

# EFECTO OPTOACÚSTICO RESONANTE EN NO<sub>2</sub> CON LÁSER CONTINUO VISIBLE

V. Slezak<sup>1</sup>, A. Peuriot<sup>1</sup>, G. Santiago<sup>2</sup>

(1) Centro de Investigaciones en Láseres y Aplicaciones (CITEFA-CONICET)  
San Juan Bautista de La Salle 4397 (1603), Villa Martelli, Buenos Aires, Argentina  
(2) Laboratorio Láser, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires  
Paseo Colón 850 (1063), Ciudad de Buenos Aires, Argentina  
[vslezak@citefa.gov.ar](mailto:vslezak@citefa.gov.ar)

Se desarrolló un dispositivo para el registro de señales optoacústicas resonantes obtenidas a partir de la irradiación modulada de muestras gaseosas con un láser continuo de 532 nm de longitud de onda. Con un modulador mecánico del haz se obtienen pulsos de láser a repetición variable de manera de coincidir con la frecuencia de un modo resonante de la cavidad acústica para obtener amplificación en la señal en un factor igual al factor de mérito de la cavidad y optimizar el sistema para detección de pequeñas concentraciones. La frecuencia de modulación se estabiliza dentro del 0,2% de la resonancia de una celda cilíndrica. El modulador también provee la referencia para un amplificador lock-in, que mide en forma sincrónica la señal optoacústica de un micrófono, la cual proviene de muestras de NO<sub>2</sub> en aire cromatográfico a presión atmosférica. Se registran barridos en frecuencia para distintas presiones que revelan la aparición de picos de resonancia característicos de la geometría de la celda y de la muestra. Se comparan los resultados con los obtenidos al excitar las mismas muestras con un láser pulsado de Nd:YAG.

A device that allows to record resonant optoacoustic signals from gaseous samples irradiated by a CW laser at 532 nm has been developed. The beam is amplitude modulated by a mechanical chopper at a repetition rate that coincides with the frequency of a resonant mode of the acoustical cavity. Whence, an amplification of the signal by the Q-factor is obtained for the purpose of optimising the system for traces detection. The chopper velocity is controlled within 0.2% of a resonance frequency of a cylindrical cell by feedback from a computer. The chopper also provides the reference for a lock-in amplifier, which measures the optoacoustic signal at a microphone from mixtures of NO<sub>2</sub>-pure air. The frequency scan of the resonance peak is performed for different concentrations; the amplitude and central frequency are characteristic of the cell and sample. The results are compared with those obtained from the same samples excited by radiation from a pulsed Nd:YAG laser.

## Introducción

La detección de trazas de contaminantes en la atmósfera es un tema de interés actual debido a la creciente preocupación acerca de los problemas que la contaminación ocasiona en los seres vivos. En particular el dióxido de Nitrógeno, producto de la combustión, es nocivo en proporciones aún debajo de 1 ppmV y, además, al disociarse con luz solar ultravioleta influye sobre la presencia del ozono en la tropósfera. Esta molécula absorbe en todo el rango visible por lo que resulta atractiva la aplicación de métodos ópticos para detección de la misma. Al respecto, el efecto optoacústico (OA) es una herramienta espectroscópica interesante debido a la sensibilidad que se alcanza para detección de distintos gases con diversas fuentes láser<sup>(1)</sup>.

Existen dos esquemas distintos para la implementación del método OA. Si la excitación se realiza con pulsos cortos la señal temporal del micrófono presenta oscilaciones características de la cavidad acústica, amortiguadas por las pérdidas por conducción de calor y colisiones cerca de las paredes. En este caso se realiza el análisis por transformada de Fourier y se relaciona la amplitud del pico de resonancia con la concentración de la muestra. Si la excitación es continua, se modula la misma a una

repetición igual a la frecuencia de resonancia de la celda y se lleva a cabo la detección sincrónica de la señal del micrófono con un amplificador lock-in. En este caso se determina la amplitud del pico de resonancia directamente en el dominio de las frecuencias.

Existen antecedentes en medición de señal OA de NO<sub>2</sub> con láseres visibles pulsados<sup>(2)</sup> y láseres iónicos continuos<sup>(3,4)</sup>. Asimismo, en el CEILAP se realizaron experiencias con un láser de colorante bombeado por un láser de Nitrógeno en la región de 440 nm<sup>(5,6)</sup>. Todos los sistemas citados son difíciles de transportar para realizar mediciones *in-situ*. Con el objetivo de conseguir un sistema compacto y fácilmente transportable, en este trabajo se estudia el desempeño de un dispositivo experimental basado en un láser continuo de Nd:YAG con emisión en la segunda armónica, modulado en amplitud y con un sistema de detección sincrónica. Se comparan los resultados obtenidos con los resultantes de la excitación con un láser pulsado de Nd:YAG en la segunda armónica.

## Parte experimental

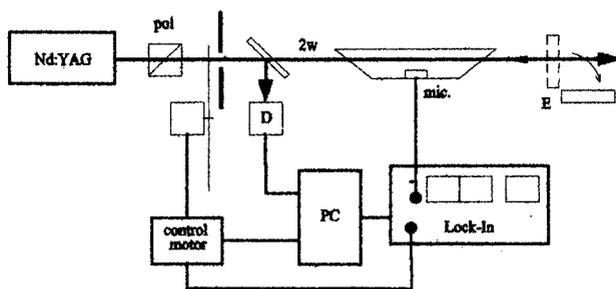


Figura 1. Dispositivo experimental optoacústico resonante.  
D: Medidor de potencia, E: Espejo rebotable

El sistema para detección OA resonante de  $\text{NO}_2$  en mezclas con aire a presión atmosférica se muestra en la Fig.1. La cavidad acústica consiste de una celda de vidrio con diámetro interior de 28 mm (enfrente al micrófono), longitud aproximada 300 mm y ventanas en ángulo de Brewster. Un micrófono electrete de audífono, marca Knowles mod. BT1759 (sensibilidad 10 mV/Pa a 1 kHz) se encuentra adherido a la pared en el punto medio de la celda. La fuente de excitación es un láser comercial continuo de Nd:YAG bombeado por diodos con generación de segunda armónica, diámetro del haz 1,5 mm y potencia nominal 50 mW. El espejo E reenvía el haz dentro de la celda, lo que mejora la relación señal a ruido (es usado en la detección de trazas). El haz es modulado en amplitud por un modulador mecánico de frecuencia variable hasta 5 kHz con un lazo de realimentación para estabilización de la frecuencia dentro del 0,2 %, que fue desarrollado en el laboratorio. El sistema de adquisición de datos es un amplificador lock-in digital (Stanford R.S. mod. SR-830); la señal se transfiere a una PC a través de una interfaz IEEE488 y se promedia. En cada medición se barre el pico de resonancia en pasos de 2Hz, siendo cada valor adquirido con un tiempo de integración del lock-in de 3 seg y promediado dos veces. El detector (D) capta una muestra del haz y se digitaliza con una placa convertora A/D en la PC. Las señales se normalizan respecto de la potencia del haz.

El equipamiento para preparación de mezclas consiste en una línea de alto vacío, con medidores de presión capacitivos MKS Baratron, Mod. 122A (0,1 a 1000 Torr) y mod. 221 ( $10^{-3}$  a 10 Torr). Los gases utilizados son  $\text{NO}_2$  (Liquid Carbonic, pureza de fábrica 99,8%, ulteriormente purificado en el laboratorio) y aire grado cromatográfico (Air Liquide N35, pureza > 99,5%).

Los resultados obtenidos con el esquema mencionado se comparan con los resultantes por irradiación con pulsos de ancho temporal 10 nseg, en la misma longitud de onda. Para ello se utiliza un esquema, equipamiento y procesamiento de señal ya descrito<sup>(5)</sup>, en base a un láser de Nd:YAG pulsado con generación de segunda armónica, Continuum modelo Surelite I, atenuando la energía a 1 mJ por pulso para

evitar la saturación de la absorción del  $\text{NO}_2$  (intensidad de saturación es  $\approx 50 \text{ MW/cm}^2$ ).

## Teoría

Las dimensiones de la celda fueron calculadas para que se establezcan resonancias correspondientes a los primeros modos longitudinales en el rango de respuesta de los micrófonos (hasta  $\sim 10 \text{ kHz}$ ). Para un resonador cilíndrico ideal de radio  $a$  y longitud  $L$  las frecuencias de resonancia se derivan de la expresión:<sup>(7)</sup>

$$\frac{\omega_j}{2\pi} = v_{nmn_z} = \frac{s}{2} \left[ \left( \frac{X_{mn}}{\pi a} \right)^2 + \left( \frac{n_z}{L} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (1)$$

y las autofunciones de la solución de la ecuación de onda homogénea para la presión acústica son:

$$p_j = J_m(k_r r) \cos(k_z z) \sin(m\varphi) \quad (2)$$

donde  $J_m$  son las funciones de Bessel de orden  $m$ ,  $k_r = X_{mn}/a$ ,  $k_z = n_z/L$  y  $X_{mn}$  es el  $n$ -ésimo cero de la primera derivada de  $J_m$ ;  $j = nmn_z$  es el subíndice para los modos radiales, azimutales y longitudinales respectivamente;  $n, m, n_z = 0, 1, 2, \dots$

El haz láser atraviesa la celda por el eje por lo que, por razones de simetría, se excitan modos correspondientes a  $m=0$ . La posición del micrófono coincide con nodos de los modos longitudinales con  $n_z$  impar. Por lo tanto, de (1) se deduce que la resonancia observable para esta cavidad rígida cilíndrica es, en el caso de aire a presión atmosférica y temperatura ambiente,  $v_{002} = 1170 \text{ Hz}$ . Este resultado se corrobora experimentalmente: en la Fig. 2 se muestra el espectro de una señal acústica resonante registrada con un osciloscopio digital.

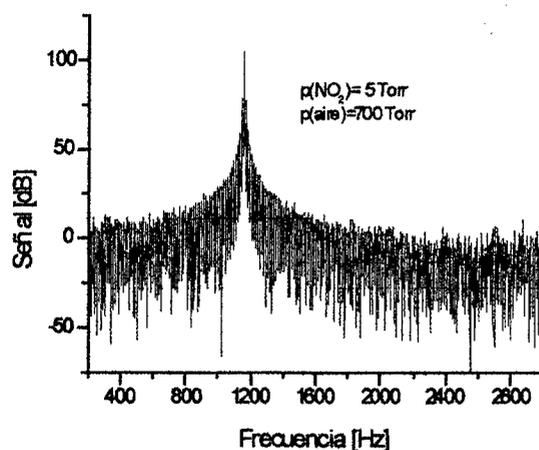


Figura 2. Espectro de la señal resonante

La solución de la ecuación de onda para la presión dentro del resonador acústico en el caso de excitación modulada, incluyendo procesos disipativos y suponiendo que el calor depositado es proporcional a la

densidad de potencia del láser  $W$  (para el caso de trazas), es:

$$p(\omega) \propto \left( \frac{1}{i\omega} + \sum_j \frac{i\omega F_j p_j}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\frac{\omega\omega_j}{Q_j}} \right) \alpha W \quad (3)$$

donde  $p_j$  es la solución de la ecuación homogénea,  $F_j$  la integral de solapamiento de la excitación y el modo acústico normalizada,  $\omega_j$  la frecuencia de resonancia,  $Q_j$  el factor de mérito de la resonancia y  $\alpha$  el coeficiente de absorción a una dada presión. La expresión (3) indica un perfil de Lorentz alrededor de las resonancias  $\omega_j$ , en la resonancia, la amplitud es amplificada  $Q_j$  veces. El factor  $Q_j$  vale  $\omega_j / \Delta\omega$ , donde  $\Delta\omega$  es la el ancho a altura mitad del perfil de intensidad alrededor de la resonancia.

La amplitud en la resonancia  $\omega_j$  es: <sup>(8)</sup>

$$A_j \propto \frac{Q_j}{\omega_j} \alpha W \quad (4)$$

Asimismo, se puede demostrar que, para el caso de excitación pulsada, el espectro de la señal es una suma de perfiles Lorentzianos, cuya amplitud para un pulso láser de energía  $E$  es: <sup>(8)</sup>

$$A'_j \propto p_j \alpha E \quad (5)$$

En nuestro caso,  $j=002$  y  $p_j$  se evalúa en las coordenadas del micrófono.

La constante de proporcionalidad en (4) y (5) es la misma. Generalmente se excita un único modo, por lo que  $p_j$  (autofunción normalizada) vale la unidad. La relación entre  $A_j$  y la concentración se define como constante del *setup*. Se deduce de (4) y (5) que la relación entre las constantes de un mismo *setup* entre el caso continuo y pulsado es  $Q_j/\omega_j$ .

### Detección de trazas

Se caracterizó el sistema OA resonante relevando el perfil en amplitud de la resonancia ( $j=002$ ) para varias proporciones de  $\text{NO}_2$  en aire a presión atmosférica. Las mediciones para las concentraciones menores que 10 ppmV se realizaron con doble pasaje de la radiación láser continua.

Un perfil típico se muestra en la Fig.3a superpuesto al fondo acústico y eléctrico (sin láser) y al correspondiente a la señal con láser proveniente del aire puro, donde se agrega ruido por calentamiento de las ventanas y desorción de las paredes. Se observa que el ruido eléctrico propio del micrófono y de la electrónica asociada y el ruido acústico del ambiente son los que dominan, ya que la señal es comparable a la proveniente del aire puro.

Sobre la base de la dependencia lineal prevista por la ecuación (4) se deduce que el límite de sensibilidad del sistema es alrededor de 0,5 ppmV para la condición señal igual a ruido. Del ajuste con un perfil

Lorentziano se calcula un factor  $Q$  de la resonancia de aproximadamente 75.

En la Fig.3b se muestra la fase de la señal OA referida a la de la frecuencia de resonancia. Se observa un cambio de signo para la frecuencia de resonancia, como es de esperarse para un perfil Lorentziano (ec. 3).

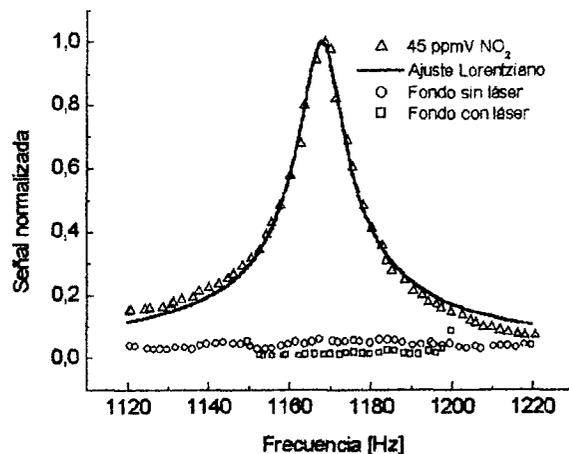


Figura 3a. Registro de amplitud

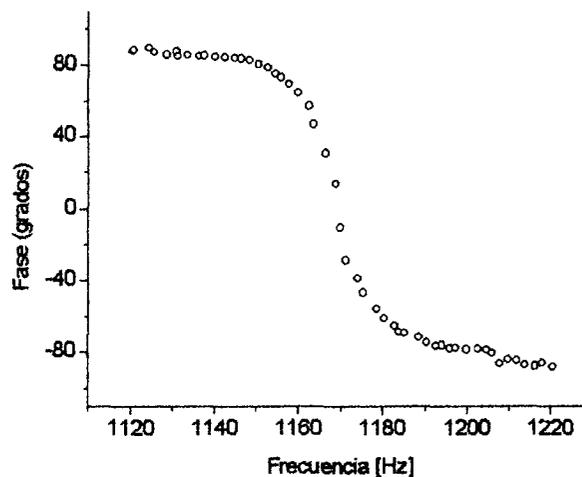


Figura 3b. Fase de la señal para 45 ppmV de  $\text{NO}_2$ .

El sistema basado en efecto OA pulsado, analizado de la misma forma, presenta un límite último de detección de 0,4 ppmV.

Las curvas de calibración de los sistemas resonante y pulsado se presentan en las Fig. 4 y 5, donde se representa la amplitud de la señal relativa a la potencia o energía incidente respectivamente vs. concentración, el ajuste por regresión lineal, que da en ambos casos un coeficiente de correlación de 0.998, y los residuos respecto de la regresión lineal.

El valor de la relación  $Q_{002}/\omega_{002}$  encontrada empíricamente coincide con la relación de las pendientes de las dos rectas de calibración, como se

espera de la teoría. La ordenada al origen de ambas curvas prevé un límite de confiabilidad en la región de baja presión; no se pueden asegurar valores de concentración menores que 30 ppmV. Sin embargo el límite teórico es mucho menor, como se ha visto más arriba, y concentraciones de 1 ppmV y menores han sido detectadas.

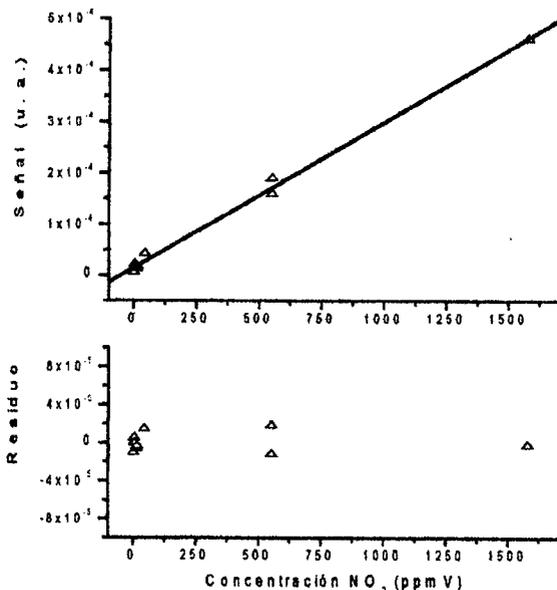


Figura 4. Calibración para láser continuo

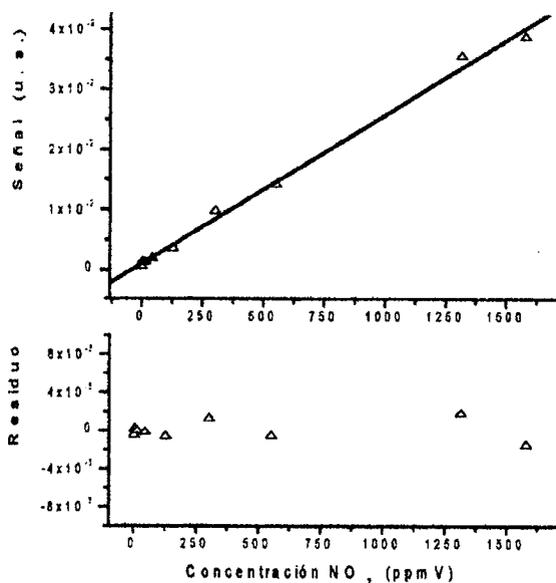


Figura 5. Calibración para láser pulsado

En el caso resonante se realizaron varias mediciones de amplitud para una misma muestra, en los extremos de valores de concentración, dando una relación de dispersión respecto del promedio de amplitud mucho menor que 0,1. Esto indica que el dispositivo desarrollado es muy preciso.

Se concluye por lo tanto que el sistema de elaboración de las mezclas de gases a distintas concentraciones es la principal fuente de error y debe ser mejorada para obtener una calibración exacta, que permita llegar a determinar valores cercanos al límite teórico.

### Conclusiones

El sistema compacto diseñado para medición OA de  $\text{NO}_2$  permite detectar trazas por debajo de 1 ppmV de  $\text{NO}_2$  en aire. La precisión y sensibilidad del método son parecidas a las que se obtienen con láser pulsado. La curva de calibración del sistema es una función lineal de la presión, como predice la teoría. La precisión del instrumento es muy buena, pero debe mejorarse la calibración del mismo para disminuir el error en la determinación de trazas. Para ello se propone mejorar el sistema de preparación de mezclas y controlar las mismas con otros métodos, utilizar mezclas certificadas y aumentar el número de medidas para los valores de concentración debajo de 10 ppmV.

Además, la relación señal/ruido podría mejorarse blindando el sistema acústica y eléctricamente y con el agregado de varios micrófonos.

### Agradecimientos

Deseamos expresar nuestro reconocimiento a Rolando Korch por el generoso préstamo del láser continuo utilizado en esta experiencia. También deseamos agradecer al Sr. J. Luque por la ayuda brindada en los trabajos mecánicos y al Sr. Carlos Morales por los dibujos.

Este trabajo fue financiado por la ANPCyT (PICT 07-4155), CITEFA y CONICET.

### Referencias

- 1 - Sigrist M.W., Air monitoring by laser photoacoustic spectroscopy in *Air monitoring by spectroscopic techniques*, M.W. Sigrist, Ed., Chemical Analysis, Vol. 127, John Wiley & Sons, New York 1994.
- 2 - Claspy P.C., Chang Ha and Yoh-Han Pao, *Appl. Opt.*, **16**, 2972-2973 (1977).
- 3 - Poizat O. and Atkinson G.H., *Anal. Chem.*, **54**, 1485-1489 (1982).
- 4 - Ioli N., Violino P. and Meucci M., *J.Phys. E*, **12**, 168-170 (1979).
- 5 - V. Slezak, aceptado para su publicación en *Appl.Phys.B*.
- 6 - V. Slezak, *Anales de la Asociación Física Argentina*, **11**, 138 (1999) y **12**, 80 (2000).
- 7 - A. Rosencwaig, *Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy*, Vol. 57 of Chemical Analysis (John Wiley & Sons, New York, 1980).
- 8 - Schäfer S., Miklós A. and Hess P., Pulsed laser resonant photoacoustics / Applications to trace gas analysis, in *Progress in Photothermal and Photoacoustic Science and Technology*, Vol. 3, A. Mandelis and P.Hess, Eds. (SPIE, Bellingham, 1997).