



Doctoral Thesis

Pulsed and modulated photoacoustic and transmission spectroscopy on trace gases employing continuously tunable CO₂-and diode-lasers

Author(s):

Romann, Albert

Publication Date:

2007

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005461164> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH No. 17112

**Pulsed and modulated photoacoustic and
transmission spectroscopy on trace gases
employing continuously tunable
CO₂- and diode-lasers**

A dissertation submitted to the

SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH (ETH)

for the degree of

DOCTOR OF NATURAL SCIENCES

presented by

ALBERT ROMANN

Dipl. Physiker ETH

Dipl. El. Ingenieur HTL

born 25 May 1966

citizen of Schleinikon ZH

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. MARKUS W. SIGRIST, examiner

Prof. Dr. URSULA KELLER, co-examiner

2007

Abstract

This thesis reports on laser-based spectroscopy for trace gas sensing in the mid- and near-infrared spectral region.

The fundamental absorption region in the mid-infrared is accessed by a photoacoustic spectrometer, which is based on a home-built, continuously tunable, high-pressure CO₂ laser employing periodically poled GaAs as non-linear material in first-order quasi-phase matching for second harmonic generation. Both, the fundamental 10 μm- and the second harmonic 5 μm-radiations are used, either individually, or, as a novel approach to trace gas sensing, simultaneously to excite the same region of the sample (i.e. coaxial beams). The continuous tunability is a crucial feature for selective detection in multi-component mixtures and is not offered by the usual line tunable CO₂ lasers (10 μm range) or CO lasers (5 μm range). The characteristics of our source include wide tuning ranges and narrow linewidths in both wavelength regions, i.e. the fundamental (9.2–10.7 μm [1087–935 cm⁻¹], and 540 MHz [0.018 cm⁻¹]) and frequency-doubled (4.6–5.35 μm [2174–1869 cm⁻¹], and 1050 MHz [0.0315 cm⁻¹]), respectively. Fundamental pulse energies range from 10 to 80 mJ, where as up to 1 mJ (typ. 0.04 to 0.4 mJ) can be achieved (external conversion efficiency up to 1.25%) in the frequency doubled regime (1 Hz repetition rate). The small photoacoustic cell (180 cm³ gas volume) features an 80-microphone array and a built-in, battery-powered, low-noise preamplifier. The turbulence-free flow rate of up to 700 cm³/s allows real-time monitoring of samples at room temperature and atmospheric pressures and below.

Selected measurements, emphasizing on applications of the 5 μm wavelength extension of the CO₂ laser, are discussed. The nitric oxide ¹⁵NO/¹⁴NO isotope ratio was measured in good agreement with the literature in a mixture containing NO and traces of water vapor (H₂O) as an impurity and interfering species. This demonstrates the high selectivity of the sensor. CO₂ was measured outside strong absorption bands to show the good sensitivity. The detection limits (*SNR*=3) of these species are 42.2 ppmV for NO, 136 ppmV for H₂O, and 2.55% for CO₂. As a novelty, simultaneous detection of NO, H₂O, and CO₂ using both laser wavelengths has been investigated and found feasible, although signal normalization issues remain.

Overtone and combination bands in the near-infrared were investigated using spectrometers based

on a fiber-coupled, continuous-wave, continuously tunable external cavity diode laser (ECDL) emitting in the telecommunication wavelength region around $1.6\ \mu\text{m}$. The source characteristics include a wide tuning range ($1.54\text{--}1.66\ \mu\text{m}$, [$6494\text{--}6024\ \text{cm}^{-1}$]) with a very narrow linewidth ($<150\ \text{kHz}$, [$0.5 \times 10^{-6}\ \text{cm}^{-1}$]) and $0.2\text{--}6.3\ \text{mW}$ average output power. Wavelength modulation (WM) with frequencies $<10\ \text{kHz}$ can cause a maximum carrier frequency shift of $\pm 2\ \text{GHz}$. Detection schemes implemented include transmission and resonant photoacoustic spectroscopy. Amplitude modulation (AM) and WM are employed with both detection schemes using a lock-in amplifier for demodulation.

The transmission spectrometer employs a White-type multipass cell (path length of $109\ \text{m}$ at 80 passes and 4.31 sample volume) and home-made photodetectors. Measurements include the CO_2 concentration in exhaled human breath, the $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ isotope ratio, and an exhaust sample from a motorcycle that demonstrates the analysis of a multicomponent sample. Detected species include CO , CO_2 , methane (CH_4), and acetylene (C_2H_2). Their detection limits ($SNR=3$) achieved with AM are $1112\ \text{ppmV}$, $1390\ \text{ppmV}$, $39\ \text{ppmV}$, and $18\ \text{ppmV}$, respectively. Using $1f$ and $2f$ WM techniques, the detection limits ($SNR=3$) improve by an average factor of 4.8 and 9.3 , respectively. The absorption spectrometer is now used as a teaching device for laser-based spectroscopy of trace gases for undergraduate students at the physics department of the ETH Zurich.

The resonant photoacoustic cell in Herriott-configuration (Q -factor of 70 at the resonance frequency of $1250\ \text{Hz}$, 2.31 sample volume, max. flow $1.5\ \text{l/min}$, flow mode time resolution of $5\ \text{min}$) employs a 16 -microphone array and has a total absorption path length in the photoacoustic part of $15\ \text{m}$ at 36 passes. An AM measurement of CH_4 resulted in a detection limit of $11\ \text{ppmV}$ ($SNR=3$). This can be improved by employing WM techniques for which the optimal modulation depth is discussed.

This thesis comprises four chapters. Chapter 1 gives a brief introduction to trace gas sensing. Chapter 2 summarizes the theory relevant to the work presented. Chapter 3 reports on the frequency doubled CO_2 laser-based photoacoustic spectrometer and its applications. Finally, in chapter 4 discusses the ECDL-based transmission and photoacoustic spectrometers, as well as their operation modes and applications.

Zusammenfassung

Diese Dissertation berichtet über Arbeiten auf dem Gebiet der laser-basierenden Spektroskopie zum Spurengasnachweis im mittleren und nahen Infrarot.

Der Zugang zur Region der fundamentalen Absorptionen im mittleren Infrarot erfolgt durch ein photoakustisches Spektrometer, welches auf einem kontinuierlich abstimmbaren, Hochdruck-CO₂ Laser (Eigenbau) basiert. Zur Frequenzverdoppelung wird das nichtlineare Material periodisch-gepoltes GaAs in erster Ordnung Quasi-Phasenanpassung eingesetzt. Sowohl die fundamentale 10 μm -, als auch die frequenzverdoppelte 5 μm Strahlung können eingesetzt werden. Entweder einzeln, oder, als Neuheit im Bereich des Spurengasnachweis', auch zeitgleich im selben Volumen (koaxiale Überlagerung beider Strahlen). Die kontinuierliche Abstimmbarkeit der Laserquelle ist wesentlich für den selektiven Nachweis von Spurengasen. Die oft eingesetzten Alternativen, linienabstimmbare CO₂ Laser (10 μm) und CO Laser (5 μm), bieten dies nicht. Die wesentlichen Eigenschaften der Quelle sind die grossen Abstimmbereiche und kleine Linienbreiten, sowohl im fundamentalen (9.2–10.7 μm [1087–935 cm^{-1}], und 540 MHz [0.018 cm^{-1}]), wie auch im entsprechenden frequenzverdoppelten Emissionsbereich (4.6–5.35 μm [2174–1869 cm^{-1}], und 1050 MHz [0.0315 cm^{-1}]). Die Pulsenergien im fundamentalen Bereich erreichen 10 bis 80 mJ bei einer Repetitionsrate von 1 Hz. Im frequenzverdoppelten Bereich werden bis zu 1 mJ (typ. 0.04 bis 0.4 mJ) erreicht (externen Konversions-Effizienz von 1.25%).

Die kompakte Photoakustik-Zelle (180 cm^3 Gasvolumen) verfügt über eine 80-Mikrophon-Array mit einem integrierten, batteriebetriebenen und rauscharmen Mikrophonverstärker. Der turbulenzfrei Gasfluss (<700 cm^3/s) erlaubt eine Beobachtung in Echtzeit bei Raumtemperatur und atmosphärischen oder kleineren Drücken.

Ausgewählte Messungen, hauptsächlich im erweiterten 5 μm Wellenlängenbereich des CO₂ Lasers, werden diskutiert. Das Stickoxid ¹⁵NO/¹⁴NO Isotopenverhältnis wurde in guter Übereinstimmung mit der Literatur in einem Gemisch, das neben NO als Verunreinigung und interferierende Substanz auch Wasserdampf (H₂O) enthält, gemessen. Dies demonstriert die hohe Selektivität des Sensors. Die gute Sensitivität wird anhand einer CO₂ Messung ausserhalb starker Absorptionen gezeigt. Die erreichten Nachweisgrenzen ($SNR=3$) sind 42.2 ppmV für NO, 136 ppmV für H₂O und 2.55% für CO₂. Als Neuheit wird der zeitgleiche Nachweis von NO,

H₂O und CO₂ beim Einsatz beider Laser-Strahlungen als praktikabel gezeigt.

Oberton- und Kombinationsbänder im nahen Infrarot wurden mittels verschiedenen Spektrometern untersucht, welche auf einem glasfasergekoppelten, kontinuierlich-abstimmbaren, Dauerstrich-Diodenlaser mit externer Kavität (ECDL) basieren. Seine Wellenlänge von 1.6 μm ist typisch Telekommunikations-Anwendungen und seine wesentliche Merkmale sind der breite Abstimmbereich (1.54–1.66 μm , [6494–6024 cm^{-1}]), die sehr kleine Linienbreite ($<150 \text{ kHz}$, [$0.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$]) und eine mittlere optische Ausgangsleistung von 0.2–6.3 mW. Bei Wellenlängen-Modulation (WM) mit Frequenzen $<10 \text{ kHz}$ beträgt der maximale Trägerfrequenzhub $\pm 2 \text{ GHz}$.

Implementierte Detektionverfahren beinhalten Transmissions- und Photoakustische-Spektroskopie. Amplituden-Modulation (AM) und WM mit Lock-In Verstärker Demodulation wurden eingesetzt. Das Transmissions-Spektrometer verwendet eine White-Typ Multipasszelle (109 m Pfadlänge bei 80 Durchgängen, 4.3 l Gasvolumen) und Photodetektoren (Eigenbau). Ausgewählte Messungen beinhalten die Konzentration von CO₂ in Ausatemluft, das ¹³CO₂/¹²CO₂ Isotopenverhältnis und die Mehrkomponenten-Analyse einer Motorrad-Abgasprobe. Die Nachweisgrenzen der Substanzen mit AM ($SNR=3$) sind 1112 ppmV für CO, 1390 ppmV für CO₂, 39 ppmV für Methan (CH₄) und 18 ppmV für Azetylen (C₂H₂). Beim Einsatz von 1f- und 2f-WM lassen sich die Nachweisgrenzen entsprechend um durchschnittlich einen Faktor 4.8 und 9.3 verbessern. Das Transmissions-Spektrometer ist jetzt ein Versuchs-experiment zum Laserspektroskopien Spurengasnachweis für Studenten im Vorgerückten Praktikum des Departement Physik der ETH Zürich.

Die resonante photoakustische Herriott-Typ Multipasszelle (Güte von 70 bei einer Resonanzfrequenz von 1250 Hz, 2.3 l Gasvolumen, Fluss von max. 1.5 l/min ermöglicht ein Zeitauflösung von 5 Minuten) hat ein 16-Mikrofon-Array und verfügt über eine Gesamtweglänge im photoakustischen Teil von 15 m bei 36 Durchgängen. Beim Methan-Nachweis mit AM wurde eine Grenze von 11 ppmV ($SNR=3$) erreicht. Diese kann durch den Einsatz von WM, für die die optimale Modulationstiefe untersucht wurde, noch gesteigert werden.

Diese Doktorarbeit umfasst vier Kapitel. In den beiden ersten Kapiteln werden eine kurze Einführung zum Spurengasnachweis und die dafür notwendige Theorie gegeben. In Kapitel 3 wird das CO₂ Laser-basierende photoakustische Spektrometer mit Anwendungen erläutert. In Kapitel 4 die ECDL-basierenden Spektrometer mit Betriebsmodi und Anwendungen diskutiert.