

Darstellung laufender Arbeiten  
zum Projekt  
EPATIKA  
an der HHU



25.02.2021  
Video-PA



## Inhalt:

Prinzip der Photoakustik-Spektroskopie

Komponenten der Messaufbauten

Spektroskopische Randbedingungen

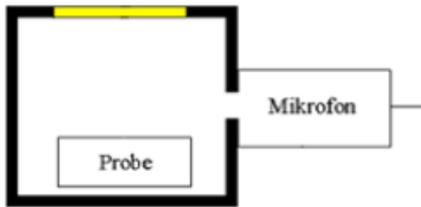
surface acoustic wave SAW Detektoren zur Korrespondenz  
zwischen Photoakustik und Thermoakustik

Erfassungsgrenzen - Rolle des Sauerstoffs bei Messungen in Luft

Einfluss des Umgebungsschalls auf Spurengasmessungen

Messungen zum Verständnis akustischer Resonatoren

# Realisierung des photoakustischen Effektes



$$\text{Log} \left( \frac{I}{I_0} \right) = \epsilon \cdot p_a \cdot d$$

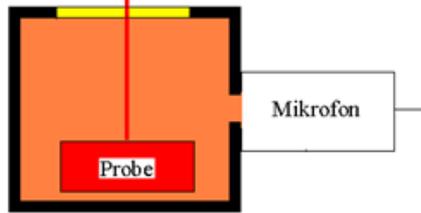
Lambert-Beersches Gesetz

$p_a$ : Ausgangsdruck/Konzentration

$D$ : Schichtdicke

$I_0$ : Ausgangsintensität

$I$ : Intensität nach Absorption

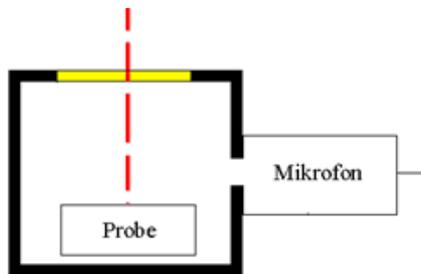


$$E_p = \frac{1}{f_m} \cdot P$$

$E_p$ : Pulsenergie,

$F_m$ : Modulationsfrequenz,

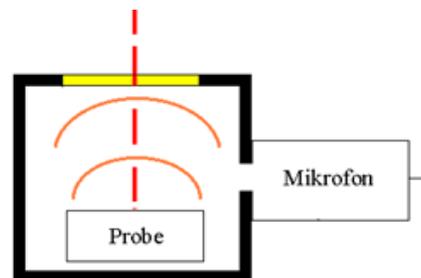
$P$ : Leistung Strahlungsquelle



$$\Delta T = \frac{E_p}{C_v}$$

$\Delta T$ : Temperaturdifferenz

$C_v$ : Wärmekapazität



$$\Delta p = \Delta T \cdot \frac{nR}{V}$$

$\Delta p$ : Druckdifferenz

$V$ : Volumen,  $R$ : Gaskonstante

## Prinzipaufbau einer Photoakustikapparatur



Puls-  
Laserdioden

gepulste/  
gechoppte  
Lichtquellen

akustischer  
Resonator

Mikrophon  
Stimmgabeln  
Cantilever

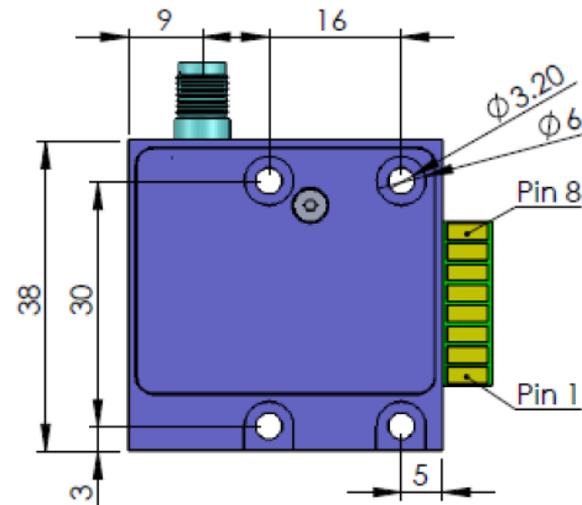
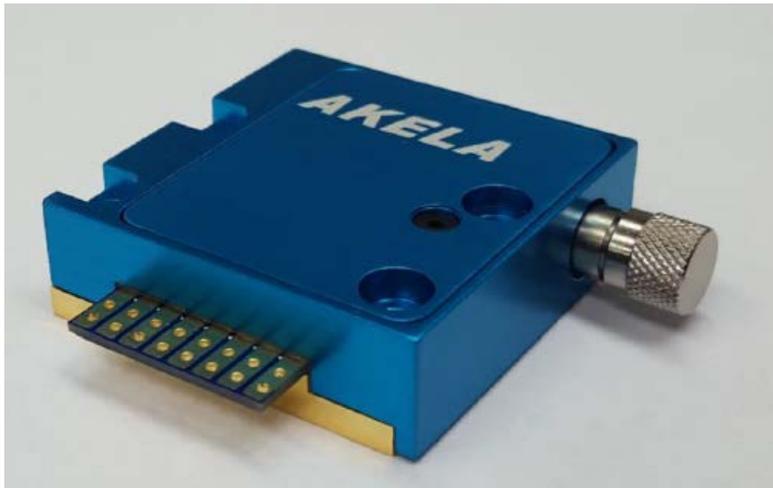
tauglich zur Messung  
hoher Drücke

## Anforderungen an die Lichtquelle:

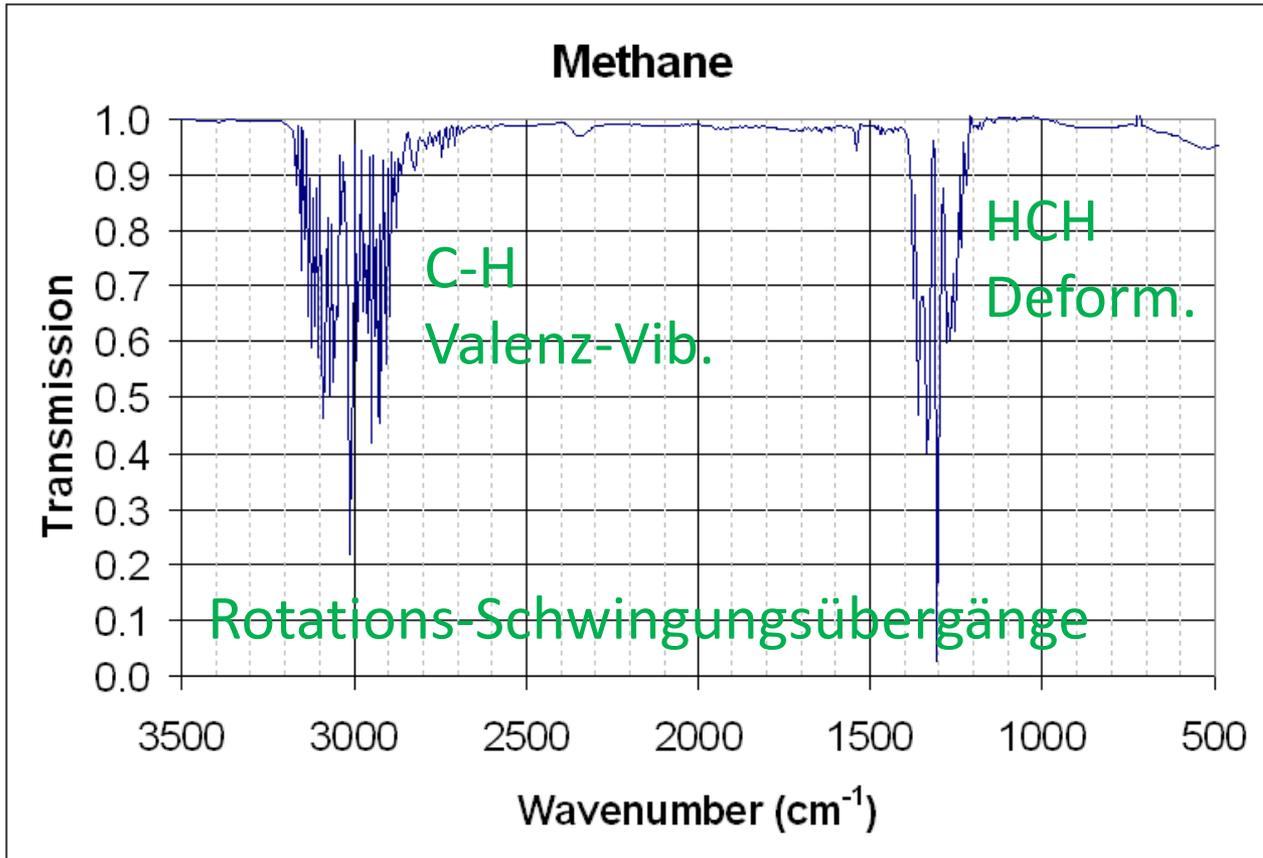
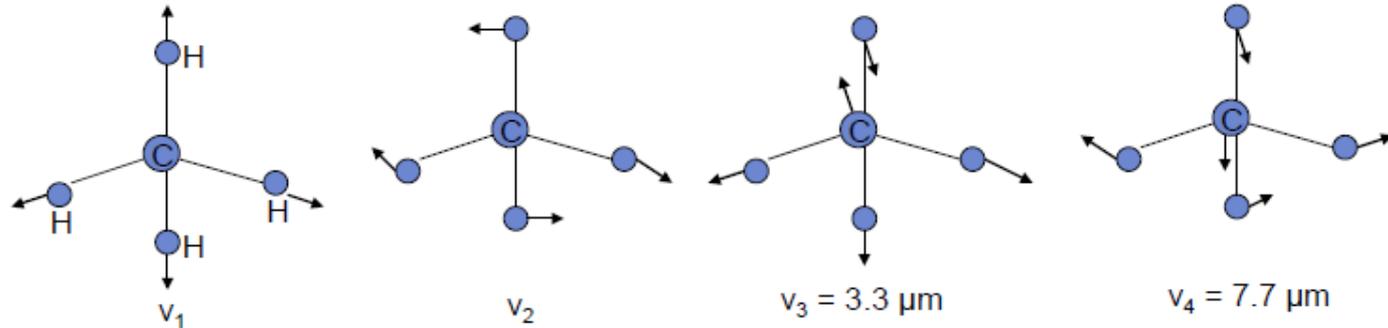
- 1) Anregungswellenlänge muss Alkane anregen: 1660 -1690 nm
- 2) Ausreichende Leistung zur Messung kleiner Konzentrationen

$$I_{\text{PAS}} \sim I_{\text{Laserdiode}}$$

Laserdiode TRIO-1680-3,5W-FC200 / 2 Dioden, eine SMA-Faser  
 Damit kann die Lichtquelle gleichzeitig Licht zweier Wellenlängen emittieren.

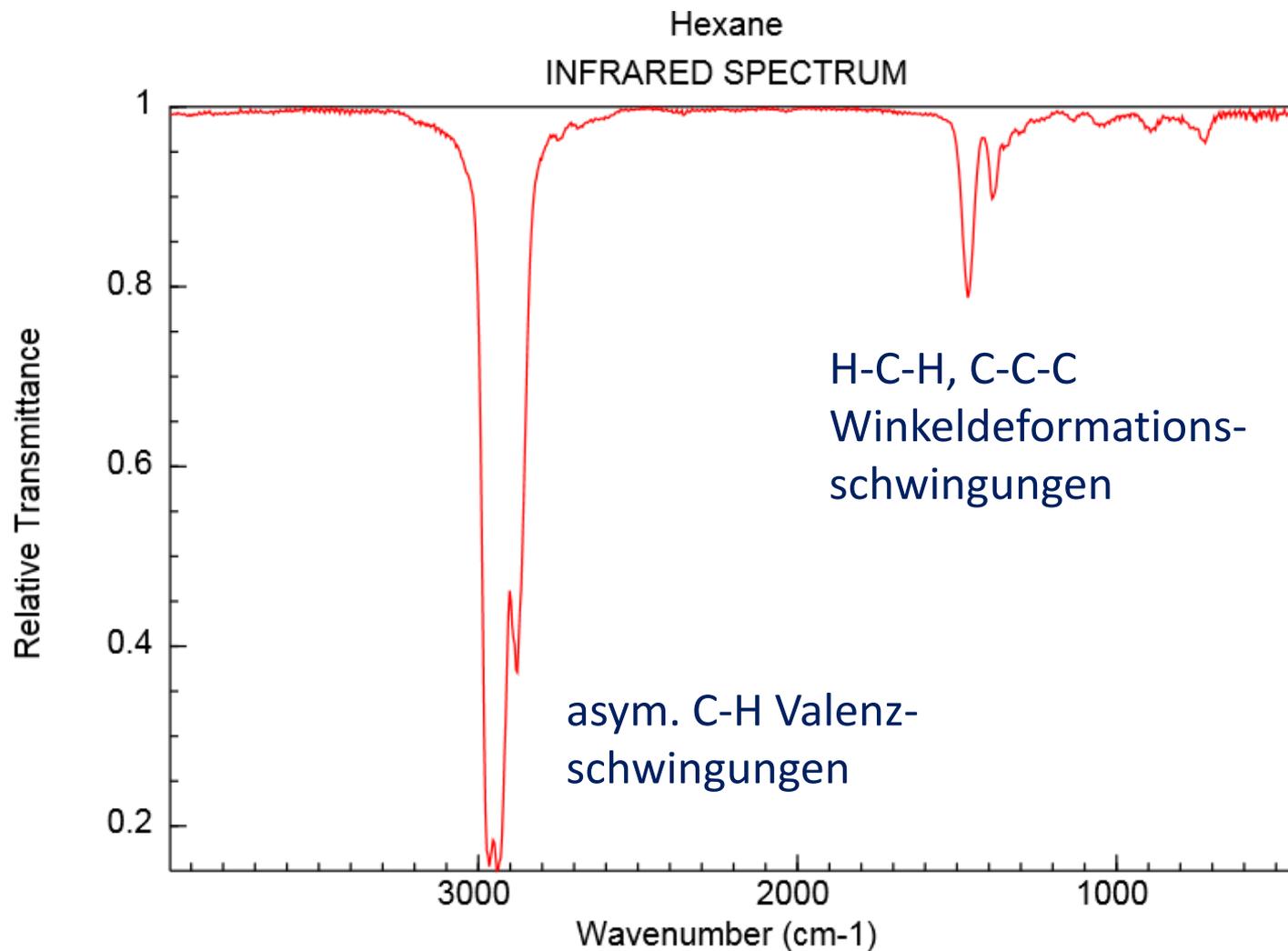


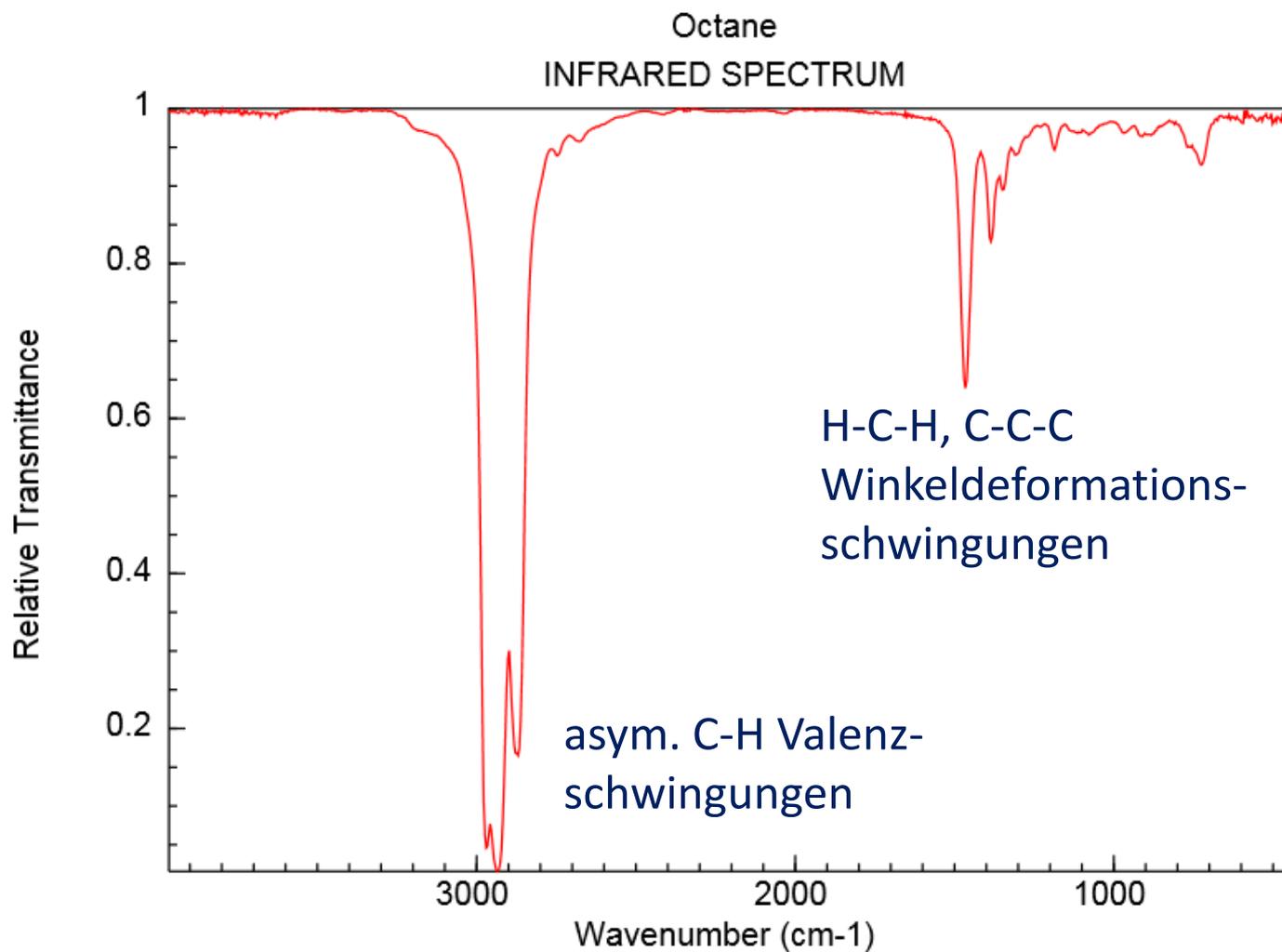
# PAS-Messungen an Methan



Fundamentalschwingungen  
des Methans

$3.3 \mu\text{m} \leftrightarrow 3030 \text{ cm}^{-1}$





Fazit: Über die Frequenzen der Fundamentalschwingungen gelingt kaum eine Aussage, welche Alkane vorliegen.

Unterschiede zwischen den Valenzschwingungen der Molekülen gibt es aber über die Anharmonizitätsterme  $x_{\text{anharmon}}$ .

Der Valenzschwingungen bei unterschiedlichen Kettenlängen haben unterschiedliche Anharmonizitäten.

Diese Unterschiede in den Schwingungsfrequenzen verstärken sich bei Oberschwingungen.

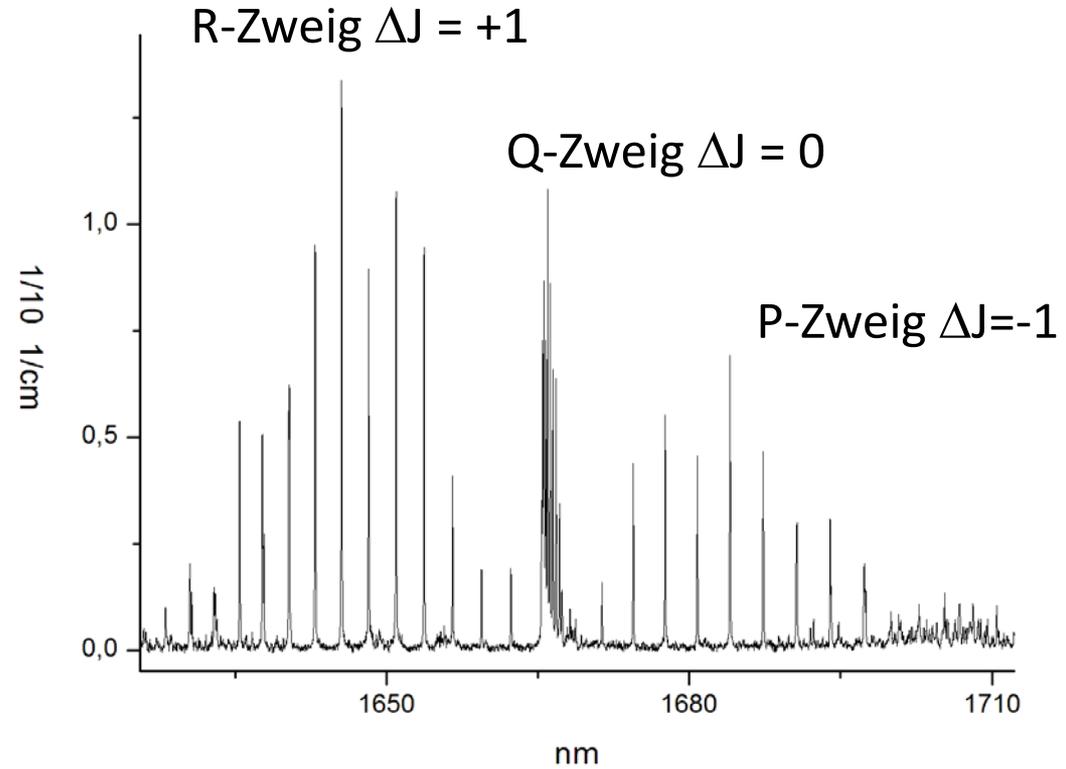
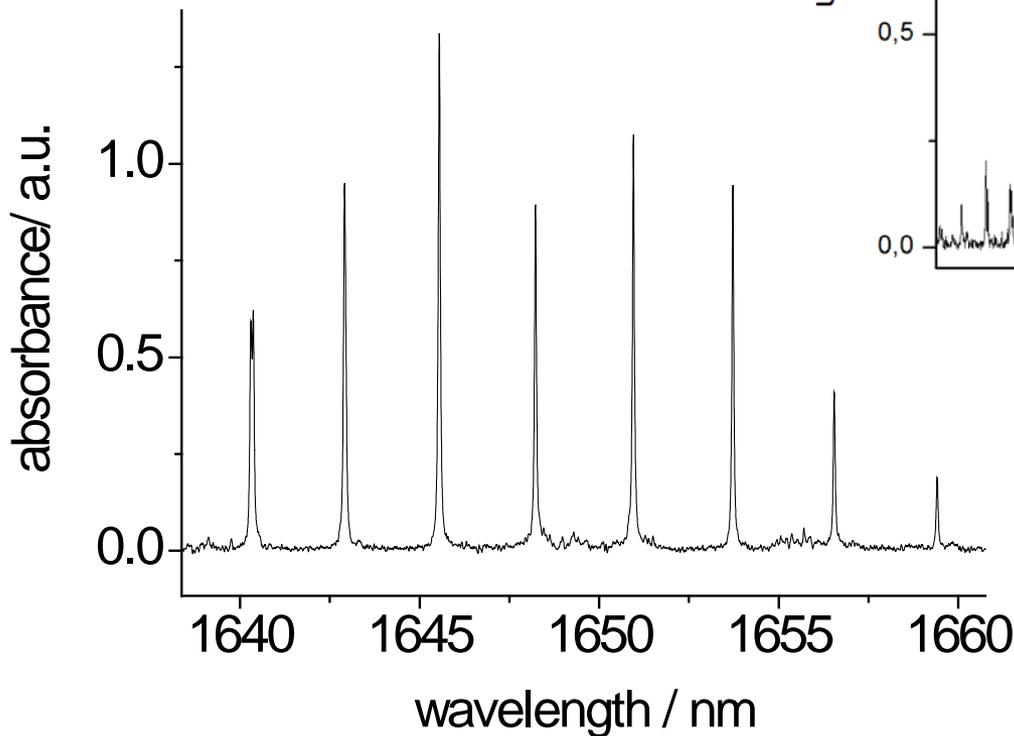
$$\nu = \nu_0(v+1/2) - x_{\text{anharm}} \cdot \nu_0(v+1/2)^2 + \dots$$

$\nu_0$ : Frequenz harmon. Oszillator,  $v$ : Schwingungsquantenzahl

# Methan

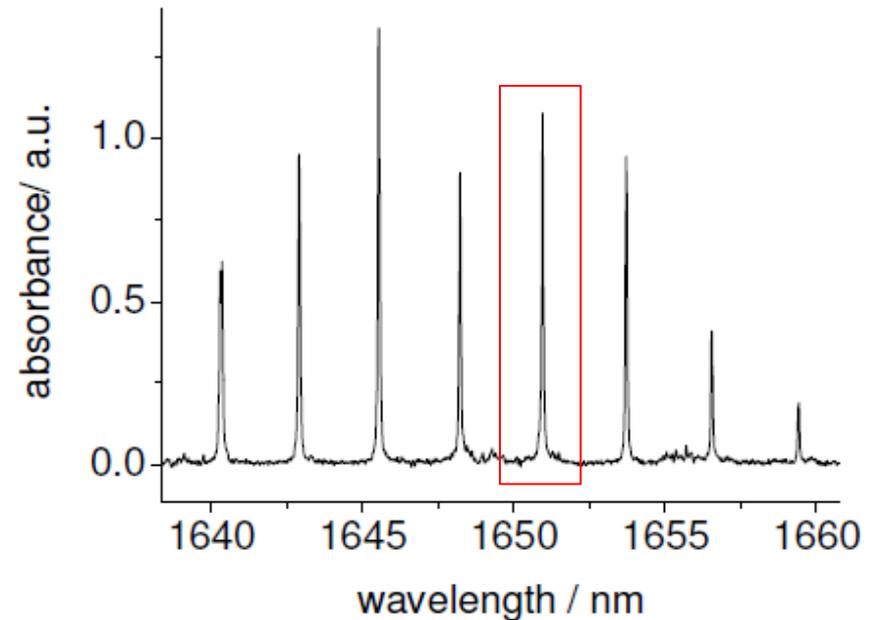
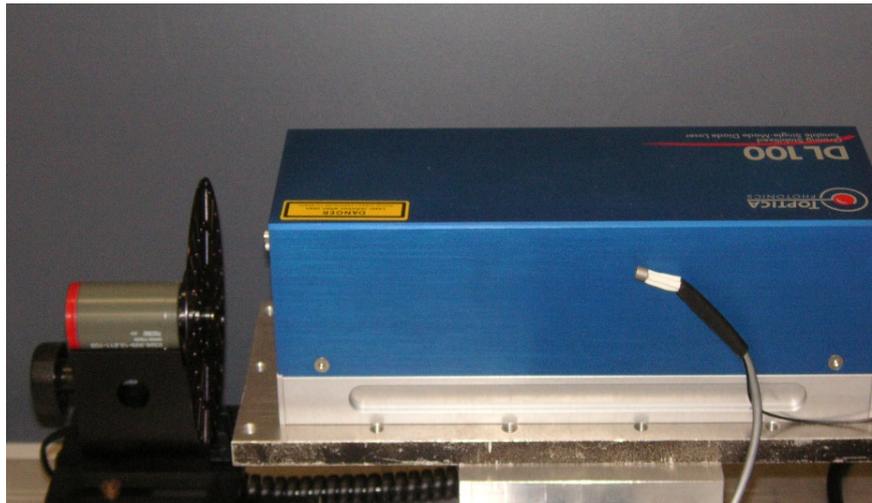
## 1. Oberschwingung von $\nu_3$

Absorptionsquerschnitt  
ungefähr 100 x geringer



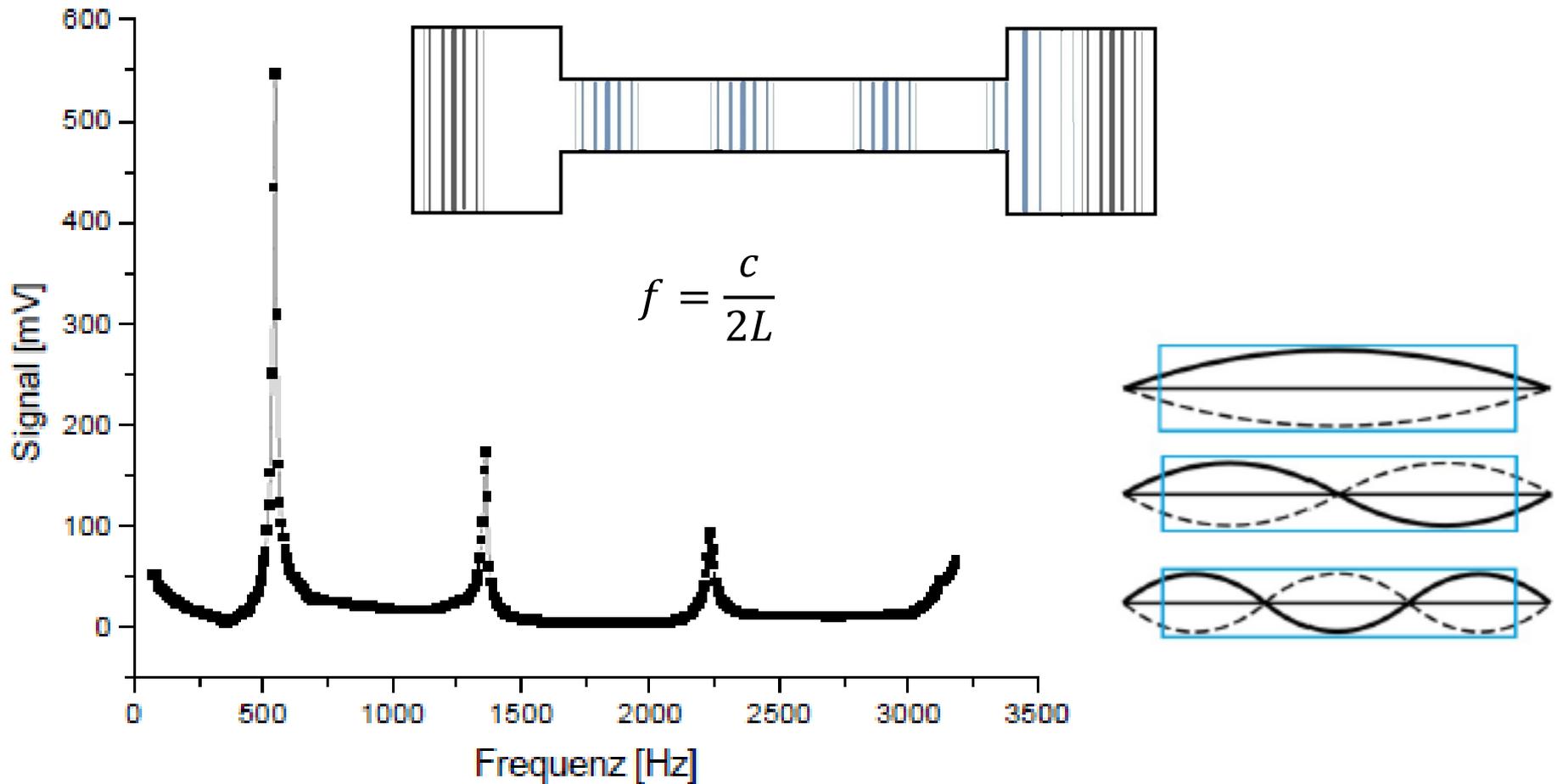
$1651 \text{ nm} \leftrightarrow 6057 \text{ cm}^{-1}$

## spezifische Anregung der Methanmoleküle



Halbleiterdiodenlaser Modell DL 100 von Toptica mit der Diode vom Typ LD-1650-0015-AR-1. Durchstimmbare Emissionswellenlänge von 1650 bis 1675 nm. Die Ausgangsleistung bei 1651nm beträgt 15mW.

# PAS-Gaszellen als akustischer Resonatoren – Aufbau stehender Wellen



F: Resonanzfrequenz, L: Resonatorlänge c: Schallgeschwindigkeit

## Schallempfänger - MEMS Mikrophone

MEMS - Microelectromechanical Systems

MEMS-Kondensatormikrophone sind Mikrophone, bei denen die elektrische Kapazität ändernde Mikromembran direkt auf dem Silizium-Wafer geätzt wird.



$$\Delta U \sim \Delta p$$

Der Schalldruck ist direkt proportional zur erzeugten Spannung.

2.95mm x 3.76mm x 1.10mm

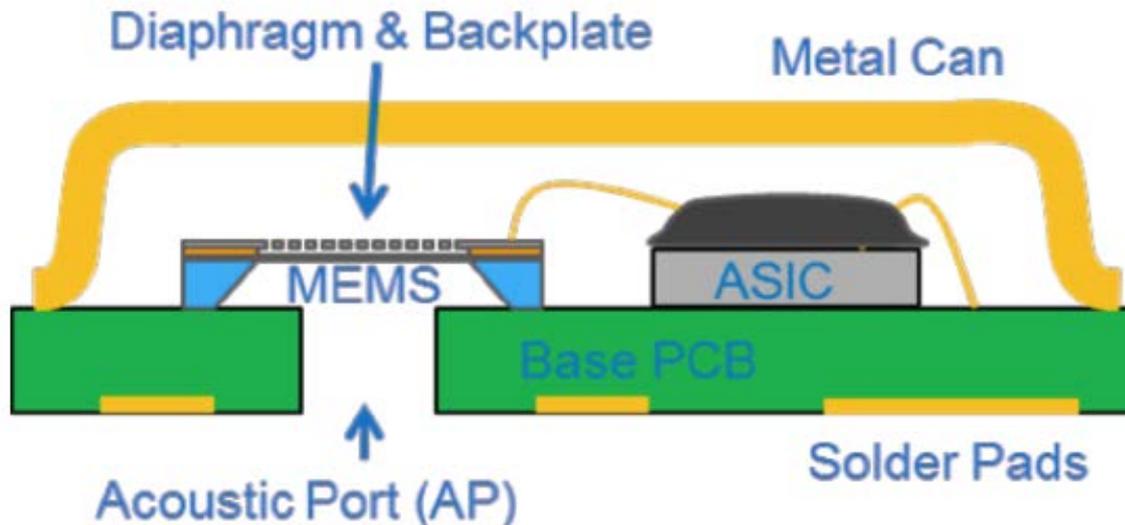
**Empfindlichkeit: 120 mV/Pa**

# MEMS-Membran-Mikrophone



kleine Poren im Diaphragma  $\Leftrightarrow$  Problem bei hohen Drücken, lange Messzeiten

## Aufbauschema MEMS-Mikrophon



ASIC: application specific integrated circuit

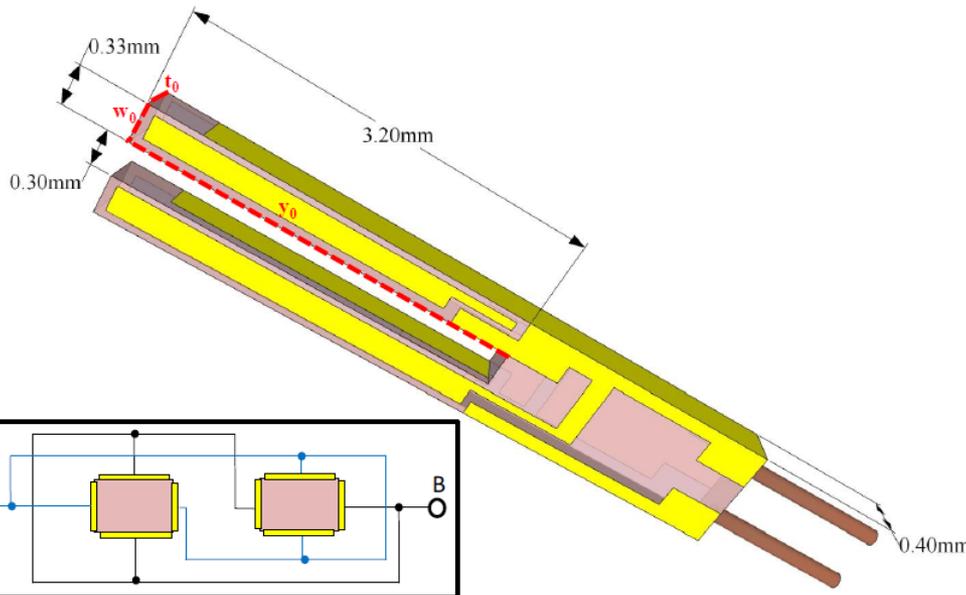
Lötkontakte

# Stimmgabel als Schallaufnehmer



$$f = \frac{1.875^2}{2\pi l^2} \sqrt{\frac{EI}{\rho A}}$$

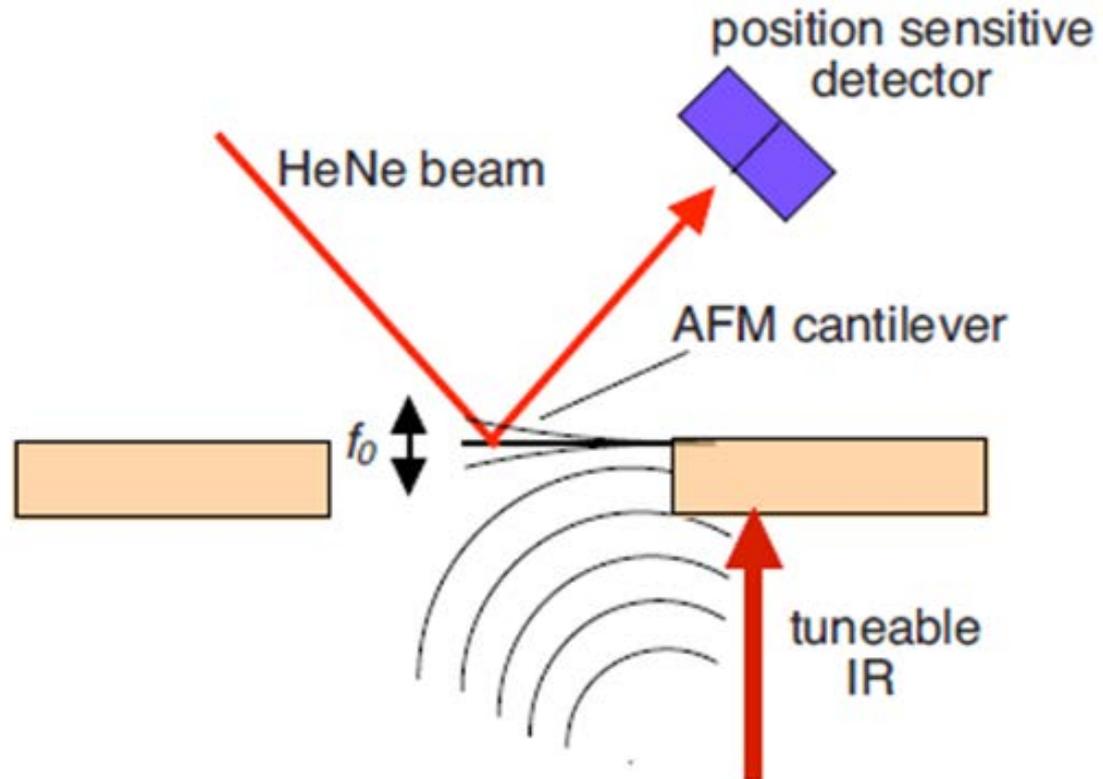
- $f$  is the frequency the fork
- $l$  is the length of the prongs
- $E$  is the Young`s modulus of the material of the fork.
- $I$  is the second moment of area of the cross-section .
- $\rho$  is the density of the material the fork
- $A$  is the cross-sectional area of the prongs



P. Patimisco, G. Scamarcio, F. Tittel, V. Spagnolo, "Quartz-enhanced Photo-acoustic spectroscopy: A Review", Sensors 2014, 14, 6165-6206

## alternative Schalldetektion - AFM-Cantilever

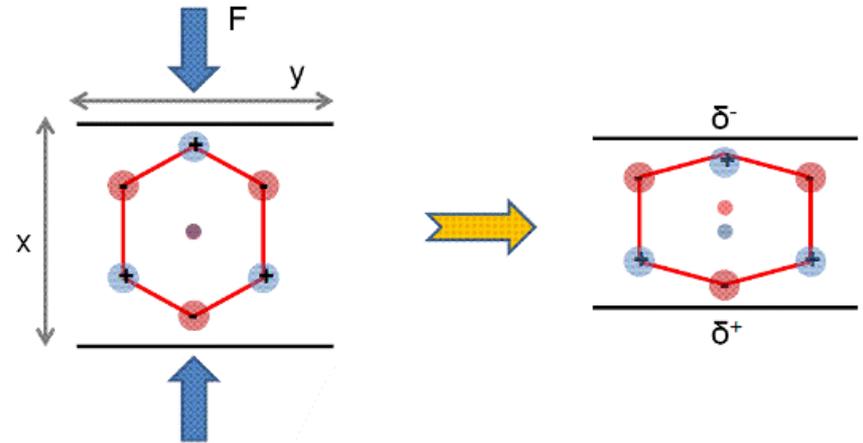
analog zur atomaren  
Kraftmikroskopie



B. Adamson, J. Sader, E. Bieske,  
photoacoustic detection of gases using microcantilevers,  
J. Applied Physics, 2009, 106, 114510

# Piezo-elektrisches Mikrophon VM1001

Größe: 3.76 mm x 2.95 mm x 1.3 mm



Piezo-Effekt: Kraft- (Druck-) Einwirkung auf einen Piezokristall erzeugt eine Spannung.

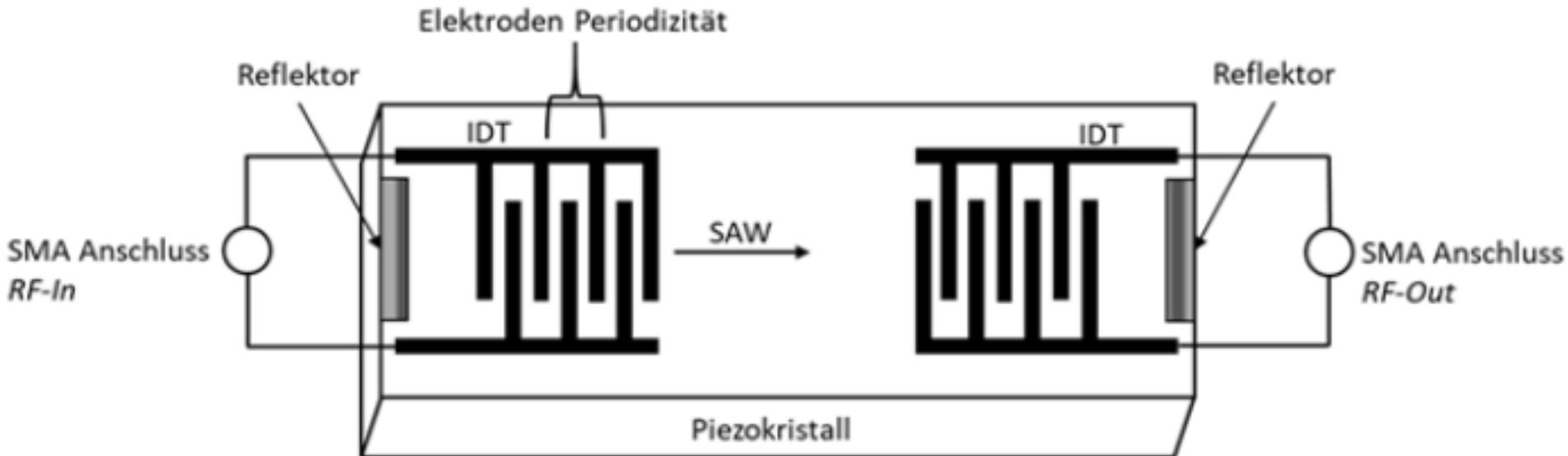
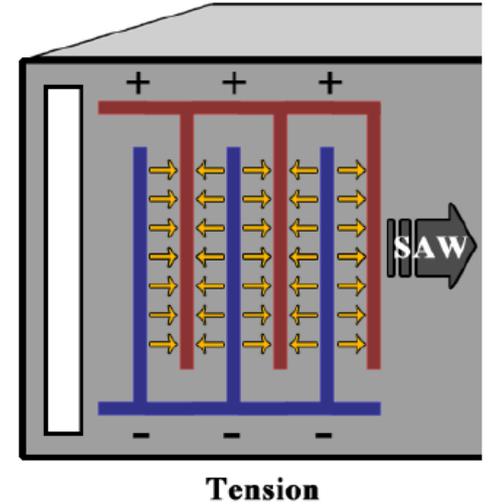
Empfindlichkeit  
12 mV / Pa

Funktionstüchtigkeit bisher bis 175 bar getestet.

# Detektionsprinzip: SAW surface acoustic waves

Oberflächenwellen auf piezoelektrischen Kristallen

$$\lambda v = c$$



Die Frequenz der Oberflächenwellen kann durch äußere Störungen verändert werden  $\Leftrightarrow$  Sensor- / Detektorprinzip.

$$\frac{\Delta f}{f_0} = \frac{\Delta v}{v_{\text{acoustic}}} = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial m} \Delta m + \frac{\partial v}{\partial \sigma} \Delta \sigma + \frac{\partial v}{\partial c} \Delta c + \frac{\partial v}{\partial \varepsilon} \Delta \varepsilon + \frac{\partial v}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial v}{\partial P} \Delta P + \frac{\partial v}{\partial \eta} \Delta \eta + \frac{\partial v}{\partial \rho} \Delta \rho \dots \right)$$

$$\lambda v(p, T) = c(p, T)$$

Photoakustik /

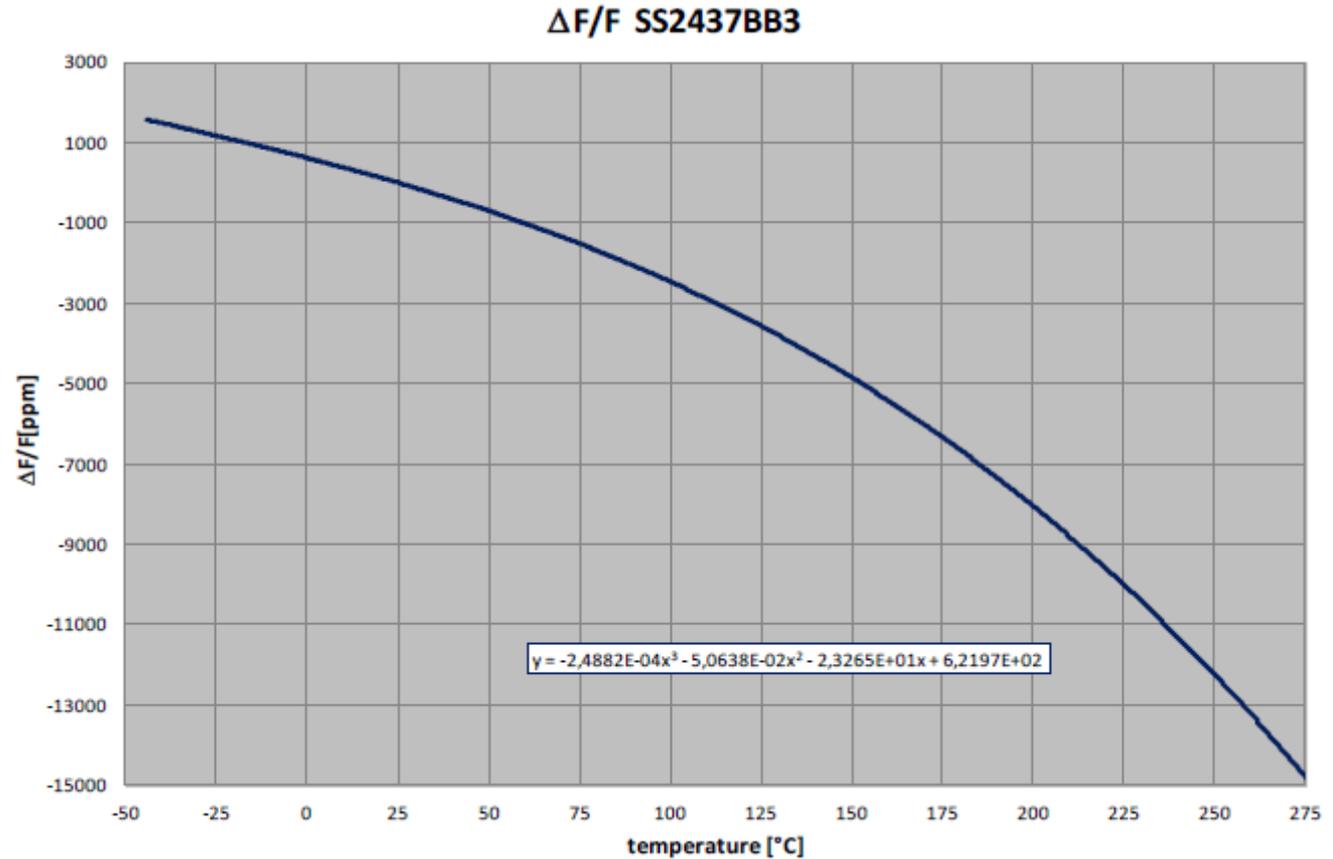
Thermoakustik:

$$\frac{\Delta f}{f_0} = \frac{\Delta v}{v_{\text{akustisch}}} = \frac{1}{v} * \left( \frac{\partial v}{\partial T} * \Delta T + \frac{\partial v}{\partial P} * \Delta P + \frac{\partial v}{\partial p} * \Delta p \dots \right)$$

T: Temperatur, P: Druck,  $p$ : Dichte

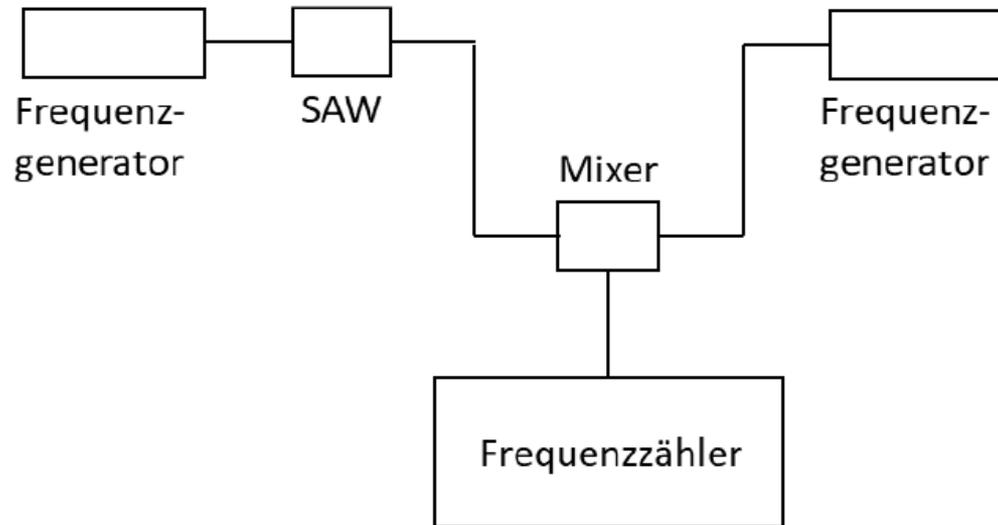
Ansprech-  
empfindlichkeit  
Temperatur

1° K  
entsprechen  
60 KHz  
bei 25°C



Temperature coefficient of frequency	$TC_F$			
$\alpha$		$-2.49 \cdot 10^{-4}$		ppm/K <sup>3</sup>
$\beta$		$-5.06 \cdot 10^{-2}$		ppm/K <sup>2</sup>
$\gamma$		-2.32		ppm/K
$\delta$		622		ppm

$$\Delta F/F_n = \alpha * T^3 + \beta * T^2 + \gamma * T + \delta \text{ with } T \text{ in } ^\circ\text{C}$$



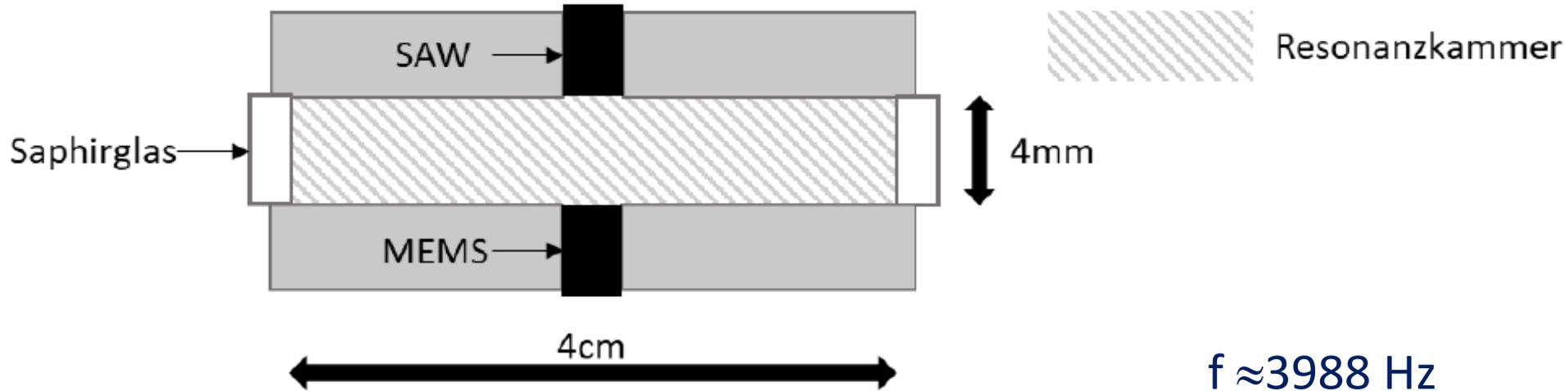
## SAW-Sensor - Messprinzip:

Die durch Temperaturänderung / Druckänderungen (Schall) erzeugte Frequenzänderung wird mit der Referenzfrequenz verglichen. Die Frequenzdifferenz ist dann ein Maß für die kombinierte Temperatur-/ Druckänderung.

# Messzelle für PAS- / SAW-Detektion

Zellkörper: PEEK

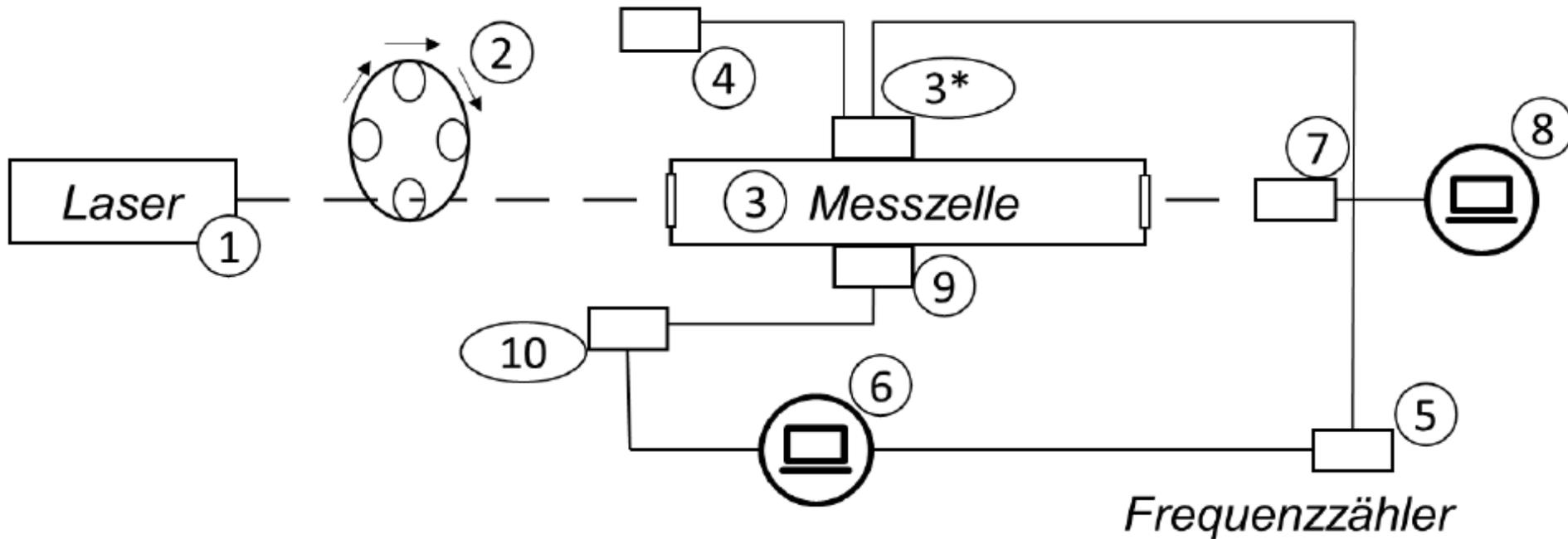
zylindrischer Kanal, Volumen: 0.5 cm<sup>3</sup>



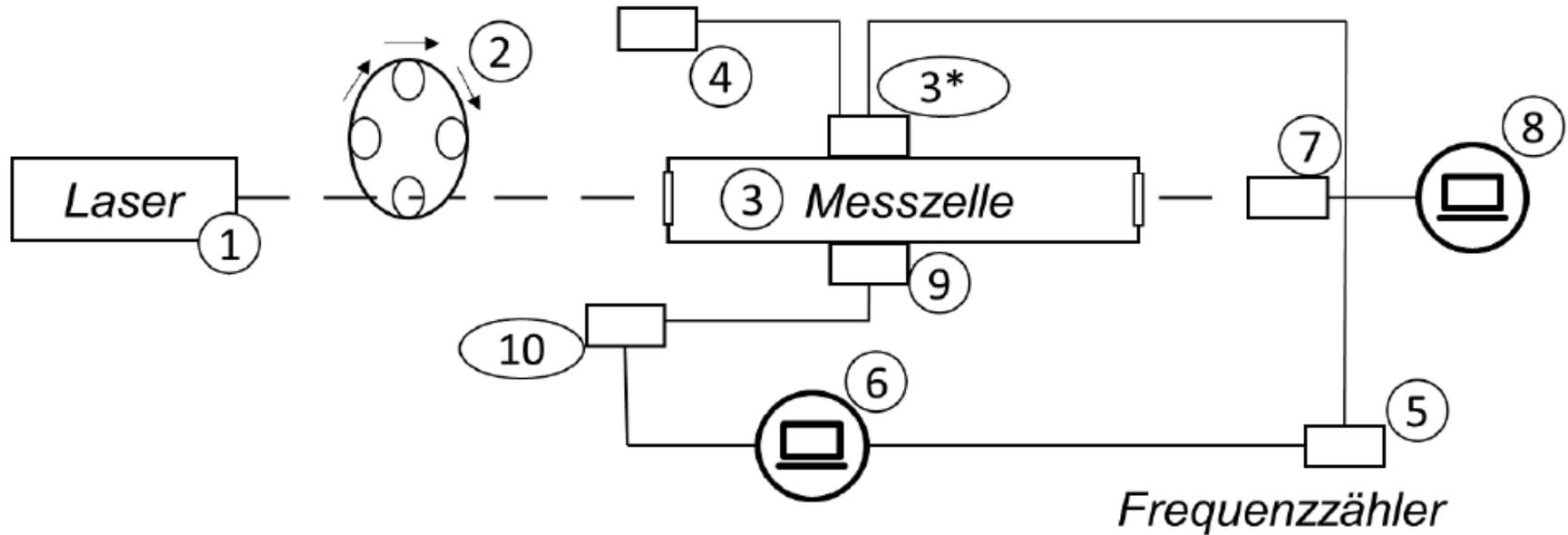
longitudinale Resonanzfrequenz  $f$ : 
$$f(T) = \frac{c(T)}{2L_R + \delta}$$

$L_R$ : physikalische Länge,  $\delta$ : Mündungskorrektur,  $T$ : Temperatur,  $c$ : Schallgeschwindigkeit

## Schematische Darstellung der PAS-/ SAW Apparatur



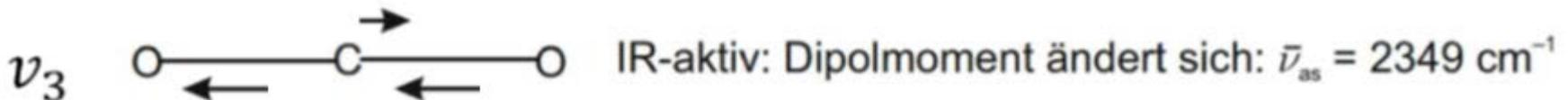
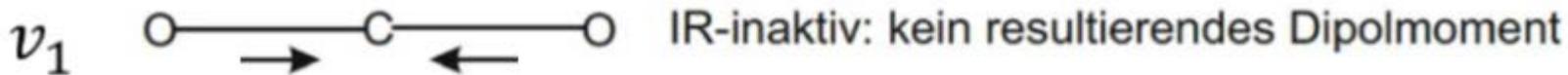
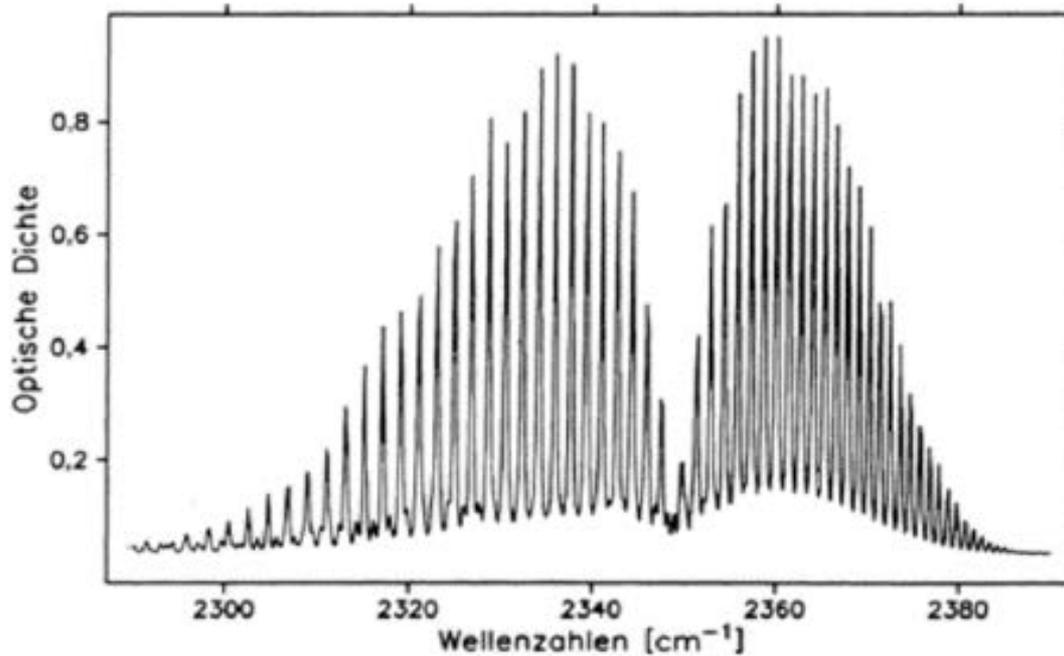
- 1) Laser, 2) Chopper, 3) Messzelle mit integriertem SAW-Resonator/ 3\*SAW-Resonator, 4) Frequenzgenerator, 5) Frequenzzähler, 6) Computer mit der Software „Thermite“, 7) Diode, 8) Multimeter, 9) Mikrofon, 10) USB-Audio-Interface



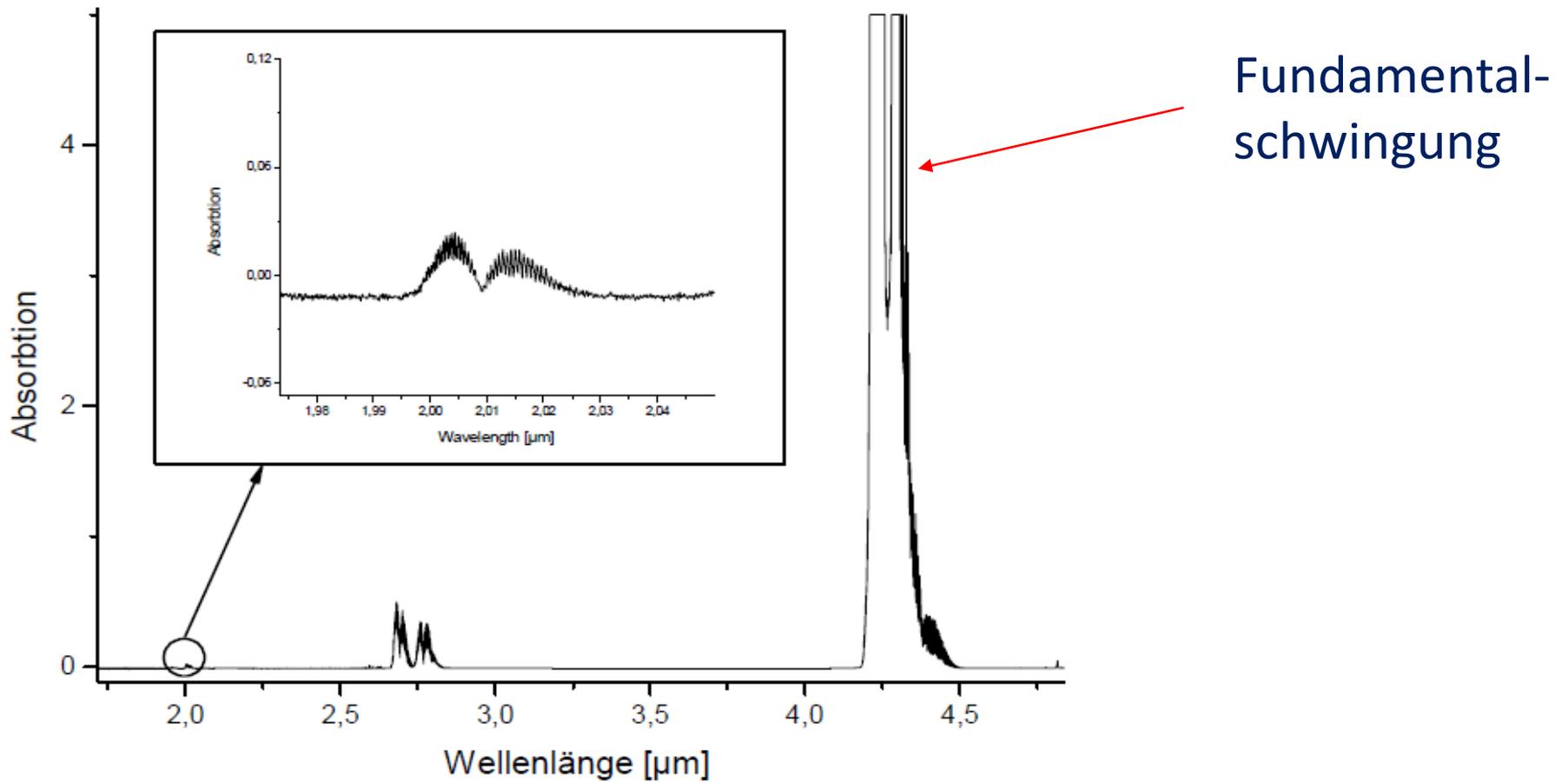
1.	Laser (Marke: Toptica, Sonderanfertigung, Wellenlänge: 2723nm, Leistung: 6,5mW)
2.	Chopper (Marke: Scitec ,Modell: C-995)
3.	Messzelle (PEEK Gehäuse, Saphirglasfenster)
4.	Frequenzgenerator (Marke: Walfront, Modellnummer: RLSB524, Chip: ADF4531)
5.	Surface Acoustic Wave Resonator (Marke: Murata, Modell: SF2124E <sup>52</sup> )
6.	Frequenzmischer (Marke: Walfront, Modell: HMC213)
7.	Frequenzzähler (AIM TTI, Modell: TF930)
8.	Mikrofon (Marke KNOWLES: ,Modell: SPM0408LE5H-TB, MEMS)
9.	USB-Audio-Interface (Marke: Focusrite, Modell: 2i2 3rd Gen)

Tabelle 1: Gerätschaften des experimentellen Aufbaus.

# Rotations-Schwingungsspektrum des CO<sub>2</sub> im mittleren IR-Bereich



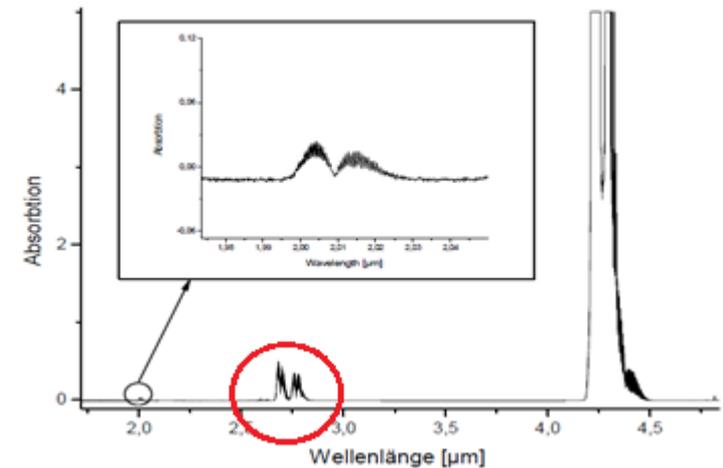
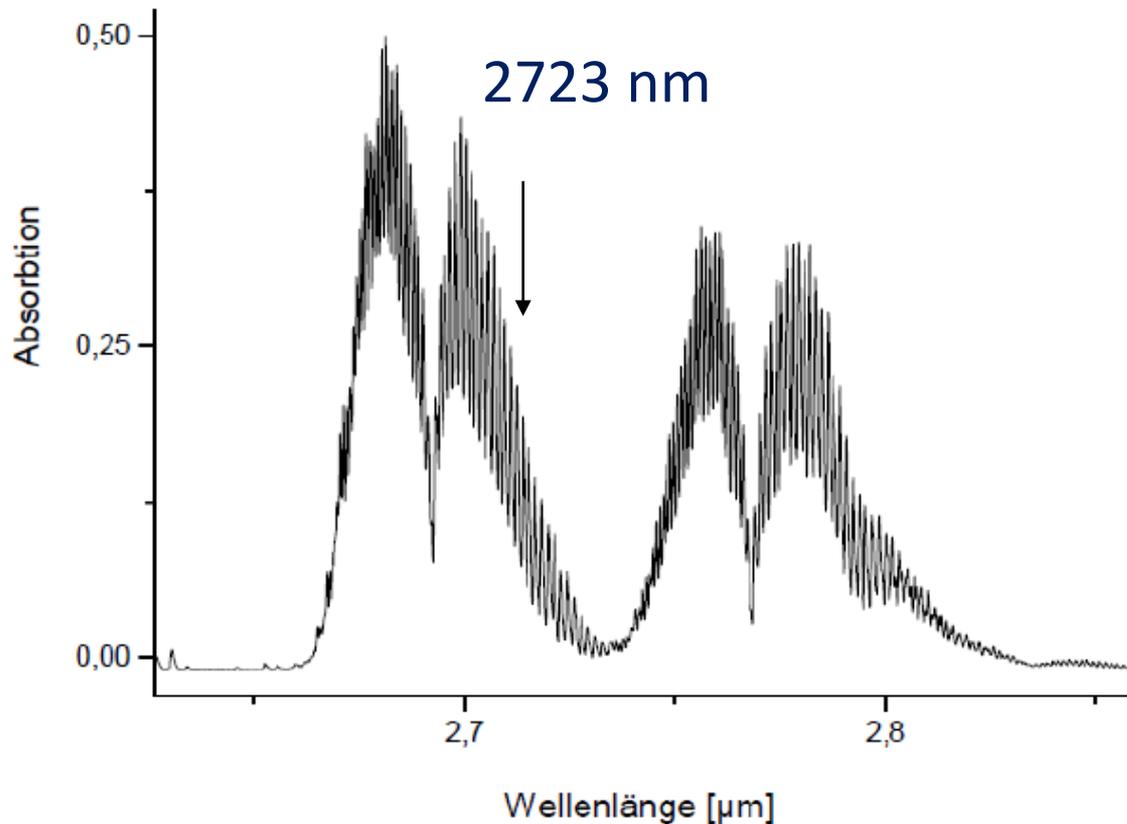
# Signalstärken von Fundamental- u. Oberschwingungen des CO<sub>2</sub>



Faustregel: Signalverhältnis Fundamental- / 1. Oberschwingung :  
100:1

# Zur Messung von PAS- und SAW-Signalen Anregung eines Rotations-Schwingungsübergangs des (0,2,1) Systems

$$(v_1, v_2, v_3)$$



# Schallpegelmessungen im Bereich der Resonanzfrequenz

Schallpegel [mV] für 3897,7 Hz Choppingfrequenz

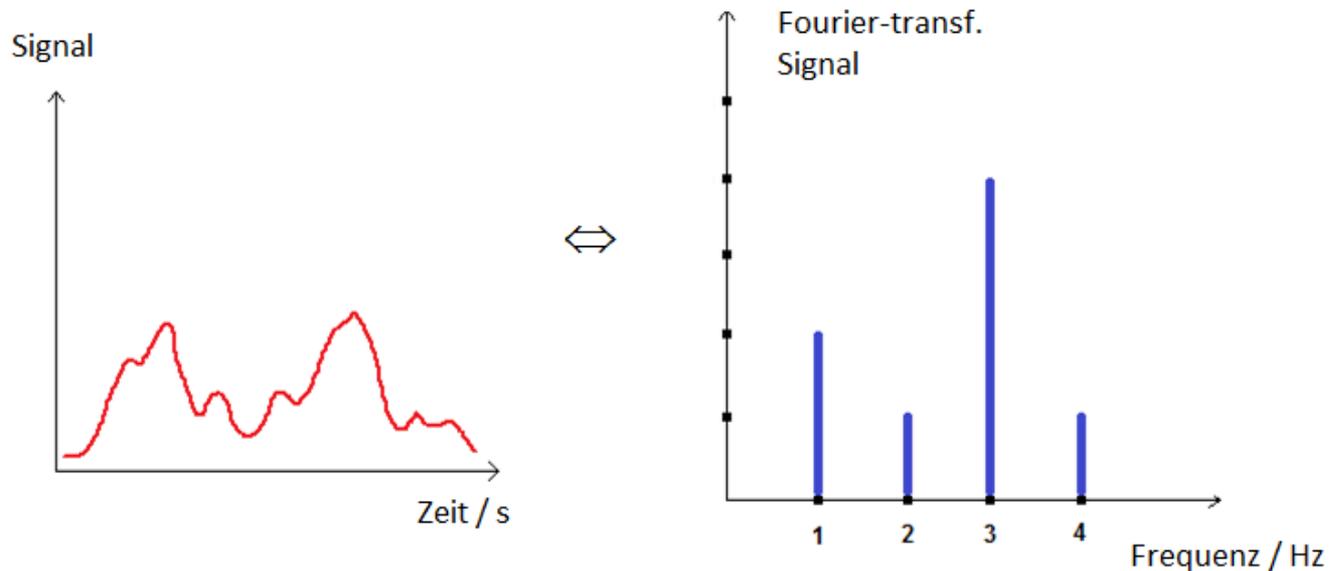


Schallpegel [mV] für 4000 Hz Choppingfrequenz



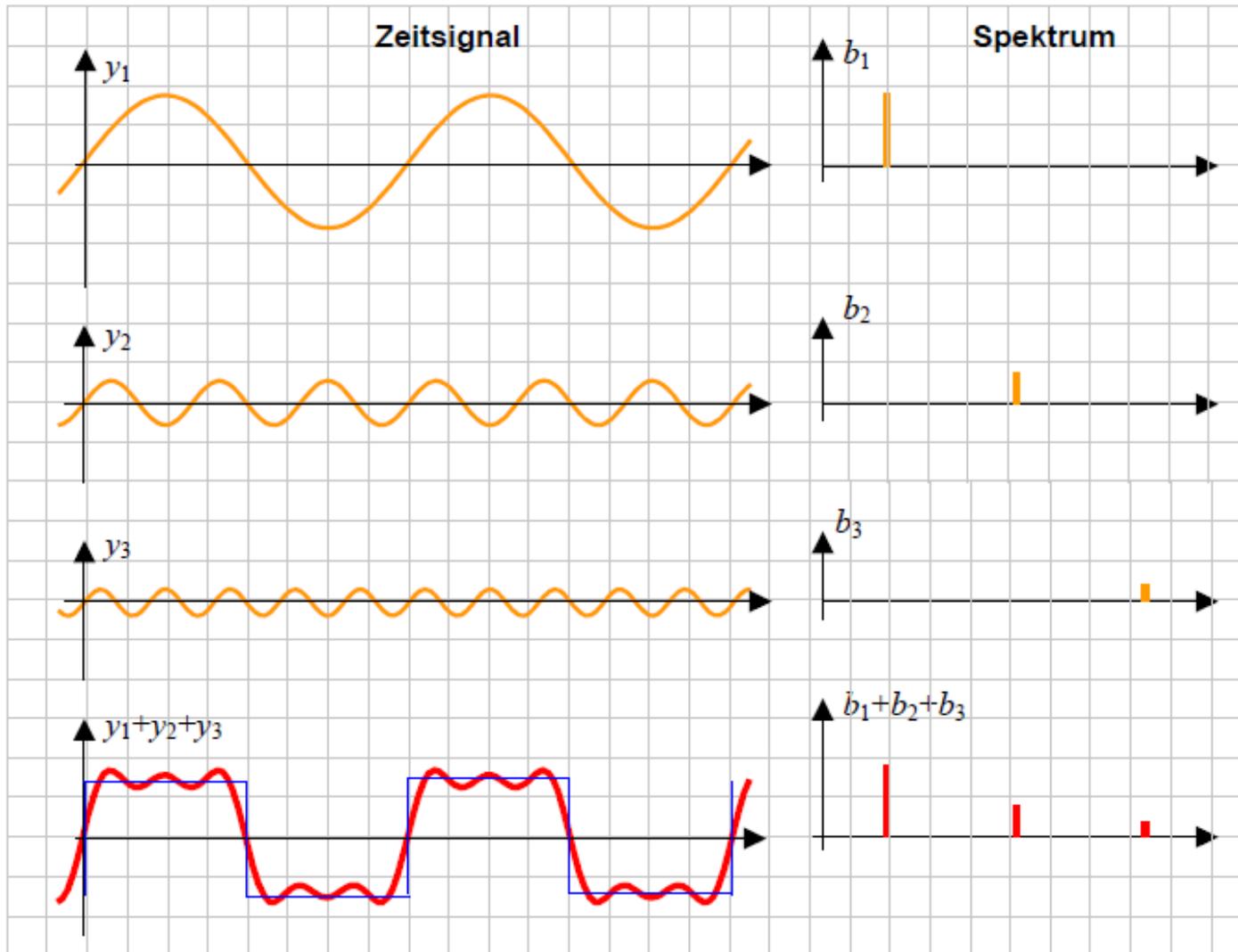
## PAS-Messungen an Umgebungsluft unter Atmosphärendruck

Fourier-Analyse: Zerlegung des Schalls (Druck als Funktion der Zeit) in seine Frequenzkomponenten



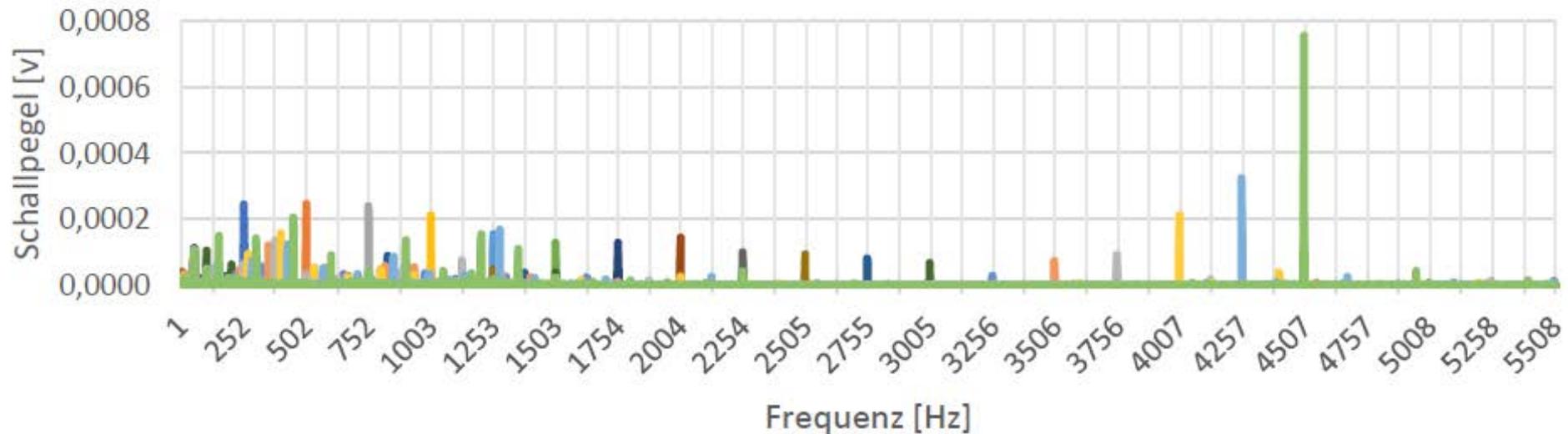
Fourier-Analyse:

Aus welchen und wie vielen Komponenten besteht ein PAS-Signal ?



## Fourier-transformierte Schallsignale

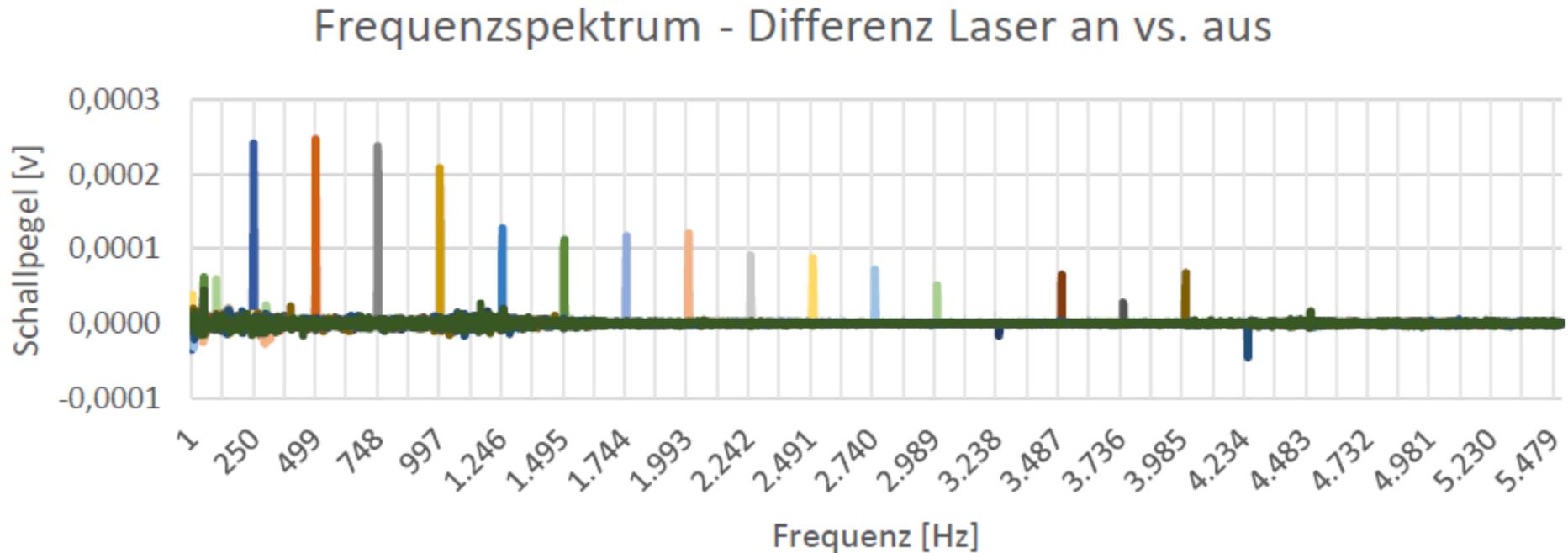
Frequenzspektrum - Laser an



Chopperfrequenzen wurden in Schritten von 250 Hz durchgestimmt.  
Die resultierenden PAS-Signale wurde Fourier-transformiert.

verschiedene Farben  $\Leftrightarrow$  verschiedene Chopperfrequenzen

## bereinigte Fourier-transformierte PAS-Signale



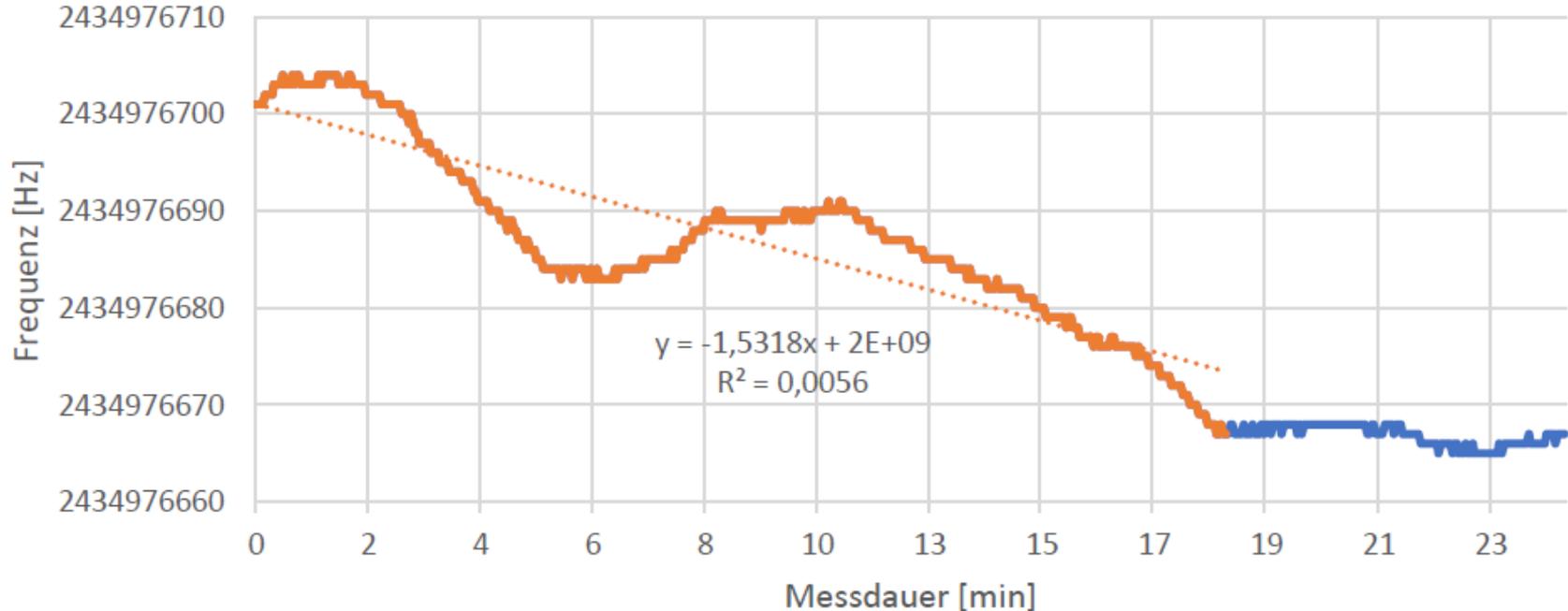
Schall des mechanischen Choppers überträgt sich in die Zelle.  
Diese Beiträge müssen von den PAS-Signalen abgezogen werden.

**Ergebnis: niederfrequente Signale (subharmonische Moden) sind dominant.**

## Temperaturmessungen mittels SAW

### Anregung des CO<sub>2</sub> aus der Umgebungsluft mittels Laseranregung

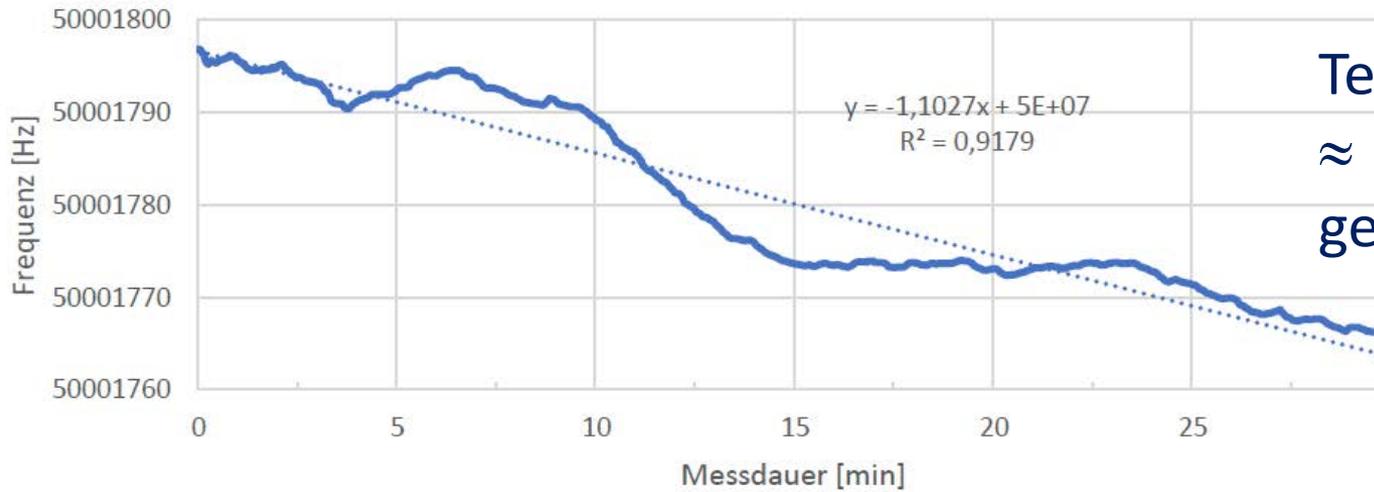
25 Minuten, Laser an, kein Chopper



Temperaturanstieg  $\approx 10^{-3}$  K ; gemäß Angaben Datenblatt

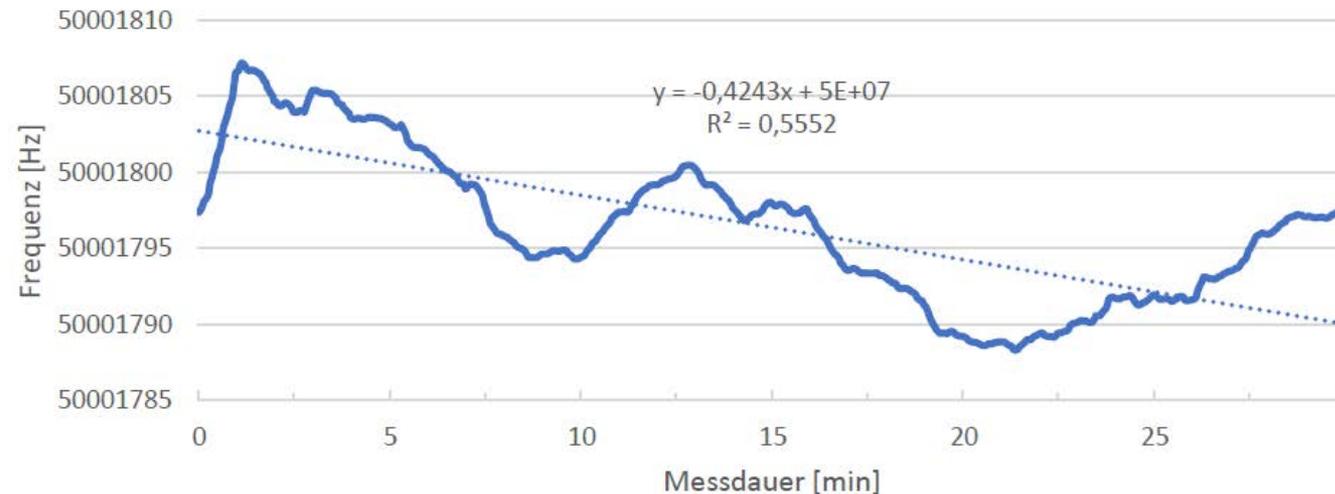
# SAW-Signal/Zeitverläufe

30 Minuten, Laser an, Chopper 2000Hz



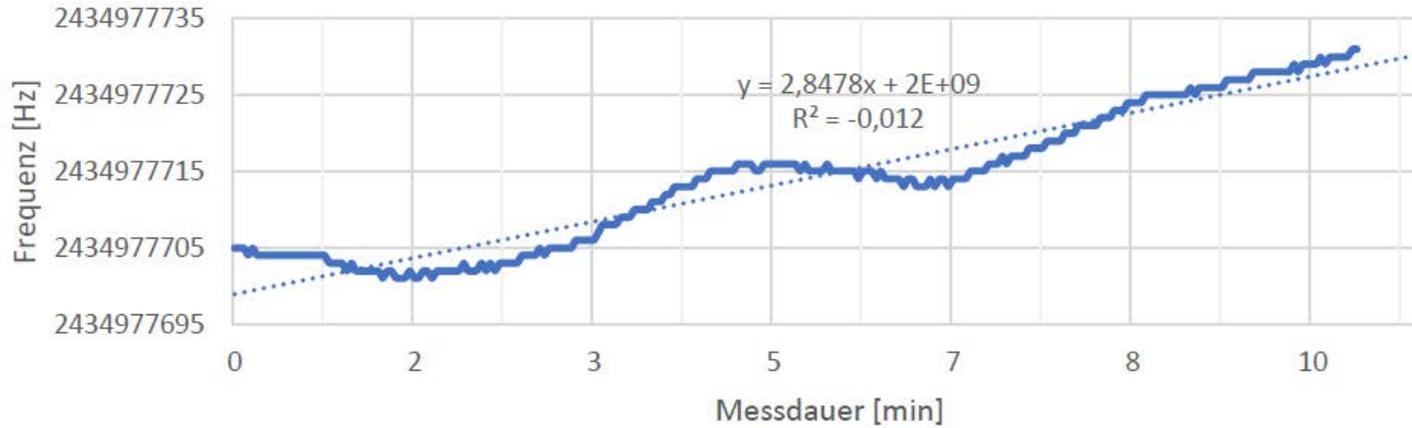
Temperaturanstieg  
 $\approx 10^{-3}$  K  
 gemäß Datenblatt

30 Minuten, Laser an, Chopper 1000 Hz (Messung 2)



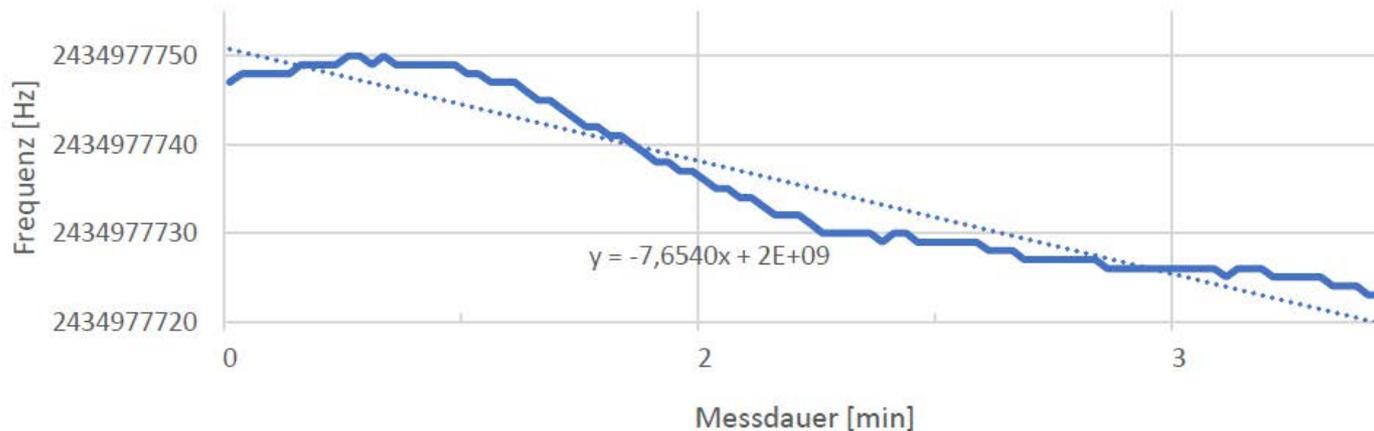
# SAW-Signal/Zeitverläufe

10 Minuten, Laser an, Chopper 3897,7 Hz



?? Im Bereich der longitudinalen Resonanz kühlt sich die Probe ab ??

5 Minuten, Laser aus, Chopper aus



## Zusammenfassung der Messungen

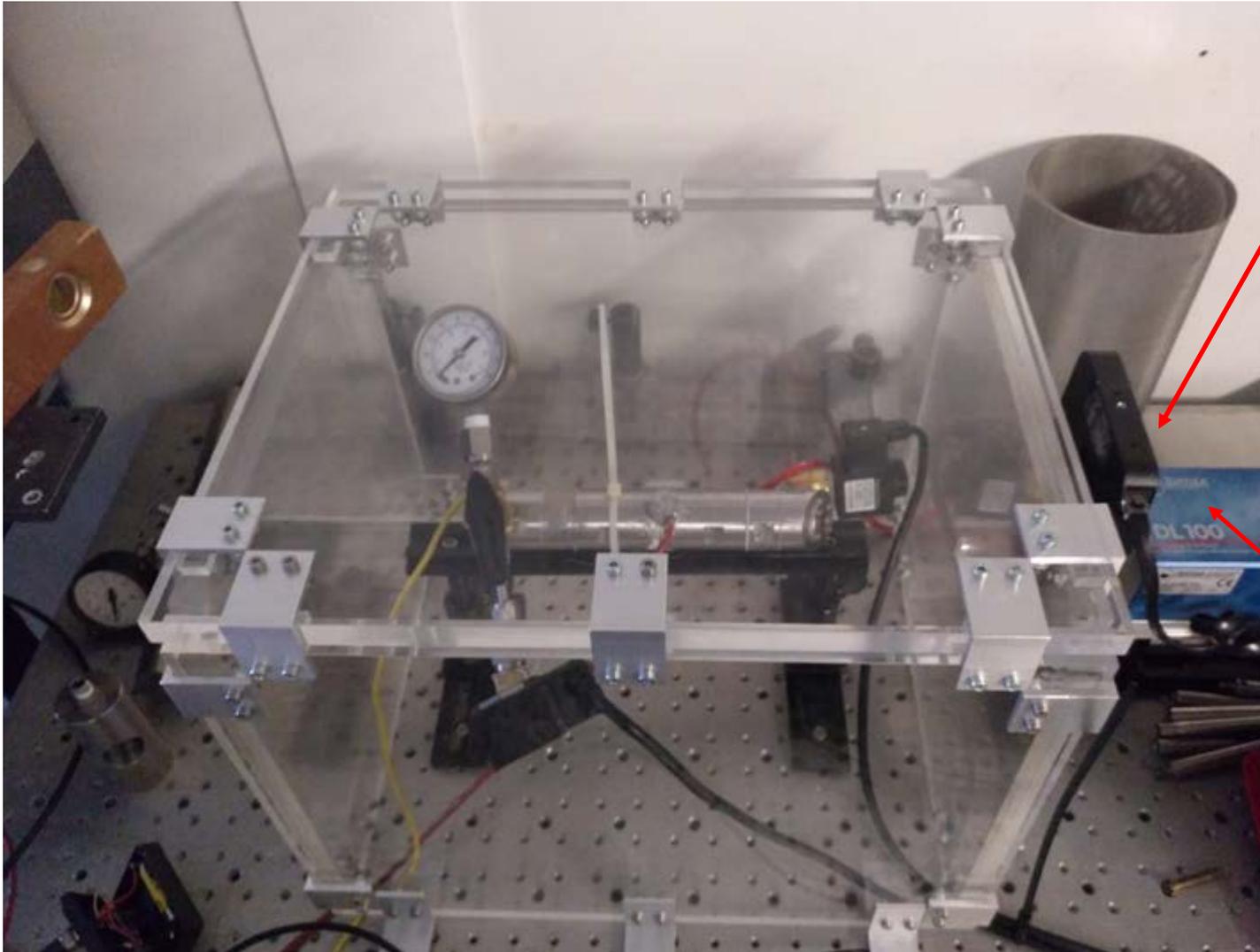
SAW-Detektion ist hochempfindlich. Sehr gut zur Beschreibung thermoakustischer Effekte als Korrespondenzprinzip zur PAS

SAW Detektoren sind in den gegenwärtigen Messzellkonzepten zu langsam.

Durch die Fourier-Transformation der PAS-Signale wurden subharmonische Frequenzkomponenten entdeckt.

Wichtig für die Analytik: subharm. Moden zeigen hohe Signale

# Messapparatur zur komprimierter Luft – 0 -7 bar Überdruck

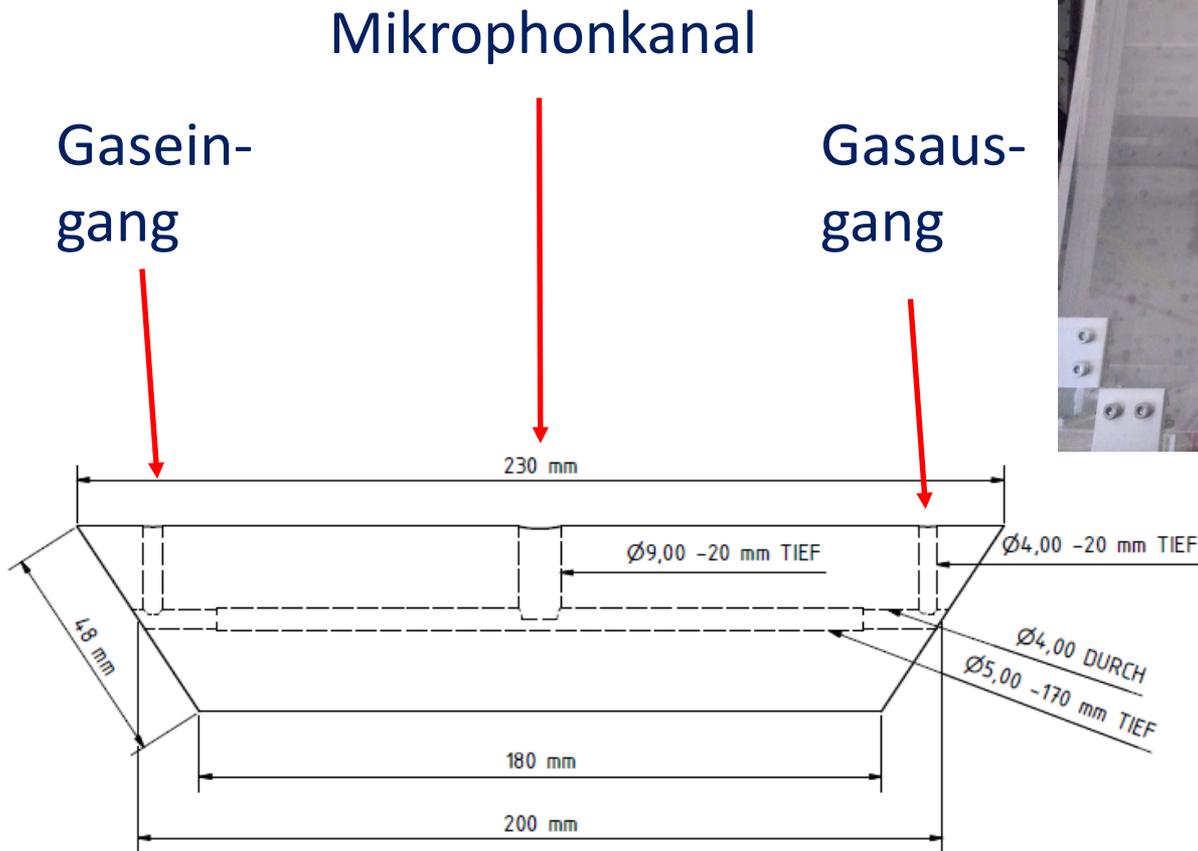
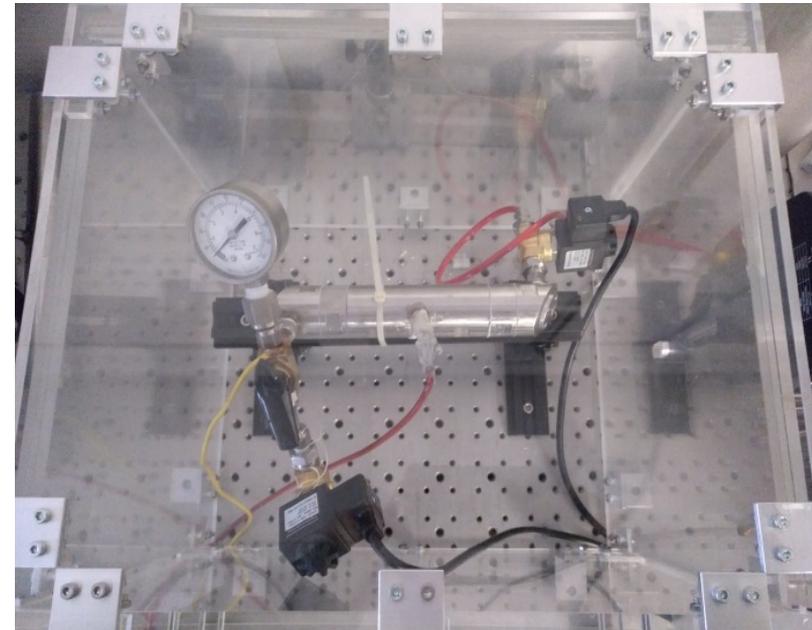


Chopper

Laser

# Aufbau PAS-Messzelle

Material: V4A Fenster: Saphir, 3 mm Dicke



## Chopper (C-995, Terahertz Technologies)

Frequenzbereich: 45 - 5000 Hz; Frequenzgenauigkeit 0.001Hz



# PAS-Messungen von Alkanenspuren in synthetischer Luft

Anregung: 1651 nm, 15 mW (Methan)



Synthetische Luft KW-frei 20 % Sauerstoff, Rest Stickstoff

Zusammensetzung:	Sauerstoff (O <sub>2</sub> )	20 %
	Stickstoff (N <sub>2</sub> )	Rest

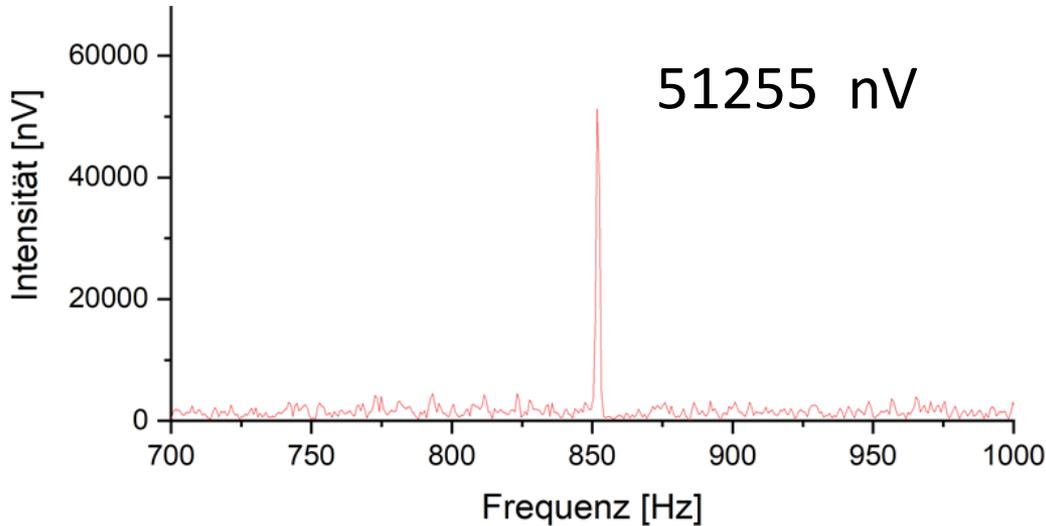
Nebenbestandteile, ppm:	H <sub>2</sub> O	≤ 2
	CO <sub>2</sub>	≤ 1
	CO	≤ 1
	KW	≤ 0,1
	NO <sub>x</sub>	≤ 0,1

Angaben sind als ideale Volumenanteile (= Molanteile) zu verstehen

# PAS-Messungen von Alkanenspuren in synthetischer Luft

Anregung: 1651 nm, 15 mW (Methan) ; Resonanzfrequenz: 851 Hz

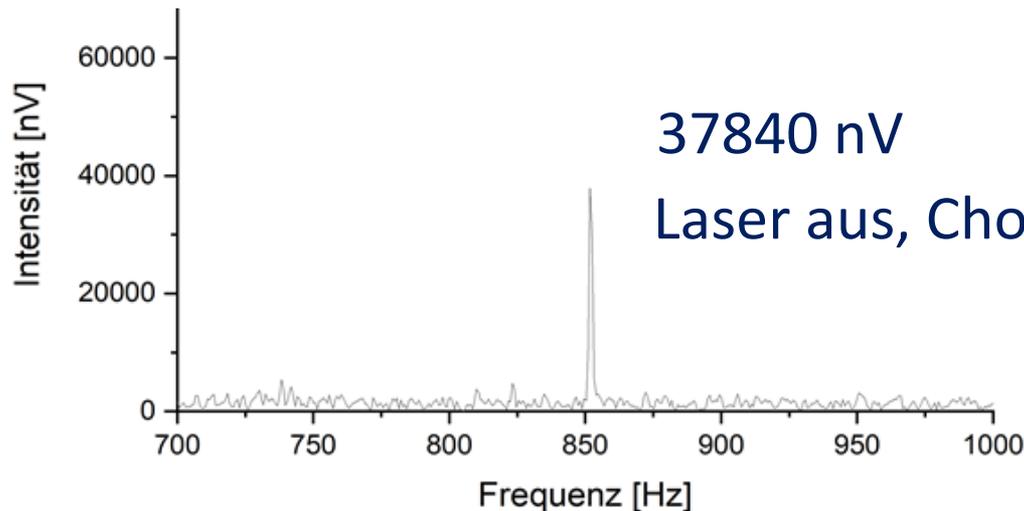
ohne Signalverstärkung



KW  $\leq$  100 ppb

Signaldifferenz:

14415 nV

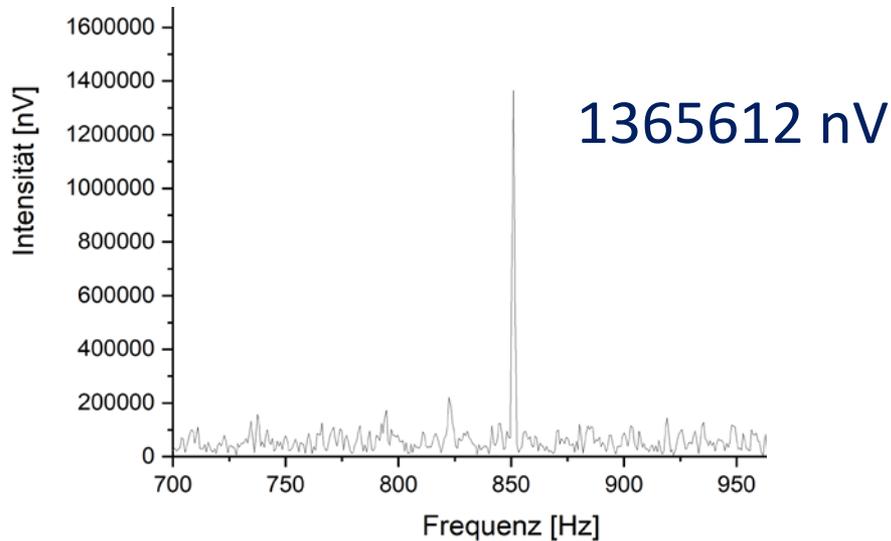


37840 nV

Laser aus, Chopper an

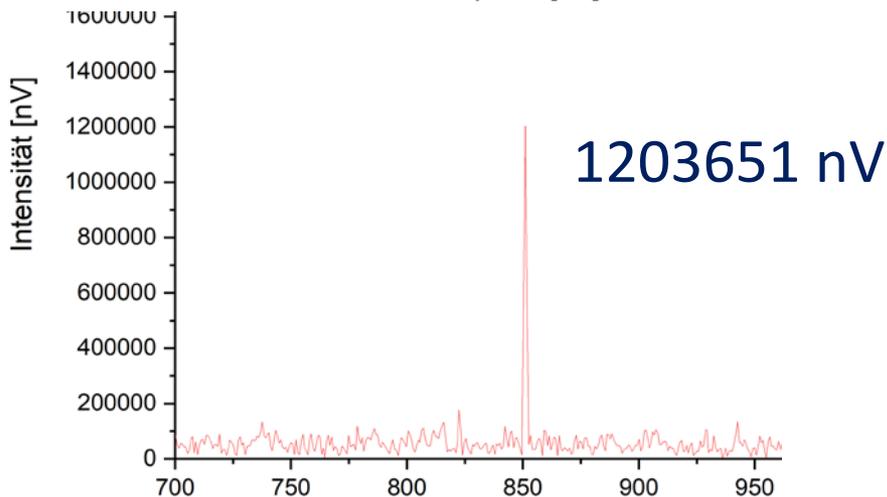
max. Signalschwankungen  
ca. 10 nV

PAS-Messungen von 200 ppb Methan in synthetischer Luft  
 Anregung: 1651 nm, 15 mW (Methan) ; Resonanzfrequenz: 851 Hz  
 Signalnachverstärkung



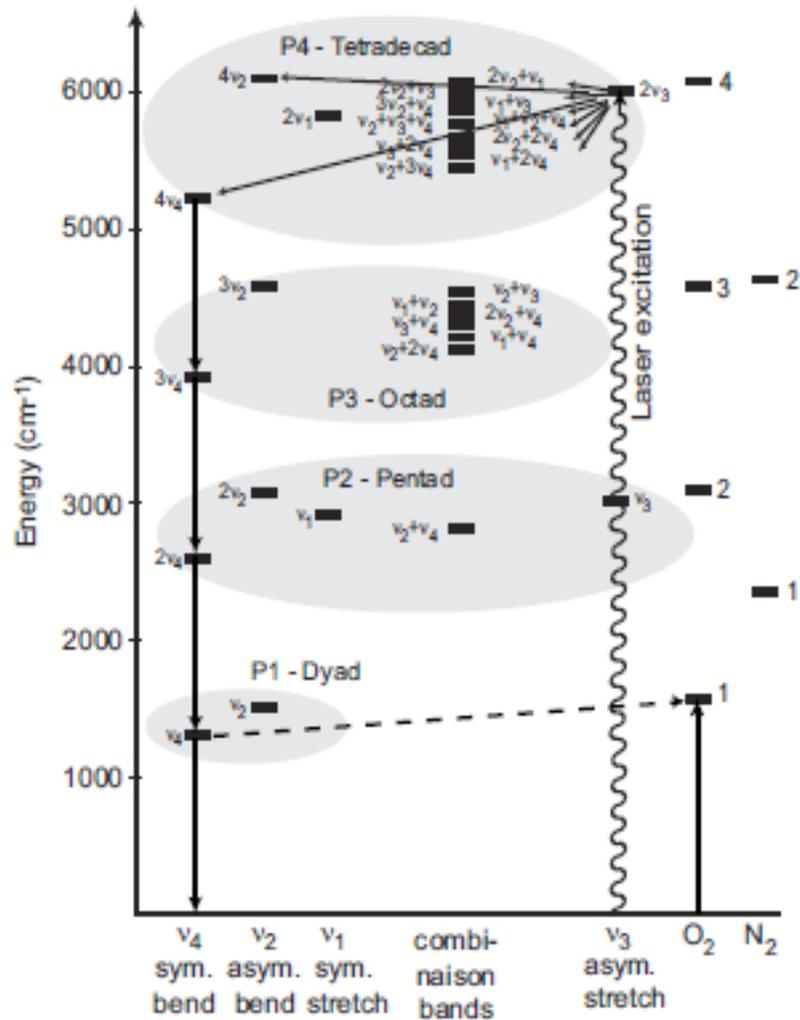
$KW \leq 300$  ppb

Signaldifferenz:  
 161961 nV



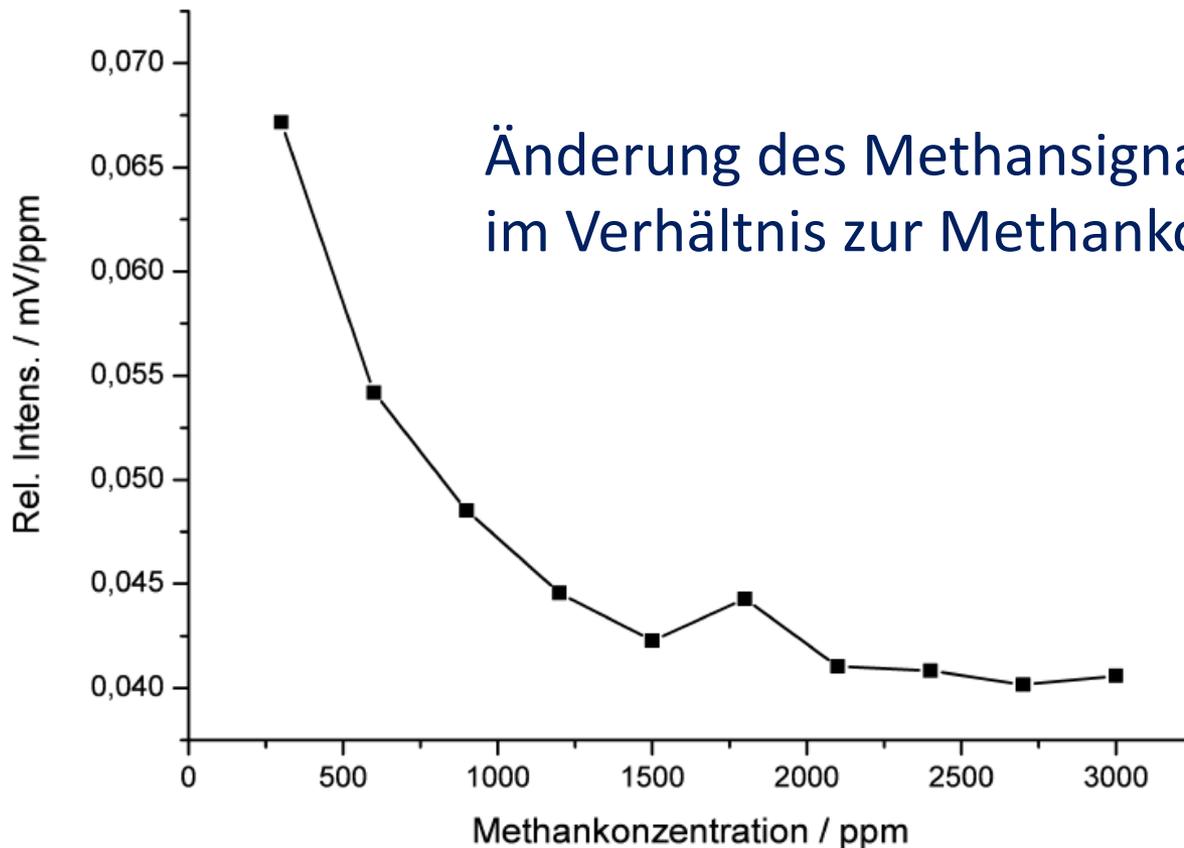
lineare Skalierung:  
 540 nV  $\equiv$  1 ppb

## Beeinflussung der Signalintensität der Methan-Oberschwingung durch die Anwesenheit von Sauerstoff



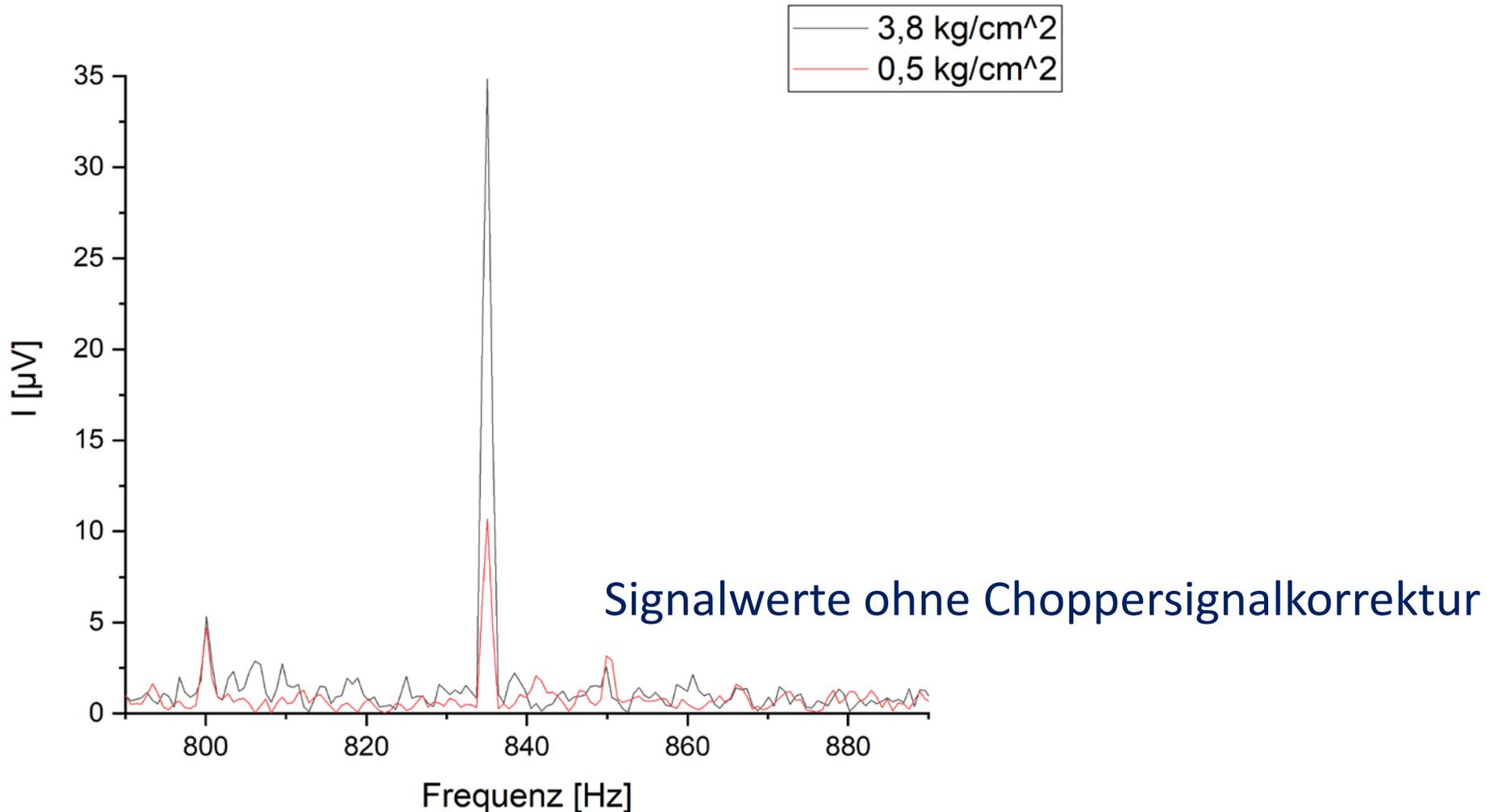
Reaction	Rate ( $s^{-1}atm^{-1}$ )
$R_1$ $CH_4^*(n\nu_4) + CH_4 \rightarrow CH_4^*((n-1)\nu_4) + CH_4^*(\nu_4)$	$2.7 \cdot 10^8$
$R_2$ $CH_4^*(n\nu_4) + CH_4 \rightarrow CH_4^*((n-1)\nu_4) + CH_4$	$8 \cdot 10^5$
$R_3$ $CH_4^*(n\nu_4) + O_2 \rightarrow CH_4^*((n-1)\nu_4) + O_2^*(\nu)$	-
$R_4$ $CH_4^*(n\nu_4) + O_2 \rightarrow CH_4^*((n-1)\nu_4) + O_2$	$1.3 \cdot 10^5$
$R_5$ $CH_4^*(n\nu_4) + N_2 \rightarrow CH_4^*((n-1)\nu_4) + N_2$	$8 \cdot 10^4$
$R_6$ $N_2^*(\nu) + N_2 \rightarrow N_2 + N_2$	1
$R_7$ $O_2^*(\nu) + O_2 \rightarrow O_2 + O_2$	63
$R_8$ $O_2^*(\nu) + N_2 \rightarrow O_2 + N_2$	40
$R_9$ $O_2^*(\nu) + H_2O \rightarrow O_2 + H_2O$	$1.1 \cdot 10^6$
$R_{10}$ $O_2^*(\nu) + CH_4 \rightarrow O_2 + CH_4^*(\nu_4)$	$2 \cdot 10^7$
$R_{11}$ $O_2^*(\nu) + CH_4 \rightarrow O_2 + CH_4$	$1 \cdot 10^6$
$R_{12}$ $O_2^*(\nu) + He \rightarrow O_2 + He$	$2.3 \cdot 10^4$

## Beeinflussung des Oberschwingungssignals von Methan durch die Gegenwart von reinem O<sub>2</sub>



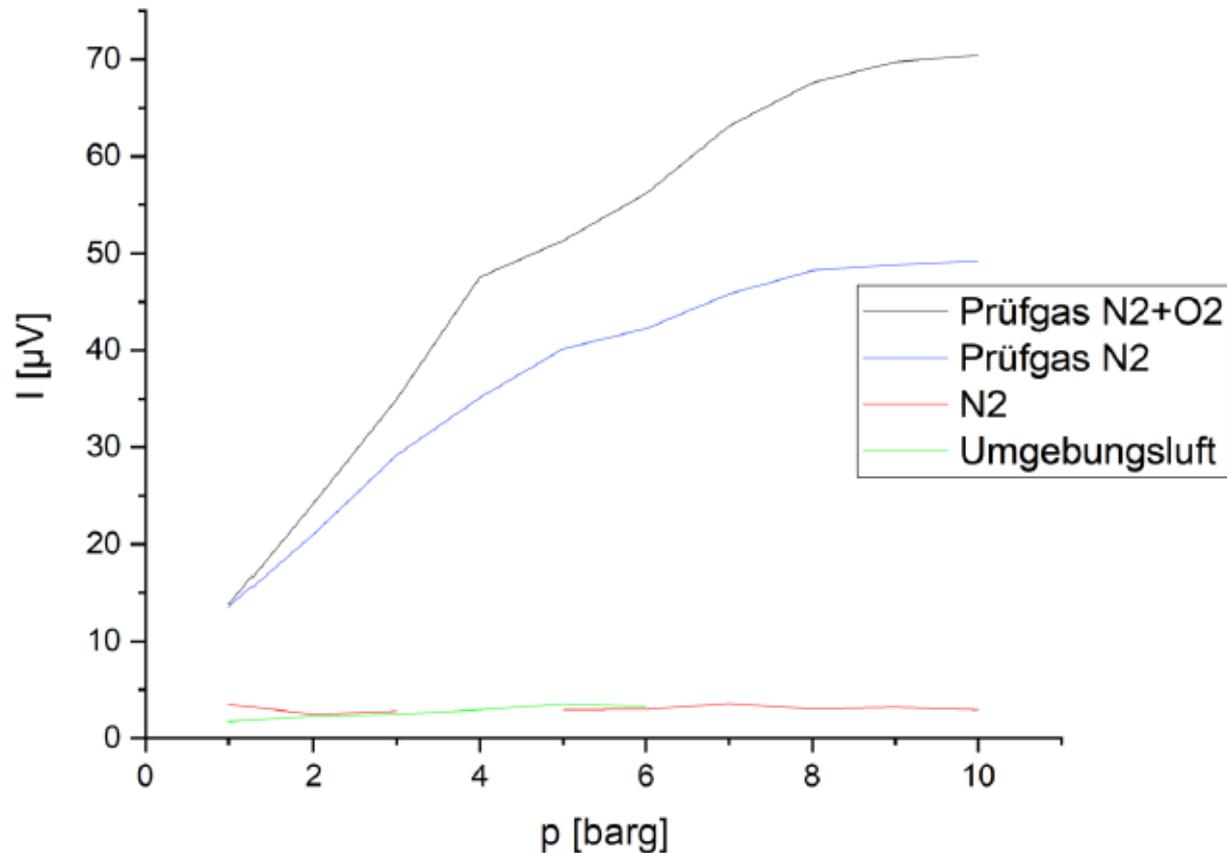
# Messung von Methan in Umgebungsluft – 1.87 ppm

## Resonantes PAS-Signal / Spektrum um die Resonanzfrequenz



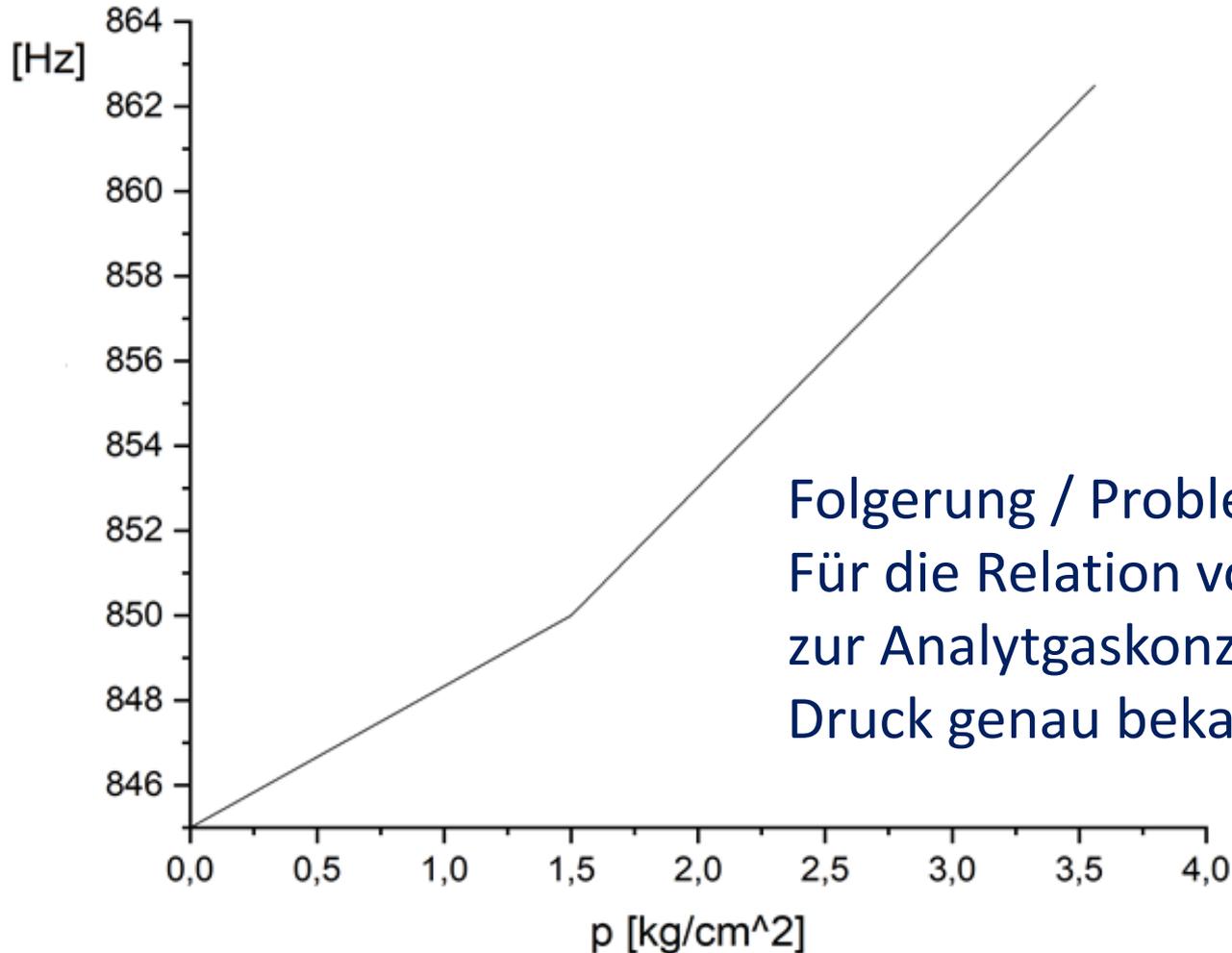
## PAS-Signale unterschiedlicher Prüfgase

Prüfgas  $N_2$  mit 1% Methan; Prüfgas: synth. Luft mit 1% Methan



Folgerung: höhere Drücke, höhere Stoßhäufigkeit kehrt den Quench-Effekt um.

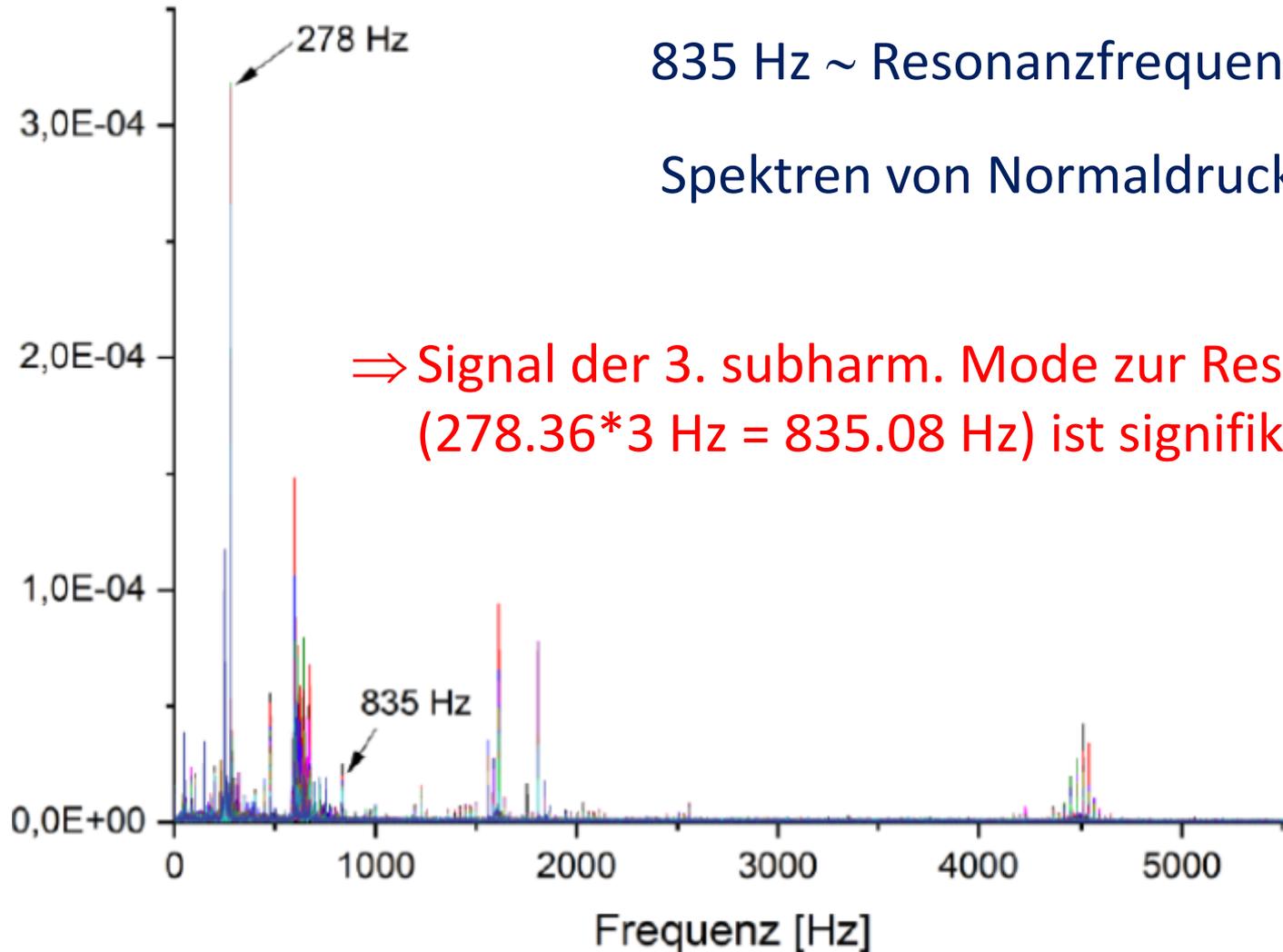
## Abhängigkeit der Frequenz des maximalen PAS-Signals vom Gasdruck (nicht-resonante Frequenzen)



Folgerung / Problem:

Für die Relation von (reinen) PAS-Signalen zur Analytgaskonzentration muss der Druck genau bekannt sein.

# Fourier-transformiertes Schallsignal durch Anregung von Methan der Umgebungsluft mit Chopperfrequenz 835.08 Hz

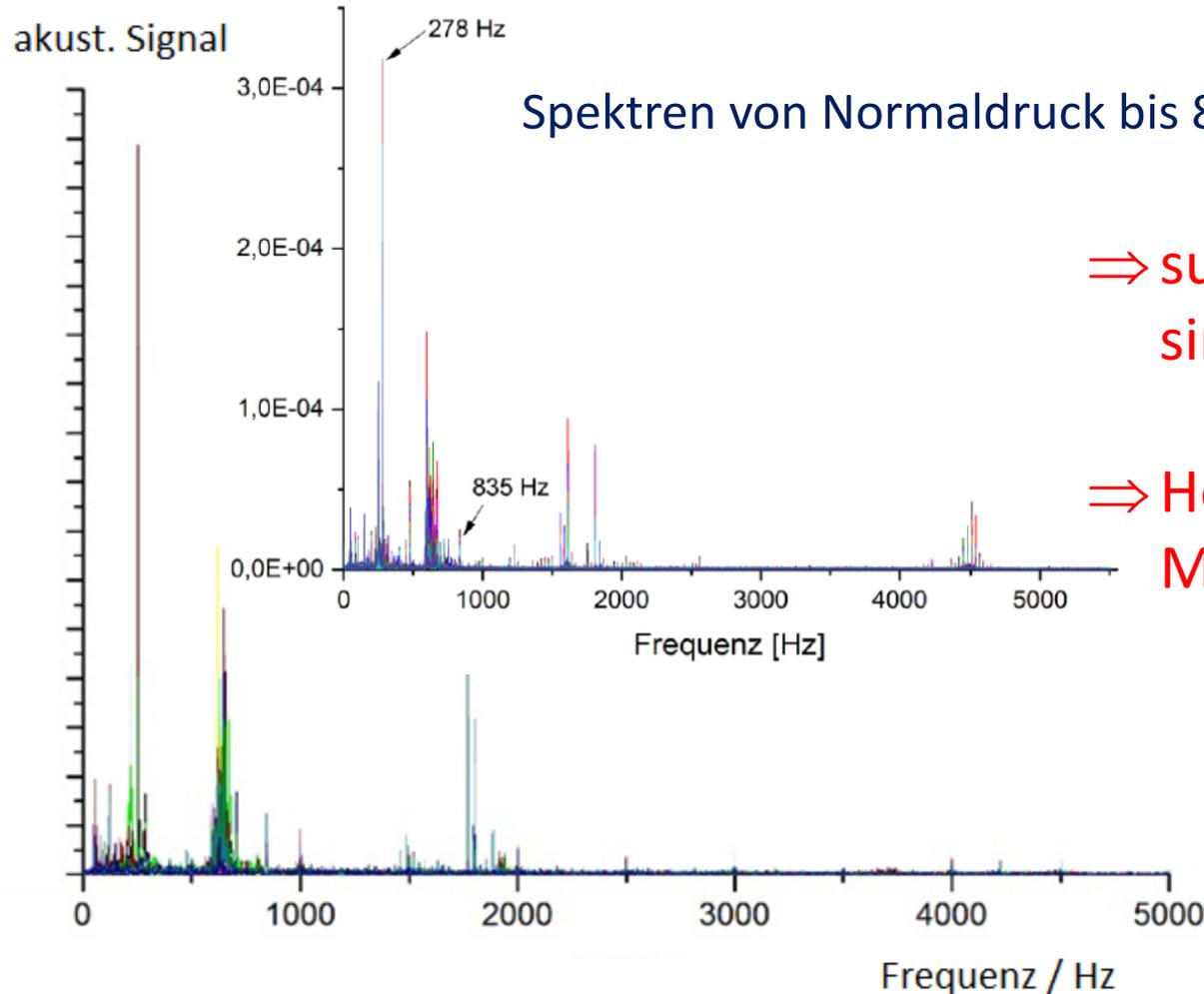


835 Hz ~ Resonanzfrequenz bei 20°C

Spektren von Normaldruck bis 8 Kg/cm<sup>2</sup>

⇒ Signal der 3. subharm. Mode zur Resonanzfrequenz (278.36\*3 Hz = 835.08 Hz) ist signifikant stark.

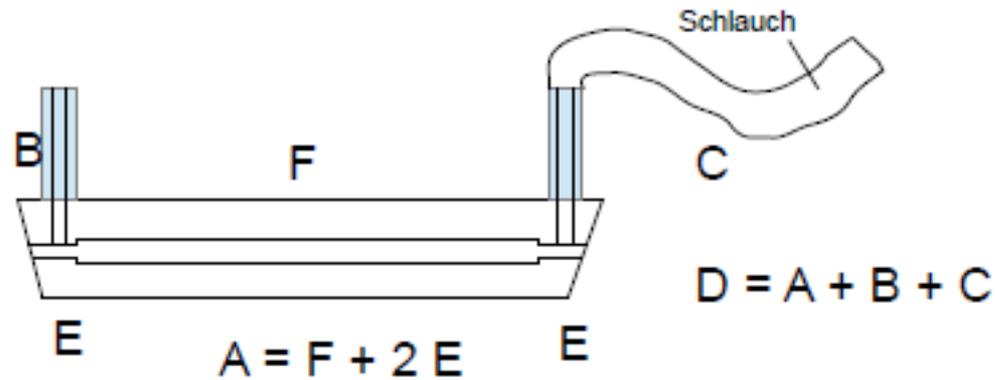
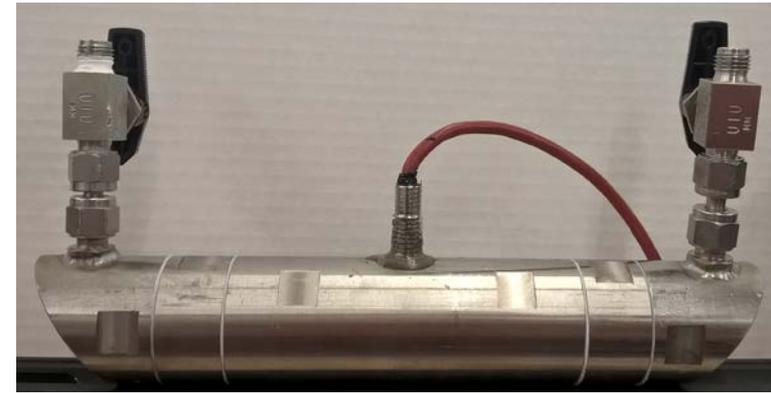
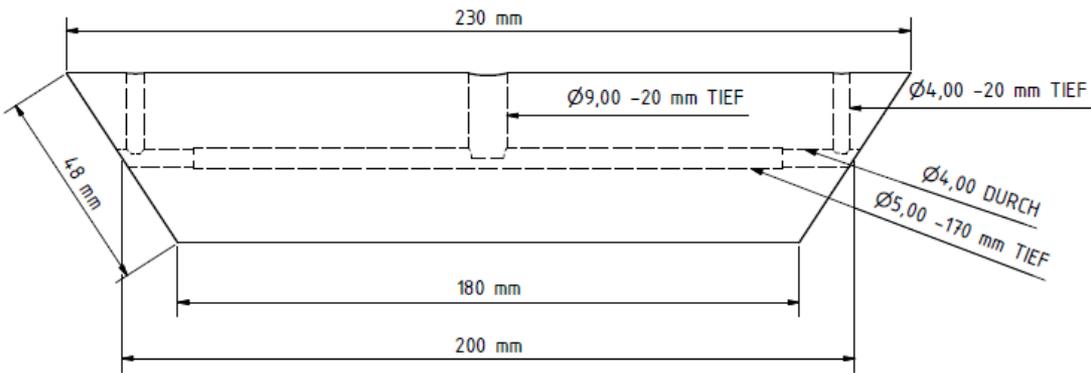
# Fourier-transformiertes Schallsignal durch Anregung von Methan ( $\approx 2$ ppm) der Umgebungsluft mit einer Chopperfrequenz 843 Hz



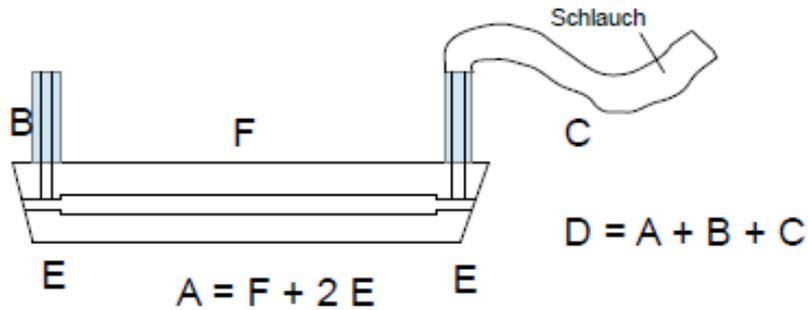
⇒ subharm. Signalintensitäten sind druckabhängig

⇒ Herkunft vieler subharm. Moden geklärt

Die Messzelle lässt sich in eine Reihe akustischer Teilresonatoren A, ..., E zerlegen.



# Interpretation der Fourier-Spektren



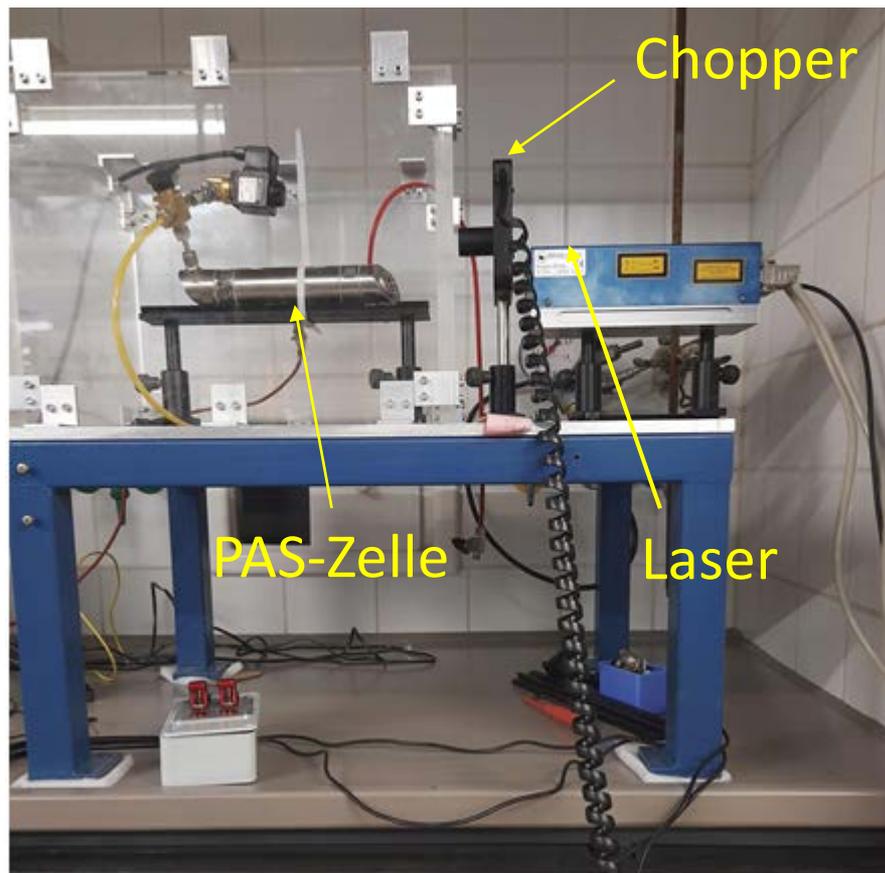
<b>mit Schlauch</b>			
<b>c:</b>	<b>343</b>	<b>m/s</b>	<b><math>f=c/(2L)</math></b>
<b>L</b>		<b>Freq</b>	
20 cm	<b>A</b>	857,5	Hz
115,6 cm	<b>D</b>	148,35	Hz
27,9 cm	<b>A+B</b>	614,69	Hz
107,7 cm	<b>A+C</b>	159,23	Hz
7,9 cm	<b>B</b>	2170	Hz
87,7 cm	<b>C</b>	195,55	Hz
1,75 cm	<b>E</b>	9800	Hz
16,5 cm	<b>F</b>	1039	Hz

Mehrzahl der Signale sind Summen- und Differenzfrequenzen, gebildet aus den Teilresonatoren

Herkunft der 3. subharmonischen Resonanzmode ist unklar.

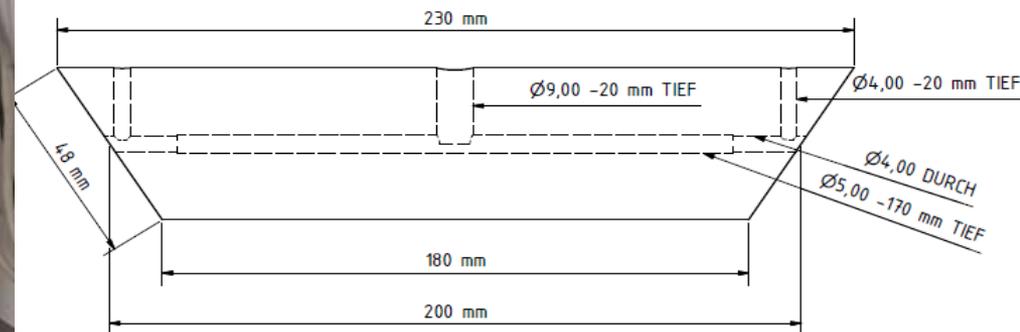
# Aufbau zur Auswirkung von Umgebungsschall auf PAS-Messungen

Messzelle ungedämpft auf Metallplatte montiert;  
Der Chopper ist die Schallquelle.



Prüfgas ( $N_2$ , 1%  $CH_4$ ) 4 bar

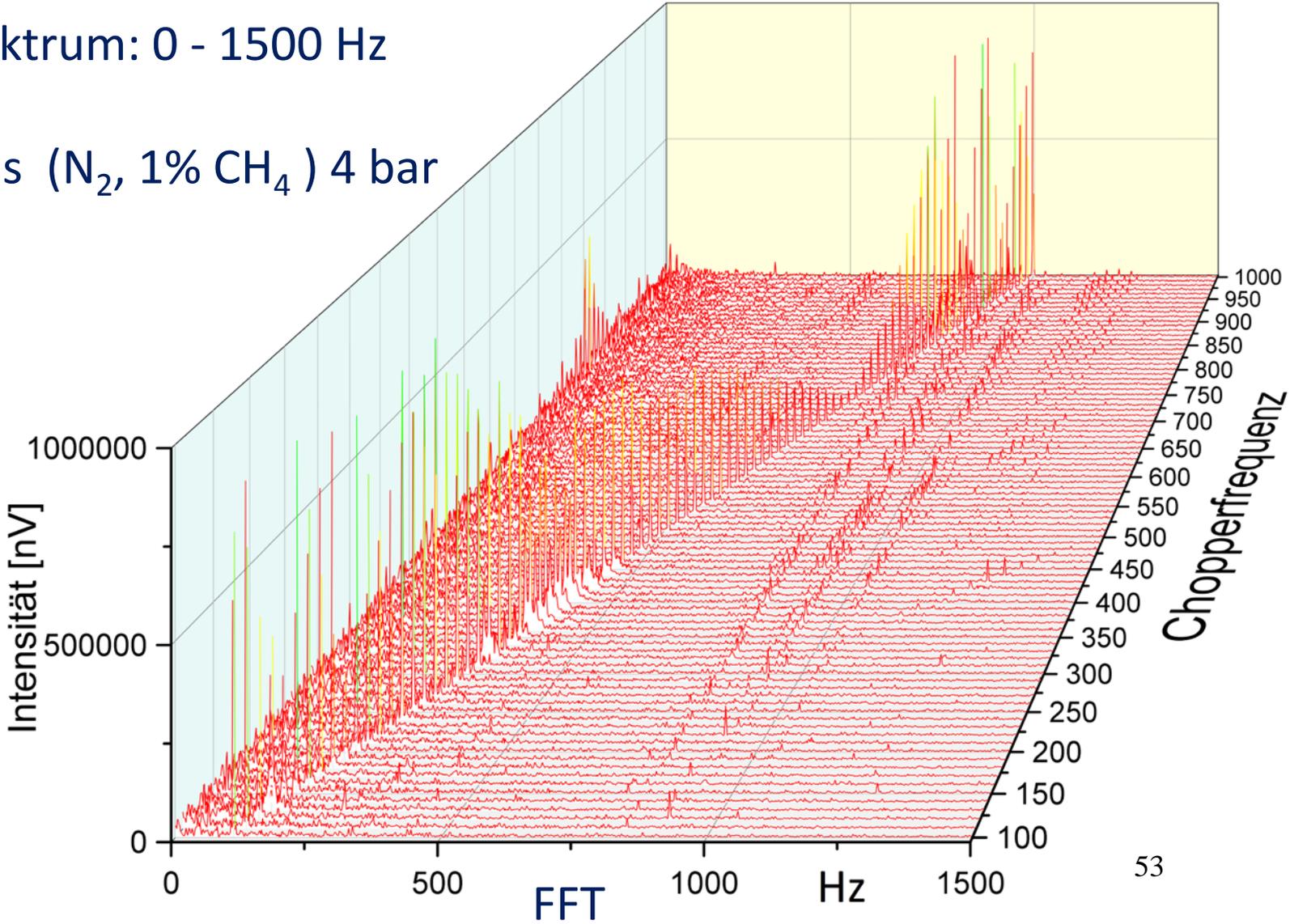
Anregung: 1651 nm,  
C-H Valenz-Oberschwingung



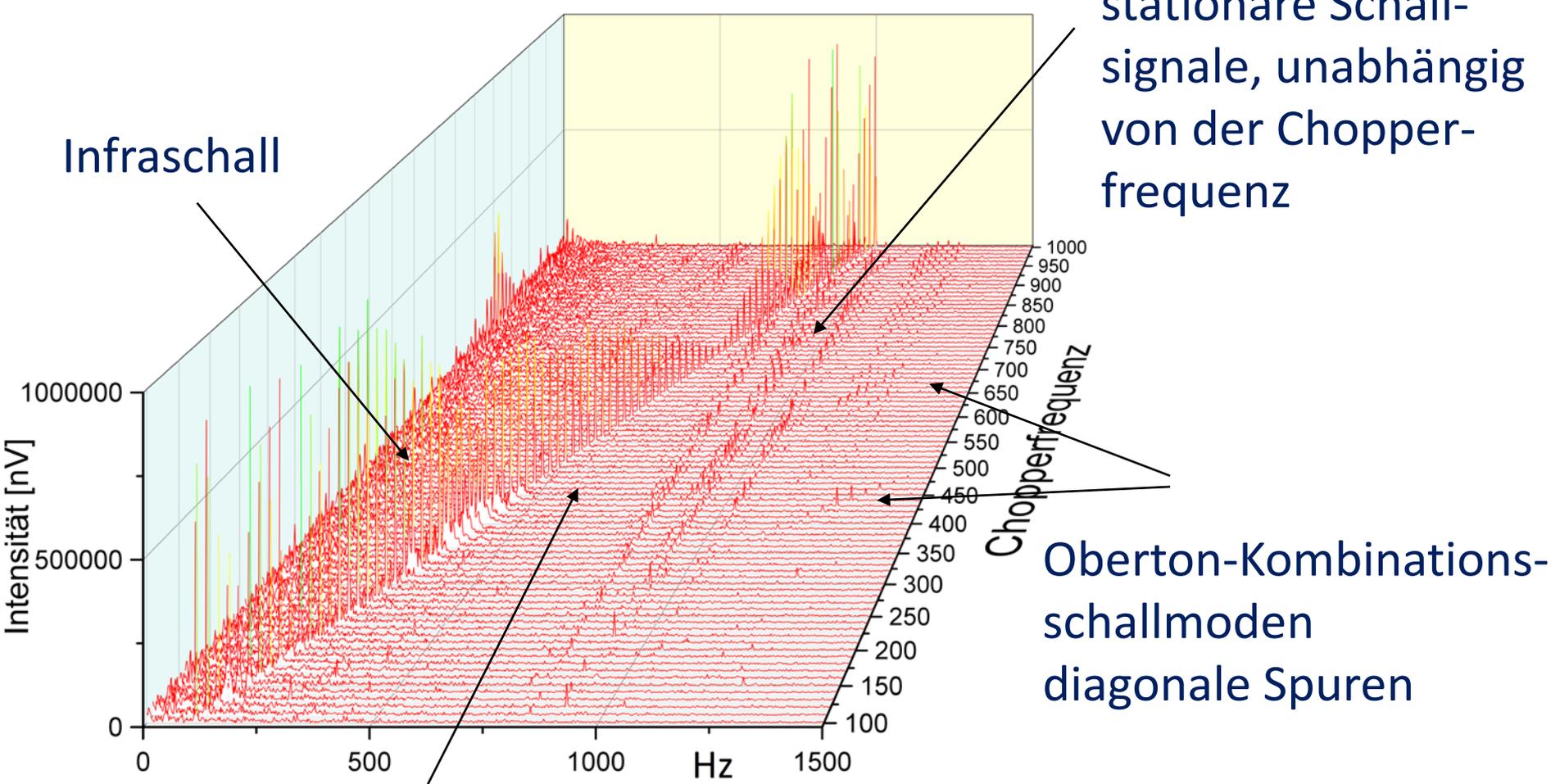
Fourier-transformierte PAS-Signale als Funktion der Chopper-Frequenz

Fourier-Spektrum: 0 - 1500 Hz

PAS: Prüfgas (N<sub>2</sub>, 1% CH<sub>4</sub>) 4 bar



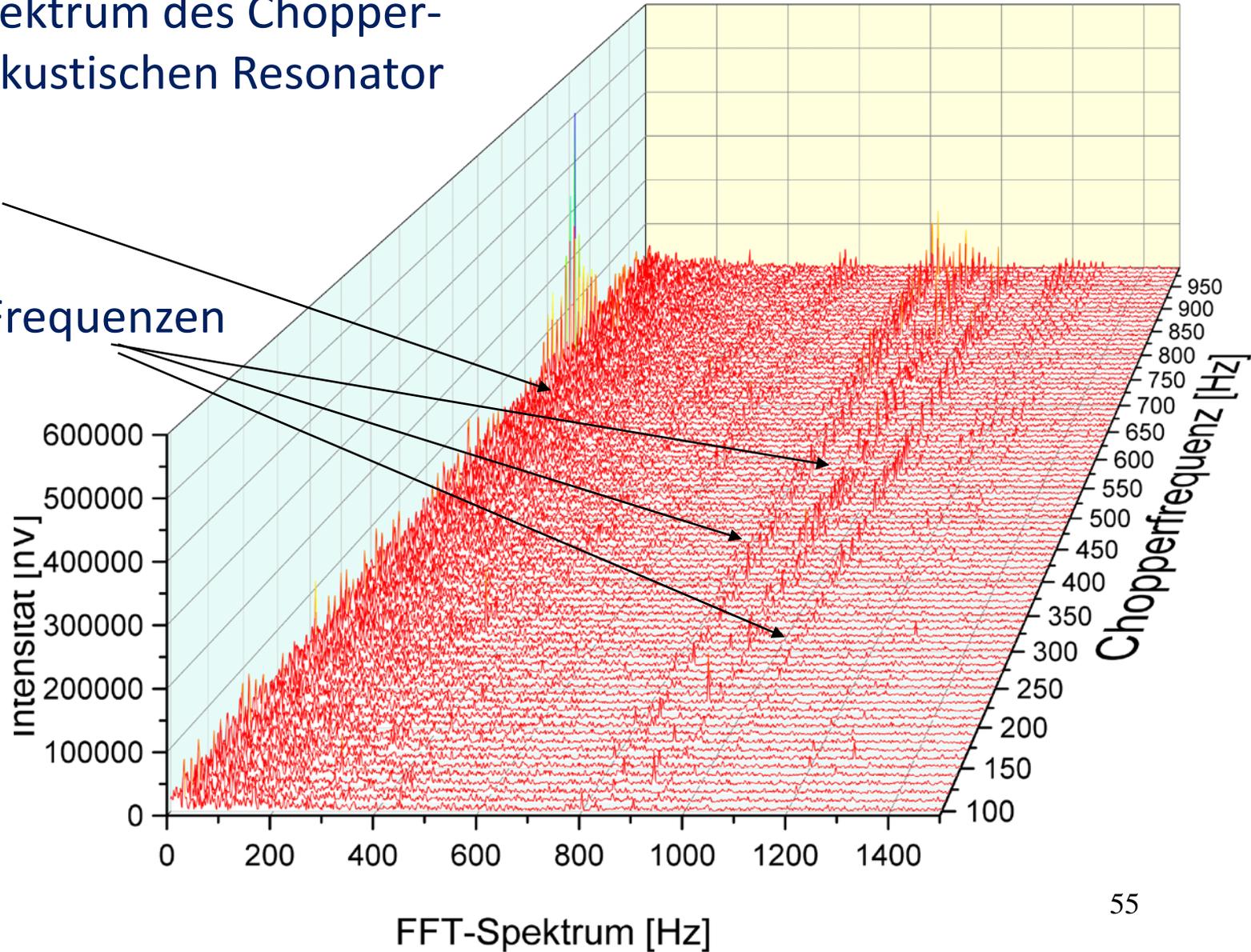
Ergebnis: Es gibt drei Typen von Schallmoden in Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz



PAS-Schallsignal, Subharmonische, Kombinationsmoden

# Frequenzspektrum des Chopper-Schalls im akustischen Resonator

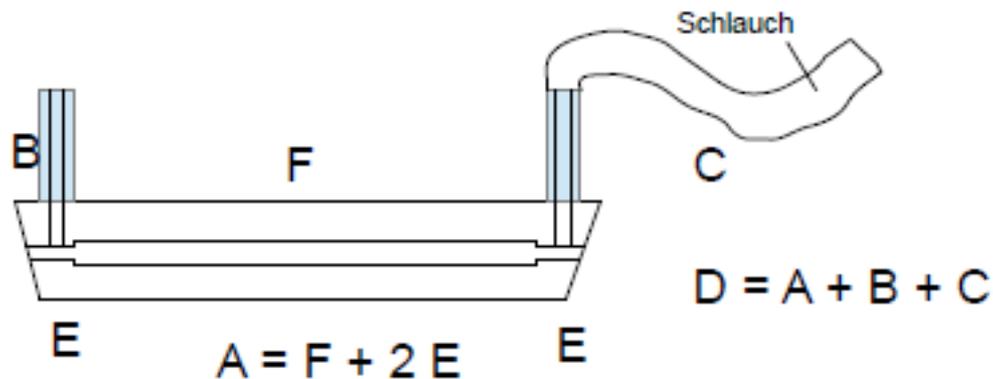
Infraschall  
+  
stationäre Frequenzen



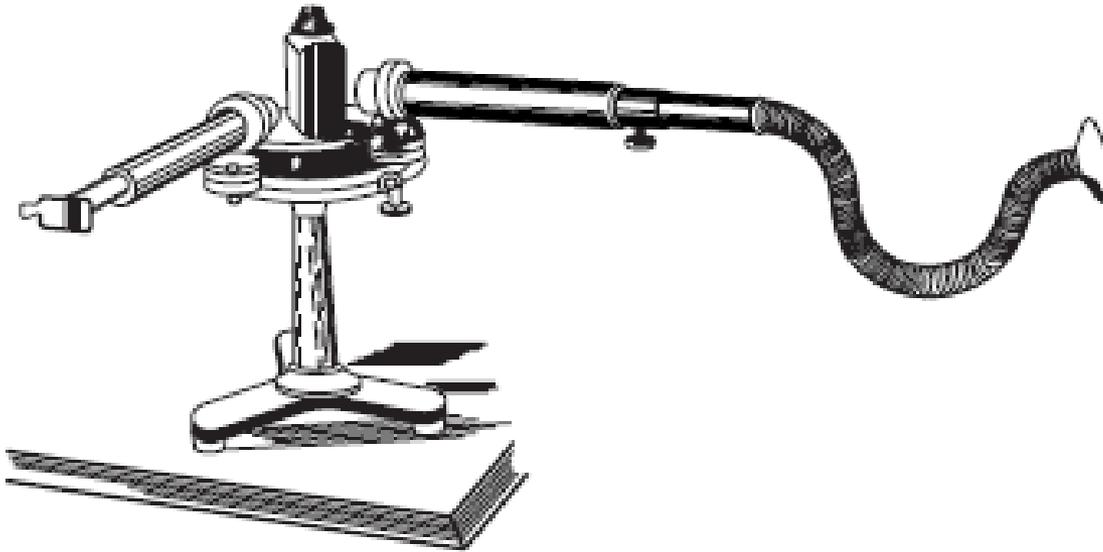
Ergebnis:

Umgebungsschall, erzeugt durch den durchstimmbaren Chopper, generiert eine Reihe stationärer Resonator-spezifischer Frequenzen, die mit den eingestellten Frequenzen des Choppers nicht übereinstimmen.

Der Ursprung dieser stationären Resonator-spezifischen Schallsignale lässt sich Resonanzen (longitudinal Moden) von Teilresonatoren bzw. Kombinationsmoden dieser Resonanzen zuordnen.



erste PAS-Apparatur von Graham Bell  
1881



Vielen Dank