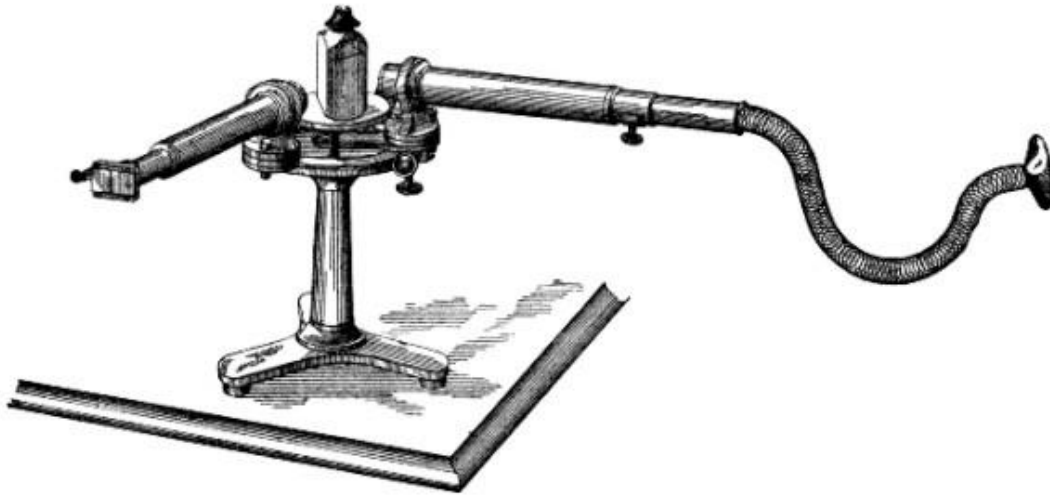


FOTOAKUSTIKA

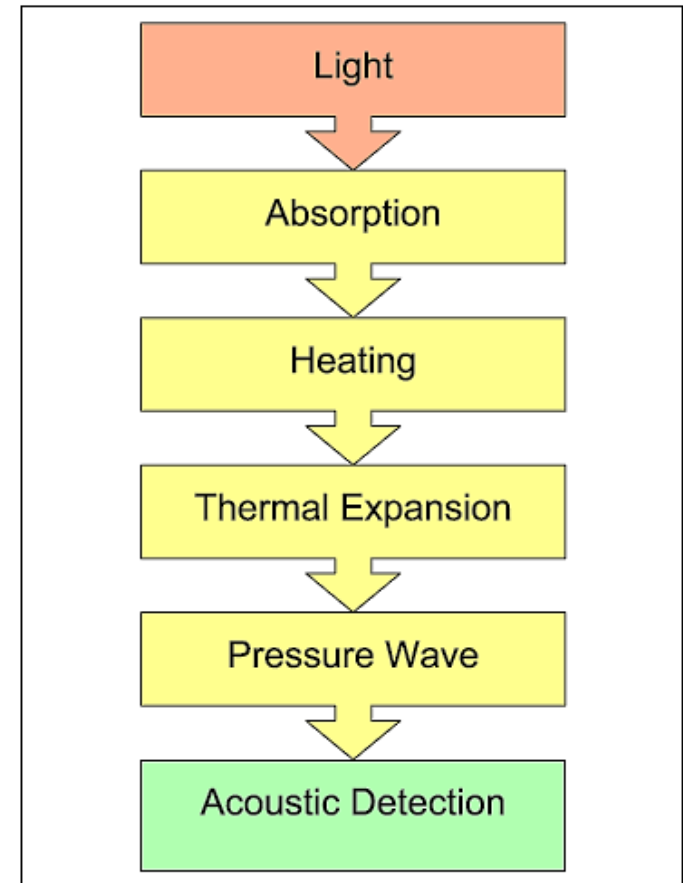
Vítězslav Otruba

The spectrophone



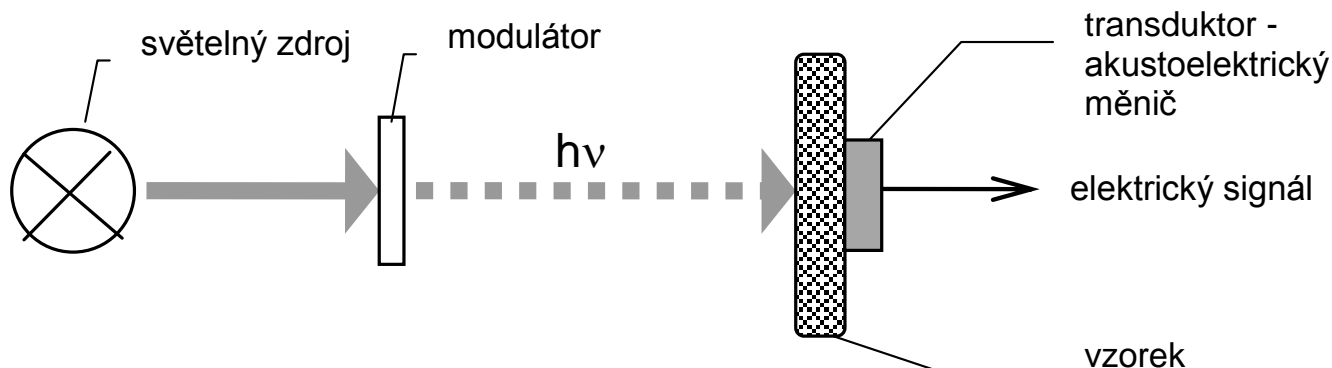
1881 A.G. Bell návrh a „Spektrofonu“
(spectrophone)

“pro účely posouzení absorpčního spektra
subjektů v těch částech, které jsou
neviditelné”.



Fotoakustický jev

- Jako fotoakustický jev se označuje vznik akustických efektů ve zkoumaném vzorku v důsledku jeho lokalizovaného periodického zahřívání vyvolaného dopadajícím amplitudově modulovaným světelným zářením.
- Modulační frekvence může nabývat hodnot ve velmi širokém rozmezí 10 až 10^8 Hz podle druhu zkoumané látky a podle typu akustického detektoru. Moderní mikrofony ve spojení s kvalitní elektronikou dokáží detekovat akustické efekty odpovídající teplotním změnám řádově 10^{-6} až 10^{-7} °C.
- Jev nastává v plynných, kapalných i pevných látkách a podle způsobu, jakým se rozvádí teplo od zdroje se rozlišují dva funkční módy - termoakustický a termoelastický.

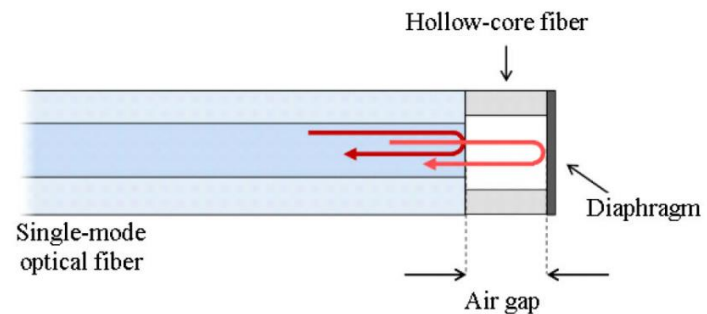


Fotoakustická spektroskopie (Photoacoustic Spectroscopy - PAS)

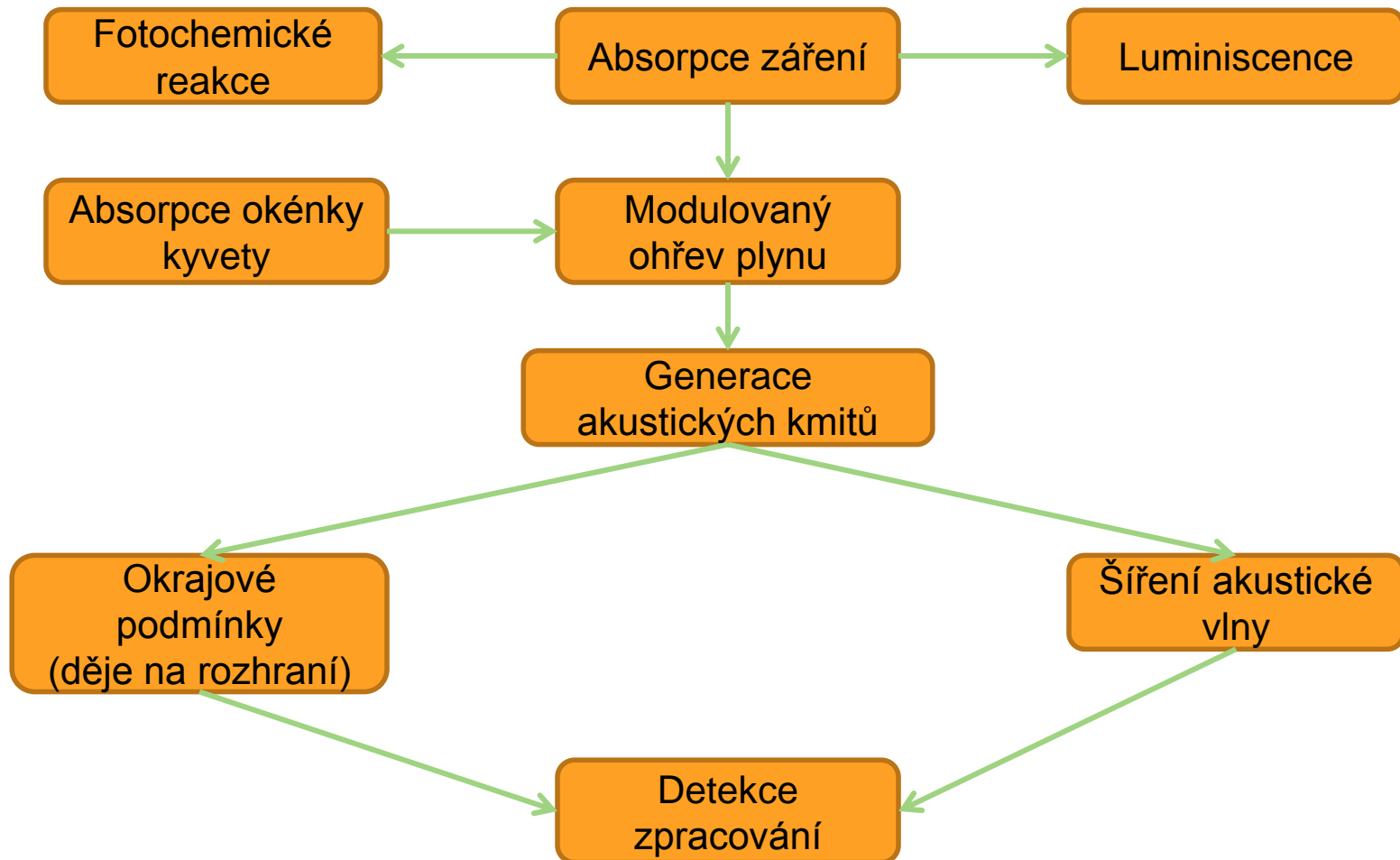
- Úroveň akustických efektů závisí na množství absorbovaného záření ⇒ měřením fotoakustického jevu při různých vlnových délkách světla zjistit absorpční spektrum zkoumané látky. Oproti konvenční optické spektroskopii má PAS některé přednosti:
- procházející, odražené nebo elasticky rozptýlené světlo není detekováno a neruší vlastní měření
- umožňuje měřit vysoce opticky propustné materiály (plyny) obsahující nepatrné množství absorbujících komponenty (10^{-15} metanu v dusíku)
- lze měřit optickou absorpcí i u materiálů s vysokým rozptylem (prášky, amorfnní látky, gely, koloidní suspenze aj.) nebo i u látek opticky nepropustných
- analýza podpovrchových vrstev bez destrukce vzorku
- nabízí možnost měření v širokém rozsahu frekvencí se stejným detektorem

Požadavky na instrumentaci

- Zdroj intenzivního záření
 - Optimální laser
 - Možno i klasické výkonné zdroje (např. Xe výbojka)
- Citlivá detekce
 - Mikrofony
 - Hydrofony
 - Piezodetektory
 - Tenzometry
 - Vláknové detektory
 - Tenzometrické
 - Piezoelektrické
- Analýza výstupního signálu detektorů
 - FT
 - Analýza přechodových signálů
 - Korelační funkce



Blokové schéma procesů v OA (plynná fáze)



Aplikace 1

Měření nízkých absorbancí

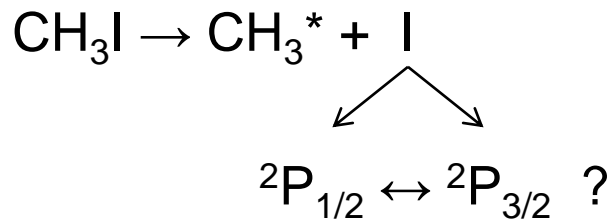
- $A_{\min} \approx 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ (pro $l = 10 \text{ cm}$), klasicky cca 10^{-3} cm^{-1} (pro $l = 1 \text{ cm}$)
 - Nízké koncentrace
 - Přechody s malou pravděpodobností
 - Vibrační a rotační spektra vysokých n

Detekce stopových obsahů

- V plynech do $\approx 10^{-13}$
- Malé rozměry s polovodičovými lasery
 - Detektory v plynové chromatografii
 - Terénní kontrolní přístroje
 - Snímače pro řízení procesů
- Příklady:
 - $\text{NH}_3, \text{SO}_2 \approx 10^{-10}$
 - $\text{NO}_2 \approx 10^{-11}$
 - $\text{CH}_4 \approx 10^{-12}$
 - $\text{CO} \approx 10^{-8}$

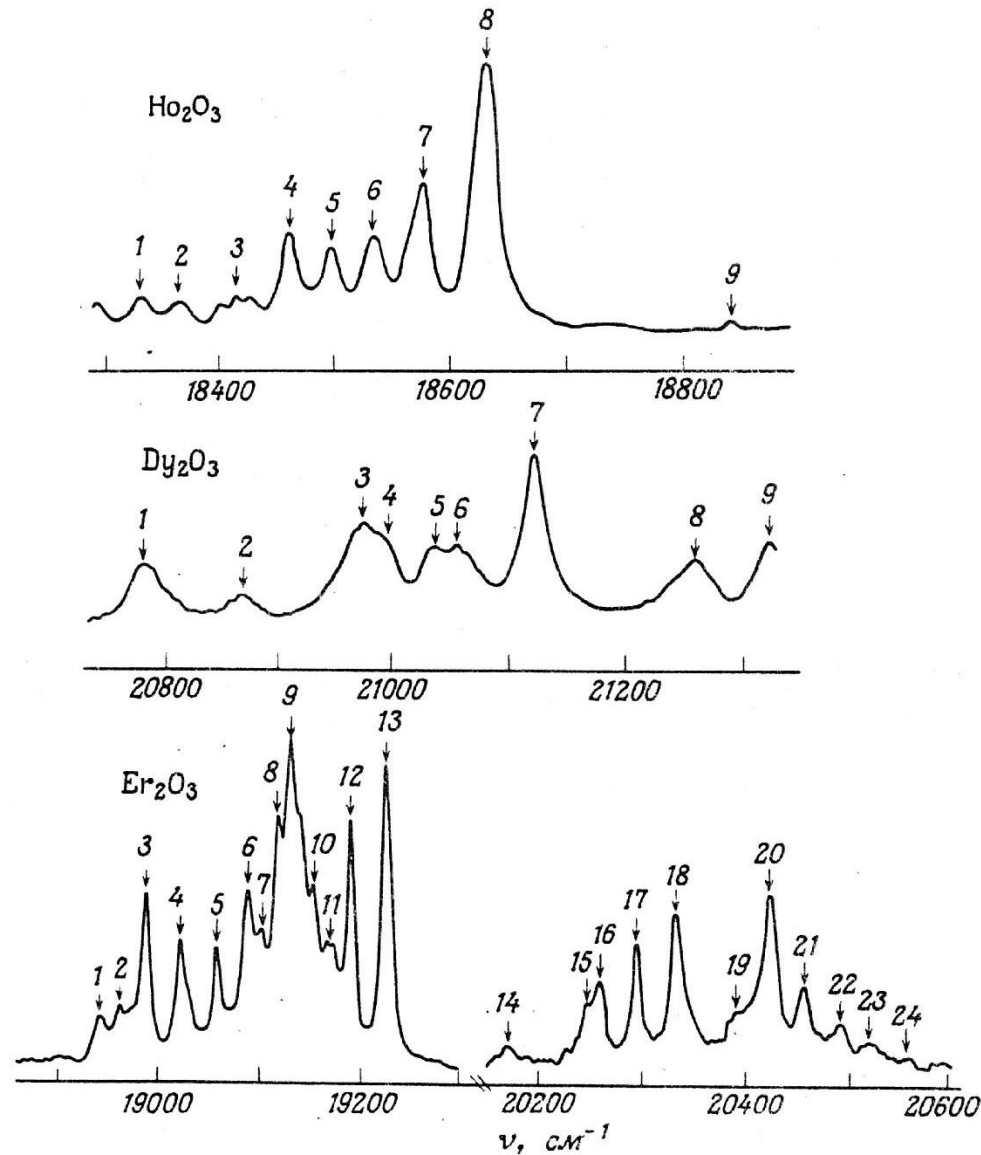
Aplikace 2

- Absorpce z excitovaných stavů
- Chemické reakce v plynné fázi
 - Měření koncentrace meziproductů
 - Spektra IR, UV, Ramanova meziproductů
 - Reakční schémata, př.:



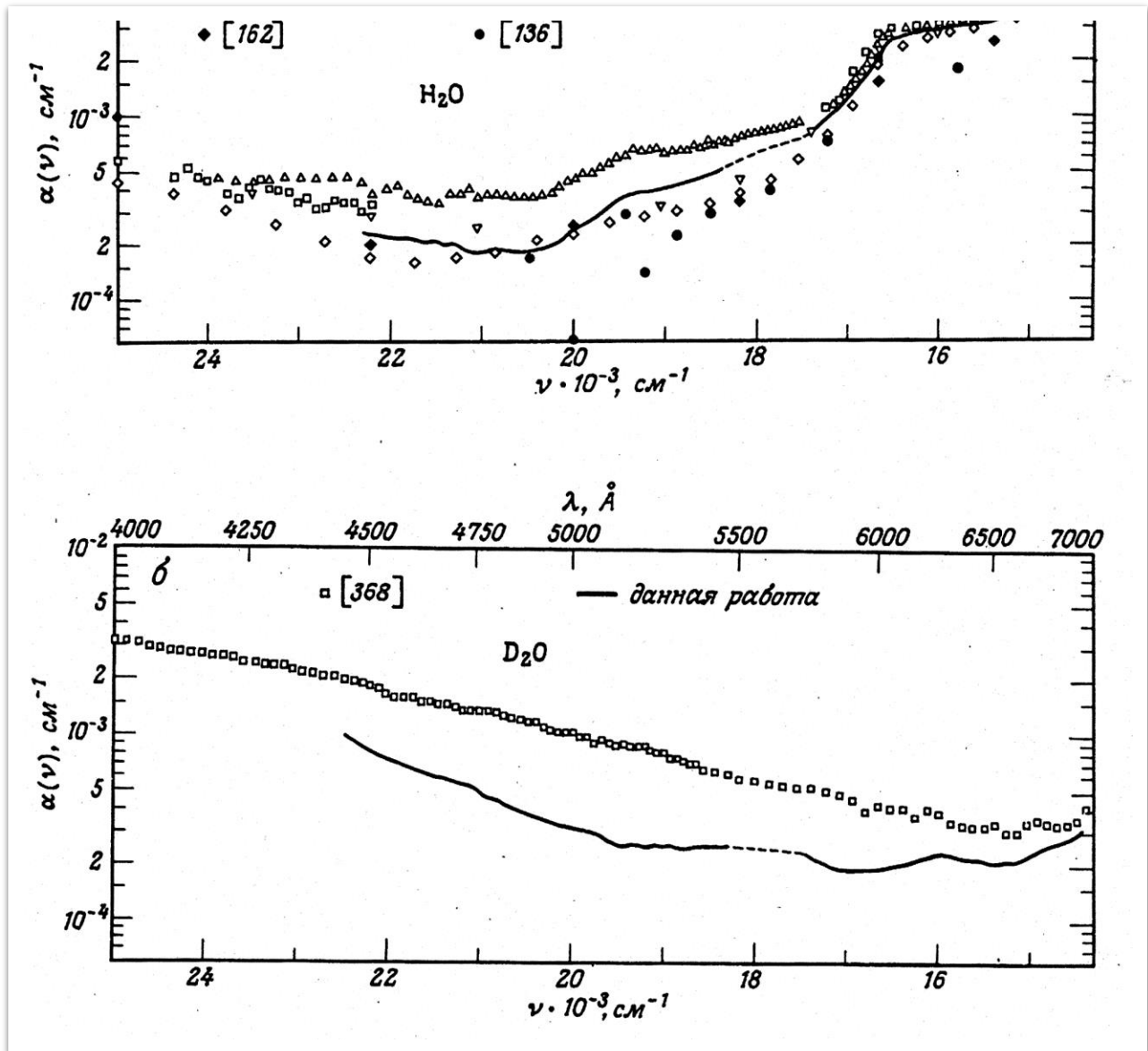
- Bezdopplerovská spektrometrie
- Spektrometrie kondenzovaných fází

Spektrum práškových oxidů vzácných zemin



Absorpční spektra vody

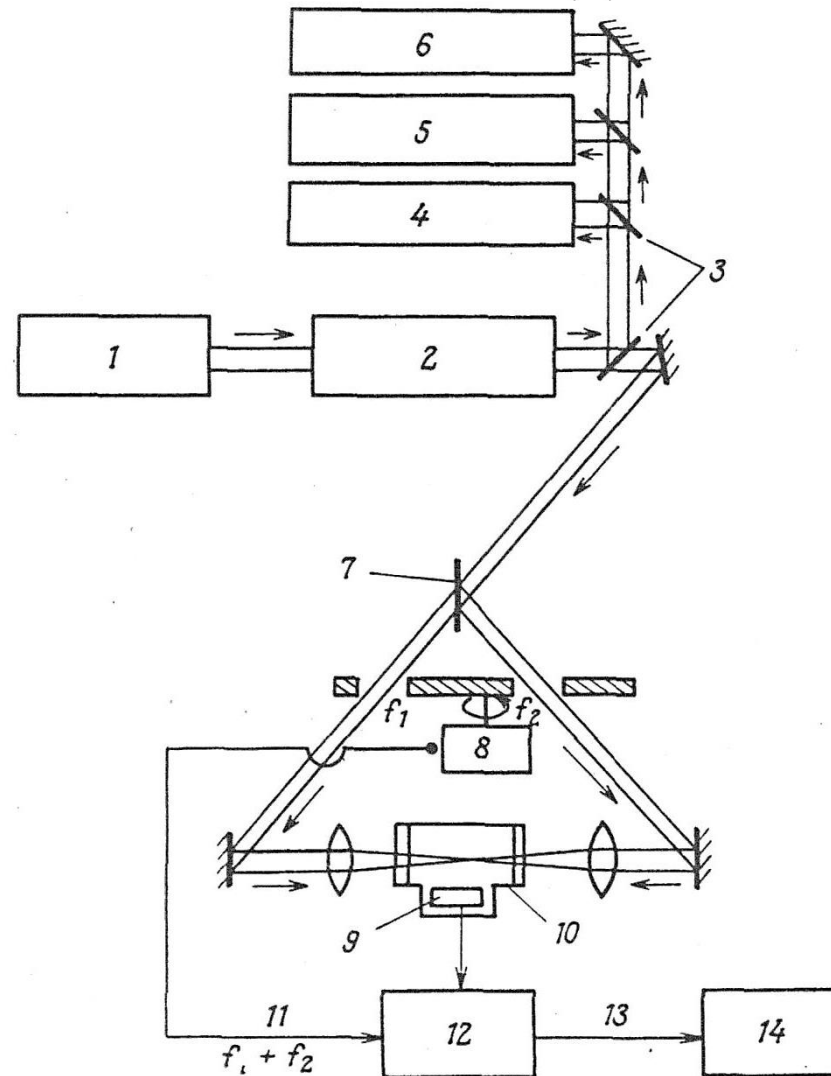
Absorpční optoakustická spektra vody a těžké vody měřená barvivovými lasery (plná čára) ve srovnání s pracemi jiných autorů.



Bez Dopplerovské fotoakustické spektrometrie

Popis:

- 1 – Ar⁺ laser
- 2 – jednomódový barvivový laser
- 3 – dělič paprsku
- 4 – spektrální analyzátor
- 5 – referenční absorpční cela
- 6 – spektrometr
- 7 – 50% dělič paprsku
- 8 – elektromotor
- 9 – mikrofon
- 10 – akustická kyveta
- 11 – základní frekvence f_1 (751 Hz) + f_2 (454 Hz)
- 12 – lock-in zesilovač
- 13 – výstup
- 14 – vyhodnocení



Součtová frekvence $f_1 + f_2$ bude generována v případě, že oba protisměrné paprsky budou saturovat stejné částice, tedy částice nulovou rychlostí vůči paprskům.

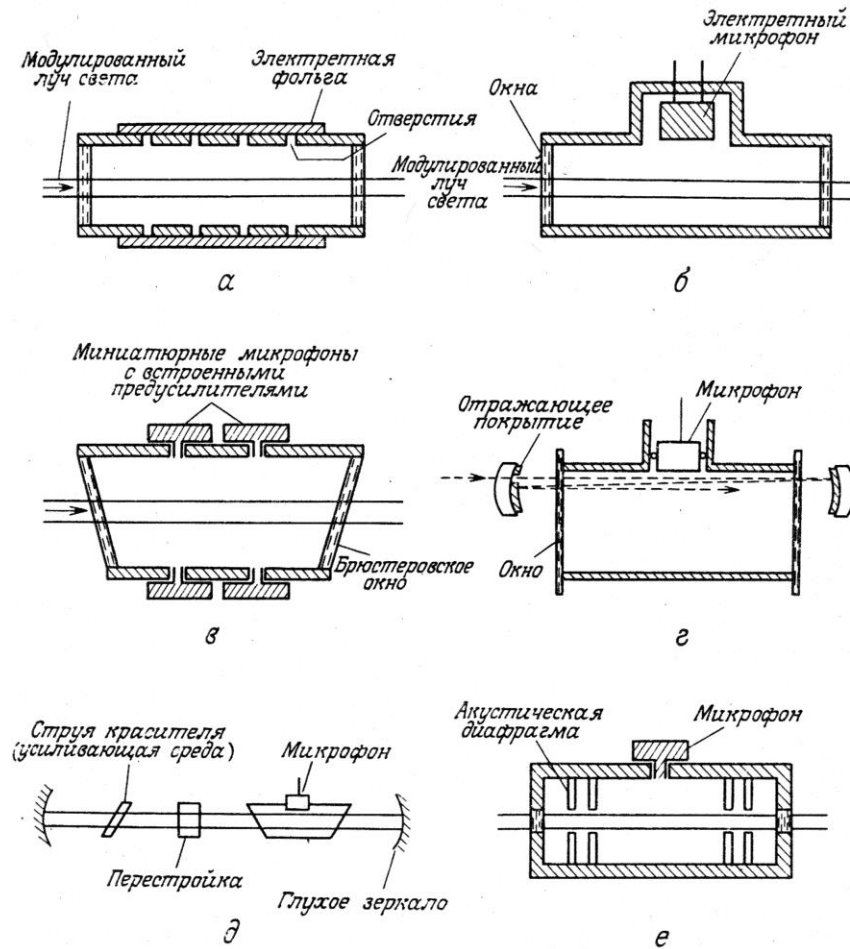


Рис. 1.4. Схематическое изображение нескольких типов описанных в литературе ОА чеек для измерений ОА сигналов в газовых средах: а — простая ячейка с фольгой [192]; б — простая ячейка с микрофоном [206]; в — усовершенствованная ячейка [283]; г — многопроходная резонансная ячейка [186]; д — внутрирезонаторная ячейка [27]; е — ячейка, в которой минимизировано влияние поглощения окнами [89].

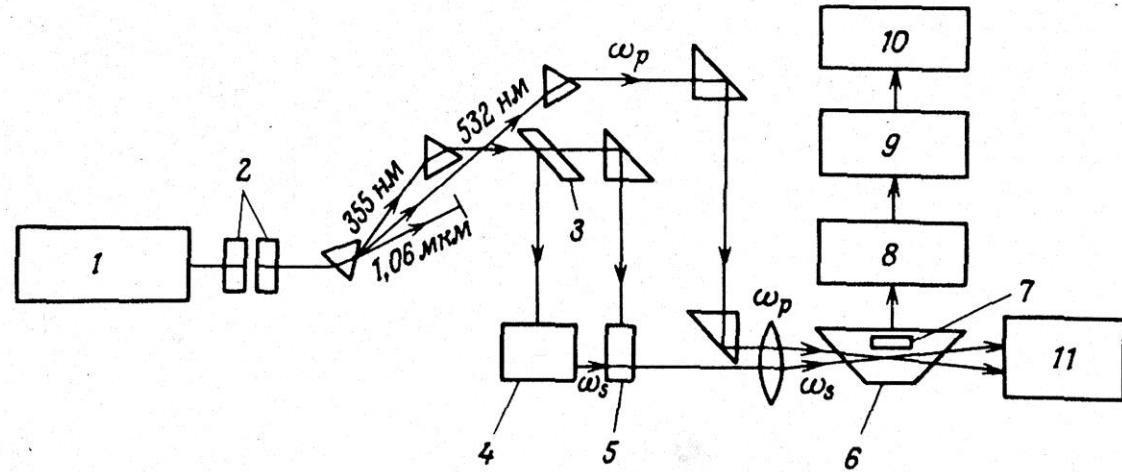


Рис. 1.8. Схема эксперимента по импульсной фотоакустической спектроскопии усиления комбинационного рассеяния (ФАСУКР) [412]: 1 — Nd — YAG-лазер; 2 — нелинейные дейтерированные кристаллы KD*P; 3 — разделитель пучка; 4 — генератор на красителе; 5 — усилитель на красителе; 6 — фотоакустическая ячейка; 7 — микрофон; 8 — усилитель; 9 — строб-интегратор; 10 — самописец; 11 — измеритель мощности.

Rezonanční optoakustické kyvety

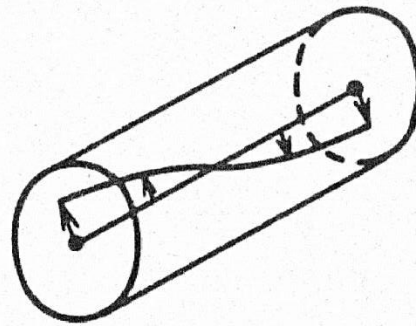
A – podélná rezonance

B – azimutální
rezonance

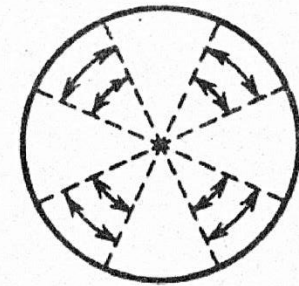
C – radiální rezonance

D – Helmholtzův
rezonátor

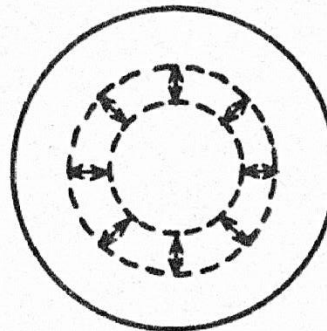
(A_0 plocha kolmému řezu
trubky, l_0 – délka trubky)



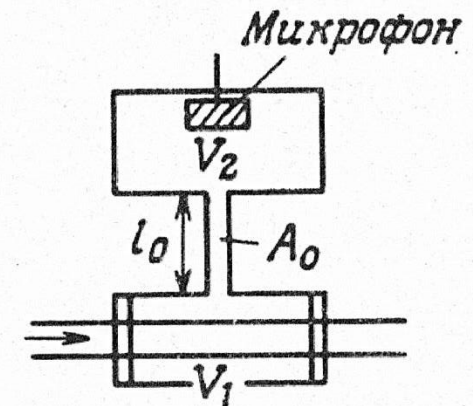
A



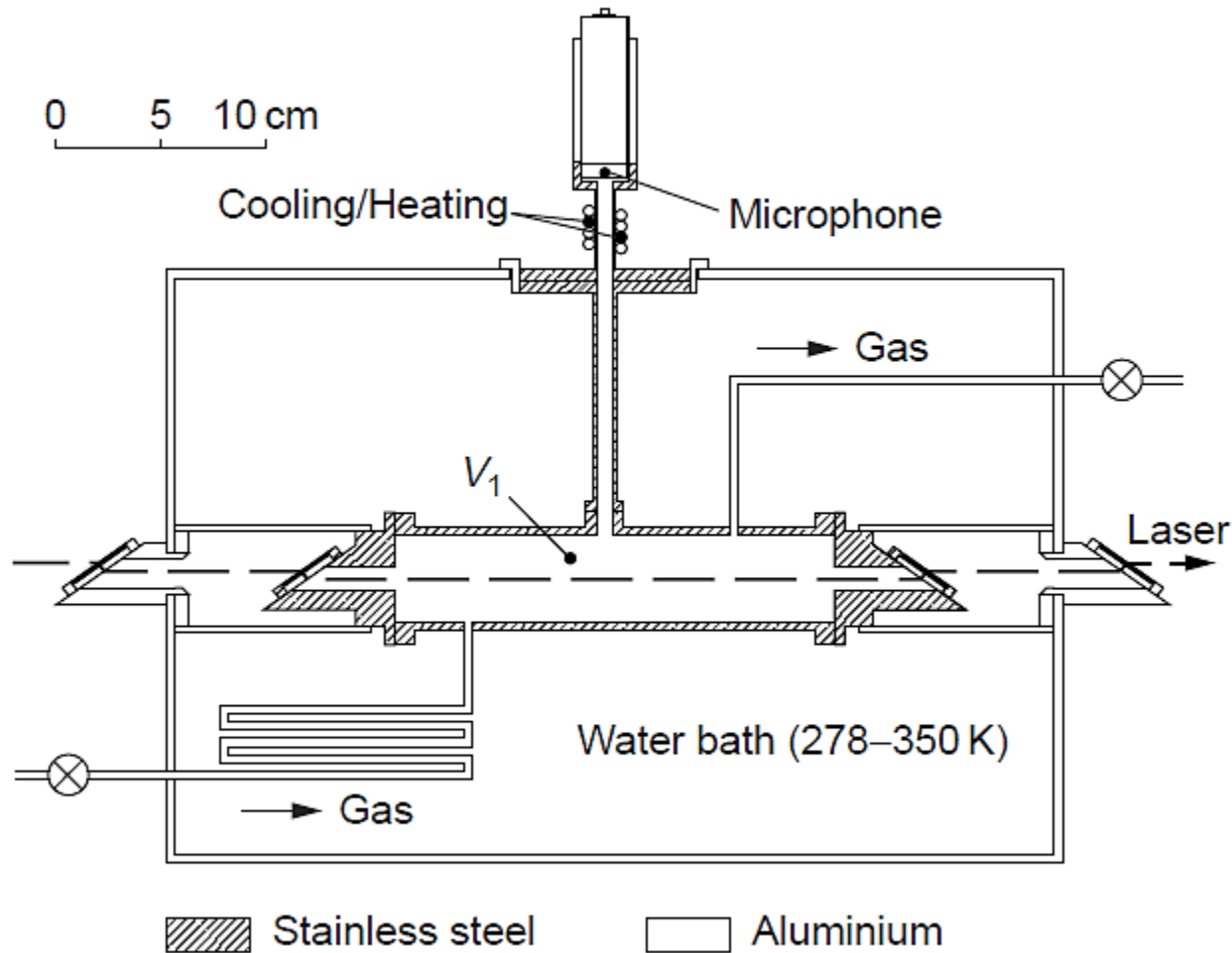
B



C



D



Fotoakustická cela použitá pro sledování chování mastných kyselin v závislosti na teplotě. Teplota ve vodní lázni se pohybovala mezi 278 a 350K s přičemž teplota mikrofону se udržuje konstantní pomocí chladičného nebo ohřívacího zařízení.

Resonanční měřicí kyvety

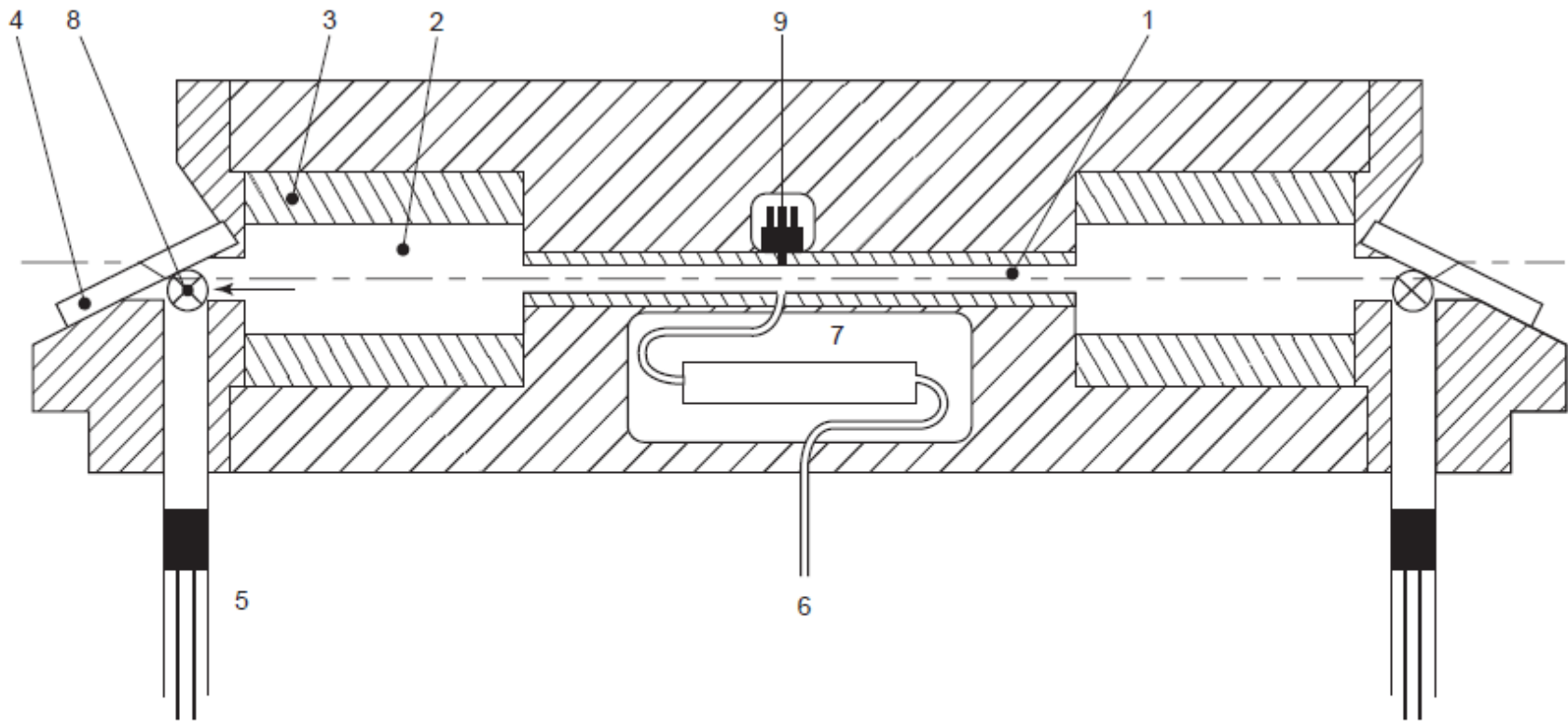
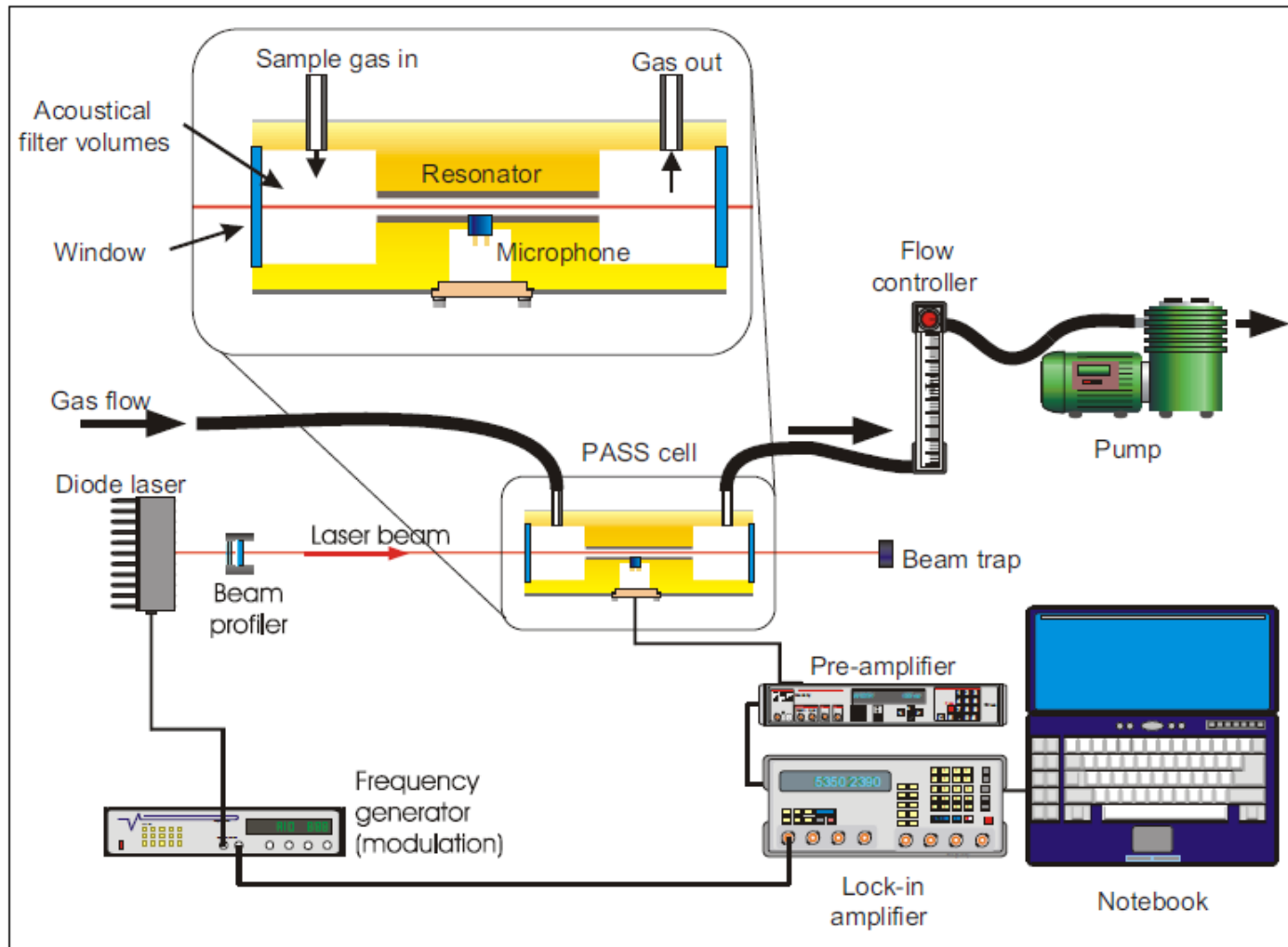


Figure 4 Resonant photoacoustic cell. 1, resonator; 2, buffer volume (maximum diameter 40 mm, length 50 mm); 3, buffer ring to decrease buffer radius; 4, ZnSe Brewster window; 5, adjustable $\lambda/4$ notch filter to suppress window signal; 6, inlet gas flow; 7, $\lambda/2$ notch filter to suppress flow noise; 8, outlet gas flow; 9, Knowless microphone.

Experimentální PASS senzor (photoacoustic soot sensor)



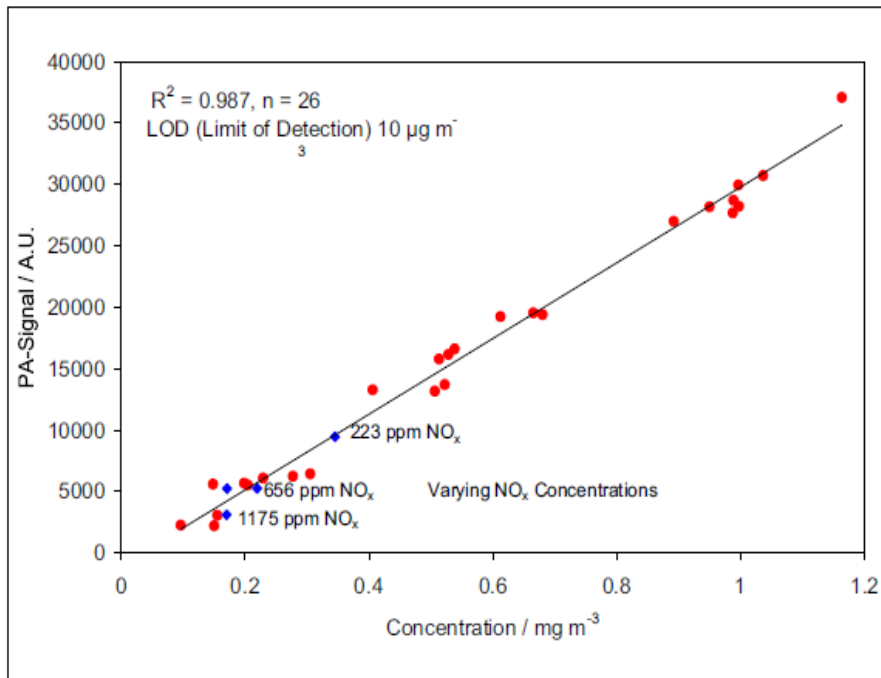


Figure 5. Calibration curve of the PASS system vs thermochemical analysis.

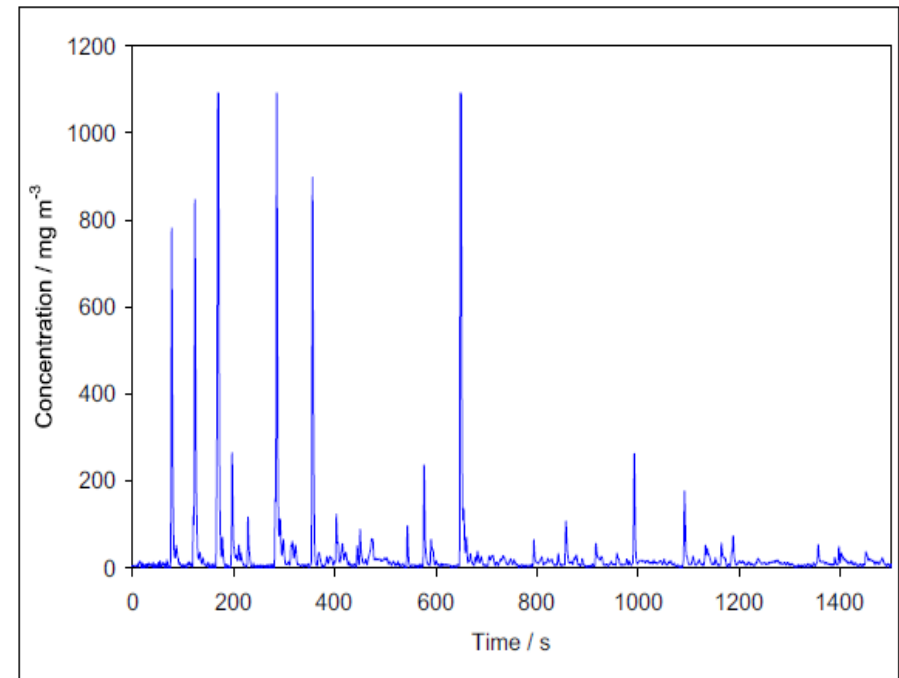


Figure 6. PASS signal of a driving cycle for diesel engine testing.

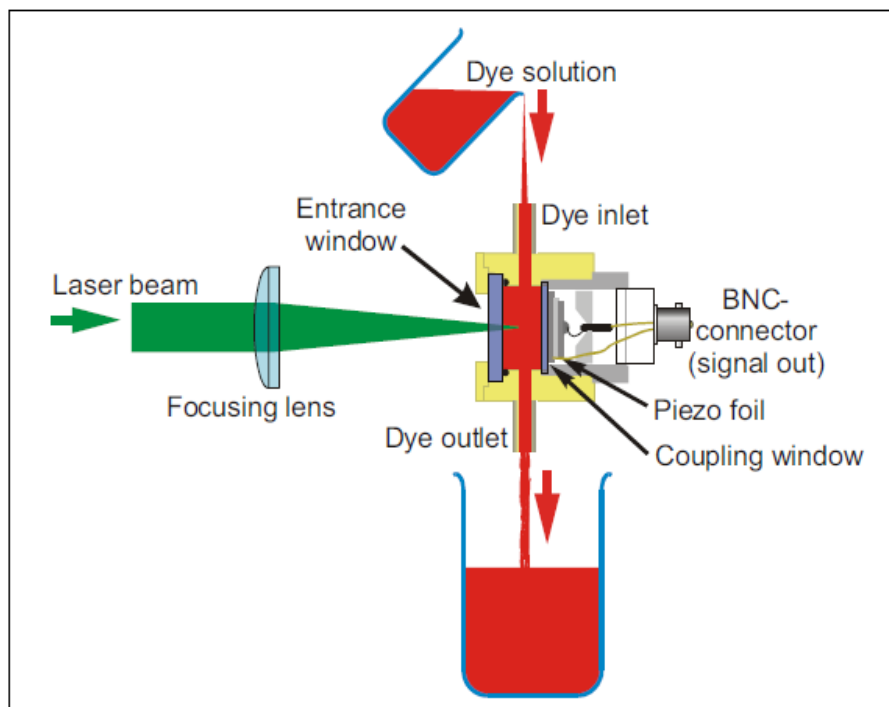


Figure 7. Design of the flow cuvette for the PA analysis of concentrated dyestuff.

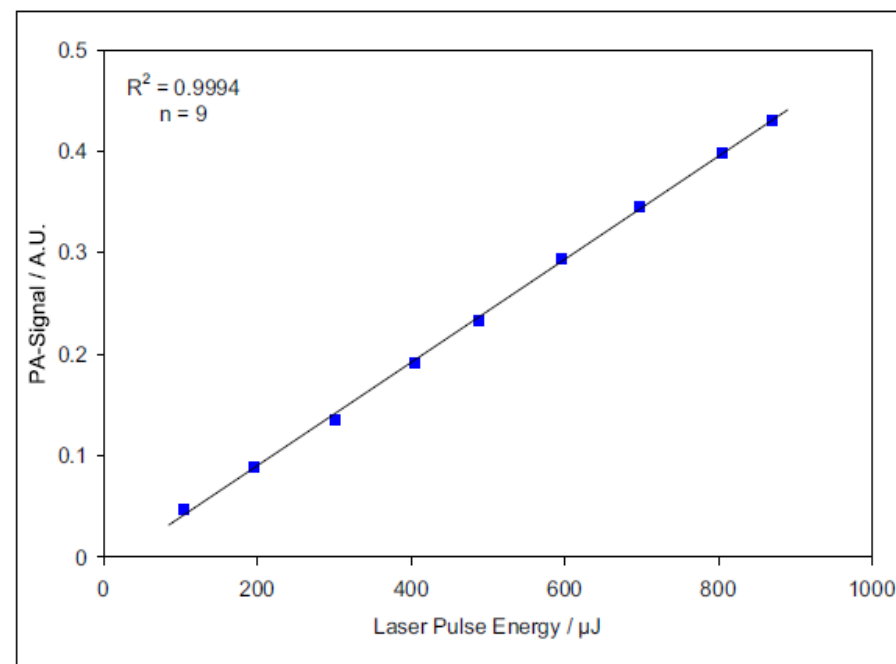


Figure 8. Dependence of the PA signal on the laser pulse energy.

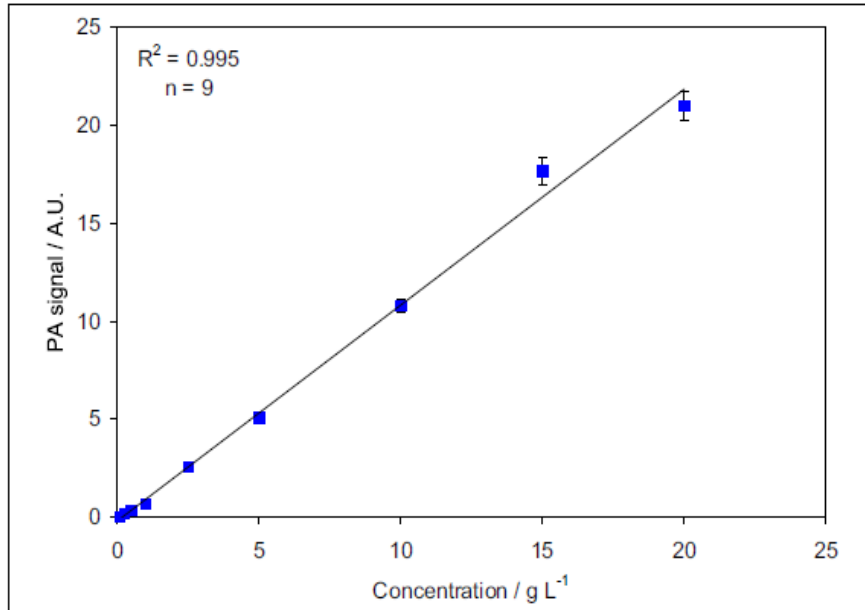


Figure 9. Calibration of the PA sensor system for textile dyestuff.

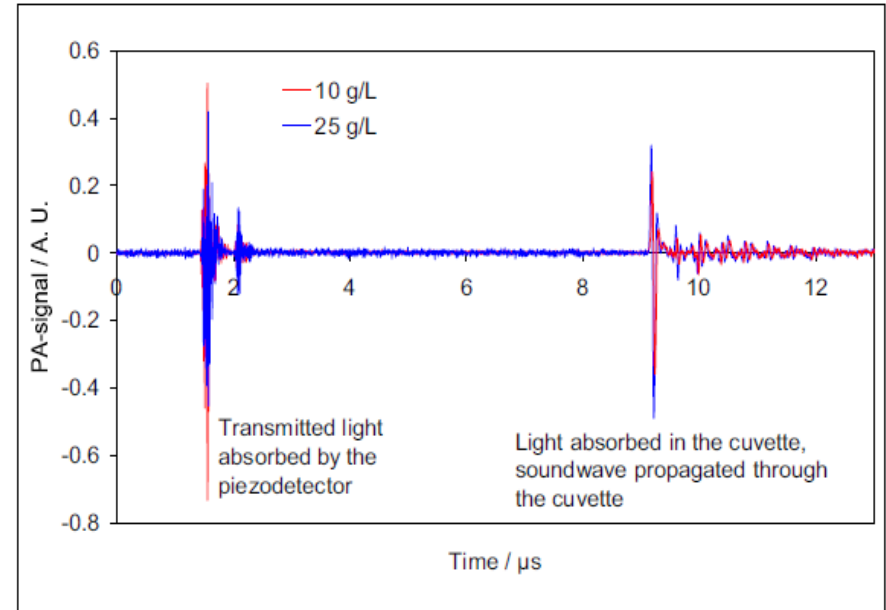


Figure 10. PA signal of two different concentrations of textile dyestuff in water.

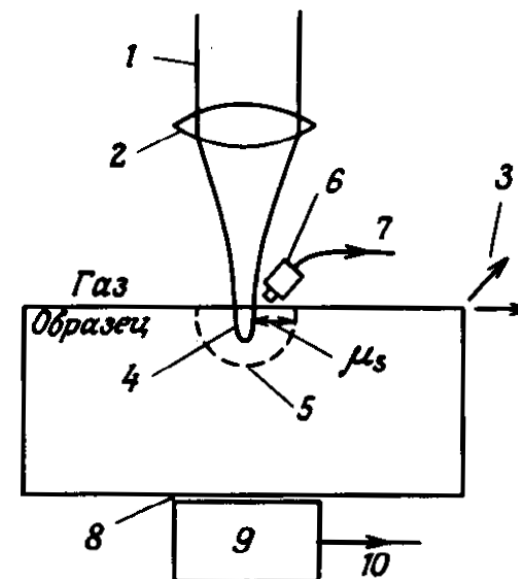
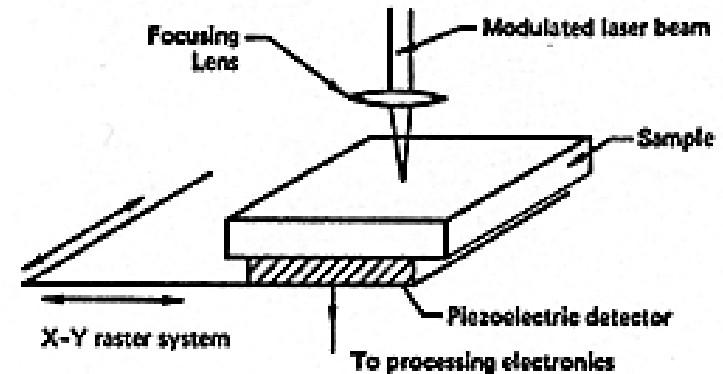
Fotoakustická mikroskopie

(Photoacoustic Microscopy - PAM)

- Protože světelné záření lze velmi snadno soustředit na plochu o rozměrech řádově 10^{-6} m, nabízí se možnost provádění fotoakustického jevu v mikroměřítku a ve spojení s rastrováním vzorku získat informaci o dvojrozměrném rozložení fotoakustického signálu.
- Počítačovým zpracováním této informace lze pak na obrazovce vytvořit i obraz, kde různá místa zčernání odpovídají různé intenzitě fotoakustického signálu. Ta je ovšem složitou funkcí nejen absorpce světla ve vzorku ale i jeho lokální struktury, jeho elastických a tepelných vlastností a také morfologie a dokonalosti povrchu vzorku.
- Vždy závisí na faktorech ovlivňujících nejen absorpci ale i rozptyl světla.

Princip PAM

- Amplitudově modulované světelné záření laseru je soustředěno do stopy o průměru cca $1 \mu\text{m}$ na povrchu vzorku a vzorek je touto stopou dvourozměrně rastrován. Vznikající fotoakustický signál je detekován transduktorem, který v přímém kontaktu se vzorkem (9) nebo mikrofonom (6). Elektrický signál dále zpracován a využit k vytváření obrazu na obrazovce monitoru.
- Jako transduktor se zpravidla používá piezoelektrický výbrus, který dokáže pracovat i s vysokými modulačními frekvencemi, umožňuje rychlejší rastrování a má menší citlivost k okolnímu hluku.
- Jako mikrofón se používají především elektretové miniaturní mikrofóny s vysokou citlivostí a frekvenčním rozsahem do MHz.



Aplikace PAM

Metoda poskytuje v mikroměřítku vizuální informaci podobnou konvenční optické mikroskopii a dále umožňuje např.:

- zjišťovat lokální optické absorpční spektrum ev. jeho rozdíly v různých místech povrchu
- získávat informace o lokálních tepelných a elastických vlastnostech (detekce vrstevnatých struktur na i pod povrchem)
- detekovat fotovoltaické procesy v polovodičových zařízeních (přítomnost zkratů nebo ztrát může být včas a nedestruktivně detekována)
- zkoumat fotochemické procesy
- měřit tloušťku tenkých vrstev (analýzou amplitudy a fáze fotoakustického signálu)
- stanovit hloubkový profil zkoumaného materiálu (změnou vlnové délky dopadajícího světla nebo změnou modulační frekvence může být měněna hloubka optické penetrace a hloubka, při které je produkován fotoakustický signál)
- zjistit přítomnost fluorescenčních dopantů (poněvadž fluorescence snižuje PAM signál) ev. i jejich absorpční pás pokud je možné měnit vlnovou délku modulovaného budícího světelného záření.