

بیست و یکمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران و هفتمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران ۲۳ تا ۲۵ دی ماه ۱۳۹۳، دانشگاه شهید بهشتی



بررسی برقراری شرط LTE در احتراق بنزن مایع و اندازه گیری دمای ارتعاشی پلاسما با استفاده از گسیلهای مولکولی CN

سید جبار موسوی⁽، مرضیه همتی فارسانی^۲، سید محمدرضا دربانی^۲، ناره آسادوریان⁽، محمود سلطانالکتابی⁽، عبدا... اسلامی مجد^۲

ٔ گروه پژوهشی اپتیک کوانتومی، گروه فیزیک، دانشگاه اصفهان، اصفهان

^۲ پژوهشکده علوم و فناوری اپتیک و لیزر، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، اصفهان

چکیده – تابش پلاسمای بنزن مایع در هوا با استفاده از روش LIBS مورد مطالعه قرار گرفته است. خطوط اتمی کربن، هیدروژن، اکسیژن و نیتروژن و گسیلهای مولکولی CN شناسایی گردید. دمای الکترونی و ارتعاشی بترتیب با استفاده از خطوط اتمی نیتروژن و باندهای مولکولی CN محاسبه شد. علاوهبراین، چگالی الکترونی با استفاده از پهنشدگی اشتارک خط اتمی ۸۴۴/۷nm اکسیژن بدست آمد. برقراری شرط تعادل ترمودینامیکی موضعی(LTE) علی رغم احتراقی بودن فرآیند نشان داده شد.

كليد واژه- بنزن، خطوط اتمى، گسيل مولكولى، LTE.

Investigation validity of LTE assumption in combustion of liquid benzene and measurement vibrational temperature of plasma using CN molecular emissions

S. J. Mousavi¹, M. Hemati Farsani², S. M. R. Darbani², N. Asadoorian¹, M. Soltanolkotabi¹, A. Eslami Majd²

¹Quantum Optics Research Group, Department of Physics, University of Isfahan, Isfahan

²Optics & Laser Science and Technology Research Center, Malek Ashtar University of Technology, Isfahan

Abstract- Plasma emission of liquid benzene (C_6H_6) is studied by using LIBS technique in air. Atomic lines of carbon, hydrogen, oxygen and nitrogen and CN molecular emissions are identified. The electron temperature and vibrational temperature are calculated from nitrogen atomic lines and CN molecular bands intensity, respectively. In addition, the electron density is obtained from the Stark broadening of the 844.7 nm oxygen atomic line. Despite combustion process, the validity of Local Thermodynamic Equilibrium (LTE) assumption is proved.

Keywords: Benzene, Atomic lines, Molecular emission, LTE.

۱– مقدمه

طیفسنجی فروشکست القایی لیزری (LIBS)، یک روش تحلیلی عنصری قوی مبتنی بر گسیل پلاسمای تولیدشده از برهمکنش لیزر توان بالا با نمونههای جامد، مایع یا گاز میباشد[1]. صحت دادههای کمی محاسباتی این روش به برقراری شرط تعادل ترمودینامیکی موضعی(LTE) وابسته است[۲]. در این شرط کلیه نقاط محلی پلاسما همدما فرض میشود. طیف LIBS بنزن مایع در هوا ثبت شد. علاوه بر عناصر موجود در بنزن (کربن و هیدروژن)، فرض میشود. طیف CN($B^2\Sigma^+X^2\Sigma^+)$) نیز آشکارسازی شد. برقراری شرط تعادل ترمودینامیکی موضعی(LTE) با وجود شرط تعادل ترمودینامیکی موضعی(LTE) با وجود مولکولی (+LTE) با در مورد بررسی قرار گرفت. همچنین مراح تامی پلاسمای بنزن با استفاده از گسیلهای مولکولی CN محاسبه گردید.

۲- مواد و چیدمان آزمایش

برای انجام این پژوهش از C_6H_6 مایع با خلوص ۹۹ درصد ساخت کمپانی Merck و سامانه LIBSCAN100 ساخت شرکت Applied Photonic استفاده شد. این سامانه مجهز به یک لیزر Nd:YAG با طول موج nm 1064، انرژی خروجی Mo 100، پهنای تپ ۲ ± ۷ نانوثانیه و نرخ تکرار متغیر ۱ تا ۲۰ هرتز میباشد. تابش گسیلی از پلاسما توسط المانهای اپتیکی جمع آوری و به آشکارساز سامانه که قابلیت ثبت طیف در ناحیه ۱۸۲ تا ۱۰۵۷ نانومتر با دقت ۲۰/۴ نانومتر را دارا میباشد، منتقل گردید. طرحواره چیدمان آزمایش در شکل ۱ نشان داده شده است.



شكل ١: طرحواره چيدمان آزمايش

۳- بحث و تحليل

۳-۱- محاسبه دمای الکترونی

بخشی از طیف LIBS بنزن در بازههای طولموجی ۲۵۱–۲۹۱ و ۸۸۰–۶۰۰ نانومتر در شکل ۲ نشان داده شده است. خطوط اتمی کربن و هیدروژن بترتیب در طولموجهای ۲۴۷/۸۵ و ۶۵۶/۳ نانومتر آشکارسازی شدند. علاوه بر این خطوط اتمی نیتروژن و اکسیژن ناشی از هوا نیز شناسایی شدند.



شکل ۲: طیفLIBS بنزن در هوا

با فرض برقراری شرط تعادل ترمودینامیکی موضعی، دمای الکترونی از رابطه زیر محاسبه می شود [۳]:

$$Ln \frac{I_{mn} \lambda_{mn}}{g_m A_{mn}} = Ln \left(\frac{N(T)}{U(T)} \right) - \frac{E_m}{kT}$$
(1)

 A_{mn} شدت گسیلی، λ_{mn} طولموج گذار، g_m تبهگنی، I_{mn} T احتمال گذار، E_m انرژی تراز بالایی، k ثابت بولتزمن و دمای برانگیختگی پلاسما است. شیب نمودار عبارت سمت چپ معادله (۱) بر حسب E_m برابر با 1/k۲- میباشد. بنابراین دمای پلاسما را بدون نیاز به داشتن چگالی عددی کل(T) و تابع پارش (U(T) میتوان محاسبه کرد. از آنجائیکه یک گروه خطوط اتمی مناسب از عناصر تشکیل دهنده نمونه (کربن و هیدروژن) برای رسم منحنی بولتزمن وجود ندارد، در این مقاله برای محاسبه منحنی الکترونی از چهار خط اتمی نیتروژن در ناحیه طیفی این خطوط در جدول ۱ فهرست شدهاند.

جدول ۱: ثابتهای طیفی خطوط اتمی نیتروژن[۴]

$\lambda_{mn \ (nm)}$	g _m A _{mn} (s ⁻¹)	E _m (eV)
859.40	4.18e+07	12.1219
865.58	2.14e+07	12.1219
870.32	4.32e+07	11.7500
871.88	3.92e+07	11.7575

دمای الکترونی محاسبه شده از منحنی بولتزمن (شکل۳)

برای بنزن در حدود $k^{\circ} k$ ۱۲۹۵ ± ۱۶۶۳۵ میباشد.



شكل ٣: منحنى بولتزمن خطوط اتمى نيتروژن

۲-۳ محاسبه دمای ارتعاشی مولکولی

گذارهای الکترونی مولکولهای دو اتمی بعلت دربرداشتن تعداد زیادی از سطوح ارتعاشی، دارای ساختار باندی میباشند. شدت ("v, v") مولکولها در یک حالت ارتعاشی خاص، از گذار 'v از تراز الکترونی بالایی به حالات ارتعاشی مختلف "v در تراز پایینی ناشی میشود[۵]. با فرض تعادل ترمودینامیکی موضعی، چگالی عددی گذارهای ارتعاشی مختلف مولکول در حالت برانگیخته با استفاده از توزیع بولتزمن محاسبه میشود[۶]:

$$Ln \sum_{v''} \left(\lambda^4 I_{v'v'} \right) = C_1 - G\left(v' \right) \left(\frac{hc}{k \, T_{vib}} \right)$$
(7)

 λ طول موج گذار ("v, v)، (G(v) انرژی ارتعاشی حالت الکترونی بالایی، T_{vib} دمای ارتعاشی مولکولی، h ثابت پلانک، k ثابت بولتزمن، C سرعت نور و C یک ثابت می باشد. دمای ارتعاشی مولکولی از محاسبه شیب نمودار می باشد. دمای ارتعاشی مولکولی از محاسبه شیب نمودار ارتعاشی مولکولی با استفاده از شدتهای کلی باندهای مولکولی CN محاسبه شد. باندهای مولکولی ۲ شناسایی شده در پلاسمای بنزن در شکل ۴ مشخص شدهاند.



شکل ۴: باندهای مولکولی CN در طیف بنزن در هوا

طول موجهای مرتبط با هر کدام از این باندهای ارتعاشی در جدول ۲ آورده شدهاست.

جدول ۲: باندهای ارتعاشی متناظر با گسیلهای مولکولیCN در طیف LIBS بنزن در هوا

Vibrational band	Wavelength (nm)	Vibrational band	Wavelength (nm)
(0-0)	388.3	(3-2)	358.37
(1-1)	387.1	(0-1)	421.58
(2-2)	386.12	(1-2)	419.69
(3-3)	385.44	(2-3)	418.06
(4-4)	385.05	(3-4)	416.75
(1-0)	359.04	(4-5)	415.6
(2-1)	358.56	(5-6)	415.2

ثابتهای طیفی مربوط به باندهای ارتعاشی CN مورد نیاز معادله(۲) از مراجع[۷و۸] استخراج شدهاند. شکل ۵ منحنی بولتزمن دادههای تجربی و خط برازش شده را نشان می دهد. دمای ارتعاشی محاسبه شده از منحنی بولتزمن (شکل۵) برای بنزن در حدود k °۷۰۰± ۱۰۱۳۵ می باشد.



۳-۳- محاسبه چگالی الکترونی

پهنشدگی طیفی غالب در LIBS، پهنشدگی اشتارک

خطوط اتمی یا یونی ذرات تشکیل دهنده پلاسما میباشد که از برخورد بین گونههای تابشی با نمونههای باردار نظیر الکترون و یونها ناشی میشود[۹]. معادله(۳) برای محاسبه چگالی الکترونی استفاده میشود[۳]:

$$\Delta \lambda_{\frac{1}{2}} = 2w \frac{Ne}{10^{16}} \tag{(7)}$$

N_e(cm⁻³) چگالی الکترونی و w پارامتر برخورد الکترونی میباشد که از مرجع [۱۰] قابل استخراج است. Δλ_{1/2} پهنشدگی اشتارک برحسب آنگستروم است که از رابطه زیر محاسبه میشود[۹۹[۱].

$$\Delta \lambda_{\frac{1}{2}} = \Delta \lambda_{obs} - \Delta \lambda_{ins} \tag{(f)}$$

پهنشدگی دستگاهی در این چیدمان ۰/۰۴nm میباشد. دادههای تجربی و برازش لورنتسی در شکل ۶ نشان داده شده است.

شکل۶: پهنشدگی اشتارک خط اتمی اکسیژن در طولموج ۸۴۴/۷ نانومتر



در صورتیکه مقدار چگالی الکترونی محاسبه شده در رابطه زیر صدق کند، شرط LTE برقرار است[۱۱].

$$N_e \ge 1.6 \times 10^{12} (T)^{\frac{1}{2}} (\Delta E)^3$$
 (*)

T(°K) دما برحسب کلوین و ΔE(eV) بیشترین اختلاف انرژی برحسب الکترون ولت بین دو تراز الکترونی میباشد. در این تحقیق ΔE برابر۸۴۶eV میباشد، که به گذار اکسیژن در طول موج ۸۴۴/۷nm مربوط است. باتوجه

به نتایج آزمایش، صحت برقراری رابطه (۴) و بالطبع آن برقراری شرط LTE در پلاسمای شعله بنزن دیده می شود.

۴- نتیجهگیری

در ثبت طیف LIBS ترکیبات کربندار (نظیر بنزن) در هوای محیط، علاوه بر خطوط اتمی عناصر تشکیل دهنده نمونه و هوا، گسیلهای مولکولی قوی CN نیز آشکار شدند. دمای الکترونی و ارتعاشی پلاسما با استفاده از خطوط اتمی و باندهای مولکولی محاسبه گردید. کمتر بودن دمای ارتعاشی در مقایسه با دمای الکترونی را میتوان به فرآیند بازترکیب در ناحیه پلاسمای سرد نسبت داد. نهایتاً برقراری شرط LTE در پلاسمای شعله بنزن نتیجه گرفته شد.

مراجع

- [1] Noll R., Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). Fundamentals and Application. Springer, 2012.
- [2] Unnikrishnan V K., Alti K., Kartha V B., Santhosh C., Gupta G P., Suri B M., Measurements of plasma temperature and electron density in laser-induced copper plasma by time-resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions, Pramana. 74 (2010), 983-993.
- [3] Stavropoulos P., Michalakoua A., Skevisb G., Couris S., Laser-induced breakdown spectroscopy as an analytical tool for equivalence ratio measurement in methane-air premixed flames, Spectrochim. Acta, B. 60, (2005) 1092–1097.
- [4] NIST, atomic spectra database, http://physics.nist.gov/physRefdata/ASD/.
- [5] Harilal S S., Issac R C., Bindhu C V., Gopinath P., Nampoori V P., Vallabhan C P G, *Time resolved* study of CN band emission from plasma generated by laser irradiation of graphite, Spectrochim. Acta, A. 53 (1997) 1527-1536.
- [6] Herzberg G., Spectra of diatomic molecules, Molecular Spectra and Molecular Structure. Van Nostrand, New York, 1950.
- [7] Huber K P., Herzberg G., *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Springer Science, 1979.
- [8] Hornkohl J O., Parigger C., Lewis J., *Temperature measurements from CN spectra in a laser-induced plasma*, J Quant Spectrosc Ra. 46 (1991) 405-411.
- [9] Sabsabi M., Cielo P., Quantitative analysis of aluminum alloys by laser-induced breakdown spectroscopy and plasma characterization, Appl. Spectrosc. 49 (1995) 499–507.
- [10] Griem H R, *Spectral Line Broadening by Plasmas*, Academic Press, 1974.
- [11] Thakur S N., Singh J P., *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, Elsevier, 2007.

Downloaded from opsi.ir on 2025-07-06