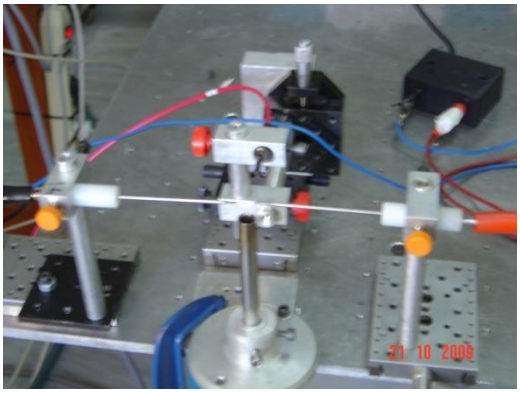
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ

Μελέτη εκπομπής πλάσματος παραγόμενου από laser και ηλεκτρικό σπινθήρα σε μίγμα υδρογονάνθρακα-αέρα.



Ειδική Ερευνητική Εργασία

Μαρίας Κοτζαγιάννη (Α.Μ. 332)

Επιβλέπων Καθηγητής: Καθ. Στυλιανός Κουρής

Αφιερωμένο με πολλή αγάπη

στους παππούδες μου

Γιάννη & Κώστα

Ευχαριστίες

Καταρχήν, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή του Τμήματος Φυσικής κ. Στυλιανό Κουρή για την ανάθεση της παρούσας ερευνητικής εργασίας καθώς και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε όλο αυτό το διάστημα. Η αμέριστη υποστήριξη και καθοδήγηση του στην επιτυχή διεξαγωγή των πειραμάτων που αποτελούν και το μεγαλύτερο κομμάτι αυτής, ήταν πραγματικά καταλυτική. Καθημερινά μέσω εκτενών συζητήσεων δεχόταν να μου επιλύσει οποιαδήποτε απορία και να μου κεντρίσει το ενδιαφέρον ώστε να προχωρήσω ένα βήμα παράπανω.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή του Τμήματος Φυσικής κ. Αναστάσιο Γεώργα και τον αναπληρωτή καθηγητή του Τμήματος Επιστήμης των Υλικών κ. Νικόλαο Βάινο, που δέχθηκαν να αξιολογήσουν και να συμμετάσχουν στην τριμελή επιτροπή της παρούσας εργασίας.

Θέλω να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου για την πολύτιμη βοήθεια των φίλων και συνεργατών, και συγκεκριμένα του υποψήφιου διδάκτορα Γεώργιου Χατζηκυριάκου, των μεταπτυχιακών φοιτητών Ειρήνη Παπαγιαννούλη και Νικόλαο Λιάρο, καθώς και της προπτυχιακής φοιτήτριας Μαριαλένας Ακριώτου, που με βοήθησαν σε όλες τις καθημερινές μικρές και μεγάλες δυσκολίες που κατά καιρούς αντιμετώπισα.

Ακόμα ευχαριστώ το ινστιτούτο ΙΤΕ-ΕΙΧΗΜΥΘ για την γραμματειακή και τεχνική υποστήριξη που μου προσέφερε.

Τέλος ευχαριστώ την οικογένεια μου διότι με την αγάπη τους και την πίστη τους σε εμένα κατάφερα να επιτύχω όλους τους στόχους που έχω θέσει μέχρι και σήμερα.

Περίληψη

Την τελευταία χρόνια, υπάρχει έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον για την φασματοσκοπία πλάσματος, η οποία βασίζεται στην μελέτη της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που εκπέμπεται όταν η ύλη βρίσκεται σε κατάσταση ολικού ή μερικού ιονισμού. Έτσι προκειμένου να δημιουργηθεί πλάσμα, απαιτείται να προσφερθεί στο ουδέτερο αρχικά δείγμα, ενέργεια σημαντικής ποσότητας. Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων, την απαιτούμενη ενέργεια την παρείχαν δύο διαφορετικές πηγές: ένα laser Nd-YAG και ένας ηλεκτρικός σπινθηριστής. Οι φασματοσκοπικές αυτές μέθοδοι ονομάζονται Libs (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) και Sibs (Spark Induced Breakdown Spectroscopy) αντίστοιχα. Στην παρούσα ειδική ερευνητική εργασία, οι τεχνικές αυτές εφαρμόζονται για την επαγωγή πλάσματος σε δύο διαφορετικά δείγματα: σε ατμοσφαιρικό αέρα και σε προ-αναμεμειγμένα μίγματα υδρογονάνθρακα-αέρα. Αρχικά λοιπόν, μελετήθηκαν ποιοτικά τα φάσματα εκπομπής πλάσματος επαγόμενου από τους δύο σπινθήρες για να συλλεχθούν πληροφορίες για το οξειδωτικό μέσο, εν προκειμένω του αέρα και στη συνέχεια, συγκρίθηκαν με τα φάσματα εκπομπής πλάσματος σε φλόγες. Επιπλέον, η φασματοσκοπία πλάσματος χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη μιγμάτων με διαφορετική αναλογία καυσίμου προς οξειδωτικό μέσο το κάθενα, μέγεθος που εκφράζεται μέσω του λόγου ισοδυναμίας, φ. Τέλος, συσχετίστηκε η ολική ένταση της μοριακής ταινίας του ελεύθερου ριζικού κυανίου (CN), ενδιάμεσο προϊόν της καύσης, με το φ όπου και διαπιστώθηκε η γραμμική σχέση που συνδέει τις παραπάνω ποσότητες. Αποτέλεσμα αυτής της εργασίας αποτελεί το γεγονός ότι οι τεχνικές αυτές θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σαν διαγνωστικά εργαλεία για τη μελέτη φλογών άγνωστης περιεκτικότητας σε καύσιμο όχι μόνο στους εργαστηριακούς χώρους αλλά και σε in-situ περιβάλλοντα.

Abstract

Over the past few years, there has been an intense research interest over the plasma spectroscopy, which is based on the study of the electromagnetic radiation propagated by matter in total or partial ionized state. Hence, in order to create plasma, it is necessary to provide the neutral sample with a significant amount of energy. During the experimental procedures, the required energy was provided by two different energy sources, a laser Nd-YAG and an electrical scintillator. The afore-mentioned spectroscopic methods are called Libs (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) and Sibs (Spark Induced Breakdown Spectroscopy), respectively. In the present study, these techniques are applied to induce plasma in atmospheric air and in premixed flammable hydrocarbon-air mixtures. At first, the emission spectra of plasma induced by the two sparks were qualitatively analyzed in order to capture data concerning the oxidizing agent, namely the air. Then the spectra were compared to the spectra of the plasma in flame. Moreover, plasma spectroscopy was used to study combustible mixtures of different fuel concentrations, which are characterized by the equivalence ratio, φ. Finally, the total intensity of the molecular band of the free radical cyanogens (CN), known meta-stable product of the combustion was correlated to φ. This correlation demonstrates that the growth of the CN band with the amount of fuel in the mixture is evident and simple linear correlation exists between them. The major result of this study is the fact that these techniques could possibly be used as diagnostic and analytical tools for the study of flames of unknown fuel concentration, not only in the laboratory but also in field conditions.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Εισαγωγή **3**

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Φασματοσκοπία πλάσματος επαγόμενου από laser **5**

2.1 Εισαγωγή 5

2.2 Σχηματισμός πλάσματος από laser 8

2.3 Τύποι ακτινοβολίας και χρονική εξέλιξη πλάσματος 9

2.4 Θερμοδυναμική Ισορροπία και Τοπική Θερμοδυναμική Ισορροπία 13

2.5 Νόμος Boltzmann & Νόμος Saha 14

2.6 Ένταση φασματικών γραμμών και μηχανισμοί διαπλάτυνση 16

2.7 Θερμοκρασία πλάσματος 19

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Μελέτη πλάσματος με τις τεχνικές LIBS και SIBS **22**

3.1 Εισαγωγή 22

3.2 Κατηγοριοποίηση φλογών και βασικές έννοιες καύσης 23

3.3 Ρόλος πειραματικής διάταξης 27

3.4 Πειραματική διάταξη-Επαγωγή πλάσματος από ηλεκτρικό σπινθύρα 27

3.5 Πειραματική διάταξη-Επαγωγή πλάσματος από Laser 30

3.6 Φασματογράφοι 31

3.6.1 Φασματογράφος AvaSpec-2048-USB2 της Avantes (Φ_A) 31

3.6.2 Jobin Yvon HR460 με ICCD detector, Andor-iStar, Φ_{JY} 32

3.7 Φασματικά Πανοράματα 34

3.7.1 Πλάσμα επαγόμενο από Laser καταγεγραμμένο από τον ανιχνευτή CCD του φασματογράφου Avantes, Φ_A 34

3.7.2 Πλάσμα επαγόμενο από laser καταγεγραμμένο από τον ανιχνευτή CCD του φασματογράφου Jobin-Yvon, Φ_{JY} 45

3.7.3Πλάσμα επαγόμενο από ηλεκτρικό σπινθήρα καταγεγραμμένο από τον ανιχνευτή CCD του φασματογράφου Avantes, Φ_{A} 55

3.7.4Πλάσμα επαγόμενο από ηλεκτρικό σπινθήρα καταγεγραμμένο από τον ανιχνευτή CCD του φασματογράφου Jobin-Yvon, Φ_{JY} 68

3.8 Χρονική εξέλιξη της έντασης των φασματικών γραμμών 73

3.8.1 Μελέτη των ατομικών γραμμών του οξυγόνου 73

3.8.2 Μελέτη της μοριακής ταινίας του κυανίου 83

3.9 Υπολογισμός θερμοκρασίας του πλάσματος – Χρονική εξέλιξη της θερμοκρασίας 90

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Αποτελέσματα-Συμπεράσματα **100**

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α: Κύκλωμα Ηλεκτρικού Σπινθηριστή **104**

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ **107**

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

Στην φυσική, ο όρος πλάσμα χρησιμοποιείται για να περιγράψει ύλη που είναι σε κάποιο βαθμό ιονισμένη. Η ύπαρξη φορέων, ηλεκτρονίων/ιόντων, καθιστά το πλάσμα ηλεκτρικά αγώγιμο με αποτέλεσμα να αλληλεπιδρά ισχυρά με ηλεκτρομαγνητικά πεδία.

Το πλάσμα αρχικά περιγράφηκε από τον Sir W.Crookes το 1879 σαν μία ακτινοβολούσα ύλη όταν παρατηρήθηκε μέσα σε ένα σωλήνα. Η φύση αυτής της ύλης μελετήθηκε και από τον Βρετανό Sir J.J. Thomson το 1897. Ο τελικός ορισμός δόθηκε από τον Irving Langmuir το 1928[1]:

> *Except near the electrodes, where there are sheaths containing very few electrons, the ionized gas contains ions and electrons in about equal numbers so that the resultant space charge is very small. We shall use the name plasma to describe this region containing balanced charges of ions and electrons.*
>
> *Με εξαίρεση κοντά στα ηλεκτρόδια όπου εκεί υπάρχουν λίγα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας, το ιονισμένο αέριο περιέχει ιόντα και ηλεκτρόνια σε ίσο περίπου αριθμό, έτσι ώστε το ολικό φορτίο στο χώρο να είναι πολύ μικρό. Θα χρησιμοποιήσουμε τον όρο πλάσμα για να περιγράψουμε την περιοχή που περιέχει ίσο αριθμό ιόντων και ηλεκτρονίων.*

Οι μελέτες του Langmuir ήταν η αρχή της Φυσικής του Πλάσματος και σήμερα αποτελούν το θεωρητικό υπόβαθρο για τις περισσότερες διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο πλάσμα[2]. Η παρούσα ειδική ερευνητική εργασία πραγματεύεται τη δημιουργία πλάσματος επαγόμενου με δύο διαφορετικούς τρόπους, μέσω ηλεκτρικού σπινθήρα (μέθοδος SIBS: Spark Induced Breakdown Spectroscopy) και μέσω laser (μέθοδος LIBS: Laser Induced Breakdown Spectroscopy). Έτσι, στο

επόμενο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι βασικές έννοιες για το πλάσμα και για την μέθοδο LIBS ενώ στο κεφάλαιο 3 περιγράφονται τα χαρακτηριστικά στοιχεία της καύσης και αναλύονται οι πειραματικές διατάξεις και τα δεδομένα. Τέλος, στο κεφάλαιο 4 συνοψίζονται όλα τα αποτελέσματα που εξήχθηκαν κατά την διάρκεια των πειραμάτων.

Κεφάλαιο 2

Φασματοσκοπία πλάσματος επαγόμενου από laser

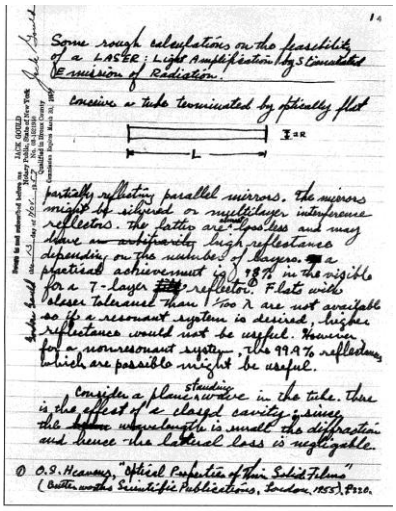
2.1 Εισαγωγή

Το 1917, ο Albert Einstein έθεσε το θεωρητικό υπόβαθρο για το laser στην δημοσίευσή του *"Zur Quantentheorie der Strahlung"* (On the Quantum Theory of Radiation) μέσω της αναδιατύπωσης των νόμων του Max Planck για την ακτινοβολία, βασισμένη στους συντελεστές πιθανότητας (Einstein coefficients) για την απορρόφηση, την αυθόρμητη και την εξαναγκασμένη εκπομπή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας[3]. Το 1928, ο φυσικός R. W. Ladenburg επιβεβαίωσε την ύπαρξη φαινομένων σύμφωνης εκπομπής και αρνητικής απορρόφησης[4]. Το 1939, ο V. A. Fabrikan προέβλεψε την χρήση του εκπεμπόμενου φωτός για την ενίσχυση των *"short waves"*, πράγμα που υλοποιήθηκε 15 χρόνια αργότερα από τον C. Townes και τους φοιτητές του J. Gordon και H. J. Zeiger.

Κατασκευάστηκε λοιπόν η πρώτη συσκευή ενίσχυσης μικροκυμάτων, η οποία είχε τις ίδιες αρχές λειτουργίας με το laser, με την διαφορά ότι ενίσχυε ακτινοβολίες στην περιοχή αποκλειστικά των μικροκυμάτων σε αντίθεση με το laser που ενισχύει ακτινοβολίες που ανήκουν σχεδόν σε ολόκληρο το φάσμα δηλαδή στο υπεριώδες, στο ορατό και στο υπέρυθρο αλλά και όχι μόνο. Παρόλα αυτά, η συσκευή αυτή αδυνατούσε να εκπέμψει συνεχώς, πρόβλημα το οποίο έλυσαν οι Ρώσοι N.Basov και A.Prokhorov. Χρησιμοποιώντας παραπάνω από δύο κβαντικά επίπεδα, κατάφεραν να δημιουργήσουν το πρώτο MASER **(M**icrowave **A**mplification by **S**timulated **E**mission of **R**adiation). Η συσκευή αυτή είχε τη δυνατότητα να εξασφαλίζει την αναστροφή πληθυσμών συνεχώς και να εκπέμπει σύμφωνη ακτινοβολία.

Το 1957 ο C.Townes και ο A.Schawlow στα εργαστήρια της Bell ξεκίνησαν μία έρευνα για την ενίσχυση υπέρυθρης ακτινοβολίας. Όμως στη συνέχεια εγκατέλειψαν την αρχική τους ιδέα και επικεντρώθηκαν στην ενίσχυση ακτινοβολίας με μήκη κύματος στην ορατή περιοχή. Η ιδέα ονομάστηκε οπτικό maser και κατοχυρώθηκε από τα Bell Labs το 1958 με τη σχετική δημοσίευση στο περιοδικό Physical Review[5].

Ταυτόχρονα στο Πανεπιστήμιο Columbia, ο G.Gould κατά την διδακτορική του διατριβή ασχολήθηκε με τα διεγερμένα επίπεδα του Θαλλίου (Ti). Το Νοέμβριο του 1957, ο Gould συναντήθηκε με τον Townes όπου μίλησαν για την εκπομπή φωτός και λίγους μήνες αργότερα, ο Gould πρότεινε για πρώτη φορά μία συσκευή, το laser, η οποία ήταν εξοπλισμένη με ένα οπτικό αντηχείο. Έτσι σε ένα συνέδριο το 1959, παρουσίασε την έρευνά του με τίτλο "*The LASER, Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation"*.


Some rough calculations on the feasibility of a LASER: Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation.

consisting of a tube terminated by optically flat

partially reflecting parallel mirrors. The mirrors might be silvered or multilayer interference reflectors. The latter are lossless and may have an arbitrarily high reflectance depending on the number of layers. A practical achievement is 98% in the visible for a 7-layer reflector. Plate with closer tolerance than 1/20 λ are not available so if a resonant system is desired, higher reflectance would not be useful. However for a nonresonant system, the 99.9% reflectance which are possible might be useful.

Consider a plane wave standing in the tube. There is the effect of a closed cavity since the [illegible] wavelength is small the diffraction and hence the lateral loss is negligable.

O. S. Heavens, "Optical Properties of Thin Solid Films" (Butterworths Scientific Publications, London, 1955), p. 220.

Εικόνα 2.1 Η πρώτη σελίδα του τετραδίου του Gordon Gould όπου χρησιμοποίησε για πρώτη φόρα το ακρωνύμιο *LASER* και περιέγραψε τις βασικές αρχές λειτουργίας του στις *13 Νοεμβρίου 1957[6]*.

Αρκετά χρόνια αργότερα, το 1980 κάνει την εμφάνισή της, η χρήση του laser για δημιουργία πλάσματος, μία τεχνική η οποία καλείται LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy)[7,8]. Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στο γεγονός ότι η ένταση της δέσμης laser, η οποία είναι αρκετά υψηλή, μπορεί να προκαλέσει διηλεκτρική κατάρρευση του μέσου (dielectric breakdown) και κατά συνέπεια διάσπαση της ύλης στα μόρια ή/και άτομα από τα οποία αποτελείται[9-12]. Έτσι, μετά τη δημιουργία τους, αυτά διεγείρονται ή ακόμα και ιονίζονται, δημιουργώντας πλάσμα. Ένας ορισμός για το πλάσμα είναι το σύστημα το οποίο είναι σε κατάσταση ολικού ή μερικού ιονισμού διατηρώντας όμως συνολικά την ηλεκτρική του ουδετερότητα. Τέλος, κατά την αποδιέγερση, διαδικασία που συμβαίνει κατά την ψύξη του πλάσματος, παρατηρείται εκπομπή τόσο μοριακών ταινιών (molecular bands) όσο και ατομικών γραμμών (atomic lines).

Σήμερα, η τεχνική LIBS έχει εξελιχθεί σημαντικά σε σχέση με την αρχική της εκδοχή και έχει προταθεί για πληθώρα εφαρμογών σε πολλούς και διαφορετικούς τομείς της επιστημονικής δραστηριότητας. Μια από τις σημαντικότερες εφαρμογές της είναι η ανίχνευση επικίνδυνων υλικών και ο έλεγχος διάφορων μεταλλουργικών διεργασιών όπου κυρίως παρακολουθείται on-line και in-situ η σύσταση του χάλυβα[13-15]. Κάτι παρόμοιο συμβαίνει και στην περίπτωση της περιβαλλοντικής μόλυνσης, όπου μελετάται η ύπαρξη βαρέων μετάλλων[16,17]. Επίσης, η τεχνική LIBS έχει προταθεί για την ταυτοποίηση των πλαστικών για εφαρμογές ανακύκλωσης[18-20]. Ακόμα και στον τομέα των τεχνών βρίσκει πεδίο εφαρμογών η τεχνική αυτή. Μέσω της αναγνώρισης χρωμάτων, λαδιών και βερνικιών μπορεί να διευκρινιστεί η προέλευση των έργων τέχνης δηλαδή η χρονική περίοδος, η περιοχή και οι καλλιτέχνες που τα δημιούργησαν[21-23]. Τέλος, υπάρχουν και εφαρμογές στον τομέα της Ιατρικής, όπου η τεχνική βοηθά στην μελέτη τόσο βιολογικών δειγμάτων όπως λόγου χάρην δόντια και ιστοί καθώς και φαρμακευτικών προϊόντων[24-26].

Τα τελευταία χρόνια, η τεχνική LIBS εξελίσσεται συνεχώς, αφού οι πιθανές εφαρμογές της αλλά και η σχετική τεχνολογία που ενσωματώνει μια τέτοια διάταξη συνεχώς αυξάνονται και βελτιώνονται αντίστοιχα. Ταυτόχρονα, αυξάνονται και οι

απαιτήσεις για την βελτιστοποίησή της με αποτέλεσμα να την καθίσταται μία από τις πλέον ενδιαφέρουσες τεχνικές.

2.2 Σχηματισμός πλάσματος από Laser

Όταν μία δέσμη laser πυκνότητας ενέργειας της τάξης του 10^8 W/cm^2 έρθει σε επαφή με ένα υλικό, τότε δημιουργείται πλάσμα μέσω των ακόλουθων διαδικασιών. Αρχικά, καθώς η δέσμη του laser εστιάζεται σε ένα δείγμα τότε διεγείρονται τα ηλεκτρόνια των ατόμων του υλικού που βρίσκονται πλησίον της περιοχής εστίασης της δέσμης, αφού το υλικό απορροφά την ακτινοβολία του laser[27]. Αυτός ο μηχανισμός ονομάζεται απορρόφηση της ακτινοβολίας του laser από τα υπάρχοντα ελεύθερα ηλεκτρόνια.

Στη συνέχεια, τα ελεύθερα αυτά ηλεκτρόνια λόγω της αυξημένης κινητικής τους ενέργειας, μπορούν να προκαλέσουν την διέγερση ή τον ιονισμό των ηλεκτρονίων των ουδέτερων μορίων/ατόμων του υλικού μέσω κρούσεων με αυτά, με αποτέλεσμα την δημιουργία νέων φορέων, δηλαδή ιόντων και άλλων επιπλέον ελεύθερων ηλεκτρονίων[28-30]. Όπως εμφανίζεται σχηματικά στην αντίδραση που ακολουθεί, μέσω αυτού του μηχανισμού είναι δυνατόν να επιτευχθεί εκθετική αύξηση του αριθμού των ηλεκτρονίων.

$$e^- + M \rightarrow 2e^- + M^+ \qquad (2.1)$$

Η δεύτερη διεργασία που συντελείται είναι η ταυτόχρονη απορρόφηση περισσότερων του ενός φωτονίου από ένα άτομο/μόριο, γεγονός που μπορεί επίσης να οδηγήσει στον ιονισμό του[28-30]. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται πολυφωτονικός ιονισμός και σχηματικά αποδίδεται με την παρακάτω εξίσωση:

$$M + mh\nu \rightarrow M^+ + e^- \qquad (2.2)$$

Η βασικότερη διαφορά μεταξύ των δύο παραπάνω διεργασιών, είναι ότι ο πρώτος τρόπος εμφανίζεται κυρίως κατά την χρήση ακτινοβολιών laser μεγάλου μήκους κύματος σε περιβάλλοντα υψηλής πίεσης, ενώ αντίθετα, ο δεύτερος τρόπος είναι ισχυρότερος όταν πρόκειται για ακτινοβολίες laser με μικρά μήκη κύματος και σε περιβάλλοντα όπου υπάρχουν σχετικά χαμηλές πιέσεις. Και οι δύο τρόποι όμως έχουν αποτέλεσμα την δημιουργία πλάσματος, το οποίο κατά την αποδιέγερση του εκπέμπει ακτινοβολία.

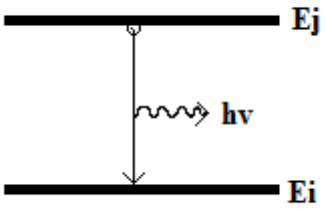
2.3 Τύποι ακτινοβολίας και χρονική εξέλιξη πλάσματος

Μετά τη δημιουργία του πλάσματος, ακολουθεί η ψύξη του, με τα διεγερμένα άτομα και ιόντα καθώς επίσης και τα ελεύθερα ηλεκτρόνια να εκπέμπουν χαρακτηριστικές ακτινοβολίες καθώς αποδιεγείρονται. Ειδικότερα, για τα διεγερμένα άτομα και ιόντα, η ακτινοβολία που εκπέμπουν οφείλεται σε ατομικές και μοριακές αποδιεγέρσεις.

Σε ατομικό επίπεδο, οι ακτινοβολίες οφείλονται σε μεταβάσεις μεταξύ δέσμιων, δέσμιων-ελεύθερων και τέλος μεταξύ ελεύθερων καταστάσεων[31-33]. Στην περίπτωση μεταξύ δέσμιων καταστάσεων, το φάσμα είναι γραμμικό και οι μεταβάσεις των ηλεκτρονίων γίνονται μεταξύ κβαντισμένων ενεργειακών επιπέδων σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση:

$$\mathrm{E}_j - E_i = h \cdot \nu_{ij} \qquad (2.3)$$

όπου $\mathbf{E_i}$ η ενέργεια της κατώτερης στάθμης, $\mathbf{E_j}$ η ενέργεια της ανώτερης στάθμης, **h** η σταθερά του Planck και **ν** η συχνότητα του εκπεμπόμενου φωτονίου.



Εικόνα 2.2 Ηλεκτρονική μετάβαση μεταξύ των ενεργειακών επιπέδων E_j και E_i

Οι μεταβάσεις μεταξύ διαφορετικών επιπέδων ιονισμού ανήκουν στην κατηγορία δέσμιων-ελεύθερων. Το φάσμα που λαμβάνεται σε αυτή την περίπτωση χαρακτηρίζεται ως συνεχές, αν και παρουσιάζεται μία δομή. Τέλος, στις μεταβάσεις μεταξύ μη δέσμιων καταστάσεων, το φάσμα είναι συνεχές και οφείλεται στην επιτάχυνση ή την επιβράδυνση κινούμενων φορτίων. Σε αυτή την κατηγορία, συμπεριλαμβάνεται επίσης και η ακτινοβολία Bremsstrahlung κατά την οποία φορτισμένα σωμάτια που βρίσκονται μέσα σε ηλεκτρομαγνητικά πεδία συγκρούονται.

Στο φάσμα εκπομπής ενός πλάσματος μπορεί να εμφανιστούν όμως και μοριακές ταινίες, χαρακτηριστικές του μοριακού φάσματος. Γενικά, τα μοριακά φάσματα είναι πολύ πιο σύνθετα από τα ατομικά καθώς τα μόρια έχουν την δυνατότητα να περιστρέφονται και να δονούνται[34]. Για αυτό το λόγο, η ενέργεια αποτελεί το άθροισμα της πυρηνικής (E_{nucl}) και ηλεκτρονιακής (E_{elec}) ενέργειας και δίδεται από τη σχέση:

$$E_{tot} = E_{nucl} + E_{elec} \qquad (2.4)$$

Όμως και η πυρηνική ενέργεια E_{nucl} απαρτίζεται από επί μέρους ενέργειες:

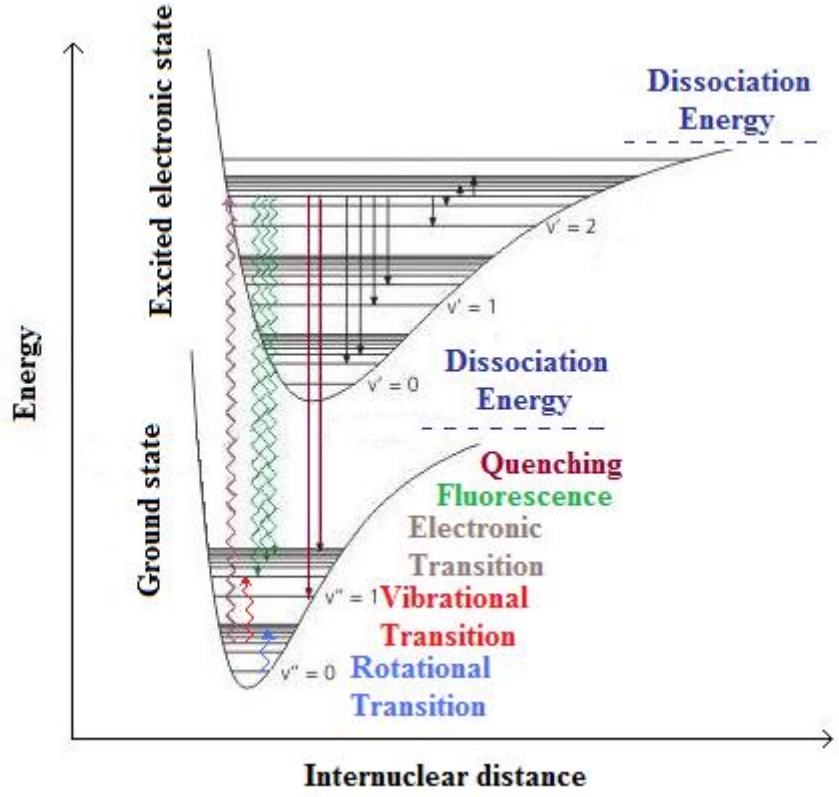
$$E_{nucl} = E_{trans} + E_{rot} + E_{vibr} \qquad (2.5)$$

όπου E_{trans} είναι η ενέργεια παράλληλης μετακίνησης του μορίου, E_{rot} η ενέργεια περιστροφής και E_{vib} η ενέργεια ταλάντωσης (δόνησης). Διευκρινίζεται ότι στην μελέτη των ηλεκτρονιακών διεγέρσεων και εσωτερικών κινήσεων του μορίου δεν

ενδιαφέρει η E_{trans}. Οπότε συνδυάζοντας τις εξισώσεις (2.4) και (2.5) συμπεραίνεται ότι η ενέργεια ενός μορίου δίδεται από το παρακάτω άθροισμα:

$$E_{nucl} = E_{elec} + E_{rot} + E_{vibr} \qquad (2.6)$$

Στην Εικόνα 2.3, δίδονται σχηματικά, οι ενεργειακές στάθμες ενός διατομικού μορίου, όπου εμφανίζεται καθαρά ότι κάθε ηλεκτρονική στάθμη υποδιαιρείται σε στάθμες ταλαντώσεων, οι οποίες χαρακτηρίζονται από τον κβαντικό αριθμό ταλάντωσης *υ*, ενώ κάθε στάθμη ταλάντωσης υποδιαιρείται σε στάθμες περιστροφής των οποίων η ενέργεια χαρακτηρίζεται από τον κβαντικό αριθμό J.



Εικόνα 2.3 Ενεργειακό διάγραμμα διατομικού μορίου.

Οι ενεργειακές στάθμες λόγω περιστροφής έχουν μικρή διαφορά μεταξύ τους και επομένως μεταπτώσεις μεταξύ γειτονικών σταθμών λαμβάνουν χώρα σε χαμηλές συχνότητες (ή μεγάλα μήκη κύματος). Τέτοιες μεταπτώσεις δίδουν τα φάσματα

περιστροφής (rotational spectra) τα οποία μετρώνται στην περιοχή των μικροκυμάτων και του υπερύθρου, δηλαδή 1cm^{-1} (10^4 μm) έως περίπου 10^2 cm^{-1} (10^2 μm).

Η απόσταση μεταξύ δονητικών ενεργειακών σταθμών είναι μεγαλύτερη, με αποτέλεσμα οι σχετικές ενεργειακές μεταπτώσεις να λαμβάνουν χώρα σε μεγαλύτερες συχνότητες (μικρότερα μήκη κύματος) απ' ότι οι μεταπτώσεις λόγω περιστροφής. Τα δονητικά φάσματα (vibrational spectra) μετρούνται συνήθως στην περιοχή 10^2 cm^{-1} (10^2 μm) έως 10^4 cm^{-1} (1μm) δηλαδή στην περιοχή υπερύθρου.

Τέλος, η μεγάλη ενεργειακή απόσταση μεταξύ των ηλεκτρονικών ενεργειακών σταθμών έχει ως αποτέλεσμα τα αντίστοιχα ηλεκτρονικά φάσματα (electronic spectra) να κυμαίνονται στην περιοχή 10^4 cm^{-1} (1μm) έως 10^5 cm^{-1} (0.1 μm) (περιοχή ορατού και υπεριώδους). Κατά τις μεταβάσεις λοιπόν είναι δυνατόν να μεταβληθούν ένας, δύο ή και όλοι οι κβαντικοί αριθμοί ταυτόχρονα που αντιστοιχούν σε κάθε ένα ενεργειακό επίπεδο. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την πολυπλοκότητα του μοριακού φάσματος σε σχέση με το ατομικό όπου εκεί μόνο μεταβολές στην ηλεκτρονική ενέργεια απαντώνται.

Πρέπει εδώ να επισημανθεί ότι το ποσοστό των προαναφερθέντων ακτινοβολιών εξαρτάται από τους πληθυσμούς των ενεργειακών επιπέδων, δηλαδή από τον βαθμό διέγερσης/ιονισμού του πλάσματος. Έτσι, ανάλογα με την ηλεκτρονική θερμοκρασία και πυκνότητα, τις διαστάσεις και τη χρονική στιγμή κατά την οποία λαμβάνεται το φάσμα του πλάσματος, μεταβάλλεται ο βαθμός ιονισμού του και στο φάσμα παρουσιάζονται η γραμμική και η συνεχής ακτινοβολία με διάφορες σχετικές εντάσεις.

Αναλυτικότερα, ενώ κατά τις πρώτες χρονικές στιγμές της δημιουργίας του πλάσματος, δηλαδή τις πρώτες εκατοντάδες nanosecond, κυριαρχούν η ακτινοβολία λόγω της ακτινοβολίας Bremsstrahlung καθώς και οι φασματικές γραμμές ιονισμένων ατόμων, με την πάροδο του χρόνου, το συνεχές υπόβαθρο υποχωρεί σημαντικά. Το πλάσμα ψύχεται και εξαιτίας αυτής της μείωσης της θερμοκρασίας και της ηλεκτρονικής πυκνότητάς του, στο φάσμα επικρατούν οι φασματικές γραμμές εκπομπής των διεγερμένων (ουδέτερων) ατόμων και οι μοριακής προέλευσης ταινίες.

Με δεδομένο ότι η μορφή του φάσματος είναι ένα χρονο-εξαρτώμενο μέγεθος, σημαντικό ρόλο παίζει αφενός η χρονική στιγμή της καταγραφής του και αφετέρου η διάρκεια της καταγραφής του. Έτσι, με την βοήθεια των συσκευών καταγραφής, δίνεται η δυνατότητα εισαγωγής δύο διαφορετικών χρόνων. Αρχικά, ενός χρόνου καθυστέρησης της έναρξης της παρατήρησης (time delay) από τη στιγμή της δημιουργίας του πλάσματος, δηλαδή από τη στιγμή που αλληλεπιδρά η δέσμη laser με το υλικό, μέχρι τη χρονική στιγμή της έναρξης της καταγραφής (όπου το συνεχές υπόβαθρο έχει υποχωρήσει σε σημαντικό βαθμό). Καθώς και ενός δεύτερου χρόνου, που αντιστοιχεί στο χρόνο διάρκειας της καταγραφής και ο οποίος ονομάζεται χρόνος ολοκλήρωσης (integration time) ή χρονικό παράθυρο μέτρησης (time width). Όπως είναι αυτονόητο με την αύξηση του time delay η ένταση του φάσματος μειώνεται διότι το πλάσμα ψύχεται, ενώ αντίθετα με αύξηση του time width η ένταση αυξάνεται (όχι όμως με τον ίδιο ρυθμό όπως κατά την ψύξη του πλάσματος). Ο σωστός συνδυασμός των χρονισμών αυτών αποτελεί μία από τις σημαντικότερες πειραματικές παραμέτρους και εξασφαλίζει την καλή και ευκρινή αποτύπωση των φασμάτων όπου βάσει της ανάλυσης τους θα εξαχθούν συμπεράσματα τόσο για την χρονική εξέλιξη ατομικών γραμμών και μοριακών ταινιών όσο και για την θερμοκρασία του πλάσματος.

2.4 Θερμοδυναμική Ισορροπία (Θ.Ι.) και Τοπική Θερμοδυναμική Ισορροπία (Τ.Θ.Ι.)

Η μελέτη του πλάσματος είναι σε μεγάλο βαθμό συνυφασμένη με τη μελέτη των θερμοδυναμικών του μεταβλητών. Οι κυριότερες μεταβλητές για τις δικές μας μελέτες είναι η θερμοκρασία, η πίεση και μερικές φορές οι συγκεντρώσεις των διαφόρων στοιχείων που περιέχει το υλικό. Προκειμένου να υπολογιστούν αυτές οι μεταβλητές, συχνά θεωρείται ότι το πλάσμα βρίσκεται σε Θερμοδυναμική Ισορροπία, η οποία είναι μια ιδανική κατάσταση που σπάνια πληρείται στην πράξη. Στην ιδανική αυτή κατάσταση, το πλάσμα είναι ομογενές, το οπτικό του βάθος είναι μεγαλύτερο

της μονάδας και δεν παρατηρείται εκπομπή ακτινοβολίας, διότι ότι εκπέμπεται επαναπορροφάται από το ίδιο το πλάσμα[35].

Όμως για την φασματοσκοπική μελέτη του πλάσματος είναι αναγκαίο το πλάσμα να είναι οπτικά λεπτό. Τότε, εάν ο ρυθμός κρούσεων υπερβαίνει τον ρυθμό αυθόρμητης εκπομπής, θεωρείται γενικά ότι το σύστημα είναι σε κατάσταση Τοπικής Θερμοδυναμικής Ισορροπίας, η οποία επιτρέπει την χρήση των σχέσεων της Θερμοδυναμικής Ισορροπίας για όλα τα παραπάνω μεγέθη με μοναδική εξαίρεση τη συνάρτηση της κατανομής της ακτινοβολίας. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να μπορεί να προσδιοριστεί η ηλεκτρονική θερμοκρασία μέσω του τύπου (2.7), ο οποίος παρουσιάζεται αναλυτικά στην επόμενη παράγραφο και ο οποίος συνδέει το λόγο των πληθυσμών των ατόμων μίας διεγερμένης στάθμης με τον πληθυσμό των ατόμων της θεμελιώδους με τη θερμοκρασία.

2.5 Νόμος Boltzmann & Νόμος Saha

Θεωρώντας ένα αέριο σύστημα όγκου 1cm^3 το οποίο περιέχει n ταυτόσημα άτομα, τότε ένα ποσοστό τους θα βρίσκεται σε μία διεγερμένη κατάσταση. Εάν αποδειχθεί ακόμα ότι στο πλάσμα υπάρχει Θερμοδυναμική Ισορροπία ή Τοπική Θερμοδυναμική Ισορροπία, τότε ο πληθυσμός n_i αυτών των ατόμων που βρίσκονται στο i-οστό κβαντικό επίπεδο ενέργειας E_i, περιγράφεται από το Νόμο του Boltzmann σύμφωνα με τη σχέση:

$$\frac{n_i}{n_o} = \frac{g_i}{U(T)} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \qquad (2.7)$$

όπου $\mathbf{n_o}$ ο πληθυσμός των ατόμων που βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση, $\mathbf{n_i}$ ο πληθυσμός των διεγερμένων ατόμων της i-οστής διεγερμένης κατάστασης, $\mathbf{g_i}$ το στατιστικό βάρος του αντίστοιχου επιπέδου, **U(T)** η συνάρτηση επιμερισμού, $\mathbf{E_i}$ η ενέργεια του διεγερμένου επιπέδου **i**, **k** η σταθερά Boltzmann και **T** η θερμοκρασία του πλάσματος[35].

Για τον προσδιορισμό όμως αυτού του πληθυσμού, είναι απαραίτητος ο υπολογισμός τόσο των τιμών των στατιστικών βαρών g_i του i-στου διεγερμένου επιπέδου όσο και της συνάρτησης επιμερισμού. Το στατιστικό βάρος του i-στου διεγερμένου ατομικού επιπέδου υπολογίζεται από τον τύπο:

$$g_i = 2J_i + 1 \qquad (2.8)$$

όπου J_i είναι ο κβαντικός αριθμός της στροφορμής του επιπέδου i.

Η συνάρτηση επιμερισμού υπολογίζεται μέσω της σχέσης (2.9) λαμβάνοντας υπόψη όλα τα ενεργειακά επίπεδα του ουδέτερου ατόμου που μεσολαβούν μεταξύ της θεμελιώδους στάθμης και του επιπέδου ιονισμού:

$$U(T) = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \qquad (2.9)$$

Όμως, πρέπει να διευκρινιστεί ότι η εξίσωση (2.7) δεν έχει γενική εφαρμογή. Έτσι, κατά την περίπτωση όπου μελετάται η σχέση μεταξύ των ατόμων δύο ενεργειακών καταστάσεων με διαφορετικό βαθμό ιονισμού, πρέπει η εξίσωση Boltzmann να γενικευτεί. Ο τύπος που προκύπτει καλείται εξίσωση Saha και παρουσιάζει τον λόγο των ιονισμένων ατόμων n_{z-1} που βρίσκονται στον (z-1) βαθμό ιονισμού, ως προς τα άτομα n_z με βαθμό ιονισμού z όπως δίνεται από τη σχέση που ακολουθεί:

$$n_e \frac{n_z}{n_{z-1}} = S_{z-1}(T) = 2\frac{U_z(T)}{U_{z-1}(T)}\frac{(2\pi m_0 kT)^{3/2}}{h^3}\exp\left(-\frac{\chi_{z-1} - \Delta\chi_{z-1}}{kT}\right) \qquad (2.10)$$

Όπου: $\mathbf{n_{z-1}}$, $\mathbf{n_z}$ οι πυκνότητες σωματιδίων σε κάθε βαθμό ιονισμού, $\mathbf{n_e}$ ηλεκτρονική πυκνότητα, $\mathbf{U_{z-1}(T)}$, $\mathbf{U_z(T)}$ οι συναρτήσεις επιμερισμού των επιπέδων ιονισμού αντίστοιχα, $\mathbf{m_0}$ η μάζα ηρεμίας του ηλεκτρονίου, $\mathbf{\Delta\chi_{z-1}}$ η μείωση του δυναμικού ιονισμού και $\mathbf{\chi_{z-1}}$ το όριο του ιονισμού. Τέλος πρέπει να σημειωθεί ότι για z=1 αντιστοιχούν τα ουδέτερα άτομα, ενώ για z=2 αντιστοιχούν τα μία φορά ιονισμένα κλπ., ενώ ακόμα η μείωση του δυναμικού $\Delta\chi_{z-1}$ οφείλεται στις αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονίων-ιόντων.

2.6 Ένταση φασματικών γραμμών και μηχανισμοί διαπλάτυνσης

Γενικά, η ανάλυση και η μελέτη της εκπομπής του πλάσματος μπορεί να παρέχει χρήσιμες πληροφορίες τόσο για την ποιοτική όσο και για την ποσοτική σύσταση του πλάσματος. Έτσι, κατά την ποιοτική ανάλυση με την χρήση των μηκών κύματος των χαρακτηριστικών γραμμών μπορεί να γίνει ταυτοποίηση των στοιχείων από τα οποία αποτελείται το υλικό. Αντίστοιχα, με την ποσοτική ανάλυση, μέσω του υπολογισμού των ολικών εντάσεων των ατομικών γραμμών μπορούν να υπολογισθούν τόσο η θερμοκρασία όσο και οι συγκεντρώσεις του κάθε στοιχείου.

Η ένταση των φασματικών γραμμών που οφείλεται αποκλειστικά στην ακτινοβολία πλάσματος, χωρίς άλλη εξωτερική πηγή, περιγράφεται από τη σχέση:

$$I_\nu(\nu) = B_\nu(\nu, T)(1 - e^{-\kappa'(\nu)\tau'}) \qquad (2.11)$$

όπου: $\mathbf{I_\nu(\nu)}$ η ένταση στη συχνότητα ν της γραμμής εκπομπής, $\mathbf{B_\nu(\nu,T)}$ η συνάρτηση του Planck για το μέλαν σώμα, $\boldsymbol{\kappa'(\nu)}$ ο συντελεστής απορρόφησης του πλάσματος και $\boldsymbol{\tau'}$ το οπτικό βάθος του πλάσματος.

Το γινόμενο $\kappa'(\nu)\tau$ ονομάζεται οπτική πυκνότητα του πλάσματος. Ανάλογα λοιπόν με την τιμή που παίρνει η ποσότητα αυτή, διακρίνονται οι ακόλουθες περιπτώσεις: αν η τιμή του γινομένου $\kappa'(\nu)\tau$ είναι μικρότερη της μονάδας, το πλάσμα θεωρείται οπτικά λεπτό, ενώ, αν η τιμή του γινομένου $\kappa'(\nu)\tau$ είναι μεγαλύτερη της μονάδας, τότε το πλάσμα χαρακτηρίζεται οπτικά παχύ. Όμως, στην περίπτωση όπου η τιμή του γινομένου γίνεται πολύ μεγάλη, τότε η ένταση δεν περιγράφεται πλέον από τη σχέση (2.11) αλλά δίνεται αποκλειστικά από τη συνάρτηση του μέλανος σώματος σε θερμοκρασία Τ.

Από τα μετρούμενα φάσματα, συνήθως υπολογίζεται το ολοκλήρωμα Ι της έντασης μίας γραμμής εκπομπής γύρω από την κεντρική της συχνότητα ν_o το οποίο συνδέεται με το $I_\nu(\nu)$ μέσω της σχέσης:

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} I_\nu(\nu)\,\mathrm{d}\nu \qquad (2.12)$$

Άρα η σχέση (2.11) με βάση τη σχέση (2.12) γίνεται:

$$I \cong B_{\nu}\left(\nu_0, T\right) \int_{-\infty}^{+\infty} \left[1 - e^{-\kappa'(\nu)\,\tau'}\right] d\nu \qquad (2.13)$$

Από την τελευταία σχέση, παρατηρείται ότι η συνάρτηση του Planck $B_{\nu}(\nu,T)$ έχει αντικατασταθεί από την $B_{\nu}(\nu_0,T)$ και δεν βρίσκεται εντός του ολοκληρώματος. Αυτό συμβαίνει διότι η συνάρτηση του μέλανος σώματος θεωρείται ότι παραμένει πρακτικά σταθερή για όλο το φασματικό εύρος της γραμμής εκπομπής και άρα είναι ανεξάρτητο της συχνότητας. Η ολική ένταση, όπως φαίνεται από τη παραπάνω σχέση, εξαρτάται από την έκφραση $\kappa'(\nu)\tau$, η οποία με τη σειρά της εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις των διαφόρων ειδών του πλάσματος που καταλαμβάνουν το χαμηλότερο ενεργειακό επίπεδο. Οι συγκεντρώσεις υπολογίζονται μέσω της πυκνότητάς τους n_i η οποία αποτελεί μια ισχυρή συνάρτηση της θερμοκρασίας και περιγράφεται από μια κατανομή Boltzmann, όπως ήδη αναφέρθηκε.

Ειδικότερα, στην περίπτωση χαμηλών συγκεντρώσεων, όπου το πλάσμα θεωρείται οπτικά λεπτό, η ολική ένταση είναι ανάλογη της πυκνότητας. Τότε, το ολοκλήρωμα της τελευταίας εξίσωσης, μέσω αναπτύγματος σε σειρά Taylor κρατώντας τους όρους μικρής τάξης, δίνεται από τη σχέση:

$$I = \frac{h\nu_0 \tau' A_{ki} g_i n_0 e^{-E_k/k_b T}}{U(T)} \qquad (2.14)$$

όπου: **I** η ολική ένταση, **h** η σταθερά του Planck, $\mathbf{\nu_o}$ η χαρακτηριστική συχνότητα, **τ** οπτικό βάθος, $\mathbf{A_{ki}}$ ο συντελεστής Einstein, $\mathbf{g_i}$ το στατιστικό βάρος του επιπέδου, $\mathbf{n_o}$ ο αριθμός των ατόμων στην θεμελιώδη στάθμη, $\mathbf{E_i}$ η ενέργεια του ι-οστού επιπέδου, **k** η σταθερά του Boltzmann, **T** η θερμοκρασία και **U(T)** η συνάρτηση επιμερισμού.

Ο υπολογισμός της έντασης συναρτήσει της συγκέντρωσης, απαιτεί την γνώση της συνάρτησης κατανομής της φασματικής γραμμής $P_{\nu}(\nu)$. Αυτή δίνεται από ένα ολοκλήρωμα συνέλιξης δύο ή περισσοτέρων συναρτήσεων κατανομής, οι οποίες αντιπροσωπεύουν τους κύριους μηχανισμούς διαπλάτυνσης της συγκεκριμένης φασματικής γραμμής. Οι κύριοι μηχανισμοί διαπλάτυνσης είναι η φυσική

διαπλάτυνση, η διαπλάτυνση λόγω Doppler, η διαπλάτυνση λόγω του φαινομένου Stark και τέλος η διαπλάτυνση λόγω κρούσεων[36-38].

Η διαπλάτυνση λόγω κρούσεων οφείλεται στις κρούσεις των ατόμων με γειτονικά άτομα, ηλεκτρόνια και ιόντα κατά τη διάρκεια της κίνησής τους και δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\Delta\nu_c = \frac{u}{l} = \frac{1}{\tau_c} \qquad (2.15)$$

όπου **u** η μέση θερμική ταχύτητα των ατόμων του αερίου, $\boldsymbol{\ell}$ η μέση ελεύθερη διαδρομή των ατόμων μέσα στο πλάσμα και $\boldsymbol{\tau_c}$ ο μέσος χρόνος μεταξύ δύο διαδοχικών κρούσεων.

Η διαπλάτυνση λόγω φαινομένου Doppler είναι συνέπεια της θερμικής κίνησης των ατόμων, η οποία προκαλεί μετατόπιση της συχνότητας του εκπεμπόμενου φωτονίου και δίνεται από τον τύπο:

$$\Delta\nu_D = \nu\sqrt{\frac{3kT}{Am_pc^2}} \qquad (2.16)$$

όπου **ν** η συχνότητα του φωτονίου, **k** η σταθερά Boltzmann, **T** η θερμοκρασία του πλάσματος, **A** ο μαζικός αριθμός του πυρήνα του ατόμου, $\mathbf{m_p}$ η μάζα του πυρήνα και **c** η ταχύτητα του φωτός.

Τέλος, η διαπλάτυνση λόγω φαινομένου Stark οφείλεται στην αλληλεπίδραση του ατόμου με το ηλεκτρικό πεδίο του πλάσματος και η φυσική διαπλάτυνση στην αρχή της απροσδιοριστίας (δηλ. στο χρόνο ζωής των ενεργειακών επιπέδων). Όλες οι παραπάνω διαδικασίες διαπλάτυνσης περιγράφονται από συναρτήσεις της μορφής Gauss εκτός από την περίπτωση της φυσικής διαπλάτυνσης που περιγράφεται από συνάρτηση τύπου Lorentz. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων και των ιόντων επηρεάζουν σημαντικά τις διαπλατύνσεις λόγω κρούσεων και λόγω φαινομένου Stark ενώ αφήνουν ανεπηρέαστους τους άλλους δύο μηχανισμούς.

2.7 Θερμοκρασία πλάσματος

Η θερμοκρασία είναι μία από τις πλέον βασικές παραμέτρους που χαρακτηρίζουν το πλάσμα και ο υπολογισμός της είναι εξαιρετικά σημαντικός. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της είναι αυτή μέσω των διαγραμμάτων Boltzmann από τις φασματικές γραμμές ίδιων στοιχείων[39]. Υπάρχει η δυνατότητα υπολογισμού της και από διαφορετικά στοιχεία (Εξίσωση Saha) αλλά στην παρούσα εργασία δεν εφαρμόστηκε.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η ένταση μίας φασματικής γραμμής δίνεται από τον ακόλουθο τύπο:

$$I = \frac{h\nu_o \tau' A_{ki} g_i n_o e^{-E_k / k_b T}}{U(T)} \qquad (2.17)$$

όπου: **I** η ένταση της φασματικής γραμμής, **h** η σταθερά του Planck, $\mathbf{v_o}$ η συχνότητα, $\boldsymbol{\tau'}$ το οπτικό βάθος του πλάσματος, $\mathbf{A_{ki}}$ η πιθανότητα μετάβασης, $\mathbf{g_i}$ το στατιστικό βάρος του κατώτερου ενεργειακού επιπέδου, $\mathbf{n_o}$ η ατομική πυκνότητα για την θεμελιώδη κατάσταση, **U(T)** η συνάρτηση επιμερισμού, $\mathbf{E_κ}$ η ενέργεια του ανώτερου ενεργειακού επιπέδου, $\mathbf{k_b}$ η σταθερά Boltzmann και τέλος όπου **T** η ζητούμενη θερμοκρασία του πλάσματος.

Έτσι για την περίπτωση που εξετάζουμε δύο διαφορετικές φασματικές γραμμές την (1) και την (2) η παραπάνω σχέση γίνεται αντίστοιχα:

$$I_1 = \frac{h\nu_{01} \tau' A_{ki1} g_{i1} n_1 e^{-E_{k1} / k_b T}}{U_1(T)} \qquad (2.18)$$

$$I_2 = \frac{h\nu_{02} \tau' A_{ki2} g_{i2} n_2 e^{-E_{k2} / k_b T}}{U_2(T)} \qquad (2.19)$$

Όμως θεωρώντας ότι το οπτικό βάθος έχει την ίδια ή παραπλήσια τιμή για τις δύο φασματικές γραμμές ενώ ταυτόχρονα ισχύει η σχέση $h \cdot \nu_i = \lambda_i$ για κάθε μία

από αυτές προκύπτει, για τον υπολογισμό των λόγων των εντάσεων των φασματικών γραμμών, η σχέση:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\lambda_1 \mathrm{A}_{ki1} \mathrm{g}_{\mathrm{i}1} \mathrm{n}_1}{\lambda_2 \mathrm{A}_{ki2} \mathrm{g}_{\mathrm{i}2} \mathrm{n}_2} \cdot \frac{U_2(T)}{U_1(T)} \cdot \mathrm{e}^{-(E_{k1} - E_{k2})/k_b T} \qquad (2.20)$$

Ειδικότερα, στην περίπτωση κατά την οποία οι δύο φασματικές γραμμές ανήκουν και στο ίδιο επίπεδο ιονισμού, τότε απλοποιείται επιπλέον η σχέση (2.20). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι συναρτήσεις επιμερισμού U_1 και U_2 καθώς και οι ατομικές πυκνότητες n_1 και n_2 ισούνται μεταξύ τους και μπορούν να απαλειφθούν από την εξίσωση με αποτέλεσμα αφού λογαριθμηθεί η σχέση να προκύπτει:

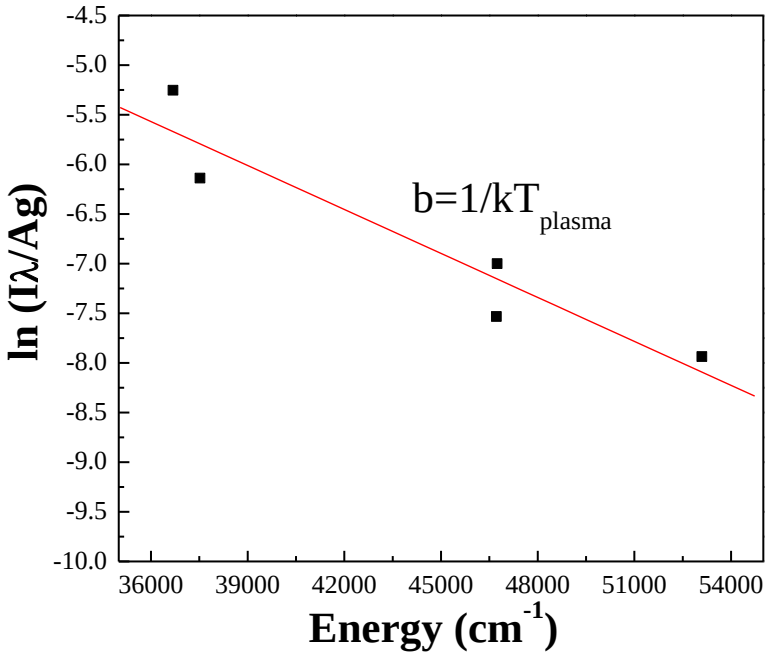
$$\ln \frac{I_1 \lambda_1}{\mathrm{A}_{ki1} \mathrm{g}_{\mathrm{i}1}} - \ln \frac{I_2 \lambda_2}{\mathrm{A}_{ki2} \mathrm{g}_{\mathrm{i}2}} = -\frac{E_{k1} - E_{k2}}{k_b T} \qquad (2.21)$$

Στη συνέχεια, για κάθε φασματική γραμμή αντίστοιχα, υπολογίζετε η ποσότητα $ln \frac{I_1 \lambda_1}{A_{ki} g_i}$ και αποτυπώνεται σε μία γραφική παράσταση συναρτήσει των ενεργειών των ανώτερων σταθμών των φασματικών γραμμών $E_κ$ σε (cm^{-1}). Αυτή η γραφική παράσταση είναι γνωστή σαν διάγραμμα Boltzmann και αποτελεί μία εξαιρετικά χρήσιμη τεχνική διότι χωρίς να χρειάζεται να είναι γνωστές οι ποσότητες: ολική πυκνότητα των διεγερμένων ατόμων N και συνάρτηση επιμερισμού U(T), καθιστά δυνατό τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας του πλάσματος.

Έτσι, στα πειραματικά σημεία του διαγράμματος Boltzmann προσαρμόζεται η βέλτιστη ευθεία από την κλίση της οποίας υπολογίζεται η θερμοκρασία του πλάσματος μέσω του μαθηματικού τύπου:

$$b = \frac{1}{k_b T} \qquad (2.22)$$

Ένα τυπικό παράδειγμα διαγράμματος Boltzmann παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.4.



Εικόνα 2.4 Τυπικό διάγραμμα Boltzmann για τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας του πλάσματος.

Κεφάλαιο 3

Μελέτη πλάσματος μεθανίου-αέρα με τις τεχνικές LIBS και SIBS

3.1 Εισαγωγή

Η δημιουργία ηλεκτρικού σπινθήρα μέσα σε ένα αέριο αποτελεί όχι μόνο την πιο κοινή μέθοδο για την έναρξη διαδικασιών καύσης στη καθημερινή ζωή, όπως λ.χ. στα αυτοκίνητα και στους διάφορους καυστήρες αλλά και τον απλούστερο τρόπο δημιουργίας πλάσματος, με σχηματισμό διεγερμένων ή/και ιονισμένων ατόμων. Το πλέον εμφανές χαρακτηριστικό του είναι το φως που εκπέμπει το πλάσμα μετά την αρχική διηλεκτρική κατάρρευση του αέριου μέσου και διαρκεί περίπου μερικά micro-seconds[40]. Η ακτινοβολία αυτή εξαρτάται από τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά της συσκευής που δημιουργεί το σπινθήρα (ρεύμα-τάση) και από το υλικό εντός του οποίου συμβαίνει η διηλεκτρική κατάρρευση. Λόγω του ότι η φυσική της δημιουργίας ηλεκτρικού σπινθήρα είναι αρκετά παλαιά, υπάρχουν εκτενείς μελέτες που συσχετίζουν την φωτεινή εκπομπή με τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά, και με την δυνατότητα εκκίνησης καύσης, αλλά και μελέτες που αφορούν την επίδραση παραμέτρων όπως το υλικό κατασκευής, το σχήμα και την απόσταση των ηλεκτροδίων[41-43].

Ένας άλλος τρόπος δημιουργίας σπινθήρα για διαδικασίες εκκίνησης καύσης, ο οποίος έχει προταθεί στη διεθνή βιβλιογραφία σχετικά πρόσφατα είναι με χρήση ισχυρά εστιασμένης δέσμης laser, συνήθως ενός Q-switched Nd:YAG laser, όπως έχει ήδη αναφερθεί προηγούμενα[44-46]. Αν και δεν έχει εφαρμοσθεί ακόμη η τεχνική αυτή στις καθημερινές εφαρμογές, τα τελευταία χρόνια αποτελεί πεδίο σημαντικής έρευνας. Αντικείμενο της παρούσας ερευνητικής εργασία είναι η συγκριτική μελέτη του πλάσματος και με τις δύο αυτές τεχνικές με στόχο την αξιοποίηση τους για πραγματοποίηση διαγνωστικής της καύσης.

Αναλυτικότερα, στην παρούσα ερευνητική εργασία θα γίνει η περιγραφή των φασματοσκοπικών μελετών που έγιναν και με τις δυο μεθόδους, με στόχο την ανάπτυξη in-situ διαγνωστικών φασματοσκοπικών εργαλείων της καύσης, σε καυστήρες τύπου Bunsen, χρησιμοποιώντας προαναμεμιγμένα μίγματα μεθανίου-αέρα. Επειδή ο αέρας αποτελεί απαραίτητο συστατικό κάθε διαδικασίας καύσης, έγινε χωριστή επιπλέον μελέτη του πλάσματος σε αέρα και με τις δύο τεχνικές[47]. Στόχος αυτής της μελέτης ήταν να διερευνηθεί, αν είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί το πλάσμα που παράγεται από ηλεκτρικό σπινθήρα για την μέτρηση της συγκέντρωσης του καυσίμου ή και άλλων χαρακτηριστικών της καύσης και να συγκριθεί το πλάσμα αυτό με το αντίστοιχο πλάσμα που παράγεται με χρήση laser. Τέλος, όπου ήταν δυνατόν, μετρήθηκαν πειραματικά η θερμοκρασία του πλάσματος καθώς και η χρονική εξέλιξη της εκπομπής των σημαντικότερων φασματικών γραμμών και μοριακών ταινιών όπως λ.χ. των ατομικών γραμμών του οξυγόνου (OI) καθώς και των εντάσεων της μοριακής ταινίας του κυανίου (CN).

3.2 Κατηγοριοποίηση των φλογών και βασικές έννοιες καύσης

Οι φλόγες αποτελούν ένα πολύ σύνθετο φαινόμενο που αντικατοπτρίζει την ισχυρή σύζευξη διαφόρων χημικών διεργασιών με ταυτόχρονη μεταφορά θερμότητας, ορμής και μάζας. Η χημική αντίδραση μεταξύ ενός καυσίμου και ενός οξειδωτικού μέσου, που οδηγεί στην έκλυση μεγάλων ποσοτήτων ενέργειας με την μορφή θερμότητας ονομάζεται γενικά καύση[48]. Στην περίπτωση κατά την οποία η ανάφλεξη συμβαίνει σε μία εντοπισμένη περιοχή τότε δημιουργείται ταυτόχρονα ένα κύμα καύσης το οποίο ονομάζεται φλόγα. Ενώ, η ενέργεια που απελευθερώνεται κατά την παραπάνω διεργασία προέρχεται από την οξείδωση του καυσίμου με το οξυγόνο, το οποίο συνήθως προσφέρεται από τον ατμοσφαιρικό αέρα.

Προκειμένου λοιπόν, να μελετηθούν οι φλόγες κρίνεται απαραίτητο να εισαχθούν ορισμένα κριτήρια που βοηθούν στην κατηγοριοποίησή τους. Στην

παρούσα ερευνητική εργασία χρησιμοποιούνται τρία τέτοια διαφορετικά κριτήρια, τα οποία αναφέρονται αντίστοιχα σε τρεις διαφορετικές παραμέτρους της φλόγας: την ροή της, την αναλογία καυσίμου – αέρα καθώς και τη χρονική στιγμή που έρχονται σε επαφή τα αντιδρώντα. Βάσει αυτών των κριτηρίων γίνεται η κατηγοριοποίηση των διαδικασιών καύσης στις κατηγορίες που ακολουθούν.

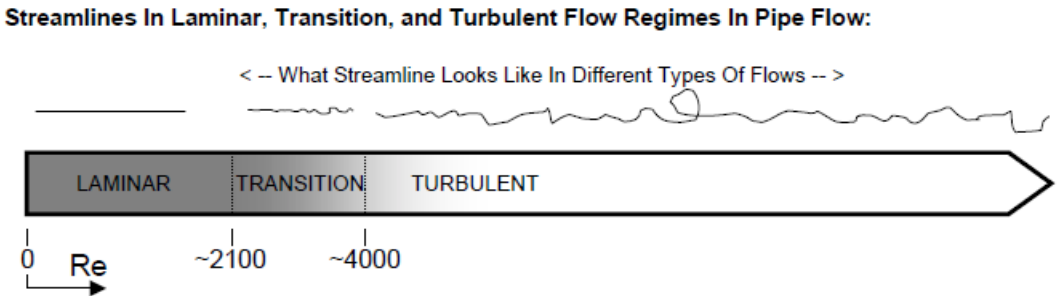
Αρχικά, η πρώτη κατηγοριοποίηση γίνεται με βάση το πότε το μίγμα των αερίων αναμειγνύεται. Στην περίπτωση που τα αντιδρώντα έρχονται σε επαφή πριν την προσφορά της ενέργειας από το σπινθήρα τότε η φλόγα ονομάζεται προ-αναμεμιγμένη (premixed flame). Στην αντίθετη περίπτωση, όταν δηλαδή το καύσιμο και ο αέρας είναι διαχωρισμένα και η αντίδραση γίνεται στην κοινή τους επιφάνεια τη στιγμή που έρχονται σε επαφή τότε η φλόγα ονομάζεται φλόγα διαχύσεως (diffusion flame).

Το επόμενο κριτήριο για την κατηγοριοποίηση της φλόγας είναι η ροή της που υπολογίζεται από τον αριθμό Reynolds ο οποίος δίνεται από τη σχέση:

$$\mathrm{Re} = \frac{\rho u d}{\eta} \qquad (3.1)$$

όπου: **Re** ο αριθμός Reynolds, **ρ** η πυκνότητα του μίγματος, **u** η ταχύτητα της ροής, **d** η διάμετρος του καυστήρα και **η** ο συντελεστής ιξώδους[49].

Στην περίπτωση όπου για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιείται σωλήνας κυκλικής διατομής και λείων τοιχωμάτων, μία φλόγα θεωρείται τυρβώδης (turbulent flame) όταν ο αριθμός Reynolds παίρνει τιμές μεγαλύτερες από 4000. Σε αυτή την περίπτωση, η φλόγα είναι ασταθής και η μελέτη της παρουσιάζει εξαιρετική δυσκολία. Για τιμές του αριθμού Reynolds που κυμαίνονται μεταξύ 2100-4000, η ροή της φλόγας παρουσιάζει αιφνίδιες μεταβολές (transient flame) και είναι αδύνατο να μελετηθεί. Ενώ τέλος, όταν ο αριθμός Reynolds είναι μικρότερος από 2100, η φλόγα χαρακτηρίζεται ως φλόγα στρωτής ροής (laminar flame). Στο πειράματα μας τέτοιου τύπου φλόγες χρησιμοποιήθηκαν, οι οποίες θεωρούνται σταθερές και αμετάβλητες στον χρόνο. Στην Εικόνα 3.1 εμφανίζονται σχηματικά τα παραπάνω.



Εικόνα 3.1 Διάγραμμα περιοχής ροών σε σωλήνα.

Το τελευταίο κριτήριο εκτός από το να χαρακτηρίζει μια φλόγα είναι και μία από τις βασικότερες παραμέτρους της καύσης. Έτσι λοιπόν, μία φλόγα μπορεί να χαρακτηριστεί και από την αναλογία της ποσότητας του καυσίμου προς αυτή του αέρα ως πλούσια ή φτωχή[49]. Αυτή η αναλογία ονομάζεται λόγος ισοδυναμίας φ και ορίζεται από τη σχέση:

$$\phi = \frac{m_{καυσ.} / m_{αερα}}{(m_{καυσ.} / m_{αερα})_{st.}} = \frac{\eta_{καυσ.} / \eta_{αερα}}{(\eta_{καυσ.} / \eta_{αερα})_{st.}} \qquad (3.2)$$

Παρατηρείται ότι ο λόγος ισοδυναμίας μπορεί να εκφραστεί τόσο ως μία αναλογία των μαζών των αντιδρώντων όσο και ως αναλογία των γραμμομορίων τους (moles: n). Το φ μπορεί να πάρει ένα μεγάλο εύρος τιμών με ακρότατα το μηδέν που αντικατοπτρίζει την περίπτωση όπου το μίγμα αποτελείται αποκλειστικά από αέρα και την τιμή άπειρο όπου το αέριο μίγμα αποτελείται μόνο από καύσιμο. Ιδιαίτερη σημασία έχει όταν ο λόγος ισοδυναμίας ισούται με την μονάδα, όπου τότε το μίγμα θεωρείται ότι περιέχει ακριβώς την ποσότητα οξυγόνου που χρειάζεται για να γίνει η πλήρης καύση και καλείται στοιχειομετρικό. Ακόμα για ενδιάμεσες τιμές του φ μεταξύ του μηδενός και της μονάδας δηλαδή φ<1, τότε το μίγμα και κατ` επέκταση η φλόγα θεωρούνται φτωχά σε καύσιμο ενώ τέλος για φ>1, θεωρούνται πλούσια.

Στη συνέχεια, παρουσιάζεται μία διαφορετική έκφραση για τον λόγο ισοδυναμίας, η οποία συνδέει το φ με τις ποσότητες AFR (Air to Fuel Ratio) και AFR_{st} (Air to Fuel Ratio in stoichiometry) μέσω του τύπου:

$$AFR = \frac{1}{\phi} AFR_{st} \qquad (3.3)$$

Πλεονέκτημα αυτής της σχέσης είναι ότι η ποσότητα AFR_{st} μπορεί να υπολογιστεί θεωρητικά ενώ ταυτόχρονα η ποσότητα AFR επιλέγεται πριν τη διεξαγωγή των πειραμάτων, με αποτέλεσμα να μπορούν να μελετηθούν οι επιθυμητές φλόγες με ήδη γνωστό λόγο ισοδυναμίας. Αναλυτικότερα, για τον υπολογισμό του φ προέχει ο υπολογισμός του λόγου AFR_{st} ο οποίος για να πραγματοποιηθεί πρέπει να είναι γνωστή η χημική αντίδραση του καυσίμου με το οξειδωτικό μέσο. Στην γενική περίπτωση υδρογονανθράκων με ατμοσφαιρικό αέρα αυτή έχει την μορφή:

$$C_x H_y + a\left(O_2 + \frac{0.79}{0.21} N_2\right) \rightarrow xCO_2 + \frac{y}{2} H_2O + \frac{a0.79}{0.21} N_2$$

όπου $a = x + \frac{y}{4}$ και η τιμή του AFR_{st} δίνεται από τον τύπο:

$$AFR_{st,volume} = \frac{[Air]}{[Fuel]_{st,volume}} = \frac{a\left(1 + \frac{0.79}{0.21}\right)}{1} \qquad (3.4)$$

Όμως κατά την διάρκεια όλων των πειραμάτων, το καύσιμο που χρησιμοποιήθηκε ήταν μεθάνιο (CH_4) και άρα η χημική εξίσωση παίρνει τη μορφή:

$$CH_4 + 2\left(O_2 + \frac{0.79}{0.21} N_2\right) \rightarrow CO_2 + 2H_2O + \frac{2 \cdot 0.79}{0.21} N_2$$

Η τιμή τότε του λόγου αέρα προς καύσιμο σε στοιχειομετρική αναλογία υπολογίζεται εύκολα μέσω αλγεβρικών πράξεων και ισούται με AFR_{st}=9.524.

Για τον υπολογισμό του φ του προς μελέτη μίγματος απομένει λοιπόν να προσδιοριστεί η ποσότητα AFR, η οποία εκφράζεται ως ο λόγος των παροχών των αερίων. Με την χρήση κατάλληλων βαθμονομημένων ροομέτρων μέσα από τα οποία περνούν τα αέρια πρίν αναμειχθούν, επιλέγεται η παροχή τόσο του καυσίμου όσο και του αέρα του μίγματος. Ανάλογα λοιπόν με τις ροές των αερίων, γίνεται ο

προσδιορισμός της τιμής του λόγου ισοδυναμίας και καθιστάται εφικτή η μελέτη φλογών όλων των δυνατών αναλογιών καυσίμου – αέρα.

3.3 Ρόλος πειραματικής διάταξης

Η δημιουργία κατάλληλων πειραματικών διατάξεων για την μελέτη του πλάσματος του επαγόμενου μέσω laser και μέσω ηλεκτρικού σπινθήρα, τόσο προ-αναμεμιγμένων φλογών μεθανίου-αέρα όσο και του αέρα, ήταν κάθε φορά εξαιρετικής σημασίας. Ο αντικειμενικός στόχος κάθε διάταξης ήταν η όσο το δυνατόν αποτελεσματικότερη συλλογή της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας μέσω οπτικών ινών που θα επέτρεπε τη μέτρηση των φασμάτων με ικανοποιητικό λόγο σήματος προς θόρυβο και θα οδηγούσε σε αξιόπιστα αποτελέσματα. Για τον σκοπό αυτό, στις υποπαραγράφους που ακολουθούν, κρίθηκε απαραίτητη η περιγραφή τους και η αναφορά των αντίστοιχων πειραματικών συνθηκών.

3.4 Πειραματική διάταξη
Επαγωγή πλάσματος από ηλεκτρικό σπινθήρα

Η διάταξη για τα πειράματα με χρήση ηλεκτρικού σπινθήρα ήταν εν γένει πολύ μεγαλύτερης δυσκολίας σε σχέση με τα αντίστοιχα πειράματα με χρήση σπινθήρα δημιουργούμενου με το laser. Αρχικά, ένας από τους λόγους που συνέβαινε αυτό ήταν η δυσκολία στην επιλογή κατάλληλων ηλεκτροδίων, διότι συχνά η υψηλή θερμοκρασία της φλόγας τα επηρέαζε, με αποτέλεσμα να γίνουν πολλές δοκιμές με ηλεκτρόδια από διάφορα υλικά αλλά και σχήματα τα οποία είναι διαθέσιμα στην ελληνική αγορά. Στη συνέχεια, η σωστή θέση τους στην πειραματική διάταξη

απαιτούσε ιδιαίτερη προσοχή. Τα ηλεκτρόδια έπρεπε να τοποθετηθούν ακριβώς επάνω από την έξοδο του σωλήνα Bunsen από όπου εξέρχεται το προ-αναμεμιγμένο μίγμα ενώ παράλληλα να αποφεύγεται η δημιουργία σπινθήρα μεταξύ των ηλεκτροδίων και των τοιχωμάτων του σωλήνα. Επιπλέον, οι συνθήκες συλλογής της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας από το σπινθήρα ήταν εξαιρετικά κρίσιμες διότι η ένταση του φωτός ήταν πολύ ασθενική και έπρεπε να εξασφαλίζεται ικανοποιητικός λόγος σήματος προς θόρυβο για την αξιόπιστη ανάλυση των μετρουμένων φασμάτων. Για τον λόγο αυτό, χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικά είδη σπινθηριστών προκειμένου να ληφθούν φάσματα εκπομπής ικανοποιητικής ποιότητας. Η διαφορά των σπινθηριστών ήταν κυρίως στη συχνότητα λειτουργίας τους δηλ. στον ρυθμό με τον οποίο παράγοταν οι σπινθήρες. Ο σπινθηριστής με τον μεγαλύτερο ρυθμό λειτουργίας Σ_{HRR} (σημ. Σπινθηριστής High Repetition Rate) ήταν μια εμπορική συσκευή ενώ ο σπινθηριστής με τον μικρότερο και μεταβαλλόμενο ρυθμό λειτουργίας Σ_{LRR} (Σπινθηριστής Low Repetition Rate) κατασκευάστηκε στο Τμήμα Φυσικής από τον τεχνικό κ. Σπύρο Κουτσουβέλη. Στο παράρτημα Α΄ παρουσιάζεται και αναλύεται συνοπτικά η ηλεκτρονική διάταξη του σπινθηριστή Σ_{LRR}.

Ο παλμικός σπινθηριστής Σ_{LRR}, που χρησιμοποιήθηκε είχε δύο βασικά πλεονεκτήματα. Πρώτον είχε τη δυνατότητα να μεταβάλλει τη συχνότητα λειτουργίας του και επίσης ήταν δυνατόν να δέχεται εξωτερικό σκανδαλισμό (trigger) προκειμένου να παράγει σπινθήρα σε καθορισμένο χρόνο. Ταυτόχρονα όμως, είχε ένα μεγάλο μειονέκτημα. Η φωτεινή ένταση που εκπεμπόταν από το πλάσμα που δημιουργούσε ήταν ιδιαίτερα μικρή με αποτέλεσμα συχνά να μην είναι δυνατόν να συλλεχθεί ικανοποιητική ποσότητα φωτός από την οπτική ίνα για περαιτέρω ανάλυση, ανεξάρτητα των επιπλέον οπτικών συλλογής της ακτινοβολίας που χρησιμοποιήθηκαν για να βελτιώσουν την κατάσταση.

Γι` αυτό τον λόγο αρκετά από τα πειράματα έγιναν με τη βοήθεια του σπινθηριστή Σ_{HRR}, ο οποίος λόγω της μεγάλης συχνότητας λειτουργίας που είχε, επέτρεπε την παραγωγή σημαντικά περισσότερης ακτινοβολίας δημιουργώντας θερμότερο πλάσμα. Δυστυχώς, στην περίπτωση αυτού του σπινθηριστή δεν ήταν δυνατός ο συγχρονισμός του με το υπόλοιπη πειραματική διάταξη.

Και οι δύο σπινθηριστές εφοδιάστηκαν με ακίδες βολφραμίου μεταξύ των οποίων δημιουργούταν ηλεκτρικό τόξο, η θέση του οποίου ήταν ακριβώς πάνω από το χείλος και στο γεωμετρικό κέντρο του κυλινδρικού σωλήνα Bunsen. Η απόσταση μεταξύ των ακίδων ήταν ≅8mm και υπήρχε η δυνατότητα μεταβολής της. Κάτι τέτοιο διερευνήθηκε κατά την αρχική φάση των πειραμάτων, όπου και διαπιστώθηκε ότι για απόσταση μικρότερη των 8 mm, μειωνόταν σημαντικά η φωτεινή εκπομπή του σπινθήρα, ενώ για απόσταση μεγαλύτερη ξέσπαγε ηλεκτρική εκκένωση μεταξύ των ακίδων και του χείλους του σωλήνα. Σκοπός της θέσης των ακίδων, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, ήταν η δημιουργία πλάσματος ακριβώς πάνω από το χείλος, και στον άξονα συμμετρίας του κυλινδρικού σωλήνα (∅ 9mm) απ` όπου εξέρχεται το προ-αναμεμιγμένο αέριο προς ανάφλεξη, αφού έχει διανύσει μία απόσταση περίπου 2m μέσα σε σωλήνα ώστε να έχει ήδη αναμιχθεί σε ικανοποιητικό βαθμό. Το προ-αναμεμιγμένο αέριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν μεθάνιο (καθαρότητας 99.95%) και αέρας (συνθετικός αέρας, 21% οξυγόνο και 79% άζωτο). Με κατάλληλα βαθμονομημένα ροόμετρα καθοριζόταν η παροχή του κάθε αερίου (σε lt/min) ξεχωριστά.

Έτσι, κατά τη λειτουργία των σπινθηριστών σχηματίζεται ηλεκτρικό τόξο μεταξύ των ακίδων (spark) ακριβώς πάνω από το ακροφύσιο με αποτέλεσμα τη δημιουργία του πλάσματος. Η μέγιστη συλλογή της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας του, καθώς αυτό ψύχεται, η οποία κατέχει καθοριστικότατο ρόλο στη ανάλυση και μελέτη του, επιτυγχάνεται μέσω κατάλληλου συστήματος συλλογής από φακούς που εστιάζει το φως στην είσοδο οπτικών ινών. Στη συνέχεια, μέσω αυτών των οπτικών ινών οδηγείται σε ένα φασματογράφο όπου αναλύεται και καταγράφεται. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικοί φασματογράφοι με αποτέλεσμα να δημιουργούνται αρκετά προβλήματα. Ένα από τα πρακτικά προβλήματα που αντιμετωπίστηκαν ήταν ότι κάθε φασματογράφος ήταν εφοδιασμένος με διαφορετικής διαμέτρου οπτική ίνα, με συνέπεια σε κάθε διάταξη να επιβάλλεται η χρήση διαφορετικού συστήματος φακών συλλογής του εκπεμπόμενου φωτός, λόγω του διαφορετικού οπτικού ανοίγματος (NA) της κάθε ίνας. Οι φασματογράφοι που χρησιμοποιήθηκαν ήταν: i) ένας φασματογράφος AvaSpec-2048-USB2 της Avantes, με εστιακή απόσταση (focal length) 75 mm τύπου

Symmetrical Czerny-Turner και αναλυτική ικανότητα 0.04 nm, περιοχής λειτουργίας 200 με 1100 nm, εφοδιασμένος με ένα linear CCD array 2048 pixels, με φακό συλλογής εστιακής απόστασης 25,4mm, που στη συνέχεια θα ονομάζεται Φ_A, και ii) ένας φασματογράφος Jobin Yvon HR460 με εστιακή απόσταση (focal length) 460 mm, τύπου Symmetrical Czerny-Turner, εφοδιασμένος με μια κάμερα ICCD Andor-iStar (1024×1024) με φακό συλλογής εστιακής απόστασης 100 mm, που στη συνέχεια θα ονομάζεται Φ_{JY}.

Τέλος, ο ανιχνευτής της κάθε διάταξης παρέχει μία σειρά επιλογών για την βελτιστοποίηση της μέτρησης και της καταγραφής των φασμάτων, οι οποίες ρυθμίζονται μέσω του λογισμικού που συνόδευε τον κάθε ανιχνευτή. Μερικές από αυτές τις επιλογές, οι οποίες αναπτύσσονται στη συνέχεια, δίνουν την δυνατότητα βελτίωσης του σήματος και ελάττωσης όσο το δυνατόν περισσότερο του θορύβου που προκύπτει κατά την λήψη των μετρήσεων.

3.5 Πειραματική διάταξη

Επαγωγή πλάσματος από Laser

Κατά την εφαρμογή της μεθόδου LIBS χρησιμοποιήθηκε ένα Q-switched Nd:YAG laser με διάρκεια παλμού 8ns, μήκους κύματος 1064nm και ρυθμού λειτουργίας 10Hz (repetition rate). Η δέσμη του laser με την βοήθεια κατόπτρων οδηγείται αρχικά πάνω σε ένα διαχωριστή δέσμης (beam splitter) 10/90, ο οποίος ανακλά περίπου το 10% της αρχικής δέσμης. Η ανακλώμενη αυτή δέσμη προσπίπτει σε ένα μετρητή ενέργειας (joule-meter) όπου και καταγράφεται η έντασή της καθόλη τη διάρκεια των πειραμάτων. Με αυτό σαν δεδομένο εύκολα υπολογίζεται στη συνέχεια και η ολική ενέργεια της δέσμης του laser. Το υπόλοιπο 90% της δέσμης προσπίπτει σε ένα φακό εστιακής απόστασης 50mm ο οποίος και την εστιάζει ακριβώς στο μέσο και πάνω από το σωλήνα Bunsen.

Στη συνέχεια, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως με φακούς κατάλληλης εστιακής απόστασης, εστιάζεται το φως στην είσοδο της οπτικής ίνας. Η ίνα αυτή είναι τοποθετημένη πάνω σε κατάλληλες μικρομετρικές βάσεις που επιτρέπουν την xyz μετακίνηση της με σημαντική ακρίβεια. Αυτό εξυπηρετεί την ακριβή εστίαση του φωτός στην είσοδό της και κατ` επέκταση τη μέγιστη δυνατή συλλογή του. Τέλος, ακολουθεί η ανάλυση της ακτινοβολίας του πλάσματος από τους δύο φασματογράφους και καταγραφή των φασμάτων από τους αντίστοιχους ανιχνευτές CCD οι οποίοι αναλύονται στην επόμενη παράγραφο.

3.6 Φασματογράφοι

3.6.1 Φασματογράφος AvaSpec-2048-USB2 της Avantes (Φ_A)



Η παραπάνω εικόνα παρουσιάζει το φασματογράφο Avaspec-2048-USB2-UA εστιακής απόστασης 0.075m, ο οποίος συνδέεται με μία οπτική ίνα διαμέτρου 50μm. Η σχισμή εισόδου είναι σταθερή και έχει εύρος 50μm, ενώ δεν υπάρχει δυνατότητα αλλαγής φράγματος. Το οπτικό φράγμα που είναι τοποθετημένο στο συγκεκριμένο μοντέλο είναι 300 lines/mm και το εύρος του φασματικού παραθύρου (bandwidth) είναι 175-1100nm. Ο φασματογράφος έχει ενσωματωμένο έναν ανιχνευτή CCD γραμμικό με 2048 pixels. Ο χρόνος καταγραφής (integration time) και ο χρόνος

καθυστέρησης της καταγραφής (integration time delay) ελέγχονται μέσω του λογισμικού του υπολογιστή που συνοδεύει τον ανιχνευτή. Τέλος, λαμβάνοντας υπόψη ότι ο χρονισμός των συσκευών κατέχει καθοριστικό ρόλο στη σωστή λήψη των φασμάτων εκπομπής του πλάσματος, αναφέρεται ότι ο φασματογράφος Φ_A έχει τη δυνατότητα να παρέχει ηλεκτρικό σήμα (μέσω του pin 23 από 26) για συγχρονισμό εξωτερικών συσκευών με αυτόν, αλλά και να δέχεται ηλεκτρικό σήμα (μέσω του pin 6 από 26) για συγχρονιστεί ο ίδιος με εξωτερικές διατάξεις. Έτσι, μέσω του παρεχόμενου ηλεκτρικού σήματος από τον φασματογράφο είναι δυνατόν λ.χ. να σκανδαλίστει το laser ή ο σπινθηριστής, ενώ μέσω του παρεχόμενου ηλεκτρικού σήματος στον φασματογράφο είναι δυνατόν να ξεκινά η διαδικασία της μέτρησης και καταγραφής των φασμάτων αποκλειστικά μετά την εφαρμογή στον φασματογράφο του κάθε ηλεκτρικού σήματος.

3.6.2 Φασματογράφος Jobin Yvon, Φ_{JY}



Η δεύτερη διάταξη, που χρησιμοποιείται για να αναλυθεί η ακτινοβολία που εκπέμπεται από το πλάσμα, είναι ένας φασματογράφος Jobin Yvon HR460 εστιακής απόστασης 0,46m, Φ_{JY}. Από μία μεταβλητού εύρους σχισμή, εισέρχεται το φως και προσπίπτει σε ένα φράγμα περίθλασης όπου και αναλύεται. Ο μονοχρωμάτορας αυτός επιτρέπει τη δυνατότητα επιλογής οπτικού φράγματος περίθλασης (150, 600,

1200 & 2400 lines/mm), με χαρακτηριστικό εύρος φασματικού παραθύρου και ξεχωριστή διακριτική ικανότητα για το κάθε ένα.



Η καταγραφή των φασμάτων έγινε από έναν ανιχνευτή, τύπου ICCD (Intensified Charge Coupled Device) 512×512 pixels. Ο ανιχνευτής αυτός έχει τη δυνατότητα χρονισμού (time gating) ελεγχόμενου εσωτερικά ή εξωτερικά, ο οποίος ρυθμίζεται από τις επιλογές time delay και time width μέσω του κατάλληλου λογισμικού του υπολογιστή. Τέλος, σημειώνεται ότι ο ανιχνευτής αυτός έχει τη δυνατότητα να λαμβάνει και να στέλνει ηλεκτρικά σήματα σκανδαλισμού, όπως ακριβώς συμβαίνει και στην περίπτωση του φασματογράφου, Φ_A.

3.7 Φασματικά Πανοράματα

Αντικείμενο αυτού του κύκλου πειραμάτων ήταν η λήψη της συνολικής φασματικής εκπομπής (πανόραμα) του πλάσματος που τα όργανα μας είναι σε θέση να καταγράψουν με ικανοποιητική αναλυτική ικανότητα σε : α) μίγματα μεθανίου – αέρα και β) αέρα. Στόχος αυτών των πειραμάτων ήταν η καταγραφή και η ανάλυση των βασικότερων φασματικών δομών/γραμμών του φάσματος. Τα φάσματα αυτά χρησιμοποιούνται επίσης για να υπολογιστεί η θερμοκρασία του πλάσματος καθώς και η χρονική εξέλιξη των εντάσεων μερικών σημαντικών (για τη μελέτη μας) μοριακών ταινιών καθώς και ατομικών φασματικών γραμμών. Για την παρουσίαση των αποτελεσμάτων αυτών τα φάσματα χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: φασματικά πανοράματα πλάσματος επαγόμενου από laser και φασματικά πανοράματα πλάσματος επαγόμενου από ηλεκτρικό σπινθηριστή. Εν γένει, τα φασματικά αυτά πανοράματα λήφθηκαν με τον ευρύτερου φασματικού παραθύρου φασματογράφο Φ_A και σε μερικές περιπτώσεις με τον στενού φασματικού παραθύρου φασματογράφο Φ_{JY}.

3.7.1 Πλάσμα επαγόμενο από Laser καταγεγραμμένο από τον ανιχνευτή CCD του φασματογράφου Avantes, Φ_A

Όπως ήδη αναφέρθηκε σε προηγούμενη παράγραφο, ο σωστός χρονισμός μεταξύ της εκκίνησης του ηλεκτρικού σπινθήρα και εκκίνησης της μέτρησης με τον ανιχνευτή παίζει εξαιρετικά σημαντικό ρόλο στις χρονικά αναλυμένες μετρήσεις και ιδιαίτερα στον περιορισμό του θορύβου αλλά και στην υψηλής διακριτικής ικανότητας καταγραφή του φάσματος.

Στην περίπτωση συγχρονισμού του laser με τον φασματογράφο Φ_A, ο συγχρονισμός τους επιτυγχάνεται με τους παρακάτω δύο τρόπους:

i) το laser καθορίζει τον όλο χρονισμό της μέτρησης λειτουργώντας ουσιαστικά σαν "master clock". Έτσι, χρησιμοποιείται ένα TTL ηλεκτρικό σήμα το οποίο παράγεται από το laser ταυτόχρονα με την εκπομπή κάθε φωτεινού παλμού. Το σήμα αυτό σκανδαλισμού εισάγεται στο pin 6 του ειδικού καλωδίου που είναι εφοδιασμένος ο φασματογράφος Φ_A και καθορίζει την εκκίνηση της καταγραφής του φάσματος από το ενσωματωμένο CCD του φασματογράφου. Θα πρέπει να σημειωθεί στο σημείο αυτό, ότι ο φασματογράφος Φ_A, έχει ένα χρόνο απόκρισης (καθυστέρησης δηλ. αφότου λάβει το ηλεκτρικό σήμα σκανδαλισμού από το laser) ίσο με 1.28μs. Ο χρόνος αυτός πρέπει να λαμβάνεται υπόψη στον υπολογισμό της συνολικής χρονικής καθυστέρησης (time delay) που θα χρησιμοποιηθεί για την μέτρηση.

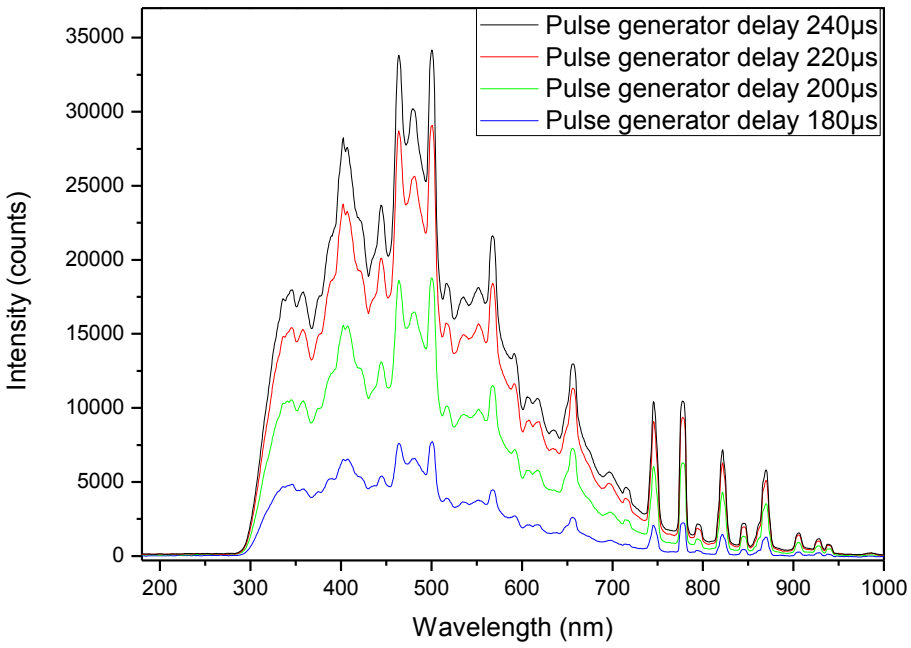
ii) Ο φασματογράφος Φ_A, παίζει τον ρόλο "master clock" και καθορίζει πλέον τον όλο χρονισμό του πειράματος. Έτσι, ο φασματογράφος Φ_A, παρέχει ένα ηλεκτρικό σήμα που χρησιμοποιείται για να σκανδαλίσει το laser. Επειδή όμως ο ηλεκτρικός παλμός του φασματογράφου δεν είναι συμβατός με αυτόν που απαιτούν οι προδιαγραφές του τροφοδοτικού του laser, παρεμβάλλεται μία γεννήτρια παλμών μεταξύ της ηλεκτρικής εξόδου του φασματογράφου και του laser. Αυτή ουσιαστικά διαμορφώνει την ηλεκτρική έξοδο του φασματογράφου σε ένα κατάλληλο παλμό TTL, ώστε να γίνει δυνατόν να χρησιμοποιηθεί από το laser. Έτσι, ο αρχικός παλμός των 2V που παρείχε στην έξοδο του ο φασματογράφος Φ_A (στο pin 23 της εξόδου του), μετατρεπόταν σε παλμό 3-5V από την γεννήτρια παλμών και ταυτόχρονα μέσω της μεταβολής του "duty cycle" της γεννήτριας τροποποιούνταν η χρονική του διάρκεια ώστε να γίνει συμβατός με τις απαιτήσεις του συστήματος εξωτερικού ηλεκτρικού σκανδαλισμού του laser.

Η επιλογή του time delay της γεννήτριας παλμών δηλαδή η διάρκεια των εκπεμπόμενων σημάτων, και όχι η περίοδος με την οποία εκπέμπονται, συνδέεται άρρηκτα με την ενέργεια που θα έχει η εξερχόμενη δέσμη laser. Με την έναρξη του παλμού, ενεργοποιείται η άντληση του ενεργού υλικού και συνεχίζεται για όσο διαρκεί το ρυθμιζόμενο time delay από την γεννήτρια παλμών. Ακολουθούν ο Πίνακας 1 όπου συσχετίζεται αυτός ο χρόνος καθυστέρησης με την ενέργεια της δέσμης του laser όπως μετρήθηκε από τον μετρητή ενέργειας και τα αντίστοιχα

φάσματα εκπομπής πλάσματος στον αέρα, Εικόνα 3.2, για διάφορες τιμές του time delay της γεννήτριας παλμών.

Πίνακας 1

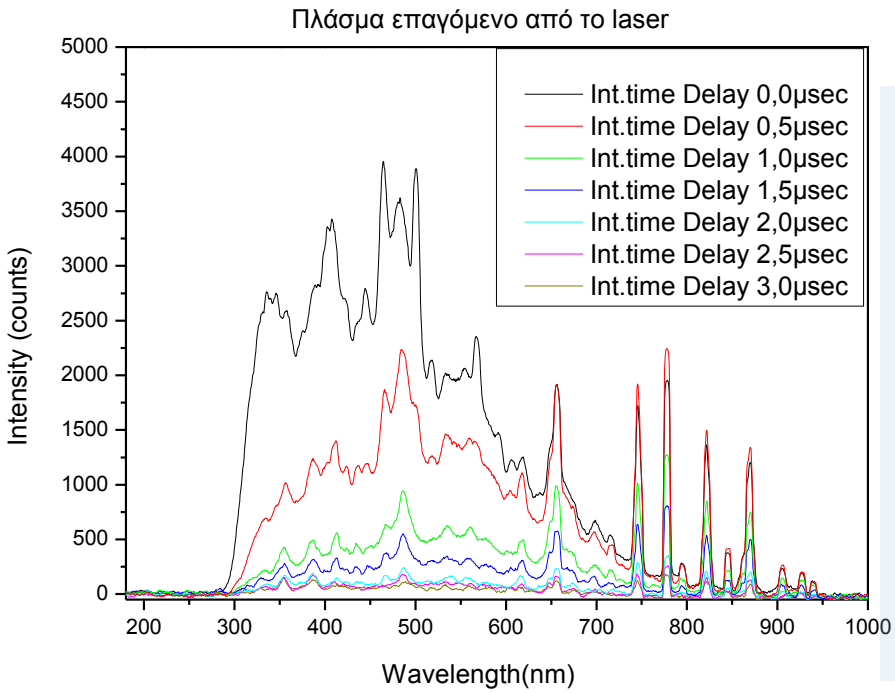
Time Delay of pulse generator (μsec)	Energy of laser beam (mJ)
180	**105,4**
200	**181,5**
220	**233,7**
240	**264,4**



Εικόνα 3.2 Σύγκριση φασμάτων εκπομπής πλάσματος επαγόμενου από laser στον αέρα, συναρτήσει του χρόνου καθυστέρησης (time delay) της γεννήτριας παλμών.

Είναι εμφανές ότι αυξάνοντας τη διάρκεια του παλμού που παρέχεται από την γεννήτρια, αυξάνεται η ενέργεια της δέσμης του laser και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της έντασης του φάσματος. Στη συνέχεια, για λόγους πληρότητας, αναφέρονται οι συνθήκες κάτω από τις οποίες λήφθηκαν τα φάσματα ενώ τα χαρακτηριστικά τους αναλύονται μαζί με αυτά των φασμάτων εκπομπής πλάσματος σε μίγμα μεθανίου-αέρα προκειμένου να γίνει και η επιθυμητή σύγκριση μεταξύ τους. Έτσι, ο χρόνος ολοκλήρωσης ήταν 10ms ενώ η χρονική καθυστέρηση για να ξεκινήσει η μέτρηση ήταν 1μs. Ο χρόνος που μεσολαβεί μεταξύ δύο διαδοχικών παλμών σκανδαλισμού που φτάνουν στην είσοδο του laser, καθορίζεται και ρυθμίζεται από το εύρος του παλμού (pulse width (σε μs) στο pin23) από την επιλογή "Applications LIBS Settings" του σχετικού menu του λογισμικού του φασματογράφου Φ_A και ήταν 10μs. Τέλος, το κάθε φάσμα αποτελεί τη μέση τιμή 10 διαφορετικών μετρήσεων (number of measurements) του φάσματος εκπομπής του πλάσματος σε αέρα, και κάθε μία από τις μετρήσεις, αποτελεί το μέσο όρο 10 διαδοχικών λήψεων (scans) του φάσματος όπου μεσολαβούν 100ms (time between scans) μεταξύ της καταγραφής τους.

Ξεκινώντας την φασματοσκοπική ανάλυση, αρχικά παρουσιάζονται τα φάσματα που καταγράφηκαν όταν ο φασματογράφος Φ_A καθόριζε όλη την χρονική διαδικασία των μετρήσεων καθώς σκανδάλιζε την γεννήτρια παλμών και αυτή με τη σειρά της, το laser. Τα φάσματα εκπομπής πλάσματος του αέρα που ακολουθούν, Εικόνα 3.3, έχουν ληφθεί με μεταβλητό χρόνο καθυστέρησης (int. time delay) ο οποίος παίρνει τις τιμές από 0-3μsec και με χρόνο ολοκλήρωσης ίσο με 2,24msec. Ενώ στη συνέχεια για τις ίδιες συνθήκες, λαμβάνεται το φάσμα εκπομπής πλάσματος του μίγματος μεθανίου-αέρα που είναι σε στοιχειομετρία, Εικόνα 3.4. Οι ακριβείς συνθήκες κάτω από τις οποίες έγινε κάθε πείραμα εμφανίζονται σε πίνακα δεξιά της εκάστοτε γραφικής παράστασης.



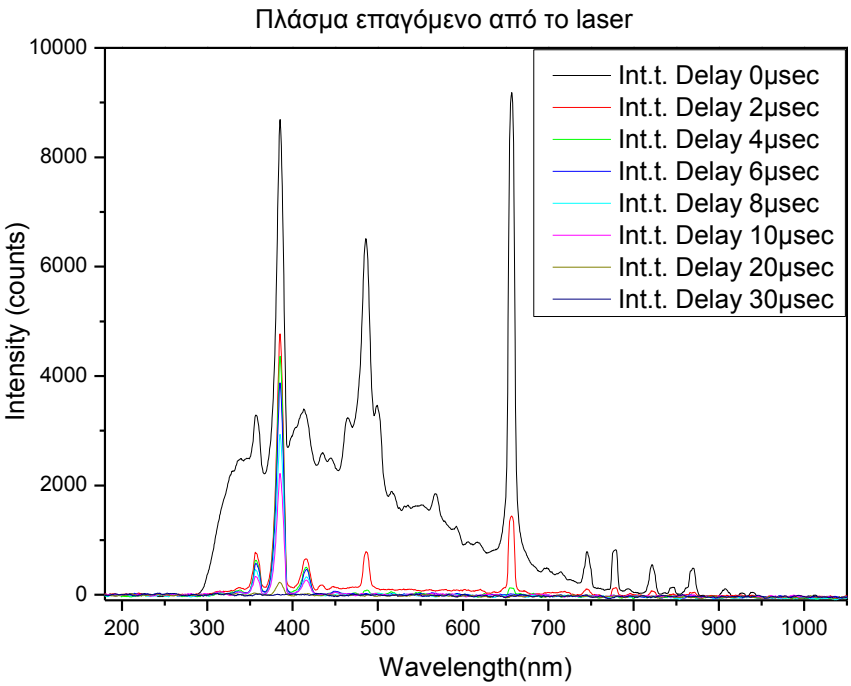
Εικόνα 3.3

Air
Int.time=2,24msec
Average=20
Measurements=20
Smoothing=6
Time between scans=100msec
Master clock: Spectrometer Avaspec
Pulse generator: Voltage=4V
Time delay=170μsec

Εικόνα 3.3 Φασματικά πανοράματα εκπομπής πλάσματος στον αέρα για διάφορους χρόνους καθυστέρησης (int.time delay) μετρημένα με τον φασματογράφο Φ_A.

Από τα φάσματα που απεικονίζονται στην Εικόνα 3.3, παρατηρείται ότι με την αύξηση του χρόνου καθυστέρησης της παρατήρησης, το συνεχές υπόβαθρο που αρχικά συνόδευε το φάσμα εκπομπής μειώνεται σημαντικά. Αυτό οφείλεται στο ότι καθώς το πλάσμα ψύχεται, μειώνεται η θερμοκρασία και η ηλεκτρονική του πυκνότητα, που οδηγούν σε σημαντικότατη μείωση του συνεχούς υποβάθρου και έτσι τελικά στο φάσμα επικρατούν οι φασματικές γραμμές εκπομπής των ουδέτερων ατόμων δηλαδή του αζώτου, του οξυγόνου και του υδρογόνου[47]. Η εμφάνιση αυτών των φασματικών γραμμών οφείλεται στο ότι ο αέρας αποτελείται από μόρια αζώτου N_2 (78,08%), οξυγόνου O_2 (20,95%), υδρογόνου H_2 (0,00005%), διοξειδίου του ανθρακα CO_2 (0,033%) ενώ συχνά υπάρχουν και υδρατμοί (H_2O) με μεταβλητή περιεκτικότητα (0-4%), τα οποία διασπώνται στα αντίστοιχα άτομα, καθώς δημιουργείται το πλάσμα[50].

Στην περίπτωση όμως του πλάσματος σε μίγμα μεθανίου-αέρα, Εικόνα 3.4, το φάσμα εκπομπής παρουσιάζει ορισμένα διαφορετικά χαρακτηριστικά σε σχέση με το φάσμα εκπομπής πλάσματος του αέρα, τα οποία πιστοποιούν την παρουσία του καυσίμου.



Εικόνα 3.4

CH_4-Air φ=1
Int.time=2,24msec
Average=20
Measurements=20
Smoothing=6
Time between scans=100msec
Master clock: Spectrometer Avaspec
Pulse generator: Voltage=4V
Time delay=170μsec
E_{laser}=75,5mJ

Εικόνα 3.4 Φασματικά πανοράματα εκπομπής πλάσματος σε μίγμα CH_4-Air για διάφορους χρόνους καθυστέρησης (int.time delay) μετρημένα με τον φασματογράφο Φ_A.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το καύσιμο που χρησιμοποιήθηκε ήταν μεθάνιο (CH_4) και επομένως κατά την δημιουργία του πλάσματος (σπινθήρα) στην περιοχή εστίασης της δέσμης του laser προκαλείται διάσπαση των μορίων του, με αποτέλεσμα για κάθε μόριο μεθανίου να προκύπτουν, ένα άτομο άνθρακα και τέσσερα άτομα υδρογόνου. Υπάρχει λοιπόν η δυνατότητα είτε τα άτομα αυτά να αποδιεγερθούν εκπέμποντας τις χαρακτηριστικές ατομικές γραμμές τους είτε να δημιουργήσουν νέα μόρια με άλλα άτομα του μίγματος τα οποία κατά την αποδιέγερσή τους να

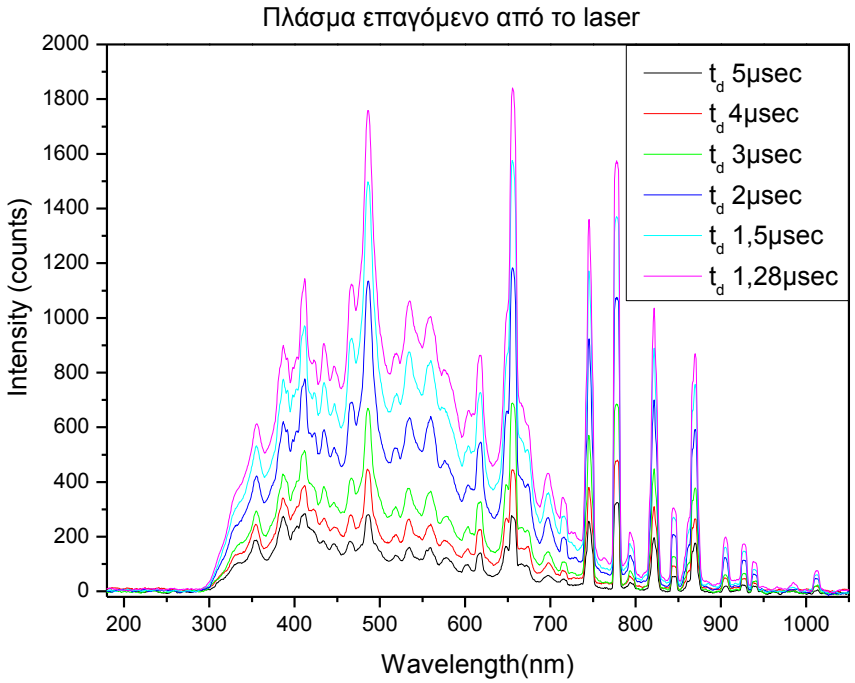
εκπέμψουν τις αντίστοιχες μοριακές ταινίες. Όλα τα παραπάνω αποδεικνύονται από την ανάλυση των αντίστοιχων φασμάτων εκπομπής που ακολουθεί[47,51].

Έτσι, συγκρίνοντας αρχικά τις εντάσεις των ατομικών γραμμών του υδρογόνου H_α 656,3nm και H_β 486,1nm για την περίπτωση των φασμάτων εκπομπής πλάσματος σε μίγμα μεθανίου-αέρα της Εικόνας 3.4 με την περίπτωση των φασμάτων εκπομπής πλάσματος σε αέρα της Εικόνας 3.3, παρατηρείται ότι εμφανίζονται με πολύ μεγαλύτερη ένταση στην πρώτη περίπτωση σε σχέση με την δεύτερη. Αυτό συμβαίνει διότι κατά τη δημιουργία του πλάσματος σε αέρα, οι γραμμές του υδρογόνου οφείλονται αποκλειστικά στην αποδιέγερση των ατόμων του που προκύπτουν είτε από την διάσπαση των μορίων του είτε από την διάσπαση των μορίων του νερού που βρίσκονται υπό την μορφή υγρασίας στον αέρα. Όμως στην περίπτωση του πλάσματος σε μίγμα μεθανίου–αέρα, στην ένταση των ατομικών γραμμών του υδρογόνου, εκτός από τα άτομα που προκύπτουν από τη διάσπαση των προαναφερθέντων μορίων, συμβάλλουν καθοριστικά και τα άτομα που προκύπτουν από τη διάσπαση του μεθανίου. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα οι εντάσεις των ατομικών γραμμών να παρουσιάζουν σημαντική διαφορά για τις δύο περιπτώσεις.

Ακόμα, από τη σύγκριση των παραπάνω φασμάτων σημαντικά συμπεράσματα μπορούν να εξαχθούν και από την παρουσία της μοριακής ταινίας γύρω στα 388nm αποκλειστικά στα φάσματα του πλάσματος σε μίγμα μεθανίου-αέρα. Η ταινία αυτή είναι η χαρακτηριστική μοριακή ταινία του κυανίου CN που αντιστοιχεί στην μετάβαση του μορίου $B^2\Sigma$-$X^2\Sigma$[52]. Αναλυτικά, κατά τη διάσπαση του μεθανίου αλλά και του διοξειδίου του άνθρακα CO_2, τα παραγόμενα άτομα του άνθρακα μπορούν να επανασυνδεθούν είτε με άτομα του αζώτου είτε με άτομα οξυγόνου (που υπάρχουν σε περίσσεια) από τα μόρια N_2 και O_2 και να σχηματίσουν νέα μόρια, όπως το κυάνιο CN, το διοξείδιο του άνθρακα CO_2 καθώς και το μονοξείδιο του άνθρακα CO[52-55]. Η δημιουργία και παρουσία του κυανίου είναι προϊόν της καύσης του μεθανίου και για αυτό το λόγο δεν παρατηρείται στα αντίστοιχα φάσματα εκπομπής πλάσματος σε αέρα, λόγω της απουσίας του καυσίμου.

Στη συνέχεια, το ρόλο του master clock θα παίξει το laser με τη βοήθεια μίας φωτοδιόδου, η οποία σκανδάλιζε τον φασματογράφο Φ_A. Η θέση της στην

πειραματική διάταξη ήταν κοντά σε ένα διαχωριστή δέσμης (10/90) προκειμένου να «βλέπει» μια μικρή ανάκλαση της δέσμης του laser στην είσοδο της.



Εικόνα 3.5

Air
Int.time=1,1msec
Average=20
Measurements=20
Smoothing=6
Master clock: Laser through photodiode
Time between scans=100msec
E_{laser}=77,23mJ

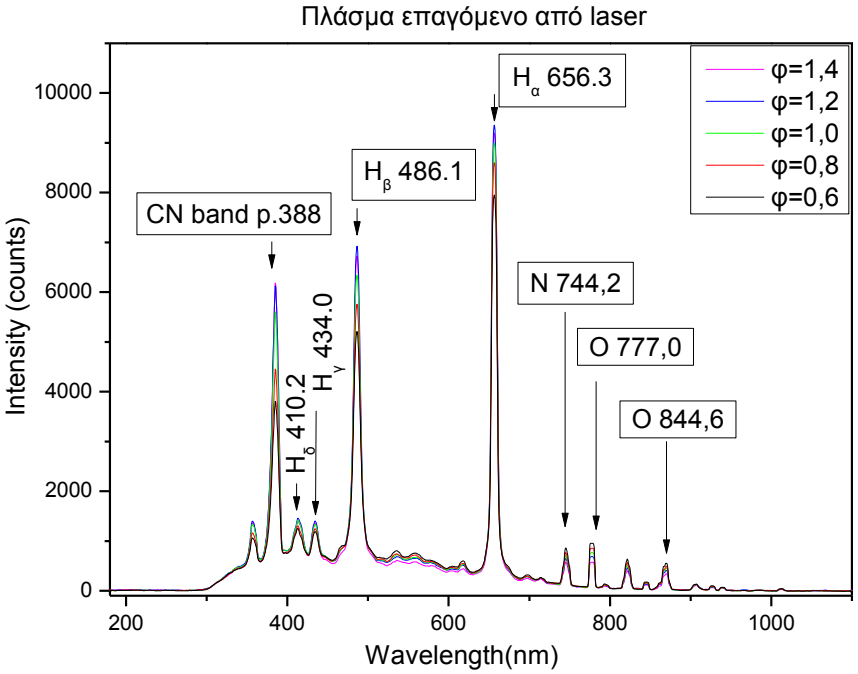
Εικόνα 3.5 Φασματικά πανοράματα εκπομπής πλάσματος σε αέρα για διάφορες τιμές του χρόνου καθυστέρησης (Time Delay).

Στην Εικόνα 3.5, παρατηρείται ότι ο μικρότερος χρόνος καθυστέρησης καταγραφής που έχει χρησιμοποιηθεί είναι 1,28μsec. Αυτό συμβαίνει διότι ο χρόνος αυτός αντιστοιχεί στον χρόνο απόκρισης του φασματογράφου Φ_A και είναι αδύνατον να μειωθεί περαιτέρω. Αυτό έχει σαν συνέπεια να καθιστά αδύνατη την καταγραφή των φασμάτων εκπομπής του πλάσματος των πρώτων χρονικών στιγμών, φάσματα όμως που στην παρούσα εργασία δεν παρουσιάζουν ενδιαφέρον, λόγω της μεγάλης διαπλάτυνσης των ατομικών γραμμών και του μεγάλου συνεχούς υποβάθρου που δεν επιτρέπουν περαιτέρω ανάλυση τους για εξαγωγή συμπερασμάτων.

Μία σημαντική παρατήρηση που προκύπτει από τη σύγκριση των φασματικών πανοραμάτων εκπομπής του πλάσματος σε αέρα με τους δύο

διαφορετικούς τρόπους χρονισμού είναι ότι αν και τα φάσματα εμφανίζουν τα ίδια γενικά φασματικά χαρακτηριστικά, η έντασή τους κατά τη διεξαγωγή του πειράματος της Εικόνας 3.5 είναι αρκετά μικρότερη σε σχέση με αυτή των φασμάτων της Εικόνας 3.3. Κάτι τέτοιο αποδίδεται στην μεγάλη διαφορά που έχουν οι αντίστοιχοι χρόνοι ολοκλήρωσης, όπου στην πρώτη περίπτωση, ο χρόνος που διαρκεί η καταγραφή του κάθε φάσματος είναι 2,24msec, δηλαδή σχεδόν διπλάσιος σε σχέση με την δεύτερη περίπτωση, όπου είναι 1,1msec.

Στη συνέχεια αντικαταστάθηκε ο αέρας από το μίγμα αέρα-καυσίμου και στην Εικόνα 3.6 εμφανίζονται τα αντίστοιχα φασματικά πανοράματα που προέκυψαν.



Εικόνα 3.6

CH_4-Air
Int.time=1,1msec
T. delay=1,28μsec
Average=20
Measurements=20
Smoothing=6
Master clock:
Laser through photodiode
Time between scans=100msec
E_{laser}=77,2mJ

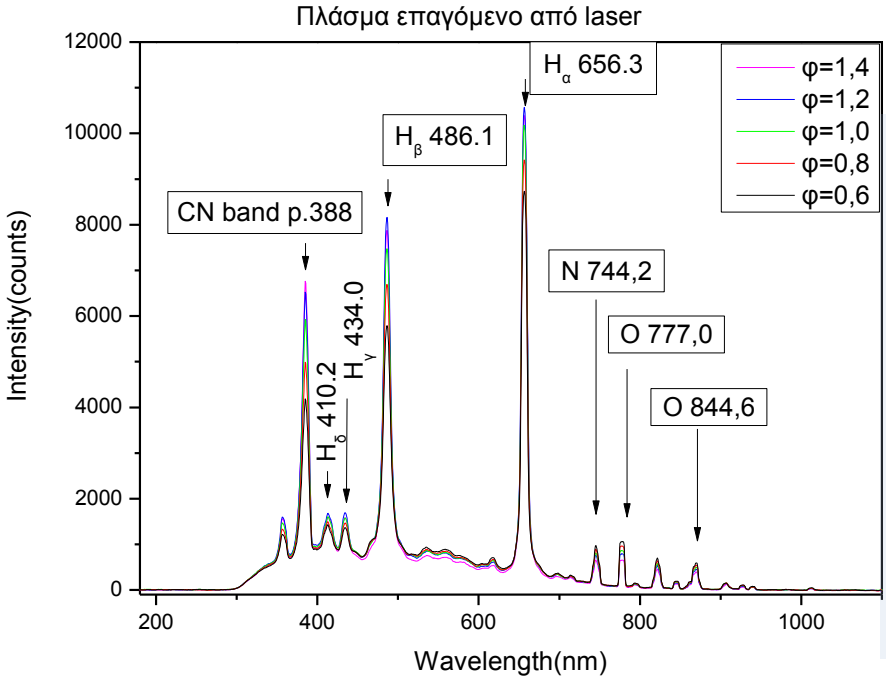
Εικόνα 3.6 Φασματικά πανοράματα εκπομπής του πλάσματος σε μίγμα CH_4-Air για πέντε τιμές του λόγου ισοδυναμίας φ.

Στην Εικόνα 3.6, αναπαρίστανται πέντε διαφορετικά φάσματα εκπομπής πλάσματος σε μίγματα μεθανίου-αέρα για διαφορετικούς λόγους ισοδυναμίας το καθένα. Όπως αναφέρθηκε και στην αρχή του κεφαλαίου, υπάρχει γραμμική

εξάρτηση του όγκου ροής των αερίων σε σχέση με την τιμή που παίρνει ο λόγος ισοδυναμίας. Έτσι, αυξανόμενης της παροχής του αέρα (lt/min) και κρατώντας σταθερή την παροχή του μεθανίου η τιμή του λόγου ισοδυναμίας μειώνεται. Αυτό αντικατοπτρίζεται τόσο στις εντάσεις των ατομικών γραμμών του οξυγόνου και του υδρογόνου όσο και στην μοριακή ταινία του κυανίου.

Παρατηρείται λοιπόν στην Εικόνα 3.6 ότι με την αύξηση της τιμής του λόγου ισοδυναμίας, οι εντάσεις των γραμμών του οξυγόνου συνεχώς ελαττώνονται και αυτό οφείλεται στο ότι μειώνεται η παροχή του αέρα και κατ` επέκταση περιορίζεται το ποσοστό των μορίων O_2 που πρόκειται να διασπαστεί κατά τη δημιουργία του πλάσματος στην περιοχή εστίασης της δέσμης laser. Αντίθετα, λόγω του συνεχώς αυξανόμενου ποσοστού των μορίων του μεθανίου στο μίγμα, είναι δικαιολογημένη η διαρκής αύξηση των εντάσεων των ατομικών φασματικών γραμμών του υδρογόνου H_α και H_β καθώς και της μοριακής ταινίας του κυανίου CN μέχρι και την τιμή 1,2 του λόγου ισοδυναμίας. Όμως, στο φάσμα που αντιστοιχεί σε φ=1,4 , παρατηρείται ότι οι δύο γραμμές του υδρογόνου δεν συνεχίζουν να παρουσιάζουν αύξηση, κάτι το οποίο ενδεχομένως ισχύει και στην περίπτωση του κυανίου γεγονός που μπορεί να οφείλεται σε φαινόμενα αυτο-απορρόφησης. Η αυτο-απορρόφηση συμβαίνει όταν άτομα ή μόρια, που βρίσκονται σε ψυχρότερες περιοχές, που περιβάλλουν τον υψηλής θερμοκρασίας πυρήνα του πλάσματος, απορροφούν την εκπεμπόμενη ακτινοβολία από τις θερμότερες περιοχές του. Το φωτόνιο που προκύπτει από την αποδιέγερση ενός ατόμου χρησιμοποιείται για να διεγείρει ένα άλλο άτομο του ίδιου στοιχείου.

Τέλος, στην Εικόνα 3.7, παρουσιάζονται τα φάσματα εκπομπής που αποτυπώθηκαν όταν με την λήψη ενός σήματος σκανδαλισμού παραγόμενου από το laser, ο φασματογράφος Φ_A ξεκινούσε την καταγραφή των φασμάτων του πλάσματος του μίγματος μεθανίου-αέρα για πέντε διαφορετικούς λόγους ισοδυναμίας, φ.



Εικόνα 3.7

CH_4-Air
Int.time=1,1msec
T. delay=1,28μsec
Average=20
Measurements=20
Smoothing=6
Master clock: Laser
Time between scans=100msec
E_{laser}=77,23mJ

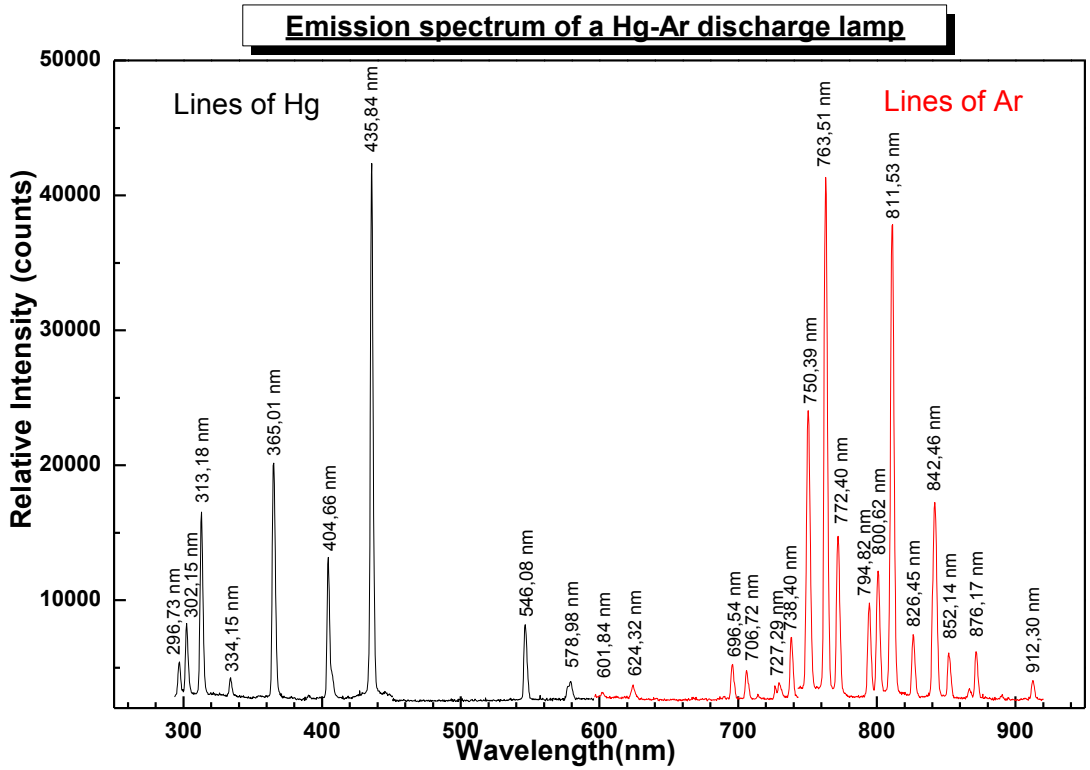
Εικόνα 3.7 Φασματικά πανοράματα εκπομπής πλάσματος σε μίγμα CH_4-Air για διάφορες τιμές του λόγου ισοδυναμίας, φ.

Η μορφή των φασματικών πανοραμάτων της Εικόνας 3.7 είναι παρόμοια με αυτή των φασμάτων της Εικόνας 3.6 με μοναδική διαφορά την εξέλιξη της έντασης της μοριακής ταινίας του κυανίου σε σχέση με τον λόγο ισοδυναμίας. Κατά το πείραμα της Εικόνας 3.6, η μικρή διαφορά που παρουσίαζαν οι εντάσεις της ταινίας για τους λόγους ισοδυναμίας 1,2 και 1,4 θεωρήθηκε ότι μπορεί ίσως να οφείλεται σε φαινόμενα αυτο-απορρόφησης. Κάτι τέτοιο όμως φαίνεται να μην υποστηρίζεται από τα φάσματα εκπομπής της Εικόνας 3.7, όπου παρατηρείται γραμμική αύξηση της έντασης της μοριακής ταινίας CN με την αύξηση του λόγου ισοδυναμίας[56]. Μία τέτοια ποιοτική εκτίμηση θα τεκμηριωθεί στη συνέχεια της εργασίας με τον υπολογισμό των ολικών εντάσεων μέσω των ολοκληρωμάτων των ατομικών γραμμών του οξυγόνου και της μοριακής ταινίας του κυανίου και την συσχέτιση τους με τις διάφορες παραμέτρους του πειράματος[51].

3.7.2 Πλάσμα επαγόμενο από Laser καταγεγραμμένο από τον ανιχνευτή CCD του φασματογράφου Jobin-Yvon, Φ_{JY}

Σε αυτή την παράγραφο παρουσιάζονται τα φάσματα εκπομπής πλάσματος τόσο σε αέρα όσο και σε μίγμα καυσίμου-αέρα επαγόμενα από το laser όπως καταγράφηκαν από τον ανιχνευτή ICCD Andor i-Star που είναι συνδεδεμένος με τον μονοχρωμάτορα Jobin-Yvon, Φ_{JY}. Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη παράγραφο, ο μονοχρωμάτορας αυτός έχει τη δυνατότητα αλλαγής των οπτικών φραγμάτων περίθλασης έτσι κατά την διάρκεια των πειραμάτων αυτής της ενότητας χρησιμοποιήθηκαν τα φράγματα με 150 lines/mm και 600 lines/mm, με εύρος φασματικού παραθύρου 173nm και 45nm αντίστοιχα.

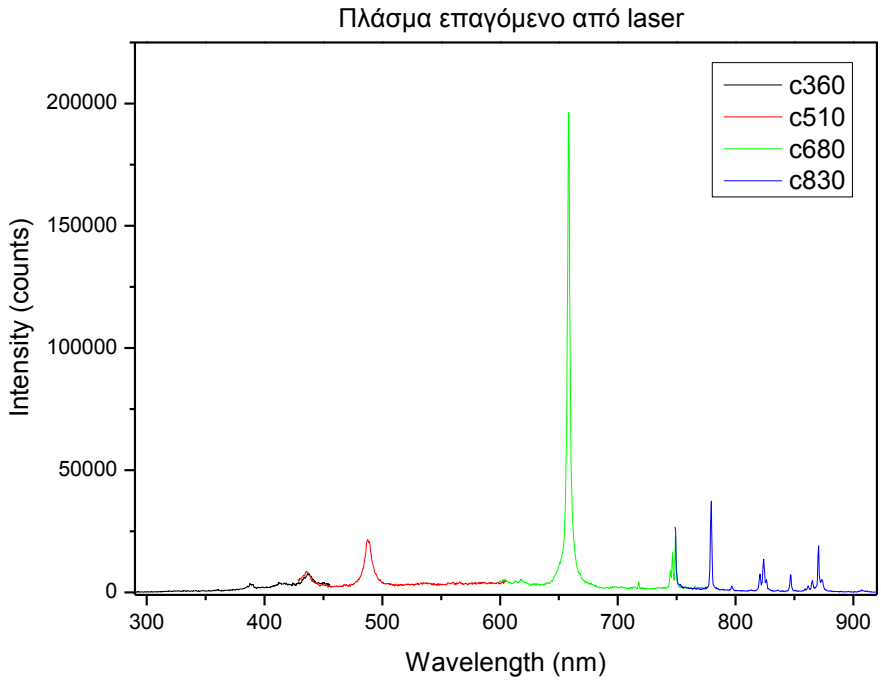
Μία από τις σημαντικότερες διαφορές που παρουσιάζουν οι ανιχνευτές των δύο φασματογράφων, είναι ότι η μέτρηση των εντάσεων των φασμάτων γίνεται συναρτήσει διαφορετικών ποσοτήτων. Έτσι, στην περίπτωση του φασματογράφου Φ_A, τα φάσματα εμφανίζονται συναρτήσει του μήκους κύματος της ακτινοβολίας, πράγμα που δεν ισχύει στην περίπτωση του φασματογράφου Φ_{JY}, όπου τα φάσματα αποτυπώνονται συναρτήσει των pixels του ICCD (512 pixels). Προκειμένου λοιπόν να επιτευχθεί η μετατροπή των pixels σε μονάδες μήκους κύματος, πραγματοποιείται βαθμονόμηση με τη βοήθεια μίας λυχνίας ηλεκτρικής εκκένωσης Hg-Ar. Το φάσμα εκπομπής της εμφανίζεται στην Εικόνα 3.8.



Εικόνα 3.8 Φασματικό πανόραμα της λυχνίας ηλεκτρικής εκκένωσης Hg-Ar.

Όπως και ο ανιχνευτής του φασματογράφου Φ_A που χρησιμοποιήθηκε στην προηγούμενη παράγραφο έτσι και ο ανιχνευτής του φασματογράφου Φ_{JY} παρέχει την δυνατότητα χρονισμού. Όμως στα πειράματα αυτής της ενότητας, ο χρονισμός επιτυγχάνεται με τρεις διαφορετικούς τρόπους, όπου σε κάθε περίπτωση το ρόλο του «master clock» τον αναλαμβάνει διαφορετική συσκευή.

Αρχικά, παρουσιάζεται το φασματικό πανόραμα εκπομπής πλάσματος σε στοιχειομετρικό μίγμα μεθανίου-αέρα, Εικόνα 3.9. Ο σκανδαλισμός, σε αυτή την περίπτωση, έγινε από το laser μέσω του ηλεκτρικού παλμού που εξέρχεται από την έξοδό του μόνο που αυτή τη φορά καταλήγει στην είσοδο του ανιχνευτή ICCD του φασματογράφου Φ_{JY}.



Εικόνα 3.9

CH_4-Air φ=1
Centres:360, 510, 680 & 830
Grating: 150lines/mm
Slit=40μm
Time delay=1μsec
Time width=3μsec
Exposure time=0,009s
Number in accumulation=100
Master clock: Laser
Gain=100
E_{laser}=79,6mJ

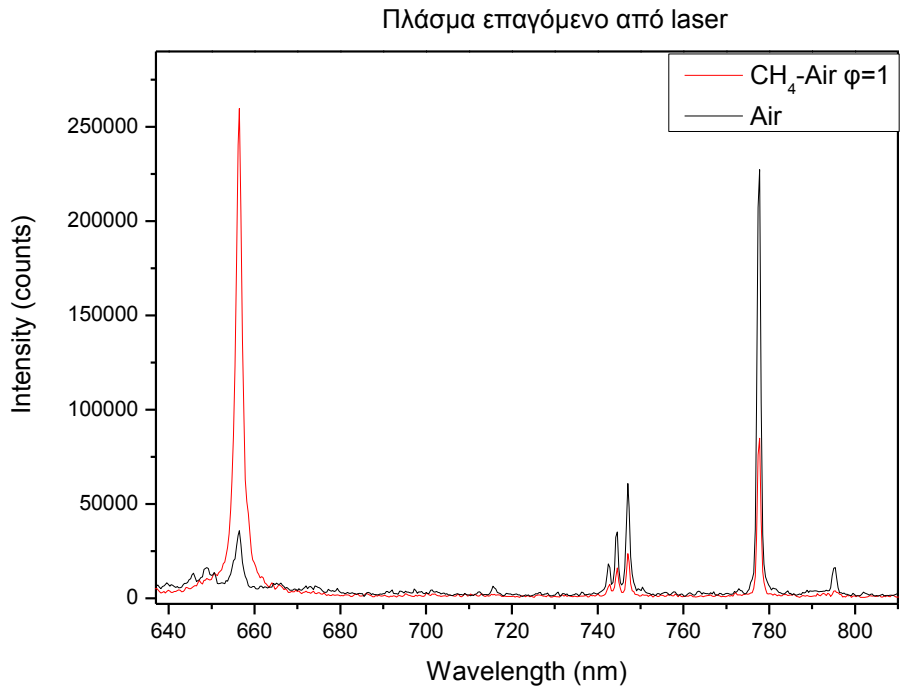
Εικόνα 3.9 Φασματικό πανόραμα εκπομπής πλάσματος σε μίγμα CH_4-Air σε στοιχειομετρική αναλογία.

Η σύγκριση των φασμάτων της Εικόνας 3.9 με οποιοδήποτε φάσμα της Ενότητας 3.7.1 παρουσιάζει την δεύτερη βασικότερη διαφορά μεταξύ των δύο ανιχνευτών που χρησιμοποιούνται κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων. Η δυνατότητα που παρέχει ο φασματογράφος Φ_A, όπου με μία λήψη αποκλειστικά μπορεί να αποτυπώσει ένα φάσμα οπτικού εύρους περίπου 950nm, είναι πράγμα ανέφικτο για την περίπτωση του Φ_{JY} λόγω της πολύ μεγαλύτερης διακριτικής του ικανότητας που οφείλεται στην εστιακή του απόσταση (0,46m) σε συνδιασμό με τα υψηλότερης διακριτικής ικανότητας οπτικά φραγμάτα που χρησιμοποιούνται. Όπως φαίνεται ξεκάθαρα από την Εικόνα 3.9, προκειμένου να καταγραφεί ένα φασματικό πανόραμα οπτικού εύρους 600nm με το grating 150 lines/mm απαιτείται να καταγραφούν τέσσερα επιμέρους φάσματα με κατάλληλα επιλεγμένα κέντρα οπτικού παραθύρου (στα 380, 510, 680 και 830 nm αντίστοιχα) έτσι ώστε η σύνθεσή τους να καλύπτει την επιθυμητή φασματική περιοχή.

Αναλυτικότερα, κατά τη χρήση του παραπάνω οπτικού φράγματος με την επιλογή των δύο πρώτων κέντρων παρατήρησης στα 380nm και 510nm, αποτυπώνονται τα φάσματα των περιοχών (294-456) nm και (434-586) nm αντίστοιχα, και στη συνέχεια μετά την επεξεργασία τους επιτυγχάνεται η αποτύπωση του φάσματος της περιοχής (294-586) nm. Δίνεται λοιπόν η δυνατότητα, με την χρήση διάφορων διαδοχικών κέντρων οπτικού παραθύρου και με την επεξεργασία των αντίστοιχων φασμάτων τους, να αποτυπωθούν οπτικά πανοράματα με διαφορετικό φασματικό εύρος. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η διαδικασία αποτύπωσης με τον Φ_{JY} μίας ευρείας φασματικής περιοχής να είναι σημαντικά πιο χρονοβόρα σε σύγκριση με την περίπτωση όπου χρησιμοποιείται ο φασματογράφος Φ_A. Αυτή η δυσκολία αποτελεί και το μεγαλύτερο μειονέκτημα του Φ_{JY}.

Από την ποιοτική ανάλυση του φασματικού πανοράματος εκπομπής της Εικόνας 3.9, προκύπτει ότι η μοριακή ταινία του κυανίου γύρω από το μήκος κύματος των 388nm παρουσιάζει ιδιαίτερα μικρή ένταση σε σχέση με όλες τις άλλες περιπτώσεις που έχουν παρουσιαστεί μέχρι στιγμής, στα φάσματα των Εικόνων 3.4, 3.6 και 3.7. Ενδεχομένως κάτι τέτοιο αποδίδεται στο γεγονός ότι ο χρόνος ολοκλήρωσης (time width) που χρησιμοποιήθηκε ήταν 3μsec, δηλαδή τρεις τάξεις μεγέθους μικρότερος από τους αντίστοιχους των προηγούμενων πειραμάτων, Εικόνα 3.3 Int.time=2,24msec και Εικόνες 3.6 και 3.7, Int.time=1,1msec. Το γεγονός αυτό όμως δεν επηρέασε τις εντάσεις των ατομικών γραμμών του υδρογόνου και του οξυγόνου.

Στη συνέχεια για την διεξαγωγή των πειραμάτων που αντιστοιχούν στις Εικόνες 3.10, 3.11 και 3.12, μία φωτοδίοδος παίζει τον ρόλο του “master clock” και καθορίζει πλέον τον όλο χρονισμό του πειράματος. Συγκεκριμένα στην Εικόνα 3.10, απεικονίζονται τα φάσματα εκπομπής του πλάσματος σε αέρα (μαύρη γραμμή) και σε στοιχειομετρικό μίγμα μεθανίου-αέρα (κόκκινη γραμμή) γύρω από το μήκος κύματος των 720nm, χρησιμοποιώντας το οπτικό φράγμα 150 lines/mm. Η επιλογή αυτού του κέντρου βασίστηκε στην ανάγκη για μελέτη των ατομικών γραμμών του υδρογόνου H(I) 656nm, του αζώτου N(I) 742,3nm, N(I) 744nm και N(I) 746,8nm και τέλος του οξυγόνου O(I) 777nm και O(I) 794nm.



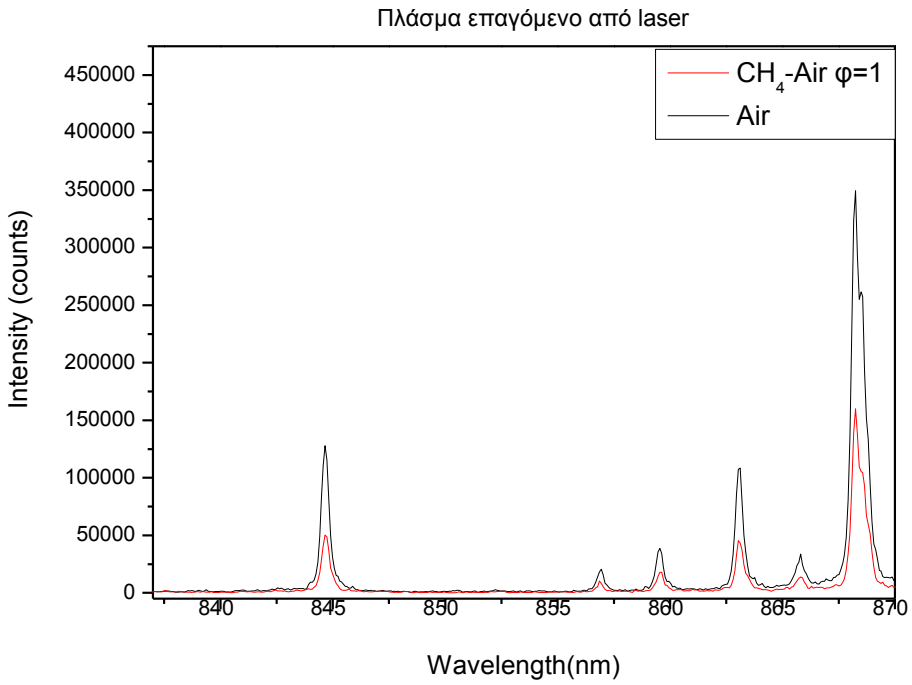
Εικόνα 3.10

CH_4-Air φ=1, Air
Centres:720
Grating: 150lines/mm
Slit=40μm
Time delay=1μsec
Time width=3μsec
Exposure time=0,009s
Number in accumulation=20
Master clock: Laser through photodiode
Gain=200
E_{laser}=75,23mJ

Εικόνα 3.10 Φάσματα εκπομπής πλάσματος σε μίγμα CH_4-Air σε στοιχειομετρική αναλογία και σε αέρα για φασματική περιοχή 635-810nm.

Στην Εικόνα 3.10, οι ατομικές γραμμές εκπομπής του υδρογόνου, του οξυγόνου και του αζώτου εμφανίζονται πολύ καθαρά και φαίνεται ότι κυριαρχούν στο φάσμα. Τα άτομα του υδρογόνου, όπως έχει ήδη αναφερθεί, προέρχονται κυρίως από την διάσπαση/ιονισμό του μορίου του μεθανίου, ενώ αντίστοιχα οι ατομικές γραμμές των άλλων δύο στοιχείων προέρχονται από την διάσπαση/ατομοποίηση των συστατικών/μορίων του αέρα. Κατά τη δημιουργία πλάσματος σε αέρα, η γραμμή του οξυγόνου παρουσιάζεται να είναι ισχυρότερη όλων, ενώ αντίθετα, στην περίπτωση του πλάσματος σε μίγμα μεθανίου-αέρα, η γραμμή του υδρογόνου είναι αυτή που παρουσιάζει την μέγιστη ένταση. Από τα παραπάνω, συμπεραίνεται λοιπόν ότι μέσω των ατομικών γραμμών που εμφανίζονται στα φάσματα αποτυπώνεται κατ' αρχάς η σύσταση του πλάσματος και δίνεται μία πρώτη ποιοτική εκτίμηση για τις αναλογίες με τις οποίες εμφανίζονται τα άτομα του κάθε στοιχείου.

Αντίστοιχα, για την μελέτη των ατομικών γραμμών του αζώτου N(I) 856,7nm, 859,4nm, 862,9nm και 865,6nm και του οξυγόνου O(I) 844,6nm χρειάστηκε να χρησιμοποιηθεί το φράγμα των 600lines/mm διότι έχει μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα και επιτρέπει την καλύτερη παρατήρηση και καταγραφή κοντινά ευρισκόμενων φασματικών γραμμών, Εικόνα 3.10.



Εικόνα 3.11

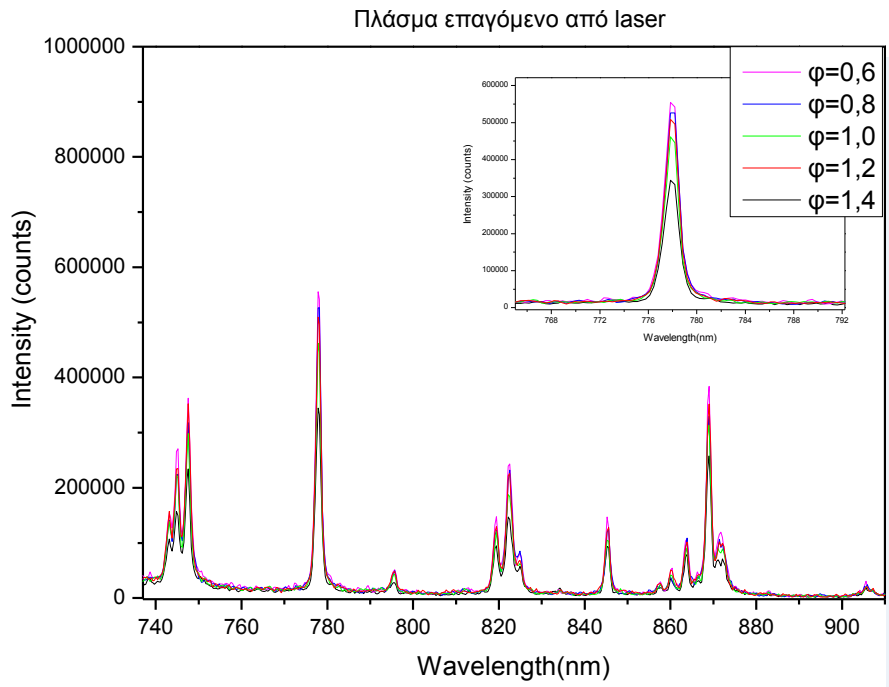
CH_4-Air φ=1, Air
Centres:850
Grating: 600lines/mm
Slit=40μm
Time delay=1μsec
Time width=3μsec
Exposure time=0,009s
Number in accumulation=20
Master clock: Laser through photodiode
Gain=200
E_{laser}=75,23mJ

Εικόνα 3.11 Φάσματα εκπομπής πλάσματος σε μίγμα CH_4-Air σε στοιχειομετρική αναλογία και σε αέρα στη φασματική περιοχή 837-870nm.

Στην περίπτωση της Εικόνας 3.11, όλες οι ατομικές γραμμές που αποτυπώνονται στο φάσμα εκπομπής του πλάσματος είναι χαρακτηριστικές των μορίων που βρίσκονται στον αέρα και παρουσιάζουν σημαντική διαφορά στην ένταση στην περίπτωση του μίγματος μεθανίου-αέρα σε σχέση με αυτήν του αέρα. Κάτι τέτοιο οφείλεται πιθανότατα στο γεγονός ότι σημαντικό μέρος της ενέργειας της δέσμης του laser στην περίπτωση του μίγματος CH_4-Air απορροφάται από τα μόρια του μεθανίου με αποτέλεσμα μικρότερο ποσοστό ενέργειας να διατίθεται για την

διέγερση/ιονισμό των συστατικών/μορίων του αέρα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα οι ατομικές γραμμές των συστατικών στοιχείων των μορίων του αέρα να παρουσιάζουν μικρότερη ένταση σε σχέση με την περίπτωση του πλάσματος σε αέρα.

Το τελευταίο πείραμα που έγινε με τον δεδομένο τρόπο χρονισμού, ήταν η μελέτη του φάσματος εκπομπής πλάσματος σε μίγμα μεθανίου–αέρα για διάφορες τιμές του λόγου ισοδυναμίας φ, γύρω από το μήκος κύματος 820nm. Σκοπός ήταν να διαπιστωθεί εάν με μείωση της παροχής του αέρα, άρα αύξηση του λόγου ισοδυναμίας, μειώνονται ταυτόχρονα και οι εντάσεις των ατομικών γραμμών του οξυγόνου O(I) 777nm, O(I) 794nm και O(I) 844nm.



Εικόνα 3.12

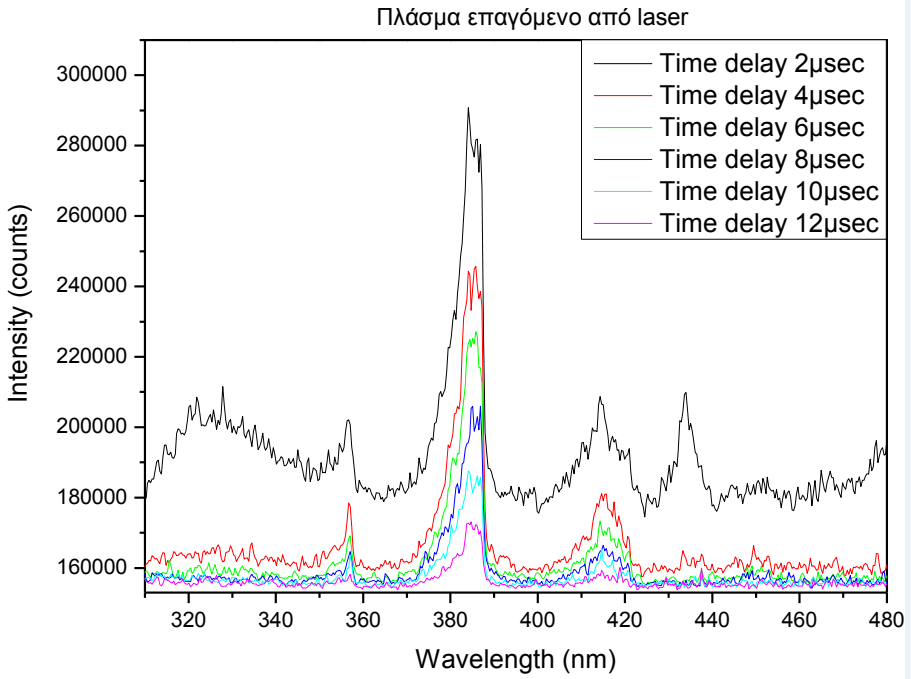
CH_4-Air
Centres:820
Grating: 150lines/mm
Slit=40μm
Time delay=1μsec
Time width=3μsec
Exposure time=0,009s
Number in accumulation=20
Master clock: Laser through photodiode
Gain=200
E_{laser}=79,3mJ

Εικόνα 3.12 Φάσματα εκπομπής πλάσματος σε μίγμα CH_4-Air για διάφορες τιμές του λόγου ισοδυναμίας για την φασματική περιοχή 735-910nm.

Παρατηρείται στην Εικόνα 3.12, ότι σε ένα πολύ ικανοποιητικό βαθμό επιβεβαιώνεται η ισχυρή εξάρτηση που παρουσιάζουν οι εντάσεις των φασματικών γραμμών σε σχέση με τον λόγο ισοδυναμίας, αλλά εξαίρεση αποτελεί το φάσμα

εκπομπής που μετρήθηκε για λόγο ισοδυναμίας φ=1,2. Όπως φαίνεται, η ένταση της γραμμής του οξυγόνου O (I) 777nm παρουσιάζει ασυνήθιστα μεγαλύτερη τιμή σε σχέση με την αντίστοιχη της στοιχειομετρικής αναλογίας, φ=1. Κάτι τέτοιο μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι ενώ για φλόγες που θεωρούνται φτωχές σε καύσιμο, δηλαδή για φ=0,6 και φ=0,8, τα άτομα του οξυγόνου μπορεί να προέρχονται από την διάσπαση των μορίων του νερού (H_2O), του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) και από την περίσσεια των μορίων του οξυγόνου (O_2), στην περίπτωση που εξετάζονται φλόγες πλούσιες σε καύσιμο, η εμφάνιση των ατόμων του οξυγόνου οφείλεται και στην διάσπαση του μονοξειδίου του άνθρακα (CO). Άρα, με αύξηση του ποσοστού των μορίων που διεγείρονται/ιονίζονται, αυξάνεται αντίστοιχα ο αριθμός των ατόμων τους και άρα οι εντάσεις των ατομικών γραμμών τους[56]. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι και με την χρήση του φασματογράφου Φ_A κατά την δημιουργία σπινθήρα από το laser (Εικόνες 3.6 και 3.7) παρατηρήθηκε παρόμοια συμπεριφορά.

Ολοκληρώνοντας την παρουσίαση των φασμάτων εκπομπής πλάσματος επαγόμενου από laser και καταγεγραμμένα από τον μονοχρωμάτορα Φ_{JY}, χρησιμοποιήθηκε και ένας τρίτος τρόπος χρονισμού σύμφωνα με τον οποίο μία γεννήτρια παλμών, παρείχε ηλεκτρικό σήμα που σκανδάλιζε τόσο το laser όσο και τον Φ_{JY}. Έτσι με κέντρο του φασματικού παραθύρου το μήκος κύματος 390nm, καταγράφηκαν τα φάσματα εκπομπής πλάσματος αρχικά σε στοιχειομετρία για διάφορες χρονικές στιγμές καθυστέρησης καταγραφής του φάσματος, Εικόνα 3.13.



Εικόνα 3.13

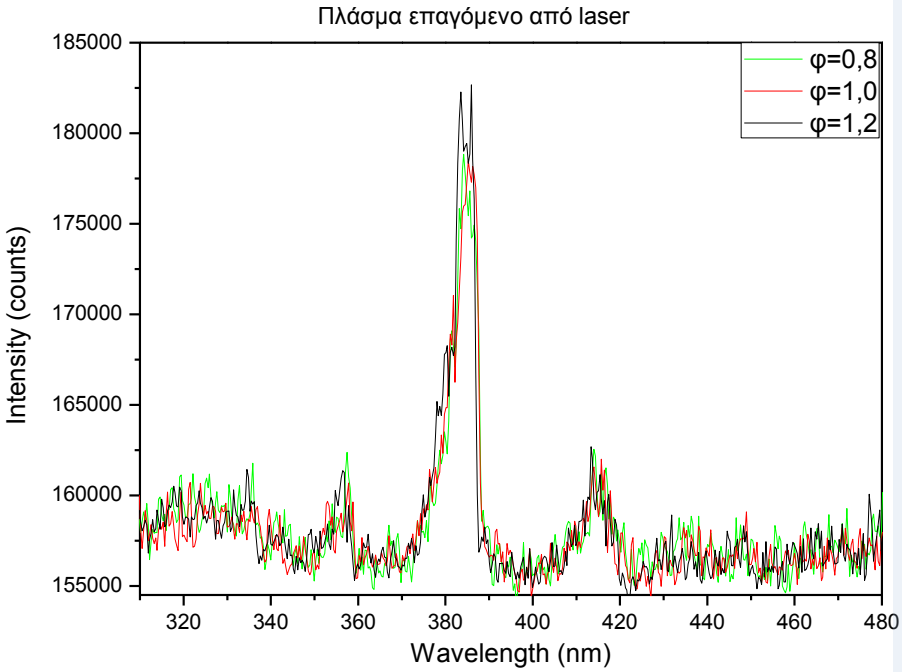
CH_4-Air φ=1
Centres:390
Grating: 150lines/mm
Slit=40μm
Time width=2,24msec
Exposure time=0,009s
Number in accumulation=100
Gain=200
Master clock: Pulse generator
Pulse generator: Voltage=4V
Time delay=170μsec
E_{laser}=77,9mJ

Εικόνα 3.13 Φάσματα εκπομπής πλάσματος σε στοιχειομετρικό μίγμα CH_4-Air για διάφορους χρόνους καθυστέρησης (time delay).

Ο χρόνος ολοκλήρωσης που χρησιμοποιήθηκε κατά την λήψη των φασμάτων της Εικόνας 3.13 ήταν ο ίδιος με την περίπτωση του φασματογράφου Φ_A πράγμα το οποίο έγινε για να είναι ευκολότερη η σύγκριση μεταξύ των φασμάτων που λήφθηκαν από τους δύο διαφορετικούς ανιχνευτές. Παρατηρείται λοιπόν, ότι για μεγάλο χρόνο ολοκλήρωσης, π.χ. της τάξεως των ms, η ένταση της φασματικής ταινίας του κυανίου στα 388 nm αποκτά και πάλι αρκετά μεγάλη τιμή. Αντίθετα, στα φάσματα που παρουσιάστηκαν στην Εικόνα 3.9, για χρόνους ολοκλήρωσης της τάξης των μs, η ένταση της φασματικής ταινίας είναι σχεδόν αμελητέα. Ακόμα πρέπει να σημειωθεί ότι η ένταση της παρουσιάζει μεγάλη μείωση, με αύξηση του χρόνου καταγραφής συμπεριφορά όμοια και με την περίπτωση των φασμάτων που λήφθηκαν με τον Φ_A.

Η τελευταία εικόνα αυτής της υποπαραγράφου, Εικόνα 3.14, παρουσιάζει τα φάσματα εκπομπής του πλάσματος σε μίγμα καυσίμου-αέρα για τρείς διαφορετικές

φλόγες: μία πλούσια σε καύσιμο με φ=1,2 μία σε στοιχειομετρία με φ=1 και μία φτωχή με φ=0,8.



Εικόνα 3.14

CH_4-Air
Centres:390
Grating: 150lines/mm
Slit=40μm
Time delay=1,5μsec
Time width=2,24msec
Exposure time=0,009s
Number in accumulation=100
Gain=200
Master clock: Pulse generator
Pulse generator: Voltage=4V
Time delay=170μsec
E_{laser}=77,9mJ

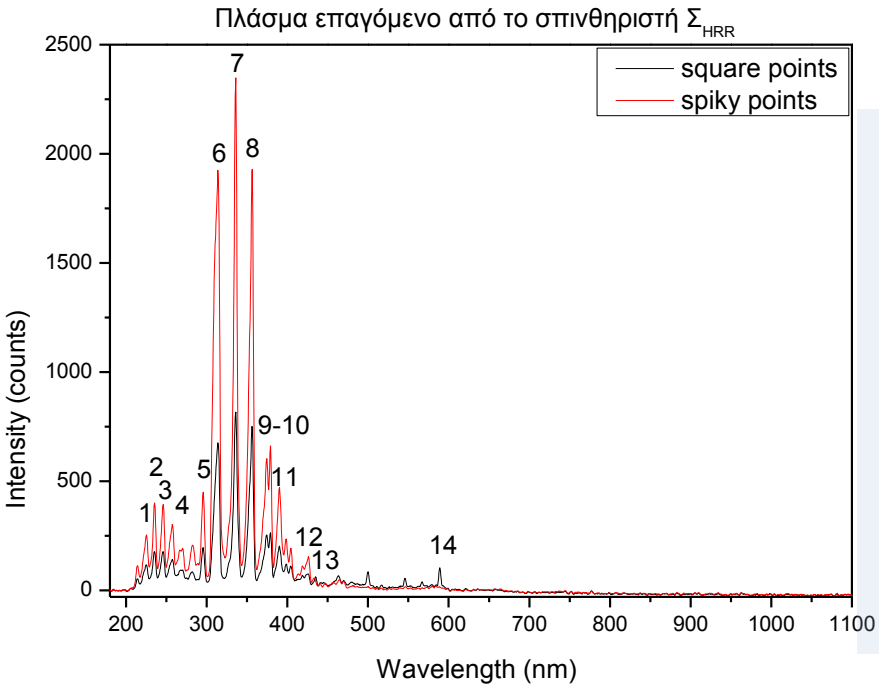
Εικόνα 3.14 Φάσματα εκπομπής πλάσματος σε μίγμα CH_4-Air για τρεις τιμές του λόγου ισοδυναμίας, φ.

Στα φάσματα εκπομπής του πλάσματος σε μίγμα καυσίμου-αέρα που έχουν παρουσιαστεί μέχρι στιγμής παρατηρήθηκε γενικά μεγάλη ευαισθησία της έντασης της μοριακής ταινίας του κυανίου με την μεταβολή του λόγου ισοδυναμίας, φ. Όμως κάτι ανάλογο δεν παρατηρείται στην Εικόνα 3.14 αφού οι αντίστοιχες εντάσεις δεν παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές μεταξύ τους. Άρα, συμπεραίνεται ότι για τους δεδομένους χρονισμούς, η μελέτη της έντασης της μοριακής ταινίας του κυανίου σε σχέση με τον λόγο ισοδυναμίας είναι προτιμότερο να γίνει με την χρήση του φασματογράφου Φ_A.

3.7.3 Πλάσμα επαγόμενο από ηλεκτρικό σπινθήρα καταγεγραμμένο με τον ανιχνευτή CCD του φασματογράφου Avantes, Φ_A

Ο ηλεκτρικός σπινθήρας είναι ο δεύτερος τρόπος που χρησιμοποιείται για την δημιουργία πλάσματος και όπως και στην περίπτωση του πλάσματος από laser έτσι και σε αυτή την περίπτωση, παρατηρείται εκπομπή ακτινοβολίας. Έτσι, μετά την αρχική διηλεκτρική κατάρρευση του αέριου μέσου, η εκπεμπόμενη από το πλάσμα ακτινοβολία συλλέγεται, καταγράφεται και αναλύεται από τους δύο ανιχνευτές. Σε αυτή την παράγραφο λοιπόν, παρουσιάζονται τα φασματικά πανοράματα εκπομπής πλάσματος όπως καταγράφηκαν με τον ενσωματωμένο ανιχνευτή CCD του φασματογράφου Φ_A.

Η δημιουργία του πλάσματος με ηλεκτρικό σπινθήρα επιτεύχθηκε μέσω δύο διαφορετικών σπινθηριστών, οι οποίοι διακρίνονται με βάση τη συχνότητα λειτουργίας τους, μεταξύ δύο μεταλλικών ηλεκτροδίων κατασκευασμένων από διάφορα υλικά, όπως έχει ήδη αναφερθεί. Τα φασματικά πανοράματα πλάσματος επαγόμενου από τον ηλεκτρικό σπινθηριστή με την υψηλή συχνότητα λειτουργίας Σ_{HRR}, που προκύπτουν από την χρήση των διαφορετικών ακίδων φαίνονται στην Εικόνα 3.15, ενώ στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται τα στοιχεία στα οποία ανήκουν οι ατομικές γραμμές και μοριακές ταινίες που εμφανίζονται σε αυτό το φάσμα εκπομπής[57-60,62].

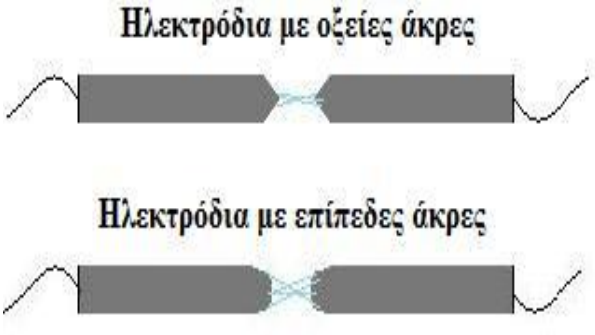


Εικόνα 3.15

Air
Int.time=50msec
Average=50
Smoothing=2

Εικόνα 3.15 Φασματικό πανόραμα του πλάσματος σε αέρα για δύο διαφορετικά είδη ακίδων.

Στην Εικόνα 3.15, παρουσιάζονται τα φάσματα εκπομπής του πλάσματος σε αέρα για τη φασματική περιοχή από 180-1100nm για τα δύο διαφορετικά είδη ηλεκτροδίων. Από την μελέτη των φασμάτων εκπομπής, λοιπόν, παρατηρείται ότι κατά την χρήση των τετραγωνισμένων ηλεκτροδίων με τις επίπεδες άκρες, οι εντάσεις των φασματικών γραμμών και ταινιών, οι οποίες αναλύονται στη συνέχεια, είναι σημαντικά μικρότερες σε σχέση με τις αντίστοιχες των φασμάτων που λήφθηκαν κατά την χρήση των ηλεκτροδίων με τις οξείες άκρες. Ο λόγος που συνέβαινε αυτό ήταν διότι ο ηλεκτρικός σπινθήρας μεταξύ των ηλεκτροδίων με τις οξείες άκρες παρουσίαζε μεγαλύτερη σταθερότητα και ήταν εντοπισμένος στο χώρο σε αντίθεση με την περίπτωση των επίπεδων ηλεκτροδίων όπως φαίνεται και στην Εικόνα 3.16.



Εικόνα 3.16 Εμφάνιση ηλεκτρικού σπινθήρα για τα δύο διαφορετικά είδη ηλεκτροδίων.

Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα, την αλλαγή της θέσης που ξεσπάει κάθε φορά ο ηλεκτρικός σπινθήρας και κατά συνέπεια την μερική συλλογή της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας από την οπτική ίνα και άρα διαφορετική τιμή για την ένταση του φάσματος σε κάθε περίπτωση. Επιπλέον, κατά τη διεξαγωγή πειραμάτων όπου επαγόταν πλάσμα σε μίγμα μεθανίου-αέρα μετά από κάποια ώρα λειτουργίας των σπινθηριστών τα ηλεκτρόδια με τις επίπεδες άκρες εμφανίζονταν να πυρακτώνονται περισσότερο από τα ηλεκτρόδια με τις οξείες άκρες. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα, για την λήψη των υπόλοιπων φασμάτων εκπομπής πλάσματος επαγόμενου από ηλεκτρικό σπινθήρα να χρησιμοποιηθούν τα ηλεκτρόδια με τις οξείες άκρες προκειμένου να λαμβάνονται φάσματα με την μέγιστη δυνατή ένταση.

Όμως τα φάσματα εκπομπής της Εικόνας 3.15 εκτός το ότι αποτελούν κριτήριο για την επιλογή των ηλεκτροδίων δίνουν και σημαντικές πληροφορίες για τη σύσταση του πλάσματος. Οι γραμμές εκπομπής που εμφανίζονται, αντιστοιχούν κυρίως σε μεταβάσεις των μορίων του αζώτου N_2, του νιτρικού οξειδίου NO και των μορίων του οξυγόνου O_2. Ταυτόχρονα όμως εμφανίζονται και ορισμένες ατομικές γραμμές μεταξύ άλλων και του υδρογόνου. Αναλυτικότερα, στην υπεριώδη περιοχή του φάσματος, εμφανίζονται οι γραμμές του γ-συστήματος του νιτρικού οξειδίου $A^2\Sigma^+$-$X^2\Pi$ στα 220-250nm ενώ το δεύτερο θετικό σύστημα του μορίου του αζώτου

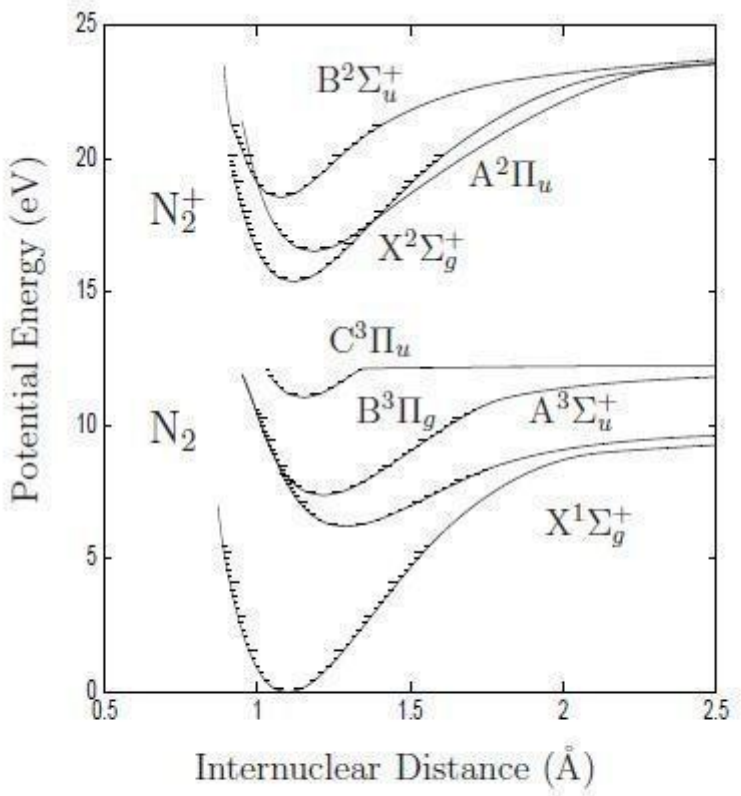
$C^3\Pi_u$-$B^3\Pi_g$ εμφανίζεται στην φασματική περιοχή 300-380nm. Οι δύο γραμμές που ανήκουν στο σύστημα πρώτο αρνητικό N_2^+ $B^2\Sigma_u^2$-$X^2\Sigma_g^+$ εμφανίζονται γύρω από τα μήκη κύματος 391nm και 427nm και τέλος η φασματική γραμμή στα 590 nm αντιστοιχεί στο πρώτο θετικό σύστημα του N_2 $B^3\Pi_g$-$A^3\Sigma_u^+$. Στον πίνακα 2, εμφανίζονται τα μόρια στα οποία αντιστοιχούν οι φασματικές γραμμές καθώς και τα ενεργειακά επίπεδα των μεταβάσεων[57-60].

Πίνακας 2

Φασματική γραμμή	Μόριο	Μετάβαση
1	**NO γ-system** 226.9nm	$A^2\Sigma^+$-$X^2\Pi$: (0-0)
2	**NO γ-system** 236.3nm	$A^2\Sigma^+$-$X^2\Pi$: (0-1)
3	**NO γ-system** 247.1nm	$A^2\Sigma^+$-$X^2\Pi$: (0-2)
4	**NIII atomic line** 268.9nm	^2D - $^2F°$
5	**N_2 second positive band** 296.2nm	$C^3\Pi_u$-$B^3\Pi_g$: (3-1)
6	**N_2 second positive band** 315.3nm	$C^3\Pi_u$-$B^3\Pi_g$: (1-0)
7	**N_2 second positive band** 337.1nm **ή** **O_2 Shumann-Runge band** 337.0 nm	$C^3\Pi_u$-$B^3\Pi_g$: (0-0) ή $B^3\Sigma_u^-$-$X^3\Sigma_g^-$: (0-14)
8	**N_2 second positive band** 357.7nm	$C^3\Pi_u$-$B^3\Pi_g$: (0-1)
9	**N_2 second positive band** 375.5nm	$C^3\Pi_u$-$B^3\Pi_g$: (1-3)

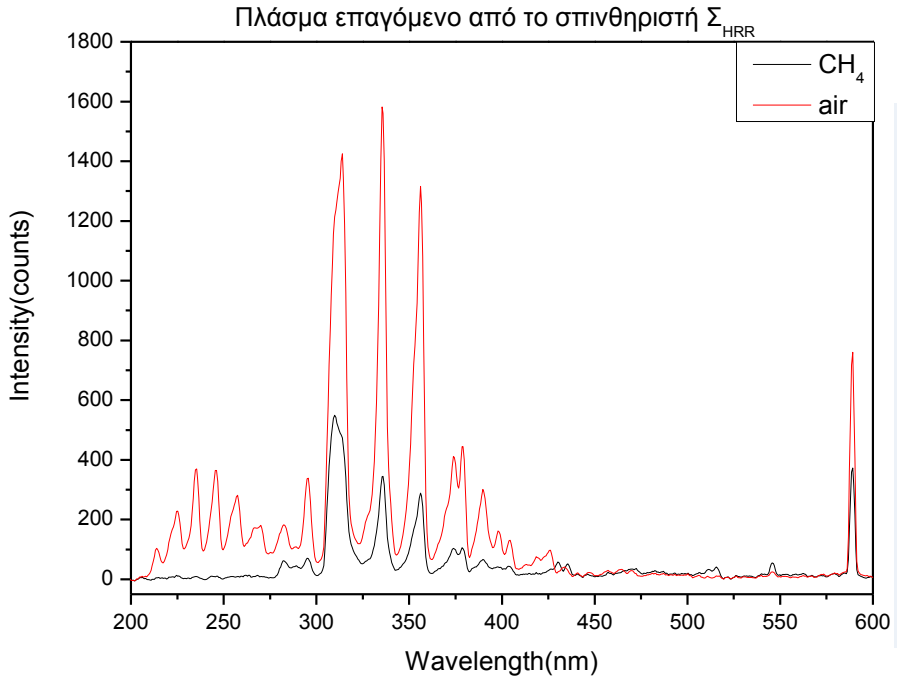
10	**N_2 second positive band** 380.5nm	$C\,^3\Pi_u$-$B\,^3\Pi_g$: (0-2)
11	**N_2^+ first negative band** 391.4 nm	$B^2\Sigma u^+ \rightarrow X^2\Sigma g^+$: (0-0)
12	**N_2^+ first negative band** 427.8nm	$B^2\Sigma u^+ \rightarrow X^2\Sigma g^+$
13	**H-γ atomic line** 434.1nm	$^2P°$ - ^2D
14	**N_2 first positive band** 590.0nm	$B^3\Pi_g$-$A^3\Sigma_u^+$: (11-7)

Στην Εικόνα 3.17 απεικονίζεται το ενεργειακό διάγραμμα του μορίου του αζώτου όπου φαίνονται τα περισσότερα από τα ενεργειακά επίπεδα του Πίνακα 2[61].



Εικόνα 3.17 Ενεργειακό διάγραμμα Grotrian για το μόριο του Αζώτου

Στη συνέχεια ακολουθεί η σύγκριση των φασμάτων εκπομπής πλάσματος στον αέρα και σε στοιχειομετρικό μίγμα μεθανίου-αέρα επαγόμενο από το σπινθηριστή Σ_{HRR}.



Εικόνα 3.18

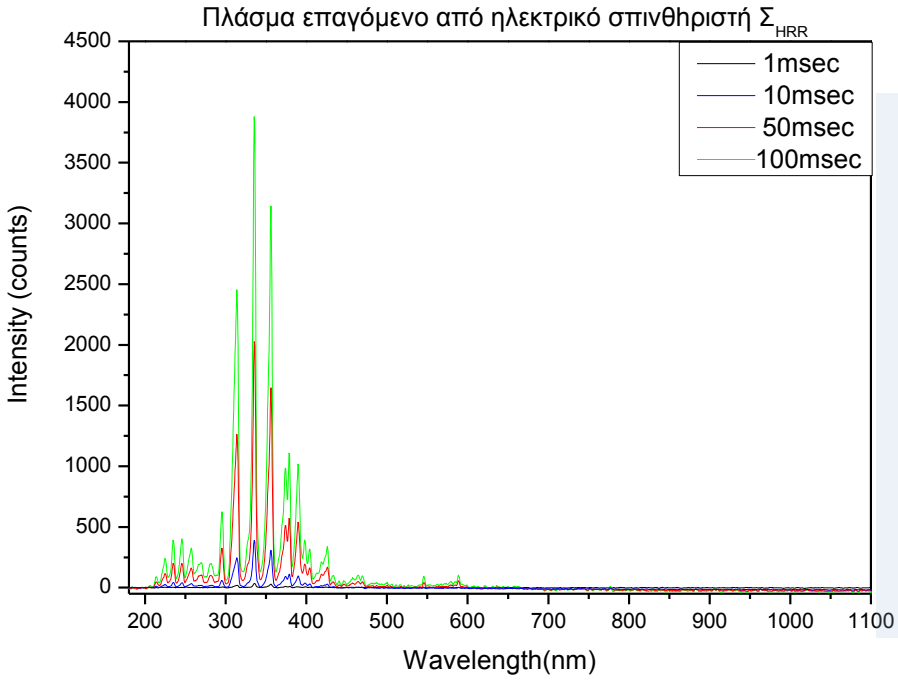
CH_4-Air φ=1, Air
Int.time=50msec
Average=50
Smoothing=2

Εικόνα 3.18 Σύγκριση φασματικών πανοραμάτων του πλάσματος του μίγματος CH_4-Air σε στοιχειομετρική αναλογία με αυτό του αέρα.

Στην Εικόνα 3.18, εμφανίζονται σημαντικές διαφορές μεταξύ των δύο φασμάτων εκπομπής του πλάσματος για τα δύο διαφορετικά αέρια. Αρχικά παρατηρείται ότι στην περίπτωση, όπου το πλάσμα δημιουργείται από ηλεκτρικό σπινθήρα σε μίγμα μεθανίου-αέρα, οι εντάσεις των μοριακών ταινιών του νιτρικού οξειδίου NO γ-system έχουν γενικά αμελητέα ένταση σε σχέση με την περίπτωση του πλάσματος σε αέρα. Παράλληλα, οι εντάσεις των μοριακών ταινιών του αζώτου N_2 παρατηρείται να εμφανίζουν πολύ μικρότερες τιμές για την περίπτωση του μεθανίου σε σχέση με αυτές του αέρα. Τέλος, η μοριακή ταινία του κυανίου γύρω από το μήκος κύματος 388nm η οποία κατά τη δημιουργία πλάσματος από laser είχε πολύ μεγάλη

ένταση στην περίπτωση του πλάσματος από ηλεκτρικό σπινθήρα μοιάζει να μην εμφανίζεται καθόλου στο φάσμα. Κάτι τέτοιο όμως πιθανόν να οφείλεται στην μικρή ενέργεια που έχει ο ηλεκτρικός σπινθήρας με αποτέλεσμα να μην μπορεί να προκαλέσει αρκετή ηλεκτρονική διέγερση του μορίου του κυανίου.

Στη συνέχεια, παρατηρήθηκε η άμεση σχέση που παρουσιάζει η ένταση του φάσματος εκπομπής του πλάσματος του αέρα με τον χρόνο ολοκλήρωσης, (integration time) όπως καταγράφηκε από τον ενσωματωμένο ανιχνευτή CCD του φασματογράφου Φ_A.



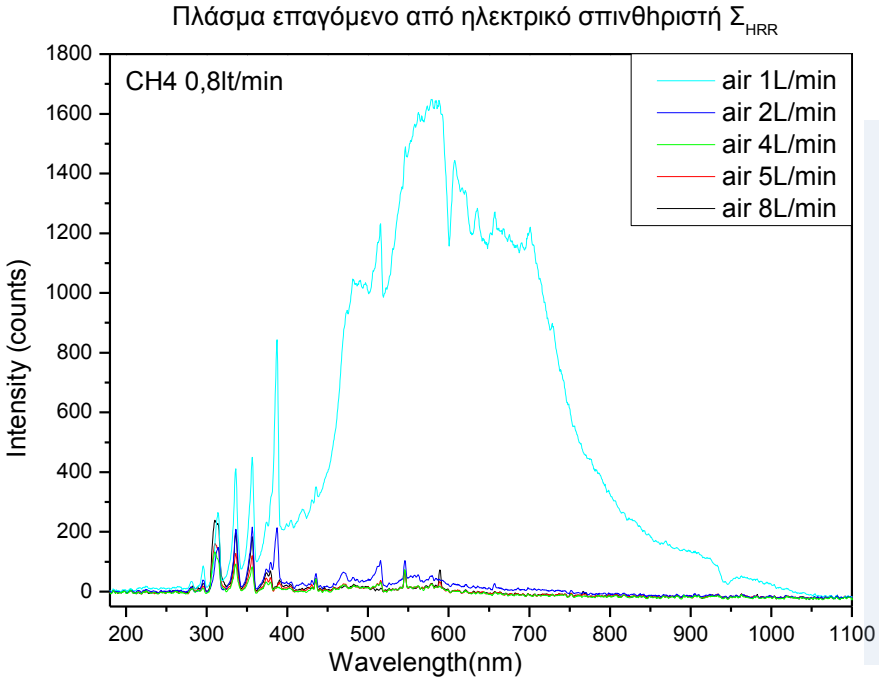
Εικόνα 3.19

Air
Average=10
Smoothing=2

Εικόνα 3.19 Φασματικό πανόραμα του πλάσματος του αέρα για διάφορα Int. time

Τα αποτελέσματα ήταν τα αναμενόμενα, δηλαδή με αύξηση του χρόνου ολοκλήρωσης, παρατηρείται αύξηση της έντασης των γραμμών του φάσματος. Στη συνέχεια, ελέγχθηκε αν για μεγαλύτερες τιμές του λόγου ισοδυναμίας εμφανίζεται η μοριακή ταινία του κυανίου CN, πράγμα που δεν συνέβαινε όπως φαίνεται και στα φάσματα της Εικόνας 3.17. Έτσι χρησιμοποιώντας σταθερή παροχή 0.8lt/min για το

μεθάνιο, μεταβαλλόταν η παροχή του αέρα και αυτό είχε σαν αποτέλεσμα την αλλαγή της σύστασης του μίγματος.



Εικόνα 3.20

CH_4-Air
Int.time=50msec
Average=20

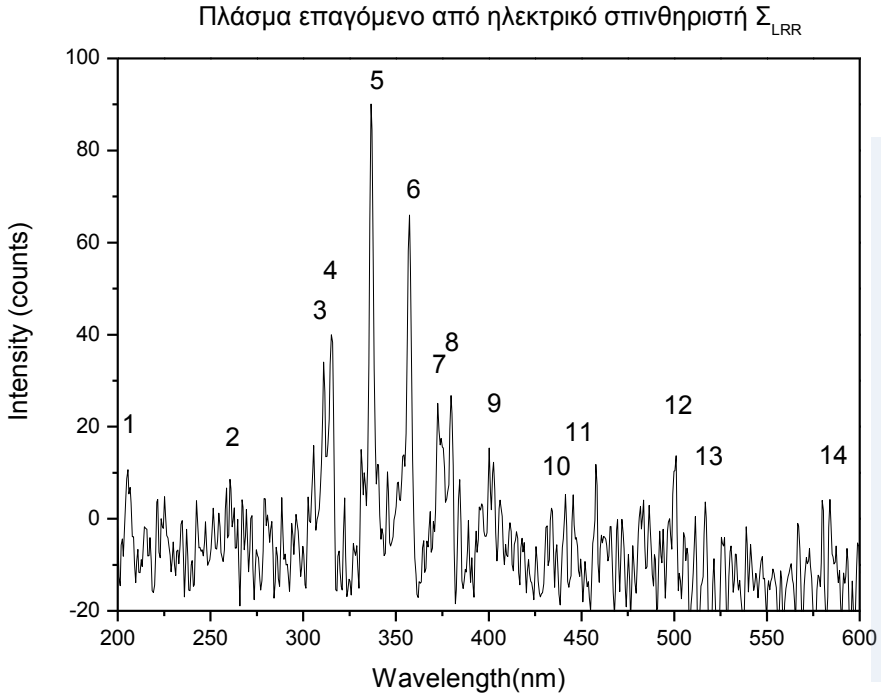
Εικόνα 3.20 Φασματικό πανόραμα του πλάσματος του μίγμα CH_4-Air για διάφορες τιμές του λόγου ισοδυναμίας

Συγκρίνοντας τα φάσματα εκπομπής του πλάσματος της Εικόνας 3.20 με τα αντίστοιχα φάσματα εκπομπής πλάσματος επαγόμενου από laser, Εικόνα 3.6, παρατηρούνται μερικές σημαντικές διαφορές μεταξύ τους. Η πρώτη διαφορά είναι ότι οι φασματικές γραμμές οι οποίες βρίσκονται στην φασματική περιοχή 300-400nm, δηλαδή οι μοριακές ταινίες του αζώτου, που φαίνονται στις Εικόνες 3.18 και 3.20 δεν εμφανίζονται στην περίπτωση του πλάσματος από laser. Κάτι τέτοιο οφείλεται στο γεγονός ότι η μεγάλη ενέργεια της δέσμης του laser προκαλεί σε μεγάλο ποσοστό την ατομοποίηση των διαφόρων μορίων του μίγματος με αποτέλεσμα την εμφάνιση ατομικών γραμμών πράγμα που δε συμβαίνει στην περίπτωση του πλάσματος

επαγόμενου από ηλεκτρικό σπινθήρα, η ενέργεια του οποίου προκαλεί κυρίως την διέγερσή τους. Κάτι τέτοιο πιστοποιείται από την απουσία των ατομικών γραμμών του υδρογόνου H_β 486nm και του οξυγόνου από τα φάσματα της παραπάνω εικόνας, οι οποίες δεν παρουσιάζουν σημαντική ένταση ανάλογη αυτής πλάσματος επαγόμενου από laser. Επίσης πρέπει να σημειωθεί ότι η μοριακή ταινία του κυανίου CN η οποία δεν παρατηρήθηκε στα φάσματα της Εικόνας 3.18 εμφανίζεται στα φάσματα της Εικόνας 3.20 στην περίπτωση των πλούσιων μιγμάτων σε καύσιμο.

Συμπεραίνεται λοιπόν ότι αν και η ενέργεια του σπινθήρα δεν είναι τόσο μεγάλη όσο εκείνης της δέσμης του laser, μπορεί να προκαλέσει το σχηματισμό του μορίου του κυανίου όπου κατά την αποδιέγερσή του η ένταση της μοριακής του ταινίας να εμφανίζει και πάλι άμεση εξάρτηση από την τιμή του λόγου ισοδυναμίας. Όμως ένα ακόμα σημαντικό συμπέρασμα που εξάγεται από την παραπάνω σύγκριση είναι ότι κατά την χρήση του laser είναι εφικτή η ανάφλεξη μιγμάτων φτωχότερων σε καύσιμο σε σχέση με την περίπτωση όπου το πλάσμα δημιουργείται από ηλεκτρικό σπινθήρα και αυτό αντικατοπτρίζεται και πάλι από την ένταση της μοριακής ταινίας του κυανίου[63]. Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι χρησιμοποιώντας την τεχνική LIBS επιτυγχάνεται περιορισμός των φασματικών εκπομπών του μονοξειδίου του αζώτου (NO) σχεδόν ολοκληρωτικά σε αντίθεση με την περίπτωση όπου χρησιμοποιείται η τεχνική SIBS.

Στο δεύτερο σκέλος των πειραμάτων έγινε χρήση του σπινθηριστή με μικρή συχνότητα λειτουργίας, Σ_{LRR} και το φάσμα του πλάσματος το οποίο επάγει, εμφανίζεται στην Εικόνα 3.21. Στη συνέχεια, ακολουθεί ο Πίνακας 3 ο οποίος περιλαμβάνει μία λίστα με τις ατομικές γραμμές και τις μοριακές ταινίες που εμφανίζονται στο φάσμα του πλάσματος σε αέρα καθώς και τα σχετικά ενεργειακά επίπεδα των αντιστοίχων μεταβάσεων[57-60].



Εικόνα 3.21

Air
Int.time=100msec
Average=50
Smoothing=1

Εικόνα 3.21 Φασματικό πανόραμα του πλάσματος του αέρα καταγεγραμμένο από τον ανιχνευτή του φασματογράφου Avaspec.

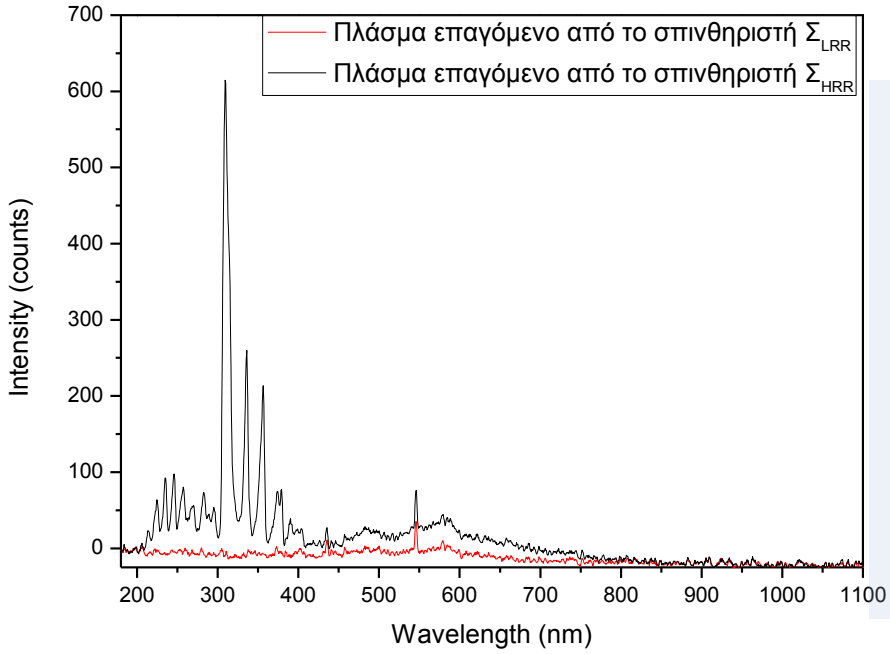
Πίνακας 3

Φασματική γραμμή	Μόριο	Μετάβαση
1	**NO γ-system** 205.0nm	$A\,^2\Sigma^+ - X\,^2P$: (0-1)
2	**NO γ-system** 260.3nm	$A\,^2\Sigma^+ - X\,^2P$: (0-0)
3	**N_2 second positive band** 311.6nm	$C\,^3\Pi_u - B\,^3\Pi_g$: (3-2)
4	**N_2 second positive band** 315.3nm	$C\,^3\Pi_u - B\,^3\Pi_g$: (1-0)

5	**N_2 second positive band** 337.1nm **ή** **O_2 Shumann-Runge band** 337.0 nm	$C\,^3\Pi_u$-$B\,^3\Pi_g$: (0-0) ή $B\,^3\Sigma_u^-$-$X\,^3\Sigma_g^-$: (0-14)
6	**N_2 second positive band** 357.7nm	$C\,^3\Pi_u$-$B\,^3\Pi_g$: (0-1)
7	**O II atomic line** 372.9nm	$^2P°$-^2D
8	**N_2 second positive band** 380.5nm	$C\,^3\Pi_u$-$B\,^3\Pi_g$: (0-2)
9	**O II atomic line** 399.2nm	$^4P°$ - ^2P
10	**N_2 second positive band** 441.7nm	$C\,^3\Pi_u$-$B\,^3\Pi_g$: (3-8)
11	**NII atomic line** 445.7 nm	^1P - $^1D°$
12	**NII atomic line** 501.7nm	^3D-$^3F^0$
13	**O II atomic line** 517.6nm	$^2P°$ - ^2P
14	**N_2 first positive band** 580.0nm	$B^3\Pi_g$-$A^3\Sigma_u^+$

Από τον Πίνακα 3 παρατηρείται ότι οι φασματικές γραμμές ανήκουν σε μόρια και άτομα που αποτελούν συστατικά του αέρα. Οι ατομικές γραμμές του φάσματος ανήκουν σε άτομα του οξυγόνου και του αζώτου ενώ παρατηρείται ότι στο φάσμα εκπομπής εμφανίζονται με πολύ περιορισμένη ένταση οι περισσότερες από αυτές. Οι μοριακές ταινίες αντιστοιχούν σε μεταβάσεις των μορίων του οξυγόνου, του αζώτου καθώς και του μονοξειδίου του αζώτου. Έτσι γενικά, η ένταση του φάσματος εκπομπής είναι απογοητευτικά μικρή σε σχέση με αυτή του σπινθηριστή Σ_{HRR}, προκειμένου να γίνει οποιαδήποτε ποσοτική ανάλυση των γραμμών, όπως φαίνεται και από τα φάσματα που ακολουθούν, Εικόνα 3.22. Άρα συμπεραίνεται ότι η ενέργεια του ηλεκτρικού σπινθήρα του Σ_{LRR} είναι μικρότερη από αυτή του Σ_{HRR} και

του laser με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η διέγερση ή η διάσπαση των μορίων του αέρα σε αντίστοιχο βαθμό με τις άλλες περιπτώσεις γεγονός το οποίο αποτυπώνεται στα αντίστοιχα φάσματα.

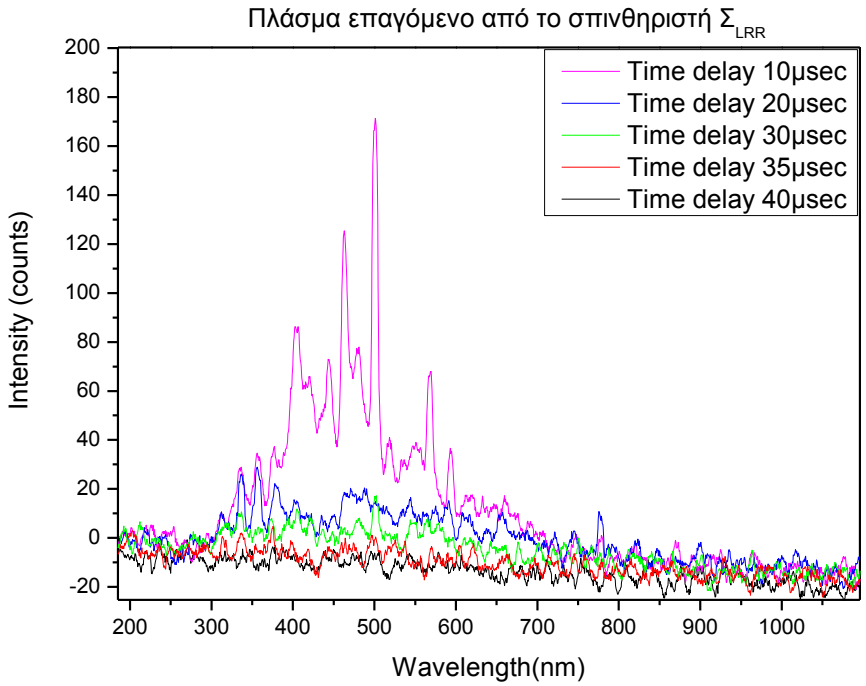


Εικόνα 3.22

Air
Int. time=50msec
Average=20
Smoothing=2

Εικόνα 3.22 Σύγκριση φασματικών πανοραμάτων πλάσματος από τους σπινθηριστές υψηλής συχνότητας λειτουργίας, Σ_{HRR}, και χαμηλής συχνότητας λειτουργίας, Σ_{LRR}.

Τέλος, εκμεταλλευόμενοι το γεγονός ότι ο σπινθηριστής Σ_{LRR} παρείχε τη δυνατότητα χρονισμού χρησιμοποιήθηκε μία γεννήτρια παλμών για τον χρονισμό του με τον ανιχνευτή CCD του φασματογράφου Φ_A. Όπως και στην περίπτωση του laser, η γεννήτρια αυτή έστελνε ηλεκτρικό σήμα τόσο στο σπινθηριστή όσο και στον ανιχνευτή του φασματογράφου Φ_A προκειμένου να ληφθούν μετρήσεις με περιορισμένο θόρυβο. Τα φάσματα που καταγράφηκαν εμφανίζονται ακριβώς παρακάτω στην Εικόνα 3.23.



Εικόνα 3.23

Air
Int.time=3msec
Average=10
Smoothing=6

Εικόνα 3.23 Φασματικό πανόραμα πλάσματος επαγόμενο από ηλεκτρικό σπινθηριστή Σ_{LRR} σε αέρα.

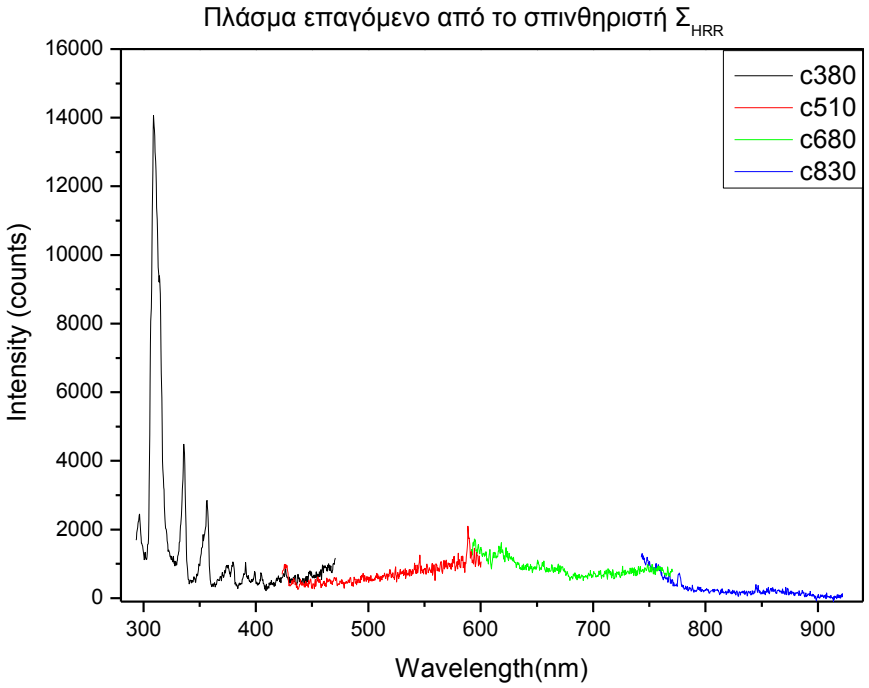
Κατά τη λήψη των φασμάτων εκπομπής χρησιμοποιήθηκε χρόνος ολοκλήρωσης ίσος με 3msec, ενώ ο χρόνος καθυστέρησης καταγραφής (time delay) ρυθμιζόταν από το λογισμικό του φασματογράφου Φ_A μέσω της εφαρμογής Applications LIBS (μενού Int.time delay). Τα φάσματα που λήφθηκαν εξακολουθούσαν να παρουσιάζουν μικρή ένταση αλλά είναι σημαντικό το γεγονός ότι εμφανίζεται η ατομική γραμμή του O(I) 777nm καθώς και μερικές από τις μοριακές ταινίες του αζώτου στην φασματική περιοχή 300-400nm για μικρούς χρόνους καταγραφής. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι η χρήση του σπινθηριστή Σ_{LRR} ακόμα και με την χρήση σωστού χρονισμού λόγω της μικρή έντασης του σπινθήρα του δεν ενδείκνυται για την μελέτη των φασμάτων εκπομπής του πλάσματος της παρούσας ερευνητικής εργασίας.

3.7.4 Πλάσμα επαγόμενο από ηλεκτρικό σπινθήρα καταγεγραμμένο από τον ανιχνευτή CCD του φασματογράφου Jobin-Yvon, Φ_{JY}

Σε αυτή την παράγραφο, ολοκληρώνεται η παρουσίαση των φασμάτων εκπομπής μέσω των φασματικών πανοραμάτων με χρήση δύο διαφορετικών ηλεκτρικών σπινθηριστών όπως καταγράφηκαν με χρήση της κάμερας ICCD και τον φασματογράφο υψηλής αναλυτικής ικανότητας της Jobin-Yvon, Φ_{JY} .

Αρχικά παρουσιάζονται τα φάσματα για τον σπινθηριστή με την υψηλή συχνότητα λειτουργίας, Σ_{HRR}. Για αυτό το πείραμα δεν είναι δυνατόν να καθοριστεί ο χρονισμός της αλληλουχίας της μέτρησης-καταγραφής. Όμως, η ICCD δίνει τη δυνατότητα μέσω του μενού του λογισμικού του να επιλέγεται ένας συνεχής τρόπος καταγραφής: Setup Acquisition- Acquisition mode: Real time και Gate mode: CWon (continuous wave on) με σκοπό να καταγράφει φάσματα φωτεινών πηγών συνεχούς λειτουργίας όπως είναι π.χ. η λυχνία ηλεκτρικής εκκένωσης Hg-Ar. Δεδομένου λοιπόν, ότι ο σπινθηριστής Σ_{HRR} έχει συχνότητα λειτουργίας αρκετά μεγάλη λήφθηκαν τα φάσματα εκπομπής με τις παραπάνω ρυθμίσεις.

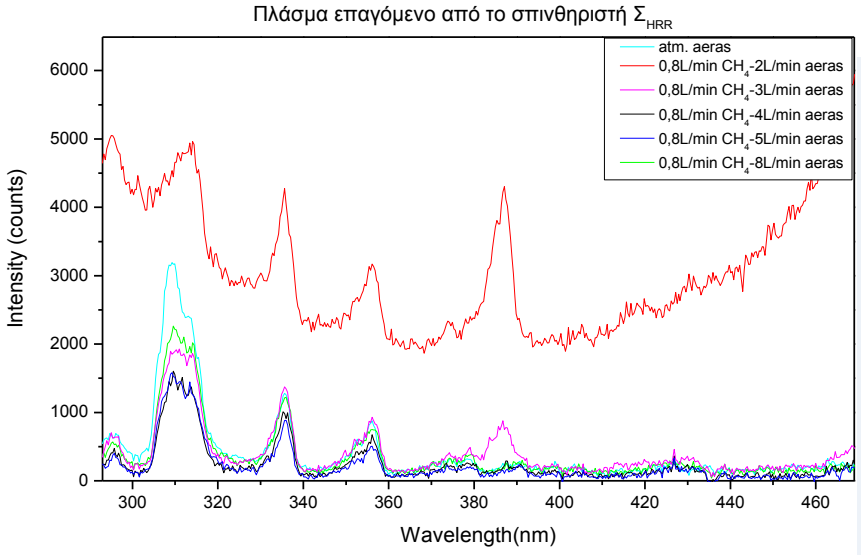
Στην Εικόνα 3.24 παρουσιάζονται τα φάσματα εκπομπής του πλάσματος στον αέρα και στην Εικόνα 3.25 τα φάσματα εκπομπής του πλάσματος σε μίγμα καυσίμου-αέρα για διάφορες τιμές του λόγου ισοδυναμίας φ, όπως καταγράφηκαν από τον ανιχνευτή ICCD του φασματογράφου Φ_{JY}.



Εικόνα 3.24

Air
Centres:380, 510, 680 & 830
Grating: 150lines/mm
Slit=60μm
Gate mode: CWon
Acquisition type: Real time
Exposure time=0,5s
Gain=0

Εικόνα 3.24 Φασματικό πανόραμα πλάσματος σε αέρα



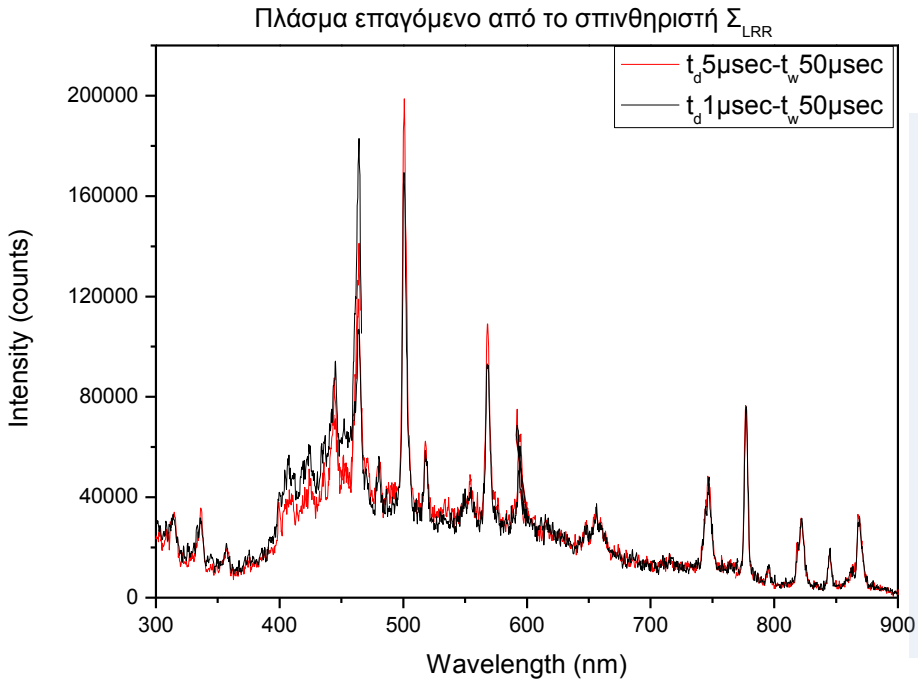
Εικόνα 3.25

CH_4-Air
Centres:380
Grating: 150lines/mm
Slit=60μm
Gate mode: CWon
Acquisition type: Real time
Exposure time=0,5s
Gain=0

Εικόνα 3.25 Φάσμα πλάσματος σε μίγμα CH_4-Air για διάφορες τιμές του λόγου ισοδυναμίας στη φασματική περιοχή 290-470nm.

Στην γραφική παράσταση της Εικόνας 3.25, φαίνεται ταυτόχρονα και η γραφική παράσταση του πλάσματος σε αέρα χωρίς καύσιμο (κυανή γραμμή) και σε μίγμα μεθανίου-αέρα και είναι εμφανές όπως και στην περίπτωση της Εικόνας 3.24 ότι δεν παρουσιάζεται η μοριακή ταινία του κυανίου στα 388 nm.

Επόμενο βήμα ήταν να χρησιμοποιηθεί ο σπινθηριστής, Σ_{LRR} . Ο ανιχνευτής του φασματογράφου Φ_{JY} καθορίζει την όλη χρονική διαδικασία της μέτρησης λειτουργώντας σαν "master clock", παράγοντας σήματα σκανδαλισμού που καταλήγουν στο σπινθηριστή Σ_{LRR}. Με αυτόν τον τρόπο, λήφθηκαν τα φάσματα του πλάσματος σε αέρα για δύο διαφορετικές τιμές του χρόνου καθυστέρησης καταγραφής t_d = 1μsec και t_d = 5μsec με σταθερό εύρος χρονικού παραθύρου t_w = 50μsec και παρουσιάζονται στην Εικόνα 3.26.



Εικόνα 3.26

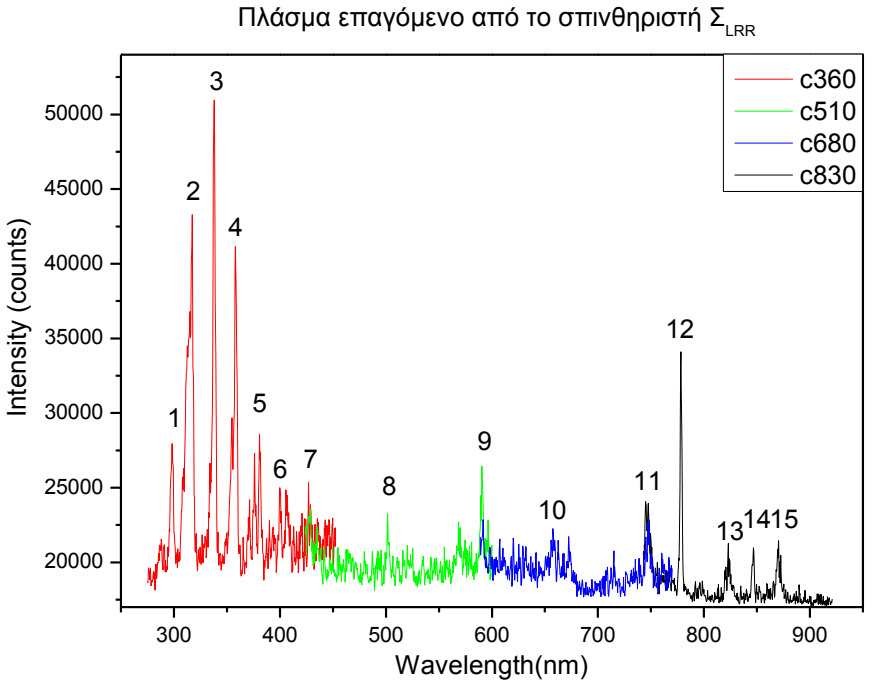
Air
Centres:380, 510, 680 & 830
Grating: 150lines/mm
Slit=60μm
Number in accumulation=20
Exposure time=0,5s
Gain=200

Εικόνα 3.26 Φασματικά πανοράματα πλάσματος σε αέρα επαγόμενο από τον σπινθηριστή Σ_{HRR}

Ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα παραπάνω φάσματα διότι για τον δεδομένο τρόπο χρονισμού γίνεται εφικτή η αποτύπωση των ατομικών γραμμών τόσο του

υδρογόνου όσο και του οξυγόνου πράγμα που δεν ήταν εφικτό κατά τη διάρκεια των προηγούμενων πειραμάτων με ηλεκτρικό σπινθήρα, Εικόνες 3.15-3.25, ενώ εμφανίζονται μερικές από τις μοριακές ταινίες του αζώτου και αυτές με σχετικά περιορισμένη ένταση. Αυτό έχει σαν άμεσο συμπέρασμα λοιπόν ότι για να γίνει εφικτή η μελέτη ατομικών φασματικών γραμμών των διαφόρων στοιχείων του πλάσματος που δημιουργείται από ηλεκτρικό σπινθήρα είναι προτιμότερο να χρησιμοποιηθεί ο σπινθηριστής Σ_{LRR} με το δεδομένο τρόπο χρονισμού έναντι του Σ_{HRR} ενώ αντίθετα για την μελέτη των μοριακών ταινιών που εμφανίζονται στα φάσματα πλάσματος είναι προτιμότερο να χρησιμοποιηθεί ο Σ_{HRR}, Εικόνα 3.15.

Τέλος, ολοκληρώνοντας την παρουσίαση των φασματικών πανοραμάτων, στην Εικόνα 3.27 εμφανίζεται το φάσμα εκπομπής του πλάσματος παραγόμενου από ηλεκτρικό σπινθήρα όταν το ρόλο του "master clock" έπαιζε μία γεννήτρια παλμών, η οποία μέσω ηλεκτρικών σημάτων, σκανδάλιζε τόσο το σπινθηριστή Σ_{LRR} όσο και τον ανιχνευτή του φασματογράφου Φ_{JY}.



Εικόνα 3.27

Air
Centres:360, 510, 680 & 830
Grating: 150lines/mm
Slit=60μm
Number in accumulation=10
Exposure time=0,1s
Gain=200

Εικόνα 3.27 Φασματικό πανόραμα εκπομπής πλάσματος σε αέρα

Στο φασματικό πανόραμα της Εικόνας 3.27 εμφανίζονται αρκετές από τις ατομικές γραμμές του αζώτου N, του οξυγόνου O αλλά και η γραμμή H_α 656,3nm του υδρογόνου, στοιχείων δηλαδή που ανήκουν στον αέρα. Εκτός όμως από τις ατομικές φασματικές γραμμές παρατηρούνται και οι μοριακές ταινίες του αζώτου γύρω από την περιοχή 350nm. Όλα αυτά φαίνονται αναλυτικά στον Πίνακα 4 που ακολουθεί[57-60,62].

Πίνακας 4

Φασματική γραμμή	Μόριο	Μετάβαση
1	**N_2 second positive band** 296.2nm	$C\,^3\Pi_u$ -$B\,^3\Pi_g$: (3-1)
2	**N_2 second positive band** 315.3nm	$C\,^3\Pi_u$ -$B\,^3\Pi_g$: (1-0)
3	**N_2 second positive band** 337.1nm **ή** **O_2 Shumann-Runge band** 337.0 nm	$C\,^3\Pi_u$ -$B\,^3\Pi_g$: (0-0) ή $B\,^3\Sigma_u^-$ -$X\,^3\Sigma_g^-$: (0-14)
4	**N_2 second positive band** 357.7nm	$C\,^3\Pi_u$ -$B\,^3\Pi_g$: (0-1)
5	**N_2 second positive band** 380.5nm	$C\,^3\Pi_u$ -$B\,^3\Pi_g$: (0-2)
6	**O II atomic line** 399.2nm	$^4P^\circ$ - ^2P
7	**N_2^+ first negative band** 427.8nm	$B^2\Sigma u^+ \rightarrow X^2\Sigma g^+$
8	**NII atomic line** 501.7nm	^3D-$^3F^0$
9	**N_2 first positive band** 590.0nm	$B^3\Pi_g$-$A^3\Sigma_u^+$: (11-7)
10	**H-α atomic line** 656.2nm	$^2P^\circ$ - ^2D

11	**N I atomic line** 742.3nm	^4P - $^4S^o$
12	**O I atomic line** 777.4nm	$^5S°$ - ^5P
13	**N I atomic line** 822.3nm	^4P - $^4P^o$
14	**N I atomic line** 844.0nm	$^2P°$ - ^2D
15	**N I atomic line** 868.1nm	^4P - $^4D^o$

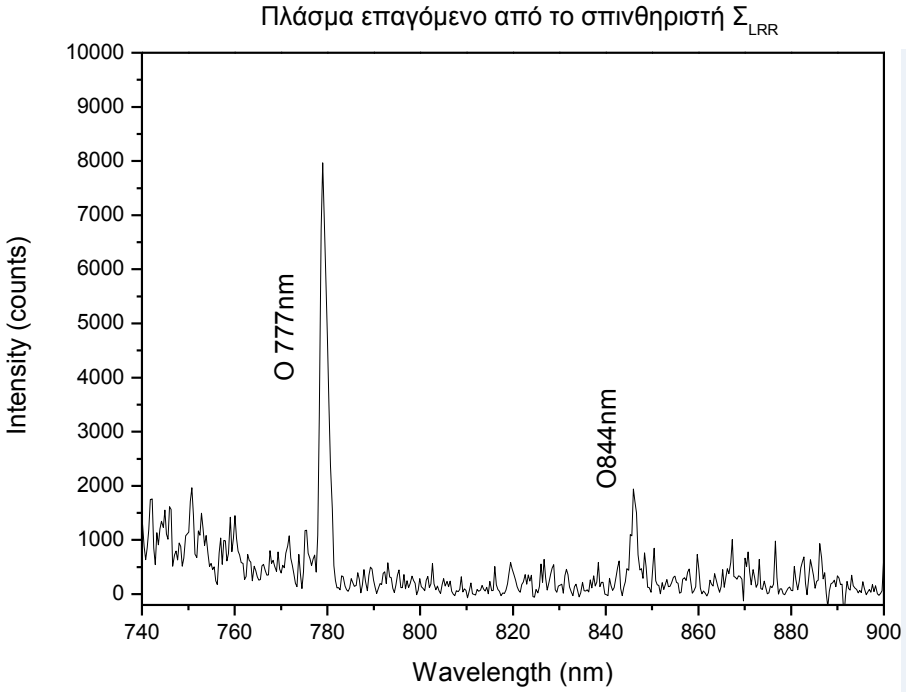
3.8 Χρονική εξέλιξη της έντασης των φασματικών γραμμών

Σύμφωνα με την θεωρία, η ένταση των ατομικών φασματικών γραμμών εξαρτάται τόσο από την θερμοκρασία του πλάσματος, όσο και από τη συγκέντρωση των εκπεμπόντων στοιχείων. Εφόσον η θερμοκρασία είναι χρονικά εξαρτώμενο μέγεθος, ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη της χρονικής εξάρτησης της έντασης των φασματικών γραμμών. Έτσι, από τα φάσματα εκπομπής πλάσματος επαγόμενου τόσο με το laser όσο και με τον ηλεκτρικό σπινθηριστή που έχουν ληφθεί με τους διάφορους τρόπους χρονισμού, υπολογίστηκε η ολική ένταση των ατομικών γραμμών του οξυγόνου O καθώς και της μοριακής ταινίας του κυανίου CN.

3.8.1 Μελέτη των ατομικών γραμμών του οξυγόνου

Τα αποτελέσματα που ακολουθούν αφορούν πειράματα που αντιστοιχούν σε φάσματα εκπομπής πλάσματος σε αέρα με σκοπό όπως αναφέρθηκε και παραπάνω την χρονική ανάλυση της ολικής έντασης των γραμμών του οξυγόνου.

Χρησιμοποιώντας αρχικά τον ηλεκτρικό σπινθήρα για την δημιουργία του πλάσματος, λήφθηκαν τα φάσματα γύρω από το μήκος κύματος 810nm, καταγεγραμμένα από τον φασματογράφο Φ_{JY}, Εικόνα 3.28.

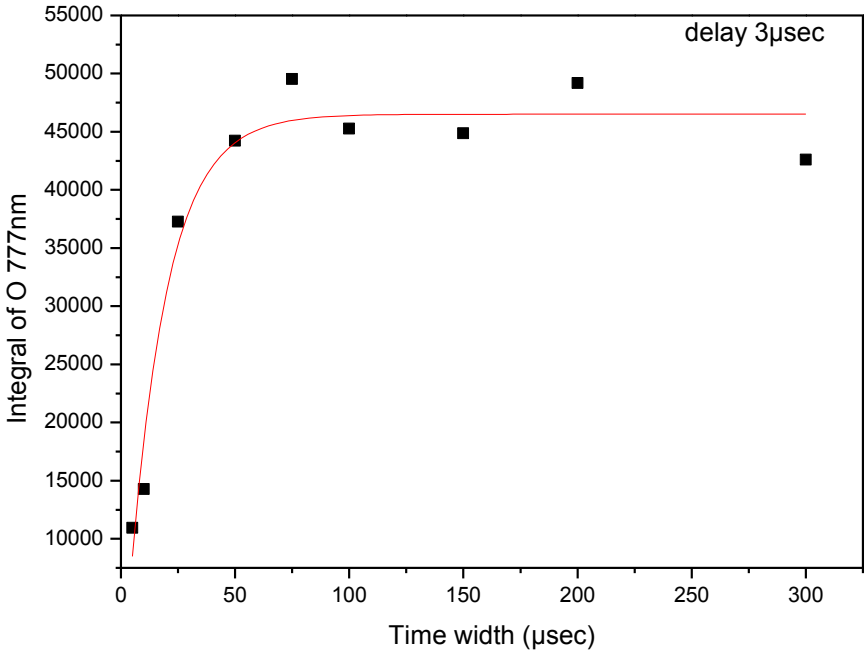


Εικόνα 3.28

Air
Centres :810
Grating: 150lines/mm
Slit=60μm
Time delay=3μsec
Time width=100μsec
Number in accumulation=10
Exposure time=0,1s
Gain=200
Master clock: Pulse generator

Εικόνα 3.28 Φάσμα εκπομπής πλάσματος επαγόμενου με σπινθηριστή στον αέρα στη φασματική περιοχή 740-900nm.

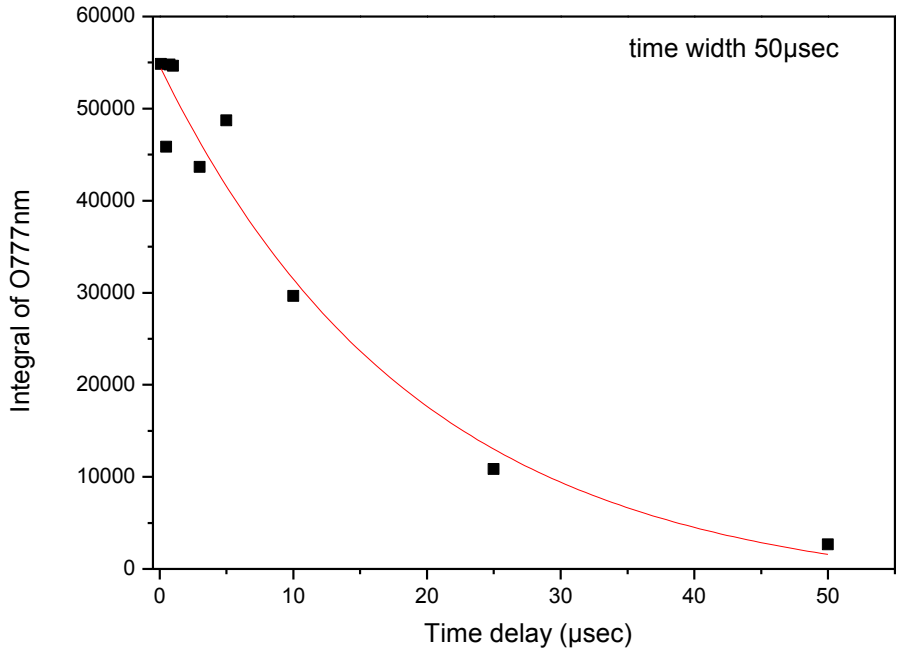
Για την γραμμή του οξυγόνου με κορυφή στα 777nm έγινε, αρχικά, η χρονική ανάλυση για μεταβλητό εύρος χρονικού παραθύρου μέτρησης, Εικόνα 3.29. Σκοπός του πειράματος αυτού ήταν η σωστή επιλογή του χρόνου ολοκλήρωσης, ο οποίος θα χρησιμοποιηθεί για τη μετέπειτα λήψη των φασμάτων για διάφορες τιμές του χρόνου καθυστέρησης. Η σωστή επιλογή των χρονισμών έχει σαν αποτέλεσμα να λαμβάνονται φάσματα με την καλύτερη δυνατή ευκρίνεια έχοντας το μέγιστο σήμα και ταυτόχρονα να υπεισέρχεται σε αυτά ο λιγότερος δυνατός θόρυβος, ώστε να είναι δυνατή η περαιτέρω ανάλυσή τους.



Εικόνα 3.29 Χρονική εξέλιξη φασματικής γραμμής του O (I) 777nm συναρτήσει του χρόνου ολοκλήρωσης.

Όπως φαίνεται από τα πειραματικά αποτελέσματα της Εικόνας 3.29, η ολική ένταση της φασματικής γραμμής του οξυγόνου παρουσιάζει μία απότομη αύξηση όταν το χρονικό παράθυρο ολοκλήρωσης φτάνει περίπου τα 25μsec, και στη συνέχεια, εμφανίζει μία σχεδόν σταθερή τιμή μέχρι και 300μsec από τη δημιουργία του πλάσματος. Η συμπεριφορά αυτή, οφείλεται στο γεγονός ότι αυξάνοντας το εύρος του χρονικού παραθύρου ολοκλήρωσης, ο ανιχνευτής συλλέγει συνεχώς μεγαλύτερη ποσότητα εκπεμπόμενης ακτινοβολίας, μέχρις ότου το πλάσμα να αρχίσει να ψύχεται. Τότε, η ένταση της φασματικής γραμμής γίνεται πλέον αμελητέα συγκριτικά με αυτή των πρώτων χρονικών στιγμών δημιουργίας του πλάσματος, και κατά συνέπεια δεν επιφέρονται σημαντικές αλλαγές στην τιμή της ολικής έντασης με την επιπλέον αύξηση του εύρους του χρονικού παραθύρου ολοκλήρωσης. Βασιζόμενοι στην παραπάνω παρατήρηση, ο χρόνος ολοκλήρωσης που επιλέχθηκε για τις υπόλοιπες μετρήσεις ήταν t_w=50μsec.

Στη συνέχεια, εξετάστηκε η μεταβολή της ολικής έντασης της γραμμής O (I) 777nm συναρτήσει του χρόνου καθυστέρησης καταγραφής (time delay). Η γραφική παράσταση της Εικόνας 3.30, δείχνει τα αποτελέσματα.

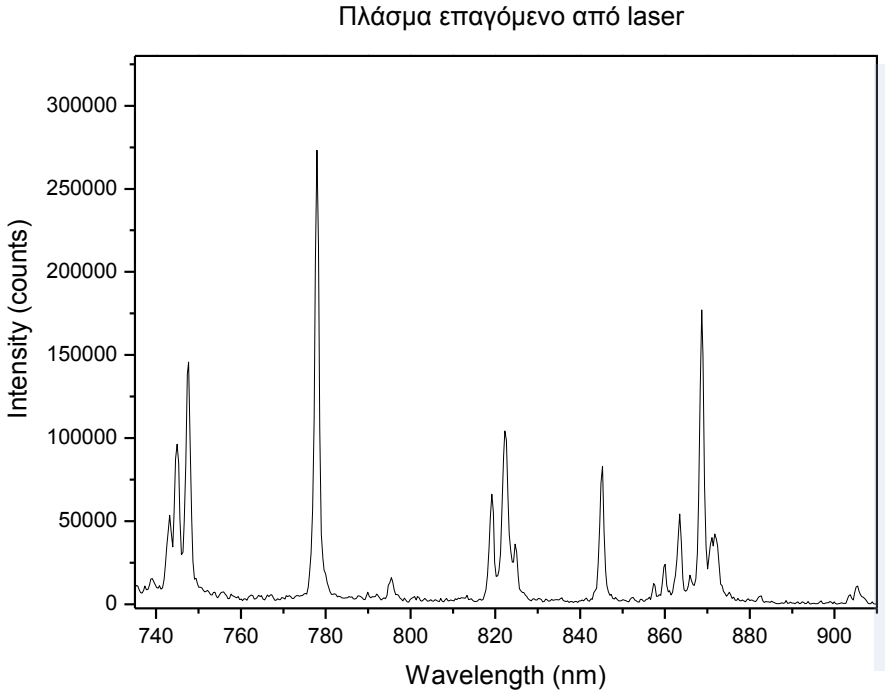


Σχήμα 3.30 Χρονική εξέλιξη γραμμής του O (I) 777nm συναρτήσει του χρόνου καθυστέρησης (time delay).

Είναι εμφανές ότι για μικρούς χρόνους καθυστέρησης, η ολική ένταση της ατομικής γραμμής εμφανίζει μια μέγιστη αρχική τιμή και καθώς ο χρόνος καθυστέρησης αυξάνεται, ακολουθεί μία σχεδόν εκθετική μείωση. Επομένως, συνεπάγεται ότι το πλάσμα μετά από περίπου 50μsec έχει πρακτικά ψυχθεί.

Στη συνέχεια, παρουσιάζεται η χρονική ανάλυση της ατομικής γραμμής του οξυγόνου O (I) 777nm αλλά και των γραμμών O (I) 794nm και O (I) 844nm για την περίπτωση πλάσματος επαγόμενου από laser στον αέρα, στην Εικόνα 3.31. Αντίθετα, στα φάσματα εκπομπής πλάσματος επαγόμενου από ηλεκτρικό σπινθηριστή που παρουσιάστηκαν στην αρχή της παραγράφου, Εικόνα 3.26, η ανάλυση των δύο

τελευταίων γραμμών δεν ήταν εφικτή λόγω του ότι οι φασματικές γραμμές O (I) 794nm και O (I) 844nm δεν παρουσίαζαν σημαντική ένταση για χρόνο καθυστέρησης μεγαλύτερο από 10μsec.

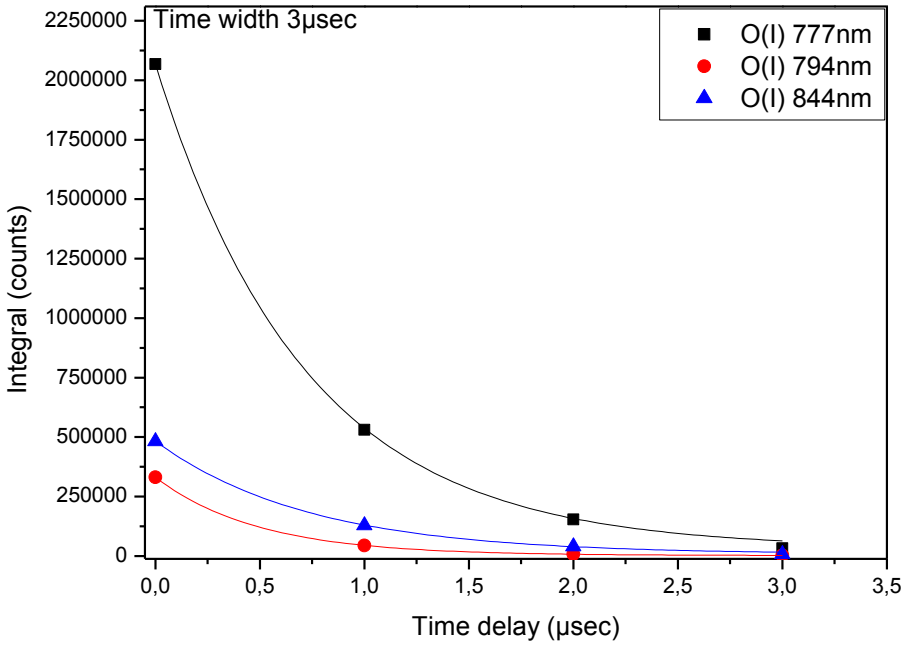


Εικόνα 3.31

Air
Centres :820
Grating: 150lines/mm
Slit=40μm
Time delay=1μsec
Time width=4μsec
Number in accumulation=20
Exposure time=0,009s
Gain=250
E_{laser}=77,16mJ

Εικόνα 3.31 Φάσμα εκπομπής πλάσματος επαγόμενου από laser σε αέρα, στη φασματική περιοχή 740-900nm.

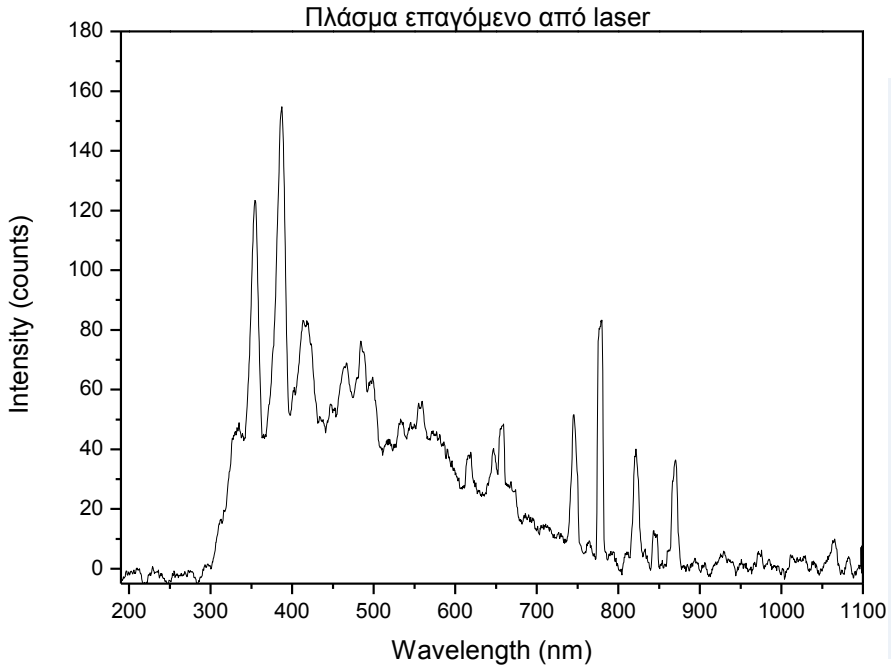
Τα διαγράμματα των τριών φασματικών γραμμών του οξυγόνου σε σχέση με τον χρόνο καθυστέρησης καταγραφής (time delay) φαίνονται στην Εικόνα 3.32.



Εικόνα 3.32 Χρονική εξέλιξη γραμμών του O (I) 777nm, O (I) 794nm και O (I) 844nm συναρτήσει του χρόνου καθυστέρησης (time delay).

Συγκρίνοντας τις Εικόνες 3.30 & 3.32, παρατηρείται ότι για την περίπτωση πλάσματος επαγόμενου από laser, η ένταση της φασματικής γραμμής του οξυγόνου O(I) 777nm μειώνεται μέσα σε πολύ μικρότερο χρονικό διάστημα, t_d=3μsec, σε σχέση με την περίπτωση του πλάσματος επαγόμενου από ηλεκτρικό σπινθήρα, t_d=50μsec. Καθώς επίσης και οι τιμές της ολικής έντασης της φασματικής γραμμής είναι πολύ μεγαλύτερες στην περίπτωση του πλάσματος επαγόμενου από laser σε σχέση με αυτό του ηλεκτρικού σπινθήρα.

Στη συνέχεια, μετρήθηκαν και καταγράφηκαν τα φάσματα με τον φασματογράφο Φ_A. Αυτή η μέτρηση έγινε μόνο για τα φάσματα εκπομπής πλάσματος επαγόμενου από laser διότι ήταν αδύνατη η καταγραφή ευκρινών φασμάτων για την περίπτωση του ηλεκτρικού σπινθήρα. Έτσι παρατίθεται στη συνέχεια ένα φασματικό πανόραμα του πλάσματος σε αέρα, Εικόνα 3.33.



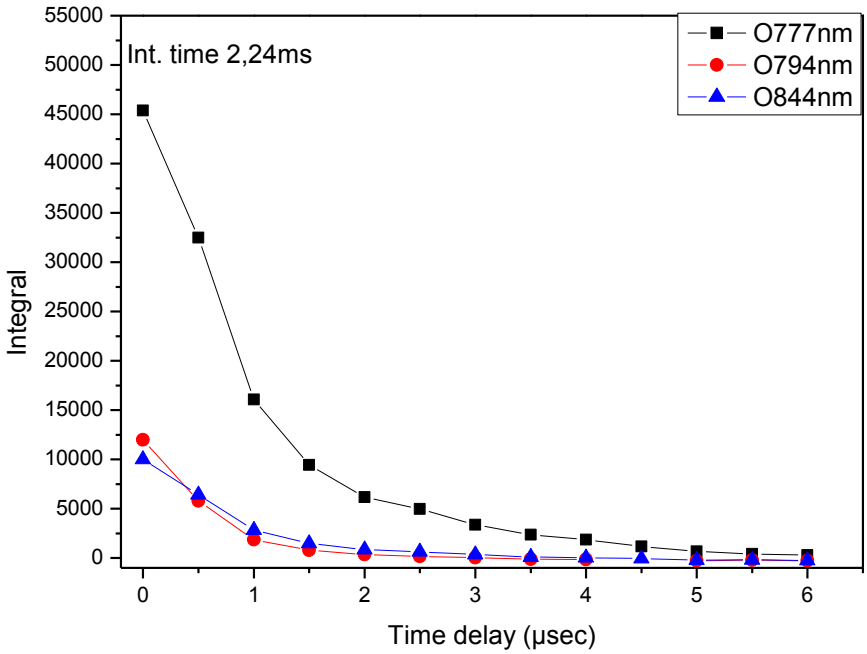
Εικόνα 3.33

Air
Int.time=2,24msec
Time delay=6μsec
Average=40
Measurements=20
Smoothing=6
Time between scans=100msec
Pulse generator:
Voltage=4V
Time delay=170μsec
E_{laser}*=78,8mJ*

Εικόνα 3.33 Φασματικό πανόραμα εκπομπής πλάσματος σε αέρα επαγόμενο από το laser.

Στην Εικόνα 3.33, παρατηρείται ότι για τον χρόνο καθυστέρησης που έχει επιλεγεί, το φάσμα κυριαρχείται από ένα έντονο συνεχές υπόβαθρο κυρίως γύρω από την ορατή περιοχή 300-800 nm. Ευτυχώς, η ύπαρξη του συνεχούς αυτού δεν επηρεάζει την ανάλυση, αφού στην φασματική περιοχή που εμφανίζονται οι ατομικές γραμμές που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της θερμοκρασίας, η συνεισφορά του συνεχούς στον υπολογισμό της ολικής έντασής τους είναι σχετικά μικρή και σε κάθε περίπτωση αφαιρείται.

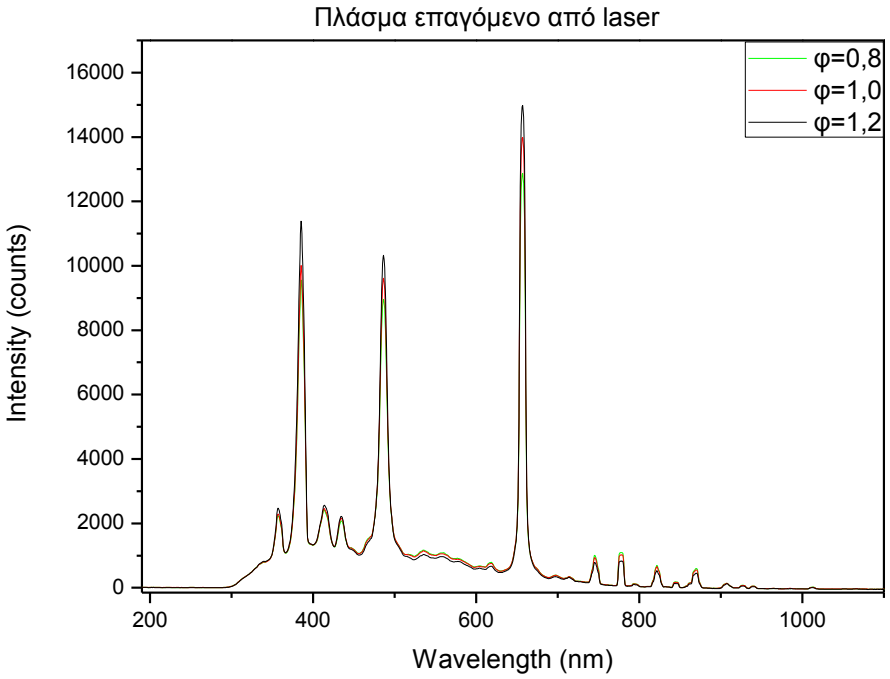
Στη συνέχεια, ακολουθεί η Εικόνα 3.34 όπου παρουσιάζεται η χρονική εξέλιξη των τριων ατομικών γραμμών του οξυγόνου.



Εικόνα 3.34 Χρονική εξέλιξη γραμμών του O (I) 777nm, O (I) 794nm και O (I) 844nm συναρτήσει του χρόνου καθυστέρησης (time delay).

Η τάση της μείωσης της ολικής έντασης που φαίνεται στην Εικόνα 3.34 είναι σε πλήρη συμφωνία με αυτήν που μετρήθηκε στην περίπτωση της Εικόνας 3.32 που αντιστοιχεί σε φάσματα εκπομπής πλάσματος όπως καταγράφηκαν από τον φασματογράφο Φ_{JY}. Έτσι, και στις δύο περιπτώσεις, οι εντάσεις των φασματικών γραμμών παρουσιάζουν μία εκθετική μείωση συναρτήσει του χρόνου καθυστέρησης και φτάνουν στο μηδενισμό τους μετά από μερικά micro-seconds[64]. Ας σημειωθεί, ότι παρουσιάζεται μεγάλη διαφορά στις τιμές των ολικών εντάσεων όπως μετρήθηκαν σε κάθε περίπτωση, η οποία όμως δεν επιδρά στην γενικότερη εικόνα της χρονικής εξέλιξης τους.

Στη συνέχεια, μελετήθηκαν τα φάσματα εκπομπής πλάσματος επαγόμενου από laser σε μίγμα μεθανίου-αέρα για τρεις διαφορετικές τιμές του λόγου ισοδυναμίας, φ, Εικόνα 3.35.

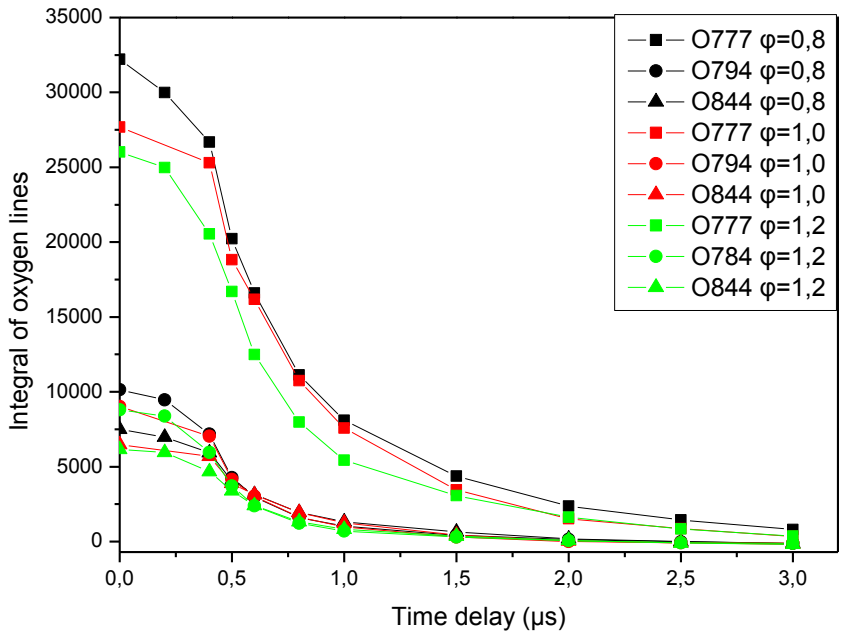


Εικόνα 3.35

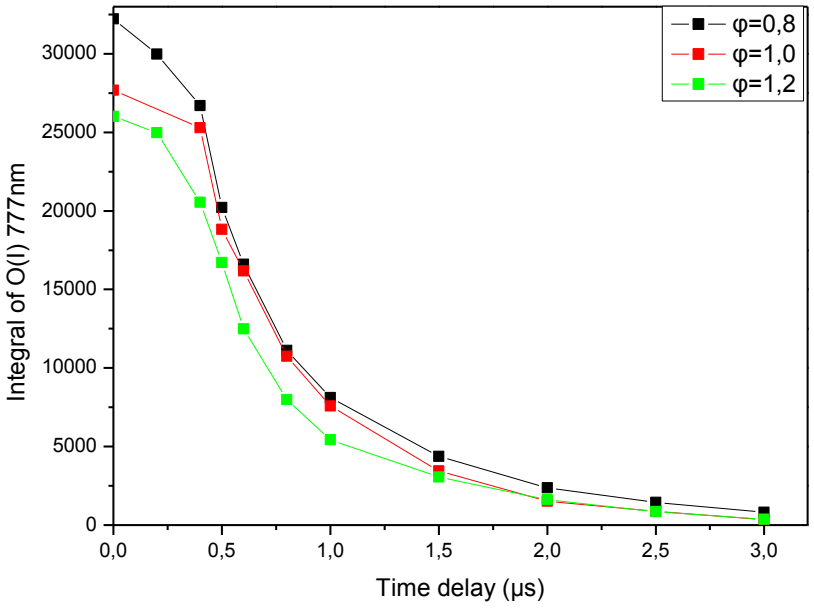
CH_4-Air
Int.time=2,24msec
Time delay=6μsec
Average=40
Measurements=20
Smoothing=6
Time between scans=100msec
Pulse generator:
Voltage=4V
Time delay=170μsec
E_{laser}=78,8mJ

Εικόνα 3.35 Φασματικά πανοράματα της εκπομπής πλάσματος επαγόμενου από laser σε μίγμα CH_4-Air για τρεις διαφορετικές τιμές του λόγου ισοδυναμίας φ.

Στα φάσματα εκπομπής που εμφανίζονται στην Εικόνα 3.35 παρατηρείται και πάλι έντονο συνεχές υπόβαθρο, το οποίο όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως αφαιρείται από τις τιμές των ολοκληρωμάτων των φασματικών γραμμών για τον υπολογισμό των ολικών εντάσεων. Στην Εικόνα 3.36, παρουσιάζεται η χρονική ανάλυση των τριών γραμμών του οξυγόνου με κέντρα παραθύρου παρατήρησης στα 777nm, 794nm και 844nm για τα τρία διαφορετικά αέρια μίγματα συναρτήσει του χρόνου καθυστέρησης, ενώ στην Εικόνα 3.37 δείχνεται αποκλειστικά η χρονική εξέλιξη της ατομικής γραμμής O(I) 777nm.



Εικόνα 3.36 Χρονική εξέλιξη γραμμών του O (I) 777nm, O (I) 794nm και O (I) 844nm συναρτήσει του χρόνου καθυστέρησης (time delay) για διαφορετικά φ.



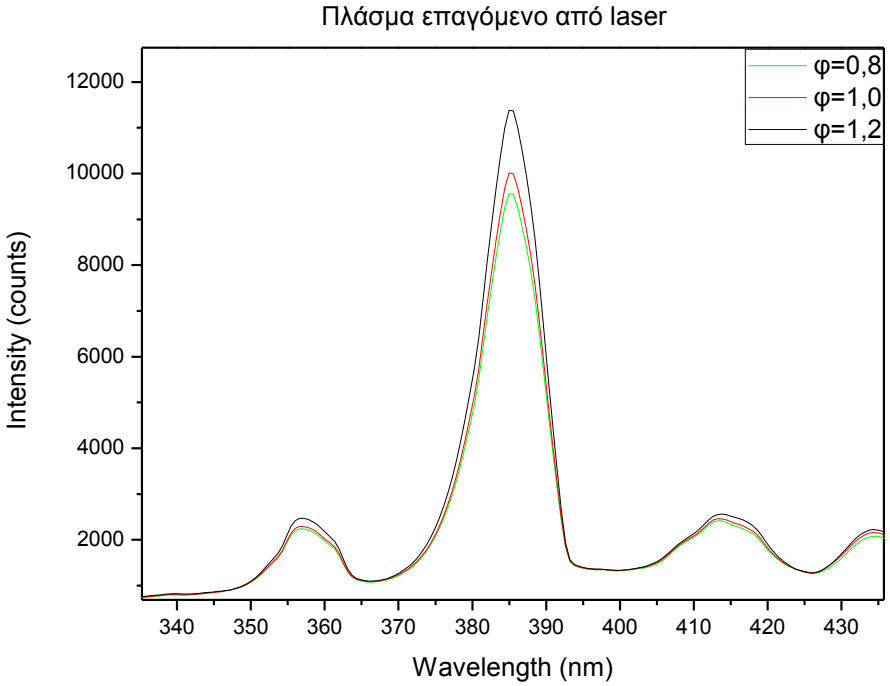
Εικόνα 3.37 Χρονική εξέλιξη γραμμής του O (I) 777nm συναρτήσει του χρόνου καθυστέρησης (time delay) για διαφορετικά φ.

Στο σημείο αυτό, αφού ολοκληρώθηκε η μελέτη και η ποσοτική ανάλυση της εκπομπής των φασματικών γραμμών του οξυγόνου, επαληθεύτηκε η αρχική θεώρηση, που είχε γίνει κατά την ποιοτική ανάλυση των φασμάτων εκπομπής του πλάσματος, δηλαδή την ύπαρξη άμεσης εξάρτησης του λόγου ισοδυναμίας, φ με την ολική ένταση των γραμμών του οξυγόνου. Έτσι, αποδείχθηκε ότι η αύξηση του ποσοστού του αέρα στο μίγμα, που καθιστά την φλόγα φτωχότερη σε καύσιμο και αντιστοιχεί σε μικρότερη τιμή του λόγου ισοδυναμίας φ, οδηγεί στην δημιουργία εν τέλει περισσότερων ατόμων οξυγόνου με αποτέλεσμα να εμφανίζονται οι αντίστοιχες ατομικές γραμμές με μεγαλύτερη ολική ένταση[68].

3.8.2 Μελέτη της μοριακής ταινίας του κυανίου

Κατά την ποιοτική ανάλυση που έχει γίνει μέχρι αυτό το σημείο, το πιο σημαντικό συμπέρασμα που έχει εξαχθεί είναι ότι η μοριακή ταινία του κυανίου (CN) στα 388 nm, εμφανίζεται αποκλειστικά στα φάσματα εκπομπής πλάσματος μόνο σε μίγμα μεθανίου-αέρα, λόγω της παρουσίας του καυσίμου. Σε αυτή την παράγραφο θα παρουσιαστούν αποτελέσματα που αφορούν την χρονική εξέλιξη της μοριακής ταινίας του κυανίου (CN) καθώς και τη σχέση της ολικής της έντασης με τον λόγο ισοδυναμίας φ, από τη μελέτη φασμάτων εκπομπής πλάσματος επαγόμενου από τον ηλεκτρικό σπινθήρα αλλά και από το laser[47].

Ξεκινώντας λοιπόν, παρουσιάζονται τα φάσματα εκπομπής πλάσματος επαγόμενου από το laser καταγεγραμμένα με τον φασματογράφο Φ_A, γύρω από τα 388 nm, για τρεις διαφορετικούς λόγους ισοδυναμίας, Εικόνα 3.38.



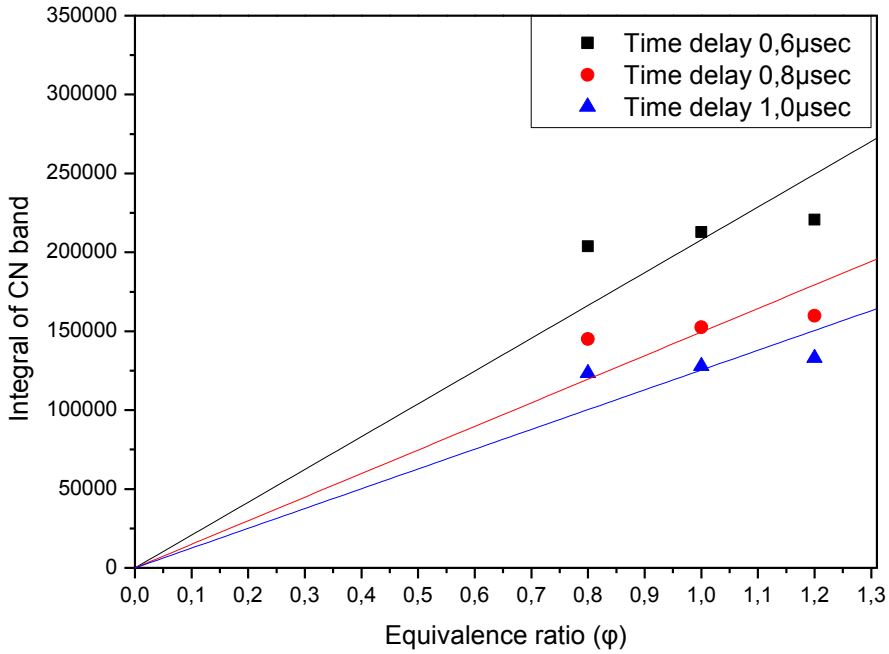
Εικόνα 3.38

CH_4-Air
Int.time=2,24msec
Time delay=1μsec
Average=40
Measurements=20
Smoothing=6
Time between scans=100msec
Pulse generator:
Voltage=4V
Time delay=170μsec
E_{laser}=78,8mJ

Εικόνα 3.38 Φάσμα εκπομπής πλάσματος επαγόμενου από laser σε μίγμα μεθανίου-αέρα για τρεις διαφορετικές τιμές του λόγου ισοδυναμίας.

Η χρονική στιγμή που έχουν καταγραφεί είναι 1μsec μετά την δημιουργία του πλάσματος. Ενώ έγινε η ίδια διαδικασία και για δύο ακόμα χρόνους καθυστέρησης. Κατ' αρχάς, όπως φαίνεται από το φάσμα της Εικόνας 3.38, η αύξηση της περιεκτικότητας του μίγματος σε καύσιμο οδηγεί σε αύξηση του λόγου ισοδυναμίας φ και αυτό αντικατοπτρίζεται από το γεγονός ότι η γραμμή γύρω από την περιοχή 365-395nm παρουσιάζει μεγαλύτερη ένταση (counts).

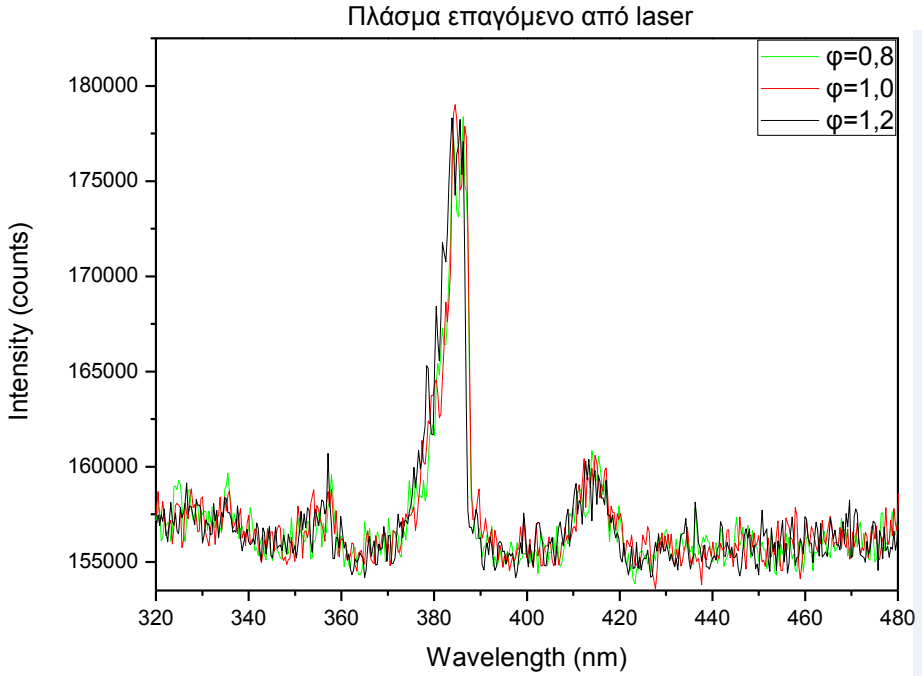
Έτσι, για τις τιμές της ολικής έντασης της μοριακής ταινίας του κυανίου (CN) σε σχέση με τον λόγο ισοδυναμίας προκύπτει η γραφική παράσταση της Εικόνας 3.39.



Εικόνα 3.39 Γραφική παράσταση της ολικής έντασης της μοριακής ταινίας του κυανίου συναρτήσει του λόγου ισοδυναμίας για τρεις διαφορετικές τιμές του χρόνου καθυστέρησης.

Η ισχυρή ένταση της μοριακής ταινίας στα 388nm αποδίδεται στη χημειοφωταύγεια (chemiluminescence) του κυανίου (CN) που συνδέεται με το σχηματισμό του μορίου του κυανίου. Όπως έχει ήδη δειχθεί και όπως ήταν αναμενόμενο, αυτή ακτινοβολία απουσιάζει από τα φάσματα εκπομπής του πλάσματος σε αέρα, αφού το μόριο του κυανίου παράγεται αποκλειστικά κατά την ανάφλεξη και κατά την καύση, με αποτέλεσμα να εμφανίζεται μόνο όταν υπάρχει καύσιμο. Παρατηρείται λοιπόν ότι με την αύξηση της περιεκτικότητας του αερίου μίγματος σε καύσιμο, υπάρχει μία αύξηση στην ολική τιμή της έντασης της μοριακής ταινίας. Αλλά ταυτόχρονα, εμφανίζεται και σημαντική μείωση στις τιμές αυτές καθώς αυξάνεται ο χρόνος καθυστέρησης της καταγραφής, πράγμα που πιστοποιεί την ψύξη του πλάσματος, όπως ήδη είναι γνωστό.

Στη συνέχεια, έγινε η ανάλυση για τα φάσματα εκπομπής πλάσματος επαγόμενου πάλι από laser που λήφθηκαν από τον φασματογράφο Φ_{JY}. Έτσι τα φάσματα είναι αποτυπωμένα για χρόνο 2μsec μετά την δημιουργία του πλάσματος πάλι για τρεις διαφορετικές τιμές του λόγου ισοδυναμίας, φ, Εικόνα 3.40.

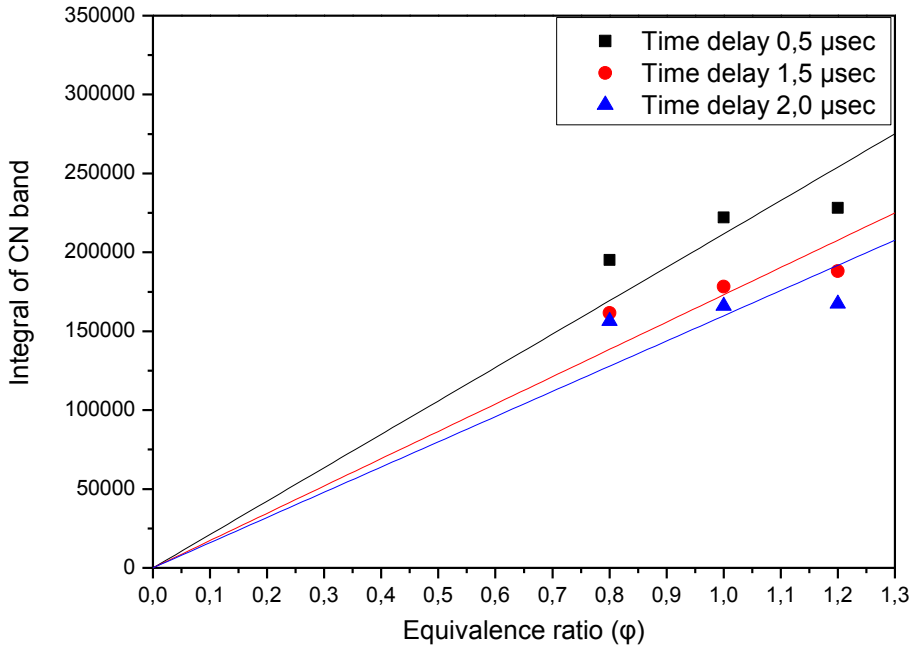


Εικόνα 3.40

CH_4-Air
Centres :390
Grating: 150lines/mm
Slit=40μm
Time delay=2μsec
Time width=2,24μsec
Number in accumulation=100
Exposure time=0,009s
Gain=200
Pulse generator:
Voltage=4V
Time delay=170μsec
E_{laser}=78,1mJ

Εικόνα 3.40 Φάσματα εκπομπής πλάσματος σε μίγμα CH_4-Air για τρεις τιμές του λόγου ισοδυναμίας, φ.

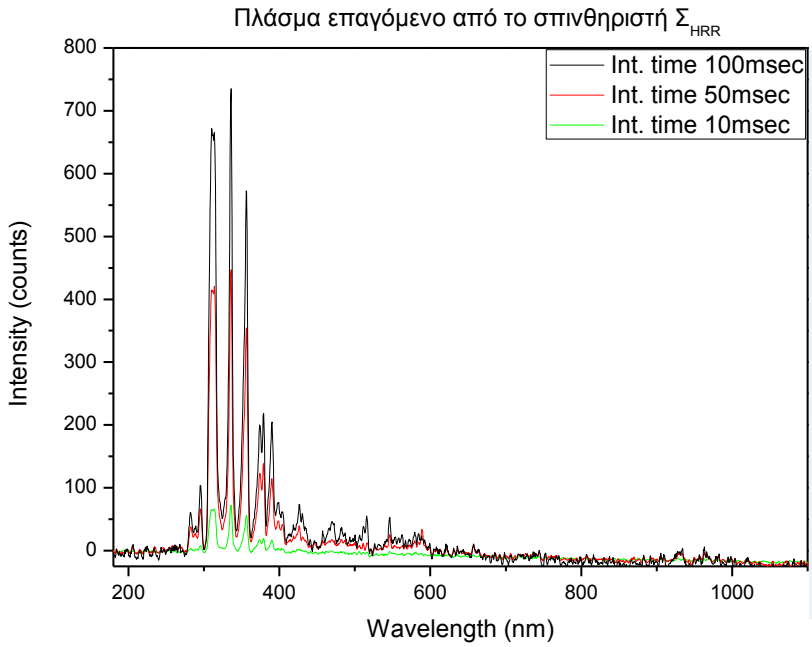
Σε αυτή την περίπτωση, η διαφορά στην ένταση της μοριακής ταινίας για κάθε λόγο ισοδυναμίας δεν είναι τόσο εμφανής όσο στην Εικόνα 3.38. Αυτό βέβαια φαίνεται και στην ολική ένταση της μοριακής ταινίας του κυανίου CN, Εικόνα 3.41, οι οποίες εμφανίζονται με πολύ μικρές διαφορές μεταξύ των τιμών τους.



Εικόνα 3.41 Γραφική παράσταση της ολικής έντασης της μοριακής ταινίας του κυανίου συναρτήσει του λόγου ισοδυναμίας για τρεις διαφορετικές τιμές του χρόνου καθυστέρησης της καταγραφής.

Τέλος, μελετήθηκε η χρονική συμπεριφορά της μοριακής ταινίας CN που παρουσιάζεται στα φάσματα εκπομπής πλάσματος από τον ηλεκτρικό σπινθήρα. Έτσι, χρησιμοποιώντας τον σπινθηριστή Σ_{HRR} για την δημιουργία πλάσματος και τον φασματογράφο Φ_A για την καταγραφή των φασμάτων, Εικόνα 3.42, έγινε η ανάλυση.

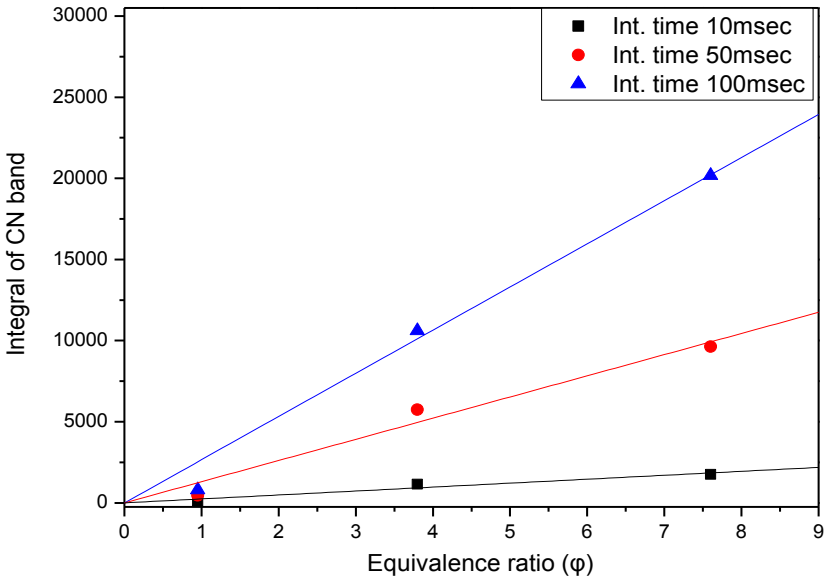
Η επιλογή των τιμών του λόγου ισοδυναμίας έγινε έτσι ώστε η ολική ένταση της μοριακής ταινίας να παρουσιάζει μεγάλη μεταβολή για τα διάφορα φάσματα προκειμένου να διευκρινιστεί ποια είναι η σχέση που συνδέει τις ποσότητες, Εικόνα 3.43.



Εικόνα 3.42

CH_4-Air φ=0,8
Average=20
Smoothing=2

Εικόνα 3.42 Φασματικό πανόραμα εκπομπής πλάσματος σε αέριο μίγμα μεθανίου-αέρα για τρεις διαφορετικούς χρόνους ολοκλήρωσης.



Εικόνα 3.43 Γραφική παράσταση της ολικής έντασης της μοριακής ταινίας του κυανίου συναρτήσει του λόγου ισοδυναμίας για τρεις διαφορετικές τιμές του χρόνου ολοκλήρωσης.

Οι γραφικές παραστάσεις που προηγήθηκαν παρουσιάζουν την άμεση εξάρτηση της ολικής έντασης της μοριακής ταινίας του κυανίου (CN) σε σχέση με το λόγο ισοδυναμίας, φ. Όπως είναι ήδη γνωστό, η αύξηση του ποσοστού του καυσίμου στο μίγμα ισοδυναμεί με την αύξηση της τιμής του φ το οποίο όπως έχει αναφερθεί υπολογίζεται βάσει των παροχών τόσο του οξειδωτικού μέσου όσο και του καυσίμου. Έτσι μετά τη δημιουργία του πλάσματος με τους δύο διαφορετικούς σπινθήρες, μέσω του laser και μέσω του ηλεκτρικού σπινθηριστή, για τα φάσματα εκπομπής που λαμβάνονται κατά την ψύξη του πλάσματος, έγινε η ποιοτική εκτίμηση ότι η μοριακή ταινία του κυανίου (CN) παρουσιάζει συνεχώς μεγαλύτερη ένταση με αύξηση του λόγου ισοδυναμίας[10]. Κάτι τέτοιο όμως προέκυψε και μέσω της ανάλυσης των γραφικών παραστάσεων Εικόνα 3.39, 3.41 &3.43 και αυτό που προκαλλεί μεγάλο ενδιαφέρον είναι ότι παρατηρείται ότι τα μεγέθη, ολική ένταση μοριακής ταινίας και λόγος ισοδυναμίας, είναι άμεσα εξαρτώμενα και συνδέονται κατά τρόπο γραμμικό.

Όμως, το συμπέρασμα αυτό πέρα από ερευνητικό ενδιαφέρον μπορεί να έχει και άμεση πρακτική εφαρμογή. Έτσι, χρησιμοποιώντας τις τεχνικές LIBS και SIBS για την επαγωγή πλάσματος και μέσω της γραμμικής αυτής σχέσης που αναφέρθηκε προηγουμένως παρέχεται η δυνατότητα μελέτης ενός άγνωστης περιεκτικότητας σε καύσιμο αέριου μίγματος. Είναι λοιπόν εφικτή η εκτίμηση του ποσοστού του καυσίμου στο άγνωστο αέριο μίγμα με αποτέλεσμα να μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι τεχνικές αυτές ως διαγνωστικά εργαλεία τόσο για τον προσδιορισμό όσο και για την καταγραφή της ποσότητας καυσίμου στην περίπτωση των συγκεκριμένων πειραμάτων του μεθανίου σε αυτό.

3.9 Υπολογισμός θερμοκρασίας του πλάσματος- Χρονική εξέλιξη της θερμοκρασίας

Για τον υπολογισμό της θερμοκρασίας του πλάσματος χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των διαγραμμάτων Boltzmann με βάση τη σχέση:

$$\ln\frac{\mathrm{I}_{mn}\lambda_{mn}}{A_{mn}g_m}=\ln\left(\frac{N(T)}{U(T)}\right)-\frac{E_m}{kT}$$

η οποία είναι της μορφής y= a + bx, όπου $y=\ln(\lambda_{mn}I_{mn}/A_{mn}g_m)$ και $x=E_m$. Από την κλίση b ($b=-\frac{1}{kT}$) του διαγράμματος Boltmann υπολογίζεται η θερμοκρασία T του πλάσματος.

Για τον υπολογισμό της θερμοκρασίας από την παραπάνω εξίσωση, θεωρείται ότι το πλάσμα βρίσκεται σε Τοπική Θερμοδυναμική Ισορροπία. Έτσι, ο πληθυσμός των διεγερμένων και ιονισμένων ηλεκτρονικών καταστάσεων περιγράφεται από μία κατανομή Boltzmann και σε αυτή την περίπτωση οι σχετικές εντάσεις των φασματικών γραμμών I_{mn} χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της. Η ορθότητα στον υπολογισμό της θερμοκρασίας εξασφαλίζεται όταν η διαφορά μεταξύ των ενεργειών των διεγερμένων επιπέδων δύο ατομικών γραμμών είναι μεγαλύτερη από 2eV, ενώ η υψηλότερη ακρίβεια επιτυγχάνεται μέσω της χρήσης αρκετών ατομικών γραμμών από το ίδιο επίπεδο ιονισμού[64].

Ακόμα κρίσιμο ρόλο παίζει η επιλογή των ατομικών γραμμών βάσει των οποίων θα γίνει ο υπολογισμός της θερμοκρασίας και για αυτό το λόγο εισάγωνται ορισμένες απαιτήσεις οι οποίες πρέπει να πληρούνται. Έτσι όπως ήδη αναφέρθηκε, πρέπει η διαφορά των ενεργειακών επιπέδων να είναι μεγαλύτερη από 1-2eV για να εξασφαλίζεται μία ακριβή μέτρηση της θερμοκρασίας. Ακόμα, οι εντάσεις των φασματικών γραμμών πρέπει να είναι ευαίσθητες στην μεταβολή της θερμοκρασίας και το profile τους δεν πρέπει να επηρεάζεται από φαινόμενα αυτό-απορρόφησης. Τέλος είναι χρήσιμο οι κορυφές των γραμμών που χρησιμοποιούνται να παρουσιάζουν μέγιστο μέσα σε μία περιορισμένη φασματική περιοχή προκειμένου

αφενός να μπορούν να αποτυπωθούν όλες στο ίδιο φασματικό παράθυρο και αφετέρου να μην επιφέρει μεταβολές στην ένταση η απόκριση του καταγραφέα του κάθε φασματογράφου.

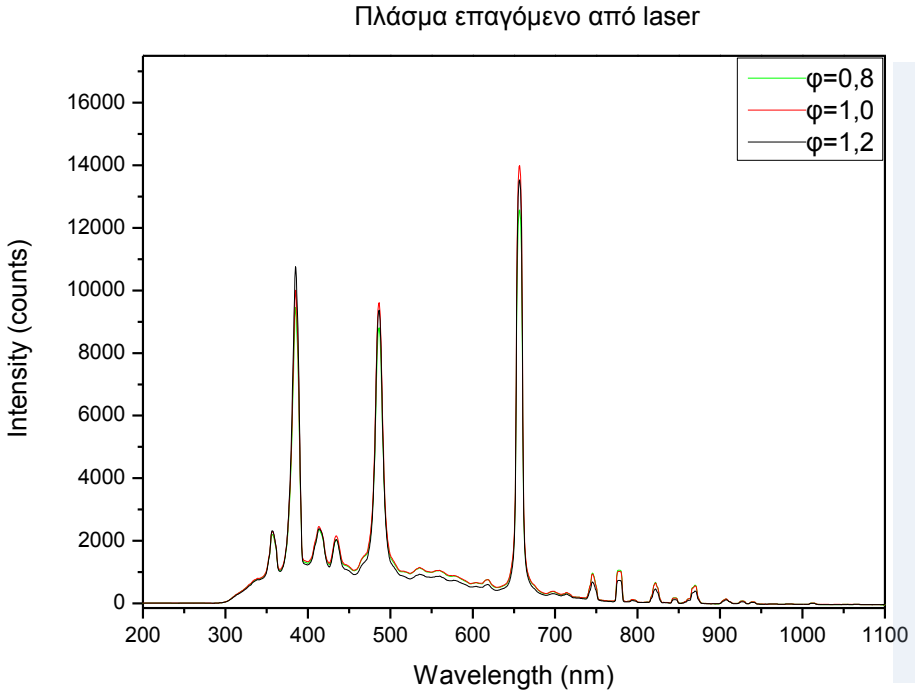
Έτσι με βάση όλα τα παραπάνω, η χάραξη των διαγραμμάτων έγινε με την χρήση των τριών ατομικών γραμμών του οξυγόνου O(I) 777nm, O(I) 794nm και O(I) 844nm που βρίσκονται στη φασματική περιοχή 770-850nm. Οι τιμές των μεγεθών για τις δεδομένες φασματικές γραμμές, A_{mn}, g_m και E_m που είναι αντίστοιχα η πιθανότητα μετάβασης από το επίπεδο m στο n ,το στατιστικό βάρος για το υψηλότερο επίπεδο και η ενέργεια του διεγερμένου επιπέδου, είναι γνωστές από βάση δεδομένων [NIST] και δίνονται στον Πίνακα 5 που ακολουθεί[65].

Πίνακας 5

λ_{mn}(nm)	g_m	A_{mn} (s^{-1})	E_m (cm^{-1})
777,34	15	$3,40 \times 10^7$	86525,68
794,93	21	$3,73 \times 10^7$	113595,16
844,65	9	$2,80 \times 10^7$	88523,66

Ο υπολογισμός της θερμοκρασίας του πλάσματος σε αέριο μίγμα μεθανίου-αέρα από τις γραμμές του οξυγόνου ήταν εφικτός αποκλειστικά για την περίπτωση όπου το πλάσμα επαγόταν από το laser. Ο αντίστοιχος υπολογισμός για την περίπτωση του πλάσματος επαγόμενου από ηλεκτρικό σπινθήρα ήταν αδύνατος διότι η ενέργεια του ηλεκτρικού τόξου δεν ήταν επαρκής προκειμένου να προκαλέσει τον ιονισμό των ατόμων και άρα την αποτύπωση των ατομικών γραμμών του οξυγόνου στα φάσματα εκπομπής.

Έτσι, τα φάσματα εκπομπής καταγράφηκαν με τους δύο ανιχνευτές. Αρχικά, στην περίπτωση του ενσωματωμένου ανιχνευτή CCD του φασματογράφου Φ_A, τα φάσματα εκπομπής του πλάσματος απεικονίζονται στην Εικόνα 3.42 και βάσει αυτών υπολογίστηκαν οι ολικές εντάσεις των φασματικών γραμμών, μέσω των αντίστοιχων ολοκληρωμάτων. Στη συνέχεια, υπολογίστηκε η θερμοκρασία του πλάσματος για τρεις φλόγες με διαφορετικούς λόγους ισοδυναμίας σε τέσσερις διαφορετικούς χρόνους καθυστέρησης.

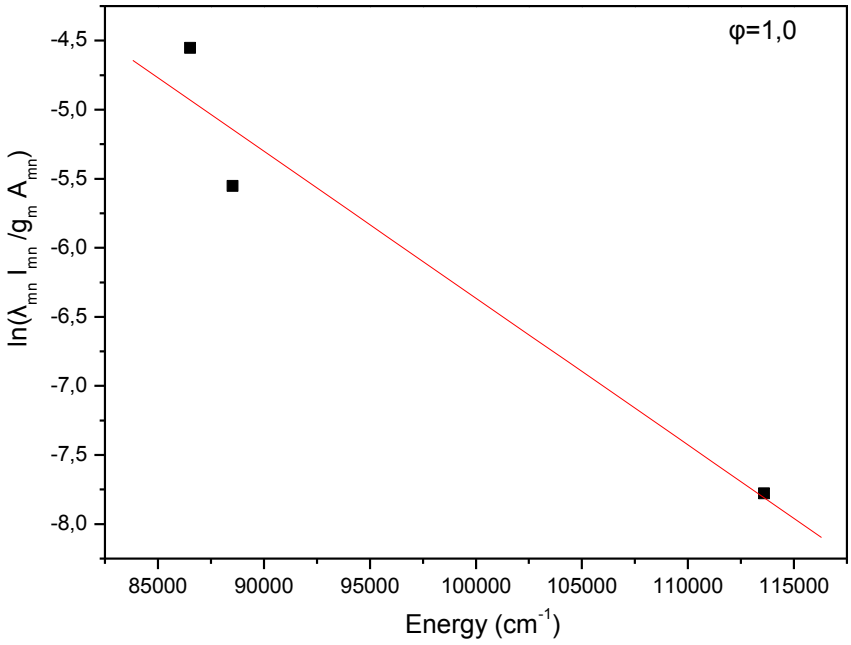


Εικόνα 3.44

CH_4-Air
Int.time=2,24msec
Time delay=0,6μsec
Average=40
Measurements=20
Smoothing=6
Time between scans=100msec
Pulse generator:
Voltage=4V
Time delay=170μsec
E_{laser}=78,8mJ

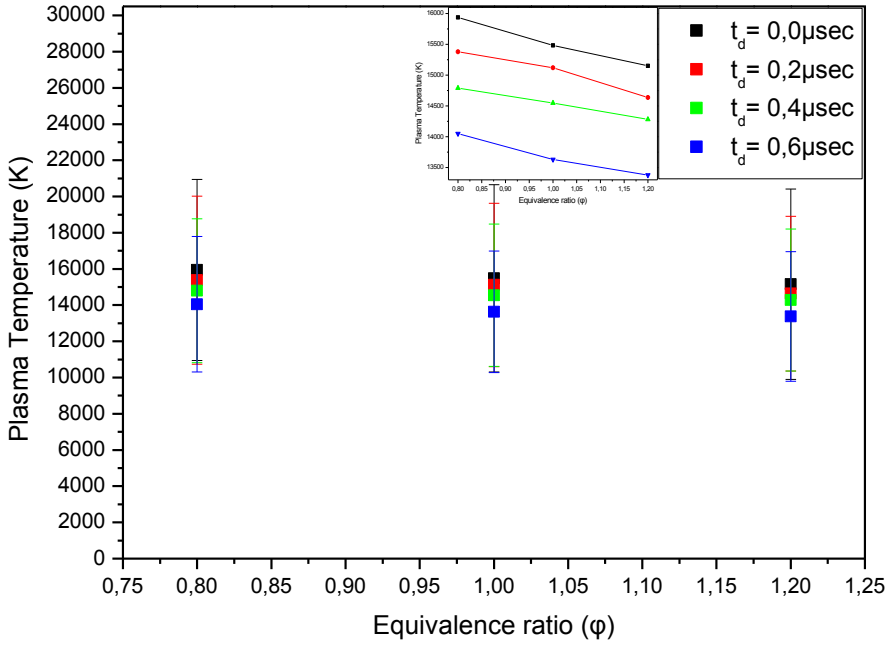
Εικόνα 3.44 Φασματικά πανοράματα εκπομπής πλάσματος σε μίγμα CH_4-Air για τρεις τιμές του λόγου ισοδυναμίας όπως καταγράφηκε από τον φασματογράφο Φ_A.

Ακολουθεί η Εικόνα 3.45 στην οποία παρουσιάζεται ένα τυπικό διαγράμμα Boltzmann για τρεις ατομικές γραμμές του οξυγόνου το οποίο αντιστοιχεί σε φλόγα στοιχειομετρικής αναλογίας.



Εικόνα 3.45 Διάγραμμα Boltzmann των φασματικών γραμμών του οξυγόνου για χρόνο καθυστέρησης 0,6μsec.

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα Boltzmann, παρατηρείται μία απόκλιση των σημείων από την βέλτιστη ευθεία γεγονός που αντικατοπτρίζει την παρέκκλιση από το Νόμο Κατανομής Boltzmann. Κάτι τέτοιο μπορεί να ερμηνευθεί λόγω του υπερ-πληθυσμού (over-population) ή του υπο-πληθυσμού (under-population) των διαφόρων ενεργειακών επιπέδων. Η κλίση της ευθείας, για την περίπτωση στοιχειομετρικής αναλογίας δηλαδή όπου φ=1, υπολογίστηκε ίση με $-7{,}87725\times10^{-5}$ και επειδή ισχύει ότι $b = -\frac{1}{kT}$, βρέθηκε ότι η θερμοκρασία ισούται περίπου με 14500K. Στη συνέχεια, ακολουθεί η γραφική παράσταση της θερμοκρασίας σε συνάρτηση με τον χρόνο καθυστέρησης καταγραφής για τις τρεις διαφορετικές τιμές του λόγου ισοδυναμίας, Εικόνα 3.46.



Εικόνα 3.46 Μεταβολή της θερμοκρασίας του πλάσματος συναρτήσει του λόγου ισοδυναμίας για τέσσερις διαφορετικές τιμές του χρόνου καθυστέρησης.

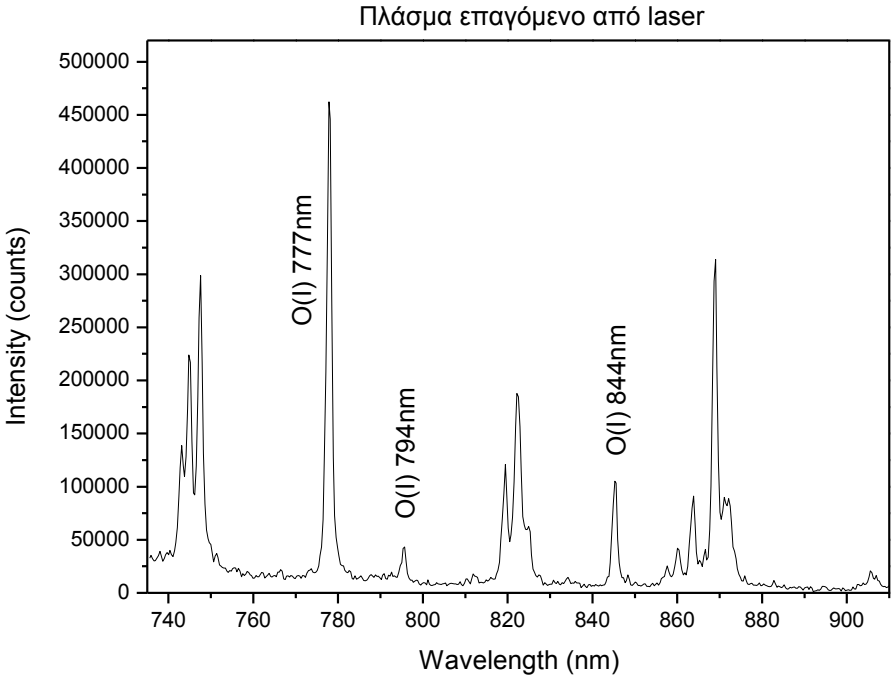
Από τη μελέτη της Εικόνας 3.46 εξάγονται τρία σημαντικά συμπεράσματα για μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους που μπορούν να χαρακτηρίσουν την κατάσταση του πλάσματος, τη θερμοκρασία του. Αρχικά, παρατηρείται ότι η επιλογή των ατομικών γραμμών του οξυγόνου ήταν σωστή. Αυτό διαπιστώνεται από την άμεση εξάρτηση που παρουσιάζουν οι εντάσεις των ατομικών γραμμών με την θερμοκρασία. Όπως είναι ήδη γνωστό με την πάροδο του χρόνου, το πλάσμα ψύχεται και αυτό διαπιστώνεται πειραματικά όταν με την αύξηση του χρόνου καταγραφής παρατηρούνται οι εντάσεις των φασματικών γραμμών να παρουσιάζουν συνεχώς μικρότερη ένταση. Έτσι με την βοήθεια του νόμου του Boltzmann υπολογίζεται η θερμοκρασία και πιστοποιείται η σταδιακή μείωσή της.

Το δεύτερο σημαντικό συμπέρασμα που εξάγεται είναι ότι η θερμοκρασία του πλάσματος επαγόμενο από laser τη χρονική στιγμή της δημιουργίας του ισούται περίπου με (15500 ± 5000) K ενώ μετά από μόλις 0,2μsec αρχίζει ήδη να μειώνεται

σε (15000 ± 4500) K. Στη συνέχεια παρατηρείται περαιτέρω μείωση (14500 ± 4000) K για χρόνο καθυστέρησης t_d=0,4μsec ενώ στην τελευταία μέτρηση όπου έχουν περάσει 0,6μsec από τη δημιουργία του πλάσματος η πτώση που σημειώνεται στη θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη και ισούται με (13500 ± 3500)K. Οπότε συμπεραίνεται ότι για τις πρώτες χρονικές στιγμές μετά τη δημιουργία του πλάσματος η θερμοκρασία του μειώνεται γραμμικά, κάτι το οποίο όμως δεν είναι γνωστό αν συμβαίνει και για μεγαλύτερους χρόνους καθυστέρησης.

Τέλος, ένα ακόμα πολύ σημαντικό συμπέρασμα που εξάγεται από τις γραφικές παραστάσεις της Εικόνας 3.46 είναι ενδεχομένως να υπάρχει μία άμεση εξάρτηση της θερμοκρασίας από τον λόγο ισοδυναμίας που χαρακτηρίζει τη φλόγα. Κάτι τέτοιο μπορεί να αποδίδεται στο γεγονός ότι η αύξηση του φ ισοδυναμεί με την ελάττωση των ολικών εντάσεων των φασματικών γραμμών με αποτέλεσμα η μεταβολή αυτή να αντικατοπτρίζεται στους υπολογισμούς της θερμοκρασίας. Κάτι τέτοιο όμως απαιτεί περαιτέρω ανάλυση και μελέτη φλογών με λόγους ισοδυναμίας με μεγαλύτερο εύρος τιμών.

Ακολούθως, φάσματα καταγράφηκαν και μέσω του ανιχνευτή του φασματογράφου Φ_{JY} με την διαφορά ότι το φασματικό παράθυρο είναι πολύ μικρότερο σε αυτή την περίπτωση. Έτσι τα φάσματα του πλάσματος που μελετήθηκαν ήταν για πέντε διαφορετικές τιμές του λόγου ισοδυναμίας και στην Εικόνα 3.47 παρουσιάζεται το φάσμα εκπομπής του πλάσματος σε στοιχειομετρικό μίγμα.

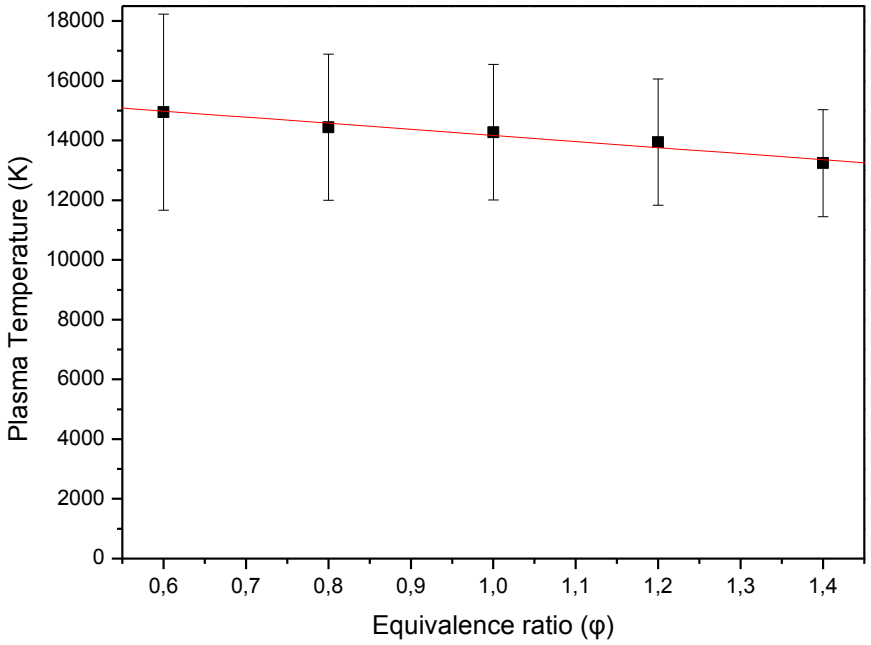


Εικόνα 3.47

CH_4-Air φ=1
Centres:820
Grating: 150lines/mm
Slit=40μm
Time delay=1μsec
Time width=3μsec
Exposure time=0,009s
Number in accumulation=20
Gain=200
E_{laser}=79,3mJ

Εικόνα 3.47 Φάσμα εκπομπής πλάσματος σε στοιχειομετρικό μίγμα μεθανίου-αέρα στη φασματική περιοχή 730-910nm.

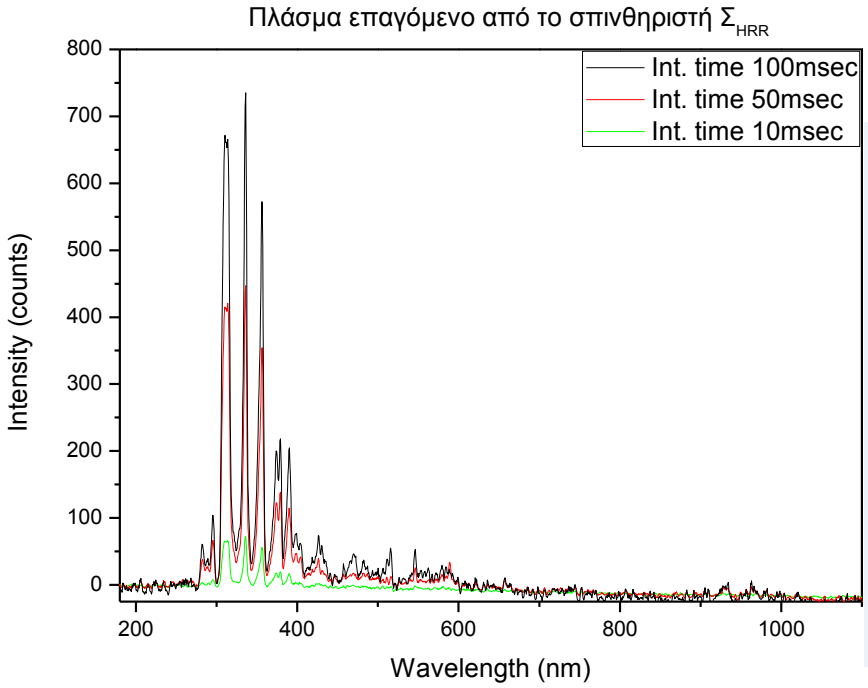
Το Boltzmann plot είναι όμοιο με τα προηγούμενα αλλά το b υπολογίστηκε ίσο με $-9{,}22752\times10^{-5}$ και άρα η θερμοκρασία που προέκυψε βάσει του γνωστού τύπου ισούται περίπου με 15700K. Στη συνέχεια, στην Εικόνα 3.48, παρουσιάζονται οι τιμές που υπολογίστηκαν για την θερμοκρασία του πλάσματος συναρτήσει του λόγου ισοδυναμίας της φλόγας.



Εικόνα 3.48 Μεταβολή της θερμοκρασίας του πλάσματος συναρτήσει του λόγου ισοδυναμίας της φλόγας.

Από την τελευταία γραφική παράσταση, Εικόνα 3.48, σε συμφωνία με τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από τον φασματογράφο Φ_A, Εικόνα 3.46, συνεπάγεται ότι η θερμοκρασία του πλάσματος εξαρτάται από τον λόγο ισοδυναμίας φ και άρα από τη σχέση της ποσότητας του καυσίμου προς την ποσότητα του αέρα.

Έγιναν ακόμα πειράματα για να υπολογιστεί η θερμοκρασία και για το πλάσμα το επαγόμενο από τον ηλεκτρικό σπινθήρα. Δυστυχώς όμως, ήταν αδύνατο να γίνει η ανάλυση των φασμάτων που λήφθηκαν από τον ανιχνευτή του φασματογράφου Φ_A, όπως δείχνεται στην Εικόνα 3.49 που ακολουθεί.



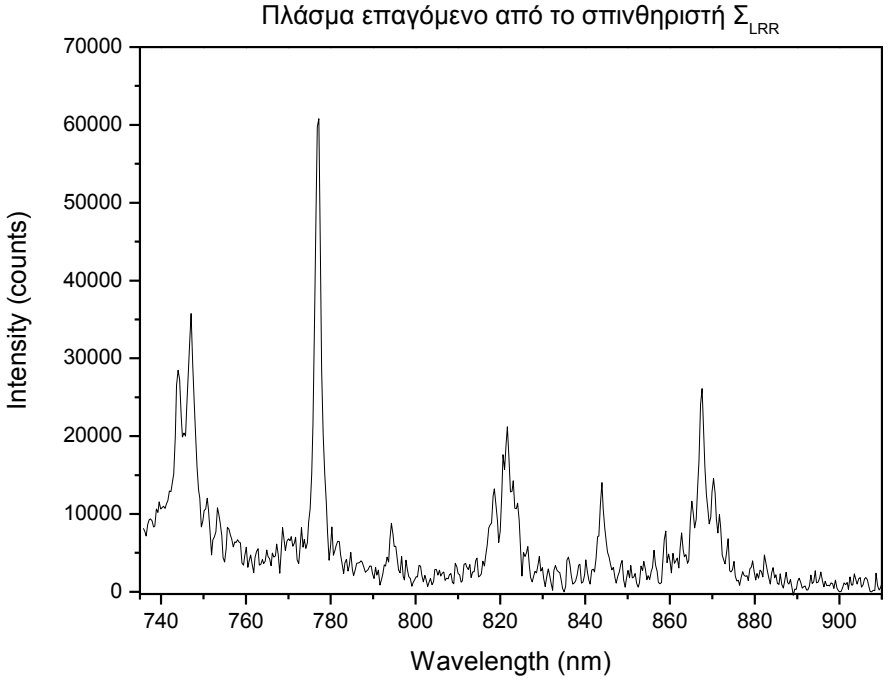
Εικόνα 3.49

CH_4-Air φ=0,8
Average=20
Smoothing=2

Εικόνα 3.49 Φασματικό πανόραμα εκπομπής πλάσματος σε αέριο μίγμα μεθανίου-αέρα για τρεις διαφορετικούς χρόνους ολοκλήρωσης.

Από την Εικόνα 3.49, συμπεραίνεται ότι η θερμοκρασία του πλάσματος επαγόμενου από ηλεκτρικό σπινθήρα είναι αδύνατο να υπολογιστεί με την μέθοδο Boltzmann και με την χρήση των ατομικών γραμμών του οξυγόνου. Αυτό οφείλεται στην μικρή ενέργεια που έχει ο ηλεκτρικός σπινθηριστής με αποτέλεσμα να μην μπορεί να οδηγήσει τα μόρια στην διέγερση/ιονισμό τους. Άρα, απαιτείται η χρήση εναλλακτικών τρόπων προσδιορισμού της θερμοκρασίας[66,67].

Τέλος, με την βοήθεια του φασματογράφου Φ_{JY} καταγράφηκαν φάσματα του πλάσματος του αέρα, τα οποία ήταν πολύ ευκρινή, Εικόνα 3.50, προκειμένου να υπολογιστεί κατά προσέγγιση η θερμοκρασία του πλάσματος σε αέρα.



Εικόνα 3.50

Air
Centres:820
Grating: 150lines/mm
Slit=100μm
Time delay=30μsec
Time width=100μsec
Exposure time=0,1s
Number in accumulation=50
Gain=250

Εικόνα 3.50 Φάσμα εκπομπής πλάσματος σε αέρα στην φασματική περιοχή 730-910nm.

Από τις ολικές εντάσεις των γνωστών ατομικών γραμμών προέκυψε ότι η θερμοκρασία του πλάσματος σε αέρα για τους δεδομένους χρονισμούς υπολογίστηκε περίπου T=(17000±3500)K. Η τιμή αυτή είναι το μέσο όρο τριών διαφορετικών υπολογισμών από φάσματα που λήφθηκαν με τις ίδιες συνθήκες. Το βασικότερο συμπέρασμα που εξάγεται μετά τη σύγκριση των θερμοκρασιών του πλάσματος σε αέρα και σε μίγμα μεθανίου-αέρα είναι ότι η θερμοκρασία του αέρα εμφανίζεται να παίρνει αρκετά μεγαλύτερη τιμή σε σχέση με την άλλη περίπτωση του αερίου μίγματος. Αυτό είναι μία σημαντική απόδειξη που επιβεβαιώνει την άμεση εξάρτηση των ολικών εντάσεων των φασματικών γραμμών του οξυγόνου με τις τιμές που προκύπτουν για την θερμοκρασία αφού παρατηρήθηκε ότι με την αύξηση των εντάσεων τους προκύπτει και αύξηση στις τιμές της.

Κεφάλαιο 4

Αποτελέσματα - Συμπεράσματα

Στην παρούσα ειδική ερευνητική εργασία, πρωταρχικός στόχος ήταν η δημιουργία πλάσματος καθώς και η ποιοτική και ποσοτική μελέτη του. Έτσι συλλέχθηκαν και αναλύθηκαν φάσματα εκπομπής πλάσματος επαγόμενα από δύο διαφορετικές συσκευές σε αέρια μίγματα μεθανίου - αέρα σε διάφορες στοιχειομετρικές αναλογίες αλλά και σε αέρα. Στη μία περίπτωση για τη δημιουργία του πλάσματος χρησιμοποιήθηκε μία εστιαμένη δέσμη laser και η τεχνική αυτή καλείται LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) και στην άλλη περίπτωση μελετήθηκε πλάσμα από ηλεκτρικό σπινθήρα και η τεχνική ονομάζεται SIBS (Spark Induced Breakdown Spectroscopy). Τα χαρακτηριστικά των αντίστοιχων φασμάτων του πλάσματος επαγόμενου μέσω των δύο σπινθήρων επισημάνθηκαν ενώ ταυτόχρονα σημαντικές ποσότητες υπολογίστηκαν.

Έτσι, αρχικά παρατηρήθηκε ότι κατά τη δημιουργία του πλάσματος σε αέρα από σπινθήρα του laser, στα φάσματα επικρατούν κυρίως ατομικές γραμμές των στοιχείων του αέρα δηλαδή του αζώτου (N), του οξυγόνου (O) και του υδρογόνου (H). Ενώ αντίθετα, στην περίπτωση όπου το πλάσμα επάγεται από ηλεκτρικό σπινθήρα, η περιορισμένη του ενέργεια οδηγεί στην διέγερση των μορίων του νιτρικού οξειδίου (NO), του αζώτου (N_2) και τέλος του οξυγόνου (O_2) με αποτέλεσμα στο φάσμα εκπομπής του πλάσματος να εμφανίζονται κυρίως μοριακές ταινίες και ελάχιστες ατομικές γραμμές με περιορισμένη ένταση. Ακόμα κατά την μελέτη του πλάσματος σε αέρια μίγματα παρουσιάστηκε η μοριακή ταινία του κυανίου (CN) το οποίο αποτελεί ενδιάμεσο προιόν της χημικής αντίδρασης του καυσίμου (μεθάνιο) με το οξειδωτικό μέσο (αέρα) και αυτός είναι ο λόγος που αποτυπώνεται αποκλειστικά στα τελευταία φάσματα. Επίσης κατά την ποιοτική μελέτη τους παρατηρήθηκε μία εξάρτηση μεταξύ του λόγου ισοδυναμίας φ και της έντασης της μοριακής ταινίας, η οποία έπρεπε να διαπιστωθεί και ποσοτικά.

Συνεχίζοντας λοιπόν τη μελέτη του πλάσματος κρίθηκε σκόπιμο να διερευνηθεί η χρονική εξέλιξη ορισμένων βασικών ατομικών γραμμών καθώς και της μοριακής ταινίας του κυανίου. Οι ατομικές γραμμές που μελετήθηκαν ήταν οι γραμμές του οξυγόνου O (I) 777nm, O (I) 794nm και O (I) 844nm διότι βάσει αυτών θα γίνουν οι υπολογισμοί για τη θερμοκρασία. Ενώ η ανάλυση της μοριακής ταινίας του κυανίου πραγματοποιήθηκε για να εξεταστεί όχι μόνο η χρόνική εξέλιξή της αλλά και η ποσοτική εξάρτηση της ολικής της έντασης με τον λόγο ισοδυναμίας.

Παρατηρήθηκε λοιπόν ότι κατά τη μελέτη του πλάσματος σε αέρα που δημιουργήθηκε από τον ηλεκτρικό σπινθήρα, η ένταση της ατομικής γραμμής του οξυγόνου O (I) 777nm ελλατωνόταν εκθετικά με την πάροδο του χρόνου και έπαιρνε αμελητέα τιμή μετά από περίπου 50μs. Κατά την μελέτη όμως του πλάσματος που δημιουργήθηκε από σπινθήρα του laser όπως καταγράφηκε από τους ανιχνευτές των φασματογράφων, παρατηρήθηκε ότι οι ατομικές γραμμές αποσβένουν αρκετά γρηγορότερα. Ειδικότερα, κατά την περίπτωση του ανιχνευτή του φασματογράφου Φ_{JY} μετρήθηκε ότι οι ολικές εντάσεις των γραμμών του οξυγόνου γίνονται αμελητέες μετά από μόλις 3μs ενώ για την περίπτωση του φασματογράφου Φ_A υπολογίστηκε ότι ο αντίστοιχος χρόνος είναι της ίδιας τάξης μεγέθους και υπολογίζεται περίπου 6μs. Ακόμα, μελετήθηκε και η περίπτωση του πλάσματος δημιουργόμενο από laser σε μίγμα μεθανίου-αέρα για τρεις διαφορετικούς λόγους ισοδυναμίας και υπολογίστηκε ότι οι ολικές εντάσεις των γραμμών γίνονται αμελητέες μετά από 3μs. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ανεξαρτήτα από το αν το πλάσμα δημιουργείται σε αέρα ή σε αέριο μίγμα, ο χρόνος που χρειάζεται για να αποκτήσουν οι φασματικές γραμμές εντάσεις ανάλογες του θορύβου είναι ίδιος εφόσον το πλάσμα επάγεται από laser και στις δύο περιπτώσεις, ενώ ταυτόχρονα φαίνεται να είναι πολύ μεγαλύτερος κατά τη δημιουργία πλάσματος από σπινθήρα ηλεκτρικού σπινθηριστή. Τέλος, παρατηρήθηκε ότι υπάρχει άμεση εξάρτηση του λόγου ισοδυναμίας με τις ολικές εντάσεις των φασματικών γραμμών καθώς για αυξανόμενες τιμές του φ, οι ολικές εντάσεις των φασματικών γραμμών του οξυγόνου έπαιρναν συνεχώς μικρότερες τιμές.

Ακόμα, εξετάστηκε η σχέση της έντασης της μοριακής ταινίας του κυανίου (CN) με κορυφή στα 388nm με τον χρόνο καθυστέρησης καταγραφής. Όμοια με την

περίπτωση των ατομικών γραμμών, παρατηρείται πτώση της ολικής έντασης της ταινίας του κυανίου με την αύξηση του χρόνου καθυστέρησης αλλά αυτό που προκαλλεί το μέγιστο ενδιαφέρον είναι η εξάρτηση που παρατηρείται με τον λόγο ισοδυναμίας φ της φλόγας. Μετά την αρχική ποιοτική ανάλυση, η οποία υπέδειξε ότι υπάρχει κάποια συσχέτιση μεταξύ των δύο προαναφερθέντων ποσοτήτων, ακολούθησε η ποσοτική ανάλυση. Αποτέλεσμα αυτής ήταν όχι μόνο να πιστοποιηθεί η εξάρτηση αυτή αλλά να τεκμηριωθεί ακόμα ότι είναι και γραμμικής μορφής. Έτσι, παρατηρήθηκε ότι με αύξηση του φ δηλαδή της ποσότητας του καυσίμου προς την ποσότητα του αέρα, προέκυπτε και γραμμική αύξηση της ολικής έντασης της μοριακής ταινίας. Αυτή η τόσο σημαντική μελέτη οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η μελέτη των χαρακτηριστικών της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας από το πλάσμα σε ένα μίγμα καυσίμου-αέρα και συγκεκριμένα της μοριακής ταινίας του κυανίου, μπορεί να αποτελέσει ένα φερέγγειο εργαλείο για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του καυσίμου σε ένα μίγμα καυσίμου-αέρα.

Τέλος η θερμοκρασία, μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους του πλάσματος, εξάχθηκε από την ολική ένταση των γραμμών του οξυγόνου O (I) 777nm, O (I) 794nm και O (I) 844nm με την εφαρμογή του N.Boltzmann. Για να έχει ισχύ ο N. Boltzmann, πρέπει να θεωρηθεί ότι στη φλόγα έχει επέλθει Τοπική Θερμοδυναμική Ισορροπία (Τ.Θ.Ι.). Από την ανάλυση παρατηρήθηκε πτώση της θερμοκρασίας με την αύξηση του χρόνου καθυστέρηση καταγραφής δηλαδή του χρόνου που μεσολαβεί από την δημιουργία του πλάσματος μέχρι την στιγμή της λήψης του φάσματος, πράγμα που επαληθεύεται και θεωρητικά αφού με την πάροδο του χρόνου το πλάσμα ψύχεται. Έτσι, υπολογίστηκε ότι κατά τη δημιουργία του πλάσματος από laser, η θερμοκρασία του ισούται με T=(15500±5000)K ενώ μετά από μόλις 0,6μs έχει μειωθεί κατά 2000K και είναι T=(13500±3500)K. Ακόμα με την ανάλυση των φασμάτων εκπομπής που λήφθηκαν και από τους δύο ανιχνευτές των φασματογράφων αποδείχθηκε ότι υπάρχει άμεση σχέση της θερμοκρασίας του πλάσματος με τον λόγο ισοδυναμίας που χαρακτηρίζει την εκάστωτε φλόγα. Αναλυτικότερα, παρατηρήθηκε ότι με την αύξηση του ποσοστού του καυσίμου του μίγματος, η οποία συνεπάγεται αύξηση της τιμής του λόγου ισοδυναμίας, παρατηρείται μείωση στις ολικές εντάσεις των ατομικών γραμμών του οξυγόνου.

Πράγμα το οποίο έχει σαν αποτέλεσμα την θερμοκρασία του πλάσματος να προκύπτει με συνεχώς μικρότερες τιμές. Ολοκληρώνοντας την μελέτη και για να πιστοποιηθεί η παραπάνω εξάρτηση υπολογίστηκε ακόμα η θερμοκρασία του πλάσματος σε αέρα αποκλειστικά. Η τιμή που προέκυψε είναι αρκετά μεγαλύτερη από τις αντίστοιχες τιμές του πλάσματος σε αέρια μίγματα και ισούται με $T=(17000\pm3500)K$. Το αποτέλεσμα αυτό τεκμηριώνει τη άμεση σχέση που υπάρχει μεταξύ των ποσοτήτων και αποτελεί πεδίο για περαιτέρω έρευνα.

Φτάνοντας στο τέλος, είναι πλέον ξεκάθαρο πως η παρούσα ερευνητική εργασία έχει αποκαλύψει μόνο ένα μικρό μέρος των δυνατοτήτων και των ερευνών που μπορούν να πραγματοποιηθούν στον τομέα της φασματοσκοπίας πλάσματος σε φλόγες υδρογονανθράκων επαγόμενου τόσο από laser όσο και από ηλεκτρικό σπινθηριστή, τεχνικών που κεντρίζουν το ενδιαφέρον τόσο για την πρακτικότητα όσο και για τη φυσική που κρύβει. Πάντως είναι βέβαιο πως η έρευνα πάνω στον τομέα αυτό σύντομα θα βρει και νέες εφαρμογές πέρα από την πληθώρα που ήδη υπάρχουν.

Παράρτημα Α

Κύκλωμα Ηλεκτρικού Σπινθηριστή

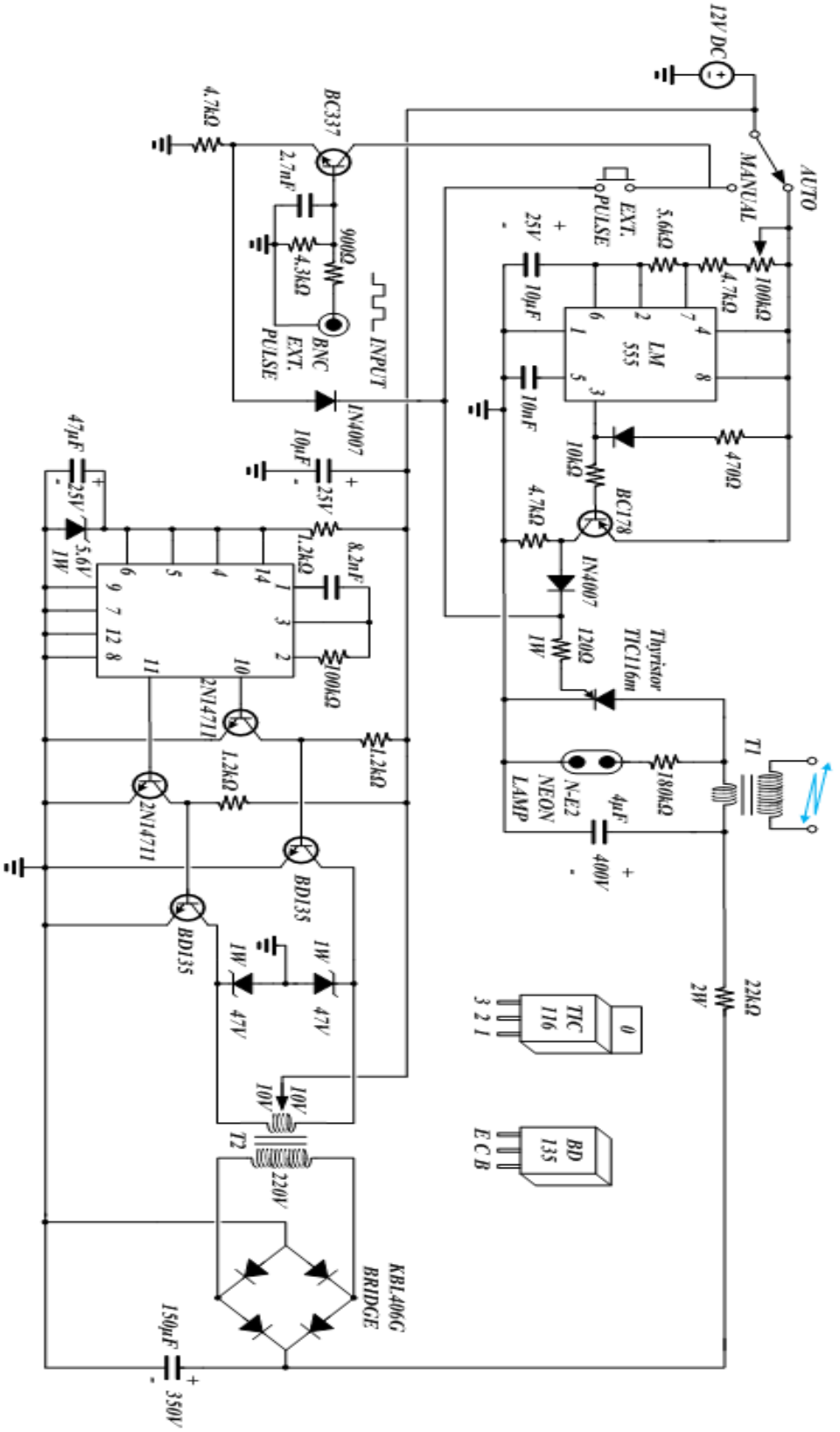
Το κύκλωμα του ηλεκτρικού σπινθήρα μπορεί να δουλέψει με δύο διαφορετικούς τρόπους είτε σε αυτόματη λειτουργία είτε υπό τις εντολές μίας άλλης συσκευής από την οποία δέχεται ηλεκτρικούς παλμούς. Έτσι η διάταξη χωρίζεται σε δύο επιμέρους κυκλώματα. Το ένα ονομάζεται βασικό κύκλωμα του σπινθήρα και λειτουργεί σε κάθε περίπτωση και το άλλο διαφέρει ανάλογα με τον τρόπο λειτουργίας.

Αρχικά εφαρμόζεται στα άκρα τροφοδοσίας του σπινθήρα μία συνεχής τάση 12VDC η οποία οδηγείτει στο βασικό κύκλωμα και εφαρμόζεται στο CD 4047 το οποίο δουλεύει σαν ταλαντωτής. Η συχνότητα του ταλαντωτή έχει τη δυνατότητα να μεταβάλλεται από έναν πυκνωτή 8,2nF που συνδέεται στην θέση 1και από μία αντίσταση 100kΩ που συνδέεται με την θέση 2. Η αλλαγή στη συχνότητα έχει σαν αποτέλεσμα την μία χρονική στιγμή να βγαίνει από την θέση 10 ένας θετικός παλμός και στη θέση 11 να είναι 0V, την άλλη χρονική στιγμή στη θέση 11 να είναι ο θετικός παλμός και η γείωση 0V να είναι στην θέση 10. Όταν λοιπόν από την θέση 10 βγαίνει ο θετικός παλμός δημιουργείται ρεύμα που περνάει από το επάνω μισό μέρος του μετασχηματιστή Τ2 ενώ όταν ο παλμός βγαίνει από την θέση 11 περνάει από το κάτω μισό. Αυτό συνεπάγεται την δημιουργία μίας εναλλασσόμενης τάσης στο πρωτεύον, η οποία επάγεται στο δευτερεύον του μετασχηματιστή. Με τη βοήθεια μίας γέφυρας, ανορθώνεται αυτή η τάση και μετά μέσω ενός πυκνωτή 150μF 350V εξομαλύνεται το ρεύμα – δημιουργία καθαρού ρεύματος χωρίς κυμάτωση, το οποίο οδηγείται σε ένα άλλο πυκνωτή 4μF 400V. Αυτός ο μη ηλεκτρολυτικός πυκνωτής φορτίζεται από την υψηλή τάση που του παρέχει το βασικό κύκλωμα. Το υπόλοιπο κύκλωμα εξαρτάται από τον τρόπο λειτουργίας του σπινθήρα όπου μετά από κάποιο σημείο είναι και πάλι κοινό για κάθε περίπτωση. Έτσι στις επόμενες δύο παραγράφους περιγράφονται τα αντίστοιχα κυκλώματα για κάθε τρόπο λειτουργίας

Αν λοιπόν ο σπινθήρας είναι ρυθμισμένος σε αυτόματη λειτουργία (AUTO), ο χειριστής μέσω ένος κουμπιού που βρίσκεται εξωτερικά του σπινθήρα, ελέγχει ένα ποτενσιόμετρο το οποίο ανάλογα με την θέση που βρίσκεται και ανάλογα με την τιμή του πυκνωτή ελέγχει τη συχνότητα του LM555, που λειτουργεί σαν ταλαντωτής. Το στοιχείο αυτό του κυκλώματος δημιουργεί λοιπόν μεταβλητής χρονικής διάρκειας τετραγωνικούς παλμούς. Με τη βοήθεια αυτών των παλμών κάνουμε το Thyristor να λειτουργεί σαν διακόπτης. Όπως φαίνεται και στο σχήμα η θέση 3 (κάθοδος) είναι γειωμένη, όπως και ο πυκνωτής C2, ενώ η θέση 2 (άνοδος) είναι ενωμένη με την μία άκρη του πρωτεύοντος του T1. Η άλλη άκρη του πρωτεύοντος συνδέεται με το άνω μέρος του πυκνωτή C2. Το γεγονός ότι το πρωτεύον έχει μικρή αντίσταση (λίγες σπείρες με χοντρό σύρμα) έχει σαν αποτέλεσμα όταν άγει το Thyristor να περνάει ρεύμα από το πρωτεύον του μετασχηματιστή υψηλής τάσης T1 (ανάφλεξης του αυτοκινήτου για 6V) και να εκφορτίζεται ο πυκνωτής.

Στην περίπτωση που η συσκευή λειτουργεί υπό τις εντολές μίας άλλης συσκευής δηλαδή σε θέση MANUAL/EXTERNAL, τότε για να λειτουργήσει ο σπινθήρας περιμένει να εφαρμόστει ένας εξωτερικός παλμός στην είσοδο Ext. Pulse. Ο παλμός αυτός οδηγείται σε ένα transistor BC337 τύπου npn το οποίο άγει ρεύμα μέσα από την αντίσταση R1 4,7kΩ στα άκρα της οποίας δημιουργείται μία διαφορά τάσης. Αυτή η τάση εφαρμόζεται στην πύλη του thyristor, το οποίο άγει όσο διαρκεί αυτή η τάση, εκφορτίζεται πάλι ο πυκνωτής C2 μέσα από το πρωτεύον του T1 δημιουργώντας την υψηλή τάση και όπως και στην προηγούμενη περίπτωση.

Έτσι λοιπόν αφού έχει επιτευχθεί να δημιουργηθεί υψηλή τάση στο πρωτεύον του μετασχηματιστή με τις λιγότερες σπείρες, με ένα από τους δύο προαναφερθέντες τρόπους, επάγεται τάση στο δευτερεύον, με τις περισσότερες σπείρες, όπου δημιουργείται παλμός υψηλής τάσης στα άκρα του. Αυτή η τάση εφαρμόζεται στις ακίδες του σπινθήρα και προκαλεί την επιθυμητή ηλεκτρική κατάρρευση δηλαδή τη δημιουργία ηλεκτρικού τόξου.


12V DC
AUTO
MANUAL
PULSE EXT.
5.6kΩ
4.7kΩ
100kΩ
25V
10μF
LM 555
10nF
470Ω
10kΩ
BC178
4.7kΩ
1N4007
1W
120Ω
Thyristor TIC116m
180kΩ
4μF
400V
N-E2 NEON LAMP
T1
22kΩ
2W
TIC 116
BD 135
E C B
4.7kΩ
BC337
2.7nF
900Ω
4.3kΩ
BNC EXT. PULSE
INPUT
1N4007
10μF
25V
47μF
25V
5.6V
1W
1.2kΩ
8.2nF
100kΩ
2N1711
1.2kΩ
1.2kΩ
2N1711
BD135
BD135
1W
47V
1W
47V
10V
10V
T2
220V
KBL406G BRIDGE
150μF
350V

Βιβλιογραφία

1. I. Langmuir, “Oscillations in Ionized Gases,” *Proc. Nat. Acad. Sci.*14, 627, August 1928

2. G.L. Rogoff, *IEEE Trans. Plasma Sci.* 19, 989, 1991

3. Zur Quantentheorie der Strahlung von Albert Einstein Phys. Z. 18 (1917) 121-128

4. W. M. "Laser Materials Processing", 2nd Ed. 1998.

5. http://www.bell-labs.com/about/history/laser

6. Gould, R. Gordon (1959). "The LASER, Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation". In Franken, P.A. and Sands, R.H. (Eds.). *The Ann Arbor Conference on Optical Pumping, the University of Michigan, 15 June through 18 June 1959*. p. 128.

7. L. J. Radziemski and T.R. Loree, *J. Plasma Chem. Plasma Proc.* 1, 281 (1981).

8. J.R. Wachter and D.A. Cremers, *Appl. Spectr.* 41, 1042 (1987).

9. T.L. Thiem, Y. Lee and J. Sneddon, *Microchemical Journal* 45, 1 (1992).

10. V. Majidi and M.R. Joseph, *Crit. Rew. Anal. Chemistry* 23, 143 (1992).

11. J.M. Vadillo and J.J. Laserna, *Spectr. Acta B* 59, 147 (2004).

12. F.Y. Yueh, J.P. Singh and H. Zhang, *Enciclopedia Anal. Chemistry*, 2066 (2000).

13. L.G. Blevins, C.R. Shaddix, S.M. Sickafoose and P.M. Walsh, *Appl. Optics* 42, 6107 (2003).

14. R. Noll, H. Bette, A. Brysch, M. Kraushaar, I. Monch, L. Peter and V. Sturm *Spectr. Acta B* 56, 637 (2001).

15. V. Sturm, L. Peter and R. Noll, *Appl. Spectrosc.* 54, 1275 (2000).

16. H. Zhang, F.Y. Yueh and J.P. Singh, *Appl. Optics* 38, 1459 (1999).

17. D.A. Cremers, *Appl. Spectrosc*. 41, 572 (1987).

18. B.T. Fisher, H.A. Johnsen, S.G. Buckley and D.W. Hahn, *Appl. Spectrosc.* 55, 1321 (2001).

19. S.G. Buckley, H.A. Johnsen, K.R. Hencken and D.W. Hahn, *Waste Management* 20, 455 (2000).

20. F. Capitelli, F. Colao, M.R. Provenzano, R. Fantoni, G. Brunetti and N. Senesi, *Geoderma* 106, 45 (2002).

21. L. Burgio, R.J.H. Clark, T. Stratoudaki, M. Doulgeridis and D. Anglos, *Appl. Spectrosc.* 54, 463 (2000).

22. V. Tornari, V. Zafiropulos, A. Bonarou, N.A. Vainos and C. Fotakis, *Optics Laser Engineer.* 34, 309 (2000).

23. F.J. Fortes, J. Cunat, L.M. Cabalin and J.J. Laserna, *Appl. Spectrosc.* 61, 558 (2007).

24. A. Kumar, F.Y. Yueh, J.P. Singh and S. Burgess, *Appl. Optics* 43, 5399 (2004).

25. O. Samek, D.C.S. Beddows, H.H. Telle, G.W. Morris, M. Liska and J. Kaiser, *Appl. Phys A* 69, S179 (1999).

26. L. St-Onge, E. Kwong, M. Sabsabi and E.B. Vadas *Spectr. Acta B* 57, 1131 (2002).

27. Y.W. Kim, Fundamentals of analysis of solids by laser-produced plasmas, L.J. Radziemski and D.A. Cremers (Eds.), *Laser-Induced Plasmas and Applications*, Marcel Dekker Inc, New York (1989).

28. G.M. Weyl, Physics of Laser-Induced Breakdown: An Update, L.J. Radziemski and D.A. Cremers (Eds.), *Laser-Induced Plasmas and Applications*, Marcel Dekker Inc, New York, (1989).

29. Y. P. Raizer, *Laser Induced Discharge Phenomena*, Consultants Bureau, New York (1977).

30. Y. P. Raizer, *Soviet Physics Uspekhi*, vol 8, 5, 650 (1966).

31. H.E. White, *Introduction to atomic spectra*, McGraw Hill, New York, (1934).

32. J. Cooper, *Plasma Spectroscopy*, Rep. Prog. Phys. 29, 35 (1966).

33. G.V. Marr, *Plasma Spectroscopy*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1968).

34. P W Atkins, *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press (2nd ed. 1986)

35. J. Richter, Radiation of hot gases, p. 13-18, W. Lochte-Holtgreven (Ed), *Plasma Diagnostics*, North- Holland Publishing Company, Amsterdam, (1968).

36. W. Heitler, *The quantum theory of radiation*, Oxford University Press, London (1954).

37. G. Traving, Interpretation of Line Broadening and Line Shift, p. 66-76, W. Lochte-Holtgreven (Ed), *Plasma Diagnostics*, North- Holland Publishing Company, Amsterdam (1968).

38. H. R. Griem, *Plasma Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York (1964).

39. W. Lochte-Holtgreven, Evaluation of Plasma Parameters, p 178-182, W. Lochte-Holtgreven (Ed), *Plasma Diagnostics*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1968).

40. Dale j.d.,Checkel M.D. and Smy P.R., *Application of high energy ignition systems to engine,*Progress in Energy and Combustion Science 23:379-398 (1997)

41. B. Lewis, G. von Elbe, Combustion Flames and Explosion of Gases, third ed.,

Academic Press, Orlando, Florida, 1987.

42. S.F.AhmedE. Mastorakos, Spark ignition of lifted turbulent jet flames, Combustion and Flame 146 (2006) 215–231.

43. T. Marchione, S.F. Ahmed, E. Mastorakos, Ignition of turbulent swirling nheptane Spray flames using single and multiple sparks, Combustion and Flame 180 (2009) 156–166.

44. L. Beduneau, B. Kim, L.ZimmerY. Ikeda, Measurements of minimum ignition energy in premixed laminar methane/air flow by using laser induced spark, Combustion and Flame 132 (2003) 653–665.

45. T.X. Phuoc F.P. White, Laser-induced spark ignition of CH4/air mixtures, Combustion and Flame 119 (1999) 203–216.

46. P.D. Ronney, Laser versus conventional ignition of flames, Optical Engineering 33 (1994) 510–521.

47. C. Letty, A. Pastore, E. Mastorakos, R. Balachandran, S. Couris, *Comparison of electrical and laser spark emission spectroscopy for fuel concentration measurements*,Experimental Thermal and Fluid Science 34 (2010) 338–345

48. http://www.eng.cam.ac.uk/~em257/: E. Mastorakos, Energy and Power Generation - Combustion in Power Generation, Engineering Department, Cambridge University.

49. J.A. Barnard and J.N Bradley, *Flame and Combustion*, 2nd edition, Chapman and Hall, London (1985)

50. http://www.noa.gr Εθνικό Αστεροσκοπίο Αθηνών

51. P. Stavropoulos, A. Michalakou, G. Skevis and S. Couris, Spectrochim. Acta Part B 60: 1092(2005).

52. James O.Hornkohl,Christian Parigger and J.W.L. Lewis, *Temperature measurements from CN spectra in a Laser-Induced Plasma,* J.Quant.Spectrsc. Radiat. Transfer Vol.46, No 5 pp.405-411 (1991)

53. Y. Ikeda and M. Kaneko, *Microwave-Enhanced Laser-Induced Breakdown Spectroscopy,* 14th Int. Symp. On Appl. Laser Techniques to Fluid Mechanics, Lisbon, Portugal, July 07-10, 2008

54. C.Parigger, D. H. Plemmons,J.O.Hornkohl,and J.W.L. Lewis, Spectroscopic Temperature measurements in a decaying Laser-Induced Plasma Using the C2 Swan System, J.Quant.Spectrsc. Radiat. Transfer Vol.52, No 6 pp.707-711 (1994)

55. A. Michalakou, P. Stavropoulos and S. Couris, *Laser-induced breakdown spectroscopy in reactive flows of hydrocarbon-air mixtures*, Applied Physics Letterw 92,081501 (2008)

56. P. Stavropoulos, A. Michalakou, G. Skevis and S. Couris, *Chem. Phys. Lett.* 404, 309 (2005)

57. W. Pei-nan, Pan Qi,C. Nai-Ho,C. Shu-Chi, *A novel application of the pulsed nitrogen discharge in the synthesis of aluminum nitride powder by laser ablation*, Chin.Phys. Let. Vol. 14, No.12 (1997) 953

58. S. Kitsinelis, H. Motomura and M. Jinno, *The effect of buffer gas and excitation mode in low pressure nitrogen discharge,* J.Light & Vis. Env. Vol 30, No 1 (2006)

59. F. Martin, R Mawassi, F. Vidal, Spectroscopic Study of ultrasort pulsed Laser-Breakdown Plasmas in air, Applied Spectroscopy 1444 Vol. 56, No. 11 (2002)

60. R. J. Nordstrom, *Study of Laser-Induced Plasma Emission Spectra of N2, O2 and Ambient Air in the Region 350nm to 950nm,* Applied Spectroscopy Vol. 49, No 10

61. J.S. Morrill M.J. Heavner and C. Siefring *NUV/Blue spectral observations of sprites in the 320-460 nm region: N2 (2PG) Emissions* Journal of Geophysical Research, 2010.

62. Y, Kubota, R. Ichiki, and T. Hara, *Spectroscopic Analysis of Nitrogen Atmospheric Plasma Jet*, J. Plasma Fusion Res. SERIES, Vol. 8 (2009)

63. M.Lacken, F. Winter and j. Graf, Laser Ignition in Internal Combustion Engines – A Combustion to a sustainable environment

64. H. Hegazy, Oxygen spectral lines for diagnostics of atmospheric laser induced plasmas, Apllied Physics B (2010) 98: 601-606

65. http://www.nist.org

66. K. Albinski, K. Musiol, A. Miernikiewicz, The temperature of a plasma electrical discharge machining, Plasma Sources Sci. Tech. 5 (1996) 736-742

67. Cheryl, A. Bye and A. Scheelinet, *Saha-Boltzmann Statistics for Determination of Electron Temperature and Density in Spark Discharges Using an Echelle/CCD System Applied Spectroscopy*Vol. 47, No. 12, (1993)

68. T.X. Phuoc and F.P. White, *Fuel* 81, 1761 (2002)