

*Diss. ETH No. 12925*

***Photoacoustic and Photothermal  
Laser Spectroscopy  
Applied to Trace Gas Detection and  
Molecular Dynamics***

A dissertation submitted to the

*Swiss Federal Institute of Technology  
ETH Zürich*

for the degree of

*Doctor of Natural Sciences*

presented by

***Irio Giuseppe Calasso***  
*Dipl. Phys. ETH*  
*born October 11, 1966*  
*citizen of Italy and Switzerland*

accepted on the  
recommendation of

*Prof. Dr. M.W. Sigrist, ETH Zürich, referee*  
*Prof. Dr. H. Melchior, ETH Zürich, co-referee*  
*Dr. W. Faubel, Forschungszentrum Karlsruhe,*  
*Germany, co-referee*

*Zürich, December 1998*

# *Summary*

In this study we have focused on photoacoustic and photothermal investigations of gases and multicomponent gas mixtures by using a home-built continuously tunable high pressure CO<sub>2</sub> laser. A theoretical model for the description of the temporal evolution of the gas density after laser pulse excitation is presented. We extended a previous model developed for thermal lensing signals by including a third molecular species in order to distinguish between all molecular states involved in a deexcitation process. Besides the excited absorbing molecules and buffer gas molecules we considered also non-excited absorbing molecules. With this improvement we achieve an excellent agreement with experimental results obtained with the photothermal beam deflection technique even in cases where previous models failed. This new model has been applied for the investigation of microphone characteristics suitable to increase the signal-to-noise ratio (SNR) in pulsed photoacoustics (PA) and for the analysis of photothermal beam deflection (PTBD) signals for the derivation of molecular relaxation times and thermal conductivities of gases.

All our measurements have been performed using a previously built continuously tunable high pressure CO<sub>2</sub> laser. In order to achieve better pulse-to-pulse stability and higher repetition rate, the laser design has been improved. Important modifications were the change of the electronic control responsible for the charging process of the laser capacitors and the trigger electronics of the discharge with a new self-made development. The occurrence of arcing between the brass electrodes was successfully reduced by insulating the borders of the electrodes. These measures enabled us to increase the original maximal pulse repetition rate from 0.2 Hz to 1 Hz. This represents the maximum allowed repetition rate with the current laser gas flow configuration. Continuous tunability over 76 cm<sup>-1</sup> within the four laser branches between 932 cm<sup>-1</sup> and 1088 cm<sup>-1</sup> with a bandwidth of 0.017 cm<sup>-1</sup>, a pulse duration of 140 ns and a repetition rate from 0.1 to 1 Hz are the main features of this laser that render it to a powerful radiation source for spectroscopic investigations.

In view of optimizing the performance for pulsed PA detection with microphones in a non-resonant cell, we have investigated the dependence of the SNR on the microphone responsivity and bandwidth for the first time both theoretically and experimentally. We demonstrate that the measured SNR can be represented by an analytical function derived from the microphone specifications. This relation allows to select the most appropriate microphone for maximum detection sensitivity.

The high detection selectivity achieved with our tunable laser source and PA detection scheme is demonstrated with the analysis of a mixture of six CO<sub>2</sub> isotopes (<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>, <sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>, <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>, <sup>13</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>, <sup>16</sup>O<sup>12</sup>C<sup>18</sup>O, <sup>16</sup>O<sup>13</sup>C<sup>18</sup>O). Based on the known absorption cross sections of <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>, <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>, and <sup>16</sup>O<sup>12</sup>C<sup>18</sup>O, the specified  $\Sigma^{12}\text{C}/\Sigma^{13}\text{C}$  and  $\Sigma^{16}\text{O}/\Sigma^{18}\text{O}$  ratios in the isotopic mixture and our PA measurements, the concentrations of all six isotopes in the mixture were determined. Theoretically predicted absorption lines of the various isotopes were confirmed. Furthermore, unknown absorption cross sections of the <sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>, <sup>13</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub> and <sup>16</sup>O<sup>13</sup>C<sup>18</sup>O isotopes in the 9-11 μm were derived for some of the prominent absorption lines.

Finally, the theoretical predictions of the temporal evolution of the gas density following laser pulse excitation have been examined with a PTBD setup involving a HeNe laser probe beam and a position sensor or knife edge / photodiode combination. This scheme senses the density variation after laser pulse excitation optically allowing non contact measurements both inside and outside the gas region excited with the pump beam. PTBD experiments have been performed on SF<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl and C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Br buffered in N<sub>2</sub>, rare gases and various rare gas mixtures. The temporal PTBD signal shapes were found to be in excellent agreement with those theoretically predicted. From the signal shapes vibrational-translational (V-T) deactivation rates and/or relaxation times as well as thermal conductivity data can be derived directly. A criterion has been developed for optimum experimental conditions, particularly pump beam radius and distance between pump and probe beam, under which the relaxation rates are obtained with a given accuracy. The deduced parameters agree well with available data and many new results are obtained. This concerns in particular rates of the asymmetric molecules C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl and C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Br or of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> molecules diluted in rare gas mixtures.

# *Riassunto*

Questo studio è finalizzato all'indagine di metodi fotoacustici e fototermici per l'analisi di singoli gas e di miscele gassose a più componenti che utilizzano come sorgente un laser costruito in sede a CO<sub>2</sub> ad alta pressione accordabile in frequenza in maniera continua. Viene discusso un modello teorico che descrive lo sviluppo temporale della densità del gas dopo l'eccitazione con un impulso laser. A questo scopo, un modello precedentemente sviluppato per la descrizione dei segnali generati dalla lente termica è stato esteso includendo una terza specie molecolare, in modo da separare i contributi dei diversi stati molecolari coinvolti nel processo di diseccitazione. Oltre alle molecole assorbenti eccitate e a quelle del gas solvente, abbiamo considerato nel nuovo modello anche le molecole assorbenti non-eccitate. I risultati sono in eccellente accordo con le misure ottenute tramite la tecnica della deviazione fototermica del fascio, anche nei casi in cui i modelli precedenti risultavano inadeguati. In questo lavoro il nuovo modello è stato adottato sia negli studi fotoacustici (PA) impulsati, per studiare le caratteristiche del microfono al fine di migliorare il rapporto segnale rumore (SNR), sia per l'analisi dei segnali ottenuti con la tecnica fototermica della deviazione di fascio (PTBD) per la misura dei tempi di rilassamento molecolare e della conducibilità termica dei gas.

Tutte le nostre misure sono state realizzate utilizzando un laser a CO<sub>2</sub> ad alta pressione accordabile in frequenza in maniera continua, modificato al fine di aumentare la stabilità degli impulsi del laser e ottenere una ripetizione più elevata degli stessi. Gli interventi più importanti hanno riguardato la progettazione di nuovi schemi per l'elettronica responsabile del processo di carica dei condensatori del laser e per l'elettronica di innesco della scarica elettrica tra gli elettrodi del laser. Le scariche ad arco fra gli elettrodi d'ottone presenti originariamente sono state ridotte con successo isolando i bordi degli elettrodi. Tali interventi ci hanno permesso di aumentare la frequenza massima di ripetizione dell'impulso originale da 0,2 Hz ad 1 Hz raggiungendo il limite massimo ottenibile con la configurazione usata del flusso del gas laser. L'accordabilità continua in lunghezza d'onda in un intervallo di 76 cm<sup>-1</sup> all'interno dei quattro rami di emissione del laser a CO<sub>2</sub> fra 932 cm<sup>-1</sup> e 1088 cm<sup>-1</sup>, la larghezza di banda di 0,017 cm<sup>-1</sup>, la durata dell'impulso di 140 ns e la sua frequenza di ripetizione compresa tra 0,1 ed 1 Hertz sono le principali caratteristiche che rendono questo laser una importante sorgente di radiazione per uso spettroscopico.

Per ottimizzare, agendo sulle caratteristiche del microfono, le prestazioni di rilevazione dei sistemi PA che utilizzano celle non-risonanti, abbiamo studiato per la prima volta sia teoricamente che sperimentalmente la dipendenza del rapporto segnale-rumore (SNR) da

alcuni dati tecnici dei microfoni come la risposta e larghezza di banda. Abbiamo dimostrato che il SNR misurato può essere rappresentato da una funzione analitica considerando le specifiche del microfono. Ciò consente di selezionare il microfono in maniera da ottimizzare la sensibilità di rilevazione.

L'alta selettività, realizzata accoppiando il nostro laser accordabile in frequenza in maniera continua ad uno schema di rilevazione PA, viene dimostrata con l'analisi d'una miscela composta da 6 isotopi del CO<sub>2</sub> (<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>, <sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>, <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>, <sup>13</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>, <sup>16</sup>O<sup>12</sup>C<sup>18</sup>O, <sup>16</sup>O<sup>13</sup>C<sup>18</sup>O). Note le sezioni d'urto di assorbimento di <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>, <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>, e di <sup>16</sup>O<sup>12</sup>C<sup>18</sup>O, ed essendo specificati i rapporti  $\Sigma^{12}\text{C}/\Sigma^{13}\text{C}$  e  $\Sigma^{16}\text{O}/\Sigma^{18}\text{O}$  nella miscela isotopica, le misure PA hanno permesso di ricavare le concentrazioni dei 6 isotopi presenti nella miscela e di confermare le corrispondenti righe di assorbimento previste teoricamente. In oltre, per alcune delle righe di assorbimento più forti, sono state misurate le sezioni d'urto di assorbimento nell'intervallo 9-11 μm degli isotopi <sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>, <sup>13</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub> e <sup>16</sup>O<sup>13</sup>C<sup>18</sup>O finora sconosciute.

Infine sono state esaminate le previsioni teoriche dello sviluppo temporale della densità del gas che segue l'eccitazione di un impulso laser con la tecnica PTBD, utilizzando un laser ad He-Ne di sonda in combinazione con un sensore di posizione, oppure uno schema "knife edge"/fotodiodo. Questa tecnica permette di compiere misure sia all'interno che all'esterno della regione del gas eccitata dal fascio di pompaggio. Vari esperimenti sono stati effettuati con i gas SF<sub>6</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl e C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Br diluiti in N<sub>2</sub>, in gas rari e in varie miscele di gas rari. L'andamento temporale del segnale PTBD misurato è in ottimo accordo con quello previsto teoricamente. Dalla forma del segnale sono stati derivati direttamente la velocità di diseccitazione dei modi vibrazionali - traslazionali (V-T) e/o i tempi di rilassamento ed il valore della conducibilità termica. Si è inoltre sviluppato un criterio per ottimizzare l'assetto sperimentale, in particolare il raggio del fascio laser di pompaggio e la distanza tra fascio e sonda, al fine di ottenere il valore del tempo di rilassamento molecolare con una voluta precisione. I parametri ottenuti sono in buon accordo con i dati disponibili. In più sono stati ottenuti molti nuovi risultati. Tra questi contano le velocità di rilassamento di molecole asimmetriche come C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl e C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Br, e di molecole eccitate diluite in miscele di gas rari.