng dần khi thời gian trễ của laser xung đôi được thay đổi tăng dần; đến một giới hạn nào đó cường độ phát xạ của vạch phổ khảo sát không tăng nữa, thậm chí giảm, khi thời gian trễ của laser xung đôi vẫn được thay đổi tăng dần. Kết quả cụ thể và phương pháp nghiên cứu sẽ được trình bày ở phần tiếp theo của bài báo này.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng máy quang phổ phát xạ hai xung LSS-1⁽¹⁾ khảo sát trên mẫu hợp kim nhôm D16. Đây là máy quang phổ sử dụng nguồn sáng kích thích laser Nd:YAG với bước sóng 1064 nm. Hình ảnh về máy LSS-1 trong phòng thí nghiệm và thông số kỹ thuật của nó được giới thiệu ở hình 1 và bảng 1.

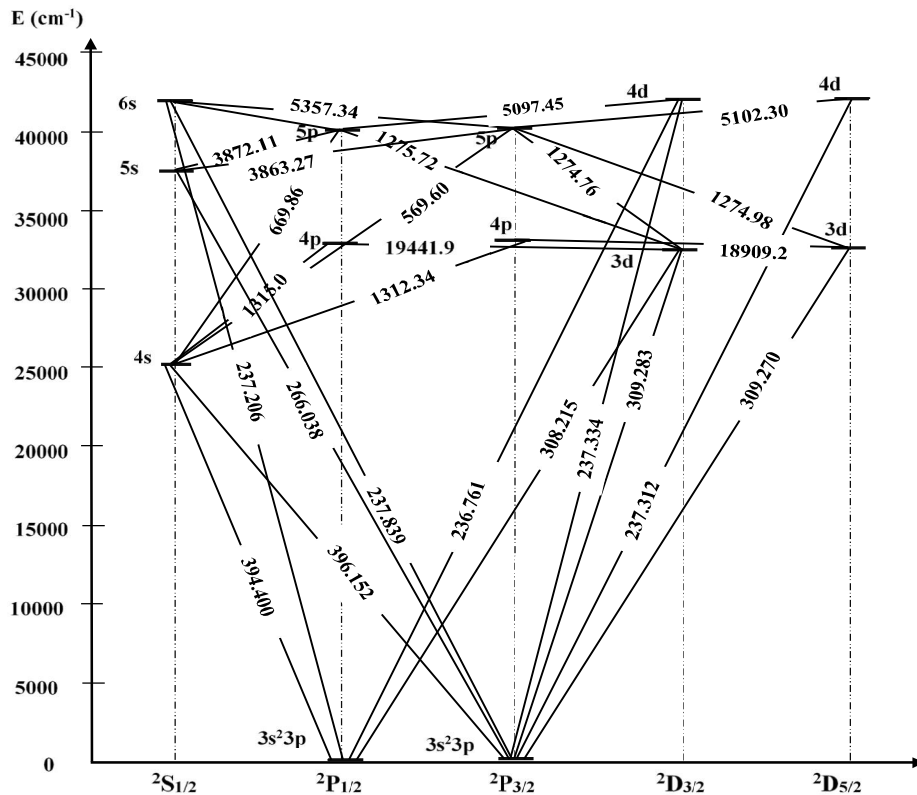
⁽¹⁾ Sản phẩm của công ty LOTIS TII – Liên doanh Nhật Bản-Bêlarút

Bảng 1: Thông số kỹ thuật của máy quang phổ LSS-1

TT	Thông số kỹ thuật
1	Nguồn kích thích: Laser hai xung Nd:YAG; Bước sóng $\lambda=1064$ nm.
2	Tần số lặp xung: $f=10$ Hz
3	Số lượng các nguyên tố khảo sát ≤ 90 .
4	Độ dài xung ≈ 15 ns
5	Thời gian dịch chuyển giữa hai xung: $0 \div 100$ μ s
6	Phạm vi bước sóng phân tích: $190 \div 800$ nm
7	Tiết diện nhỏ nhất của chùm laser trên bề mặt mẫu: 50 μ m
8	Năng lượng bơm của laser: $8 \div 20$ J
9	Năng lượng của xung laser: $10 \div 80$ mJ

Vật mẫu được chọn trong nghiên cứu này là hợp kim nhôm D16 có hàm lượng nguyên tử Al đạt 94,7 – 90,8 % [6]. Theo dữ liệu phổ của Viện Tiêu chuẩn và Công nghệ Quốc gia Hoa Kỳ - NIST thì Al có nhiều vạch phổ đặc trưng, trong đó có vạch phổ Al I (396.152 nm) [2,7,8].

Khi mẫu D16 bị kích thích bởi một tác nhân laser xung đôi thỏa mãn điều kiện kích thích, nguyên tử Al sẽ nhận năng lượng và chuyển lên trạng thái kích thích. Có nhiều trường hợp các điện tử lớp ngoài cùng nhận năng lượng và chuyển lên trạng thái kích thích. Một trong số các trường hợp đó là một điện tử của phân lớp 3p sẽ chuyển lên mức kích thích cao hơn. Các số hạng sơ đồ lớp ngoài cùng ở trạng thái cơ bản là $3s^23p$. Dựa vào các đặc trưng liên kết (L,S) [7] và cách xác định năng lượng kích thích của nguyên tử Al I [9], chúng tôi thiết lập được sơ đồ cấu trúc phổ tinh tế các mức năng lượng của Al I như hình số 2.

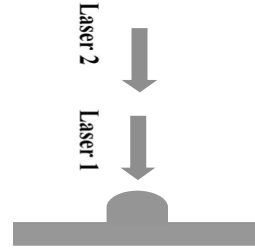


Hình 2: Sơ đồ cấu trúc phổ tinh tế các mức năng lượng của nguyên tử Al I

Dựa vào sơ đồ hình 2 chúng ta biết được đặc tính phát xạ của nguyên tử Al I với các mức năng lượng và các vạch phổ cụ thể tương ứng. Trong số đó, vạch phổ đặc trưng Al I (396.152 nm) là do phép chuyển từ số hạng $^2S_{1/2}$ ($3s^24s$) về số hạng $^2P_{3/2}$ ($3s^23p$). Đây là vạch có độ nhạy cao, rất dễ nhận biết và ít bị nhiễu trong các ứng dụng của LIBS [2, 3, 8].

Trong nghiên cứu này mẫu hợp kim nhôm D16 được gắn vào cụm quang-cơ của máy quang phổ LSS-1 trong không khí ở nhiệt độ phòng. Máy quang phổ được thiết lập các thông số như sau: năng lượng $E = 12$ J; thời gian bắn xung laser thứ nhất sau khi khởi động laser $t_1 = 130$ μ s; thời gian trễ giữa xung laser thứ hai và xung laser thứ nhất được thay đổi trong khoảng $\Delta t = 0 \div 19$ μ s; số laser xung đôi bắn vào vật mẫu $n = 5$ xung. Thời gian trễ của laser xung đôi kích thích được điều chỉnh tăng 1 μ s sau mỗi lần bắn phá vật mẫu. Chúng ta

cần chú ý, mỗi thành phần laser xung trong laser xung đôi được chiếu thẳng, vuông góc với vật mẫu. Phương tác động của các xung laser lên vật mẫu được mô tả như hình 3.

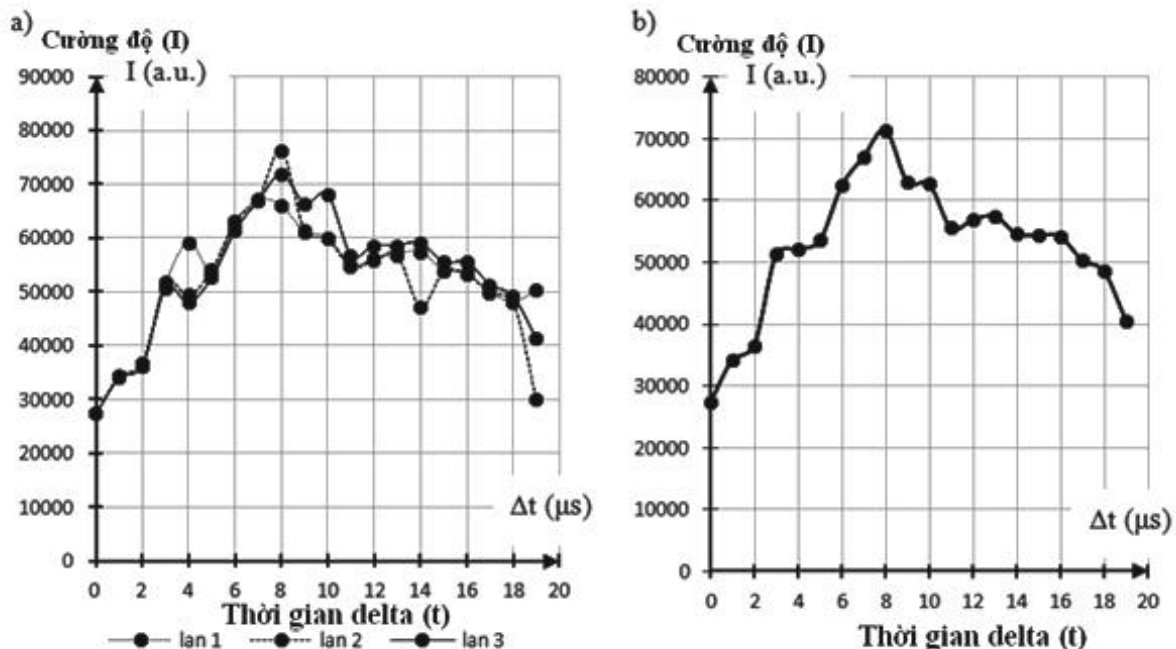


Hình 3: Phương tác động của các xung laser lên vật mẫu [10]

Với mỗi một giá trị thời gian trễ của laser xung đôi kích thích, chúng tôi thực hiện 3 lần và đo cường độ phát xạ trong cả 3 lần, sau đó lấy trung bình cộng. Dữ liệu phổ được máy tính ghi lại một cách tự động thông qua phần mềm chuyên dụng của hãng LOTIS TII.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Trên cơ sở dữ liệu phổ thu được chúng tôi đã dựng đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc cường độ phát xạ của vạch phổ Al I (396,152 nm) vào thời gian trễ của laser xung đôi kích thích ở hình 4a và 4b.



Hình 4: Sự phụ thuộc của cường độ phát xạ vạch phổ Al I (396,152 nm) vào thời gian trễ của laser xung đôi:
 a. Cường độ vạch phổ mỗi lần đo; b. Cường độ vạch phổ trung bình.

Hình 4a thể hiện kết quả thực nghiệm trong ba lần thực hiện với máy quang phổ LSS-1. Các đường biểu diễn trên hình 4a cho thấy sự biến thiên cường độ phát xạ của vạch phổ Al I (396,152 nm) khi thời gian trễ của laser xung đôi được thay đổi tăng dần. Hình 4b là biểu đồ sử dụng số liệu trung bình của ba lần đo.

Từ các đồ thị 4a, 4b ta thấy khi thời gian trễ của laser xung đôi kích thích tăng từ 0 đến 8 μ s thì cường độ phát xạ của vạch phổ Al I (396,152 nm) cũng tăng tương đối nhanh, và cường độ phát xạ đạt cực đại khi thời gian trễ được điều chỉnh tại giá trị 8 μ s; Sau đó cường độ phổ phát xạ giảm nhanh chóng mặc dù thời gian trễ của chùm laser xung đôi kích thích vẫn tăng (tương ứng thời gian trễ $\Delta t > 8 \mu$ s).

Kết quả này có thể được giải thích như sau: khi xung laser thứ nhất của laser xung đôi đập vào mẫu hợp kim nhôm D16, vật chất vùng này bị đốt nóng và nhanh chóng chuyển từ thể rắn sang plasma (có thể gọi đây là khối plasma thứ nhất). Trong vùng plasma nóng sáng này nhôm tồn tại chủ yếu ở dạng nguyên tử và các ion (Al^+ , Al^{2+} ,...) trong trạng thái kích thích. Nếu chỉ xét riêng các nguyên tử Al I thì nguyên tử này có thể tồn tại ở rất nhiều trạng thái kích thích khác nhau (xem hình 2). Các trạng thái kích thích tồn tại một khoảng thời gian ngắn, khoảng 10^{-8} s, rồi sẽ trở về trạng thái có mức năng lượng thấp hơn và đồng thời phát bức xạ có bước sóng tương ứng. Nhưng sau khi laser xung thứ nhất tương tác một khoảng thời gian Δt rất ngắn thì laser xung thứ hai của laser xung đôi lại đập vào mẫu hợp kim nhôm D16 tại vị trí mà laser xung thứ nhất đã đập vào. Xung laser thứ hai này tác động vào khối plasma thứ nhất và tạo khối plasma thứ hai ở vị trí sâu hơn. Nếu thời gian trễ được điều chỉnh đúng lúc để bắn xung laser thứ hai vào khối plasma thứ nhất đang ở trạng thái kích thích giãn nở về thể tích thì khối plasma thứ nhất này sẽ có nhiều

nguyên tử Al được kích thích. Sau khoảng thời gian sống cho phép, các nguyên tử Al (ở trạng thái kích thích $3s^24s-^2S_{1/2}$) sẽ đồng loạt trở về trạng thái cơ bản ($3s^23p-^2P_{3/2}$) và tạo ra vạch phổ phát xạ có cường độ cao. Trong thời gian tương tác đó, có rất nhiều quá trình xảy ra trong vùng plasma: quá trình tự hấp thụ, ion hoá, quá trình kết hợp của các nguyên tố trong khối plasma (bao gồm các nguyên tố trong mẫu và trong không khí), quá trình bay hơi, hiệu ứng chắn,... sẽ làm ảnh hưởng đến cường độ phát xạ của vạch phổ Al I (396,152 nm).

Xét về mặt định lượng thì cường độ phát xạ của vạch phổ Al I (396.152 nm) phụ thuộc vào mật độ nguyên tử Al có trong mẫu hợp kim nhôm D16 theo công thức Lomakin - Scheibe [11]:

$$I = a \cdot C^b \quad (1)$$

Trong đó I là cường độ vạch phổ khảo sát; C là hàm lượng của nguyên tố khảo sát trong mẫu; a , b là các hằng số phụ thuộc vào từng quá trình phân tích cụ thể. Rõ ràng, dưới tác động của chùm laser kích thích với năng lượng xác định (trong nghiên cứu này năng lượng bơm là 12 J) thì hàm lượng Al, Al^+ , Al^{2+} ,... trong khối plasma sẽ có một giá trị xác định tương ứng. Như vậy nghĩa là nếu cường độ chùm laser kích thích ổn định thì hàm lượng Al và do đó cường độ vạch phổ Al I (396,152 nm) ổn định. Tuy nhiên, thực tế, dưới tác động của chùm laser xung đôi, các quá trình xảy ra trong plasma phức tạp hơn nhiều. Các nghiên cứu về động học plasma và các quá trình xảy ra trong plasma chỉ ra rằng: Dưới tác động của chùm laser xung đôi, vùng plasma tiến triển rất phức tạp theo thời gian và đặc tính động học của nó phụ thuộc chủ yếu vào thời gian trễ giữa các xung laser [1,12]. Theo đó, hiệu quả kích thích của mỗi cặp xung laser phụ thuộc vào phân bố không gian của vùng plasma thứ nhất (do xung thứ nhất gây ra) khi xung thứ hai tác động; Và do đó phụ thuộc vào thời gian

trễ giữa hai xung laser trong mỗi cặp xung. Điều đó đã lý giải tại sao cường độ phát xạ của vạch phổ Al I (396,152 nm) tăng lên rồi giảm xuống khi tăng dần thời gian trễ (hình 4).

Ngoài ra, phân bố nhiệt trong khối plasma rõ ràng phụ thuộc vào phân bố không gian của plasma thứ nhất và thứ hai (do xung thứ nhất và thứ hai gây ra). Điều đó nghĩa là phân bố nhiệt này phụ thuộc vào thời gian trễ của các xung laser [12]. Nhiệt độ và sự phân bố nhiệt lại ảnh hưởng đến các quá trình ion hóa trong khối plasma. Quá trình đó được định lượng hóa thông qua công thức Saha [3, 13, 14]:

$$\frac{x^2 P}{1-x^2} = \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \cdot (KT)^{5/2} \exp\left(\frac{-E_j}{KT} \right) \quad (2)$$

trong đó x là độ ion hóa nguyên tử vì nhiệt (hay bậc ion hoá) được xác định theo công thức:

$$x = \frac{N_{j0}}{N_{j0} + N_0} \quad (3)$$

với P là áp suất khí (at); m là khối lượng điện tử ($9,1 \cdot 10^{-31}$ kg); h là hằng số Planck ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s); K là hằng số Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K); T là nhiệt độ khối plasma (K); E_j là năng lượng ion hoá (J); N_{j0} là số ion có trong một đơn vị thể tích; N_0 là số nguyên tử trung hoà.

Theo đó, nhiệt độ plasma ảnh hưởng đến quá trình ion hóa của các nguyên tử Al trong mẫu. Dưới các cơ chế tác động khác nhau của chùm laser xung đôi (phụ thuộc vào thời gian trễ giữa hai xung trong mỗi cặp xung), quá trình ion hóa có thể chiếm ưu thế hơn so với các quá trình khác. Hiện tượng này làm cho mật độ nguyên tử Al I giảm đi (mặc dù hàm lượng tổng cộng Al, Al⁺, Al²⁺, ... trong plasma vẫn ổn định). Đó là một trong những nguyên nhân làm cho cường độ phát xạ của vạch phổ Al I (396,152 nm) suy giảm khi $\Delta t > 8 \mu s$ (hình 4).

Hơn nữa, khi tăng thời gian trễ của laser xung đôi quá lớn (thời gian trễ vượt quá $8 \mu s$)

thì thể tích khối plasma bùng nổ quá mức làm cho các nguyên tử, trong đó có nguyên tử Al, sẽ kết hợp với các nguyên tử oxi tạo thành các ion khác hoặc thành cách liên kết khác và kèm theo đó là quá trình bay hơi, dẫn đến cường độ phát xạ vạch phổ Al I (393.152 nm) sẽ giảm đi.

Cuối cùng, phải kể đến ảnh hưởng của quá trình tự hấp thụ trong plasma lên cường độ vạch phổ phát xạ. Trong quá trình tác động của laser xung đôi lên mẫu thì thời gian và mức độ tương tác của xung thứ hai với vùng plasma thứ nhất phụ thuộc rất nhiều vào thời gian trễ giữa hai xung [1], [12]. Với thời gian trễ chưa đủ lớn (Δt chưa vượt quá $8 \mu s$) thì các bức xạ Al I (393.152 nm) chỉ cần truyền qua một vùng plasma hẹp để đến đầu thu máy quang phổ; Khi $\Delta t > 8 \mu s$ vùng plasma thứ nhất mở rộng làm cho một lượng lớn bức xạ đang khảo sát bị chính vùng plasma này hấp thụ làm cho lượng photon đến được đầu thu giảm và do đó cường độ vạch phổ khảo sát giảm mạnh [1], [2], [3].

4. KẾT LUẬN

Từ những dữ liệu, số liệu thực nghiệm và đồ thị vẽ được cùng với những phân tích ở trên chúng ta khẳng định cường độ phát xạ của vạch Al I (396,152 nm) phụ thuộc vào thời gian trễ của chùm laser xung đôi kích thích. Cụ thể: Khi thời gian trễ của laser xung kích thích tăng nhưng chưa đủ lớn thì cường độ vạch phát xạ Al I (396,152 nm) sẽ tăng dần; Đến một giá trị nào đó, khi thời gian trễ của laser xung đôi tăng đủ lớn thì cường độ vạch phát xạ không tăng nữa mà lại giảm dần.

Đó cũng chính là kết luận mà chúng ta cần phải quan tâm khi áp dụng LIBS thực hiện các nghiên cứu khác như: Xác định hàm lượng nguyên tố Al trong các mẫu (máu người, thực phẩm, thân vỏ máy bay,...); Xác định sự phân bố của Al theo lớp trong cấu trúc của một thiết bị, sản phẩm nào đó; ...Đó cũng chính là định hướng nghiên cứu của nhóm tác giả trong thời gian tới.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A.W. Miziolek, V. Palleschi, and I. Schechter, “Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamentals and Applications, eds”, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2006.
- [2] Trinh Ngoc Hoang et. Al, “Quantitative estimation of Ca, Mg and Al content in biological fluids using the laser atomic-emission spectrometry irradiation”, Journal Vestnik BSU - Issue 1, Belarusian State University, 31-36, 2014.
- [3] Trinh Ngoc Hoang, I.D. Pashkovskaya, J.I. Buloichik, A.P. Zajogin, “Investigation into the spatial distribution of Al, Ca, Mg, Zn in dried drops of proteins using atomic-emission multichannel laser spectrometry”, Journal Vestnik BSU - Issue 1, Belarusian State University, 31-34, 2012.
- [4] P.A. Benedetti, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, L. Pardini, A. Salvetti, and E. Tognoni, “Effect of laser pulse energies in laser induced breakdown spectroscopy in double-pulse configuration”, Spectrochim. Acta B 60, 1392–1401, 2004.
- [5] F. Colao, V. Lazic, R. Fantoni, S. Pershin, “A comparison of single and double pulse laser-induced breakdown spectroscopy of aluminum samples” Volume 57, Issue 7, 31 July 2002, Pages 1167–1179, 2014.
- [6] Cơ sở dữ liệu về thép và hợp kim của trường Đại học Kỹ thuật Kharkov PI – Ukraina http://www.splavharkov.com/en/e_mat_start.php?name_id=1438 Truy cập ngày 02/04/2015.
- [7] Đinh Văn Hoàng, Cấu trúc phổ nguyên tử, 143, NXB Đại học và Trung học chuyên nghiệp, Hà Nội, 1974.
- [8] Cổng thông tin điện tử của Viện tiêu chuẩn và công nghệ quốc gia Hoa Kỳ <http://physics.nist.gov/cgi-bin/ASD/lines1.pl>, Truy cập ngày 02/04/2015.
- [9] W.C.Marrtin and Roulald Zalubas, “Energy levels of alumium, Al I through Al XIII”, J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 8, No. 3, 1979.
- [10] Babar Rashid, Rizwan Ahmed, Raheel Ali, and M. A. Baig, “A comparative study of single and double pulse of laser induced breakdown spectroscopy of silver”, Physics of plasma 18, 073301, 2011.
- [11] H. Hegazy, “Laser-induced breakdown spectroscopy: technique, new features, and detection limits of trace elements in Al base alloy”, Applied Physics B: Lasers & Optics, Vol. 115 Issue 2, p.173, 2014.
- [12] Richard Viskup (2012). Single and Double Laser Pulse Interaction with Solid State – Application to Plasma Spectroscopy, Nd YAG Laser, Dr. Dan C. Dumitras (Ed.), ISBN: 978-953-51-0105-5, p.279-298.
- [13] J.A. Aguilera, C. Aragon, “Multi-element Saha-Boltzmann and Boltzmann plots in laser-induced plasmas”, Spectrochimica Acta B, 62, 378-385, 2007.
- [14] J. Plavcan, M. et. Al, “Sikhote-Alin Meteorite, Elemental Composition Analysis Using CF LIBS”, WDS’12 Proceedings of Contributed Papers, Part II, 123–127, 2012.