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 اندازه‌گیری دمای ارتعاشی پلاسما با استفاده از گسیل‌های مولکولی CN

سید جبار موسوی[۱]، مرضیه همتی فارسانی[۲]، سید محمدرضا دربانی[۲]، ناره آسادوریان[۱]، محمود سلطان‌الکتابی[۱]، عبدا... اسلامی‌مجد[۲]

[۱] 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 ۸۴۴/۷*nm* اکسیژن بدست آمد. برقراری شرط تعادل ترمودینامیکی موضعی(*LTE*) علی‌رغم احتراقی بودن فرآیند نشان داده شد.**

کلید واژه- بنزن، خطوط اتمی، گسیل مولکولی، LTE.

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

S. J. Mousavi[1], M. Hemati Farsani[2], S. M. R. Darbani[2], N. Asadoorian[1], M. Soltanolkotabi[1], A. Eslami Majd[2]

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

[2] Optics & 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.

[ Downloaded from opsi.ir on 2025-07-13 ]



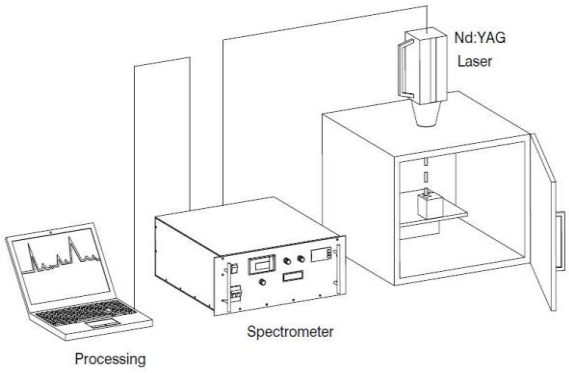
این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

## 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[۱]. 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)، خطوط اتمی اکسیژن و نیتروژن ناشی از هوا و گسیل‌های مولکولی $CN(B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+)$ نیز آشکارسازی شد. برقراری شرط تعادل ترمودینامیکی موضعی(LTE) با وجود احتراقی بودن فرآیند مورد بررسی قرار گرفت. همچنین دمای ارتعاشی 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 1064 nm، انرژی خروجی 100 mJ، پهنای تپ ۲ ± ۷ نانوثانیه و نرخ تکرار متغیر ۱ تا ۲۰ هرتز می‌باشد. تابش گسیلی از پلاسما توسط المان‌های اپتیکی جمع‌آوری و به آشکارساز سامانه که قابلیت ثبت طیف در ناحیه ۱۸۲ تا ۱۰۵۷ نانومتر با دقت ۰/۰۴ نانومتر را دارا می‌باشد، منتقل گردید. طرحواره چیدمان آزمایش در شکل ۱ نشان داده شده است.

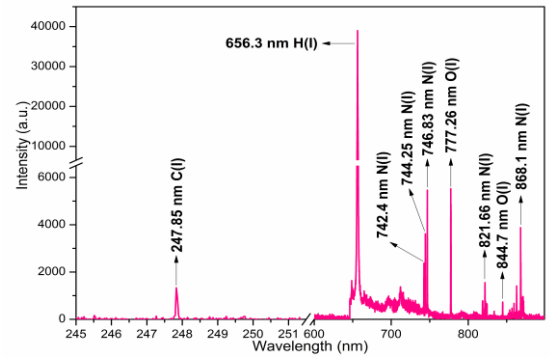



شکل۱: طرحواره چیدمان آزمایش

## ۳- بحث و تحلیل

### ۳-۱- محاسبه دمای الکترونی

بخشی از طیف LIBS بنزن در بازه‌های طول‌موجی ۲۵۱-۲۴۵ 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 می‌شود[۳]:

$$Ln\frac{I_{mn}\lambda_{mn}}{g_m A_{mn}} = Ln\left(\frac{N(T)}{U(T)}\right) - \frac{E_m}{kT} \qquad (۱)$$

$I_{mn}$ شدت گسیلی، $\lambda_{mn}$ طول‌موج گذار، $g_m$ تبهگنی، $A_{mn}$ احتمال گذار، $E_m$ انرژی تراز بالایی، k ثابت بولتزمن و T دمای برانگیختگی پلاسما است. شیب نمودار عبارت سمت چپ معادله (۱) بر حسب $E_m$، برابر با $-1/kT$ می‌باشد. بنابراین دمای پلاسما را بدون نیاز به داشتن چگالی عددی کل N(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 دمای الکترونی از چهار خط اتمی نیتروژن در ناحیه طیفی۸۵۹nm تا ۸۷۲nm استفاده شده است. ثابت‌های طیفی این خطوط در جدول ۱ فهرست شده‌اند.

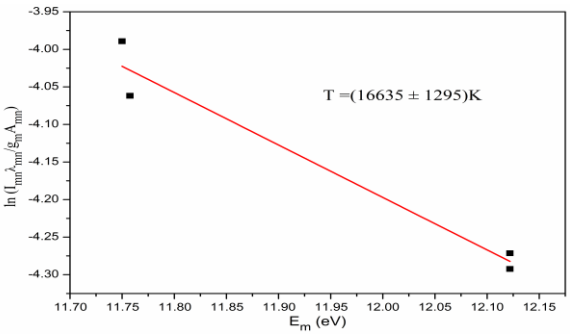


[ Downloaded from opsi.ir on 2025-07-13 ]

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 $16635 \pm 1295^{\circ}$ k می‌باشد.



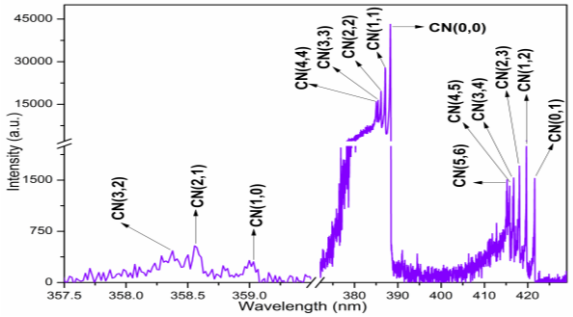

شکل۳: منحنی بولتزمن خطوط اتمی نیتروژن

## ۳-۲- محاسبه دمای ارتعاشی مولکولی

گذارهای الکترونی مولکول‌های دو اتمی بعلت دربرداشتن تعداد زیادی از سطوح ارتعاشی، دارای ساختار باندی می‌باشند. شدت $I(v', v'')$ 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]:

$$Ln\sum_{v''}\left(\lambda^4 I_{v'v''}\right) = C_1 - G(v')\left(\frac{hc}{k\,T_{vib}}\right) \qquad (۲)$$

λ طول‌موج 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 $C_1$ یک ثابت می‌باشد. دمای ارتعاشی مولکولی از محاسبه شیب نمودار $Ln\sum_{v''}(\lambda^4 I_{v'v''})$ بر حسب $G(v')$ بدست می‌آید. دمای ارتعاشی مولکولی با استفاده از شدت‌های کلی باندهای مولکولی CN محاسبه شد. باندهای مولکولی CN شناسایی شده در پلاسمای بنزن در شکل ۴ مشخص شده‌اند.



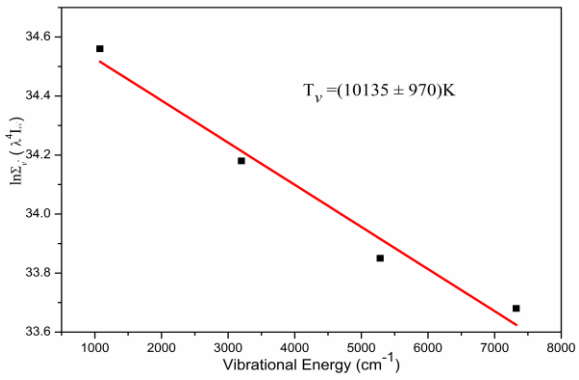

شکل ۴: باندهای مولکولی CN در طیف بنزن در هوا

طول‌موج‌های 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 می‌دهد. دمای ارتعاشی محاسبه شده از منحنی بولتزمن (شکل۵) برای بنزن در حدود $10135 \pm 970^{\circ}$ k می‌باشد.




شکل ۵: منحنی بولتزمن باندهای مولکولی CN

## ۳-۳- محاسبه چگالی الکترونی

پهن‌شدگی طیفی غالب در LIBS، پهن‌شدگی اشتارک



[ Downloaded from opsi.ir on 2025-07-13 ]

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]:

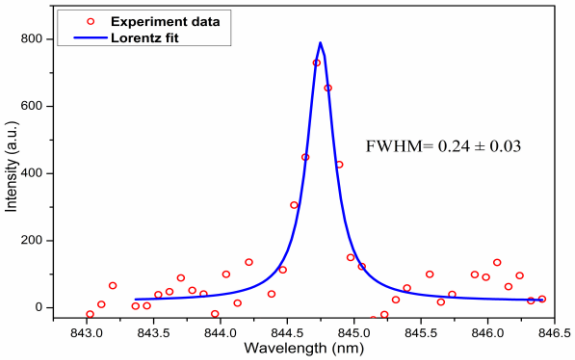
$$\Delta\lambda_{1/2} = 2w\frac{Ne}{10^{16}} \qquad (۳)$$

$N_e(cm^{-3})$ چگالی الکترونی و w پارامتر برخورد الکترونی می‌باشد که از مرجع [۱۰] قابل استخراج است. $\Delta\lambda_{1/2}$ پهن‌شدگی اشتارک برحسب آنگستروم است که از رابطه زیر محاسبه می‌شود[۹و۱۱].

$$\Delta\lambda_{1/2} = \Delta\lambda_{obs} - \Delta\lambda_{ins} \qquad (۴)$$

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




چگالی الکترونی پلاسما در حدود $۱/۶۶\times۱۰^{۱۷}cm^{-3}$ محاسبه شد.

### ۳-۴- بررسی برقراری شرط LTE

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

$$N_e \geq 1.6\times10^{12}(T)^{\frac{1}{2}}(\Delta E)^3 \qquad (۴)$$

T(°K) دما برحسب کلوین و ΔE(eV) بیشترین اختلاف انرژی برحسب الکترون ولت بین دو تراز الکترونی می‌باشد. در این تحقیق ΔE برابر۱/۴۶eV می‌باشد، که به گذار اکسیژن در طول‌موج ۸۴۴/۷nm مربوط است. باتوجه به نتایج آزمایش، صحت برقراری رابطه (۴) و بالطبع آن برقراری شرط LTE در پلاسمای شعله بنزن دیده می‌شود.

## 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 2025-07-13 ]