



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

PATENT SCHRIFT A5

11

645 989

21 Gesuchsnummer: 3973/79

22 Anmeldungsdatum: 27.04.1979

30 Priorität(en): 28.04.1978 US 901048

24 Patent erteilt: 31.10.1984

45 Patentschrift
veröffentlicht: 31.10.1984

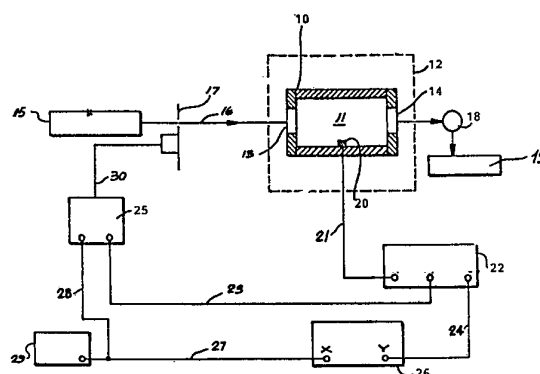
73 Inhaber:
United States Department of Energy,
Washington/DC (US)

72 Erfinder:
Amer, Nabil Mahmoud, Berkeley/CA (US)

74 Vertreter:
Dr. Mario Pozzi, Lugano

54 Verfahren und Vorrichtung zur optoakustischen Spektroskopie.

57 Beim optoakustischen Spektroskopie-Verfahren werden eine gasförmige Mischung aus einem optisch nicht absorbierenden Gas, dessen Eigenschaften bestimmt werden sollen, und ein optisch absorbierendes Gas in eine Absorptionszelle (10) eingeschlossen. Durch die auf diese Weise eingeschlossene Gasmischung wird ein gepulster Lichtstrahl (16) hindurchgeleitet, wodurch mindestens ein Teil der Energie des gepulsten Lichtstrahls (16) durch die optisch absorbierende Gaskomponente der Mischung absorbiert und auf die nichtabsorbierende Gaskomponente der Mischung übertragen wird. Dadurch entstehen gepulste akustische Wellen, deren Geschwindigkeit mittels eines Leistungsmessers (18) gemessen wird.



PATENTANSPRÜCHE

1. Optoakustisches Spektroskopie-Verfahren, gekennzeichnet durch Einschliessung einer gasförmigen Mischung aus einem optisch nicht absorbierenden Gas, dessen Eigenschaften bestimmt werden sollen, und eines optisch absorbierenden Gases, Hindurchleiten von gepulstem Licht durch die auf diese Weise eingeschlossene Gasmischung, derart dass mindestens ein Teil der Energie des gepulsten Lichtes durch die optisch absorbierende Gaskomponente der Mischung absorbiert wird und weitergeleitet wird an die nichtabsorbierende Gaskomponente der Mischung, was gepulste akustische Wellen zur Folge hat, und Feststellung sowie Messung der Schallgeschwindigkeit der auf diese Weise erzeugten akustischen Wellen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Erzeugung des gepulsten Lichtes durch einen Laserstrahl, dessen Ausgangssignal durch einen Zerkhacker mit variabler Rate geleitet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch den zusätzlichen Schritt des Ausbildens der gasförmigen Mischung, bestehend aus dem optisch absorbierenden Gas aus CH_4 und dem optisch nicht absorbierenden Gas aus mindestens einem Gas, ausgewählt aus der folgenden Gruppe: Ne, Ar, Kr, Xe, N_2 , CO , N_2O , $^{12}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CO}_2$ und SF_6 .

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Laserlicht mittels eines He-Ne-Lasers mit einem 3,39-Mikrometer-Ausgangssignal erzeugt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-4, gekennzeichnet durch die Veränderung der Pulsrate des gepulsten Lichts, derart dass der die Gasmischung enthaltende Hohlraum akustisch in Resonanz gerät mit der optisch nicht absorbierenden Gaskomponente der Mischung.

6. Optoakustische Spektroskopie-Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch eine Absorptionszelle (10), die im Innern einen Hohlraum (11) abgrenzt, der eine Mischung aus einem optisch absorbierenden Gas und einem optisch nicht absorbierenden Gas enthält, dessen Eigenschaften zu bestimmen sind, und wobei die Zelle mit Fenstern (13, 14) an entgegengesetzten Enden ausgestattet ist und Lichterzeugungsmittel (15) Licht durch die Zelle leiten, und wobei ferner eine veränderbare Rate aufweisende Zerkhacker Vorrichtung (17) zwischen der Zelle und den Lichterzeugungsmitteln zur Erzeugung von Lichtimpulsen angeordnet sind, und wobei schliesslich ein Mikrophon (20) betriebsmässig im Hohlraum der Zelle befestigt ist und einen Ausgang aufweist, der betriebsmässig mit einem Lock-in-Verstärker (22) verbunden ist, der seinerseits betriebsmässig mit einer Zerkhackersteuervorrichtung (25) und einer X-Y-Aufzeichnungsvorrichtung (26) in Verbindung steht, welche letztere betriebsmässig mit einem Sägezahn-generator (29) und der Zerkhackersteuervorrichtung (25) verbunden ist, und wobei schliesslich die Zerkhackersteuervorrichtung (25) betriebsmässig mit der eine veränderbare Rate aufweisenden Zerkhacker Vorrichtung (17) in Verbindung steht.

7. Vorrichtung nach Anspruch 6, gekennzeichnet durch einen Leistungsmesser (18) zum Empfang von durch die Fenster (13, 14) der Zelle laufendem Licht und mit Oszilloskopmitteln (19), angeordnet zum Empfang des Ausgangssignals des Leistungsmessers.

8. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Lichterzeugungsmittel durch einen 3,39-Mikrometer-He-Ne-Laser gebildet sind, wobei der erwähnte Hohlraum eine Menge einer Gasmischung enthält, die aus CH_4 -Gas und mindestens einem Gas zusammengesetzt ist, welches aus der folgenden Gruppe ausgewählt ist: Ne, Ar, Kr, Xe, N_2 , CO , N_2O , $^{12}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CO}_2$ und SF_6 .

9. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet,

dass die Lichterzeugungsmittel durch einen Laserstrahl gebildet sind.

10. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Hohlraum zylindrisch ausgebildet ist, um in Resonanz zu kommen, wobei die Fenster (13, 14) aus NaCl bestehen.

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren und eine Vorrichtung zur optoakustischen Spektroskopie durch Einschliessung einer gasförmigen Mischung aus einem optisch nicht absorbierenden Gas, dessen Eigenschaften bestimmt werden sollen, und eines optisch absorbierenden Gases, Hindurchleiten von gepulstem Licht durch die auf diese Weise eingeschlossene Gasmischung, derart dass mindestens ein Teil der Energie des gepulsten Lichtes durch die optisch absorbierende Gaskomponente der Mischung absorbiert wird und weitergeleitet wird an die nichtabsorbierende Gaskomponente der Mischung, was gepulste akustische Wellen zur Folge hat, und Feststellung sowie Messung der Schallgeschwindigkeit der auf diese Weise erzeugten akustischen Wellen.

Die Erfindung hat mehrere Anwendungsmöglichkeiten auf dem Gebiet analytischer Instrumente.

Das Prinzip der optoakustischen Spektroskopie ist bereits bekannt, und es sei auf die folgenden Patente bzw. Literaturstellen verwiesen: US-Patent 3 700 890 und US-Patent 3 820 901; L.B. Kreuzer in J. Appl. Phys. 42, 2394 (1971); C.F. Dewey et al. in Appl. Phys. Letters 23, 633 (1973); R.D. Kamm in J. Appl. Phys. 47, 3550 (1976); E. Max et al. in Opt. Comm. Comm. 11, 422 (1974) und C.K. Patel et al. in Appl. Phys. Letters 30, 578 (1977). Diese bekannten Möglichkeiten sind stark beschränkt, weil einige Substanzen keine Eigenresonanzfrequenz nahe einer verfügbaren Laserfrequenz besitzen. Es besteht somit ein Bedürfnis, diese erwähnten Begrenzungen der optoakustischen Spektroskopie zu überwinden. Ferner sei bereits hier bemerkt, dass der Stand der Technik auf dem Gebiet der optoakustischen Feststellung niemals die Rolle des Puffergases und seiner möglichen Anwendung in Betracht gezogen hat.

Die Erfindung überwindet die oben erwähnte Einschränkung bei der optoakustischen Spektroskopie durch Vorsehen eines Verfahrens und einer Vorrichtung, die optoakustische Signaturen nichtabsorbierender Materialien ergeben, wodurch in signifikanter Weise die Empfindlichkeit und Flexibilität der optoakustischen Spektroskopie erhöht wird, was die Möglichkeit einer verminderten Grösse vorsieht. Es ist demgemäss nicht mehr notwendig, die Verwendung der optoakustischen Spektroskopie auf solche Spezies zu beschränken, deren Absorption an die verfügbare Laserstrahlung angepasst sein muss. Gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren ergibt die «Dotierung» mit einer relativ kleinen Menge eines optisch absorbierenden Gases optoakustische Signaturen von nicht absorbierenden Materialien. Die Empfindlichkeit der Vorrichtung ist ausreichend, um kleine Unterschiede im Molekulargewicht für beispielsweise $^{12}\text{CO}_2$ und $^{13}\text{CO}_2$ zu unterscheiden.

Ein Ziel des Verfahrens besteht somit darin, die Empfindlichkeit und Flexibilität bei der optoakustischen Spektroskopie zu erhöhen. Ferner ist ein Verfahren sowie eine Vorrichtung zur optoakustischen Spektroskopie vorgesehen, welches nicht nur auf diejenigen Spezies beschränkt ist, deren Absorption der beispielsweise verfügbaren Lichtstrahlung entsprechen muss. Weiterhin sieht das Verfahren die signifikante Erhöhung der Empfindlichkeit und Flexibilität der optoakustischen Spektroskopie vor, und zwar durch «Dotierung»

optisch nicht absorbierender Materialien mit einer relativ kleinen Menge eines optisch absorbierenden Gases, was optoakustische Signaturen der nichtabsorbierenden Materialien ergibt. Ein weiteres Ziel besteht darin, eine optoakustische Spektroskopie-Vorrichtung vorzusehen, die eine hinreichende Empfindlichkeit aufweist, um kleine Unterschiede bei den Molekulargewichten von Materialien festzustellen.

Weitere Vorteile, Ziele und Einzelheiten der Erfindung ergeben sich aus der Beschreibung von Ausführungsbeispielen anhand der Zeichnung; in der Zeichnung zeigt:

Fig. 1 eine schematische Darstellung eines Ausführungsbeispiels einer erfindungsgemässen Vorrichtung;

Fig. 2a-2c typische, sich aufgrund der Erfindung ergebende akustisch resonante optoakustische Spektren;

Fig. 3 die erste Radial-Betriebsart (Mode) des isotopisch substituierten Paares $^{12}\text{CO}_2$ und $^{13}\text{CO}_2$;

Fig. 4 graphisch die erste Radial-Betriebsart von $^{12}\text{CO}_2$ und N_2O .

Die Erfindung bezieht sich auf ein verbessertes optoakustisches Spektroskopie-Verfahren sowie eine Vorrichtung dieser Art, wobei die Einschränkung des Standes der Technik eliminiert wird, dass die optoakustische Spektroskopie nur bei solchen Spezies oder Arten verwendet werden kann, deren Absorption der verfügbaren Laserstrahlung entspricht. Dabei wird die Rolle von Puffergasen in dem optoakustischen Detektor ausgenutzt, und zwar zur Verwendung als ein analytisches Werkzeug. Die Erfindung sieht grundsätzlich die «Dotierung» mit einer relativ kleinen Menge eines optisch absorbierenden Gases vor, welches optoakustische Signaturen von nichtabsorbierenden Materialien ergibt, auf welche Weise die Empfindlichkeit und Flexibilität der optoakustischen Spektroskopie beträchtlich erhöht wird, während gleichzeitig eine verminderte Grösse ermöglicht wird. Dabei wird auch die Abhängigkeit eines akustisch resonanten optoakustischen Signals vom Molekulargewicht und von thermodynamischen sowie Transport-Eigenschaften eines Puffergases (definiert als die optisch nicht absorbierende Gaskomponenten in optoakustischen Detektoren) in der optoakustischen Spektroskopie ausgenutzt. Es wurde festgestellt, dass die sorgfältige Auswahl der Puffergase in beträchtlicher Weise die Empfindlichkeit und Flexibilität der optoakustischen Spektroskopie erhöhen kann. Es wurde ebenfalls gezeigt, dass solche thermodynamischen Grössen wie γ ($\frac{C_p}{C_v}$) und Schallgeschwindigkeit ohne weiteres sowie genau gemessen werden können.

Prinzipiell haben das Molekulargewicht und die thermodynamischen sowie Transport-Eigenschaften eines Puffergases einen signifikanten Einfluss auf das optoakustische Signal, und es wurde festgestellt, dass der Energietransfer zwischen den absorbierenden Spezies und dem Puffergas eine wichtige Rolle in der optoakustischen Feststellung oder Detektierung bildet. Die Abhängigkeit des optoakustischen Signals wurde untersucht, um die Brauchbarkeit der Erfindung anhand der folgenden physikalischen Eigenschaften des Puffergases zu verifizieren: Molekulargewicht und isotopische Effekte, Wärmekapazität, thermische Leitfähigkeit und Viskosität bezüglich akustischer Resonanzdetektoren.

Die folgenden Serien von Edelgasen, diatomischen und polyatomischen Gasen wurden zur Verifizierung der Erfindung untersucht: Ne, Ar, Kr, Xe, N_2 , CO, N_2O , $^{12}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CO}_2$ und SF_6 . Das in den Tests verwendete optisch absorbierende Molekül war CH_4 , dessen ν_3 -Absorptionsband in zweckmässiger naher Koinzidenz mit der 3,39-Mikrometer-Ausgangslinie der He-Ne-Laser liegt.

Fig. 1 zeigt ein Ausführungsbeispiel der Vorrichtung, bestehend aus einer akustisch resonanten zylindrischen Absorptionszelle 10, die eine Kammer oder einen Hohlraum 11 definiert, und zwar angeordnet innerhalb einer akustischen

Abschirmung 12 mit Fenstern 13 und 14, angeordnet an den entgegengesetzten Kammerenden, wobei ferner ein Laser 15 einen Lichtstrahl 16 über einen kontinuierlich veränderbaren mechanischen Zerkacker 17 durch das Fenster 13, Hohlraum 11 und Fenster 14 auf einen Leitungsmesser 18 liefert, dessen Ausgangsgrösse einem Oszilloskop 19 zugeführt wird. Ein Mikrophon 20 ist im Hohlraum 11 der Zelle 10 angeordnet und ist über einen Leiter 21 mit einem Gleichlauf- oder Folge-Einrastverstärker (tracking lock-in amplifier) 22 verbunden, der seinerseits über Leiter 23 bzw. 24 mit einer Zerkackersteuerung 25 bzw. einer X-X-Aufzeichnungsvorrichtung 26 in Verbindung steht, wobei die Aufzeichnungsvorrichtung 26 über Leiter 27 und 28 mit einem Sägezahn-generator 29 und der Zerkackersteuerung 25 verbunden ist, die ihrerseits durch Leiter 30 am Zerkacker 17 liegt.

Die optoakustische Zelle 10 ist beispielsweise aus einem Messingzylinder von 10,8 cm Länge und Durchmesser aufgebaut, wobei die Fenster 13 und 14 ebene NaCl-Elemente sind und die Kammer 11 eine kleine Menge (0,9%) eines Gases, wie beispielsweise Methan (CH_4), enthält, dessen Resonanzfrequenz nahe zu einer speziellen Lichtfrequenz vom Laser 15 liegt, der ein He-Ne-Laser mit einem 3,39-Mikrometer-Strahl 16 ist. Der Hohlraum oder die Kammer 11 enthält auch ein Puffergas, wie beispielsweise eines der oben erwähnten Edelgase, der diatomischen Gase und polyatomischen Gase. Das Mikrophon 20 kann beispielsweise ein Knowles-Electronics-Modell BT-1759 sein, d.h. ein Miniatur-Electret-Mikrophon (Empfindlichkeit 7 mV/mbar) mit einem eingebauten FET-Vorverstärker, und zwar ist das Mikrophon an der Innenwand der Zelle 10 mittig zwischen den Zellenenden befestigt. Die Wahl eines Miniaturmikrophons ist besonders vorteilhaft, da es ohne weiteres im Resonanzhohlraum eingebaut sein kann, ohne in signifikanter Weise den Gütefaktor Q der Resonanzen zu verschlechtern. Die mechanische und akustische Isolierung des Detektors wurde durch Sorgfalt sichergestellt. Der Rauschpegel, der elektrischen Ursprungs ist, ergab sich zu ungefähr 90 nV/Hz^{1/2} mit der oben beschriebenen Vorrichtung. Die Gastemperatur wurde während des gesamten Testvorgangs überwacht.

Grundsätzlich wird beim Betrieb des Ausführungsbeispiels der Fig. 1 mit einem Hohlraum 11, der das ausgewählte Puffergas und Absorptionsgas, beispielsweise CH_4 , enthält, das Laserlicht 15 durch den mechanischen Zerkacker 17 gepulst, und die durch die Methanmoleküle absorbierten Energieimpulse werden auf das Puffergas übertragen, was gepulste akustische Wellen zur Folge hat. Durch Veränderung der Zerkackerrate kann der Hohlraum akustisch für das Puffergas in Resonanz kommen, was Messungen ermöglicht der Schallgeschwindigkeit im Gas, das Verhältnis aus dessen spezifischer Wärme bei konstantem Druck zu dem bei konstantem Volumen, dessen Wärmeleitfähigkeit, Viskosität und Molekulargewicht. Die Empfindlichkeit der Vorrichtung reicht aus, um zwischen kleinen Unterschieden bei den Molekulargewichten, beispielsweise $^{12}\text{CO}_2$ und $^{13}\text{CO}_2$, zu unterscheiden.

Im Falle einer binären Gasmischung sind für eine zylindrische Zelle die akustischen Resonanzfrequenzen gegeben durch:

$$f_{mnp} = \frac{\bar{v}}{2} \left[\left(\frac{\alpha_{mn}}{r} \right)^2 + \left(\frac{p}{l} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (1)$$

dabei ist f_{mnp} die Frequenz, bei der die akustischen Moden auftreten. Die Eigenwerte m, n und p beziehen sich auf die radiale bzw. azimuthale bzw. longitudinale Mode; r ist der Radius und l die Länge des Hohlraums, α_{mn} ist die mte Null

der Ableitung der Bessel-Funktion $dJ_n(\pi\alpha)/d\alpha$ und \bar{v}_s ist die Schallgeschwindigkeit in einer Mischung aus idealen Gasen und ist gegeben durch $\bar{v}_s = (\bar{\gamma} RT/\bar{M})^{1/2}$, wobei R die Gaskonstante ist. Der effektive Adiabatenexponent $\bar{\gamma}$ und das durchschnittliche Molekulargewicht \bar{M} für die Mischung wurde bestimmt aus folgender Gleichung

$$\bar{\gamma} = \frac{x C_p^b + (1-x) C_p^a}{x C_v^b + (1-x) C_v^a}; \quad \bar{M} = x M^b + (1-x) M^a, \quad (1)$$

dabei sind C_p^b , C_v^b , C_p^a , C_v^a die Wärmekapazitäten der Puffer- bzw. Absorptions-Gase, M^b und M^a deren Molekulargewichte und x ist die fraktionelle Konzentration des Puffergases.

Aus Gleichung 1 erkennt man, dass die akustische Resonanzfrequenzen partiell bestimmt sind durch die kombinierten Eigenschaften der Puffer- und Absorptionsgase. Da $x \gg (1-x)$ im hier beschriebenen Falle ist, wird das akustische Verhalten der Zelle grösstenteils bestimmt durch γ und M des Puffergases.

In den Fig. 2a, 2b und 2c sind typische akustische Anregungsspektren für reines CH_4 , 0,9% CH_4 in N_2 bzw. 0,9% CH_4 in Xe gezeigt, wobei die Ergebnisse in Tabelle I zusammengefasst sind.

Tabelle I

Puffergas ^{b)}	$f_{100}(\text{Hz})^c$	$Q_{\text{exp}}/Q_{\text{cal}}$	S/N
Ne	5074	554	0.56
Ar	3619	694	0.62
Kr	2495	832	0.86
Xe	1995	903	0.95
CO	3967	929	0.63
N_2	3966	1030	0.71
$^{12}\text{CO}_2$	3030	250	0.16
$^{13}\text{CO}_2$	2994	270	–
N_2O	3009	673	0.43
SF_6	1522	1220	0.99

a) C_p , k und η wurden folgenden Literaturstellen entnommen: K. Raznjevic «Handbook of Thermodynamic Tables and Charts», «Janaf Thermodynamic Tables», NBS 37, 1971 and Trans. Farad. Soc. 53, 877 (1957); f_{100} , Q_{exp} , $Q_{\text{exp}}/Q_{\text{cal}}$ und S/N für CH_4 , ohne Puffergas, sind 5033 Hz bzw. 500 bzw. 0,24 bzw. 2800.

b) Spektroskopischer Gütergrad.

c) Typische Unsicherheit 1 Hz; die f_{100} -Werte stimmen mit besser als 0,8% mit den aus Gleichung 1 berechneten überein.

d) Gütefaktor Q gemessen bei halber Leistung; typische Unsicherheit < 5%.

Die Übereinstimmung zwischen den beobachteten Resonanzfrequenzen und den aus Gleichung 1 berechneten ist ausgezeichnet. Ferner liegt die experimentell abgeleitete Schallgeschwindigkeit für die verschiedenen untersuchten Gase auf innerhalb $\leq 0,8\%$ der berechneten Werte. Der Unterschied ist auf Unsicherheiten bei der Temperatur und den Abmessungen der Zelle zurückzuführen. Wenn das Molekulargewicht des Puffergases erhöht wird, so verschieben sich, wie vorausgesagt, die Resonanzfrequenzen des Hohlraums zu niedrigeren Werten hin.

In Tabelle I ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis (S/N) und auch der experimentell und theoretisch abgeleitete Gütefaktor Q für unterschiedliche Puffergase angegeben. Man sieht, dass Xe in signifikanter Weise die Amplitude des optoakustischen Signals erhöht und das höchste beobachtete

S/N-Verhältnis ergibt. Der grösste experimentelle Gütefaktor Q wurde für SF_6 erhalten, wobei CO_2 mit dem höchsten Verlust behaftet war.

Es sei bemerkt, dass die Amplitude des optoakustischen

5 Signals eine Funktion von folgendem ist:

1. Der Wärmekapazität der Mischung,
2. der absorbierten Laserleistung,
3. der Modulationsfrequenz,
4. den Schwingungsrelaxationszeiten von CH_4 und
5. Dämpfungseffekten des Puffergases.

Die ersten vier Grössen tragen zu der in die Ton- oder Schallwelle gehenden Leistung bei, und der zuletzt genannte Wirkungsmechanismus bestimmt den Gütefaktor Q der Resonanzen.

Nimmt man an, dass die Grenzschichtverluste der dominierende Verlustmechanismus sind, so kann ein theoretischer Gütefaktor Q aus folgender Gleichung erhalten werden:

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{2} \left[d_v + (\bar{\gamma} - 1) d_h \left(1 + \frac{l}{r} \right) \right] \quad (2)$$

dabei ist die viskose Grenzschichtdicke $d_v = (2\eta/\rho\omega)^{1/2}$, die thermische Grenzschichtdicke $d_h = (2k/\rho C_p \omega)^{1/2}$, η die Viskosität, k die thermische Leitfähigkeit, ρ die Dichte der Gasmischung und ω die Frequenz.

Obwohl hier nicht vollständig Rechnung gelegt werden soll für die beobachteten Q -Werte, so ist doch das Verhältnis $Q_{\text{exp}}/Q_{\text{cal}}$ eine Anzeige der relativen Signifikanz unterschiedlicher Energieverteilungs- oder Verlustmechanismen in dem optoakustischen Hohlraum. Der Wert 1 für dieses Verhältnis zeigt an, dass die viskosen und thermischen Verluste an der Zellenwand die einzigen Quellen für den Ton- oder Schallenergieverlust sind. Wenn $Q_{\text{exp}}/Q_{\text{cal}}$ kleiner 1 ist, so müssen zusätzliche Verlustmechanismen ins Auge gefasst werden, um diese Diskrepanz zu erläutern. Im Falle diatomischer und polyatomischer Moleküle sind die Energieverluste infolge der Scherreibung und thermischer Diffusion nur Teil des Schallwellendämpfungsmechanismus. Zusätzlich muss die irreversible Energieübertragung von der Schallwelle auf die inneren Freiheitsgrade des Moleküls berücksichtigt werden; infolgedessen würde man erwarten, dass die charakteristischen Relaxationszeiten, welche diese Transfer- oder Übertragungsraten bestimmen, das Q beeinflussen. Es ist klar, dass eine vollständige Kenntnis der Massenrelaxationszeiten der Mischungen notwendig ist für das Verständnis der Rolle der molekularen Relaxationszeiten bei der Bestimmung des Gütefaktors Q . Andere normalerweise betrachtete Verlustmechanismen sind beispielsweise die Stokes-Kirchoff-Verluste, Reflexion, Bewegung der Mikrofonmembran, wobei man aber zeigen kann, dass dabei ein vernachlässigbarer Effekt auftritt; die Xe- und SF_6 -Daten begrenzen den Streubeitrag auf < 5%.

Typische Resonanz-optoakustische-Spektren enthalten drei brauchbare Grössen: Die Frequenz, das Q und die Amplitude des Signals. Eine Darstellung ihrer Brauchbarkeit wird durch die folgenden beiden Beispiele gegeben.

1. Es ist von Interesse, die Fähigkeit der optoakustischen Spektroskopie zu untersuchen bei der Massenauflösung von zwei Isotopen der gleichen molekularen Spezies oder Art. Fig. 3 zeigt die akustischen Signaturen der ersten Radial-Betriebsart von $^{12}\text{C } ^{16}\text{O}_2$ und $^{13}\text{C } ^{16}\text{O}_2$. Wie zu erwarten, verschiebt sich infolge der Massendifferenz die Frequenz der (100)-Mode von 3032 Hz auf einen niedrigeren Wert von 2994 Hz, was vollständig mit der theoretischen Voraussage der Gleichung 1 übereinstimmt. In diesem Beispiel ist die Zusammensetzung der Absorptions- bzw. Puffer-Gase 0,9 Volumenprozent bzw. 99,1 Volumenprozent.

2. Zum Nachweis der Empfindlichkeit dieser Möglichkeit im Hinblick auf Unterschiede im γ bei einem nahezu identischen Molekulargewicht, wurde die (100)-Resonanzfrequenz für N_2O und $^{12}\text{CO}_2$ bestimmt, wobei deren Molekulargewichte 44,013 bzw. 44,010 sind, und wobei deren Gammas 1,301 bzw. 1,287 sind. Aus Gleichung 1 ergibt sich, dass die erste Radial-Mode für N_2O bzw. $^{12}\text{CO}_2$ bei 3009 bzw. 3030 Hz auftreten sollte. In Fig. 4 ist das experimentelle Spektrum gezeigt, welches sehr gut mit den vorausgesagten Werten übereinstimmt und welches eine Differenz von nur 1,8 m/s in der Schallgeschwindigkeit der zwei Gase entspricht. Hierbei waren die Volumenprozentätze der absorbierenden und Puffer-Gase 0,9% bzw. 99,1%.

Die praktischen Auswirkungen der Ergebnisse sind vielfältig. Als erstes sei auf die Erweiterung der Flexibilität und Sensitivität der optoakustischen Spektroskopie hingewiesen. Es wurde gezeigt, dass es nicht mehr notwendig ist, die Anwendbarkeit der laser-optoakustischen Spektroskopie auf Spezies oder Arten zu beschränken, deren Absorption der verfügbaren Laserstrahlung entspricht. Stattdessen ergibt das «Dotieren» mit einer relativ kleinen Menge eines optisch absorbierenden Gases optometrische Signaturen von nichtabsorbierenden Materialien. Es wurde ebenfalls gezeigt, dass für eine feste Hohlraumabmessung das Molekulargewicht des Puffergases als ein Mittel zur Frequenzverschiebung der akustischen Resonanzen in irgendeine interessierende Zone dienen kann, und zwar zum Zwecke der Optimierung von S/N; ferner erhöht unabhängig von der Frequenzabhängigkeit vom Molekulargewicht die Verwendung eines solchen Puffergases, wie beispielsweise Xenon, die Empfindlichkeit der optoakustischen Detektion. Eine Folge dieser beiden Ergebnisse besteht darin, dass in einem Falle, wo die optoakustische Resonanzdetektion oder Feststellung zweckmässig ist, es nunmehr möglich wird, miniaturisierte Resonanz-optoakustische Detektoren aufzubauen, und zwar durch Verwendung eines Puffergases mit entsprechend hohem Molekulargewicht. Ein solcher kompakter Raumtemperatur-Detektor kann beispielsweise brauchbar sein in der konventionellen und der Fourier-Infrarot-Spektroskopie und in Gaschromatographie-Infrarotanalysatoren.

Zweitens weisen die Erkenntnisse auf das Potential dieses Verfahrens als umfassendes analytisches Werkzeug hin, und zwar für die «grobe»-Massenspektrometrie und Isotopanalyse, für Gasanalyse und zur Überwachung von chemischen Reaktionen über Änderungen der Wärmekapazität und Schallgeschwindigkeit.

Es wurde ferner gezeigt, dass Grössen, wie beispielsweise γ und v_s , nunmehr ohne weiteres durch optoakustische Spektroskopie gemessen werden können. In der Tat wird angenommen, dass dies die ersten experimentell abgeleiteten Werte für γ für v_s von $^{13}\text{CO}_2$ bei 22,5 °C sind. Die Werte sind 1,279 bzw. 264,4 m/s. Es kann auch möglich sein, dass man Virialkoeffizienten von Gasen durch Messung der Druckabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit in Hochdruck-optoakustischen Zellen misst.

Es ergeben sich somit eine Vielzahl von verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten, wie beispielsweise bei einem Grob-Massenspektrometer, Gasanalysator, Detektor für konventionelle und Fourier-infrarote (und sichtbare) Spektrometer, Detektor für gaschromatographische/infrarote Analysatoren, Detektor für Massenspektrometer/Infrarot-Analysator, miniaturisierte, akustisch resonante, optoakustische Detektoren und schliesslich chemische Reaktionsüberwachungsvorrichtungen.

Es wurde somit gezeigt, dass die vorliegende Erfindung einen beträchtlichen Fortschritt auf dem optoakustischen Spektroskopie-Gebiet bringt, und zwar durch Vorsehung von Verfahren und Vorrichtungen mit erhöhter Empfindlichkeit, Flexibilität und verringerter Grösse.

Zusammenfassend kann man sagen, dass es beim vorliegenden Verfahren nicht mehr notwendig ist, die Verwendung der optoakustischen Spektroskopie auf Arten oder Spezies zu beschränken, deren Absorption der verfügbaren Lichtstrahlung entspricht. Statt dessen ergibt die «Dotierung» mit einer relativ kleinen Menge eines optisch absorbierenden Gases optoakustische Signaturen der nicht-absorbierenden Materialien (Gase, Flüssigkeiten, Feststoffe und Aerosole), auf welche Weise in signifikanter Weise die Empfindlichkeit und Flexibilität der optoakustischen Spektroskopie erhöht wird.

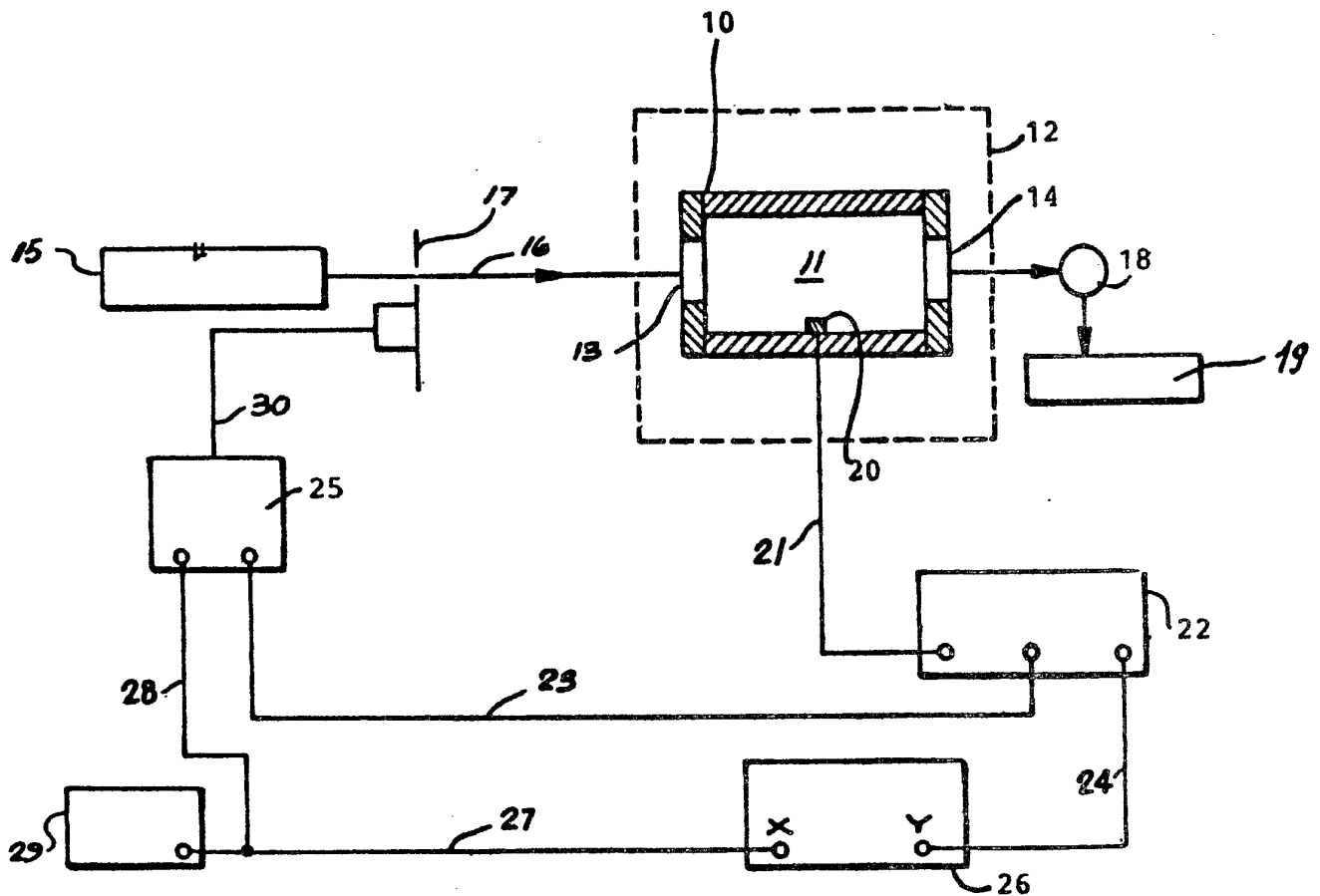


Fig. 1

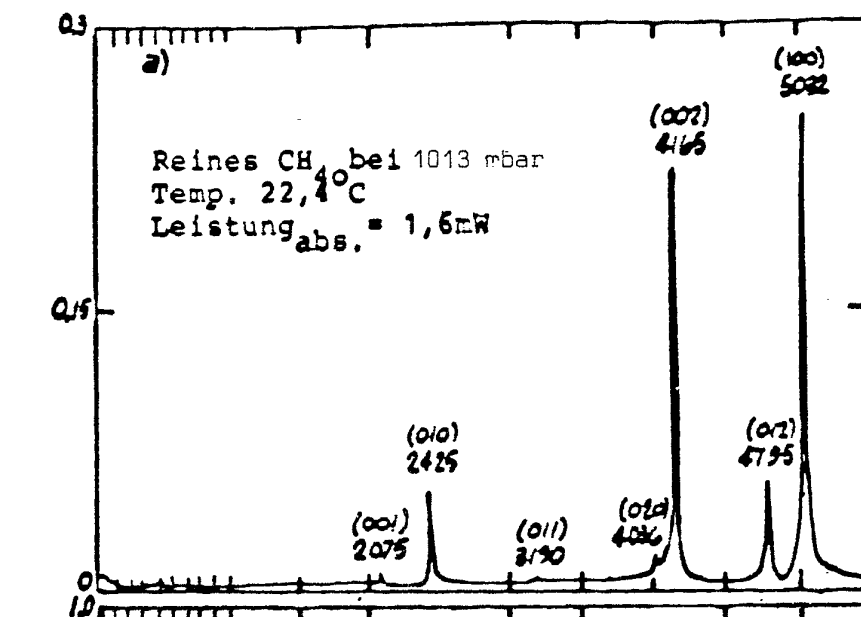


Fig. 2a

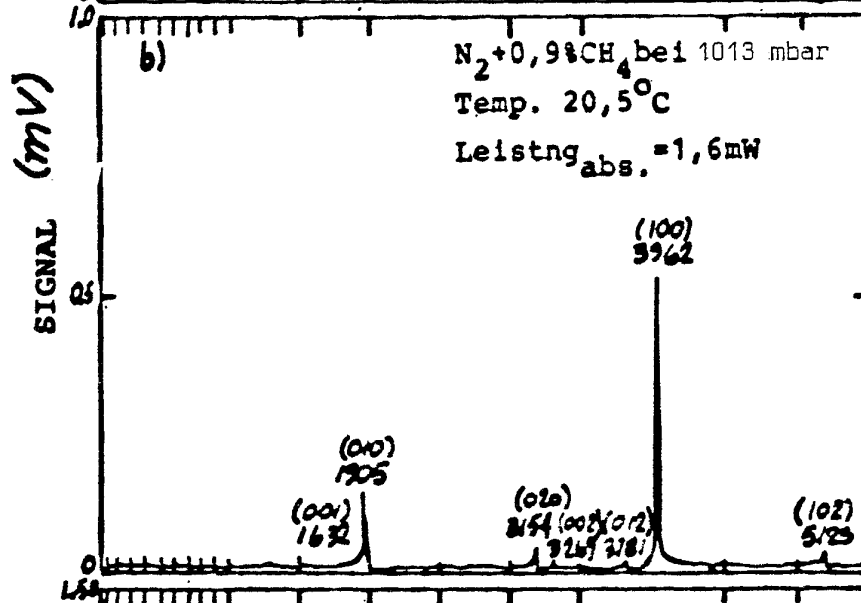


Fig. 2b

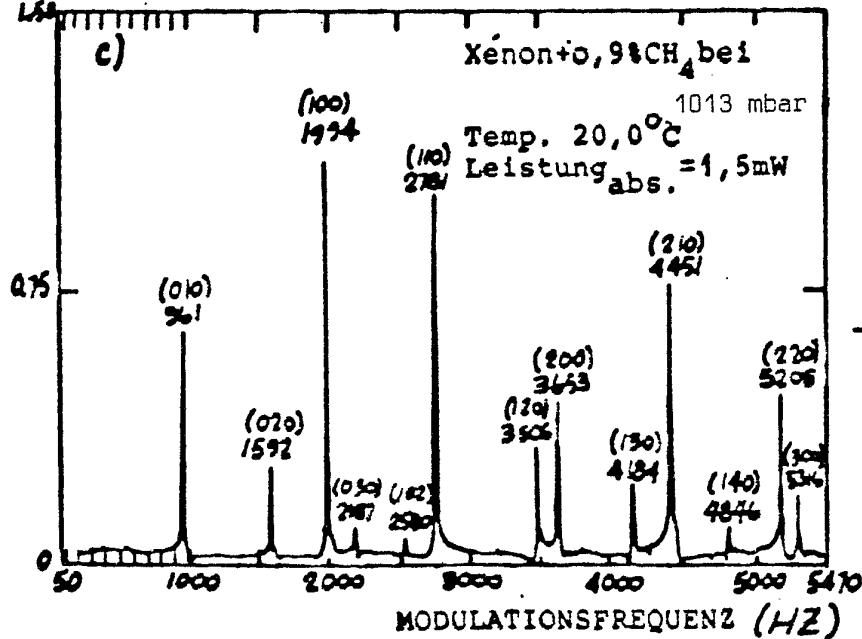


Fig. 2c

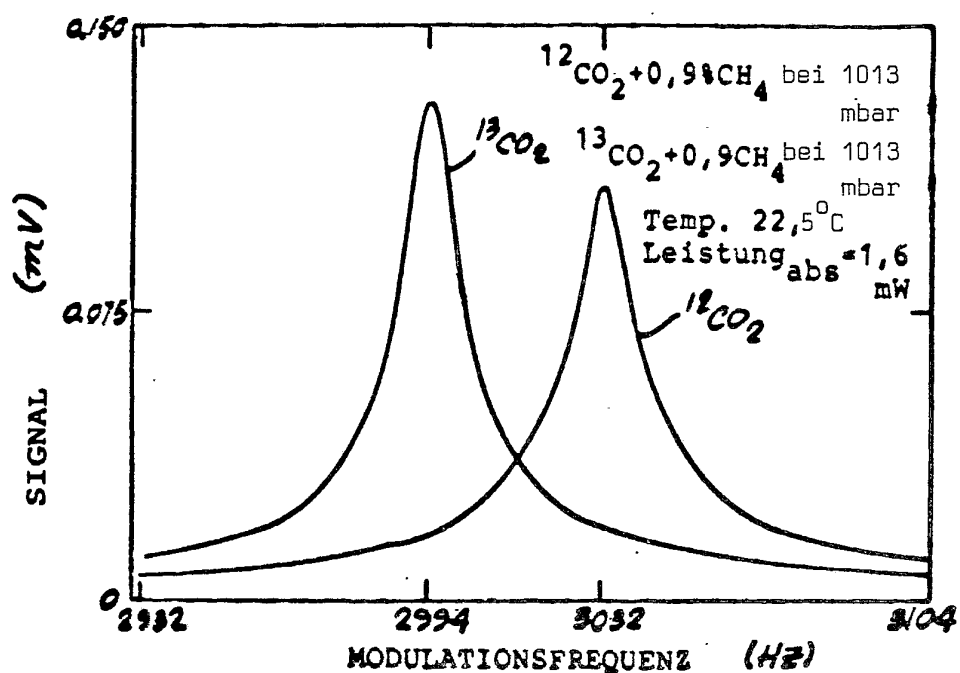


Fig. 3

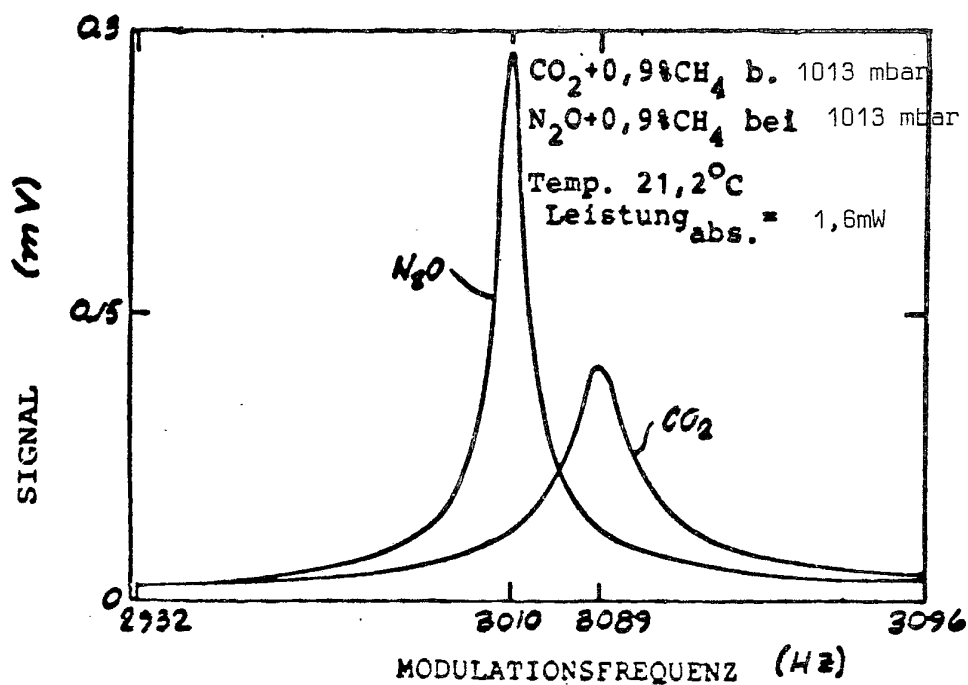


Fig. 4