

Примљено: 17. јуна 1994.			
Орг. јед.	Број	Примот	Вредност
0603	9/111		

UNIVERZITET U NOVOM SADU X  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Institut za fiziku

Petrović Ivana

KINETIČKO HLAĐENJE U SMEŠI CO<sub>2</sub> GASA SA  
VAZDUHOM INDUKOVANO IMPULSNIM  
ZRAČENJEM CO<sub>2</sub> LASERA

DIPLOMSKI RAD

*Veliko hvala  
dr Miri Terzić na njejoj pomoći pri izradi ovog rada,  
kao i Vinku a posebno Milošu na pokazanom strpljenju.*



## SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. KINETIČKO HLAĐENJE.....	3
2.1 Molekul CO <sub>2</sub> .....	3
2.2 Kinetičko hlađenje .....	5
2.3 Kinetičko hlađenje u čistom CO <sub>2</sub> gasu.....	6
2.4 Kinetičko hlađenje u smeši CO <sub>2</sub> gasa sa drugim gasovima.....	8
2.5 Uticaj vodene pare na efekt kinetičkog hlađenja.....	10
3. ISPITIVANJE EFEKTA KINETIČKOG HLAĐENJA POMOĆU LASERSKE SPEKTROSKOPIJE.....	12
3.1 Uvod.....	12
3.2 Fotoakustička spektroskopija.....	13
3.3 Razvoj fotoakustičke spektroskopije.....	14
3.4 Fotoakustički efekt u gasovima.....	16
3.5 Generisanje fotoakustičkih talasa u gasovima.....	17
4. EKSPERIMENT.....	20
4.1 CO <sub>2</sub> laser.....	20
4.2 Eksperimentalna aparatura.....	21
5. REZULTATI MERENJA I NJIHOVA INTERPRETACIJA.....	24
5.1 Merenja u etilenu.....	24
5.2 Merenja u smeši etilena i sobnog vazduha.....	28
5.3 Merenja u CO <sub>2</sub> gasu.....	30
5.4 Uporedni pregled rezultata dobijenih iz etilena i CO <sub>2</sub> .....	35
6. ZAKLJUČAK.....	38
7. LITERATURA.....	40

## 1. UVOD

U atomskoj i molekularnoj spektroskopiji zahvaljujući spajanju kvantne elektronike i optičke spektroskopije poslednjih godina postignuti su veliki uspesi. Razvijene su nove oblasti nauke i tehnike koje koriste neiscrpne mogućnosti laserskog zračenja. Tako nove metode laserske spektroskopije [1] omogućuju ispitivanje apsorpcionih i relaksacionih procesa u poliatomskim gasovima, selektivno detektovanje atoma i molekula malih koncentracija, istraživanja fizičkih i hemijskih osobine različitih materijala i dr.

Uporedo sa izučavanjem procesa "zagrevanja" gasova, tj. procesa koji dovode do povećanja temperature gasa pri prostiranju laserskog zračenja kroz njih, izučavaju se i, ne manje značajni, procesi koji dovode do "hlađenja" gasa, tj. do smanjenja njegove temperature, koji su takođe posledica apsorpcije laserskog zračenja od strane gasa. Pri pobuđivanju CO<sub>2</sub> molekula impulsnim CO<sub>2</sub> laserskim zračenjem javlja se efekt kinetičkog hlađenja gasa. Ovaj efekt se pomoću impulsne laserske fotoakustičke spektroskopije (IFAS), korišćene u ovom radu, detektuje kao signal suprotnog polariteta od signala koji se dobijaju kada dolazi do zagrevanja gasa. Uzrok ovog efekta je relativno dugo vreme života CO<sub>2</sub> molekula u pobuđenom stanju, kao i odnos brzina vibraciono-relaksacionih procesa. Efekt kinetičkog hlađenja gasa je otkriven pri ispitivanju prostiranja zračenja CO<sub>2</sub> lasera kroz atmosferu 1969. godine [2]. Kako većina gasnih smeša koje se ispituju sadrže CO<sub>2</sub> gas čije prisustvo i dovodi do hlađenja gasa, to pri ispitivanju gasne smeše pomoću IFAS zanemarivanje efekta kinetičkog hlađenja dovodi do pojave grešaka u rezultatima merenja. Stoga ispitivanje ovog efekta ima naročito veliki značaj kako za kinetiku fizičkih procesa, koji se odvijaju pod uticajem rezonantnog laserskog zračenja, tako i za detekciju konstituenata gasnih smeša, što je naročito značajno pri ispitivanjima zagađenosti atmosfere.

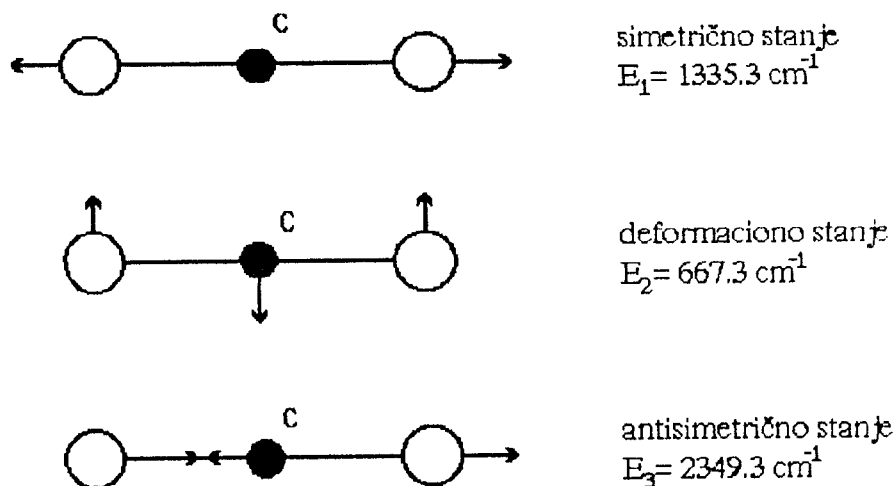
U ovom radu je ispitan uticaj prisustva CO<sub>2</sub> gasa u sintetičkom vazduhu na detektovanje drugih polutanata u okviru čega su razmatrani i relaksacioni procesi. Do sada primenjivane tehnike su koristile kao izvor zračenja kontinualne lasere. Mi smo koristili impulsni izvor zračenja očekujući poboljšanu osetljivost merenja i dobro vremensko razlaganje.

## 2. KINETIČKO HLADENJE

## 2. KINETIČKO HLAĐENJE

### 2.1. Molekul CO<sub>2</sub>

Molekul CO<sub>2</sub> je linearan i simetričan i sastoji se od 2 atoma kiseonika i atoma ugljenika koji se nalazi između njih. Molekul CO<sub>2</sub> može da vrši tri različite vrste oscilovanja: *simetrično*, pri čemu je energija ovog tipa oscilovanja  $E_1=1335,3 \text{ cm}^{-1}$ ; *deformaciono*, sa energijom oscilovanja  $E_2=667,3 \text{ cm}^{-1}$  i *antisimetrično*, sa energijom oscilovanja  $E_3=2349,3 \text{ cm}^{-1}$  (sl 2.1).



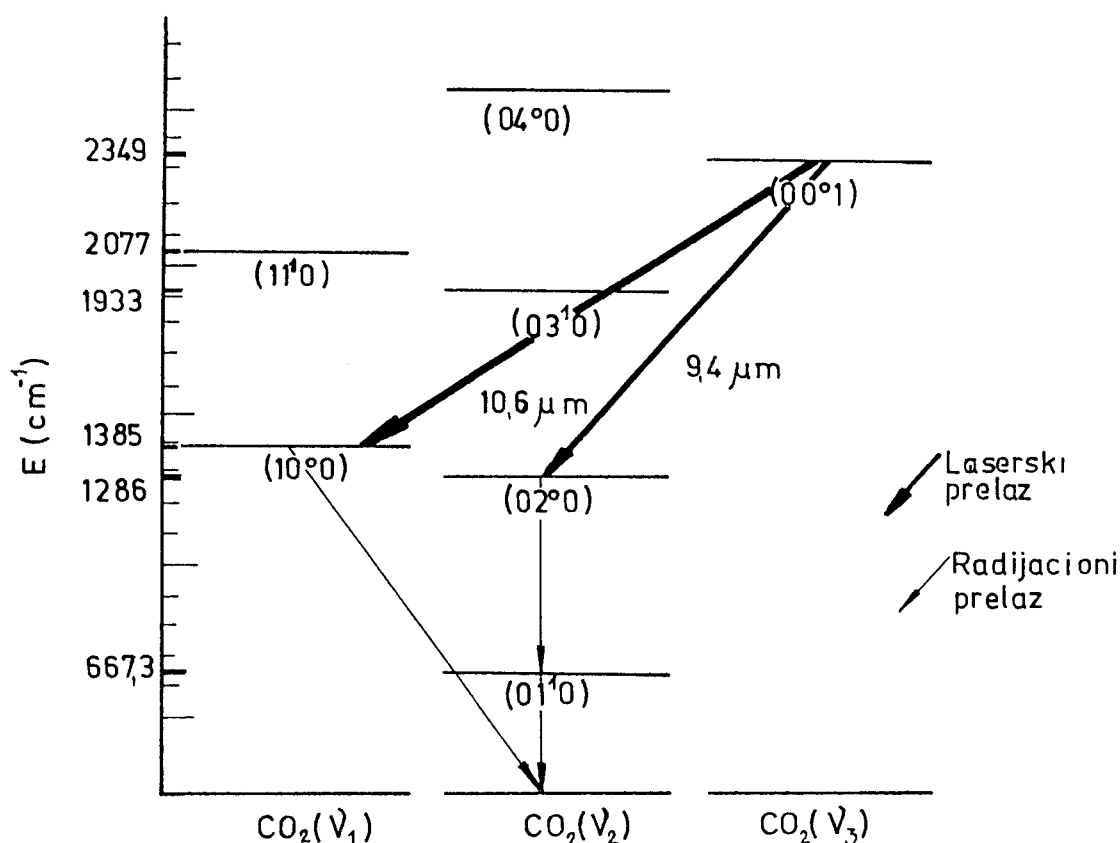
sl. 2.1  
Vrste oscilovanja kod molekula CO<sub>2</sub>

U svakom datom trenutku oscilacije molekula CO<sub>2</sub> mogu se predstaviti u vidu linearne kombinacije tri osnovna tipa oscilacija. Energetsko stanje molekula može se opisati pomoću tri broja ( $v_1, v_2, v_3$ ) koji određuju energiju i to: u simetričnom stanju ( $v_1$ ), u deformacionom stanju ( $v_2$ ) i u antisimetričnom stanju ( $v_3$ ).

Kvantni broj  $l$  koji se javlja kod  $v_2$  određuje vrednosti momenta količine kretanja u jedinicama  $h$  i ima sledeće vrednosti :

$$l = \begin{cases} v_i, v_i - 2, \dots, 0 & \text{za parno } v_i \\ v_i, v_i - 2, \dots, 1 & \text{za neparno } v_i \end{cases}$$

Na primer: simbol (00<sup>2</sup>) označava da molekuli u tom stanju imaju samo antisimetrične oscilacije koje se karakterišu dvema jedinicama energije.



Sl. 2.2

Šema oscilatornih energetske nivoa kod CO<sub>2</sub> molekula

Simetričnim oscilacijama  $\nu_1$  sa energijom  $E_1=1335,3 \text{ cm}^{-1}$  odgovaraju prelazi između nivoa (10<sup>0</sup>0)-(00<sup>0</sup>0) i to su zabranjeni prelazi.

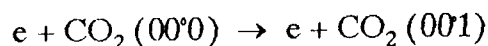
Deformacionim oscilacijama  $\nu_2$  sa energijom  $E_2=667,3 \text{ cm}^{-1}$  odgovaraju prelazi između nivoa (01<sup>1</sup>0)-(00<sup>0</sup>0).

Antisimetričnim oscilacijama  $\nu_3$  sa energijom  $E_3=2349,3 \text{ cm}^{-1}$  odgovaraju prelazi između nivoa (00<sup>0</sup>1)-(00<sup>0</sup>0).

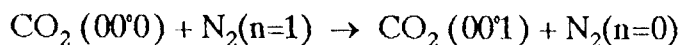
Za generisanje laserskog zračenja kod CO<sub>2</sub> molekula značajni su gornji laserski nivo (00<sup>0</sup>1) i niži laserski nivo (10<sup>0</sup>0).

Gornji laserski nivo molekula CO<sub>2</sub> (00<sup>0</sup>1) se može popuniti na sledeći način:

a) Sudarima sa elektronima



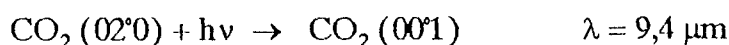
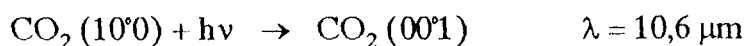
Presek sudara elektrona sa molekulom CO<sub>2</sub> je veliki. Prednost za populaciju nivoa (00<sup>0</sup>1), a ne nižih laserskih nivoa, u procesu sudara sa elektronima je zbog toga što je prelaz (00<sup>0</sup>1)-(00<sup>0</sup>0) optički dozvoljen, a prelaz (10<sup>0</sup>0) - (00<sup>0</sup>0) optički zabranjen.

b) Rezonantna predaja energije od molekula N<sub>2</sub>

Proces eksitacije molekula N<sub>2</sub> iz osnovnog stanja u stanje sa n=1 pri sudarima sa elektronima je veoma efikasan, pri tome je stanje n=1 metastabilno i nalazi se u rezonanci sa odgovarajućim nivoima molekula CO<sub>2</sub>.

## 2.2 Kinetičko hlađenje

Kada molekul CO<sub>2</sub> apsorbuje zračenje CO<sub>2</sub> lasera dolazi do narušavanja termodinamičke ravnoteže i to tako što se povećava naseljenost nivoa (00<sup>1</sup>), a smanjuje naseljenost nivoa (10<sup>0</sup>) ili nivoa (02<sup>0</sup>), (ako je zračenje λ=10,6 μm opada naseljenost (10<sup>0</sup>) nivoa, a ako je zračenje λ= 9,4 μm smanjuje se naseljenost nivoa (02<sup>0</sup>):



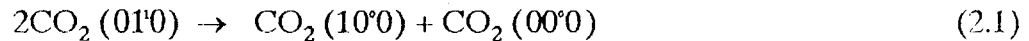
Do ponovnog uspostavljanja termodinamičke ravnoteže dolazi preko V-T procesa. Ovim procesima se preraspodeljuje energija između vibracionih i translacionih stepeni slobode, što ima za posledicu promenu temperature gasne smeše. U zavisnosti od prisustva drugih gasova u smeši CO<sub>2</sub> i njihove koncentracije moguće je da relaksacioni procesi u početku budu takvi da konvertuju translacionu u vibracionu energiju, što dovodi do kinetičkog hlađenja gasa, a zatim do sporog zagrevanja gasa. Pojava kinetičkog hlađenja praćena je smanjenjem pritiska i temperature gasa. Ove promene se mogu detektovati različitim spektroskopskim metodama, a jedna od njih je i IFAS, koja je korišćena u ovom radu. Pojava efekta kinetičkog hlađenja nađena je u čistom CO<sub>2</sub> gasu pri atmosferskom pritisku, u smeši CO<sub>2</sub> gasa sa drugim gasovima, pri određenim uslovima, i u N<sub>2</sub>O gasu pri apsorpciji CO<sub>2</sub> laserskog zračenja (λ=10,6 μm) ili N<sub>2</sub>O laserskog zračenja.



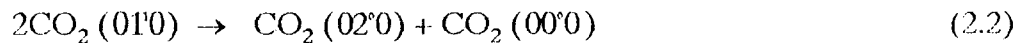
### 2.3 Kinetičko hlađenje u čistom CO<sub>2</sub> gasu

Pojava efekta kinetičkog hlađenja može se u čistom CO<sub>2</sub> gasu opisati na sledeći način :

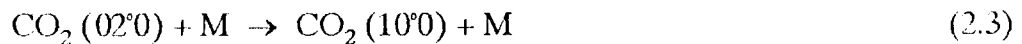
-opadanje naseljenosti nivoa (10<sup>0</sup>) doprinosi smanjenju kinetičke energije preko sledećih procesa :



$$k_1 = (3 \pm 0.75) \cdot 10^3 \text{ [s}^{-1}\text{Pa}^{-1}\text{]}$$



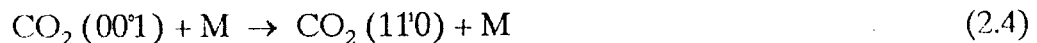
$$k_1 = (3 \pm 0.75) \cdot 10^3 \text{ [s}^{-1}\text{Pa}^{-1}\text{]}$$



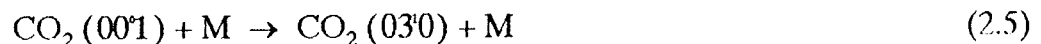
$$k_2 = 0.75 \cdot 10^4 \text{ [s}^{-1}\text{Pa}^{-1}\text{]}$$

gde su sa k označene brzine relaksacionih procesa, a sa M je označen molekul CO<sub>2</sub>.

Procesi (2.1) - (2.3) imaju za posledicu smanjenje kinetičke energije gasa. Termodinamička ravnoteža nivoa CO<sub>2</sub>(00<sup>1</sup>) može se ostvariti prenosom vibracione energije nivoa CO<sub>2</sub>(00<sup>1</sup>) na bliske vibracione nivoe -(11<sup>0</sup>), (03<sup>0</sup>), (04<sup>0</sup>).



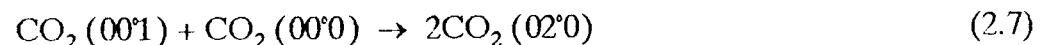
$$k_3 = 2.6 \text{ [s}^{-1}\text{Pa}^{-1}\text{]}$$



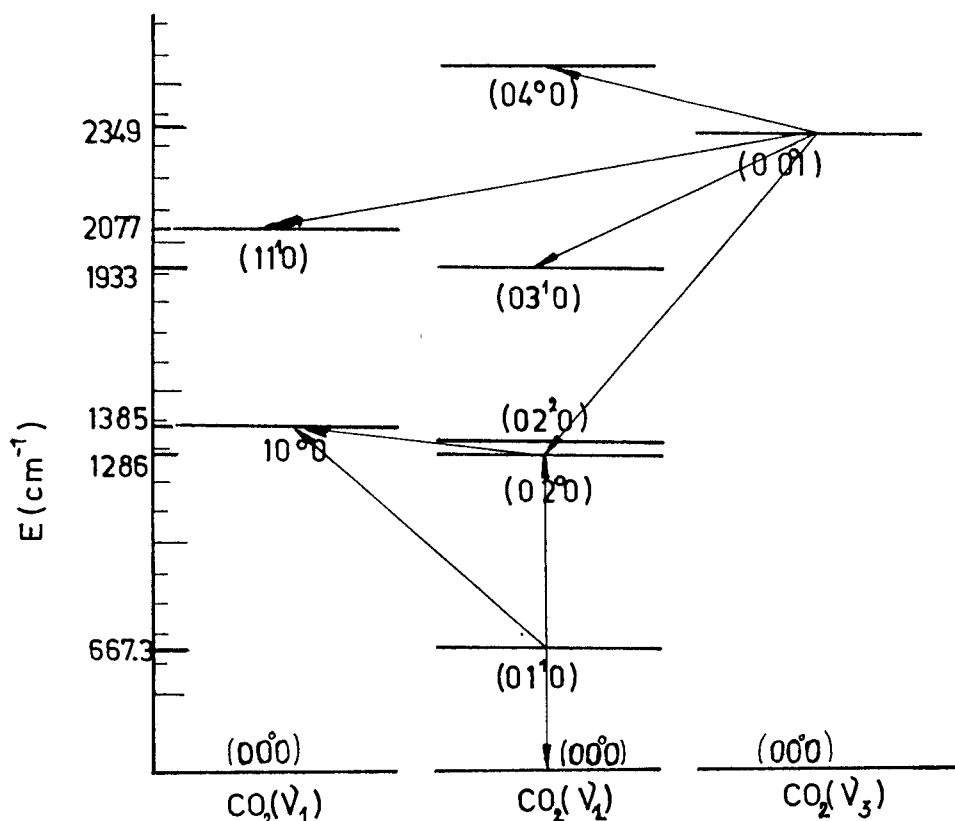
$$k_3 = 2.6 \text{ [s}^{-1}\text{Pa}^{-1}\text{]}$$



$$k_3 = 2.6 \text{ [s}^{-1}\text{Pa}^{-1}\text{]}$$



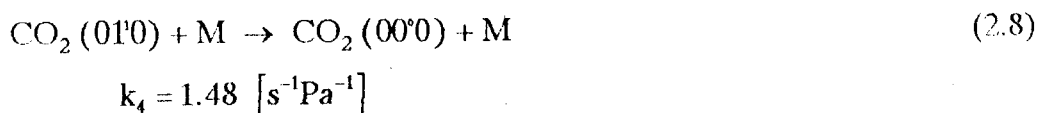
$$k_3 = 2.6 \text{ [s}^{-1}\text{Pa}^{-1}\text{]}$$



sl. 2.3  
Prelazi u molekulu CO<sub>2</sub>

Opadanje naseljenosti nivoa CO<sub>2</sub> (00<sup>1</sup>) na nivoe CO<sub>2</sub> (04<sup>0</sup>) i CO<sub>2</sub> (02<sup>0</sup>), procesi (2.6) i (2.7), doprinosi opadanju translacione kinetičke energije gasa, dok prelazak na nivo CO<sub>2</sub> (11<sup>0</sup>) i nivo CO<sub>2</sub> (03<sup>0</sup>), procesi (2.4) i (2.5), povećava njegovu kinetičku energiju. Kako su relaksacioni procesi nivoa (11<sup>0</sup>), (03<sup>0</sup>), (04<sup>0</sup>) i (02<sup>0</sup>) CO<sub>2</sub> gasa brzi, to molekul na ovim nivoima predaje višak energije translacionom kretanju molekula. Stoga se višak energije nivoa (00<sup>1</sup>) CO<sub>2</sub> molekula transformiše u neto povećanje kinetičke energije molekula. Pošto su brzine relaksacionih procesa (2.1), (2.2) i (2.3) za faktor 10<sup>3</sup> veće od brzina relaksacionih procesa (2.4), (2.5), (2.6) i (2.7), prvo dolazi do pojave opadanja translacione kinetičke energije gasa tj. do pojave efekta kinetičkog hlađenja.

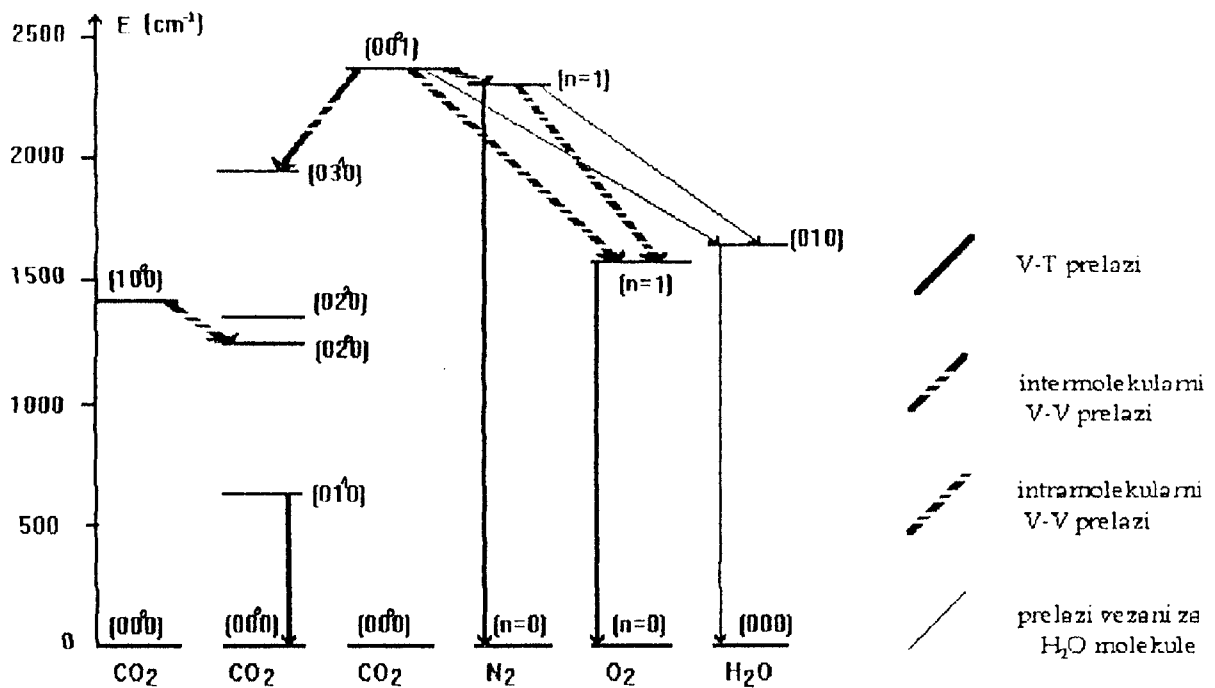
Molekul sa nivoa CO<sub>2</sub> (10<sup>0</sup>) ili CO<sub>2</sub> (00<sup>1</sup>) prelazi na osnovno stanje preko nivoa CO<sub>2</sub> (01<sup>0</sup>) koji ima najnižu oscilatornu energiju:



Posle relaksacije nivoa CO<sub>2</sub> (00<sup>1</sup>) i povećanja naseljenosti nivoa CO<sub>2</sub> (01<sup>0</sup>) može doći do porasta energije translacionog kretanja molekula preko gornjeg procesa.

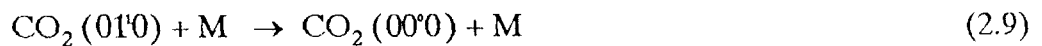
## 2.4 Kinetičko hlađenje u smeši CO<sub>2</sub> sa drugim gasovima

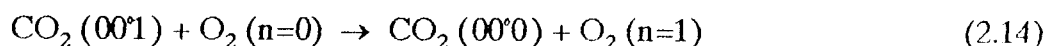
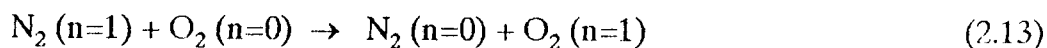
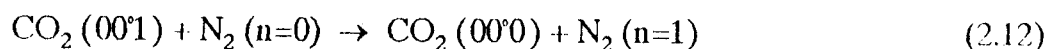
U realnim uslovima u atmosferi pored gasa CO<sub>2</sub> nalaze se i drugi gasovi čije prisustvo prouzrokuje pojavu različitih mehanizama razmene vibracionih i translacionih energija. U zavisnosti od koncentracije pojedinih sastojaka, kao i od talasne dužine laserskog zračenja kojim se pobuđuje gasna smeša, može doći do pojave zagrevanja ili hlađenja gasa. Ipak, moguće je između mnoštva relaksacionih V-T i V-V procesa u smeši gasova CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> i O<sub>2</sub> izdvojiti sledeće dominantne procese kojima se može opisati kinetičko hlađenje.



sl. 2.4  
Prelazi u smeši CO<sub>2</sub> sa sintetičkim vazduhom

### a) Vibraciono-translacioni (V-T) procesi



**b) Intermolekularni vibraciono-vibracioni (V-V) procesi****c) Intramolekularni vibraciono-vibracioni (V-V) procesi**

Uzrok pojave hlađenja gasne smeše ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) je što neposredno nakon transfera energije na nivo molekula  $\text{CO}_2(00^1)$  dolazi do brze predaje energije nivoa  $\text{CO}_2(00^1)$  nivou  $\text{N}_2(n=1)$  (proces (2.12)). Razlog tome je što se nivoi molekula  $\text{CO}_2(00^1)$  i  $\text{N}_2(n=1)$  nalaze veoma blizu rezonance, te je brzina ovog procesa vrlo velika. S obzirom da je koncentracija  $\text{N}_2$  za faktor  $(2-3) \cdot 10^3$  veća od uobičajene koncentracije molekula  $\text{CO}_2$ , to se skoro celokupna vibraciona energija nivoa  $\text{CO}_2(00^1)$  transformiše u vibracionu energiju nivoa  $\text{N}_2(n=1)$ , što za posledicu ima hlađenje gasne smeše.

Dalji proces relaksacije pobuđenog nivoa molekula  $\text{N}_2(n=1)$  može ići različitim relaksacionim putevima :

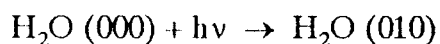
a) preko molekula kiseonika - proces (2.13)

b) preko molekula ugljen dioksida - proces (2.11)

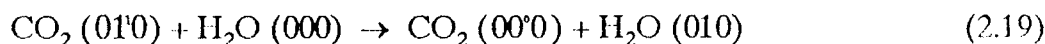
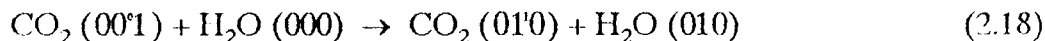
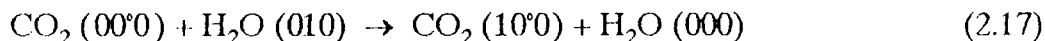
Konačan bilans ovih relaksacionih procesa je prelazak vibracione energije u translatornu i zagrevanje gasa nakon kratkotrajne faze hlađenja.

### 2.5. Uticaj vodene pare na efekt kinetičkog hlađenja

Prisustvo molekula vodene pare u smeši sa CO<sub>2</sub> kao i u smeši sa CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> i O<sub>2</sub> dovodi do smanjivanja ili iščezavanja efekta kinetičkog hlađenja. Molekul vode takođe apsorbuje zračenje CO<sub>2</sub> lasera, ali vrlo slabo:



Razlog smanjivanja ili potpunog iščezavanja efekta kinetičkog hlađenja u smeši CO<sub>2</sub> gasa sa vodom leži u činjenici da molekuli vodene pare brzo prenose apsorbovanu energiju u translacioni mod (proces (2.17)), kao i to da molekul H<sub>2</sub>O deaktivira pobuđeni nivo CO<sub>2</sub> (00<sup>1</sup>) (proces (2.18)) i nivo CO<sub>2</sub> (01<sup>0</sup>) (proces (2.19)):



Brzine ovih procesa su za dva reda veličine veća od brzine prenosa vibracione energije nivoa (00<sup>1</sup>) molekula CO<sub>2</sub> na njemu bliske nivoe (proces (2.4)-(2.7)). Kako su brzine procesa (2.17)-(2.18) veće od brzina procesa (2.1) i (2.3) koji dovode do hlađenja gasa, to znači da se efekt kinetičkog hlađenja smanjuje ili potpuno iščezava.

3. ISPITIVANJE EFEKTA KINETIČKOG  
HLADENJA POMOĆU LASERSKE  
SPEKTROSKOPIJE

---

### 3. ISPITIVANJE EFEKTA KINETIČKOG HLADENJA POMOĆU LASERSKE SPEKTROKOPIJE

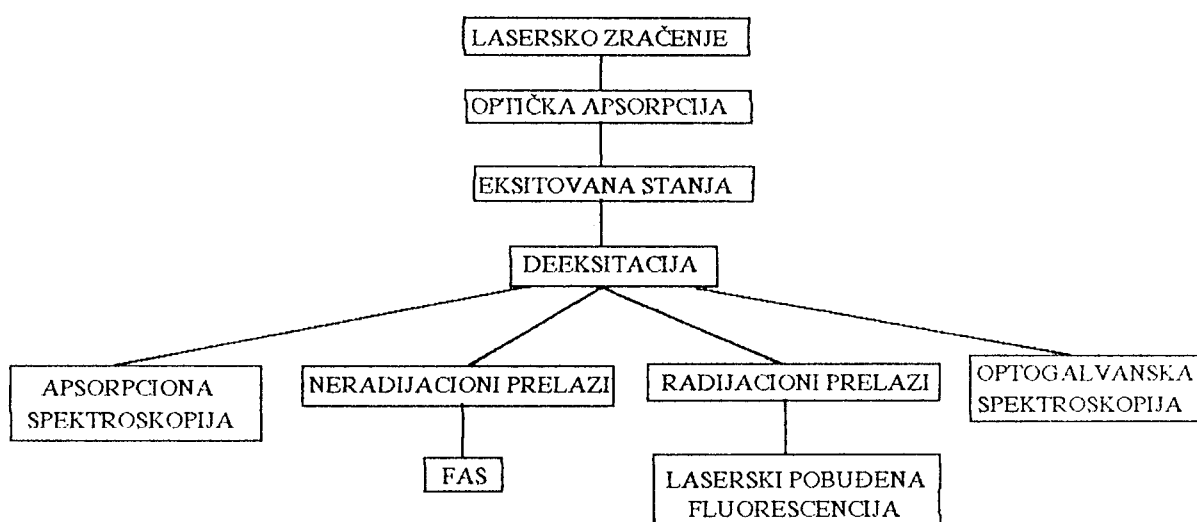
#### 3.1 Laserska spektroskopija

Upotreba lasera kao izvora zračenja u spektroskopiji dovela je kako do usavršavanja tradicionalnih spektroskopskih metoda tako i do uvođenja novih. Zahvaljujući specijalnim osobinama laserskog zračenja (monohromatičnost, koherentnost, mala divergencija laserskog snopa itd.) dobija se dobro spektralno i vremensko razlaganje velike osjetljivosti pri spektralnom detektovanju.

Sve metode laserske spektroskopije moguće je podeliti prema efektima koji se javljaju pri međusobnom dejstvu laserskog zračenja sa materijom na:

- **linearne** - linearna laserska spektroskopija se zasniva na jednog kvantnom dejstvu laserskog zračenja sa materijom i odlikuje se linearnom zavisnošću od intenziteta laserskog zračenja.
- **nelinearne** - nelinearna laserska spektroskopija se zasniva na interakciji laserskog zračenja velikog intenziteta sa materijom i efekti koji se tom prilikom javljaju imaju nelinearnu zavisnost od intenziteta laserskog zračenja.

Spektroskopske metode se baziraju na procesima interakcije između laserskog zračenja i materije. Apsorpcija zračenja u ispitivanoj sredini dovodi do pobuđenih stanja molekula sredine, koja zatim putem različitih radijacionih i neradijacionih procesa prelaze u osnovno stanje.



sl. 3.1  
Klasifikacija metoda laserske spektroskopije gasova

Najuniverzalniji metod laserske spektroskopije je apsorpcioni metod koji omogućuje ispitivanje supstanci u različitim agregatnim stanjima. Kod ovog metoda detektuje se apsorbovana energija laserskog zračenja u ispitivanoj sredini korištenjem različitih efekta koji se pojavljuju na račun apsorbovanog zračenja. U apsorpcionu spektroskopiju spada:

- *transmisiona spektroskopija* - meri se zavisnost propuštenog zračenja kroz materiju od talasne dužine laserskog zračenja. Ovaj metod se koristi kod uzoraka koji poseduju veliki apsorpcioni koeficijent.
- *spektroskopija dugog puta* - lasersko zračenje prolazi više puta kroz uzorak, a primena ove metode je moguća zbog male divergencije laserskog snopa. Ovaj metod se primenjuje ukoliko ispitivani uzorak ima mali apsorpcioni koeficijent.
- *spektroskopija magnetne rezonance* (Štarkova laserska spektroskopija) - koristi se kod molekula sa konstantnim magnetnim ili električnim dipolnim momentom.

Druga grupa metoda zasniva se na detektovanju apsorbovane laserske energije posle pojave fluorescentnih pobuđivanja u uzorku - *fluorescentna spektroskopija*.

U treću grupu metoda laserske spektroskopije spada *fotoakustička spektroskopija (FAS)*. U ovoj metodi se informacije o ispitivanoj sredini dobijaju direktnim merenjem apsorbovane energije u sredini merenjem fizičkih i termodinamičkih parametara ( $p$ ,  $T$ ) same sredine.

Lasersko zračenje može u nekim slučajevima da dovede do pojave promene provodljivosti sredine ili do pojave naelektrisanih čestica u njoj, što se proučava u *optogalvanskoj spektroskopiji*.

### 3.2. Razvoj fotoakustičke spektroskopije

Prvi fotoakustički efekt, pojavu akustičkih talasa u ispitivanom uzorku pri njegovom ozračivanju svetlošću otkrio je Bell u 19. veku [3]. Tada je Bell predložio i prvu primenu fotoakustičkog efekta- optički telefon, ali u daljem razvitku telefonije optički telefon nije mogao konkurisati električnom. Tako je ubrzo posle otkrića ovaj efekt, kao i moguća njegova primena bio praktično zaboravljen. Ovaj efekt ponovo postaje aktuelan zahvaljujući razvitku osetljivih detektora za zvuk. Veyngerov je 1938. godine [4] pokazao da se fotoakustički efekt može primeniti za kvantitativnu i kvalitativnu analizu gasnih smeša, što predstavlja drugo rođenje ovog efekta. Međutim, ovaj efekt i dalje ne nailazi na široku upotrebu zbog male konverzije optičke energije u zvučnu. Otkriće intenzivnih svetlosnih izvora - lasera i razvitak osetljivih detektora za zvuk dovodi do poboljšanja osetljivosti metode, što je imalo za posledicu nagli razvoj naučne i tehničke primene fotoakustičkog efekta u gasovima, tečnostima, čvrstim telima i na dodirnim površinama ovih sredina.

Prva upotreba lasera, kao izvora zračenja, za ispitivanje apsorpcionih traka para vode pomoću fotoakustičkog efekta urađena je pomoću impulsnog rubinovog lasera 1968. godine. Kreuzer je 1971. godine, koristeći He-Ne laser, pokazao da se pomoću fotoakustičkog efekta mogu detektovati koncentracije gasova reda ppb. Od tada, zahvaljujući velikoj osetljivosti i selektivnosti fotoakustičkog metoda, naglo se razvija njegova primena korišćenjem, uglavnom, kontinualnih laserskih izvora za analizu gasnih smeša, kako u laboratorijskim uslovima, tako i za praćenje zagađenja atmosfere.



Istovremeno se razvijaju različite primene fotoakustičkog metoda pri ispitivanju gasnih sredina, a za generisanje akustičkih talasa koriste se kako kontinualni tako i impulsni laseri. Velika osetljivost ove metode našla je svoju potvrdu u istraživanjima mnogih molekula gasa u različitim spektralnim oblastima za merenje oblika, intenziteta i širine spektralnih linija, za ispitivanje neradijacionih deeksitacionih procesa, za merenje slabih apsorpcionih koeficijenata, za ispitivanje nelinearnih efekata.

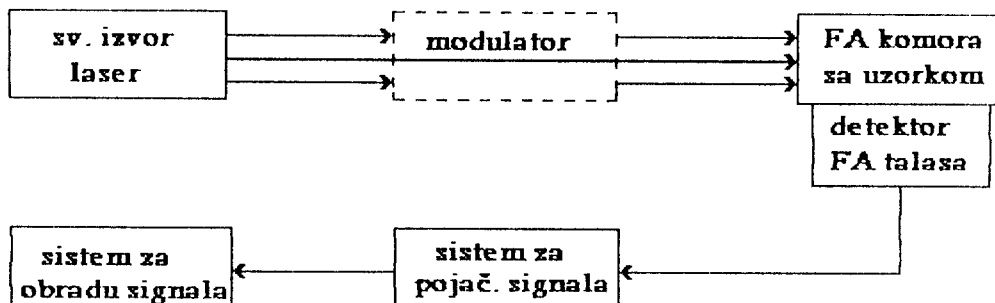
Prvo generisanje akustičkog talasa apsorpcijom laserskog zračenja u tečnosti opaženo je 1963. godine. Od tada su urađena mnoga teorijska i eksperimentalna istraživanja fotoakustičkog efekta u njima. Dejstvo laserskog zračenja na tečnost izaziva velike toplotne i hidrodinamičke perturbacije njenog ravnotežnog stanja, što dovodi do formiranja akustičkog talasa u njima. Fizički mehanizmi ovog efekta mogu biti različiti i zavise pre svega od gustine energije koja je oslobođena u datoj sredini i od režima njenog oslobađanja. Fotoakustički metod se koristi za merenje kako malih tako i velikih apsorpcionih koeficijenata, detekciju sastojaka u tragovima i praćenje zagađenja u tečnoj fazi, proučavanje nelinearnih pojava itd.

Kvantitativni opis fotoakustičkog signala generisanog u čvrstim telima dali su Rosencwaig i Gersho. Njihova teorija je ispitana na čvrstim telima u širokom opsegu modulacionih učestanosti i intenziteta laserskog zračenja, a kasnije se razvijaju nove teorije koje uzimaju u obzir različite efekte pri generisanju fotoakustičkog signala. Fotoakustički metod u kombinaciji sa snažnim laserima omogućuje ispitivanje kako malih tako i velikih površinskih apsorpcija supstancija različitih morfologija: kristala, poluprovodnika, metala, tankih filmova, supstanci koje se nalaze u vidu praha, itd.

### 3.3. Fotoakustička spektroskopija (FAS)

Fotoakustičkim efektom naziva se pojava akustičkih talasa u nekoj sredini usled apsorpcije elektromagnetnog zračenja u njoj. Pored već navedenog termina "**fotoakustički efekt**" upotrebljava se i termin "**optoakustički efekt**", koji ima isto značenje. U širem smislu "fotoakustički" znači generisanje akustičkih talasa bilo kojim tipom elektromagnetnog zračenja. Termin "opto" se koristi samo za akustičke talase koji su generisani pomoću laserskog zračenja.

Akustički talasi se mogu generisati direktnim i indirektnim putem. Kod direktnog načina generisanja akustički talas se javlja u uzorku, u kojem dolazi do apsorpcije elektromagnetnog zračenja. U slučaju indirektnog puta generisanja akustički talas se formira u sredini koja se graniči sa uzorkom, preko mehanizma toplotnog curenja i akustičkog prenosa od uzorka. Za generisanje i merenje fotoakustičkih signala koristi se aparatura koja se može predstaviti sledećim dijagramom:



sl 3.3

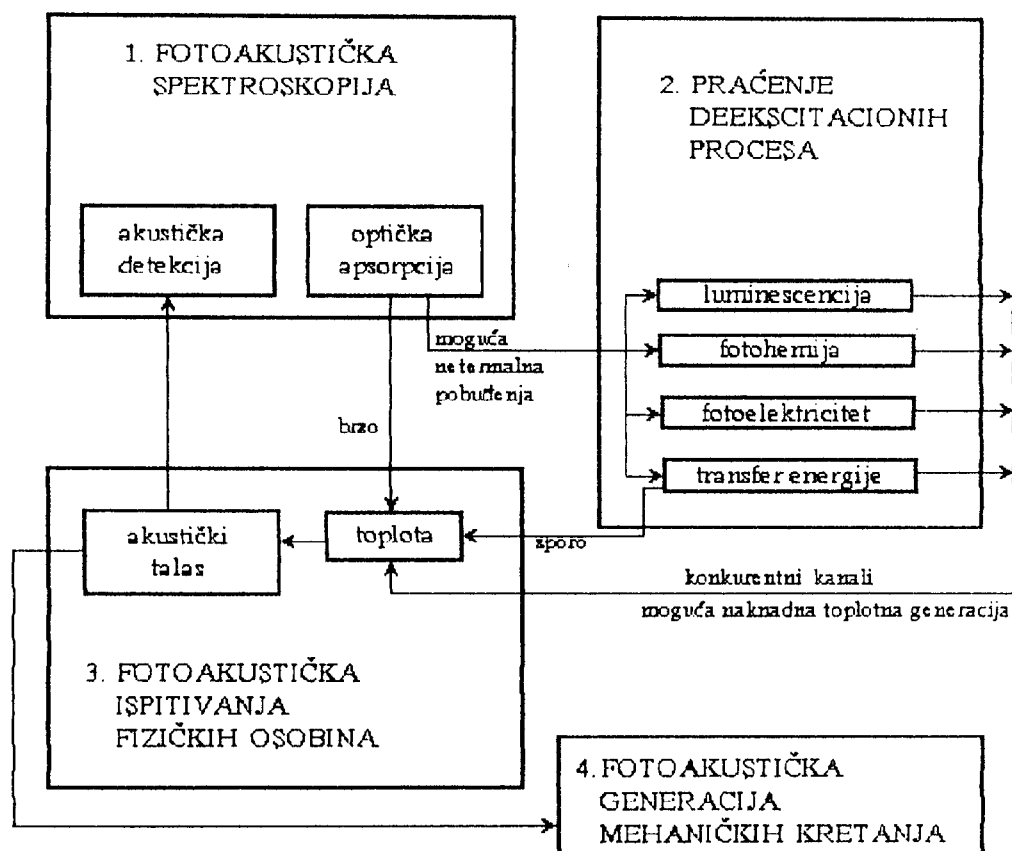
## Blok dijagram aparature za FAS

Aparatura se može podeliti u tri osnovna dela:

- *optički* - koji služi za upravljanje parametrima eksitujućeg laserskog zračenja
- *akustički* - čija je funkcija da pretvara akustičke oscilacije u električne signale
- *električni* - gde se registruju i obrađuju električni signali

Primenu fotoakustičkog efekta u fizici i hemiji moguće je podeliti u četiri glavna pravca (sl. 3.4), prema efektima koji se javljaju pri uzajamnom dejstvu laserskog zračenja i sredine koja se analizira:

- *fotoakustička spektroskopija* - gde se promenom talasne dužine laserskog zračenja dobija fotoakustički spektar.
- *praćenje deeksitacionih procesa* - u ovoj klasi primena prate se mogući relaksacioni putevi pobuđenih stanja.
- *fotoakustička ispitivanja fizičkih osobina materijala* - najvažniji procesi koji se ovde ispituju su formiranje akustičkih signala i njihovo prostiranje kroz ispitivanu sredinu.
- *fotoakustička generacija mehaničkih kretanja* - u kojem slučaju fotoakustički talasi mogu da proizvedu kretanje, kao što je izbacivanje kapljice tečnosti ili strukturne vibracije u metalima.



sl. 3.4

Blok dijagram koji ilustruje različite primene fotoakustičkog efekta

Fotoakustički efekt se može primeniti i u slučaju kada su standardne metode optičke spektroskopije za neke supstance komplikovane ili neprimenjive (neprozirni i praškasti materijali, živa tkiva, itd). Prednost FAS-a u odnosu na druge spektroskopske metode je pre svega visoka osetljivost, zatim jednostavno se postavlja i lako kalibriše. Korišćenjem prenosnih fotoakustičkih sistema moguće je vršiti merenje na licu mesta pri čemu dobijamo podatke u tom trenutku.

### 3.4. Fotoakustički efekt u gasovima

Pri ozračivanju gasa fotonima koje on apsorbuje dolazi do promene naseljenosti energetskih nivoa u molekulu:

- elektronskih u ultravioletnoj i vidljivoj oblasti spektra
- oscilatorno-rotacionih u infracrvenoj oblasti spektra
- rotacionih u dalekoj infracrvenoj oblasti

Ova pobuđena stanja će se deeksitovati putem kombinacije radijacionih i neradijacionih prelaza. Neradijaciona komponenta će na kraju dovesti do zagrevanja gasa u oblasti gde je došlo do apsorpcije laserskog zračenja sa istovremenom pojavom akustičkih talasa.

Kada se upotrebljavaju kontinualni izvori zračenja za eksitaciju akustičkih talasa u gasu može doći do pojave interferencije originalnog i talasa odbijenog od zidova ćelije. U slučaju upotrebe impulsnih izvora zračenja do toga ne dolazi pošto je trajanje impulsa kraće od vremena koje je potrebno da generisani akustički talas dospe do zidova ćelije. Korišćenjem impulsnih izvora zračenja relativno lako se dobijaju nelinearni efekti, što pruža mogućnost njihovog ispitivanja.

Zahvaljujući velikoj snazi laserskih izvora zračenja i veoma osetljivoj tehnici detektovanja slabih akustičkih signala, moguće je određivanje malih koncentracija nečistoća u gasovima, reda ppb ili čak subppb, praćenja zagađenja atmosfere, merenje malih apsorpcionih koeficijenata itd.

### 3.5. Generisanje fotoakustičkih talasa u gasovima

Apsorpcija laserskog zračenja u gasnoj sredini dovodi do promena u naseljenosti energetskih nivoa u molekulu: elektronskih u ultravioletnoj i vidljivoj oblasti spektra, vibraciono-rotacionih u infracrvenoj i rotacionih u submilimetarskoj. Deeksitacija će se vršiti putem kombinacije radijacionih i neradijacionih procesa. Neradijaciona komponenta će generisati toplotu, stvarajući talas pritiska, fotoakustički talas, koji će se širiti od izvora. U fotoakustičkoj spektroskopiji detektor meri trenutni pritisak u određenoj tački uzorka. Kako je vreme merenja dugo, to se za vrednosti u okolini detektora može koristiti sistem hidrodinamičkih jednačina (jednačina kontinuiteta (3.1), jednačina kretanja neprekidne elastične sredine (3.2), jednačina toplotnog balansa (3.3) i jednačina idealnog gasa (3.4)) :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div} (\rho \cdot v) = 0 \quad (3.1)$$

$$\rho \frac{\partial v}{\partial t} = -\text{grad } p \quad (3.2)$$

$$\rho \frac{\partial U}{\partial t} = K \cdot \Delta t - \rho \text{div } v + Q \quad (3.3)$$

$$pV = nRT \quad U = C_v T \quad (3.4)$$

gde je:

$\rho$ -gustina gasa;

$v$ -brzina beskonačno male zapremine gasa;

$p$ -pritisak;

$K$ -toplotna provodljivost gasa;

$U$ -unutrašnja energija po jedinici zapremine;

$T$ -temperatura gasa;

$Q$ -gustina spoljašnjih toplotnih izvora po jedinici zapremine;

$C_v$  -specifična toplota pri konstantnoj zapremini

Kada se ispituju slabo apsorbujuće gasne sredine može se smatrati da su perturbacije u njima male. Tada u blizini neperturbovanog stanja ( $Q=0$ ) gornje se jednačine mogu linearizovati tako da se dobijaju sledeće dve jednačine :

$$\frac{\delta \Gamma}{\delta t} - k \Delta T = -\frac{1}{\rho c_v} \left( \frac{\delta p}{\delta t} + Q \right) \quad (3.5)$$

$$c^2 \Delta \left( p + \frac{K}{T c_v} \frac{\delta \Gamma}{\delta t} \right) - \frac{\delta^2 v}{\delta t^2} = -(\gamma - 1) \frac{\delta Q}{\delta t} \quad (3.6)$$

Iz gornjih teorijskih razmatranja sledi da se pod uticajem jednog istog izvora istovremeno formiraju dva tipa fotoakustičkih talasa : "toplotni" talas opisan jednačinom (3.5), koji nastaje usled termodinamičkog zagrevanja gasa i "zvučni" talas opisan jednačinom (3.6), koji se formira kao rezultat širenja zagrejanog gasa, a koji posle odbijanja od zidova kivete može da uspostavi akustičke rezonance. Bez obzira kako se rešavaju ove jednačine oba ova talasa se generišu istovremeno, a relativni uticaj ova dva polja u praktičnim merenjima zavisi od uslova pod kojima se rade ispitivanja. Vremenska zavisnost generisanog akustičkog talasa se može predstaviti kao zbir toplotnog i zvučnog talasa:

$$U(t) = \rho_T(t) + \rho_S(t) \quad (3.7)$$

Ako je  $Q \neq 0$  jednačine (3.5) i (3.6) se rešavaju za konkretan slučaj, što je obično vrlo komplikovano.

## **4. EKSPERIMENT**

## 4. EKSPERIMENT

### 4.1 CO<sub>2</sub> laser

CO<sub>2</sub> laser je najvažniji predstavnik klase molekulskih lasera. On ima veliku primenu u industriji, naročito pri obradi metala, a u poslednje vreme se koristi za ispitivanje zagađenosti vazduha.

CO<sub>2</sub> laser daje nekoliko linija. Najintenzivnija od linija ima  $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$ , tj. leži u infracrvenoj oblasti spektra. Pored nje imamo još jednu liniju sa  $\lambda = 9.4 \mu\text{m}$ , ali je ona znatno slabijeg intenziteta. Svaka od ovih linija ustvari predstavlja trake sastavljene od velikog broja linija (trakasta struktura se javlja kao posledica prelaza između različitih rotacionih stanja u molekulu). Radi poboljšanja izlaznih karakteristika lasera koristi se gasna smeša koja pored CO<sub>2</sub> sadrži He i N<sub>2</sub> (približno 10% CO<sub>2</sub>, 40% N<sub>2</sub> i 50% He). N<sub>2</sub> u CO<sub>2</sub> laseru igra istu ulogu kakvu i He u He-Ne laseru. Pobuđeni molekuli N<sub>2</sub> predaju energiju molekulima CO<sub>2</sub> putem neelastičnih rezonantnih sudara. He je dodat u smešu radi povećanja koeficijenta korisnog dejstva lasera zato što on omogućuje smanjenje naseljenosti energetskog nivoa (10<sup>0</sup>) CO<sub>2</sub> lasera i samim tim podržava visoku inverznu naseljenost u sistemu.

Snaga zračenja CO<sub>2</sub> lasera može da dostigne vrlo velike vrednosti usled velike efikasnosti prelaza sa  $\lambda=10,6 \mu\text{m}$ . U dobro konstruisanim sistemima stepen korisnog dejstva može biti i do 30%: upoređenja radi stepen korisnog dejstva u He-Ne laseru je manji od 0,02%.

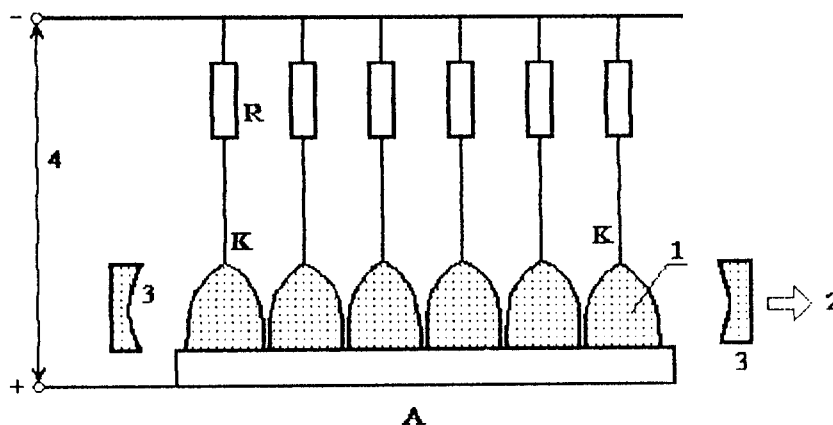
Izvor napajanja za CO<sub>2</sub> laser mora da daje dovoljno visoki napon, tako da laser radi pri pritiscima gasa u cevi od 10 mmHg i više. Takav napon (koji predstavlja približno 8 kV na 1 cm pražnjenja) predstavlja glavnu opasnost za rukovaoce CO<sub>2</sub> laserom. Osim toga, snaga zračenja za laser dužine 1 m sa prečnikom snopa približno kao olovka dostiže 100 W, a pošto ovo zračenje leži u infracrvenoj oblasti spektra može da izazove ozbiljne opekotine.

Pošto ne postoje pogodne metode za registraciju zračenja sa  $\lambda=10,6 \mu\text{m}$ , to u nizu slučajeva stvara teškoće kod korišćenja CO<sub>2</sub> lasera. Postojeći detektori infracrvenog zračenja imaju nisku osetljivost i skupi su u poređenju sa detektorima za vidljivu oblast. Ipak, snaga zračenja i koeficijent korisnog dejstva čine da je CO<sub>2</sub> laser praktično veoma važan uređaj. Čak i pri snazi od nekoliko desetina W na određen način fokusiran snop CO<sub>2</sub> lasera lako progori drvenu dasku, list azbesta ili metalnu pločicu. Izlazna snaga CO<sub>2</sub> lasera proporcionalna je aktivnoj dužini lasera. Radi dobijanja veće snage bili su izrađeni istraživački uzorci CO<sub>2</sub> lasera dužine oko 10 m; ovi laseri omogućuju dobijanje zračenja snage, u kontinualnom režimu, do nekoliko desetina kW.

U ovom eksperimentu za ispitivanje efekta kinetičkog hlađenja koristili smo TEA CO<sub>2</sub> laser, pa ćemo ga detaljnije opisati u daljem tekstu.

U slučajevima kada je potrebna velika snaga zračenja koristi se TEA (Transverse Excitation Atmospheric) CO<sub>2</sub> laser, tj. laser sa poprečnim pobuđivanjem koji radi na atmosferskom pritisku. U slučaju rada pri atmosferskom ili višem pritisku može se dobiti veća izlazna snaga zračenja pri istoj dužini lasera. Za ostvarivanje proboja i održavanje pražnjenja u gasu pri atmosferskom pritisku napon pražnjenja mora biti 12 kV/cm. Pri

uzdužnom pobuđivanju lasera dužine 1 m bio bi potreban izvor napajanja sa vrlo visokim radnim naponom. Da bi se to izbeglo koristi se poprečno pobuđivanje. Šema poprečnog pobuđivanja data je na slici:



sl. 4.1  
TEA laser

1 - radni deo; 2 - lasersko zračenje; 3 - ogledalo; 4 - visoki napon

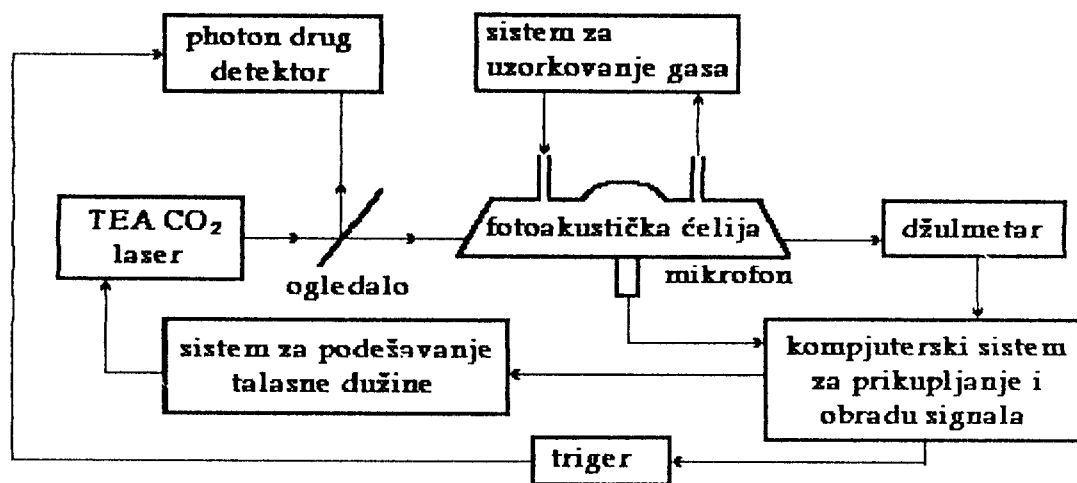
Pražnjenje se odvija na velikom broju delova istovremeno i u poprečnom pravcu (a ne uzdužnom) u odnosu na osu laserskog rezonatora. Kako je pri ovoj geometriji dužina pražnjenja oko 1 cm umesto 1 m, napon potreban za održavanje pražnjenja nije veliki. Pri ovakvoj geometriji pražnjenja pikovi snage zračenja dostižu nekoliko GW (u vrlo kratkim impulsima). Katoda i anoda su posebne konstrukcije kako bi se dobilo što ravnomernije pražnjenje u celoj cevi.

## 4.2 Eksperimentalna aparatura

Aparatura korišćena u ovom eksperimentu prikazana je na slici 4.1.

Ispitivani gas se nalazi u cilindričnoj ćeliji dužine 250 mm i unutrašnjeg prečnika 27 mm. Ona je zatvorena sa dva NaCl prozora koja su postavljena pod Brusterovim uglom. Akustički talasi u gasnoj smeši koja sadrži gas apsorber su pobuđeni pomoću TEA CO<sub>2</sub> lasera (Tachisto 215 G) koji daje 150 mJ po impulsu. Za merenje izlazne snage lasera korišćen je džulmetar (Gen-Tec ED-200). Za detektovanje amplitude fotoakustičkih talasa koristili smo kondenzatorski mikrofoni (Bruel and Kjaer 2169). Da bi se odstranio pozadinski signal konstrukcija ćelije je izvedena tako da ima proširenje koje se nalazi nasuprot mikrofoni. Za trigerovanje sistema sakupljanje potrebnih podataka i njihovu grubu obradu koristi se kompjuterski sistem. Fotoakustički signali su normirani na veličinu pobudne energije i obrađuju se računarnom. Željena koncentracija gasa je dobijena razređivanjem CO<sub>2</sub> gasa sa sintetičkim vazduhom.





sl. 4.1  
Eksperimentalna postavka

## 5. REZULTATI MERENJA I NJIHOVA INTERPRETACIJA

---

---

## 5. REZULTATI MERENJA I NJIHOVA INTERPRETACIJA

Da bi mogli ispitati efekt kinetičkog hlađenja potrebno je izvršiti testiranje aparature. Za testiranje je korišćen efekt zagrevanja gasa pod uticajem laserskog zračenja. Za ispitivanje je odabran etilen ( $C_2H_4$ ) u smeši sa sintetičkim (suvim) vazduhom. Etilen je odabran zato što je njegov optički apsorpcioni koeficijent poznat i najveći je na talasnoj dužini laserskog zračenja  $\lambda=10.532 \mu m$  (tabela 5.1), koja je zbog toga i korišćena za ispitivanje u ovom radu. Da bi se izbegli nelinearni efekti odabrana je snaga zračenja od 100 mJ po impulsu. Ista talasna dužina i snaga lasera korišćena je i prilikom ispitivanja  $CO_2$  gasa.

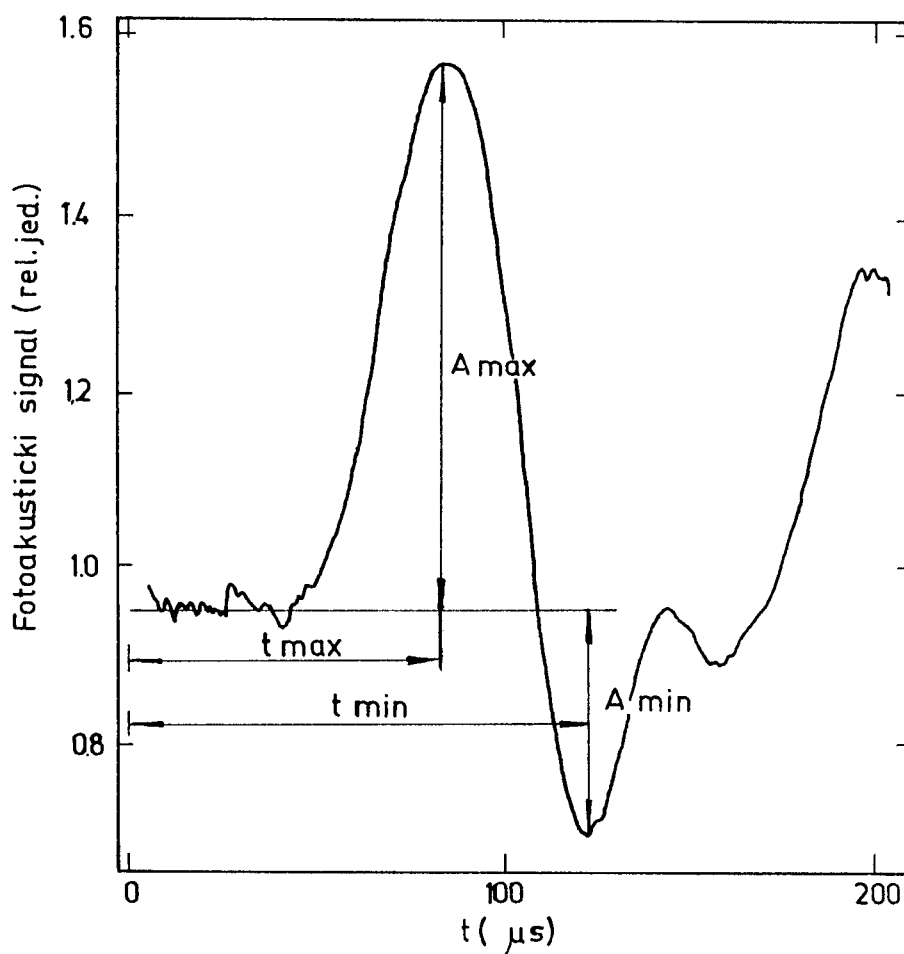
tabela 5.1  
Optički apsorpcioni koeficijenti za različite gasove

Gas	Laserski prelazi				Literatura
	R(20)	P(14)	P(16)	P(26)	
$C_2H_4$	1.27	29.1	4.55	2.4	[5]
$CO_2$	0.0022	0.0021	0.0022	0.0019	[6]
$H_2O$	$8.36 \cdot 10^{-5}$	$9.04 \cdot 10^{-5}$	$8.97 \cdot 10^{-5}$	$6.76 \cdot 10^{-5}$	[5]

### 5.1 Merenja u etilenu

Ispitivanja u etilenu urađena su za različite koncentracije u opsegu (1200-20)[ppb] etilena u suvom vazduhu. Dobijeni akustički talasi za sve razmatrane koncentracije pokazuju da se prvo javlja talas zgušnjavanja iza koga sledi talas razređenja (sl.5.1).

Takođe je uočljivo dobro vremensko razlaganje (signal dobijen iz gasa se ne superponira sa signalima nastalim obijanjem talasa od zidova i prozora ćelije). Zbog toga smo mogli relativno lako da odredimo amplitudu talasa zgušnjavanja ( $A_{max}$ ) i vreme za koje se ono dostigne ( $t_{max}$ ) kao i amplitudu talasa razređenja ( $A_{min}$ ) i odgovarajuće vreme ( $t_{min}$ ). Dobijeni rezultati dati su u tabeli 5.2 i grafički prikazani na slici 5.2

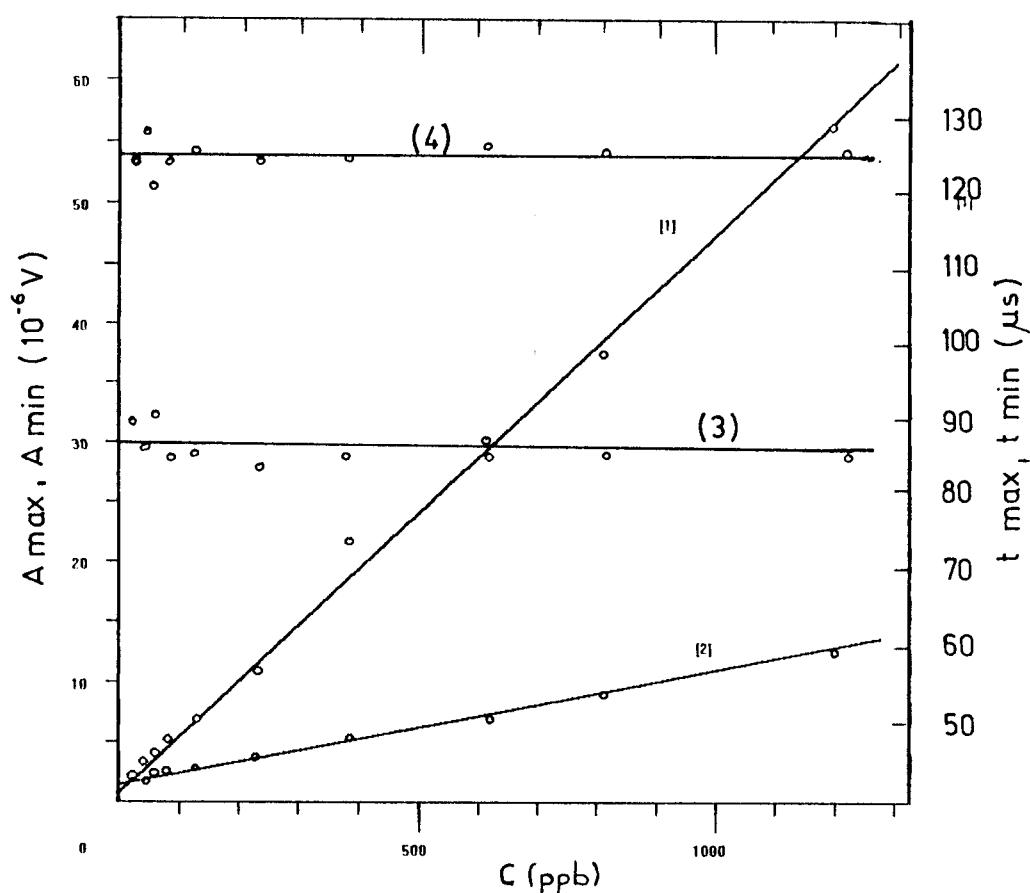


sl. 5.1

Oblik akustičkog talasa u etilenu (816 [ppb])

tabela 5.2  
Rezultati merenja u etilenu

C [ppb]	$A_{\max}$ [ $10^{-6}$ V]	$t_{\max}$ [ $\mu$ s]	$A_{\min}$ [ $10^{-6}$ V]	$t_{\min}$ [ $\mu$ s]	$A_{\max} - A_{\min}$ [ $10^{-6}$ V]
1204	56.41(17)	86.24	13.36(14)	126.42(12)	43.05(22)
816	37.39(7)	86.24	9.31(7)	125.44(16)	28.08(9)
619	28.86(7)	86.24	7.12(10)	126.42(10)	21.17(12)
387	21.94(5)	86.24	5.35(6)	124.46(16)	16.59(8)
227	11.09(6)	83.30	3.75(7)	122.50(10)	7.34(9)
131	7.08(4)	87.22	2.77(6)	125.44(16)	4.41(7)
80	5.01(6)	86.24	2.61(7)	122.50(10)	2.40(9)
60.3	4.15(5)	85.26	2.50(6)	120.54(9)	1.65(8)
38.5	3.41(5)	92.12	2.08(5)	128.38(11)	1.33(7)
23.3	2.77(6)	87.22	2.24(6)	124.46(16)	0.53(8)
17.6	2.40(6)	90.16	2.28(7)	125.44(16)	0.12(9)



sl. 5.2

Zavisnost  $A_{\max}$ ,  $A_{\min}$ ,  $t_{\max}$ ,  $t_{\min}$  od koncentracije etilena  
 kriva [1] -  $A_{\max}$ ; kriva [2] -  $A_{\min}$ ; kriva [3] -  $t_{\max}$ ; kriva [4] -  $t_{\min}$

Amplitude talasa zgušnjavanja (sl. 5.2 kriva [1]) i talasa razređenja (sl. 5.2 kriva [2]) linearno opadaju sa smanjivanjem koncentracije etilena. Pri tome amplituda talasa zgušnjavanja u ispitivanom rasponu koncentracija opada znatno brže od amplitude talasa razređenja (oko šest puta). Vremena dostizanja amplituda se ne menjaju sa koncentracijom, za talas zgušnjavanja  $t_{\max} = 86.94 \mu\text{s}$  (sl 5.2 kriva [3]) i talas razređenja  $t_{\min} = 122.72 \mu\text{s}$  (sl 5.2 kriva [4]), tj. amplitude su uvek na istom mestu, u granicama eksperimentalne greške. Na osnovu toga možemo zaključiti da se pri pravljenju različitih koncentracija nije pojavila nikakva primesa koja bi dovela do zagađenja gasne smeše.

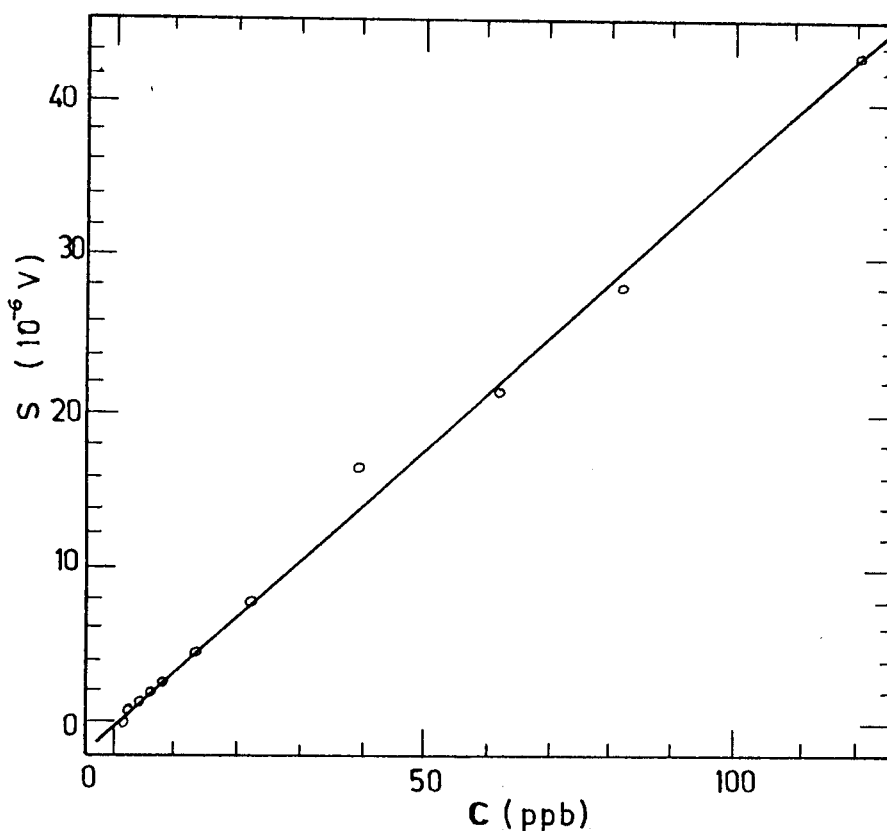
Ispitivanja aparature uključuju i merenja osetljivosti ovog impulsnog fotoakustičkog spektrometra. Za određivanje njegove osetljivosti iskoristili smo razliku amplituda talasa zgušnjavanja i talasa razređenja ( $S = A_{\max} - A_{\min}$ ), s obzirom da se određivanjem početnog nivoa signala unosi veća greška pri obradi rezultata. Kako ova razlika pokazuje linearnu zavisnost od koncentracije (sl. 5.3) primenili smo metod najmanjih kvadrata da bi odredili minimalnu koncentraciju etilena koja se ovom aparaturom može detektovati, a ujedno nam ovo može poslužiti kao kalibraciona kriva za druge gasove.

Dobijeni linearni fit daje zavisnost signala S u funkciji koncentracije:

$$S = -0.15(3) + 35.87(10) \cdot 10^{-3} \cdot C \text{ [ppb]} \quad (5.1)$$

Njegovom ekstrapolacijom određena je minimalna koncentracija (granica detekcije) etilena koja se ovom aparaturom može detektovati i koja iznosi:

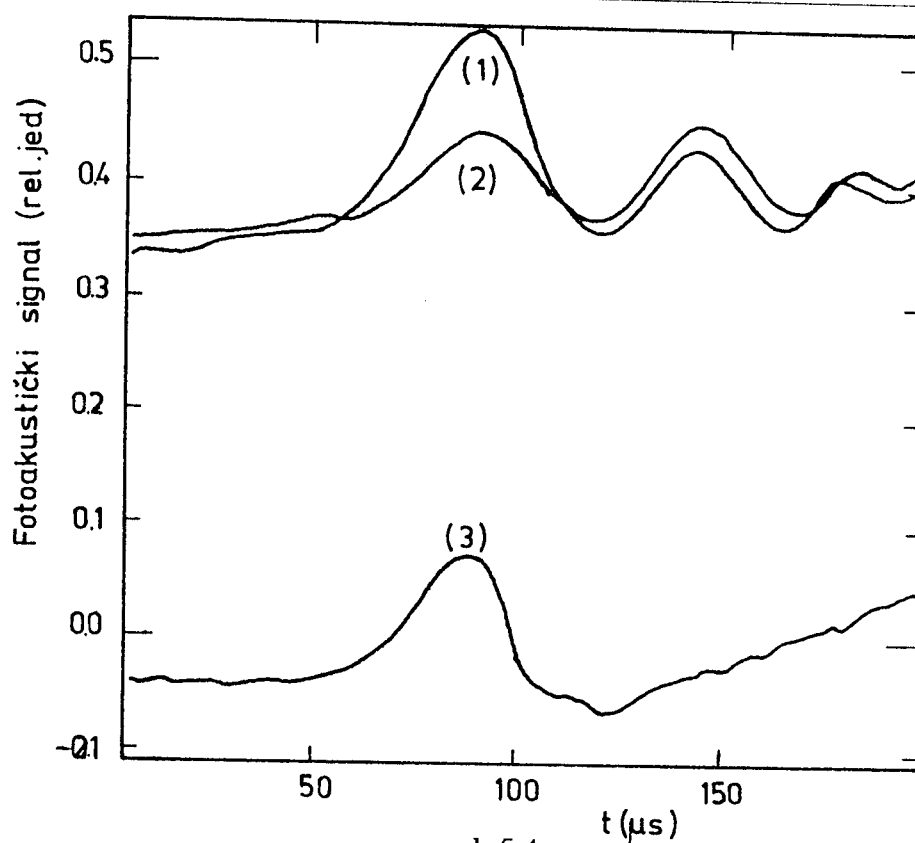
$$C_{\min} = 4.18(41) \text{ [ppb]} \quad (5.2)$$



sl. 5.3

Zavisnost signala S od koncentracije etilena

Sva merenja su urađena sa smešom etilena i suvog vazduha. U suvom vazduhu smo takođe detektovali fotoakustički signal, (sl.5.4), što ukazuje na činjenicu da se i u samom vazduhu nalazi neka primesa koja apsorbuje lasersko zračenje. Svi pokušaji da se odstrani ovaj signal (pranje sistema, zamena boce sa suvim vazduhom i dr.) nisu urodili plodom. Ovo ima za posledicu da se apsorpcija od strane te primese superponira na signal iz etilena.



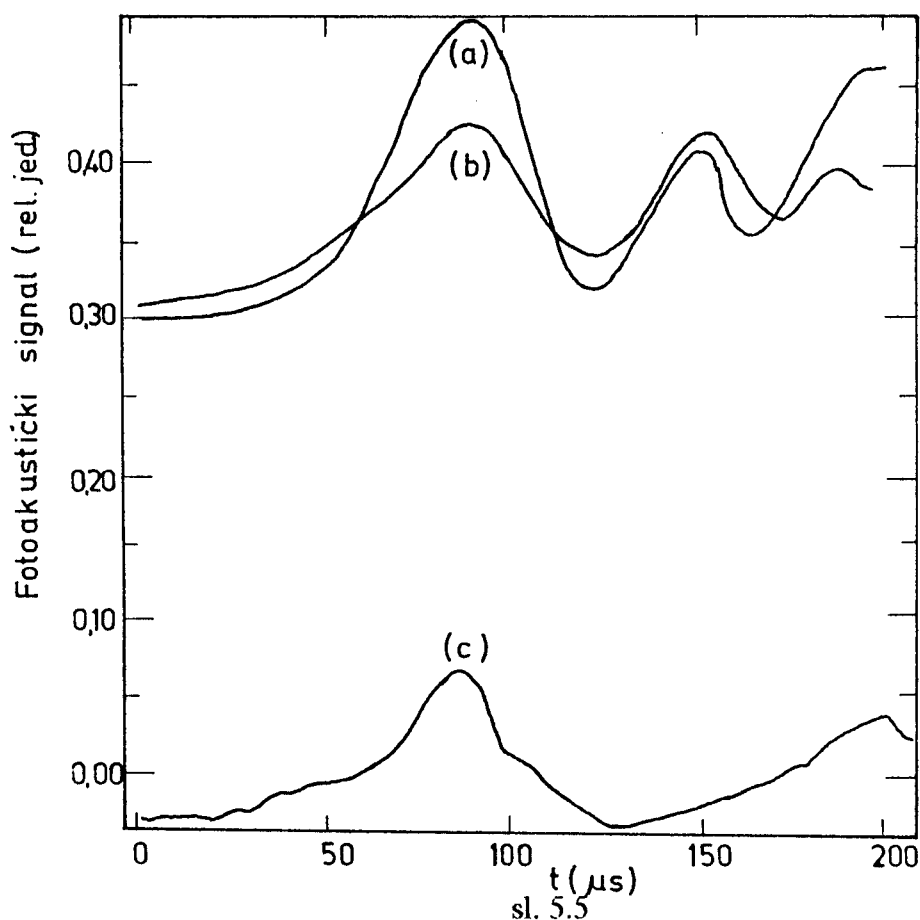
sl. 5.4

Fotoakustički signal dobijen iz smeše etilena i suvog vazduha (816 [ppb])  
 kriva [1] - signal dobijen iz smeše etilena i suvog vazduha;  
 kriva [2] - signal dobijen iz suvog vazduha; kriva [3] - signal iz čistog etilena

Sa slike se vidi da je signal dobijen samo iz suvog vazduha znatno manji od signala dobijenog iz smeše etilena i suvog vazduha. Signal iz čistog etilena se dobija oduzimanjem signala iz smeše etilena i suvog vazduha i signala iz suvog vazduha, što znači da je pravi signal nešto manji od dobijenog. Merenjem amplitude signala za suvi vazduh u  $t_{\max}$  i  $t_{\min}$  za različite koncentracije etilena utvrdili smo da je ona konstantna za ceo opseg koncentracije.

## 5.2 Merenja u smeši etilena i sobnog vazduha

Posebno je interesantno razmotriti uticaj vodene pare i  $\text{CO}_2$  gasa koji se nalaze u atmosferskom vazduhu na signale koji se u tom slučaju dobijaju. U cilju istraživanja takvog uticaja urađena su snimanja fotoakustičkih signala i smeše etilena i sobnog vazduha. Dobijeni fotoakustički signali prikazani su na sl.5.5:



FA signal dobijen iz smeše etilena i sobnog vazduha (98.6 [ppb])

- a) signal dobijen iz smeše etilena i sobnog vazduha; b) signal dobijen iz sobnog vazduha;  
c) signal dobijen iz čistog etilena;

U trenutku uzimanja vazduha zabeleženi su sledeći podaci:

- vlažnost vazduha 70.4%
- temperatura vazduha 22.9 °C

a koncentracija etilena u sobnom vazduhu za koju je vršeno ispitivanje je:

- C=0.0986(24) [ppm]

Merenja daju sledeće rezultate:

- signal iz sobnog vazduha:  $S_V = 0.894(14) \cdot 10^{-3}$  V
- signal iz etilena  $S_E = 1.570(12) \cdot 10^{-3}$  V
- čist signal  $S = S_E - S_V = 0.676(13) \cdot 10^{-3}$  V

Merenjem  $A_{max}$  i  $A_{min}$  za datu koncentraciju etilena, ali sada u smeši sa suvim vazduhom dobijena je veličina signala:

$$S = 0.941 \cdot 10^{-3} \text{ V}$$

Ako poredimo signale iz smeše etilena i suvog vazduha (sl. 5.4) i signale iz smeše etilena i vazduha iz sobe (sl.5.5), vidimo da je signal dobijen od vazduha iz sobe znatno veći od signala dobijenog od samog suvog vazduha. Ovakav slučaj smo mogli i očekivati, s

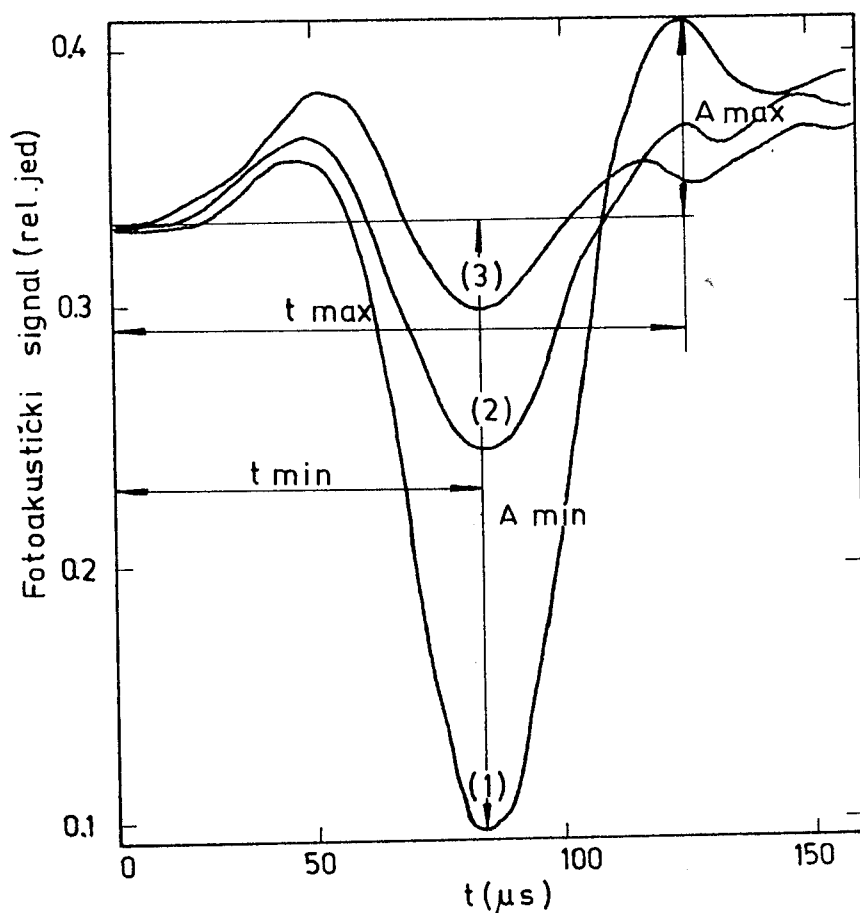


obzirom da se u vazduhu iz sobe nalazi vodena para, koja takođe apsorbuje lasersko zračenje na korišćenoj talasnoj dužini, što doprinosi povećanju signala. S druge strane prisustvo  $\text{CO}_2$  u vazduhu iz sobe dovodi do smanjenja signala usled efekta kinetičkog hlađenja. Dobijeni rezultati pokazuju da je izmereni signal za istu koncentraciju etilena u sobnom vazduhu manji za 28% od signala dobijenog iz smeše etilena i suvog vazduha. Ukoliko bi na osnovu ovako smanjenog signala određivali koncentraciju ona bi bila znatno manja od stvarne.

### 5.3 Merenja u $\text{CO}_2$ gasu

Ispitivanja u  $\text{CO}_2$  urađena su za različite koncentracije u opsegu od (880-20) [ppb] gasa  $\text{CO}_2$  u suvom vazduhu.

Dobijeni akustički signali za sve koncentracije pokazuju da se prvo javlja talas razređenja iza kojeg sledi talas zgušnjavanja, koji je slabo vidljiv, (sl. 5.6).



sl. 5.6

Fotoakustički signali u  $\text{CO}_2$ , pri različitim koncentracijama  
 [1] - 880 [ppb]; [2] - 407 [ppb]; [3] - 280 [ppb];

Kao i kod signala dobijenih u etilenu (sl. 5.1) uočljivo je dobro vremensko razlaganje, što nam je omogućilo lako određivanje amplitude talasa razređenja ( $A_{\min}$ ) i vremena za koji se ona dostiže ( $t_{\min}$ ), kao i amplitude talasa zgušnjavanja ( $A_{\max}$ ) i odgovarajućeg vremena ( $t_{\max}$ ).

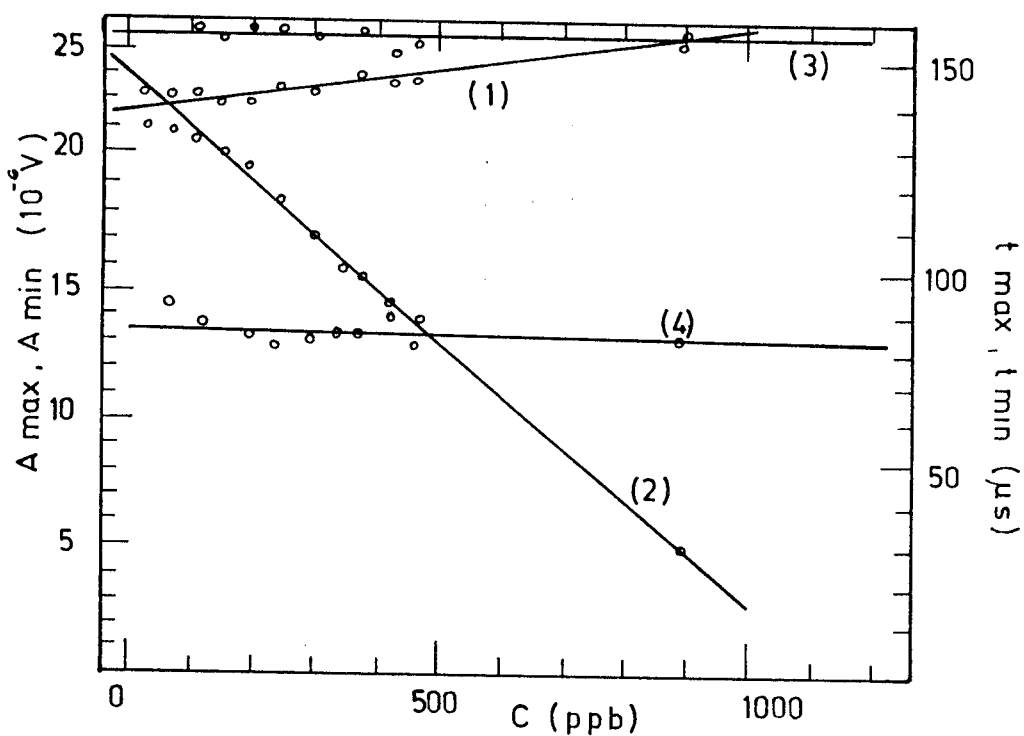
Dobijeni rezultati u smeši  $\text{CO}_2$  i suvog vazduha dati su u tabeli 5.3 i grafički prikazani na sl. 5.7.

tabela 5.3  
Rezultati merenja za  $\text{CO}_2$

C [ppb]	$A_{\max}$ [ $10^6$ V]	$t_{\max}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$A_{\min}$ [ $10^{-6}$ V]	$t_{\min}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$A_{\max} - A_{\min}$ [ $10^6$ v]	$S - S_v$ [ $10^{-6}$ v]
880	24.49(20)	156.42(26)	5.12(21)	83.12(17)	19.37(29)	2.954(11)
440	22.83(22)	155.1(10)	12.98(22)	83.93(24)	9.85(31)	1.603(7)
407	22.74(24)	153.3(24)	14.05(25)	82.4(8)	8.69(35)	1.466(7)
360	23.03(20)	158.7(6)	15.43(21)	83.58(26)	7.60(29)	1.25(7)
330	22.72(23)	157.0(13)	15.88(23)	83.7(4)	6.84(32)	1.697(7)
280	22.55(23)	159.7(6)	16.93(23)	81.0(12)	5.62(32)	0.911(7)
233	22.55(21)	159.4(6)	18.37(20)	82.8(6)	4.189(29)	0.683(6)
170	21.80(26)	158.5(25)	19.53(28)	83.7(13)	2.27(38)	0.502(5)
121	21.78(20)	159.1(25)	19.68(20)	86.4(16)	2.10(28)	0.443(5)
80	22.41(23)	88.4(20)	20.37(23)	91.6(20)	2.04(32)	0.090(6)
42	22.47(27)	88.3(11)	20.65(27)	61.4(14)	1.82(38)	0.073(5)
21	22.47(27)	88.3(11)	20.65(27)	61.4(14)	1.82(38)	0.055(5)

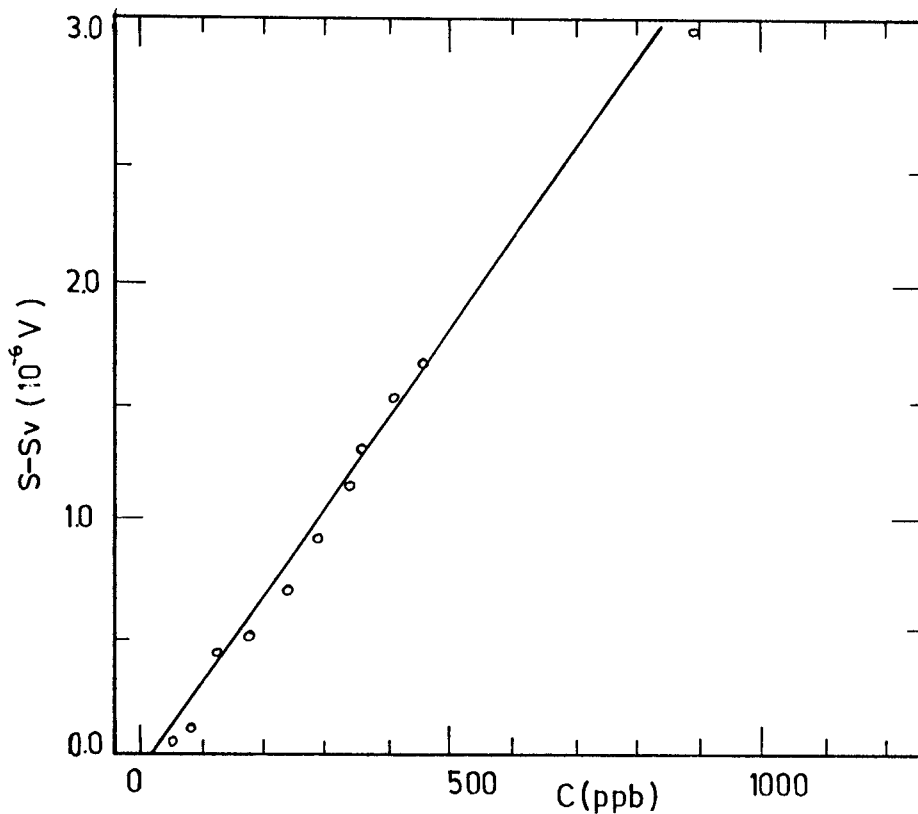
Amplituda talasa zgušnjavanja (sl.5.7 , kriva [1]) vrlo blago, linearno opada sa smanjenjem koncentracije, nasuprot njoj, amplituda talasa razređenja (sl.5.7 ,kriva [2]) linearno raste sa smanjenjem koncentracije, što znači da se pri nižim koncentracijama talas razređenja smanjuje (sl. 5.6). Vremena dostizanja amplituda se ne menjaju sa koncentracijom, tj. amplitude se uvek javljaju na istom mestu, u granicama eksperimentalne greške ( $t_{\max}=157.46 \mu\text{s}$  i  $t_{\min}=83.40 \mu\text{s}$ ). Na sl. 5.7 prikazana su vremena dostizanja amplituda za talas zgušnjavanja (kriva [3]) i za talas razređenja (kriva [4]).

Koristeći istu aparaturu, kao i u slučaju etilena, odredili smo granicu detekcije za  $\text{CO}_2$  gas. Kako i u ovom slučaju razlika amplituda talasa zgušnjavanja i talasa razređenja ( $S=A_{\max} - A_{\min}$ ) linearno opada sa smanjenjem koncentracije (sl 5.8) iskoristili smo metod najmanjih kvadrata da bi odredili minimalnu koncentraciju  $\text{CO}_2$  gasa koju možemo detektovati ovom aparaturom.



sl. 5.7

Zavisnost  $A_{max}$ ,  $A_{min}$ ,  $t_{max}$ ,  $t_{min}$  od koncentracije  $CO_2$   
 kriva [1] -  $A_{max}$ ; kriva [2] -  $A_{min}$ ; kriva [3] -  $t_{max}$ ; kriva [4] -  $t_{min}$



sl. 5.8

Zavisnost signala S od koncentracije  $CO_2$

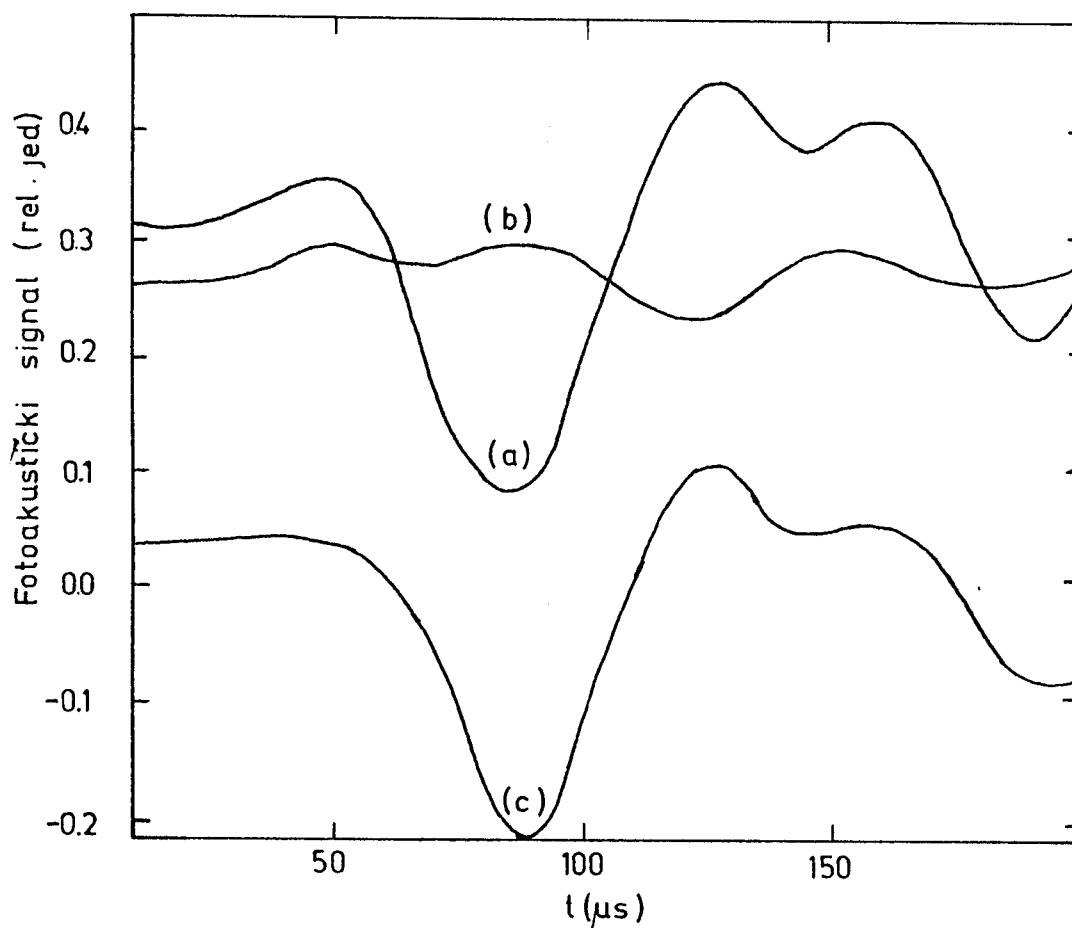
Dobijeni linearni fit daje zavisnost  $S$  u funkciji koncentracije:

$$S = -0.06(4) + 3.52(10) \cdot 10^{-3} C \text{ [ppb]} \quad (5.3)$$

Njegovom ekstrapolacijom je određena minimalna koncentracija (granica detekcije) koja se ovom aparaturom može detektovati i koja iznosi:

$$C_{\min} = 17.04 \text{ [ppb]} \quad (5.4)$$

Sva merenja su urađena sa smešom  $\text{CO}_2$  i suvog vazduha koji i u ovom slučaju daje fotoakustički signal, (sl. 5.9b).



sl. 5.9

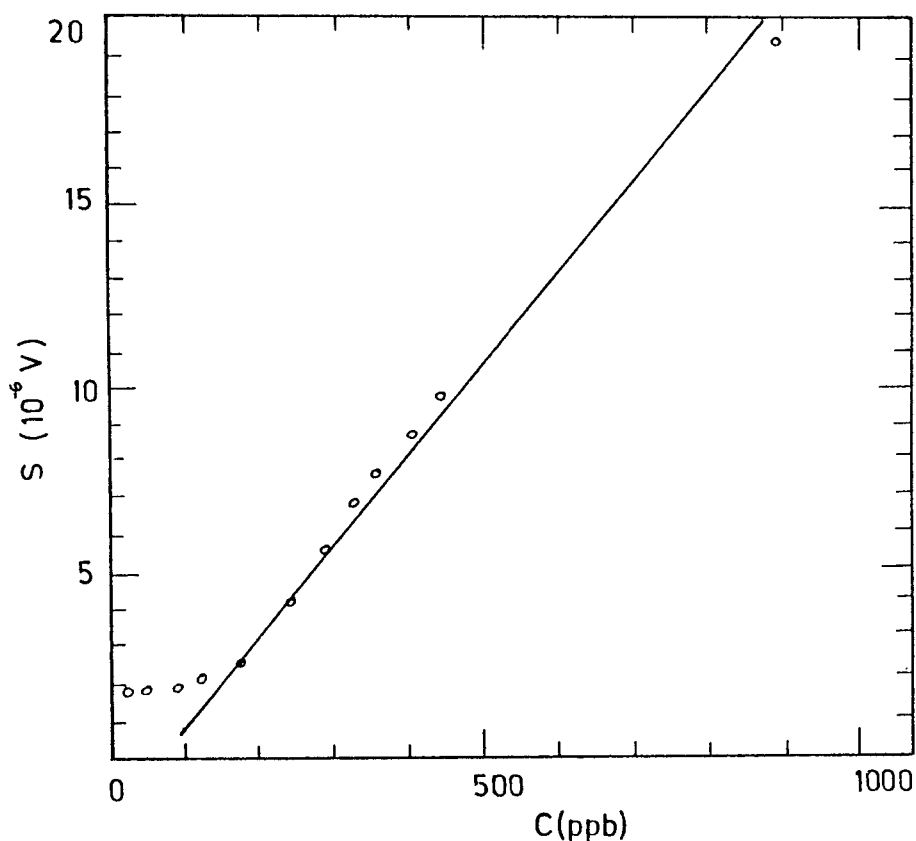
Fotoakustički signal dobijen iz smeše  $\text{CO}_2$  i suvog vazduha (440 [ppb])

a) signal iz smeše  $\text{CO}_2$  i suvog vazduha; b) signal iz suvog vazduha; c) signal iz čistog  $\text{CO}_2$  gasa

Na signalu dobijenom iz smeše  $\text{CO}_2$  i suvog vazduha uočava se da se prvo javlja jedan maksimum, a nakon njega minimum (sl. 5.9a). Ukoliko bi zanemarili signal iz suvog

vazduha, mogli bi taj maksimum protumačiti kao talas zgušnjavanja, a minimum koji nakon njega sledi kao talas razređenja. Oduzimanjem signala iz suvog vazduha od signala dobijenog iz smeše  $\text{CO}_2$  i suvog vazduha dobija se pravi izgled signala (prvo se javlja talas razređenja, a nakon njega talas zgušnjavanja - sl. 5.9c). Smanjivanjem koncentracije  $\text{CO}_2$  u suvom vazduhu taj prvi maksimum postaje sve viši (sl. 5.6), što znači da se uticaj signala iz suvog vazduha znatno povećava. Taj uticaj je vidljiv naročito kod niskih koncentracija (42 - 21 [ppb]), gde signal iz suvog vazduha praktično u potpunosti prekriva signal iz čistog  $\text{CO}_2$  gasa (tabela 5.3).

Uticaj signala iz suvog vazduha na dobijene rezultate može se ilustrovati i ovim primerom. Na sl. 5.10 prikazana je zavisnost signala  $S$  od koncentracije, pri čemu signal iz suvog vazduha nije odbijen. Vidimo da se pri niskim koncentracijama javlja saturacija i iz ovakvih rezultata se ne može odrediti minimalna koncentracija.

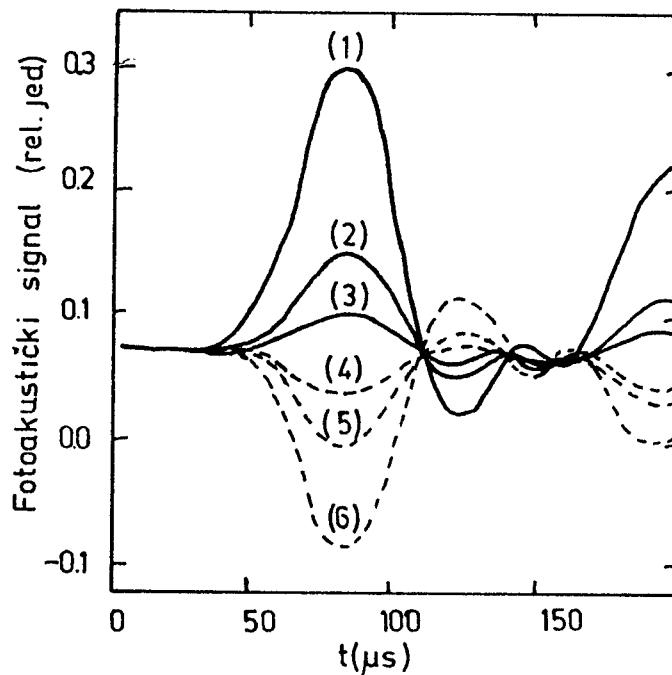


sl. 5.10

Zavisnost signala  $S$  od koncentracije, pri čemu signal iz suvog vazduha nije odbijen

#### 5.4 Uporedni pregled rezultata dobijenih iz etilena i CO<sub>2</sub>

Signale iz CO<sub>2</sub> i etilena možemo predstaviti na jednoj slici:

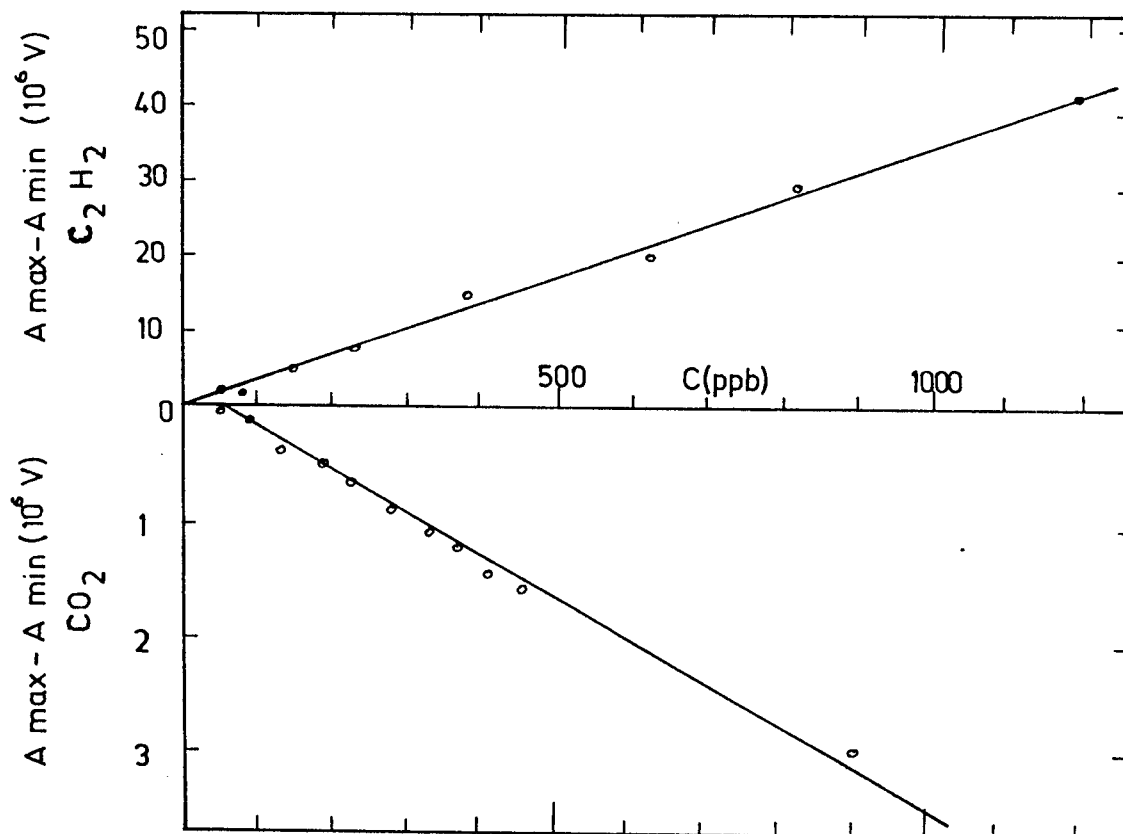


sl. 5.11

Fotoakustički signali : - etilen: [1] - 619 [ppb]; [2] - 227 [ppb]; [3] - 80 [ppb];  
 - CO<sub>2</sub>: [4] - 280 [ppb]; [5] - 440 [ppb]; [6] - 880 [ppb]

Kod etilena se prvo javlja talas zgušnjavanja, a kod CO<sub>2</sub> talas razređenja iza kojih slede talasi razređenja odnosno zgušnjavanja. Kod oba gasa se signali sa smanjivanjem koncentracije smanjuju. Možemo uočiti da se talas razređenja kod CO<sub>2</sub> i talas zgušnjavanja kod etilena javljaju na istom mestu (83 μs). Isto tako se i talas zgušnjavanja kod CO<sub>2</sub> i talas razređenja kod etilena javljaju na istom mestu (oko 130 μs) - tabele 5.2 i 5.3

Zavisnost razlike signala ( $A_{\max} - A_{\min}$ ) od koncentracije za  $\text{CO}_2$  i etilen prikazana je na sl. 5.12:



sl. 5.12

Zavisnost razlike signala ( $A_{\max} - A_{\min}$ ) od koncentracije za  $\text{CO}_2$  i etilen

Možemo videti da se kod etilena nulti signal dobija pri koncentraciji 4.18 [ppb] (vidi (5.2)), dok se kod  $\text{CO}_2$  nulti signal dobija pri koncentraciji 17 [ppb] (vidi (5.4)).

Iz ovoga sledi da se ovom aparaturom male koncentracije etilena mogu bolje detektovati nego male koncentracije  $\text{CO}_2$ . Za granicu detekcije najveći značaj ima uticaj suvog vazduha koji se kod etilena može zanemariti, dok kod  $\text{CO}_2$  to nije slučaj i prisustvo signala iz suvog vazduha predstavlja ograničavajući faktor za osetljivost merenja.

## 6. ZAKLJUČAK



## 6. ZAKLJUČAK

Za ispitivanje efekta kinetičkog hlađenja koristili smo aparaturu zasnovanu na impulsnoj pobudi, za razliku od do sada u većini ispitivanja korišćene kontinualne pobude [14,16]. Prema očekivanjima ova vrsta pobude daje bolje vremensko razlaganje od kontinualnog pobuđivanja što pruža mogućnost za ispitivanje fizičkih procesa vezanih za interakciju laserskog zračenja i gasne smeše.

Cilj ovog rada je detaljno ispitivanje mogućnosti detektovanja efekta kinetičkog hlađenja impulsnim fotoakustičkim spektrometrom. Pored toga ispitane su mogućnosti njegove primene za istraživanje relaksacionih procesa u različitim gasnim smešama pri interakciji laserskog zračenja sa njima. U tu svrhu urađena su merenja u etilenu radi dobijanja kalibracione krive pomoću koje se mogu odrediti koncentracije gasova prisutnih u tragovima, a koji apsorbuju lasersko CO<sub>2</sub> zračenje. Minimalna koncentracija koja se još može izmeriti ovom aparaturom za etilen je 4.2 [ppb], što je u dobrom slaganju sa rezultatima merenja dobijenim kontinualnom pobudom [14,16]. Slična merenja urađena su i u smeši CO<sub>2</sub> gasa sa suvim vazduhom kod koga dolazi do hlađenja pri apsorpciji CO<sub>2</sub> laserskog zračenja. U ovom slučaju dobijena je zavisnost fotoakustičkog signala od koncentracije u opsegu od dva reda veličina. Ekstrapolirana granica detekcije (odgovara odnosu signal/šum jednakom jedinici) je određena na 17 [ppb] CO<sub>2</sub>.

U radu je takođe pokazan uticaj vodene pare i drugih primesa na signale koji se u tom slučaju dobijaju. Naime, vodena para apsorbuje CO<sub>2</sub> lasersko zračenje sa  $\lambda = 10.532 \mu\text{m}$  i to dovodi do povećanja signala koji se dobijaju, ali prisustvo CO<sub>2</sub> daje invertovan signal koji smanjuje dobijeni signal. U zavisnosti od koncentracije prisutnog CO<sub>2</sub> to smanjenje će biti više ili manje izraženo. Koncentracija određena na osnovu tako smanjenog signala biće znatno niža od stvarne koncentracije ispitivanog gasa.

Dobijeni rezultati pokazuju da se ova aparatura može koristiti za praćenje malih koncentracija gasova kao i da sa neznatnim poboljšanjem (ubacivanjem merača pritiska) mogu odrediti relaksacioni procesi.

## 7. LITERATURA

## 7. LITERATURA

- [1]- D. Bićanić: "*Photoacoustic and Photothermal Phenomena III*"; Springer-Verlag, Berlin, 1992.
- [2]- A.G. Glass, *Opto electronic*, **1**, 174 (1969)
- [3]- A.A.G. Bell, *Am. J. Sci.*, **20**, 306 (1880)
- [4]- M.N. Veyngеров, *ANSSSR*, **19**, 687 (1938)
- [5]- R.R. Patty; G.M. Russwurn; W.A. McClenney; D.R. Morgan, *Appl. Opt.*, **13**, 2850 (1974)
- [6]- A.D. Devir; U.P. Oppenheim, *Appl. Opt.*, **8**, 2121 (1969)
- [7]- В.И. Жаров; В.С. Летохов: "*Лазерная оптико-акустическая спектроскопия*". Наука, Москва, 1984.
- [8]- О. Звелто: "*Физика лазеров*", Мир, Москва, 1979.
- [9]- Arnold L. Bloom: "*Gas Lasers*", John Wiley & sons, Inc., New York, 1968.
- [10]- P. Vujković-Cvijin; M. Terzić; D.D. Markušev; A.Đ. Petrović; J. Jovanović-Kurepa; G.H. Atkinson, *J. de Physique IV*, **1**, 477 (1991)
- [11]- R.L. Taylor; S. Bitterman, *Reviews of Modern Physics*, **41**, 1 (1969)
- [12]- Tadashi Aoki; Mikio Katayama, *Appl. Phys.*, **10**, 10 (1971)
- [13]- A.D. Wood; M. Camac; E.T. Gerry, *Appl. Opt.*, **8**, 1887 (1971)
- [14]- Markus W. Sigrist, *J. Appl. Phys.*, **60**, 83 (1986)
- [15]- Gary A. West; Joseph J. Barrett; Donald R. Siebert, *Rev. Sci. Instrum.*, **54**, 7 (1983)
- [16]- P.L. Meyer; M.W. Sigrist, *Rev. Sci. Instrum.*, **61**, 7 (1990)
- [17]- Д.О'Ши; Р.Коллен; У. Родс: "*Лазерная техника*", Атомиздат, Москва, 1980.

UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
KLJUČNA INFORMACIJSKA DOKUMENTACIJA

RBR	Redni broj:	
IBR	Identifikacioni broj:	
TD	Tip dokumentacije:	MONOGRAFSKA DOKUMENTACIJA
TZ	Tip zapisa:	TEKSTUALNI ŠAMPANI MATERIJAL
VR	Vrsta rada:	DIPLÓMSKI RAD
AU	Autor:	Petrović IVANA
MN	Mentor:	dr MIRA TERZIĆ
NR	Naslov rada:	KINETIČKO HLAĐENJE U SMEŠI CO <sub>2</sub> GASA SA VAZDUHOM INDUKOVANO IMPULSNIM ZRAČENJEM CO <sub>2</sub> LASERA
JP	Jezik publikacije:	SRPSKI ( latinica / ćirilica )
JI	Jezik izvoda:	SRPSKI / ENGLESKI
ZP	Zemlja publikovanja:	SR JUGOSLAVIJA
UGP	Uže geografsko područje:	VOJVODINA
GO	Godina:	1994
IZ	Izdavač:	AUTORSKI REPRINT

MA Mesto i adresa:

Prirodno-matematički fakultet, INSTITUT ZA FIZIKU  
21000 Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 4

FO Fizički opis rada: (broj poglavlja/strana/lit. citata/tabela  
slika/ grafikona/priloga)

BR. POGLAVLJA: 7  
BR. STRANA: 40  
BR. TABELA: 3  
BR. SLIKA: 21

NO Naučna oblast:

FIZIKA

ND Naučna disciplina:

ATOMSKA FIZIKA

PO Predmetna odrednica/Ključne reči:

UDK

ČU Čuva se:

VN Važna napomena:

IZ Izvod:

[Empty box for the abstract content]

DP Datum prihvatanja teme od strane NN Veća

DO Datum odbrane

KO Članovi komisije (naučni stepen/ime i prezime/zvanje/Fakultet)

1. Predsednik:

dr IVAN JANIĆ, REDOVNI PROFESOR  
PMF, NOVI SAD

2. Član:

dr MIRA TERZIĆ, DOCENT  
PMF, NOVI SAD

3. Član:

dr MIROSLAV VEŠKOVIC, DOCENT  
PMF, NOVI SAD