

Research Paper

Photo Acoustic Spectroscopy of $\text{NO}_2 - \text{N}_2$ and $\text{NO}_2 - \text{Ar}$ Using Two Independent Sources¹

Hamid Nadjari², Narges Khodabakhshi³, Parviz Parvin⁴,
Mohammad Amin Bassam⁵, Yousof Ali Abediniy⁶

Received: 2018.11.14

Accepted: 2020.06.27

Abstract

A cylindrical PA cell is designed and constructed; also the Q factor, thermal and viscous loss depths and resonance frequencies are calculated for each buffer gas. The NO_2 sample gas and Ar buffer are inserted to the cell and minimum concentration is detected 47.5 ppm at 700 mbar. In this experiment the cell is illuminated with a chopped CW CO_2 laser beam. Then the buffer gas is replaced by N_2 in the same pressure and minimum detectable concentration is obtained to be 62.2 ppm. The output of another CW Nd:YAG laser after passing through the chopper illuminates the cell in the same experimental condition giving 32.8 and 16.2 ppm minimum detectable concentration for Ar and N_2 buffers, respectively. For these four experiments, the magnitude of PA signals are plotted against pressure and it is shown that the slope of the graph when using Nd:YAG laser and N_2 buffer gas is approximately 2 times greater than the others.

Keywords: *Photo Acoustic, NO_2 - N_2 , Cylindrical Cell, Viscous Loss, Minimum Concentration.*

¹ DOI: 10.22051/jap.2020.23095.1106

² Associate Professor, Department of Physics, Zanjan University, Zanjan, Iran (Corresponding Author). Email: nadjari@znu.ac.ir.

³ PhD in Physics, Department of Physics, Arak University, Arak, Iran. Email: N-khdabakhshi@phd.araku.ac.ir

⁴ Professor, Physics Department, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran. Email: parvin@aut.ac.ir

⁵ Associate Professor, Electric & Electronics Department, Malek Ashtar University, Tehran, Iran. Email: aminbassam@yahoo.com

⁶ Associate Professor, Department of Physics, Zanjan University, Zanjan, Iran. Email: abediniy@znu.ac.ir

فصلنامه علمی فیزیک کاربردی ایران، دانشگاه الزهرا
سال نهم، پیاپی ۱۹، زمستان ۱۳۹۸

مقاله پژوهشی

طیف‌نگاری نور صوتی $NO_2 - N_2$ و $NO_2 - Ar$ با استفاده از دو منبع لیزری^۱

حمید نجاری^۲، نرگس خدابخشی^۳، پرویز پروین^۴،
محمد امین بصام^۵، یوسف علی عابدینی^۶

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۸/۲۳

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۴/۷

چکیده

به منظور طیف‌سنجی فوتو آکوستیک یک سلول استوانه‌ای طراحی و ساخته شده است. ضریب کیفیت Q، تلفات گرمایی، وشکسانی و بسامد تشدید این سلول برای هر یک از گازهای بافر محاسبه شده است. گاز نمونه NO_2 همراه با بافر آرگون در این سلول تزریق و کمینه غلظت $47/5$ ppm در فشار 700 mbar آشکار سازی شده است. سلول توسط لیزر پیوسته کار CO_2 روشن شده و نور خروجی از لیزر توسط برشگر تپی می شود. با تعویض گاز بافر با ازت در همان فشار کمینه غلظت گاز نمونه $62/2$ ppm به دست می آید.

¹ DOI: 10.22051/jap.2020.23095.1106

^۲ دانشیار، گروه فیزیک، دانشگاه زنجان (نویسنده مسئول). Email: nadjari@znu.ac.ir

^۳ دانش آموخته دکتری فیزیک، دانشگاه اراک. Email: N-khadabakhshi@phd.araku.ac.ir

^۴ استاد، گروه فیزیک، دانشگاه امیر کبیر. Email: parvin@aut.ac.ir

^۵ دانشیار، گروه مهندسی برق و الکترونیک، دانشگاه مالک اشتر تهران. aminbassam@yahoo.com

^۶ دانشیار، گروه فیزیک، دانشگاه زنجان. abediniy@znu.ac.ir

همچنین از یک لیزر پیوسته کار نئودیوم - یاگک تحت همان شرایط آزمایشی استفاده و برای گازبافر آرگون و ازت کمینه غلظت NO_2 به ترتیب برابر ppm ۳۲/۸ و ppm ۱۶/۲ به دست می‌آید. برای چهار آزمایش انجام شده، تغییرات دامنه سیگنال فوتو آکوستیکی بر حسب فشار ترسیم و نشان داده می‌شود که شیب نمودار هنگام استفاده از لیزر نئودیوم - یاگک و گاز ازت تقریباً ۲ برابر موارد دیگر است.

واژگان کلیدی: نور صوتی، $NO_2 - N_2$ ، سلول استوانه‌ای، تلفات و شکستگی، کمینه غلظت

۱. مقدمه

در سال‌های اخیر علاقه مندی زیادی به حسگرهای گازی با ابعاد کوچک در میان محققین و صنعتگران وجود داشته است. آشکار سازی دقیق یک گاز نمونه در میان مخلوطی از گازهای دیگر موسوم به گازبافر از مرتبه ی یک در میلیارد ppm تا هزار مرتبه کوچکتر یک در بیلیارد ppb مورد نیاز بخش‌های مختلف صنعتی، تحقیقاتی و پزشکی است. بررسی گازهای خروجی از آگزوز اتومبیل، بررسی و مطالعه بازدم انسان و بررسی آلاینده‌های جوی نمونه‌هایی از کاربردهای آن است.

طیف‌سنجی نور صوتی (فوتو آکوستیک) یکی از روش‌های شناخته شده برای آشکار سازی و پایش گازهای نمونه‌ی موجود در گازبافر است. هنگام مطالعه پدیده‌ای در زمینه فوتو آکوستیک بعضی از نکات مهم باید در نظر گرفته شود.

۱) مهم ترین نکته این است که گاز نمونه باید در ناحیه طول موجی مورد مطالعه دارای جذب باشد همچنین سایر خواص فیزیکی و شیمیایی آن باید از دیدگاه فوتو آکوستیکی مورد مطالعه قرار گیرد. در این تحقیق از گاز NO_2 به عنوان گاز نمونه استفاده شده است. این گاز از آلاینده‌های هوا محسوب می‌شود و مولکول سه اتمی غیر خطی دارد، طیف جذبی آن ناحیه وسیعی از فرابنفش تا مرئی و با در صد کمتری مادون قرمز را پوشش می‌دهد [۱-۳]. سطح مقطع جذب مولکول NO_2 در ناحیه مرئی حدود $2 \times 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{molecule}$ و در ناحیه طول موجی لیزر گاز کربنیک ۱۰۰ مرتبه کمتر از این مقدار است و از طرف دیگر مولکول آن دارای دو قطبی دائم است و تمام مد های ارتعاشی آن در ناحیه IR فعال هستند. به علاوه زمان واهلش ترازهای برانگیخته آن بسیار بزرگ است و اگر فشار گازبافر بزرگتر از ۰/۱ KPa باشد انرژی زیادی از طریق بر خورد منتقل می‌شود.

۲) گاز بافر که نقش مهمی در تقویت سیگنال های PA دارد باید از میان گازهای نادر به طور مناسبی انتخاب شود تا تقویت سیگنال به خوبی انجام شود. در این تحقیق گازهای N_2 و Ar مورد استفاده قرار گرفته اند، در جدول ۱ داده های فوتو آکوستیکی این گازها درج شده است. تاثیر گاز های بافر He ، Ne ، N_2 ، هوا، Ar و kr برای آشکارسازی SF_6 و SO_2 قبلا گزارش شده است [۴].

۳) انتخاب نوع و ابعاد سلول PA که قلب چیدمان آزمایشگاهی است بستگی زیادی به این دارد که آزمایش تشدید است یا غیر تشدید و مدهای طولی برانگیخته می شود یا مدهای عرضی. در طراحی سلول انتخابی پنجره های ورودی و خروجی و محل قرار گرفتن میکروفن باید به درستی تعیین شود [۵].

۴) در انتخاب منبع تابش لیزری نیز تنوع زیادی حاکم است منبع می تواند پیوسته یا تپی باشد و طول موج آن محدوده وسیعی از فرابنفش تا مادون قرمز را پوشش دهد. برهم کنش گاز نمونه با باریکه لیزری به سطح مقطع جذب گاز بستگی دارد. در اینجا دو منبع با طول موج های 532nm در ناحیه مرئی و 1064nm در ناحیه مادون قرمز انتخاب شده اند. هر دو منبع پیوسته کار هستند و توسط یک برشگر به صورت تپی در می آیند. به عنوان نمونه اسلزاک و همکاران با لیزر های تپی و پیوسته سبز گاز ازت را مورد مطالعه قرار داده [۶] و همچنین بالتمور و همکاران [۷] تفاوت میان اشکار سازی نور صوتی با تابش تپی و تابش مدوله شده را به طور نظری بررسی کرده اند.

آشکارسازی دقیق امواج صوتی با جذب تابش لیزری توام است. گاز نمونه در فرایند فوتو آکوستیک به طور موضعی گرم شده سپس منبسط می شود در این فرایند پس از جذب نور توسط مولکول های گاز نمونه که در سلول قرار دارند و اهلهش های تابشی یا غیر تابشی به وقوع می پیوندد [۸،۷].

تبدیل انرژی ارتعاشی به انرژی جنبشی انتقالی فرایندهای واهلشی غیر تابشی را شکل می دهد و گاز موجود در سلول PA توسط این فرایندهای غیر تابشی گرم می شود که خود موجب تولید امواج فشاری یا صوتی در این محیط بسته می شود. یک میکروفن حساس امواج صوتی را آشکار سازی و یک اسیلوسکوپ سیگنال خروجی را اندازه گیری می کند [۹].

برای جمع آوری سیگنال ها طراحی یک سلول PA با کیفیت بالا از اهمیت برخوردار است. برای هر کاربردی باید سلول مناسب آن طراحی شود [۱۰،۱۱]. امروزه سلول های فوتو آکوستیکی زیادی طراحی و گزارش شده اند که از جمله آنها می توان از سلول های یک یا چند عبوری،

سلول‌های تشدید و غیر تشدید و سلول‌های بیرونی نام برد [۱۲-۱۴]. سلول غیر تشدید یک عبوری ساده ترین آن هاست و شامل یک محفظه و دو پنجره برای ورود و خروج نور است. این محفظه به عنوان نگهدارنده گاز نیز عمل می کند. میکروفن روی وجه جانبی محفظه نصب می شود و تابش لیزری با عبور از پنجره ورودی به درون محفظه هدایت می شود. این نوع سلول PA معمولاً همراه با یک منبع لیزری کار می کند و آشکارسازی نور در حوزه زمانی انجام می گیرد و در صورت نیاز فرایند FFT توسط اسیلوسکوپ یا وسیله‌ای نظیر آن انجام می شود. غلظت گاز با اندازه گیری سیگنال PA تخمین زده می شود [۱۵].

پنجره‌های سلول باید از نظر اپتیکی کیفیت بالایی داشته باشند و جذب آن‌ها خیلی کم باشد زیرا در صورت استفاده از لیزر تپی با قدرت بالا باریکه باید بدون جذب در پنجره به محیط سلول وارد شود. هنگام کار اگر فاصله مناسبی میان ناحیه جذب و پنجره‌ها وجود داشته باشد سیگنال PA زمینه که توسط پنجره ایجاد می شود به طور لحظه ای قابل تشخیص است. میکروفن خیلی نزدیک به ناحیه جذب است لذا سلول PA معمولاً محفظه ای استوانه ای شکل است که میکروفن در مرکز وجه جانبی آن کار گذاشته می شود.

سلول استوانه ای از مزایای زیادی برخوردار است. سادگی ساخت، احتمال برانگیزش مدهای مختلف و تقارن هندسی آن که سازگاری بالایی با باریکه ی لیزری دارد به ویژه هنگامی که نور در امتداد محور اصلی آن منتشر می شود. در فشارهای معمولی و تابش CW معمولاً سلول استوانه‌ای به کار می رود. برای مطالعه انواع سلول‌های PA خواننده به مراجع [۱۰] تا [۱۴] ارجاع داده می شود.

۲. اصول نظری

در یک فرایند PA، انرژی باریکه لیزری توسط مولکولهای گاز نمونه جذب می شود و مولکول‌ها به تراز بالایی برانگیخته می شوند. واهلش غیرتابشی مولکولها از تراز برانگیخته به تراز پایینی باعث تغییرات موضعی دمای محیط می شود که در نتیجه آن تغییر فشار در محیط در برگیرنده گاز یعنی سلول PA ایجاد می شود. در واقع فرایند PA طی چندگام مهم به وقوع می پیوندد: الف) گاز نمونه که دارای سطح مقطع جذب بالایی در ناحیه طول موجی باریکه لیزری است بخشی از تابش فرودی را جذب می کند. ب) جمعیت تراز زمینه پس از جذب نور به ترازهای بالایی برانگیخته می شوند. ج) واهلش انرژی میان ترازهای برانگیخته بالایی به ترازهای پایدار پایینی موجب برانگیختن مدهای ارتعاشی - انتقالی و یا انتقالی - انتقالی می شود. د) تغییرات فشار محیط حاوی گاز در اثر تغییر دما اتفاق می افتد و امواج صوتی ساکن در سلول PA ایجاد می کند به ویژه

هنگامی که از یک برشگر استفاده می شود گرمایش محیط به طور تناوبی به وقوع می پیوندد. همدولاسیون باریکه لیزری که معمولاً توسط یک برشگر انجام می شود. ز) سیگنال صوتی ضعیف توسط یک میکروفن حساس آشکارسازی می شود.

در آزمایش PA دامنه امواج صوتی تولید شده در اثر تغییر فشار محیط معمولاً ضعیف است و لذا باید تقویت شود. بزرگی دامنه موج صوتی مستقیماً به گرمایش نمونه و در نتیجه به توان باریکه لیزری فرودی بستگی دارد. طیف نگاری لیزری اساساً غلظت گاز و توان لیزر P_L را به سیگنال PA مربوط می کند. این سیگنال $S_{PA}(mV)$ به طور خطی به ضریب جذب α در طول موج مفروض λ و توان باریکه فرودی وابسته است [۴و۵].

$$S_{PA} = C(\omega)\alpha P_L S_m \quad (1)$$

در معادله (۱) یکای $C(\omega)$ برابر $PaCm/W$ است و این کمیت ویژگی های اصلی سلول را در بر می گیرد و معمولاً ثابت سلول نامیده می شود. این ثابت به بسامد تشدید سلول وابسته است. همچنین S_m پاسخدهی یا حساسیت میکروفن با یکای mV/Pa بوده و $\alpha(Cm^{-1})$ ضریب جذب گاز نمونه در طول موج لیزری است. معمولاً حساسیت سلول توسط سیگنال زمینه محدود می شود و هر سلول دارای یک کمینه غلظت قابل اندازه گیری است. کمینه غلظت گاز نمونه از معادله زیر بدست می آید [۵]

$$C_{min} = \frac{C}{SNR} \times 2 \quad (2)$$

که در آن C غلظت گاز نمونه در فشار مشخصی از گاز بافر و SNR نسبت سیگنال به نوفه است. در یک سلول PA سیگنال زمینه از چندین پدیده سرچشمه می گیرد. به عنوان مثال لایه نازکی که روی سطح پنجره سلول وجود دارد، جنس خود پنجره که دارای جذب در ناحیه مشخصی است، نامحوری تابش ورودی که هر یک به تنهایی تولید نوفه می کنند و بر بزرگی سیگنال زمینه اثرگذار هستند.

برای بررسی پاسخدهی سلول گاهی از ثابت کالیبراسیون سلول استفاده می شود که نماد آن R و یکای آن VCm/W و بزرگی آن برابر است با [۸و۹]

$$R = C(\omega)S_m \quad (3)$$

ثابت کالیبراسیون سلول که معیاری از تبدیل انرژی نوری به انرژی صوتی است در برگیرنده تعدادی از خواص فیزیکی گاز نمونه و تعدادی از پارامترهای مربوط به ساختار هندسی سلول است. به عنوان مثال ترکیب شیمیایی گاز نمونه و بسامد مدولاسیون در ثابت کالیبراسیون نقش دارند. سیگنال تولید شده در سلول متناسب با عکس بسامد است که با اسکوپ قابل آشکارسازی است. به محض اینکه بسامد مدولاسیون تغییر کند انرژی جذب شده در یک دوره تناوب به طور

معکوس کاهش می‌یابد. از طرف دیگر ترکیب گاز بافر بر میزان تبدیل انرژی نوری به گرما و در نتیجه تولید صوت اثرگذار است. در واقع در فرایند PA بازده تبدیل انرژی به این پارامترها بستگی دارد: چگالی گاز بافر، جرم مولکولی و ظرفیت گرمایی گاز. اغلب بسامد مدولاسیون از مرتبه kHz است.

در معادله (۱) تعدادی از پارامترها مستقیم یا غیرمستقیم بر ثابت سلول اثر می‌گذارند. از جمله این پارامترها می‌توان از بسامد تشدید ω ، ابعاد هندسی سلول، ضریب کیفیت سطحی Q_{surf} یا حجمی Q_V ، سطح مقطع باریکه لیزری و مکان میکروفن نام برد. این پارامترها به یکدیگر وابسته اند و به طول کامل مستقل از هم نیستند. در عین حال هنگام طراحی سلول بسامد تشدید ω بسیار مهم است. بسامد تشدید سلول به ابعاد سلول بستگی دارد و برای یک سلول استوانه‌ای از معادله زیر بدست می‌آید [۱۱، ۱۰]

$$\omega_j = 2\pi f_j = \pi c_s \sqrt{\left(\frac{k}{L_{eff}}\right)^2 + \left(\frac{\alpha_{mn}}{R_c}\right)^2} \quad (4)$$

که در آن شعاع R_c استوانه، α_{mn} ریشه n ام تابع بسل مرتبه m و L_{eff} طول مؤثر است که برای استوانه دو طرف باز برابر است با:

$$L_{eff} = L + \frac{16}{3\pi} R_c \quad (5)$$

در معادله (۴) سرعت صوت از رابطه معروف $c_s = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}$ زیر بدست می‌آید.

معمولاً در طیف‌نگاری تشدید فوتوآکوستیکی باریکه لیزری توسط یک برشگر مکانیکی مدوله می‌شود. بسامد برشگر در حوالی بسامد تشدید سلول انتخاب می‌شود و می‌دانیم بزرگی این بسامد تشدید مطابق معادله (۴) به نوع گاز بافر و ساختار هندسی سلول وابسته است.

ضریب کیفیت پارامتر کلیدی است که نه تنها انرژی صوتی جمع‌آوری شده بلکه تلفات سلول را نیز وارد عمل می‌کند. در یک سلول دو مکانیزم مهم حاکم بر تلفات عبارتند از تلفات حجمی و تلفات سطحی. تلفات سطحی ناشی از برهم‌کنش موج ساکن با بدنه سلول است. ضریب کیفیت نیز به ابعاد سلول و بسامد تشدید وابسته است. در واقع ضریب کیفیت سطحی Q_{surf} یا حجمی Q_V ، که توصیف‌کننده تلفات در انتشار موج آکوستیکی است به R_c و L_{eff} وابسته است. تلفات از پدیده‌های مختلفی سرچشمه می‌گیرد که یکی از مهمترین آنها برهم‌کنش موج صوتی با دیواره‌های سلول است [۴]. در مجاورت دیواره سلول تلفات و شکسانی و حرارتی هر یک نقش مهمی بازی می‌کنند. این تلفات در لایه‌های بسیار نازکی موسوم به "لایه مرزی و شکسانی" و یا "لایه مرزی گرمایی" اتفاق می‌افتد. این فرایند معمولاً بی‌دررو است ولی از آنجایی که

رسانایی گرمایی دیواره بسیار بزرگ است می توان در مجاورت دیواره فرایند را همدمما در نظر گرفت. ضخامت لایه مرزی گرمایی از معادله زیر بدست می آید:

$$d_{th} = \sqrt{\frac{2KM}{\rho\omega_j c_p}} \quad (6)$$

که در آن K رسانایی گرمایی گاز، ρ چگالی گاز، c_p ظرفیت گرمایی در فشار ثابت و M جرم مولکولی گاز است. برای N_2 در فشار 1 atm و دمای اتاق با استفاده از داده های جدول ۱ داریم

$$d_{th} = 2640/\sqrt{f_0} \quad \mu m/\sqrt{Hz} \quad (1-7)$$

و برای آرگون

$$d_{th} = 2570/\sqrt{f_0} \quad \mu m/\sqrt{Hz} \quad (2-7)$$

دومین عامل مهم، تلفات و شکسانی است. در یک لایه بسیار نازک گذرا در مجاورت دیواره های سلول که آن را "لایه مرزی و شکسانی" نامیده ایم، مؤلفه مماسی سرعت صوت از مقدار بی نهایت به صفر می رسد. چون در این لایه گاز و شکسان می شود تلفات ایجاد شده تلفات و شکسانی نامیده می شود. در حجم داخلی کاواک این مؤلفه سرعت باید با گرادبان فشار صوت متناسب باشد. ضخامت لایه نازک و شکسانی عبارت است از:

$$d_{visc} = \sqrt{\frac{2\eta}{\rho\omega_j}} \quad (8)$$

که در آن η و شکسانی گاز است. ضخامت لایه های گرمایی و و شکسانی با افزایش ω_j کاهش می یابد. برای N_2 فرمول بالا به شکل زیر خلاصه می شود:

$$d_{visc} = \frac{2210}{\sqrt{f_0}} \quad \frac{\mu m}{\sqrt{Hz}} \quad (1-9)$$

همچنین برای آرگون برای آرگون

$$d_{visc} = \frac{2200}{\sqrt{f_0}} \quad \frac{\mu m}{\sqrt{Hz}} \quad (2-9)$$

ضخامت لایه های مرزی گرمایی و شکسانی در دما و فشار متعارف نزدیک به هم هستند. از طرف دیگر بزرگی تلفات در یک دوره تناوب در مقایسه با انرژی کل امواج ایستاده داخل سلول بسیار کوچک است ولی در محیط انواع تلفات وجود دارد و عملاً انرژی یک سیگنال بسیار کوچک است.

سهم تلفات سطحی در ضریب کیفیت یک سلول هنگامی که تشدید طولی اتفاق می افتد برابر

است با [۱۰ و ۴]

$$Q_{surf} = \frac{R_c}{d_{visc} + (\gamma - 1)d_{th}(1 + 2R_c/L_{eff})} \quad (10)$$

گاهی از جمله داخل پرانتز می توان صرف نظر کرد و این معادله را به شکل زیر ساده کرد

۱۰۲ / طیف‌نگاری نور صوتی NO_2-N_2 و NO_2-Ar با استفاده از دو منبع لیزری

$$Q_{surf} = \frac{R_c}{d_{visc} + (\gamma - 1)d_{th}} \quad (11)$$

به ازای $L = 170 \text{ mm}$ و $R_c = 3 \text{ mm}$ از معادله (۷) $L_{eff} \approx 175 \text{ mm}$ و از معادله بالا $Q_{surf} = 34/1$

از طرف دیگر سهم تلفات حجمی برابر است با

$$Q_{Vol} = \frac{\omega}{2C_s^2} \left[\frac{4\eta}{3\rho} + (\gamma - 1) \frac{K}{\rho C_p} \right] \quad (12)$$

در محیط‌هایی که فشار گاز در آنها بیش از 0.1 atm است تلفات سطحی بزرگتر از تلفات حجمی است. سرانجام ضریب کیفیت برای سلولی که هر دو تلفات سطحی و حجمی در آن حضور داشته باشند از معادله زیر بدست می‌آید:

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_{surf}} + \frac{1}{Q_{Vol}} \quad (13)$$

جدول ۱ پارامترهای فوتو آکوستیکی گازهای بافر مورد استفاده در این تحقیق [۱۰ و ۱۶]

Gas	M (g/mol)	Cs (m/s)	R (J/mol.K)	η ($\mu \text{ PaS}$)	C_p (J/Kg.K)	γ	ρ_0 (kg/m ³)	K (mW/mk)
Ar	۳۹/۹۵	۳۲۲	۲۰۸/۱	۲۲/۳	۵۲۳	۱/۶۶۷	۱/۶۶۰	۱۸
N ₂	۲۸/۰۲	۳۵۳	۲۹۶/۸	۱۷/۷	۱۰۴۰	۱/۴۰۰	۱/۱۴۲	۲۶

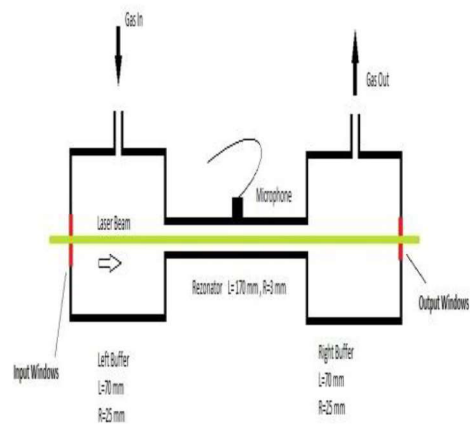
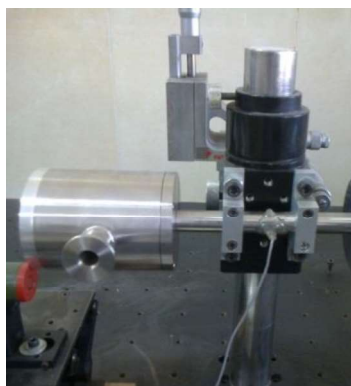
وسایل و چیدمان آزمایشگاهی

در شکل ۱ طرح شمایی سلول طراحی شده برای این تحقیق نمایش داده شده است. از آنجایی که سلول PA در این چیدمان نقش اساسی دارد طراحی یک سلول مناسب باید به گونه‌ای باشد که شعاع و طول آن با بسامد تشدید انتخاب شده سازگار باشد لذا سلولی که در اولین مد طولی کار می‌کند ساخته شده است. جنس لوله مرکزی این سلول فولاد ضد زنگ است و در شکل ۱ سلول ساخته شده برای این پروژه نمایش داده شده است چون باریکه نباید با دیواره‌ها برخورد کند کمترین مقدار شعاع توسط قطر لکه باریکه لیزری و شرایط ساخت دستگاه تعیین می‌شود.

برای رسیدن به بیشترین مقدار سیگنال PA طول تشدیدگر آکوستیکی به گونه‌ای انتخاب می‌شود که اولین مد طولی برانگیخته شود که عدد 170 mm را برای طول لوله مرکزی می‌دهد، طول موج اولیه بسامد تشدید 320 nm خواهد بود و در نتیجه طول محفظه بافر 70 mm است. شعاع مناسب برای محفظه بافر 25 mm در نظر گرفته می‌شود بدین ترتیب نخستین مد طولی محفظه بافر در 1557 Hz و نخستین مد سمتی در 4105 Hz و نخستین مد شعاعی در 8545 Hz برای بافر آرگون روی می‌دهد. بسامد تشدیدگر برای بافر آرگون 1113 Hz است که با مقادیر نظری تفاوت

فصلنامه علمی فیزیک کاربردی ایران، دانشگاه الزهراء، سال نهم، پیاپی ۱۹، زمستان ۱۳۹۸ / ۱۰۳

دارد. لوله های ورود و خروج گاز و محفظه بافر نوفه های صوتی را که بیشتر آنها زیر 1000 Hz هستند به خوبی حذف می کند. محاسبات برای بافر آرگون در 700 mbar و گاز با غلظت ppm ۱۴۱۴ برای منبع ۱ انجام شده است. استوانه های بزرگتر در دو طرف لوله مرکزی به گونه ای طراحی می شوند که نظیر یک فیلتر خنثی کننده صوتی عمل کنند. معمولاً طول این زوج استوانه ها که گاز بافر را در خود جای می دهند مضرب فردی از یک چهارم طول موج انتخاب می شود تا بیشترین تضعیف انجام شود و همچنین قطر این زوج استوانه ای طوری انتخاب می شود که بیشترین مقدار ناهمسازی میدانی بین آن ها و تشدیدگر برقرار باشد تا بازتاب امواج صوتی در محل اتصال بخوبی انجام شود. علاوه بر این شعاع استوانه ها باید به اندازه ای بزرگ باشد که ورودی و خروجی گازها و پنجره ها قابل اتصال به آن باشد.



شکل ۱ (چپ) ساختار عملی سلول PA و (راست) طرح شمایی سلول و اندازه قسمت های مختلف آن

(۱) تشدیدگر به طول 170 mm و شعاع 3 mm ،

(۲ و ۳) بافر به طول 70 mm و شعاع 25 mm

(۴ و ۵) پنجره های ورودی و خروجی نور لیزر

با در نظر داشتن این نکات شعاع استوانه ها 25 mm و طول آن ها 70 mm انتخاب شده است. حجم های بافری نوفه های ناشی از جذب نور لیزر توسط پنجره های سلول را خنثی می کند. جذب توسط پنجره ها تولید موج صوتی با بسامدی متناظر با بسامد تشدیدی سلول می کند. یک زوج پنجره ZnSe در دو طرف حجم های بافری قرار داده می شود. یک میکروفن حساس مطابق شکل (۱) در مرکز لوله تشدیدگر قرار می گیرد زیرا در این ناحیه بیشینه دامنه صوتی ایجاد می شود.

حالت غیر تشدید می‌باشد. اهمیت چندانی ندارد زیرا دامنه صوت در همه جا داخل سلول PA ثابت است اما در حالت تشدید مکان میکروفن حتما باید در مرکز باشد. برای نصب کردن میکروفن سوراخی روی بدنه لوله تشدیدگر ایجاد می‌شود و میکروفن به طور هم سطح با بدنه داخلی نصب می‌شود تا بدون ایجاد اختلال در فضای داخلی بتواند امواج صوتی را به طور مؤثری آشکارسازی کند.

حال می‌خواهیم برای این سلول d_{th} و d_{visc} را با استفاده از معادلات (۷) و (۹) محاسبه کنیم. در جدول ۱ مشخصات مهم سلول طراحی شده شامل بسامد تشدید، ضریب کیفیت، پاسخ‌دهی سلول، ...، آورده شده است. اگر از این مقادیر استفاده کنیم برای گاز N_2 در بسامد تشدیدی ۱۲۱۶ Hz داریم:

$$d_{th} = 75/6 \mu m \quad \text{و} \quad d_{visc} = 64 \mu m$$

بنابر این در فشار اتمسفری هر دو لایه مرزی تنها چند ده میکرون ضخامت دارند. برای آرگون در بسامد تشدیدی ۱۱۱۳ Hz داریم:

$$d_{th} = 77 \mu m \quad \text{و} \quad d_{visc} = 62 \mu m$$

مقادیر عددی نشان می‌دهد که عمق اتلاف گرمایی در آرگون بیشتر از ازن است

$$d_{th}(N_2) < d_{th}(Ar)$$

از طرف دیگر عمق اتلاف وشکسانی در ازن بیشتر از آرگون است

$$d_{visc}(Ar) < d_{visc}(N_2)$$

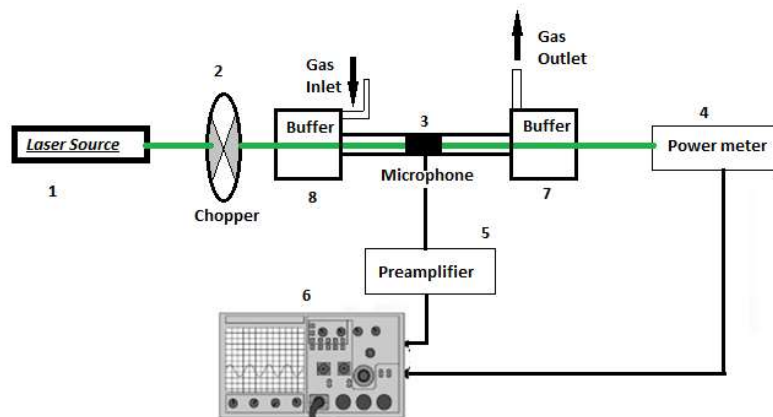
همچنین جدول (۲) نشان می‌دهد که ضریب کیفیت گاز ازن بزرگتر از گاز آرگون است $Q(N_2) > Q(Ar)$ که با نتایج تجربی کمی تفاوت دارد و علت آن تلفات حجمی است که لحاظ نشده است. از طرف دیگر ثابت سلول گاز آرگون بزرگتر از گاز ازن است با لحاظ کردن تمامی این موارد داریم $S(Ar) > S(N_2)$ که با نتایج تجربی نیز سازگار است.

جدول ۲ داده‌های مربوط به سلول مورد استفاده در این پژوهش

پارامترهای سلول	نماد	Ar	N ₂
بسامد تشدید	f ₀ (Hz)	۱۱۱۳	۱۲۱۶
ضریب کیفیت	Q	۲۸/۵	۳۴/۱
پاسخ‌دهی سلول	R(v cm/W)	۲۵۴	۱۶۷
عمق اتلاف وشکسانی	$d_{visc}(\mu m)$	۶۲	۶۶/۸
عمق اتلاف گرمایی	$d_{th}(\mu m)$	۷۷	۷۵/۶
ثابت سلول	C (Pa cm/W)	۱۲۷۰۵	۸۳۵۴

پاسخ‌دهی میکروفن S_m در ۱ کیلوهرتز برای هر دو گاز ۲۰ mV/Pa است.

در شکل ۳ طرح کلی چیدمان آزمایشگاهی نمایش داده شده است. سیگنال PA توسط پیش تقویت کننده کم نوفه، تقویت می شود و توسط اسیلوسکوپ اندازه گیری می شود. اولین منبع تابش لیزری عبارت است از یک لیزر CW-CO₂ با توان خروجی ۴۰۰ mw و طول موج ۱۰/۶ μm که به اختصار "منبع ۱" نام گذاری می شود. منبع دوم یک لیزر Nd:YAG با توان خروجی ۱۵۰mw و طول موج ۵۳۲ nm است که آن را نیز به اختصار "منبع ۲" می نامیم. توان خروجی توسط یک توان سنج قبل و بعد از برشگر اندازه گیری می شود اگر هم راستایی محوری چیدمان دقیق نباشد دقت اندازه گیری کاهش می یابد. ثابت های مربوط به چیدمان PA بستگی به روش مدولاسیون نور دارد. باید توجه داشت که بزرگی سیگنال PA به طور معکوس متناسب با بسامد مدولاسیون و سطح مقطع تشدیدگر صوتی است. باریکه لیزری پیوسته توسط یک برشگر با کیفیت بالا، نوفه لرزشی پایین و بسامد متغیر ۴ HZ تا ۴ KHZ مدوله و توان آن اندازه گیری می شود و سپس در چیدمان آزمایشگاهی قرار می گیرد. برشگر مکانیکی در بسامد تشدید سلول (حدود ۱۲۰۰ HZ) کار می کند. در ابتدا با استفاده از پمپ چرخشی گاز موجود در فضای تشدیدگر تخلیه شده، فشار آن تا 6×10^{-2} mbar کاهش می یابد. بزرگی دامنه سیگنال PA بر حسب میلی ولت و بسامد آن بر حسب هرتز توسط اسیلوسکوپ اندازه گیری می شود.



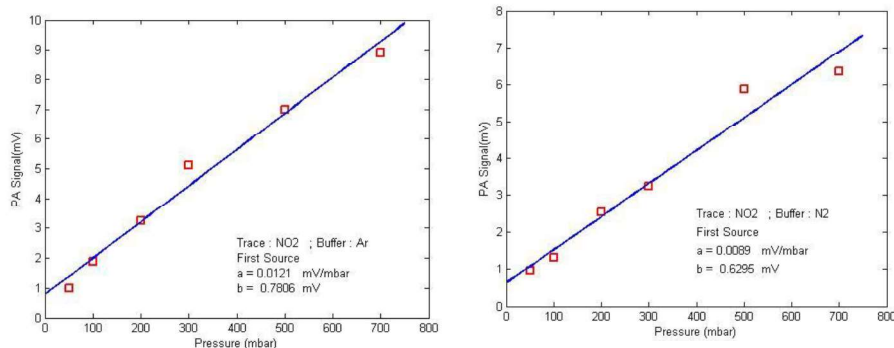
شکل ۳ جزئیات چیدمان آزمایشگاهی

- (۱) منبع ۱: لیزر CO₂ پیوسته کار توان ۴۰۰ میلی وات و طول موج ۱۰/۶ میکرون و یا منبع ۲: لیزر Nd:YAG توان ۱۵۰ میلی وات و طول موج ۵۳۲ نانومتر
- (۲) برشگر: مدل Ra . B.0004 Benthام تا ۰ تا ۲ کیلو هرتز
- (۳) میکروفن: EK-3024 Knowles با حساسیت ۲۰ mv/pa در بسامد ~1KHz
- (۴) توان سنج: LM-100E Cohere
- (۵) و (۶) پیش تقویت کننده که در اسیلوسکوپ TDS460A Tektronix نصب شده است.
- (۷) و (۸) هر یک از دو استوانه سلول که در شکل های ۱ و ۲ نمایش داده شده اند.

برای شروع اندازه‌گیری‌ها سلول PA توسط پمپ چرخشی تخلیه می‌شود سپس گاز با فر داخل سلول تزریق می‌شود تا فشار به ۷۰۰ mbar افزایش یابد. در این لحظه منبع روشن و نوفه زمینه اندازه‌گیری می‌شود. پس از تخلیه برای بار دوم گاز NO_2 داخل سلول تزریق می‌شود تا فشار به ۰/۹۹ mbar برسد. آنگاه گاز با فر طی شش گام مجزا تزریق می‌شود تا فشار به ترتیب به مقادیر ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۵۰۰ و ۷۰۰ mbar در انتهای هر گام زمانی افزایش یابد. حال گازهای نمونه توسط منبع ۱ روشن می‌شود و بسامد تشدید و سیگنال مربوطه توسط اسپلوسکوپ اندازه‌گیری و ثبت می‌شود. سپس آزمایش با منبع ۲ تکرار می‌شود.

۵. نتایج و بحث

منحنی تغییرات دامنه سیگنال فوتو آکوستیکی NO_2 بر حسب فشار گازهای بافر N_2 و Ar که در آزمایش‌های جداگانه اندازه‌گیری شده‌اند در شکل ۴ نمایش داده شده است.



شکل ۴ تغییرات دامنه سیگنال فوتو آکوستیکی بر حسب فشار که در آن فشار گاز نمونه NO_2 در ۰/۹۹ میلی بار ثابت است. برای تولید داده‌های عددی این آزمایش‌ها (مربع) که با خط $y = ax + b$ برازش شده است منبع ۱ مورد استفاده قرار گرفته است. سمت چپ: گاز بافر آرگون است و شیب نمودار $a = 0/0121 \text{ mV/mbar}$. سمت راست: گاز بافر ازت است و شیب نمودار $a = 0/0089 \text{ mV/mbar}$.

هنگامی که منبع ۱ برای روشن کردن نمونه مورد استفاده قرار می‌گیرد نوفه زمینه $150 \mu V$ برای گاز بافر Ar و $140 \mu V$ برای گاز بافر N_2 اندازه‌گیری می‌شود. نمودارهای شکل ۴ نشان می‌دهد که با افزایش فشار از ۰ تا ۷۰۰ میلی بار سیگنال فوتو آکوستیکی به طور خطی افزایش می‌یابد که این نحوه تغییرات برای هر دو گاز بافر یکسان است اگرچه شیب نمودار کمی متفاوت است. مقادیر عددی این شیب کنار نمودارها درج شده است. علت افزایش تدریجی شیب نمودارها در

فصلنامه علمی فیزیک کاربردی ایران، دانشگاه الزهراء، سال نهم، پیاپی ۱۹، زمستان ۱۳۹۸ / ۱۰۷

شکل ۴ فرایندهای برخوردی و ایجاد واهلش‌های غیر تابشی است. به عبارت دیگر واهلش مولکول‌ها در اثر جذب انرژی حالت‌های ارتعاشی - چرخشی و تبدیل آن به فرایندهای ارتعاشی - انتقالی صورت می‌گیرد که این اساس تولید صوت است.

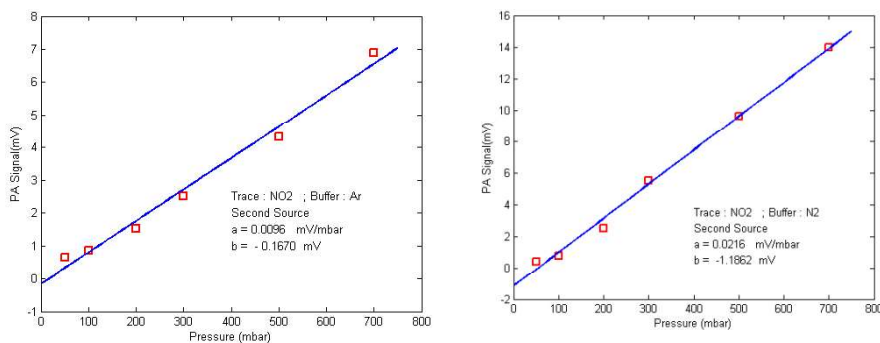
در فشار ۷۰۰ میلی بار بسامد تشدید برای گاز بافر N_2 برابر 1216 Hz و بسامد تشدید برای گاز بافر Ar برابر 1113 Hz اندازه‌گیری شده است، لذا $f(N_2) > f(Ar)$ از آنجایی که سیگنال فوتو آکوستیکی وابستگی $1/f$ به بسامد تشدید دارد انتظار می‌رود گازهای سبک بسامد تشدید بالاتری داشته باشند. معمولاً در سلول گاز بافر همراه با گاز نمونه است و تاثیر گازهای بافر سبکتر بیشتر است به طوری که $S(Ar) > S(N_2)$.

مقادیر عددی نوفه زمینه برای دو گاز بافر یکسان نیستند که احتمالاً ناشی از حضور گاز نمونه در سلول است اگر چه مقدار آن بسیار ناچیز است ولی به هر حال جذب باریکه لیزری توسط گاز نمونه صورت می‌پذیرد و نه توسط گاز بافر. مقدار عددی نوفه زمینه در گاز آرگون نسبت سیگنال به نوفه $59/5$ و نوفه زمینه گاز N_2 نسبت $45/4$ را تولید می‌کند از آنجایی که $C=1414 \text{ ppm}$

$$C = N_{tot}/N_{buf} = P_{tot}/P_{buf} \quad (12)$$

برای NO_2 کمترین غلظت آشکار سازی شده $47/5 \text{ ppm}$ در گاز بافر Ar و $62/5 \text{ ppm}$ در گاز بافر N_2 بدست می‌آید.

آزمایش بامنبع ۲ تکرار می‌شود. نتایج این دسته آزمایش‌ها در شکل ۵ نمایش داده شده است. با مقایسه شکل‌ها ۴ و ۵ در می‌یابیم هنگامی که بافر N_2 در گاز نمونه NO_2 مورد استفاده قرار می‌گیرد شیب نمودار تقریباً دو برابر موارد دیگر است.



شکل ۵ تغییرات دامنه سیگنال فوتو آکوستیکی بر حسب فشار که در آن فشار گاز نمونه NO_2 در $0/99$ میلی بار ثابت است. برای تولید داده‌های عددی این آزمایش‌ها (مربع) که با خط $y = ax + b$ برازش شده است منبع ۲ مورد استفاده قرار گرفته است. سمت چپ: گاز بافر آرگون است و شیب نمودار $a = 0/0086 \text{ mv/mbar}$. سمت راست: گاز بافر ازت است و شیب نمودار $a = 0/0216 \text{ mv/mbar}$.

در شکل های ۴ و ۵ شیب نمودار که تغییرات سیگنال بر حسب فشار محاسبه و در کنار نمودارها آورده شده است. هنگامی که از منبع ۲ استفاده می شود نسبت شیب N_2 به شیب Ar ۲/۲۵ برابر می شود، یعنی سرعت افزایش دامنه سیگنال فوتو آکوستیکی در گاز ازت تقریباً ۲/۲۵ برابر گاز آرگون است. علت این است که پس از جذب نور منبع ۲ توسط NO_2 ترازهای الکترونی برانگیخته شده و به هنگام فرو افت با نیتروژن برخورد می کند و آن را برانگیخته می کند. این نوع برخورد از نوع برانگیزش تشدید است که باعث می شود انرژی برخوردی بیشتری نسبت به آرگون ایجاد شود. نکته دوم این که نیتروژن در ناحیه مریبی جذب دارد و طیف حاصل از آن با طیف حاصل از NO_2 برهم کنش کرده دامنه سیگنال بزرگتری ایجاد می کند.

نتیجه گیری

در این پژوهش اهداف اصلی به طور مشخص عبارتند از :

- طراحی و ساخت سلول استوانه ای نور صوتی و اندازه گیری ثابت های آن .
 - اندازه گیری کمینه غلظت گاز نمونه NO_2 در گازهای بافر ازت و آرگون و مقایسه شدت سیگنال در یافت شده توسط هر کدام.
 - بررسی وجود یا عدم وجود سیگنال نور صوتی در دو طول موج 532 nm و 1060 nm مربوط به دو منبع لیزری متفاوت.
- جهت نیل به اهداف مشخص شده یک سلول استوانه ای برای آزمایش PA طراحی و ساخته شده است. پارامترهای سلول ساخته شده شامل بسامد تشدید، ضریب کیفیت، پاسخ دهی نور صوتی، عمق اتلاف گرمایی و عمق اتلاف و شکسانی برای هر یک از دو گاز بافر محاسبه شده اند. از گازهای بافر N_2 و Ar همچنین گاز نمونه NO_2 برای تولید صوت و از دو منبع لیزری مستقل برای روشن کردن نمونه ها استفاده شده است. برای دو گاز بافر در مجموع چهار آزمایش مستقل در ناحیه فشاری مورد تحقیق یعنی ۰ تا ۷۰۰ میلی بار انجام شده است. برای NO_2 کمترین غلظت آشکار سازی شده هنگامی استفاده از منبع ۱ ۴۷/۵ ppm در گاز با Ar و ۶۲/۵ ppm در گاز بافر N_2 بدست آمده است. ملاحظه می شود که در ناحیه مادون قرمز علی رغم سطح مقطع جذب بسیار کوچکتر سیگنال فوتو آکوستیکی دارای شدت قابل اندازه گیری است و بزرگی آن در هر دو گاز بافر تقریباً یکسان است. همچنین مشاهده می شود که دامنه ی سیگنال PA به نوع گاز بافر تزریق شده و فشار آن بستگی دارد. با افزایش فشار، سیگنال PA نیز افزایش می یابد در هر چهار آزمایش تغییرات دامنه سیگنال بر حسب فشار دارای شیب مثبت غیر یکسان بوده است. در ناحیه مریبی شیب نمودار برای گاز بافر ازت 0/0216 mv/mbar و برای گاز بافر آرگون 0/0086 mv/mbar یعنی حدود دوونیم برابر بزرگتر است.

منابع

- [1] Database for NO₂ and it's spectrum; www.spectral.com
<http://www.cfa.harvard.edu/HITRAN/>
- [2] Saarela J. , Sorvajarvi T. , Laurila T. , Toivonen J.; "Phase-sensitive method for background-compensated photoacoustic detection of NO₂ using high-power LEDs"; Optics Express **19** (2011)S4 , A727-A732.
[doi: 10.1364/OE.19.00A725](https://doi.org/10.1364/OE.19.00A725)
- [3] Slezak V. ; "High precision pulsed photoacoustic spectroscopy in NO₂-N₂"; Appl. Phys. B. **73** (2001) 751-755. [doi: 10.1007/s003400100686](https://doi.org/10.1007/s003400100686)
- [4] Dibae B., Parvin P., Bavali A., DaneshAfrooz V., Mohebbifar M. R.; " Effect of colliding partners on the performance of SF₆ and SO₂ trace measurements in photoacoustic spectroscopy"; Appl. Opt. **54**(2015) 30, 8971.
[doi: 10.1364/AO.54.008971](https://doi.org/10.1364/AO.54.008971)
- [5] Mohebbifar M.R., Khalilzadeh J. , Dibae B. , Parvin P. ; " Effect of buffer gases on the performance of SO₂ trace measurement based on photoacoustic spectroscopy"; Infrared Physics & Technology **65** (2014) 61–66.
[doi:10.1016/j.infrared.2014.03.014](https://doi.org/10.1016/j.infrared.2014.03.014)
- [6] Slezaka V., Santiagob G., Peuriot A. L.; "Photoacoustic detection of NO traces with CW and pulsed green lasers" ; Optics and Lasers in Engineering **40** (2003) 33–41.
[doi: 10.1016/S0143-8166\(02\)00062-3](https://doi.org/10.1016/S0143-8166(02)00062-3)
- [7] Bartlome R., Kaucikas M., Sigrist M. W. ; "Modulated resonant versus pulsed resonant photoacoustics in trace gas detection", Appl. Phys B, **96**(2009)561-566.
[doi: 10.1007/s00340-009-3572-2](https://doi.org/10.1007/s00340-009-3572-2)
- [8] Zharov V. P., Letokhov V.S.; " Laser optoacoustic spectroscopy"; Tamir T, editor. Springer Series in Optical Sciences vol. 37. Berlin: Springer, 1986
- [9] Rosenwaig A., "Photoacoustic and Photoacoustic Spectroscopy" ; Robert E.Krieger Publishing Company, 1980.
- [10] Rosencwaig A. , Gersho A.; "Theory of the photoacoustic effect with solids"; J. Appl. Phys. A (1976)47-64 .
[doi: 10.1063/1.322296](https://doi.org/10.1063/1.322296)
- [11] Besson J. P. , Schlitz S., Thévenaz L., " Multi-gas sensing based on photoacoustic spectroscopy using tunable laser diode"; Spectrochimica Acta , A **60** (2004) 3449–3456.
[doi:10.1016/j.saa.2003.11.046](https://doi.org/10.1016/j.saa.2003.11.046)
- [12] Dumitras D. C., Dutu D. C., Matel C., Maguceanu A. M., Petrus M., Popa C., " Laser Photoacoustic Spectroscopy :Principle,instrumentation & characterization"; J. Optoelec. Adv. Mat. **9**(2007) 12,3655-3701.
- [13] Dumitras D.C., Banita S., Bratu A.M., Cernat R., Dutu D.C.A., Matei C., Patachia M., Petrus M., Popa C.; "Ultrasensitive CO₂ laser photoacoustic system"; Infrared Physics & Technology **53** (2010) 308–314, [doi:10.1016/j.infrared.2010.05.001](https://doi.org/10.1016/j.infrared.2010.05.001)
- [14] Miklos A. , Hess P., Bozoki Z., "Application of acoustic resonator in Photoacoustic trace gas analysis & Metralogy", Rev. Sci. Instrum., **72**(2001)4, 1937 ; <https://doi.org/10.1063/1.1353198>.
- [15] Rabasovic M.D., Nikolic J.D., Markushev D.D., Jovanovic -Kurepa J. ; "Pulsed photoacoustic gas cell design for low pressure studies"; Optical Materials **30** (2008) 1197–1200 ; [doi:10.1016/j.optmat.2007.05.048](https://doi.org/10.1016/j.optmat.2007.05.048)
- [16] May E. F., Berg R. F., Moldover M. R., "Reference Viscosities of H₂, CH₄, Ar, and Xe at Low Densities", Int. J. thermophys. **28**(2007) 1085 .