

# FOTOACÚSTICA PULSADA DE ALTA PRECISIÓN EN NO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>

V. Slezak

Centro de Investigaciones en Láseres y Aplicaciones, CEILAP (CITEFA-CONICET)

Zufriategui 4380, 1603 V. Martelli, Pcia. Bs.As. (Argentina).

e-mail: vslezak@citefa.gov.ar

Cuando una muestra gaseosa en una celda es irradiada con radiación láser resonante con una de las transiciones de las moléculas, parte de la energía absorbida se convierte en cinética provocando una onda de presión, detectable con un micrófono, que contiene información de los fenómenos físicos presentes. En este trabajo se estudiaron los modos acústicos de una celda de geometría cilíndrica excitados al irradiar muestras de NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> con pulsos de un láser de colorante sintonizable en la región de 440 nm. El análisis de Fourier de la señal consiste de una serie de picos de resonancia en frecuencias que dependen de la geometría de la celda y de la mezcla de gases. Los picos presentan un perfil lorentziano cuyo ancho está asociado con las pérdidas de calor por viscosidad y conductividad térmica tanto volumétricas como superficiales. Éstas dependen de la presión total de la muestra, de la geometría de la cavidad resonante y de las propiedades termodinámicas de los gases. Variando la presión de N<sub>2</sub> se relevó la forma del espectro en frecuencias de la señal y, ajustando con un modelo teórico, se determinó cuál de estos fenómenos es dominante. Este estudio permite la optimización del diseño de celdas para detección optoacústica con el fin de mejorar la sensibilidad para la medición de trazas.

When a gaseous sample in a cell is irradiated with resonant laser radiation, part of the absorbed energy is converted into kinetic energy giving origin to a pressure wave, which contains information about the physical processes occurring after light absorption. In this work, the acoustical modes of a cylindrical cell are detected with a microphone when pulses from a dye laser emitting in the 440 nm region excite samples of NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. The Fourier analysis of the signal consists of resonance peaks which depend on the cell geometry and the gas mixture. The peaks present a lorentzian profile whose shape depends on the energy losses due to surface and volume viscosity and heat conduction, which are determined by the total sample pressure, the resonant cavity geometry and the gases thermodynamic properties. The peak corresponding to the second order longitudinal mode in the frequency spectrum was studied for different values of N<sub>2</sub> pressure in order to determine the importance of each energy loss process and to optimize cell designs for optoacoustic detection of atmospheric trace gases.

## I. INTRODUCCIÓN

El potencial de la técnica optoacústica con láser para detectar trazas fue ampliamente demostrado. Distintos esquemas fueron implementados para monitorear moléculas de interés en contaminación atmosférica. Una revisión del tema puede encontrarse en Ref.1. Cuando se utiliza una celda resonante basta con analizar la máxima señal en una frecuencia de resonancia. Si el factor de calidad  $Q$  del resonador es alto, el ancho del pico a altura mitad es de unos pocos hertz y la excitación con un láser continuo modulado a una frecuencia que coincida con la de resonancia, para obtener máxima señal, se hace muy difícil debido a posibles corrimientos de la resonancia debido a cambios de temperatura, composición de la mezcla o presión. La aplicación de láseres pulsados a esta técnica evita estos inconvenientes, ya que se registra la señal temporal y se analiza en el dominio de las frecuencias mediante procesamiento con transformada de Fourier.

En este trabajo se presenta el estudio de las características de la señal optoacústica generada en NO<sub>2</sub> en presencia de N<sub>2</sub> cuando el NO<sub>2</sub> es excitado en forma resonante con radiación pulsada en la región de 440 nm. El objetivo es el estudio de los fenómenos físicos que intervienen en la generación de la onda acústica, así como también la optimización del método para medición de trazas.

## II. EXPERIMENTO

Se diseñó y construyó una celda de vidrio con ventanas en ángulo de Brewster que era evacuada a 10<sup>-6</sup> Torr antes de cada carga. Sus dimensiones son de una longitud media de 30 cm y radio 2 cm en la mayor parte de la misma, con una pieza interior de Teflon sosteniendo el micrófono en la parte central, que reduce el radio de esa zona a ~1,5 cm. Esta geometría permite trabajar en el segundo modo longitudinal, que en el espectro de frecuencias acústicas de dicha celda aparece libre de interferencias de modos cercanos, como se verá más adelante (fig.2b).

La irradiación se realiza con pulsos de un láser de colorante sintonizable, hecho en el laboratorio, de 80 μJ de energía y 8 ns de ancho temporal, con polarización lineal y un ancho de línea menor que 0.1 nm en la región de 440 nm ( $\Phi$  del haz a la entrada de la celda = 3,5 mm, divergencia = 6 mrad). Se eligió esta región del espectro de absorción del NO<sub>2</sub> por presentar coeficientes de absorción grandes ( $\sim 5.10^{-19}$  cm<sup>2</sup>)<sup>(2)</sup> con respecto a otras regiones del espectro visible, siendo despreciable la disociación de la molécula.<sup>(3)</sup> El esquema de excitación del NO<sub>2</sub> en los primeros estados electrónicos se muestra en la Fig.1. La interacción vibracional entre <sup>2</sup>B<sub>2</sub>/<sup>2</sup>B<sub>1</sub> y los niveles altos del estado fundamental <sup>2</sup>A<sub>1</sub> da origen a tiempos de fluorescencia muy largos, del orden de 40-60 μs según distintos

autores.<sup>(4)</sup> La velocidad de transferencia V-T ( $k_{V,T}$ )

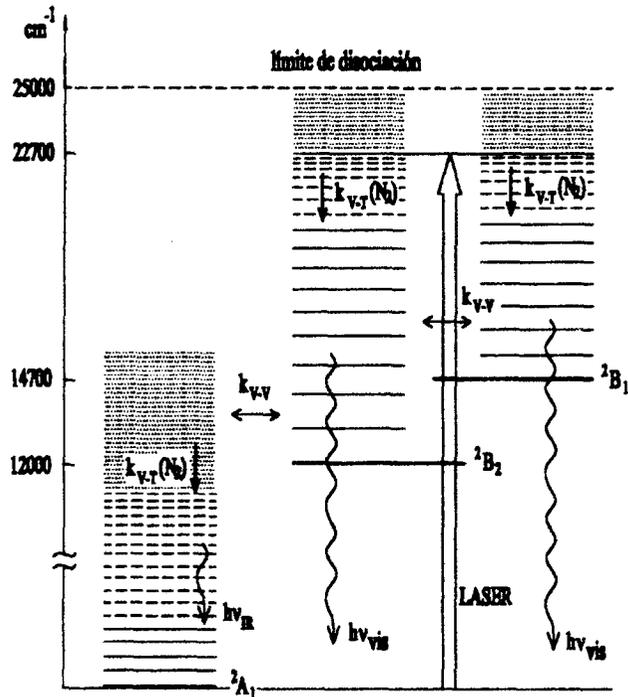


Figura 1: esquema de excitación del  $\text{NO}_2$ .

$\text{NO}_2\text{-N}_2$  desde estos niveles, en presencia de unos pocos Torr de  $\text{N}_2$ , es mucho mayor que la de fluorescencia ( $k_f$ ), ya que  $k_{V,T} = 44 \text{ Torr}^{-1} \cdot k_f$ .<sup>(4)</sup> Por lo tanto en todas las mediciones de este trabajo se puede suponer que la energía absorbida por la muestra es totalmente convertida a energía cinética. A menos de las pérdidas debidas a conducción del calor y de difusión de masa desde el volumen irradiado, podrá decirse que toda la energía absorbida contribuirá a formar la onda acústica.

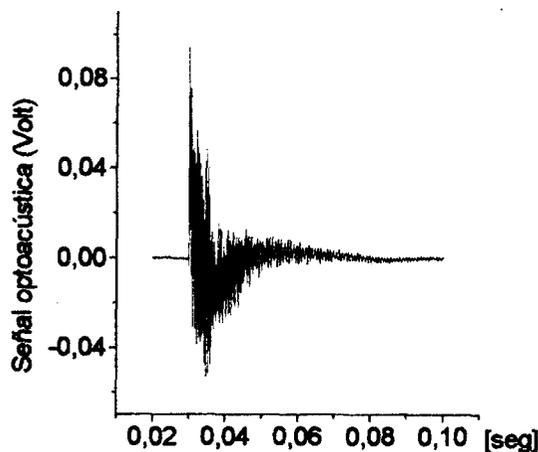


Fig2a. Señal optoacústica para 0,8 Torr de  $\text{NO}_2$  y 400 Torr de  $\text{N}_2$

En la Fig2a se muestra una señal típica del micrófono-amplificador, promediada sobre 60 pulsos, restando la señal en ausencia de radiación láser, obtenida a partir de una muestra de 0,8 Torr de  $\text{NO}_2$  y 400 Torr de  $\text{N}_2$ . La adquisición se realizó sobre una muestra de 5000 puntos en un total de 200 ms, lo cual implica una

velocidad de muestreo de 25 kHz. Esta condición de adquisición fue cuidadosamente elegida de modo de poder determinar con precisión las frecuencias de resonancia, dentro del ancho de banda del sistema micrófono-amplificador y el tiempo de decaimiento de la energía depositada en el modo correspondiente, a partir del espectro de Fourier de alta resolución de la misma. Para esto último se desarrolló una rutina especial que permite obtener una mayor resolución que la obtenida del procesamiento directo de la señal del osciloscopio mediante la transformada discreta de Fourier.<sup>(5)</sup> La señal procesada, dentro de una región reducida del espectro en frecuencias que abarca el pico máximo de resonancia, se muestra en la Fig.2b. El máximo de resonancia se encuentra en una frecuencia alrededor de 1190Hz, que corresponde al segundo modo longitudinal de la celda (002), calculado para la geometría cilíndrica descrita antes y velocidad del sonido en  $\text{N}_2$  a 300K. Todo el trabajo realizado está basado en el estudio detallado de las variaciones de dicho pico de resonancia al cambiar las condiciones de la experiencia.

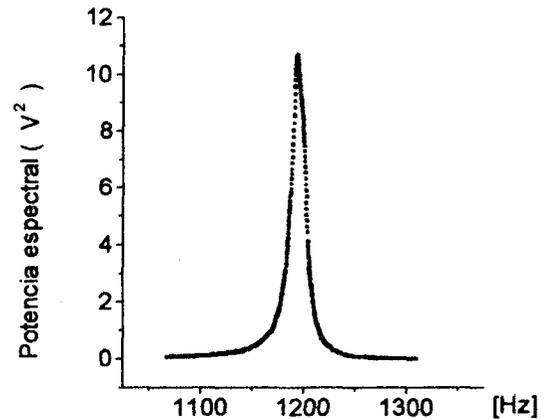


Fig.2b Resonancia del modo (002) obtenida a partir de la TDF de la señal

A partir de la ecuación de ondas inhomogénea para la presión acústica  $p$ , se puede demostrar<sup>(6)</sup> que la presión en el micrófono es:

$$p \sim p_j(r) \frac{S_j}{\omega_j(\omega - \omega_j)} \quad (1)$$

donde  $p_j$  son las autofunciones de la ecuación homogénea,  $S_j$  es la integral del solapamiento entre la excitación y las autofunciones  $p_j$ ,  $\omega_j = f_j + i g_j$  con  $f_j$  la frecuencia de resonancia del modo  $j$  y  $g_j$  el amortiguamiento de la onda acústica. El factor de calidad de la celda es  $Q_j = f_j / 2g_j$ , donde  $2g_j$  es el ancho total a altura mitad de la resonancia. La expresión (1) indica un perfil lorentziano con amplitud proporcional a  $Q_j$ . Esto es válido cerca de una resonancia y para un pulso de excitación más corto que el tiempo de relajación V-T, siendo éste, a su vez, mucho menor que la inversa de la frecuencia de resonancia,<sup>(6)</sup> condiciones que se cumplen en esta experiencia.

El espectro de Fourier de la señal obtenida para la misma mezcla anterior (1:400) cuando se excita con 440.8 nm, muestra el pico de resonancia del modo (002) (Fig.3-círculos). Al mismo tiempo se grafica la mejor aproximación por un perfil lorentziano (guiones). El ancho a la altura mitad es de 15Hz, lo cual resulta en un Q de 75.

Considerando gases ideales, las frecuencias de resonancia de la cavidad acústica dependen únicamente de la relación entre la temperatura y la masa molecular del gas buffer. Sin embargo, para una dada presión de NO<sub>2</sub> (~1Torr) variando la presión de N<sub>2</sub> entre 10 y 400 Torr se observó que la frecuencia de resonancia  $\nu_j$  disminuye al reducir la presión de N<sub>2</sub>. A temperatura constante, la frecuencia de resonancia estudiada era determinada con

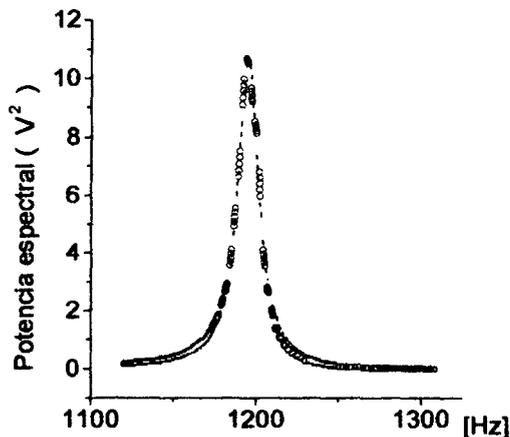


Fig3. Pico de resonancia ajustado a un perfil de Lorentz

un error de 1Hz ( $\epsilon < 1\%$ ). Por otro lado se verificó que el corrimiento con la temperatura era un poco mayor que 1Hz/°C. Por lo tanto, a lo largo de esta serie de mediciones, se considera un error absoluto en la determinación de la frecuencia que es la suma del error del método más el posible corrimiento por cambio en la temperatura ambiente, que fue del orden de 2°C. Esto resulta en un error máximo de  $\pm 1,5$ Hz, el cual es menor que los corrimientos observados entre mediciones a distintas presiones de N<sub>2</sub> (1195 Hz a 400 Torr y 1190 a 320 Torr). La variación de  $\nu_j$  es debida al apartamiento de la condición de gases ideales y a las perturbaciones introducidas en la ecuación de ondas por las pérdidas debidas a los procesos de transporte.<sup>(7)</sup>

Ajustando en cada caso el pico de resonancia del espectro de potencia a un perfil lorentziano, se determinó el ancho ( $\Delta\nu$ ), dando como resultado un tiempo de decaimiento ( $\tau = 1/\pi \cdot \Delta\nu$ ) que disminuye al bajar la presión, como es de esperarse por las pérdidas de energía volumétricas y de superficie, debidas a disipación térmica y viscoelástica.<sup>(8)</sup> Como consecuencia de estos dos comportamientos se deduce una dependencia del factor de calidad Q con la presión de N<sub>2</sub> como se muestra en la Fig.4. Se observa que 1/Q crece al disminuir la presión del gas.

El factor Q de un modo de frecuencia  $\omega_j$  se define como:<sup>(9)</sup>

$$Q_j = \omega_j \frac{E_j}{L_{sj} + L_{vj}} \quad (2)$$

donde  $E_j$  es la energía almacenada en el modo  $j$ ,  $L_{sj}$  y  $L_{vj}$  representan las pérdidas térmicas y viscosas en superficie y en volumen respectivamente, o sea que  $1/Q = 1/Q_v + 1/Q_s$ , donde  $Q_v$  y  $Q_s$  representan los distintos factores de calidad.

$Q_v$  depende de la frecuencia de resonancia, la presión, la viscosidad, la conductividad térmica, el calor específico del gas a presión constante y la relación entre los calores específicos del gas a presión y volumen constante<sup>(9)</sup> Para las mezclas consideradas, donde  $p(\text{NO}_2):p(\text{N}_2)$  va de 1:10 a 1:400, se utilizan con buena aproximación las propiedades termodinámicas del N<sub>2</sub>.<sup>(7)</sup> En el rango considerado y para la frecuencia del modo (002) resulta  $1/Q_v \sim 0,13/p$ .

$Q_s$  presenta una dependencia de las mismas magnitudes termodinámicas y físicas a las que se agregan los parámetros geométricos de la cavidad resonante.<sup>(10)</sup> De la determinación de la frecuencia del modo radial (100) y del modo longitudinal (002) para la velocidad del sonido calculada para N<sub>2</sub> puro, se deduce que las dimensiones características de la cavidad resonante son un radio de 1,4cm y una longitud de 30cm. Para las mismas condiciones anteriores resulta  $1/Q_s \sim 228/p^2$ .

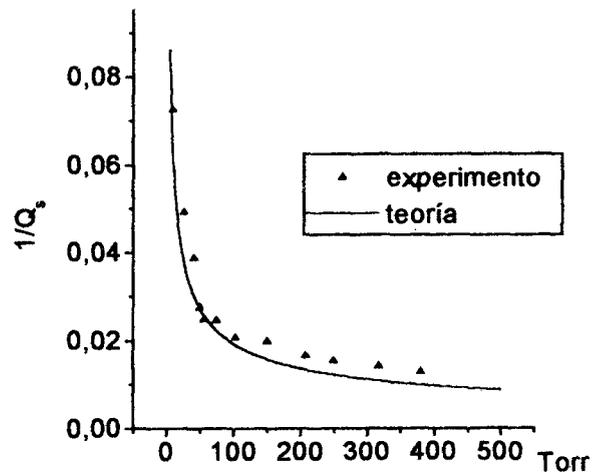


Fig4.  $1/Q_s$  vs. presión de N<sub>2</sub>

Se puede observar que el término  $1/Q_v$  es despreciable frente a  $1/Q_s$ . En la fig.4 se muestra en trazo continuo la dependencia funcional teórica de  $1/Q_s$  vs. la presión. Se observa una buena concordancia entre los datos experimentales y los teóricos. La subestimación teórica de algunos valores puede deberse a no haber tomado en cuenta las pérdidas en el micrófono ni las debidas a irregularidades de la celda (filos, obturaciones).

### Conclusiones

El método de análisis de Fourier aplicado a una señal optoacústica, generada por excitación láser pulsada en mezclas de NO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>, es muy preciso en cuanto a la

determinación de amplitud, frecuencia de resonancia y pérdidas de energía en la cavidad. La celda utilizada es adecuada para la detección de trazas: el valor del factor de calidad Q para altas presiones de N<sub>2</sub> es aceptable<sup>(9)</sup>. Las mediciones de niveles de contaminación (~ppm), deberán realizarse en muestras de aire a presión atmosférica, ya que la señal crece con Q y Q aumenta con la presión.

Para aumentar la sensibilidad del método optoacústico para detección de trazas de NO<sub>2</sub> en N<sub>2</sub> en una geometría cilíndrica es fundamental, además de maximizar la absorción de radiación y la transferencia de energía a cinética, la obtención de un buen factor de calidad. Para ello se deberán tomar en cuenta las propiedades termodinámicas del gas buffer y las dimensiones de la celda, ya que las principales pérdidas se producen en superficie, como se ha demostrado en este trabajo.

#### Referencias

1. M.W. Sigrist, ed.: *Air monitoring by Spectroscopic Techniques*, ed. John Wiley and Sons, New York (1994).
2. M.F. Mérienne, A. Jenouvrier y B. Coquart: *J. Atmos. Chem.* **20**, 281 (1995).
3. J.N. Pitts, Jr., J.H. Sharp y S.I. Chan, *J. Chem. Phys.* **42**, 3655 (1964).
4. H. Okabe: *Photochemistry of small molecules*, ed. John Wiley and Sons, New York (1978).
5. V. Slezak, enviado para su publicación en este ejemplar de *Anales de la AFA*.
6. C. Brand, A. Winkler, P. Hess, A. Miklós, Z. Bozóki y J. Sneider, *Appl. Opt.* **34**, 3257 (1995).
7. J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss y R. Byron Bird: *Molecular theory of gases and liquids*, ed. John Wiley and sons, New York (1964).
8. A. Karbach y P. Hess, *J. Chem. Phys.* **83**, 1075 (1985).
9. A. Rosencwaig: *Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy*, ed. John Wiley and Sons, New York (1980).
10. P.M. Morse y K.U. Ingaard: *Theoretical Acoustics*, ed. McGraw-Hill, New York (1968).

#### Agradecimientos

Agradezco al Sr. J. Luque y al taller de Prototipos de CITEFA por la realización de piezas mecánicas, al Sr. M. Seifert por sus trabajos de vidriería, al Sr. C. Morales por la realización de gráficos y en general a todo el CEILAP por las fructíferas discusiones sobre el tema y por su continuo apoyo en el uso de hardware y software. Sin todos ellos habría sido imposible la realización de este trabajo.

Este trabajo contó con la financiación de CITEFA y del CONICET.

CEILAP  
CITEFA - CONICET  
ZUFRIATEGUI Y VARELA  
1603 VILLA MARTELLI  
REPUBLICA ARGENTINA