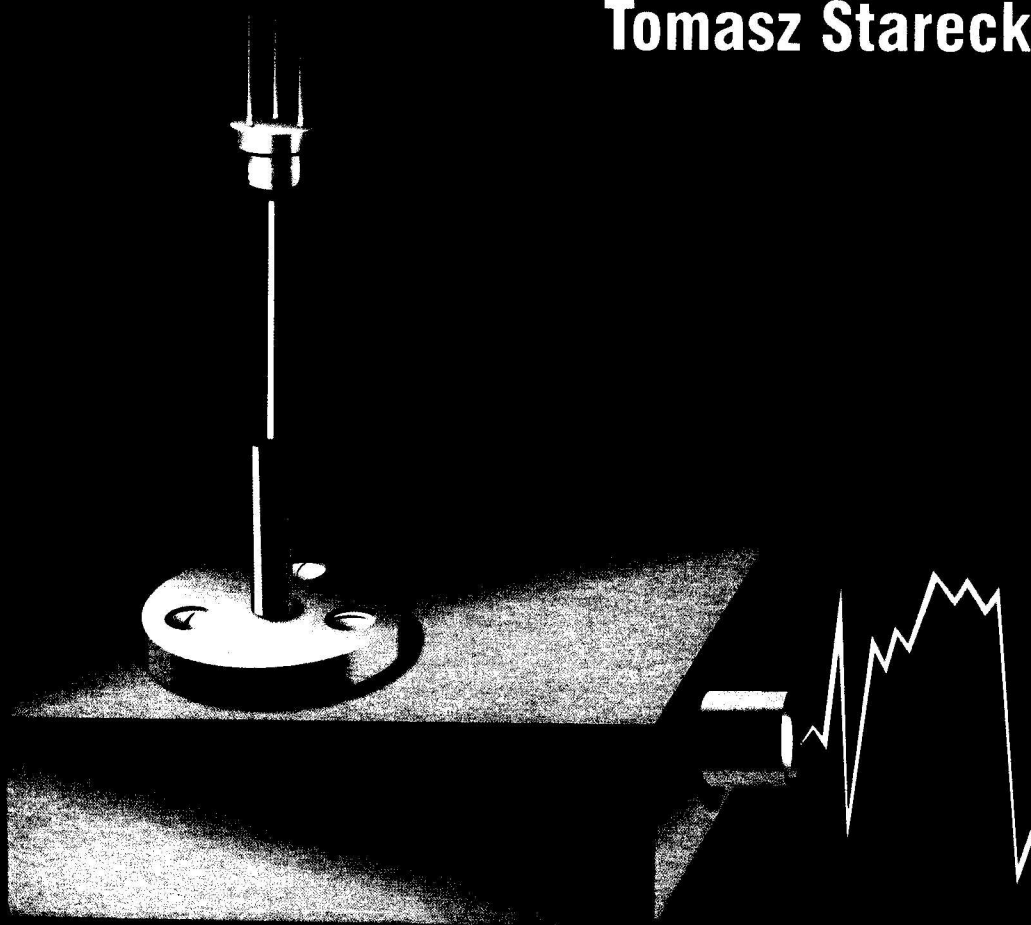


wybrane aspekty optymalizacji przebiegów akustycznych

Tomasz Starecki



btc

Tomasz Starecki

Wybrane aspekty optymalizacji przyrządów fotoakustycznych

Tomasz Starecki

Wybrane aspekty optymalizacji przyrządów fotoakustycznych

2. Cel i zakres pracy

3. Zjawisko fotoakustyczne

3.1. Zjawisko fotoakustyczne w paśmie

3.2. Zjawisko fotoakustyczne w paśmie

3.3. Wpływ parametrów optycznych na efekt fotoakustyczny

4. Sposoby realizacji pomiarów fotoakustycznych

4.1. Klasyfikacja struktur przyrządów fotoakustycznych

4.2. Podział pomiarów fotoakustycznych

4.3. Przykłady realizacji pomiarów fotoakustycznych

4.4. Realizacja pomiarów fotoakustycznych

4.4.1. Wzrost sygnału fotoakustycznego w czasie

4.4.2. Pomiar sygnału fotoakustycznego w czasie

4.4.3. Realizacja pomiarów fotoakustycznych w czasie

4.4.4. Wzrost sygnału fotoakustycznego w czasie

4.4.5. Pomiar sygnału fotoakustycznego w czasie

4.4.6. Realizacja pomiarów fotoakustycznych w czasie

4.4.7. Wzrost sygnału fotoakustycznego w czasie

4.4.8. Pomiar sygnału fotoakustycznego w czasie

4.4.9. Realizacja pomiarów fotoakustycznych w czasie

4.4.10. Wzrost sygnału fotoakustycznego w czasie

4.4.11. Pomiar sygnału fotoakustycznego w czasie

4.4.12. Realizacja pomiarów fotoakustycznych w czasie

4.4.13. Wzrost sygnału fotoakustycznego w czasie

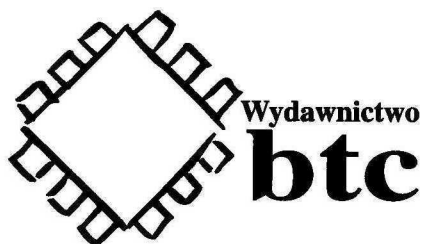
4.4.14. Pomiar sygnału fotoakustycznego w czasie

4.4.15. Realizacja pomiarów fotoakustycznych w czasie

Recenzenci: *prof. dr hab. inż. Jerzy Bodzenta, prof. dr hab. inż. Andrzej Jakubowski*
Redaktor techniczny: *Delfina Korabiewska*
Sekretarz redakcji: *mgr Katarzyna Kempista*

ISBN 978-83-60233-42-9

© Copyright by Tomasz Starecki
Legionowo 2009



Wydawnictwo BTC
ul. Lwowska 5
05-120 Legionowo
fax: (22) 767-36-33
<http://www.btc.pl>
e-mail: redakcja@btc.pl

Wydanie I

Wszystkie znaki występujące w tekście są zastrzeżonymi znakami firmowymi bądź towarowymi ich właścicieli.

Autor oraz wydawnictwo BTC dolożyli wszelkich starań, by zawarte w tej książce informacje były kompletne i rzetelne. Nie biorą jednak żadnej odpowiedzialności ani za ich wykorzystanie, ani za związane z tym ewentualne naruszenie praw patentowych lub autorskich. Autor oraz wydawnictwo BTC nie ponoszą również żadnej odpowiedzialności za ewentualne szkody wynikłe z wykorzystania informacji zawartych w książce.

Wszelkie prawa zastrzeżone. Nieautoryzowane rozpowszechnianie całości lub fragmentów niniejszej publikacji w jakiegokolwiek postaci jest zabronione. Wykonywanie kopii metodą kserograficzną, fotograficzną, a także kopiowanie książki na nośniku filmowym, magnetycznym lub innym powoduje naruszenie praw autorskich niniejszej publikacji.

Druk i oprawa: Drukarnia Narodowa S.A.

Spis treści

Wykaz ważniejszych oznaczeń i skrótów	7
1. Wstęp	11
2. Cel i zakres pracy	13
3. Zjawisko fotoakustyczne	15
3.1. Zjawisko fotoakustyczne w gazach	16
3.2. Zjawisko fotoakustyczne w ciałach stałych	19
3.3. Wpływ kształtu sygnału modulującego na sygnał fotoakustyczny	22
4. Sposoby realizacji pomiarów fotoakustycznych	25
4.1. Klasyczna struktura przyrządów fotoakustycznych	25
4.2. Fourierowskie przyrządy fotoakustyczne	29
4.3. Przykłady nietypowych realizacji pomiarów fotoakustycznych	31
4.4. Jednoczesna detekcja wielu związków chemicznych	32
4.4.1. Sekwencyjne pomiary na kilku wybranych długościach fal świetlnych	33
4.4.2. Pomiar widma absorpcyjnego badanej substancji	33
4.4.3. Jednoczesny pomiar na kilku wybranych liniach widmowych	34
4.4.4. Pomiar z wykorzystaniem pobudzeń ortogonalnych	39
4.5. Redukcja struktury sprzętowej przyrządów fotoakustycznych	40
4.5.1. Półprzewodnikowe źródła światła	40
4.5.2. Cyfrowa rejestracja sygnału fotoakustycznego	41
4.5.3. Stroboskopowa rejestracja sygnału fotoakustycznego	44
4.5.4. Cyfrowe uśrednianie wielopunktowe	45
4.5.5. Proste urządzenie do sterowania pomiarami fotoakustycznymi	45

4.5.6. Wielokanałowa cyfrowa detekcja synchroniczna	46
4.5.7. System do sterowania pomiarami fotoakustycznymi	51
5. Fotoakustyczne komory pomiarowe	53
5.1. Najczęściej stosowane rodzaje fotoakustycznych komór pomiarowych	53
5.1.1. Komora nierezonansowa	54
5.1.2. Komora rezonansowa z falą stojącą	55
5.1.3. Komora rezonansowa z wielokrotnym przejściem wiązki światła	60
5.1.4. Komora Helmholtza	60
5.2. Modelowanie fotoakustycznych komór Helmholtza	62
5.2.1. Model z elementami o stałych skupionych	62
5.2.2. Model z linią długą	63
5.2.3. Rozszerzony model z linią długą	66
5.2.4. Model z poprawkami strat	68
5.3. Komory wielownękowe	74
5.4. Otwarta komora Helmholtza	86
5.5. Bezokienkowa komora Helmholtza	88
6. Detekcja, rejestracja i cyfrowe przetwarzanie sygnału fotoakustycznego	91
6.1. Detekcja sygnału fotoakustycznego	91
6.2. Redukcja wpływu szumów	95
6.3. Redukcja wpływu zakłóceń	102
6.4. Optymalizacja parametrów modulacji wiązki światła pod kątem detekcji sygnału fotoakustycznego	105
6.4.1. Wybór częstotliwości modulacji	105
6.4.2. Wybór współczynnika wypełnienia sygnału modulującego	106
6.5. Rejestracja i cyfrowe przetwarzanie sygnałów fotoakustycznych	110
6.5.1. Obliczanie amplitudy sygnału fotoakustycznego za pomocą FFT	111
6.5.2. Obliczanie amplitudy sygnału fotoakustycznego metodą najmniejszych kwadratów	114
6.5.3. Wpływ poziomu szumu oraz liczby próbek na błędy określania amplitudy sygnału fotoakustycznego	117
6.5.4. Wpływ dryftu DC na sygnał fotoakustyczny i metody jego redukcji	119
7. Podsumowanie i wnioski	125
8. Bibliografia	129

Wykaz ważniejszych oznaczeń i skrótów

- a – promień kanału łączącego wnęki
- a_b – współczynnik dyfuzyjności cieplnej podłoża
- a_g – współczynnik dyfuzyjności cieplnej gazu
- a_s – współczynnik dyfuzyjności cieplnej badanej próbki
- A – amplituda sygnału
- A_n – amplituda n -tej harmonicznej
- α – molowy współczynnik absorpcji
- B – szerokość pasma częstotliwości, dla którego obliczane jest napięcie szumów
- β – współczynnik absorpcji badanej próbki
- c – stężenie molowe substancji absorbującej; zmiana pojemności mikrofonu wynikająca z odkształcenia membrany
- c_p – ciepło właściwe gazu przy stałym ciśnieniu
- c_v – ciepło właściwe gazu przy stałej objętości
- C – pojemność kondensatora / mikrofonu
- C_0 – nominalna pojemność mikrofonu (przy braku sygnału)
- d – odchylenie membrany od położenia neutralnego; współczynnik wypełnienia sygnału prostokątnego
- D – odległość membrany od elektrody nieruchomej
- D_0 – odległość membrany od elektrody nieruchomej przy braku sygnału
- δ_b – dyfuzyjność cieplna podłoża
- δ_g – dyfuzyjność cieplna gazu
- δ_s – dyfuzyjność cieplna badanej próbki
- E_{abs} – zaabsorbowana energia światła
- ε – przenikalność elektryczna powietrza
- f – częstotliwość mierzonego sygnału; częstotliwość fali akustycznej
- f_0 – częstotliwość rezonansu
- f_{mod} – częstotliwość modulacji
- f_{osc} – częstotliwość generatora sygnału zegarowego

f_s	– częstotliwość próbkowania
φ	– średnica kanału łączącego wnęki
γ	– współczynnik rezystancyjnej poprawki strat
Γ	– stała propagacji linii
η	– sprawność detektora (np. mikrofonu); lepkość gazu
I	– natężenie światła; prąd przewodzenia diody
$I_{CW\ max}$	– maksymalny prąd przewodzenia diody dla pracy ciągłej
I_{max}	– maksymalny chwilowy prąd przewodzenia diody
I_0	– natężenie początkowe światła
J_i	– zespolona funkcja Bessela i -tego rzędu
k	– stała Boltzmanna
k_b	– przewodność cieplna podłoża
k_g	– przewodność cieplna gazu
k_s	– przewodność cieplna próbki
κ	– wykładnik adiabaty
l	– długość drogi absorpcji; grubość próbki; długość kanału łączącego wnęki
L	– indukcyjność
λ	– długość fali świetlnej; długość fali akustycznej
m	– głębokość modulacji natężenia światła
μ_β	– długość drogi absorpcji w próbce stałej; $\mu_\beta = 1/\beta$
μ_b	– termiczna droga dyfuzji w podłożu
μ_g	– termiczna droga dyfuzji w gazie (powietrzu)
μ_s	– termiczna droga dyfuzji w badanej próbce
n	– ilość moli gazu
N	– liczba próbek na okres mierzonego sygnału
ω	– pulsacja (wiązki światła, sygnału fotoakustycznego itp.)
p	– ciśnienie gazu
P_{out}	– wyjściowa moc optyczna źródła światła
P_λ	– moc emitowana przez źródło światła na długości fali λ
P_0	– średnia moc emitowana przez źródło światła
Q	– dobroć komory pomiarowej; ładunek zgromadzony na kondensatorze
R	– stała gazowa; rezystancja
R_{loss}	– rezystancyjna poprawka strat
ρ	– gęstość gazu,
S	– powierzchnia membrany/elektrody nieruchomej tworzących kondensator
t	– czas
T	– temperatura bezwzględna; okres sygnału
τ	– średni wypadkowy czas relaksacji molekuł
τ_c	– średni czas relaksacji cząsteczki wskutek zderzenia z inną molekułą
τ_r	– średni czas relaksacji cząsteczki wskutek emisji fotonu
τ_T	– stała czasowa określająca szybkość odbierania ciepła przez ścianki komory pomiarowej
u	– zmiana napięcia wynikająca z odkształcenia membrany
U	– napięcie
U_0	– napięcie polaryzacji mikrofonu

- v – prędkość rozchodzenia się dźwięku w ośrodku wypełniającym komorę pomiarową
- V – objętość komory pomiarowej
- V_i – objętość i -tej wnęki
- Z_f – impedancja charakterystyczna linii długiej

- DFT – dyskretna transformata Fouriera (Discrete Fourier Transform)
- FFT – szybka transformata Fouriera (Fast Fourier Transform)
- LS – metoda najmniejszych kwadratów (Least Squares)
- PAS – spektroskopia fotoakustyczna (PhotoAcoustic Spectroscopy)
- PSRR – współczynnik tłumienia zakłóceń pochodzących z napięć zasilających (Power Supply Rejection Ratio)

1. Wstęp

Zjawisko fotoakustyczne, które można najkrócej opisać jako wytwarzanie odpowiedzi akustycznej na okresowe pobudzenie światłem badanej próbki, zostało odkryte jeszcze w XIX wieku przez Bella, podczas jego prac nad fotofonem. Dynamiczny rozwój fotoakustyki rozpoczął się jednak dopiero w latach 70. ubiegłego wieku i należy go w znacznej mierze zawdzięczać szerszej dostępności wysokoczułych przetworników fal akustycznych (mikrofonów i detektorów piezoelektrycznych) oraz laserów.

Początkowo głównym obszarem wykorzystania fotoakustyki były badania spektroskopowe. Istotnymi zaletami techniki fotoakustycznej w takich zastosowaniach są wysoka czułość i dokładność. Wynikają one bezpośrednio z mechanizmu zjawiska fotoakustycznego, w którym amplituda wzbudzonej odpowiedzi akustycznej jest wprost proporcjonalna do zaabsorbowanej energii fotonów. Dla porównania spektrofotometria absorpcyjna opiera się na pomiarze stosunku natężenia światła przed i po przejściu przez badaną substancję. W przypadku słabej absorpcji prowadzi się to do pomiaru dwóch dużych wartości, które bardzo niewiele się od siebie różnią, a to powoduje znaczne błędy pomiarowe i w konsekwencji ogranicza maksymalną czułość pomiarów.

Ważną zaletą techniki fotoakustycznej jest możliwość jej wykorzystania do badania ciał o dowolnym stanie skupienia i o dowolnej postaci. Może być ona bowiem stosowana do badania zarówno gazów, jak i cieczy lub ciał stałych, zarówno proszków, jak i żeli, próbek silnie pochłaniających, jak i rozpraszających lub odbijających światło itd.

Z upływem czasu zakres zastosowań fotoakustyki ciągle się poszerza. Prowadzone eksperymenty potwierdziły m.in. możliwość jej wykorzystania do analizy zjawisk relaksacyjnych w gazach i ciałach stałych, reakcji chemicznych i zjawisk fotochemicznych. Znane są liczne zastosowania fotoakustyki do badania procesów termicznych, przejść fazowych i zjawisk sorpcyjnych, a także do pomiarów

grubości, analizy powierzchni i warstw podpowierzchniowych, czy nawet mikroskopii i tomografii. Ze względu na nieniszczący charakter pomiarów, fotoakustyka ma bardzo szerokie możliwości wykorzystania w medycynie i biologii. Przykładowymi, zweryfikowanymi doświadczalnie jej zastosowaniami w tych dziedzinach są badania materiałów roślinnych, bakterii, krwi, tkanek oraz leków w tkankach, procesów dojrzewania, a nawet soczewek ludzkiego oka.

Wymienione wyżej przykłady pozwalają dostrzec potencjał techniki fotoakustycznej, choć ukazują one zaledwie wycinek jej możliwości. Mimo swoich licznych zalet, do których należy zaliczyć również prostotę metody i potencjalnie niskie koszty jej implementacji, w realizacjach praktycznych fotoakustyka nie jest jednak wykorzystywana na tak szeroką skalę, jak wiele innych technik pomiarowych. Oferta komercyjnych przyrządów fotoakustycznych jest bardzo ograniczona, a ich ceny są wysokie. Fotoakustyczne eksperymenty naukowe nie są już taką rzadkością, są jednak zwykle realizowane za pomocą dużych i wyrafinowanych systemów pomiarowych, których poziom skomplikowania i koszt nie wytrzymuje konkurencji ze stosowanymi obecnie na szerszą skalę popularnymi technikami pomiarowymi. Wynika to prawdopodobnie stąd, że większość z tych systemów składana jest z gotowych przyrządów, będących już w posiadaniu danego laboratorium, a wykorzystywanych także do innego rodzaju pomiarów. O ile takie podejście jest całkowicie zrozumiałe w przypadku ośrodków badawczych, które tematyką fotoakustyczną zajmują się okazjonalnie, to w przypadku ośrodków prowadzących regularne badania fotoakustyczne jest ono już nieco zastanawiające. Można się bowiem spodziewać, że koszt, rozmiary, masa i pobór mocy aparatury elektronicznej zoptymalizowanej pod kątem zastosowań fotoakustycznych w porównaniu do wspomnianych systemów zestawianych z oddzielnymi urządzeniami będzie znacząco mniejszy i to przy zachowaniu pełnej elastyczności w zakresie regulacji poszczególnych parametrów wykonywanych pomiarów. Można zatem postawić tezę, że wiele elementów konstrukcyjnych lub metod realizacji pomiarów fotoakustycznych można choćby częściowo zoptymalizować, prowadząc do poprawy parametrów urządzeń fotoakustycznych, redukcji ich kosztu i zmniejszenia rozmiarów, a docelowo – do dalszego upowszechnienia fotoakustyki zarówno jako praktycznej techniki pomiarowej, jak i jako narzędzia badawczego. Powyższa teza stanowiła bezpośrednią motywację podjęcia badań, których podsumowaniem jest niniejsza praca.

2. Cel i zakres pracy

Analizując opisywane w literaturze urządzenia i systemy do pomiarów fotoakustycznych można łatwo zauważyć, że w zdecydowanej większości tych systemów i urządzeń stosowane rozwiązania z zakresu układów elektronicznych i technik cyfrowego przetwarzania sygnałów są dalekie od optimum. Celem niniejszej pracy była zatem optymalizacja sposobu realizacji pomiarów, parametrów pracy i wybranych elementów przyrządów fotoakustycznych. Istotnym zamierzeniem było przy tym takie ukierunkowanie prowadzonych badań, by ich wyniki mogły posłużyć upowszechnieniu fotoakustyki w sensie jej praktycznych zastosowań na szerszą skalę. Stąd też główne wysiłki zostały skoncentrowane na:

- poprawie wybranych parametrów metrologicznych metody fotoakustycznej,
- uproszczeniu struktury (budowy) przyrządów fotoakustycznych oraz miniaturyzacji fotoakustycznych przyrządów i systemów pomiarowych lub przynajmniej niektórych ich elementów,
- redukcji kosztów praktycznych implementacji pomiarów fotoakustycznych.

Zakres tak zakrojonych działań podzielono na kilka obszarów:

- optymalizację sposobu realizacji pomiarów (prowadzącą do skrócenia czasu pomiarów, poprawy czułości, miniaturyzacji i redukcji kosztów),
- optymalizację struktury systemu lub przyrządu pomiarowego (pod kątem poszerzenia zastosowań, miniaturyzacji oraz redukcji kosztów),
- optymalizację komory pomiarowej (pod kątem poprawy czułości, umożliwienia realizacji pomiarów ciągłych i przepływowych oraz miniaturyzacji),
- optymalizację układu wzmacniacza sygnału fotoakustycznego (pod kątem redukcji szumów i poprawy czułości),
- optymalizację toru rejestracji i obróbki wstępnej sygnału (pod kątem redukcji szumów i błędów pomiarowych oraz skrócenia czasu pomiarów).

Ze względu na znaczny zakres zaplanowanych prac, analizę wybranych problemów ograniczono w zasadzie wyłącznie do fotoakustyki w ujęciu klasycznym, czyli z prawie całkowitym pominięciem fotoakustyki impulsowej i techniki fototermicznej.

3. Zjawisko fotoakustyczne

U podstaw techniki fotoakustycznej leży zjawisko fotoakustyczne, którego istotą jest akustyczna odpowiedź substancji na jej pobudzenie światłem. Jeśli bowiem dowolna substancja zostanie oświetlona wiązką zawierającą takie długości fal, które występują w widmie absorpcyjnym tej substancji, to część fotonów zostanie przez molekuly tej substancji zaabsorbowana, wprowadzając je do stanu wzbudzonego. Po pewnym czasie, wskutek zjawisk relaksacyjnych, przynajmniej część energii światła pochłoniętej w ten sposób przez molekuly zostanie przekształcona w ich energię ruchów cieplnych, co w skali makro będzie obserwowane jako lokalny wzrost temperatury. Jeśli oświetlanie zostanie następnie przerwane, to po pewnym czasie, wskutek odbierania ciepła przez dalsze otoczenie, temperatura wróci do wartości bliskiej początkowej. Skutkiem okresowego pobudzania substancji światłem będą zatem cykliczne lokalne zmiany temperatury, którym będą dodatkowo towarzyszyły zmiany ciśnienia, jeśli badaną substancją jest gaz.

Jeśli przez absorbującą próbkę np. gazu zostanie przepuszczona wiązka światła, to w wyniku absorpcji natężenie I wiązki w funkcji jej drogi l będzie malało zgodnie z prawem Lamberta-Beera:

$$I(l) = I_0 e^{-acl}, \quad (3.1)$$

gdzie:

- I_0 – natężenie początkowe światła,
- a – molowy współczynnik absorpcji,
- c – stężenie molowe substancji absorbującej.

Tym samym (dla $acl \ll 1$) zmianę natężenia światła wynikającą z absorpcji światła przez badaną próbkę można określić zależnością:

$$\Delta I = I_0 (1 - e^{-acl}) \approx I_0 acl. \quad (3.2)$$

Prowadzi to do wstępnego wniosku, że przynajmniej amplituda wzbudzonego sygnału fotoakustycznego powinna zależeć od fizyko-chemicznych właściwości badanej próbki (np. stężenia i współczynnika absorpcji), a tym samym, że technika fotoakustyczna może być wykorzystana do określania tych właściwości.

3.1. Zjawisko fotoakustyczne w gazach

Analiza zjawiska fotoakustycznego jest najprostsza w przypadku gazów. W dużym uproszczeniu można ją przedstawić następująco. Załóżmy, że gaz zawiera N_{tot} molekuł, z których N_λ identycznych jest zdolnych do absorpcji światła o długości fali λ . Jeśli gaz ten zostanie równomiernie oświetlony wiązką światła o tej długości fali i mocy chwilowej $P_\lambda(t)$, to przyjmując, że absorpcja światła nie powoduje zauważalnego zmniejszenia liczby molekuł N_λ znajdujących się w stanie podstawowym (nie występuje zjawisko nasycenia optycznego), zaabsorbowaną w czasie dt energię światła dE_{abs} można określić zależnością [np. Demtröder (1993)]:

$$dE_{abs} = P_\lambda(t) \alpha c l dt, \quad (3.3)$$

gdzie l jest długością drogi absorpcji. Średnia energia kinetyczna molekuly nie zależy od jej masy, lecz od liczby jej stopni swobody (np. dla gazów jednoatomowych wynosi $\frac{3}{2}kT$). Zatem przy kolejnym upraszczającym założeniu, że gaz jest jednoatomowy, a cała zaabsorbowana energia dE_{abs} jest zamieniana na energię ruchów ciepłych molekuł, czyli że:

$$dE_{abs} = N_{tot} \frac{3}{2} k dT, \quad (3.4)$$

średni wzrost temperatury całego analizowanego układu wskutek wspomnianej absorpcji światła jest określony wzorem:

$$dT = \frac{dE_{abs}}{\frac{3}{2} N_{tot} k} = \frac{2}{3} \frac{P_\lambda(t) \alpha c l dt}{N_{tot} k}. \quad (3.5)$$

Dla gazu doskonałego o stałej objętości V (gdy badana próbka gazu jest zamknięta w naczyniu o sztywnych ściankach) zachodzi:

$$\frac{p}{T} = \frac{nR}{V} = const = \frac{dp}{dT}, \quad (3.6)$$

gdzie:

- p – ciśnienie gazu,
- n – ilość moli gazu,
- R – stała gazowa.

Proste przekształcenia zależności (3.5) i (3.6) oraz oznaczenie stałego stosunku p/T przez ζ prowadzą do przedstawienia zmian ciśnienia gazu wskutek absorpcji światła jako:

$$dp = \frac{p dT}{T} = \zeta \frac{2}{3} \frac{P_\lambda(t) \alpha c l}{N_{tot} k} dt. \quad (3.7) \quad +$$

Scałkowanie zależności (3.7) pozwala na obliczenie odpowiedzi fotoakustycznej dla danego wymuszenia $P_\lambda(t)$. Dla sinusoidalnej modulacji mocy wiązki:

$$P_\lambda(t) = P_0 (1 + m e^{-j\omega t}), \quad (3.8) \quad \checkmark$$

składnik odpowiedzi fotoakustycznej (zmian ciśnienia) na częstotliwości modulacji wiązki będzie miał postać:

$$p_\omega(t) = j \frac{2}{3} \frac{\zeta P_0 \alpha c l m e^{-j\omega t}}{N_{tot} \omega k}. \quad (3.9) \quad \int \zeta P_0 \alpha c l m e^{-j\omega t} dt = \zeta P_0 \alpha c l m \int e^{-j\omega t} dt = \zeta P_0 \alpha c l m \frac{e^{-j\omega t}}{-j\omega}$$

Jeśli dodatkowo uwzględnimy, że dla danego ciśnienia i temperatury liczba cząsteczek gazu jest wprost proporcjonalna do jego objętości (np. w warunkach normalnych liczba cząsteczek w 1 m³ gazu równa jest liczbie Loschmidta), to:

$$p_\omega(t) \propto j \frac{P_0 \alpha c l m e^{-j\omega t}}{V \omega}, \quad (3.10)$$

zaś sygnał napięciowy $A_\omega(t)$ na wyjściu detektora (np. mikrofonu) o sprawności η [V/Pa], wykorzystanego do detekcji zmian ciśnienia wywołanych zjawiskiem fotoakustycznym, będzie miał postać:

$$A_\omega(t) \propto j \frac{P_0 \alpha c l m e^{-j\omega t}}{V \omega} \eta. \quad (3.11) \quad +$$

Przy wyprowadzaniu powyższych zależności przyjęto, że czas relaksacji, czyli czas, po którym następuje powrót molekuł ze stanu wzbudzonego do podstawowego jest nieskończenie krótki. W rzeczywistości czas ten jest, rzecz jasna, niezerowy i można go przedstawić jako [np. Kreuzer (1971)]:

$$\tau = \frac{1}{\frac{1}{\tau_c} + \frac{1}{\tau_r}}, \quad (3.12)$$

gdzie:

τ – średni wypadkowy czas relaksacji molekuł,

τ_c – średni czas relaksacji molekuly wskutek zderzeń z innymi molekułami,
 τ_r – średni czas relaksacji molekuly wskutek emisji fotonu.

Uwzględnienie czasów relaksacji molekuly powoduje pojawienie się dodatkowego czynnika w mianowniku zależności (3.11), która przybiera wówczas postać:

$$A_\omega(t) \propto j \frac{P_0 a c l m e^{-j\omega t}}{V \omega (1 + j\omega \tau)} \eta. \quad (3.13)$$

Dodatkowo należałoby też uwzględnić stałą czasową τ_T wynikającą z odbierania ciepła przez ścianki naczyń, w którym zamknięta jest badana (oświetlana) próbka gazu [np. Kreuzer (1971), Pao (1977)]. Ujęcie podanej przez Kreuzera zależności sygnału fotoakustycznego od τ_T we wzorze (3.13) można sprowadzić do uzupełnienia mianownika o jeszcze jeden czynnik, co daje ostatecznie:

$$A_\omega(t) \propto j \frac{P_0 a c l m e^{-j\omega t}}{V \omega (1 + j(\omega \tau_T)^{-1}) (1 + j\omega \tau)} \eta. \quad (3.14)$$

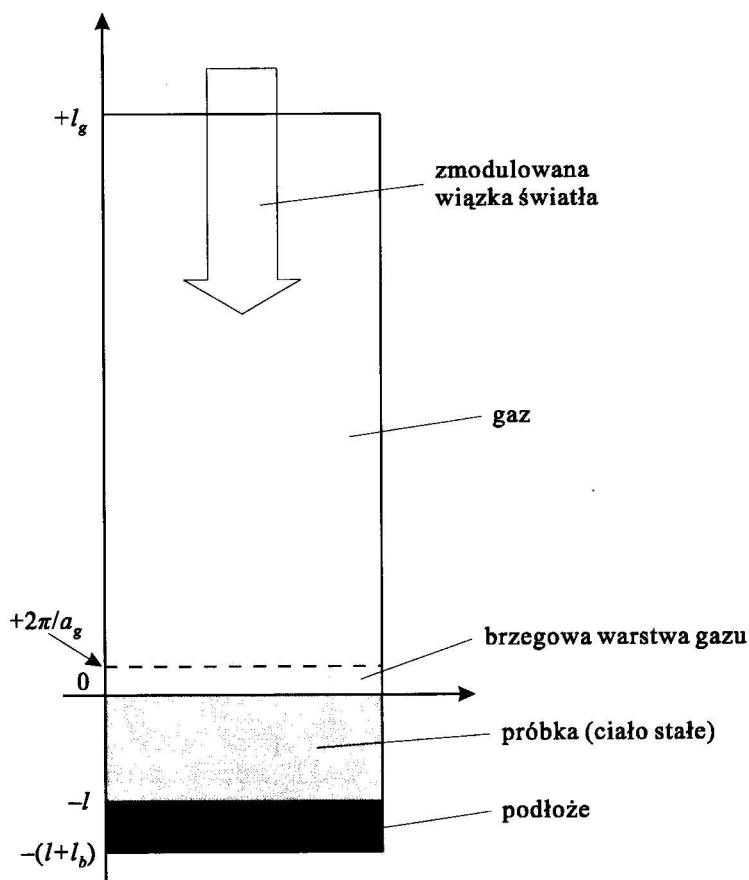
Już pobieżna analiza zależności (3.14) prowadzi do wniosku, że dla dużych wartości ω amplituda wzbudzanego sygnału fotoakustycznego jest odwrotnie proporcjonalna do ω^2 , dla małych wartości ω amplituda jest w przybliżeniu stała, zaś dla pośrednich, czyli takich, że:

$$\omega \tau_T > 1 > \omega \tau \quad (3.15)$$

oba ujęte w nawiasy czynniki występujące w mianowniku zależności (3.14) są bliskie jedności, a tym samym wzór (3.14) zbiega do (3.11). Warto w tym miejscu zaznaczyć, że typowe wartości τ_T są co najmniej rzędu dziesiątych części sekundy [np. Pao (1977)], natomiast τ_c oraz τ_r zależą silnie od długości absorbowanej fali świetlnej. Dla większości gazów i absorpcji w podczerwieni wartości stałych czasowych τ_c i τ_r są odpowiednio rzędu $10^{-8} - 10^{-9}$ s oraz $10^{-1} - 10^{-3}$ s [Zharov, Letokhov (1986)], czyli niemal cała zaabsorbowana w postaci światła energia jest przekształcana w energię zderzeń molekuly, powodując w skali makro wzrost temperatury i ciśnienia gazu. Jednak dla ultrafioletu i światła widzialnego wartości te pochodzą zwykle z zakresów odpowiednio: $10^{-5} - 10^{-7}$ s oraz $10^{-4} - 10^{-7}$ s [ibidem], czyli są już porównywalne, a to oznacza, że dla tych długości fal sprawność przemiany absorbowanego światła w zmiany ciśnienia może być znacznie niższa. Drugi istotny wniosek, jaki wypływa z podanych typowych wartości τ_c i τ_r , sprowadza się do stwierdzenia, że przy modulacji wiązki światła w zakresie częstotliwości akustycznych zależność (3.15) jest dla większości gazów spełniona, czyli wzbudzony sygnał fotoakustyczny można z dobrym przybliżeniem opisywać względnie prostym wzorem (3.11).

3.2. Zjawisko fotoakustyczne w ciałach stałych

W przypadku ciał stałych mechanizm zjawiska fotoakustycznego jest znacznie bardziej skomplikowany. Podstawy jego analizy teoretycznej przedstawili Rosen-cwaig i Gersho (1976). W dużym skrócie można ją streścić następująco. Światło padając na badane ciało stałe jest przezeń absorbowane, co – podobnie jak w przypadku gazów – prowadzi do wzrostu jego temperatury. Skutkiem wzrostu temperatury powierzchni ciała stałego jest ogrzewanie przylegającej do niej warstwy gazu (rys. 3.1). Analogicznie do zjawiska fotoakustycznego w gazach, okresowe oświetlanie próbki ciała stałego powoduje zatem synchroniczne zmiany temperatury przylegającej doń warstwy gazu. Gradient wywołanych w ten sposób zmian temperatury gazu zmniejsza się bardzo szybko z częstotliwością modulacji



Rys. 3.1. Schematyczny przekrój ukazujący strukturę warstwową stosowaną w teoretycznej analizie zjawiska fotoakustycznego w ciałach stałych.

oraz z odległością od powierzchni próbki. Na przykład dla częstotliwości modulacji wynoszącej 100 Hz termiczna droga dyfuzji w powietrzu μ_g wynosi zaledwie ok. 0,2 mm [Rosencwaig, Gersho (1976)]. W celu uproszczenia dalszej analizy można zatem wyróżnić w gazie warstwę brzegową, w której zachodzą zmiany temperatury synchroniczne z modulacją wiązki światła, oraz resztę gazu, w której temperatura nie ulega zmianom w funkcji czasu. Ponieważ zmianom temperatury gazu towarzyszą zmiany jego objętości, to warstwę brzegową, w której zachodzą wymuszone wskutek absorpcji światła zmiany temperatury, można przyrównać do tłoka. Tłok ten, poruszając się synchronicznie z modulacją wiązki światła, oddziałuje na pozostałą część gazu, wytwarzając w niej zmiany ciśnienia.

Podana w teorii Rosencwaiga-Gersho ogólna zależność opisująca amplitudę wzbudzonej fali akustycznej w funkcji parametrów badanej próbki i gazu jest dość złożona, a przez to stosunkowo mało przejrzysta. Można ją jednak znacznie uprościć, sprowadzając rozważania do kilku bardziej typowych przypadków.

Dla modulacji wiązki światła określonej zależnością (3.8) i ciał przezroczystych (czyli takich, w których światło jest absorbowane na całej grubości l próbki, tj. dla $\mu_\beta > l$, gdzie μ_β jest długością drogi absorpcji w próbce), a jednocześnie cienkich cieplnie ($\mu_s \gg l$; $\mu_s > \mu_\beta$, gdzie μ_s jest termiczną drogą dyfuzji w badanej próbce) zachodzi:

$$A_\omega \propto \frac{(1-j)\beta l}{a_g} \frac{\mu_b}{k_b} \frac{P_0 m}{V}, \quad (3.16)$$

gdzie:

- β – współczynnik absorpcji badanej próbki ($\mu_\beta = 1/\beta$),
- a_g – współczynnik dyfuzyjności cieplnej gazu,
- μ_b – termiczna droga dyfuzji w podłożu,
- k_b – przewodność cieplna podłoża,
- V – objętość naczynia (komory pomiarowej), w którym umieszczono badaną próbkę.

Warto przy tym zauważyć, że dla dowolnego materiału x , którego dyfuzyjność cieplną oznaczmy przez δ_x , współczynnik dyfuzyjności cieplnej jako a_x , zaś termiczną drogę dyfuzji przez μ_x zachodzi [Rosencwaig, Gersho (1976)]:

$$a_x = \sqrt{\frac{\omega}{2\delta_x}}, \quad \mu_x = \frac{1}{a_x}. \quad (3.17)$$

Wynika stąd, że dla dowolnego podłoża i gazu iloraz μ_b / a_g jest odwrotnie proporcjonalny do ω , a tym samym, że amplituda sygnału fotoakustycznego określona zależnością (3.16) jest odwrotnie proporcjonalna do częstotliwości modulacji. Ta sama zależność (3.16) obowiązuje również dla ciał przezroczystych a jednocześnie

grubych cieplnie, które spełniają warunki: $\mu_s > l$ oraz $\mu_s < \mu_\beta$. Natomiast w przypadku próbek przezroczystych i grubych cieplnie, ale dla których zachodzi $\mu_s < l$ oraz $\mu_s \ll \mu_\beta$, amplitudę sygnału fotoakustycznego można przedstawić jako:

$$A_\omega \propto -j \frac{\beta \mu_s}{a_g} \frac{\mu_s}{k_s} \frac{P_0 m}{V}, \quad (3.18) \quad +$$

gdzie:

k_s – przewodność cieplna próbki.

Z zależności (3.18) wynika, że mimo absorpcji światła w całej grubości próbki, wkład w amplitudę sygnału fotoakustycznego ma tylko absorpcja na odcinku długości drogi dyfuzji cieplnej w próbce. Właściwości podłoża, na którym umieszczono próbkę przestają mieć wpływ na wielkość sygnału fotoakustycznego, gdyż opisujące je parametry występujące we wzorze (3.16) zostały w zależności (3.18) zastąpione parametrami określającymi właściwości materiału próbki. Uwzględniając związki (3.17), można też łatwo zauważyć, że amplituda sygnału opisanego przez (3.18) zmniejsza się z częstotliwością proporcjonalnie do $\omega^{-3/2}$.

Dla ciał nieprzezroczystych (a zatem takich, w których głębokość wnikania światła, czyli droga absorpcji optycznej μ_β jest znacznie mniejsza od grubości próbki l ; $\mu_\beta \ll l$) ale cienkich cieplnie ($\mu_s \gg l$; $\mu_s \gg \mu_\beta$) zachodzi:

$$A_\omega \propto \frac{1-j}{a_g} \frac{\mu_b}{k_b} \frac{P_0 m}{V}, \quad (3.19)$$

czyli amplituda sygnału jest $1/\beta l$ razy większa niż w przypadku opisanym zależnością (3.16), odwrotnie proporcjonalna do częstotliwości modulacji i zależy od właściwości cieplnych podłoża.

W przypadku ciał nieprzezroczystych, grubych cieplnie, które spełniają warunki: $\mu_s < l$ oraz $\mu_s > \mu_\beta$, amplitudę sygnału fotoakustycznego można opisać wyrażeniem:

$$A_\omega \propto \frac{1-j}{a_g} \frac{\mu_s}{k_s} \frac{P_0 m}{V}. \quad (3.20)$$

Różnica w stosunku do zależności (3.19) polega w tym przypadku na zastąpieniu parametrów cieplnych podłoża przez analogiczne parametry odnoszące się do materiału, z którego wykonana jest próbka.

Jeśli światło absorbowane będzie przez próbkę nieprzezroczystą i grubą cieplnie, spełniającą warunki: $\mu_s \ll l$ oraz $\mu_s < \mu_\beta$, to amplitudę sygnału fotoakustycznego można opisać zależnością:

$$A_{\omega} \propto -j \frac{\beta \mu_s}{a_g} \frac{\mu_s}{k_s} \frac{P_0 m}{V}. \quad (3.21)$$

W tym przypadku, podobnie jak dla zależności (3.18), na wartość amplitudy sygnału fotoakustycznego ma wpływ jedynie absorpcja światła na drodze dyfuzji cieplnej w próbce. Amplituda sygnału nie zależy od właściwości podłoża, na którym umieszczono próbkę, lecz od parametrów określających właściwości materiału próbki, a ponadto maleje przy wzroście częstotliwości proporcjonalnie do $\omega^{-3/2}$.

Przeprowadzona wyżej analiza określa jedynie amplitudę sygnału fotoakustycznego. Należy jednak zaznaczyć, że istotne informacje o właściwościach badanej substancji niesie również faza tego sygnału [np. Mandelis i in. (1979), Lachaine (1985), Jiang i in. (1995), Pelá i in. (1998), Dias i in. (2003)]. Z tego względu, zwłaszcza w przypadku badań ciał stałych, mierzona jest zwykle zarówno amplituda, jak i faza sygnału fotoakustycznego.

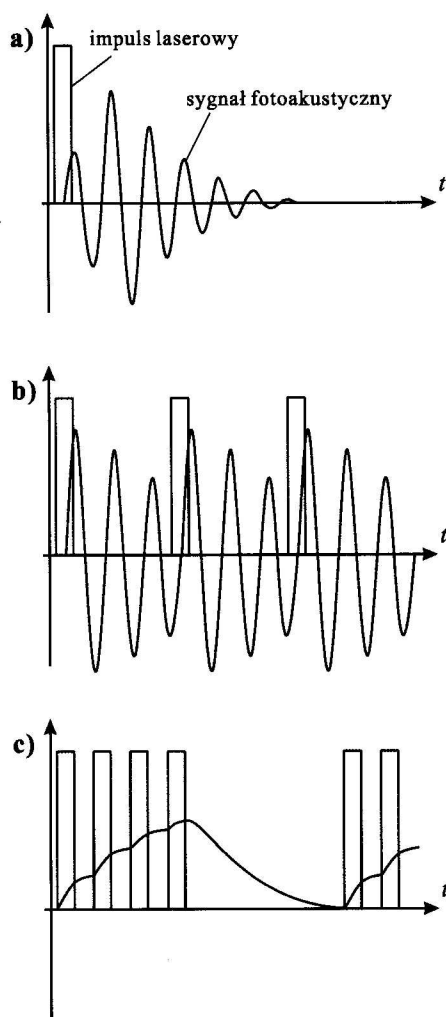
3.3. Wpływ kształtu sygnału modulującego na sygnał fotoakustyczny

W przedstawionych w rozdz. 3.1 i 3.2 zależnościach na amplitudę sygnału fotoakustycznego założono sinusoidalną modulację natężenia światła. Jednak w układach praktycznych z modulacją ciągłą najczęściej wykorzystuje się modulację sygnałem prostokątnym o współczynniku wypełnienia równym 50%. Takie rozwiązanie jest znacznie prostsze w realizacji, a przy tym spełnia wspomniane wcześniej zależności określające amplitudę wzbudzonego sygnału fotoakustycznego. To, że są one spełnione jest oczywiste, gdyż dowolny sygnał okresowy można rozłożyć na odpowiednią sumę składowych sinusoidalnych. Tym samym wypadkowy sygnał fotoakustyczny jest superpozycją fotoakustycznej odpowiedzi na poszczególne harmoniczne sygnału modulującego, które są proporcjonalne do amplitudy sygnału modulującego. Należy w tym miejscu zaznaczyć, że w przypadku modulacji ciągłej amplitudę sygnału fotoakustycznego należy rozumieć jako amplitudę pierwszej harmonicznej tego sygnału, bez względu na kształt sygnału modulującego natężenie światła i ewentualną zawartość innych harmonicznych w mierzonym sygnale fotoakustycznym. Wynika to chociażby stąd, że detekcja synchroniczna, która stanowi wówczas typową operację obróbki rejestrowanego sygnału fotoakustycznego i jest najczęściej realizowana za pomocą przetworników synchronizowanych (*lock-in amplifiers*), silnie redukuje pozostałe harmoniczne. Stłumienie wyższych harmonicznych wynika także ze spadku amplitudy sygnału fotoakustycznego przy wzroście częstotliwości modulacji – patrz np. wzór (3.11).

Modulację impulsową można również potraktować jako modulację przebiegiem prostokątnym, tyle że o małym współczynniku wypełnienia. W celu uzyskania silniejszej odpowiedzi fotoakustycznej, częstotliwość impulsów światła można

dobrac tak, by odpowiadała ona podharmonicznej częstotliwości rezonansowej komory pomiarowej lub realizować pobudzenie za pomocą paczek impulsów (rys. 3.2). W przypadku modulacji impulsowej istotną informację o analizowanej sub-

stancji niesie często nie tylko poziom sygnału fotoakustycznego, ale też zależności czasowe między pobudzającym impulsem światła i odpowiedzią fotoakustyczną badanej próbki. Z tego względu przy pobudzaniu impulsowym przydatna może być rejestracja i analiza kształtu sygnału fotoakustycznego, a nie wyłącznie określenie jego amplitudy i fazy.



Rys. 3.2. Przykładowe odpowiedzi fotoakustyczne na pobudzenie impulsowe: a) pobudzenie komory rezonansowej pojedynczym impulsem laserowym, b) pobudzenie z częstotliwością będącą podharmoniczną częstotliwości rezonansowej komory, c) pobudzenie paczkami impulsów laserowych [Zharov, Letokhov (1986)].

Powyższe rozważania stanowią jedynie uproszczoną analizę teoretyczną. Szerszą dyskusję zjawiska fotoakustycznego w gazach można znaleźć m.in. w pracach Kaisera (1959), Kreuzera (1971), Bauera (1972), Rosengrena (1973a, 1973b), Kamma (1976), Pao (1978), Hessa (1989a), zaś zjawiska fotoakustycznego w ciałach stałych – m.in. w pracach Rosencwaiga i Gersho (1976), Rosencwaiga (1980), Chowa (1980), Liu (1982), Malińskiego (2004). Pozycjami ogólnymi traktującymi szeroko o fotoakustyce (i zagadnieniach pokrewnych, czyli m.in. także o zjawisku fototermicznym) oraz o jej zastosowaniach są np. monografie Pao (1978), Rosencwaiga (1980), Żarowa i Letochowa [Zharov, Letokhov (1986)], Hessa (1989a, b), podczas gdy autorami krótkich przeglądowych prac o analogicznej tematyce są m.in. McDonald i Wetsel (1978), Colles i in. (1979), Badoz i in. (1980), West i in. (1983), Harren i in. (2000), Schmid (2006). Z kolei w przypadku porównywania możliwości fotoakustyki z innymi rodzajami technik spektroskopowych przydatne mogą być np. publikacje Letochowa [Letokhov (1976)], czy Demtrödera (1993).

4. Sposoby realizacji pomiarów fotoakustycznych

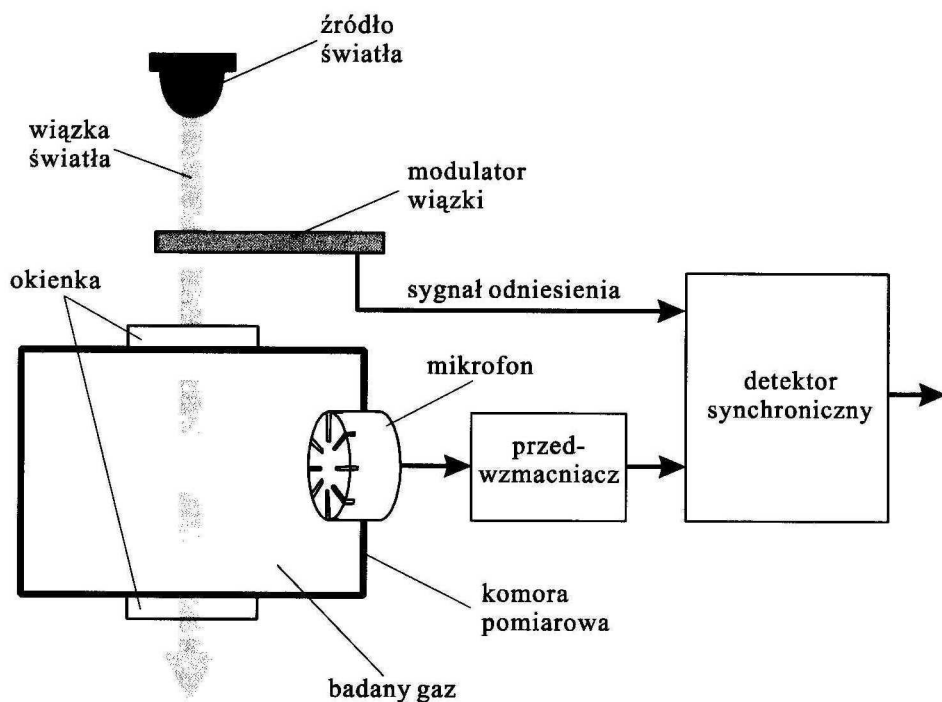
4.1. Klasyczna struktura przyrządów fotoakustycznych

Z przedstawionego w poprzednim rozdziale mechanizmu zjawiska fotoakustycznego wynika, że pomiary fotoakustyczne można zrealizować za pomocą przyrządu o strukturze pokazanej na rys. 4.1. Struktura ta jest o tyle godna uwagi, że (z dokładnością do układu detekcji) służy do realizacji pomiarów fotoakustycznych niemal od czasów pierwszych doświadczeń Bella do dziś. Z tego też powodu można ją określić mianem klasycznej. Poniżej omówiono w skrócie jej poszczególne elementy.

Źródło światła

Jednym z podstawowych komponentów każdego przyrządu fotoakustycznego jest źródło światła. Istotne jest przy tym, że pod pojęciem światła należy rozumieć znacznie szerszy zakres długości fal elektromagnetycznych, niżby wynikało to z potocznego rozumienia tego słowa, gdyż do wzbudzenia efektu fotoakustycznego może zostać użyta dowolna długość fali elektromagnetycznej, dla której wystąpi absorpcja przez badaną substancję. Długości fal najczęściej stosowane w pomiarach fotoakustycznych obejmują zakres światła widzialnego i bliskiej podczerwieni (do kilku mikrometrów), choć znane są i takie relacje z pomiarów fotoakustycznych, w których badaną substancję pobudzano promieniowaniem elektromagnetycznym z zakresu mikrofal [np. Brown i in. (2004), Ku (2004)] czy promieniowaniem rentgenowskim [np. Bento i in. (1989), Toyoda i in. (1992)].

W pierwszych obserwacjach zjawiska fotoakustycznego, dokonywanych przez Bella i jemu współczesnych, używane były niezbyt stabilne źródła światła o szerokim widmie emitowanych fal – światło słoneczne [Bell (1881a, b)], płomień palnika gazowego [Röntgen (1881)], świeca [Tyndall (1881)], gorący popiół



Rys. 4.1. Klasyczna struktura przyrządu do realizacji pomiarów fotoakustycznych.

[Tyndall (1881)] itp. Mogłoby się wydawać, że źródła światła o tak dużej niestabilności emitowanego przez nie zarówno widma, jak i natężenia, uniemożliwią jakiegokolwiek praktyczne zastosowania, okazuje się jednak, że już Tyndall zauważył, iż metoda fotoakustyczna może być z powodzeniem wykorzystana np. do wykrywania bardzo małych ilości metanu w kopalniach [Tyndall (1881)]. Współcześnie pomiary fotoakustyczne realizowane są najczęściej z użyciem wiązki monochromatycznej, którą można uzyskać na co najmniej kilka sposobów – za pomocą laserów, monochromatorów, względnie źródeł światła o szerokim zakresie spektralnym (np. lamp ksenonowych), z których fale o żądanej długości wybierane są za pomocą wąskopasmowych filtrów optycznych. Podstawową zaletą użycia źródła światła monochromatycznego jest wysoka selektywność pomiaru, gdyż długość wykorzystywanej fali świetlnej można zwykle dobrać tak, by występował na niej silny prążek absorpcyjny wykrywanej substancji przy jednoczesnej pomijalnie małej absorpcji dla innych substancji, jakie mogą się pojawić w badanej próbce.

Wybór źródła światła (podobnie zresztą jak i pozostałych elementów układu fotoakustycznego) zależy głównie od planowanych zastosowań konstruowanego urządzenia i ograniczeń budżetowych. Na przykład, w przypadku urządzeń przenośnych, przewidzianych do wykonywania ilościowych oznaczeń konkretnych

substancji w dobrze znanych warunkach (przy znanym składzie chemicznym otoczenia) źródłami światła będą najczęściej lasery półprzewodnikowe o odpowiednio dobranej (stałej) długości emitowanej fali świetlnej, względnie szerokopasmowe emiterzy niewielkiej mocy z filtrami optycznymi. Natomiast w przypadku przyrządów laboratoryjnych przeznaczonych do analiz jakościowych będzie to już raczej lampa z monochromatorem, parametryczny generator światła lub laser przestrajany (np. barwnikowy lub szafirowo-tytanowy), ze względu na możliwość regulacji długości fali emitowanego przez nie światła. Doskonałymi przestrajalnymi źródłami światła monochromatycznego o stosunkowo dużej mocy są kwantowe lasery kaskadowe z zewnętrzną wnęką [np. Maulini i in. (2004), Lee i in. (2007), Heinrich i in. (2008), Patel (2008)], jednak jak dotąd dostępność, a w szczególności cena tych elementów skutecznie ogranicza możliwości ich szerszego stosowania. Warto jednak zwrócić uwagę na fakt, że w przypadku niektórych pomiarów widmo światła użytego do wzbudzenia efektu fotoakustycznego nie musi być ograniczone do pojedynczego prążka widmowego. Stąd niekiedy jako źródła światła używane są np. diody LED dobierane w taki sposób, by emitowały światło w paśmie zawierającym liczne i względnie silne prążki absorpcyjne poszukiwanej substancji [np. Chey i in. 1987]. Szerokopasmowe źródła światła wykorzystywane są także w omówionej dalej fotoakustycznej spektroskopii fourierowskiej w podczerwieni (FTIR PAS od ang. *Fourier Transform InfraRed PhotoAcoustic Spectroscopy*). W takim przypadku ich charakterystykę widmową można regulować dzięki użyciu interferometru.

Modulator wiązki świetlnej

W celu wzbudzenia efektu fotoakustycznego emitowaną przez źródło wiązkę światła należy zmodulować. W przypadku wspomnianych wcześniej doświadczeń fotoakustycznych prowadzonych przez wielkich badaczy XIX wieku światło modulowane było za pomocą mechanicznego przerywacza (ang. *chopper*) – dlatego za klasyczne podejście do pomiarów fotoakustycznych można uznać układ, w którym modulowany jest strumień światła. Modulację strumienia światła można też uzyskać za pomocą modulatorów elektrooptycznych [np. Gerlach, Amer (1978), Johnson i in. (1982), Fiedler, Hess (1987)], akustooptycznych [np. Déom i in. (1990), Bodzenta i in. (1992)], obrotowych lub uchylnych zwierciadeł [np. Yönak, Dowling 2002, Ng i in. (2004)], polaryzatorów [np. Fournier i in. (1978)] itp. Najwygodniejszym, bo względnie prostym, a przy tym niezwykle precyzyjnym sposobem modulacji strumienia światła jest jednak bezpośrednia regulacja prądem, którą można stosować, gdy źródłem światła jest półprzewodnikowa dioda laserowa lub dioda LED [np. Chey i in. (1987), Viappiani, Rivera (1990), Bélanger i in. (1993), Wolff, Harde (2000), Grossel i in. (2006)]. Struktury takiego przyrządu fotoakustycznego nie można już jednak określać mianem w pełni klasycznej, gdyż nie występuje w niej wydzielony modulator amplitudy światła – jego funkcja jest realizowana za pomocą odpowiedniego sterowania źródła światła przez układ elektroniczny.

Komora pomiarowa

Typowym elementem niemal wszystkich przyrządów fotoakustycznych jest komora pomiarowa, czyli rodzaj naczynia, w którym umieszczana jest badana substancja (oświetlana zmodulowaną wiązką światła) oraz detektor zmian ciśnienia. Zastosowanie komory ma co najmniej kilka istotnych zalet – w szczególności umożliwia odseparowanie badanej substancji od otoczenia oraz zmniejsza wpływ zewnętrznych zakłóceń akustycznych na pomiar wzbudzonego sygnału fotoakustycznego. Konstrukcja komory w olbrzymim stopniu wpływa na parametry metrologiczne całego przyrządu i zależy w znacznej mierze od przewidywanych zastosowań konstruowanego przyrządu.

Przetwornik zmian ciśnienia na sygnał elektryczny

W celu określenia poziomu wzbudzonego sygnału fotoakustycznego konieczny jest zwykle pomiar amplitudy zmian ciśnienia (należy zaznaczyć, że w niektórych zastosowaniach istotną informację o właściwościach badanej substancji niesie faza sygnału fotoakustycznego [np. Mandelis, Royce (1980), Kosterev i in. (2004), Kosterev i in. (2006)]). W tym celu zmiany ciśnienia przekształcane są najpierw na sygnał elektryczny. Najczęściej jest to realizowane za pomocą mikrofonu, nieco rzadziej – przetwornika piezoelektrycznego [np. Farrow i in. (1978a), Jackson, Amer (1980), Maliński (2004)], choć możliwe jest też wykorzystanie innych przetworników ciśnienia na wielkość elektryczną (napięcie, rezystancję itp.). Znane są rozwiązania określane mianem mikrofonów optycznych, w których odchylenie (ugięcie) membrany powoduje zmianę kąta odbicia padającego na tę membranę promienia laserowego [np. Choi, Diebold (1982), Roark, Diebold (2004), DePaula, Omido (2004)] lub rozciąganie przyklejonego do membrany światłowodu (zmieniając w ten sposób długość drogi optycznej w światłowodzie) [Breguet i in. (1995)]. W ostatnich kilku latach pojawiły się publikacje opisujące przetworniki w postaci mikrowsporników [np. Kauppinen i in. (2004), Koskinen i in. (2006), Koskinen i in. (2007), Lindley i in. (2007)] i mikrokamertonów [np. Lewicki i in. (2006)]. Okazuje się jednak, że czułość mikrofonów optycznych jest zwykle porównywalna z tradycyjnymi mikrofonami pojemnościowymi [Breguet i in. (1995), Roark, Diebold (2004)], podczas gdy, z oczywistych względów, koszt i poziom skomplikowania tego pierwszego rozwiązania jest znacznie wyższy. Podobnie ma się rzecz z przetwornikami wykorzystującymi mikrowsporniki, które wprawdzie pozwalają na uzyskanie wyższych czułości, ale wymagają stosowania interferometrów. Warto przy tym zauważyć, że ostatnie publikacje dotyczące detektorów na bazie mikrowsporników opisują ich użycie poza częstotliwością rezonansową [Uotila (2008)]. Może to sugerować trudności wykorzystania tego rodzaju detektorów w pracy rezonansowej, zaś ich czułość przy pracy na nierezonansowym odcinku charakterystyki nie jest już tak imponująca. Przetworniki skonstruowane na bazie mikrokamertonów charakteryzują się bardzo wysoką dobrocią (rzędu 10 000 i więcej [Lewicki i in. (2006)]), która umożliwia wprawdzie znaczące

podwyższenie czułości detektora i jego odporności na zakłócenia akustyczne, ale jednocześnie wymaga niezwykle wysokiej stabilności i doskonałego dostrojenia częstotliwości modulacji wiązki światła do częstotliwości rezonansu własnego mikrokamertonu. Ogranicza to tym samym zastosowania takiego przetwornika do układów fotoakustycznych z pojedynczą (ustaloną) częstotliwością modulacji wiązki światła. Z powyższych względów najczęściej wykorzystywanymi w fotoakustyce przetwornikami ciśnienia na sygnał elektryczny są nadal mikrofony.

Detektor synchroniczny

Ponieważ amplituda zmiennoprądowego sygnału otrzymanego na wyjściu detektora (mikrofonu) jest zazwyczaj niezbyt duża, mierzy się ją z wykorzystaniem detekcji synchronicznej. Najczęściej służą do tego celu woltomierze homodynowe (przetworniki synchronizowane, ang. *lock-in amplifiers*), woltomierze wektorowe (dwufazowe przetworniki synchronizowane) lub (znacznie rzadziej) integratory bramkowane (ang. *box-car integrators*). W przypadku fotoakustyki impulsowej jako źródła światła najczęściej wykorzystywane są lasery impulsowe i, ze względu na znaczną energię emitowanych przez nie impulsów światła, odpowiedź fotoakustyczna jest często na tyle silna, że można ją obserwować np. za pomocą oscyloskopu [np. Slezak (2001), Gondal i in. (2004)]. Stabilność częstotliwości powtarzania impulsów jest jednak w takich układach z reguły wyraźnie gorsza niż w układach z modulacją ciągłą, toteż powstający sygnał fotoakustyczny należy raczej zaliczyć do klasy sygnałów powtarzalnych niż okresowych. Oczywiście nic nie stoi na przeszkodzie, by i w takim przypadku wykorzystywać uśrednianie rejestrowanego sygnału po realizacjach, w celu poprawy stosunku sygnał-szum.

4.2. Fourierowskie przyrządy fotoakustyczne

Zdecydowanie bardziej wyrafinowana metoda pomiaru wykorzystywana jest we wspomnianych już fotoakustycznych spektrometrach fourierowskich. W tzw. *rapid-scan* FTIR PAS pomiar wykonywany jest przy jednoczesnej modulacji natężenia dla wszystkich długości fal występujących w widmie emitowanym przez źródło światła [np. Teramae i in. (1982), Faubel i in. (2003)]. Efekt ten jest uzyskiwany w wyniku przesuwania ruchomego zwierciadła interferometru ruchem jednostajnym, dzięki czemu intensywność światła w wiązce wyjściowej jest modulowana dla każdej długości fali z inną częstotliwością, co stanowi główną zaletę tej odmiany FTIR PAS. W celu określenia widma badanej substancji wystarczy wówczas obliczyć transformatę Fouriera ze spróbkowanego sygnału fotoakustycznego. Podstawową wadą rozwiązania *rapid-scan* FTIR PAS jest jednak konieczność implementacji niezwykle precyzyjnego i stabilnego posuwu zwierciadła, gdyż każda niestabilność posuwu przekłada się na fluktuacje częstotliwości modulacji poszczególnych długości fal.

W drugim rozwiązaniu fotoakustycznych przyrządów fourierowskich (tzw. *step-scan* FTIR PAS) sposób wykonywania pomiarów jest odmienny. Ruchome zwierciadło interferometru ustawiane jest w konkretnym położeniu, po czym wykonywany jest się pomiar fotoakustyczny. Następnie zwierciadło przesuwane jest do kolejnego położenia i wykonywany jest kolejny pomiar. Znając położenia zwierciadła dla kolejnych pomiarów można określić odpowiadającą im charakterystykę widmową źródła światła. W konsekwencji, dysponując wynikami odpowiedniej serii takich pomiarów (skanu), można obliczyć widmo fotoakustyczne badanej substancji. Należy jednak zauważyć, że dla ustalonego położenia zwierciadła strumień światła wychodzącego z interferometru nie jest zmodulowany. Modulację można uzyskać za pomocą modulatora zewnętrznego (np. przerywacza mechanicznego) lub przez niewielkie oscylacje zwierciadła wokół ustalonego położenia. W obu przypadkach wszystkie długości fal modulowane są z jednakową częstotliwością.

Istotną zaletą techniki fourierowskiej w obu jej odmianach jest możliwość użycia szerokopasmowego źródła światła oraz rejestracji widma badanej substancji podczas pojedynczego skanu. Oznacza to istotne skrócenie czasu realizacji pomiarów w porównaniu do metody z użyciem pojedynczej długości fali z przemiataniem po kolejnych długościach fal, w której jako źródło światła wykorzystywana jest np. lampa z monochromatorem. Należy jednak zwrócić uwagę, że technika spektroskopii fourierowskiej posiada też pewne wady. Do najistotniejszych z nich należą:

- konieczność użycia dość wyrafinowanego (a tym samym kosztownego, wrażliwego na narażenia mechaniczne itp.) układu optyczno-mechanicznego,
- niezbyt duża gęstość widmowa światła $\rho_\nu(\nu)$ (stanowiąca istotny czynnik ograniczający czułość pomiarów),
- rozmycie widma wynikające ze sposobu realizacji pomiaru.

Nieco więcej informacji na temat spektrometrów fourierowskich i ich zastosowań w fotoakustyce można znaleźć np. w publikacjach Farrowa i in. (1978b), Royce'a i Alexandera (1987), Manninga i in. (1991).

W stosunku do techniki FTIR PAS, wspomnianą wcześniej metodę z użyciem pojedynczej długości fali świetlnej można zrealizować w prostszym układzie pomiarowym, a zastosowanie źródła o dużej gęstości widmowej światła (np. lasera) pozwala w takim przypadku uzyskać wyższą czułość przyrządu. Jeśli przy tym źródłem światła jest laser półprzewodnikowy, to uzyskanie stabilnej (precyzyjnej) modulacji nie nastręcza zwykle większych trudności.

Porównanie obu wymienionych wyżej metod pomiarów fotoakustycznych prowadzi do wniosku, że cechy metody fourierowskiej predestynują ją do analiz jakościowych w środowisku laboratoryjnym, podczas gdy np. do analiz ilościowych konkretnych związków, a zwłaszcza do detekcji ich śladowych ilości, wykorzystywane są raczej rozwiązania z pomiarami wykonywanymi dla pojedynczego, względnie kilku prążków widmowych.

4.3. Przykłady nietypowych realizacji pomiarów fotoakustycznych

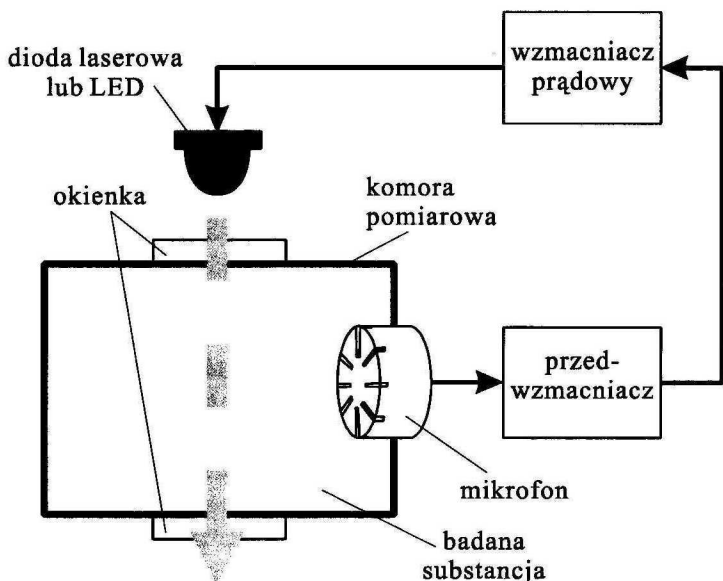
Zgodnie z przedstawioną w poprzednich punktach strukturą przyrządów fotoakustycznych, typowym elementem takich urządzeń jest komora pomiarowa, w której umieszczana jest badana próbka. Okazuje się jednak, że możliwa jest efektywna realizacja pomiarów fotoakustycznych także w otwartej przestrzeni [np. Brassington (1982), Yönak, Dowling (2002, 2003)], gdyż praktycznie każda absorpcja światła prowadzi do lokalnego wzrostu temperatury, a tym samym do lokalnej zmiany ciśnienia. Zaproponowana przez wymienionych autorów metoda była wykorzystywana do pomiarów wycieków gazu, który wydostając się np. przez nieszczelności zbiorników, rur itp. tworzy w okolicy tych nieszczelności lokalne obłoki (zagęszczenia). Oświetlenie takiego miejsca wiązką lasera o odpowiednio dobranej długości fali powoduje wzbudzenie sygnału fotoakustycznego. We wspomnianych eksperymentach Yönaka i Dowlinga pomiar odpowiedzi fotoakustycznej za pomocą matrycy mikrofonów i odpowiednia obróbka tak zmierzonych sygnałów pozwalały na lokalizowanie nieszczelności z dokładnością do pojedynczych centymetrów przy wycieku gazu rzędu zaledwie $1 \text{ cm}^3/\text{tydzień}$.

Inną interesującą metodą przestrzennej detekcji sygnału fotoakustycznego jest użycie do tego celu odpowiednio zogniskowanej wiązki ultradźwiękowej [Yao i in. (2003)]. Przechodząc przez ośrodek, w którym została wzbudzona odpowiedź fotoakustyczna, wiązka ultradźwięków jest modulowana przez sygnał fotoakustyczny, przy czym efekt ten jest najsilniejszy w miejscu zogniskowania wiązki. Jeśli zatem, po przejściu przez ośrodek, sygnał ultradźwiękowy zostanie odebrany przez detektor, a następnie odpowiednio zdemodulowany, to otrzymany w ten sposób przebieg będzie odpowiadał sygnałowi fotoakustycznemu z ogniska wiązki ultradźwiękowej. Opisana technika wydaje się szczególnie przydatna w implementacji tomografii fotoakustycznej.

Jeszcze inną nietypową techniką realizacji pomiarów fotoakustycznych jest, stosunkowo prosty w realizacji, układ generatora fotoakustycznego. Zgodnie z teorią generacji, układ złożony z elementu wzmacniającego o transmitancji K oraz pętli sprzężenia zwrotnego o transmitancji β będzie wytwarzał drgania sinusoidalne, jeśli spełnione będą warunki amplitudy i fazy, czyli:

$$|K\beta| = 1, \quad \varphi(K\beta) = 2\pi N, \quad (4.1)$$

gdzie N jest liczbą całkowitą [np. Pawłowski (1980)]. Warunki te oznaczają, że wzmacniacz musi co najmniej wyrównywać straty wnoszone przez układ sprzężenia zwrotnego, układ musi pracować z dodatnim sprzężeniem zwrotnym, a częstotliwość oscylacji będzie przyjmować wartość, dla której przesunięcie fazy wzmacniacza jest kompensowane przesunięciem fazy wprowadzanym przez elementy sprzężenia zwrotnego. Przy odpowiednio dużym wzmocnieniu elementu



Rys. 4.2. Struktura generatora fotoakustycznego [Borowski, Starecki (2008a)].

aktywnego i właściwym doborze fazy wzmacniacza, warunki te będą spełnione przez układ z rys. 4.2, w którym transmitancja sprzężenia zwrotnego zależy od charakterystyki częstotliwościowej użytej komory pomiarowej. W konsekwencji, zwłaszcza w przypadku użycia komory o dużej dobroci, generator fotoakustyczny będzie funkcjonował jako bardzo skuteczny układ samodostrajający modulację wiązki światła do częstotliwości rezonansowej komory. Wstępne doświadczalne realizacje układu generatora fotoakustycznego dają obiecujące wyniki [Borowski, Starecki (2008a, b)], choć niewątpliwie wymagają jeszcze dopracowania.

Przedstawione powyżej przykłady realizacji pomiarów fotoakustycznych nie stanowią, rzecz jasna, kompleksowego przeglądu nietypowych rozwiązań. Jednak już tych kilka wybranych pomysłów implementacyjnych pokazuje, jak różne mogą być podejścia do wykorzystania techniki fotoakustycznej, a w rezultacie – jak szerokie możliwości stoją przed konstruktorami przyrządów fotoakustycznych.

4.4. Jednoczesna detekcja wielu związków chemicznych

Jednym z dość typowych zastosowań fotoakustyki jest jednoczesna detekcja (pomiar stężeń) wielu związków chemicznych. Z jednej strony może to być analiza składu chemicznego danej próbki, z drugiej – wykrywanie obecności w próbce konkretnych związków. Warto przy tym zauważyć, że drugi z wymienionych przypadków może się odnosić do np. wykrywania substancji toksycznych czy

wybuchowych [np. Claspy i in. (1976), Crane (1978), Kosterev i in. (2006), Patel (2008)], monitorowania zanieczyszczeń [np. Kreuzer i in. (1972), Sigrist (1987), Olafsson i in. (1989)], przebiegu procesów chemicznych [np. Marinero, Stuke (1979)], biologicznych [np. Balasubramanian, Rao (1986), Bélanger i in. (1993), von Lilienfeld-Toal i in. (2005)] itp. Oznacza to, że określanie stężeń wybranych związków ma równie szeroki zakres zastosowań praktycznych (w przemyśle, ochronie środowiska itp.), co pełna analiza składu chemicznego.

4.4.1. Sekwencyjne pomiary na kilku wybranych długościach fal świetlnych

Pomiary mające na celu wykrywanie określonych związków mogą być realizowane na co najmniej kilka sposobów. Najprostszym jest sekwencyjne wykonywanie pomiarów dla wybranych długości fal świetlnych, które znajdują się w widmach absorpcyjnych poszukiwanych substancji. Technika ta może być stosowana, jeśli skład próbki jest względnie dobrze znany, a istotne jest jedynie określenie stężeń wybranych jej składników. Przy odpowiednim doborze długości fal (takim, by używane długości były względnie silnie absorbowane przez poszukiwane związki przy możliwie jak najmniejszej absorpcji przez pozostałe składniki badanych próbek) można stosunkowo łatwo określić stężenia poszczególnych związków. Istotnymi wadami takiej metody są jednak:

- N -krotne wydłużenie czasu pomiarów w stosunku do czasu trwania pojedynczego pomiaru (dla jednego związku), jeśli badanych jest N związków,
- możliwość zmian parametrów pomiarów, np. temperatury próbki, ciśnienia w komorze, czy w skrajnym przypadku nawet stężeń badanych substancji w funkcji czasu, które nie zostaną uwzględnione w ostatecznych wynikach pomiarów (zwłaszcza w przypadku długotrwałych pomiarów przepływowych lub w układach z komorą otwartą).

4.4.2. Pomiar widma absorpcyjnego badanej substancji

Skład badanej substancji wraz z analizą ilościową może być oczywiście określony w oparciu o zmierzone widmo absorpcyjne badanej substancji. W tym celu możliwe jest bądź użycie źródła światła o przestrajanej długości fali i zdjęcie widma quasi-ciągłego (o wadach jak we wcześniej opisanym sposobie) lub wykorzystanie metody FTIR PAS, czyli dokonanie pomiaru widma z zastosowaniem techniki fourierowskiej. Podstawową zaletą tej ostatniej metody jest jednoczesne wykonywanie pomiaru dla wszystkich składowych długości fal, prowadzące do skrócenia czasu pomiaru. Do jej wad można zaliczyć, jak już wcześniej wspomniano, skomplikowanie układu optycznego (znaczący rozmiar, koszt oraz

wrażliwość na narażenia mechaniczne) oraz błędy wynikające z obliczania samej transformaty Fouriera, czyli rozmycie prążków. Odrębnym problemem jest to, że w odmianie *rapid-scan* fourierowskiej techniki fotoakustycznej modulacja obejmuje szeroki zakres częstotliwości akustycznych. Z tego względu komora pomiarowa powinna mieć możliwie liniową charakterystykę częstotliwościową (dlatego zazwyczaj wykorzystuje się do tego celu komory nierezonansowe), a wzmacniacz sygnału fotoakustycznego musi posiadać szerokie pasmo przepustowe. Oznacza to, że wzmacnianie sygnału fotoakustycznego za pomocą komór rezonansowych oraz filtracja wąskopasmowa, która pozwala na poprawę stosunku sygnał-szum, są wówczas praktycznie niemożliwe.

4.4.3. Jednoczesny pomiar na kilku wybranych liniach widmowych

W sytuacjach, gdy – podobnie jak w pierwszej z opisanych metod – skład badanej substancji jest znany, a istotna jest przede wszystkim analiza ilościowa wybranych składników, wygodna jest realizacja pomiarów z użyciem kilku odpowiednio dobranych długości fal światła (analogicznie jak w pierwszym sposobie), ale pobudzających badaną substancję jednocześnie. W takim przypadku, żeby możliwe było rozróżnienie odpowiedzi fotoakustycznych od poszczególnych długości fal konieczne jest wprowadzenie pewnych różnic w ich modulacji. Możliwe są w tym przypadku co najmniej dwa podejścia:

- modulacja natężenia poszczególnych długości fal z różnymi częstotliwościami i odpowiednio sprzężonych z nimi detekcji synchronicznych [np. Starecki (2004a)],
- wykorzystanie wspólnej częstotliwości, ale modulacja poszczególnych długości fal z różną fazą [np. Starecki (2006d)].

Podstawowymi zaletami opisywanej metody w obu jej odmianach są:

- skrócenie czasu pomiaru w porównaniu do realizacji sekwencyjnej i ujednolicenie warunków pomiarowych, dzięki jednoczesnej realizacji pomiarów,
- uproszczenie konstrukcji optycznej i mechanicznej urządzenia pomiarowego w stosunku do technik fourierowskich i rozwiązań wykorzystujących monochromatory, zwłaszcza w przypadku zastąpienia ich przez lasery półprzewodnikowe,
- możliwość wykorzystania akustycznych układów rezonansowych oraz filtracji wąskopasmowej i detekcji synchronicznej do wzmocnienia sygnału fotoakustycznego oraz poprawy stosunku sygnał-szum.

Opisaną wyżej technikę można zrealizować na co najmniej kilka sposobów:

Konstrukcje ze wspólnym obszarem wymiany gazu lub cieczy

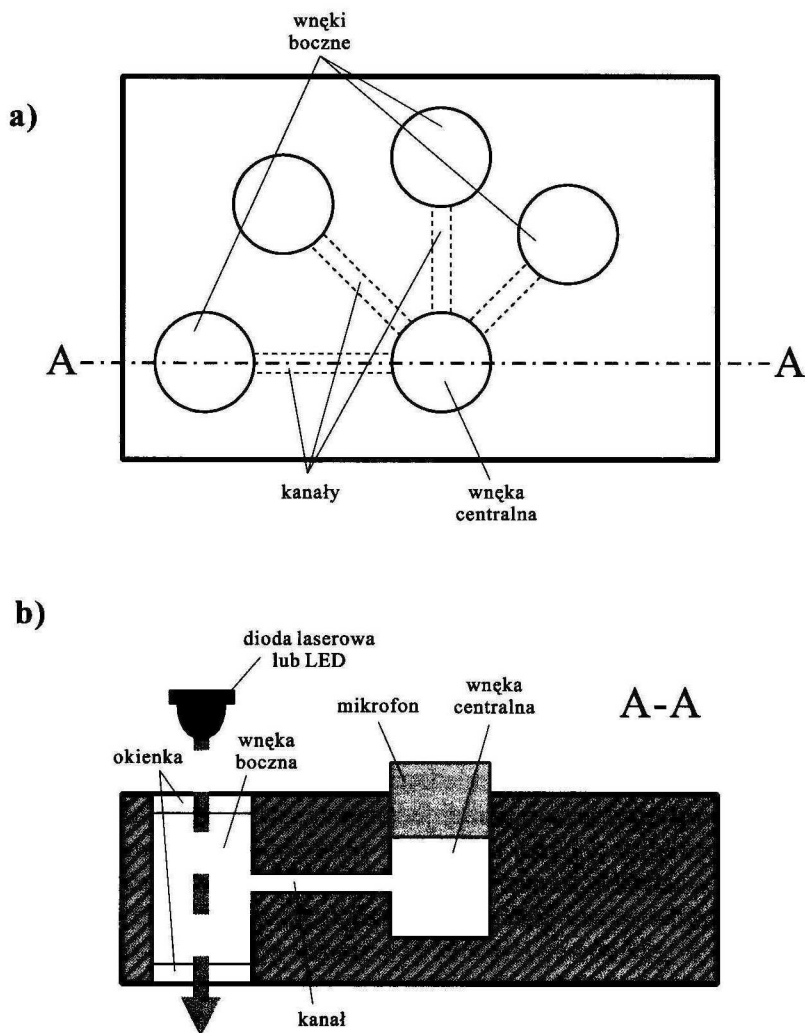
Najprostszy koncepcyjnie jest rozwiązanie zaproponowane przez Bessona [Besson i in. (2006)], w którym układ pomiarowy jest niemal równoważny trzem

oddzielnym przyrządom (oddzielne źródła światła, rezonatory akustyczne, mikrofony i tory akustyczne), natomiast wspólna jest jedynie wymiana gazu w obszarach buforowych na końcach rezonatorów akustycznych. Podstawowymi zaletami takiego podejścia jest nieznaczne uproszczenie układu wymiany gazowej i zagwarantowanie obróbki takiego samego składu badanych próbek przy jednakowych warunkach termicznych, ciśnieniowych itp. Poza tym jednak zaproponowana realizacja nie wykazuje większych zalet.

Konstrukcje ze wspólną komorą i detektorem fal akustycznych

Lepszym rozwiązaniem jest wykorzystanie wspólnej komory i detektora [np. Starecki (2008f) oraz Schilt i in. (2005)]. Różnicą w stosunku do poprzedniej konstrukcji jest w tym przypadku zredukowanie liczby detektorów (mikrofonów) do jednego. Wymieniona cecha konstrukcyjna może być uznana za bardzo istotną zaletę, zwłaszcza w przypadku stosowania mikrofonów pomiarowych, których cena sięga nierzadko 1000 euro. Konstrukcję przyrządu fotoakustycznego ze wspólną komorą i detektorem fal akustycznych, zaproponowali Schilt i in. (2005). Rozwiązanie to ma jednak istotne wady. Pierwsza z nich wiąże się z rodzajem wykorzystanej komory, w której wiązka światła przechodzi przez rezonator w postaci rurki o średnicy zaledwie 3 mm i długości kilkunastu centymetrów. Przeprowadzenie przez taki rezonator kilku niezależnych wiązek jest dość trudne. W omawianej pracy, w celu zredukowania liczby niezależnych wiązek światła do dwóch, wykorzystano silnie niesymetryczny sprzęgacz kierunkowy. Rezultatem użycia sprzęgacza jest jednak podwyższenie kosztów urządzenia i znaczna utrata mocy optycznej uzyskiwanej z co najmniej jednego ze źródeł światła. Układ wymaga również niezwykle precyzyjnej kolimacji i pozycjonowania obu wiązek światła. Kolejna wada omawianego rozwiązania wynika z użycia niewiele różniących się od siebie częstotliwości modulacji natężenia poszczególnych długości fal świetlnych użytych do pomiarów. Jest ona związana z wykorzystaniem tego samego akustycznego rezonansu komory do wzmocnienia wszystkich trzech składowych sygnału fotoakustycznego (pochodzących od absorpcji światła na odpowiadających im długościach fal). Niestety, w przypadku niewielkiego odstępu między częstotliwościami modulacji konieczne jest stosowanie dużych stałych czasowych w detekcji synchronicznej.

Wymienionych wyżej wad jest pozbawiona konstrukcja zaproponowana na rys. 4.3, w której komora pomiarowa ma postać wielowłóknowego rezonatora Helmholtza o strukturze gwiaździstej [Starecki (2008f)] (właściwości fotoakustycznych komór Helmholtza omówiono szerzej w rozdz. 5.1.4 i nast.). W proponowanym rozwiązaniu mikrofon umieszczony jest w centralnej wnęce komory, a każda wiązka światła używanego do pomiarów przechodzi przez oddzielną wnękę boczną. Przy średnicy tych wnęk około centymetra oraz ich wysokości rzędu pojedynczych centymetrów ani kolimacja, ani pozycjonowanie wiązek nie stanowią większego problemu. Dodatkowo, przy odpowiednim doborze średnic i długości



Rys. 4.3. Komora o strukturze gwiazdистой upraszczająca konstrukcję części optycznej i umożliwiającą wzmacnianie poszczególnych składowych sygnału fotoakustycznego za pomocą oddzielnych rezonansów [Starecki (2008f)].

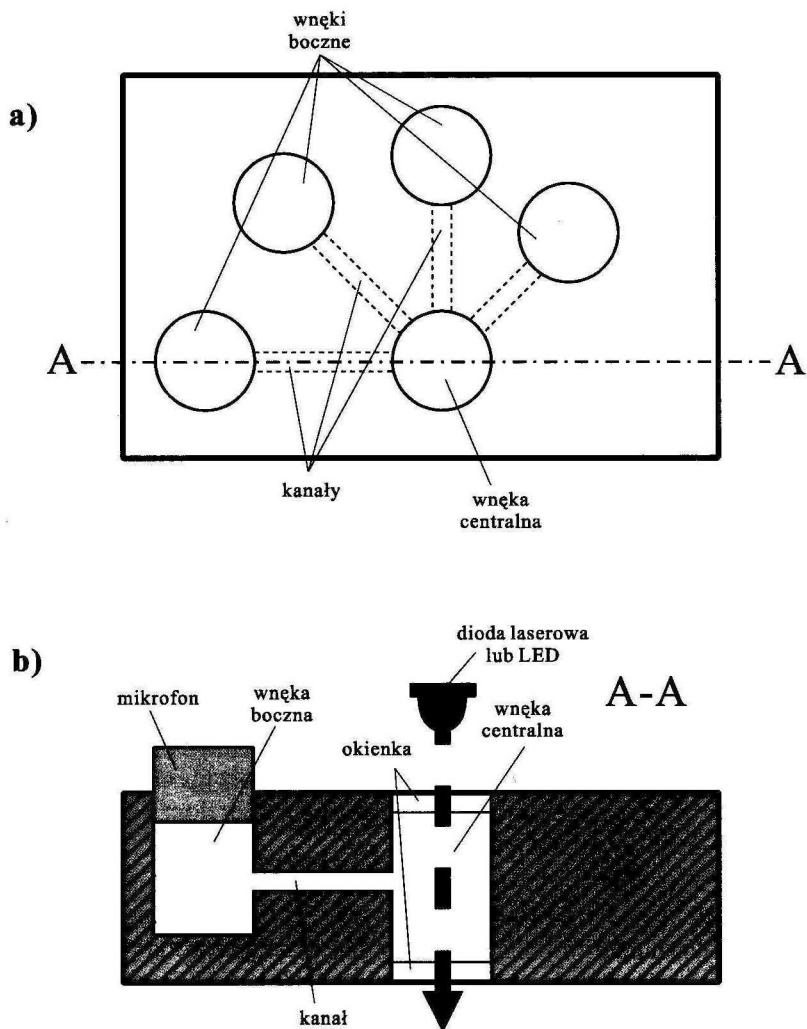
poszczególnych kanałów łączących wnękę centralną z wnękami bocznymi, możliwe jest uzyskanie wyraźnie różniących się częstotliwości rezonansowych dla każdej pary: wnękę centralna – wnękę boczną. Modulacja natężenia wiązek światła z częstotliwościami odpowiadającymi rezonansom tych par wnęk nadal pozwala na akustyczne wzmacnianie poszczególnych składowych sygnału fotoakustycznego. Jednak większe różnice między tymi częstotliwościami umożliwiają zmniejszenie stałych czasowych detekcji synchronicznej, co w konsekwencji prowadzi do zwiększenia szybkości wykonywania pomiarów.

Poprawa dynamiki pomiarów przez regulację mocy źródeł światła

Podczas jednoczesnego pomiaru na kilku wybranych liniach widmowych może dojść do sytuacji, w której jedna ze składowych sygnału fotoakustycznego ma amplitudę wielokrotnie większą od innej składowej. Typowym przykładem takiej sytuacji jest pomiar, w którym występuje niskie stężenie jednego z wykrywanych związków przy dużym stężeniu innego z wykrywanych związków (zakładając, że oba związki mają zbliżone współczynniki absorpcji). Składowa o dużej amplitudzie zakłóca wówczas znacząco pomiary składowych o małych amplitudach nie tylko ze względu na konieczność stosowania zwiększonych stałych czasowych w detekcji synchronicznej. Amplituda najsilniejszej składowej wyznacza również maksymalne wzmocnienie sygnału fotoakustycznego, po przekroczeniu którego wystąpi zjawisko nasycenia się stopni wzmacniacza. W konsekwencji wzmocnienie słabszych składowych może wynikać nie tyle z ograniczeń szumowych toru sygnałowego, ile właśnie z poziomu najsilniejszej składowej. Oznacza to, że dynamika niektórych pomiarów może być ograniczana wskutek znacznych dysproporcji składowych sygnału fotoakustycznego. Ograniczenie to można wyeliminować przez taką regulację mocy emitowanej na poszczególnych długościach fal używanych do pomiarów, by wzbudzone składowe sygnały fotoakustycznego miały zbliżone amplitudy [Starecki (2008g)]. Przedstawione w tej pracy rozwiązanie polega na wykonaniu wstępnego pomiaru z maksymalną mocą emitowaną przez wszystkie źródła światła i zgrubne określenie odpowiadających im amplitud składowych sygnału fotoakustycznego. Następnie obliczana jest moc, z jaką powinny świecić poszczególne źródła, by amplitudy składowych były zbliżone, po czym przeprowadzany jest właściwy pomiar. Oczywiście nic nie stoi na przeszkodzie, by proces regulacji mocy poszczególnych źródeł światła miał charakter adaptacyjny, czyli nadszedł za zmianami warunków pomiarowych.

Akustyczna separacja składowych sygnału fotoakustycznego

Innym rozwiązaniem problemu wzajemnego zakłócania się poszczególnych składowych sygnału fotoakustycznego może być separacja tych składowych w odpowiednio dobranych układach akustycznych [Starecki (2008f)]. Opisana we wspomnianej pracy przykładowa realizacja takiego układu wykorzystuje wielownękową komorę fotoakustyczną Helmholtza o strukturze gwiazdистой. Wszystkie wiązki światła używanego do pomiarów przechodzą przez centralną wnękę tego rezonatora (rys. 4.4). Przy odpowiednim doborze wymiarów poszczególnych kanałów łączących wnękę centralną z wnękami bocznymi każda para: wnęką centralną – wnęką boczną ma inną (znacząco różną) częstotliwość rezonansową. Jeśli zatem częstotliwości modulacji wiązek światła użytych do pomiarów będą odpowiadały częstotliwościom rezonansowym tych par wnęk, to odpowiadające poszczególnym wiązkom składowe sygnały fotoakustycznego będą wzmacniane akustycznie w oddzielnych parach wnęk. W ten sposób uzyskany zostanie efekt swoistej separacji tych składowych w oddzielnych

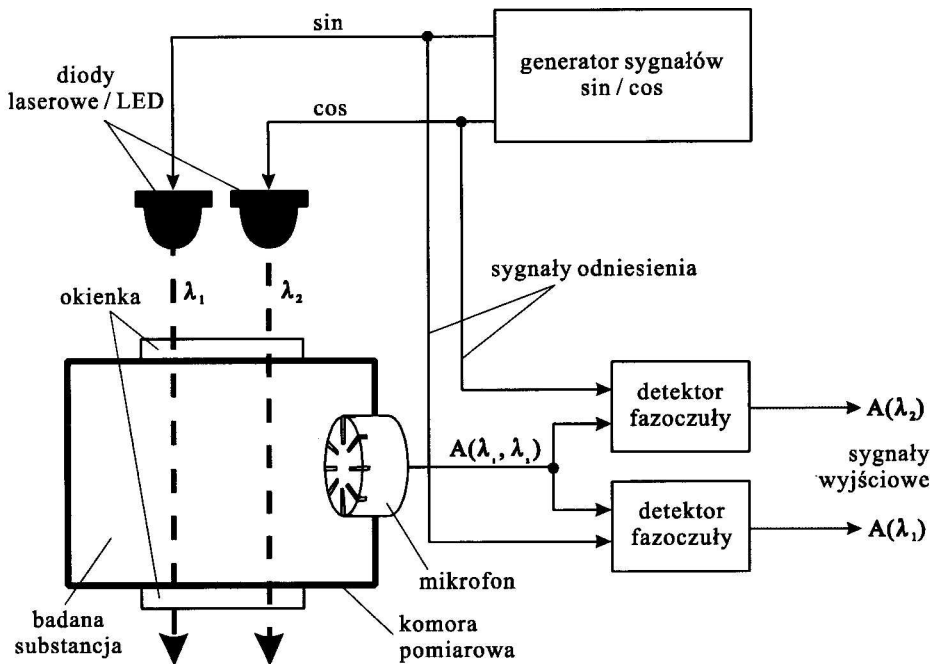


Rys. 4.4. Komora o strukturze gwiazdистой umożliwiająca akustyczną separację poszczególnych składowych sygnału fotoakustycznego za pomocą oddzielnych rezonansów [Starecki (2008f)].

akustycznych obwodach rezonansowych. Poziom separacji zależy głównie od dobroci poszczególnych rezonansów i różnic między częstotliwościami składowych. Kosztem zaproponowanego podejścia do problemu jest jednak konieczność zastosowania oddzielnych detektorów (mikrofonów) i przedwzmacniaczy, gdyż pomiar sygnału fotoakustycznego musi być dokonywany w poszczególnych wnękach bocznych.

4.4.4. Pomiar z wykorzystaniem pobudzeń ortogonalnych

W przypadku, gdy pomiar jednoczesny ma być wykonywany wyłącznie na dwóch długościach fal można go zrealizować przez modulację natężenia światła obu tych długości z taką samą częstotliwością, lecz z wykorzystaniem odpowiednich przesunięć fazowych (rys. 4.5) [Starecki (2008a)]. W przypadku substancji, dla których czasy relaksacji są pomijalnie małe w stosunku do okresu sygnałów modulujących źródła światła sygnały modulujące powinny być przesunięte w fazie o kąt 90° . W ten sposób (w idealnym przypadku) zarówno sygnały pobudzające, jak i odpowiedzi fotoakustyczne od absorpcji na obu długościach fal będą ortogonalne. W konsekwencji możliwe będzie rozłożenie powstającego sygnału fotoakustycznego na wzajemnie niezależne składowe, a tym samym określenie absorpcji dla każdej z obu użytych długości fal [Starecki (2006d, 2008a)]. W opisywanej metodzie istotna jest przede wszystkim wysoka stabilność przesunięcia fazowego. Uzyskanie wartości tego przesunięcia równego dokładnie 90° nie jest już tak krytyczne, gdyż ewentualne odchyłki fazy można uwzględnić przy obliczaniu wyników pomiarów, stosując odpowiednią kalibrację przyrządu. Warto jednak zadbać o to, by różnica faz odpowiedzi fotoakustycznych wynosiła w przybliżeniu 90° .



Rys. 4.5. Wykorzystanie pobudzeń ortogonalnych do jednoczesnej detekcji dwóch związków [Starecki (2008a)].

W przeciwnym razie może wystąpić niekorzystny efekt wzajemnego znoszenia się wzbudzonych składowych fotoakustycznych. Skrajnym przykładem takiej sytuacji jest całkowite znoszenie się składowych o takich samych amplitudach i o przesunięciu fazy równym 180° . W przypadku pomiarów substancji, których czasy relaksacji są porównywalne co do rzędu wielkości z okresem modulacji wiązki światła, ale dobrze określone i stabilne, przesunięcie fazy sygnałów modulujących należy tak dobrać, aby odpowiedzi fotoakustyczne dla używanych długości fal były w przybliżeniu ortogonalne.

4.5. Redukcja struktury sprzętowej przyrządów fotoakustycznych

Podczas prowadzenia badań naukowych bardzo często bada się najpierw wpływ zmian wielu różnych parametrów na mierzoną wielkość, żeby można było określić optymalne warunki, przy których należy wykonywać docelowe pomiary. Tego rodzaju analizy wstępne dokonywane są przeważnie przez określanie wpływu zmian poszczególnych parametrów pomiaru przy ustalonych wartościach pozostałych parametrów. Wydawać by się mogło, że takie podejście nie powinno prowadzić do nadmiernego skomplikowania układu pomiarowego. Jeśli jednak wszystkie kolejne analizy mają być zrealizowane w tym samym układzie pomiarowym, to często okazuje się, że nawet przy stosunkowo niedużej liczbie uzmienianych parametrów wykorzystywany system pomiarowy musi charakteryzować się niezwykle dużą uniwersalnością. Ostatecznym efektem takiego podejścia, łatwo zauważalnym w znacznej części publikacji z zakresu fotoakustyki, są wspomniane już wcześniej duże, skomplikowane i zwykle bardzo drogie systemy pomiarowe [np. Johnson i in. (1982), Julliard i in. (1997), Kapitanov i in. (2001), Schramm i in. (2003)]. Co więcej, nawet w stosunkowo nowoczesnych rozwiązaniach, zrealizowanych w oparciu o typowe elementy współczesnej technologii, zarówno wykorzystanie elektroniki, jak i technik cyfrowego przetwarzania sygnałów jest często dalekie od optimum [np. Bozóki i in. (1999), Firebaugh i in. (2002), Song i in. (2002), Santiago i in. (2003), Kosterev i in. (2006)]. Warto zatem zastanowić się, czy, a jeśli tak, to w jakim zakresie, możliwa jest redukcja struktury sprzętowej przyrządów i systemów do pomiarów fotoakustycznych, by zmniejszyć ich rozmiary, koszt i pobór mocy, a jednocześnie zachować możliwie pełną elastyczność w zakresie regulacji poszczególnych parametrów pomiarowych.

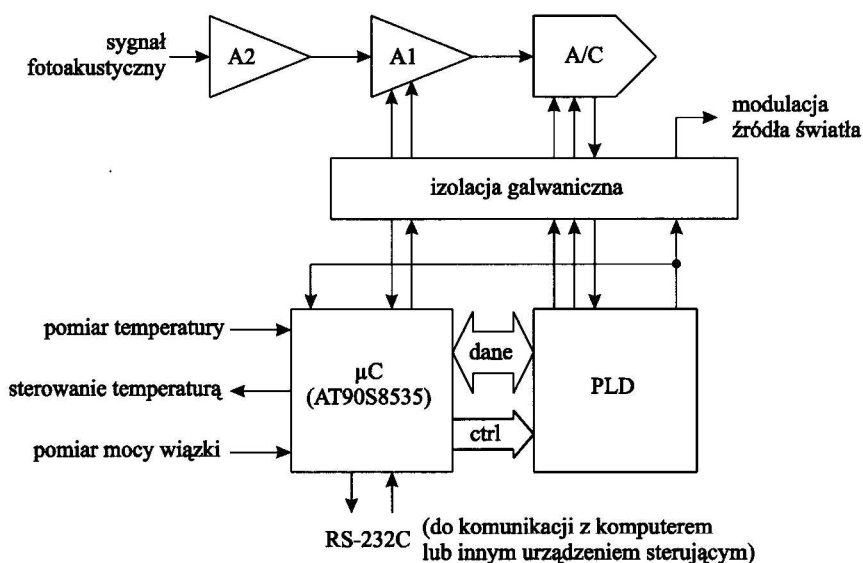
4.5.1. Półprzewodnikowe źródła światła

Rozważania nad możliwością redukcji sprzętowej urządzeń fotoakustycznych warto rozpocząć od spostrzeżenia, że pomiary fotoakustyczne są coraz częściej realizowane z wykorzystaniem półprzewodnikowych źródeł światła [np. Bozóki

i.in. (2002, 2003), Boschetti i in. (2002); Fischer, Sigrist (2002), Lima i in. (2006), Kosterev i in. (2006)]. Pozwalają one na modulację bezpośrednią, redukując tym samym klasyczną strukturę przyrządu fotoakustycznego o modulator (elektrooptyczny, akustooptyczny, *chopper*, czyli mechaniczny przerywacz strumienia światła itp.), którego rolę przejmuje prosty układ elektroniczny. Jak wspomniano wcześniej, modulacja nie musi być przy tym sinusoidalna – może to być np. modulacja sygnałem prostokątnym, co ułatwia realizację układu.

4.5.2. Cyfrowa rejestracja sygnału fotoakustycznego

Kolejnym naturalnym rozwiązaniem wydaje się poddanie analizowanego sygnału fotoakustycznego konwersji na postać cyfrową [np. Starecki (1993a, 1994a)]. Warto jednak zauważyć, że w wielu publikowanych rozwiązaniach (jeśli nie w zdecydowanej większości) obróbce cyfrowej jest poddawany nie tyle mierzony (spróbowany) sygnał, lecz dopiero wartość jego amplitudy (lub również fazy) określona za pomocą woltomierza homodynowego [np. Johnson i in. (1982)]. Istotną wadą takiego podejścia, oprócz znacznego podniesienia kosztów, rozmiaru układu pomiarowego i poboru mocy, jest utrata informacji o kształcie sygnału. Strukturę blokową urządzenia, które w znacznie prostszy sposób umożliwia uzyskanie zbliżonej funkcjonalności, a jednocześnie jest pozbawione wymienionych wad przedstawiono na rys. 4.6 [Misiaszek i in. (2001), Starecki, Grajda (2004, 2005)].



Rys. 4.6. Struktura blokowa miniaturowego systemu do sterowania i rejestracji pomiarów fotoakustycznych [np. Misiaszek i in. (2001), Starecki, Grajda (2004)].

Analogowa część urządzenia składa się ze wzmacniaczy o programowo przełączanym wzmocnieniu i przetwornika analogowo-cyfrowego. Ze względu na niski poziom wejściowego sygnału fotoakustycznego i zakłócenia wytwarzane przez szybkie układy logiczne, część cyfrowa została odseparowana od części analogowej za pomocą transoptorów. Analogiczne podejście zastosowano w przypadku wyjść sterujących modulacją źródła światła, ponieważ silne impulsy prądowe mogą wytwarzać zakłócenia przenikające do pozostałych układów. Ze względu na optoizolację zastosowano przetwornik A/C z wyjściem szeregowym. Przyjęto, że kształt mierzonego sygnału fotoakustycznego będzie rejestrowany z rozdzielczością od co najmniej kilkudziesięciu do kilkuset próbek na okres (ustawianą programowo). Przy dekadowym przełączaniu wzmocnienia układów wejściowych już 12-bitowy przetwornik zapewnia bardzo dobrą rozdzielczość rejestracji kształtu sygnału. Oczywiście, nic nie stoi na przeszkodzie, by wykorzystać przetwornik o większej rozdzielczości. Warto jednak zauważyć, że – ze względu na typową dla pomiarów fotoakustycznych obecność znacznego poziomu szumów – do odtworzenia kształtu rejestrowanego sygnału konieczne jest przede wszystkim stosowanie uśredniania, podczas gdy rozdzielczość przetwornika nie musi być wcale bardzo duża [np. Diebold (1977), Owczarek (2006)]. Sygnały sterujące pracą przetwornika (wyzwalanie i odbiór danych) wytwarzane są w układzie programowalnym, który generuje także sygnał modulujący źródło światła. W skonstruowanym urządzeniu jako przetwornik A/C wykorzystano układ MAX 176 o rozdzielczości 12 bitów i maksymalnej szybkości przetwarzania wynoszącej 250 kpróbek/s. Istniała oczywiście możliwość wykorzystania szybszego przetwornika, należy jednak zauważyć, że wspomniana maksymalna szybkość konwersji układu MAX 176 pozwala np. na rejestrację sygnału o częstotliwości 2,5 kHz z rozdzielczością 100 próbek na okres, co w przypadku znacznej części zastosowań fotoakustycznych wydaje się wartością zadowalającą. Wyraźnie szybszy przetwornik wymagałby do obsługi znacznie szybszego mikrokontrolera lub procesora sygnałowego, co znacząco podniosłoby koszty proponowanego rozwiązania. Warto przy tym zaznaczyć, że opisane urządzenie może służyć do rejestracji z analogiczną rozdzielczością czasową znacznie szybszych sygnałów, jeśli tylko zostanie zastosowana technika próbkowania stroboskopowego.

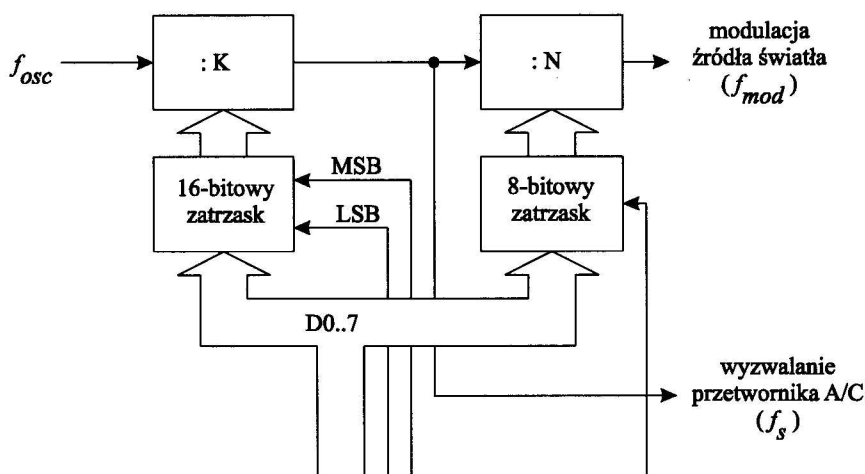
Metoda próbkowania użyta w opisywanym urządzeniu różni się nieco od standardowych technik rejestracji sygnałów wykorzystywanych w oscyloskopach i rejestratorach cyfrowych, w których stosuje się trzy rodzaje próbkowania: w czasie rzeczywistym, stroboskopowe i przypadkowe. Charakterystyczną cechą próbkowania przypadkowego jest brak synchronizacji między rejestrowanym sygnałem i chwilami pobierania próbek. Tym samym technika ta niezbyt dobrze nadaje się do zastosowań, w których wymagane jest uśrednianie próbek pobranych z kolejnych okresów mierzonego sygnału. W przypadku dwóch pozostałych technik (w czasie rzeczywistym i stroboskopowej) momenty próbkowania są synchronizowane z sygnałem wyzwalania, co oznacza, że urządzenie musi być wyposażone

w układ wyzwalania oraz układ podstawy czasu. W oscyloskopach i cyfrowych rejestratorach sygnału długość podstawy czasu nie jest dopasowywana do okresu mierzonego sygnału. W rezultacie liczba próbek przypadających na okres sygnału zwykle nie jest liczbą całkowitą, co może stanowić pewną niedogodność w późniejszych operacjach cyfrowego przetwarzania sygnału (np. filtracji cyfrowej).

W przypadku urządzeń fotoakustycznych ten sam przebieg, który jest używany do modulacji źródła światła może być również wykorzystany jako swoisty sygnał wyzwalania. Biorąc zaś pod uwagę, że przyrząd fotoakustyczny zarówno wytwarza przebieg modulujący, jak i steruje rejestracją sygnału fotoakustycznego, wszystkie sygnały potrzebne do realizacji obu tych operacji mogą być wygenerowane jako już odpowiednio zsynchronizowane. Przy takim podejściu stosunkowo łatwo można też uzyskać całkowitą liczbę próbek na okres mierzonego sygnału. Zakładając bowiem, że na okres przebiegu modulującego źródło światła ma przypadać N próbek rejestrowanego sygnału fotoakustycznego oraz że próbkowanie ma się odbywać w czasie rzeczywistym (czyli dla umiarkowanych wartości N oraz częstotliwości modulacji źródła światła f_{mod}), częstotliwość próbkowania f_s należy dobrać jako:

$$f_s = f_{mod} \cdot N. \quad (4.2)$$

Sygnały f_s oraz f_{mod} można wówczas wygenerować w bardzo prostym układzie cyfrowym (rys. 4.7), gdzie częstotliwość f_{osc} jest wytwarzana w generatorze kwarcowym, zaś do jednoczesnej współbieżnej regulacji częstotliwości f_s i f_{mod} jest wykorzystywany licznik modulo K . W celu uzyskania płynnego przestrajania

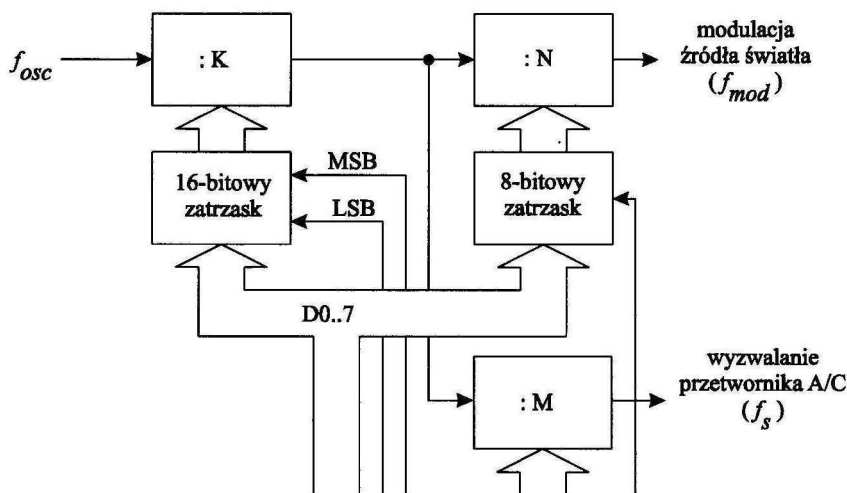


Rys. 4.7. Struktura blokowa prostego układu wytwarzającego odpowiednio zsynchronizowane sygnały f_{mod} i f_s [Starecki, Grajda (2004)].

wartość f_{osc} powinna być znacznie wyższa niż f_s . Dla układu MAX 176, którego maksymalna częstotliwość próbkowania $f_{s,max}$ wynosi 250 kpróbk/s, względnie płynne strojenie można uzyskać już dla f_{osc} rzędu 25 MHz.

4.5.3. Stroboskopowa rejestracja sygnału fotoakustycznego

W miarę wzrostu wartości f_{mod} lub N może się okazać, że iloczyn $N f_{mod}$ przekracza maksymalną szybkość próbkowania przetwornika ($f_{s,max}$), a tym samym, że rejestracja w czasie rzeczywistym nie jest możliwa. W takim przypadku można wykorzystać technikę rejestracji stroboskopowej, w której w każdym okresie sygnału mierzonego pobierana jest co M -ta z N próbek. W ten sposób odstęp czasowy między pobieranymi próbkami jest M -razy dłuższy w porównaniu do próbkowania w czasie rzeczywistym. Prostą modyfikację układu z rys. 4.7, która umożliwia zarówno implementację próbkowania w czasie rzeczywistym, jak i stroboskopowego przedstawiono na rys. 4.8. Należy jednak zaznaczyć, że dla poprawnego działania tego układu liczby M i N muszą być względnie pierwsze. W przeciwnym razie, przy równych odstępach między kolejnymi próbkowaniami nie da się zebrać wszystkich próbek, co stosunkowo łatwo widać np. dla $N = 4$ oraz $M = 2$, dla których w każdym okresie mierzonego sygnału rejestrowana będzie 2. i 4. próbka, podczas gdy 1. i 3. nigdy nie zostaną pobrane. Więcej szczegółów dotyczących implementacji opisanego układu i przykładowe wyniki pomiarów można znaleźć w pracach Stareckiego, Grajdy [(2004, 2005)].



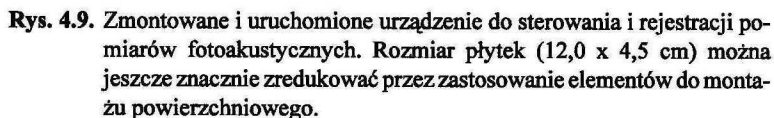
Rys. 4.8. Zmodyfikowany układ z rys. 4.7, umożliwiający implementację próbkowania stroboskopowego oraz próbkowania w czasie rzeczywistym [Starecki, Grajda (2004)].

4.5.4. Cyfrowe uśrednianie wielopunktowe

Sygnał fotoakustyczny poddaje się zwykle detekcji synchronicznej, którą można ją zrealizować na co najmniej kilka sposobów. Przy pojedynczej częstotliwości odniesienia, stosowane są najczęściej tzw. *lock-in amplifiers* (przetworniki synchronizowane, woltomierze homodynowe), woltomierze wektorowe (dwufazowe przetworniki synchronizowane) lub integratory bramkowane (*box-car integrators*). W praktycznych zastosowaniach fotoakustycznych wymienione urządzenia służą do określenia amplitudy (często także fazy) mierzonego sygnału. Warto jednak zauważyć, że w niektórych zastosowaniach (np. w fotoakustyce impulsowej) istotną informację może nieść również kształt sygnału fotoakustycznego. Teoretycznie rzecz biorąc, do odtworzenia kształtu sygnału można zastosować integrator bramkowany. W praktyce nie jest on do tego wykorzystywany, gdyż jest to urządzenie uśredniające jednopunktowe. Tym samym określenie kształtu sygnału w N punktach wymagałoby wykonania N oddzielnych pomiarów. Z tego względu wygodniejsze jest użycie układu uśredniającego wielopunktowego, który podczas każdego okresu badanego sygnału o częstotliwości f_{mod} pobiera N próbek, a ich wartości zapamiętuje w pamięci cyfrowej [np. Cova i in. (1979), Parisi i in. (1986), Black i in. (1992), Sydenham (1988)]. Uśrednianie sygnału po realizacjach (kolejnych okresach sygnału) polega na sumowaniu (uśrednianiu) wartości odpowiednich próbek z kolejno próbkowanych okresów przebiegu. W analogiczny sposób do rejestracji kształtu przebiegu można wykorzystać oscyloskop cyfrowy [np. Slezak (2001), Gondal i in. (2004)]. Z bliżej nieokreślonego powodu układy uśredniające wielopunktowe są wykorzystywane w fotoakustyce bardzo rzadko, mimo że możliwości takiej detekcji i jej skuteczność były sygnalizowane już dość dawno [np. Starecki (1993a)]. Należy zauważyć, że z racji rejestracji kształtu sygnału, a nie wyłącznie jego amplitudy czy fazy, są one wygodnym rozwiązaniem zwłaszcza w układach z modulacją impulsową, ale równie dobrze nadają się do pomiarów fotoakustycznych z modulacją ciągłą.

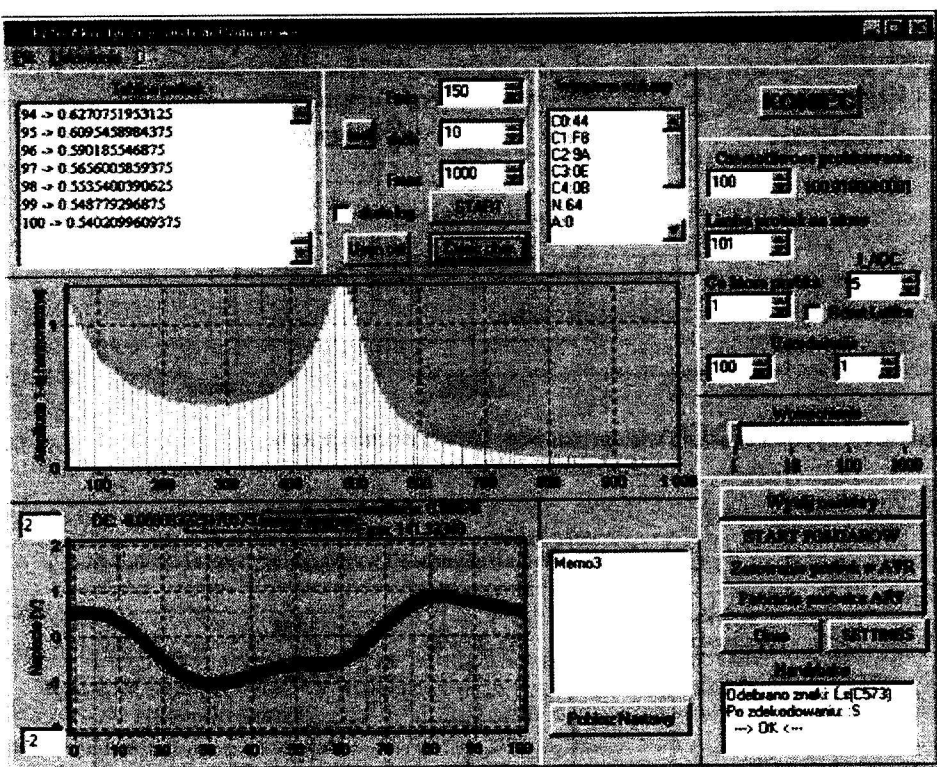
4.5.5. Proste urządzenie do sterowania pomiarami fotoakustycznymi

Zrealizowane w oparciu o koncepcje przedstawione w rozdz. 4.5.2–4.5.4 urządzenie do sterowania pomiarami fotoakustycznymi umożliwiało pracę z częstotliwościami modulacji z zakresu 20 Hz – 20 kHz. Praktycznie wszystkie parametry pracy (częstotliwość modulacji, wzmocnienie toru wejściowego, liczba próbek na okres, liczba uśrednianych okresów, tryb rejestracji itp.) były programowalne i mogły być regulowane w trakcie pracy urządzenia. Cyfrowe uśrednianie wielopunktowe zaimplementowano programowo w mikrokontrolerze, który na bieżąco sumował odpowiednie próbki z zadanej liczby przebiegów. Całość została



4.5.6. Wielokanałowa cyfrowa detekcja synchroniczna

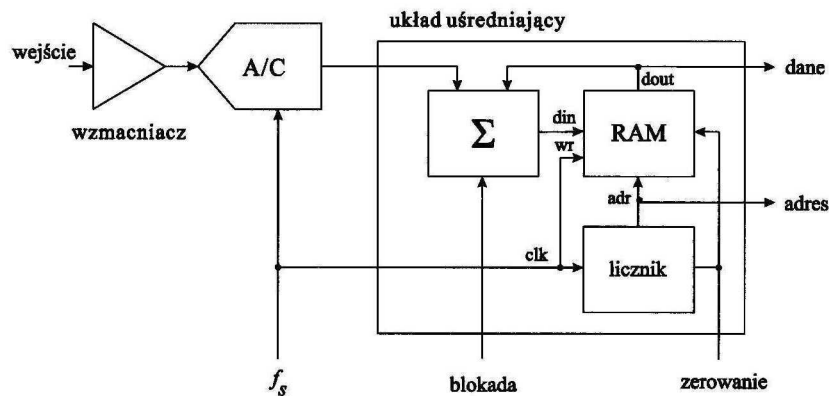
Sytuacja komplikuje się nieco w przypadku, gdy należy przeprowadzić pomiary jednoczesne w układzie z modulacją natężenia kilku wybranych długości fal z różnymi częstotliwościami, ponieważ wszystkie wymienione wcześniej urządzenia do detekcji synchronicznej (woltomierze homodynamiczne, woltomierze wektorowe, integratory bramkowane i wielopunktowe układy uśredniające) wymagają dostarczenia sygnału synchronizującego o częstotliwości równej częstotliwości sygnału



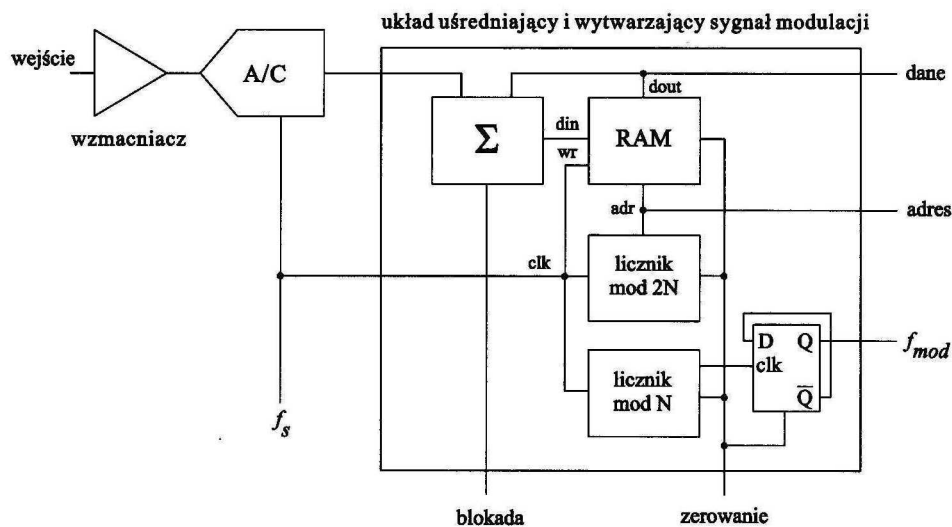
Rys. 4.10. Okno oprogramowania do kalibracji komórek fotoakustycznych, współpracującego z opisanym urządzeniem do sterowania i rejestracji pomiarów fotoakustycznych.

mierzonego. Z założenia nie są one zatem przystosowane do jednoczesnego pomiaru wielu składowych o różnych częstotliwościach, innych niż harmoniczne częstotliwości podstawowej rejestrowanego sygnału. Rejestrację K składowych można oczywiście przeprowadzić za pomocą K niezależnych układów uśredniających wielopunktowych, z których każdy będzie posiadał własne wejście próbkujące i własną pamięć przebiegu (rys. 4.11, 4.12). Jednak w przypadku wykorzystywania cyfrowej detekcji synchronicznej układ pomiarowy można uprościć w taki sposób, aby zamiast używania K oddzielnych detektorów synchronicznych, jednoczesna detekcja synchroniczna K składowych była realizowana w oparciu o wspólne próbki sygnału fotoakustycznego [Starecki (2006c, 2008b)]. W tym celu wszystkie częstotliwości modulacji, częstotliwość próbkowania oraz czas rejestracji należy tak dobrać, aby:

- na okres każdego z sygnałów modulujących przypadała całkowita liczba cykli próbkowania (okresów sygnału próbkującego),
- czas rejestracji odpowiadał całkowitej liczbie okresów każdego z rejestrowanych sygnałów.

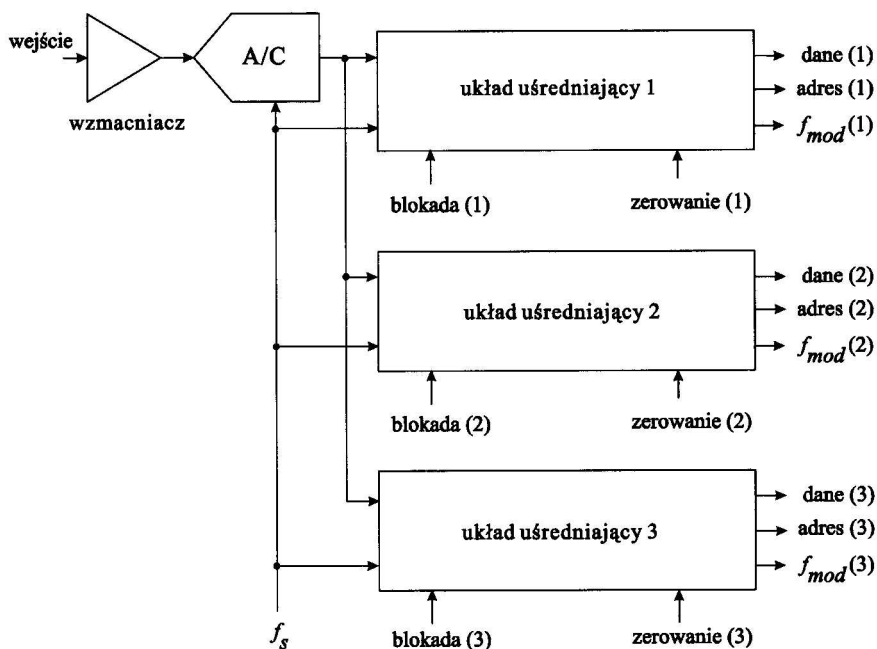


Rys. 4.11. Typowa struktura wielopunktowego układu uśredniającego.



Rys. 4.12. Zmodyfikowana struktura wielopunktowego układu uśredniającego, umożliwiająca wytwarzanie odpowiednio zsynchronizowanego sygnału modulacji o częstotliwości f_{mod} .

Przy spełnieniu powyższych warunków możliwa jest jednoczesna rejestracja kształtu wielu składowych o różnych częstotliwościach, a w konsekwencji także określenie ich amplitud i faz. Praktyczna realizacja zaproponowanej metody wielokanałowej detekcji synchronicznej [Starecki (2006c, 2008b)] wykorzystuje pojedynczy przetwornik posiadający jedno tylko wejście sygnału próbkowanego, ale współpracujący z K niezależnymi blokami cyfrowego uśredniania, taktowanymi wspólnym sygnałem próbkującym o częstotliwości f_s (rys. 4.13). Przy realizacji takiej wielokanałowej detekcji synchronicznej kształty składowych fotoakustycz-

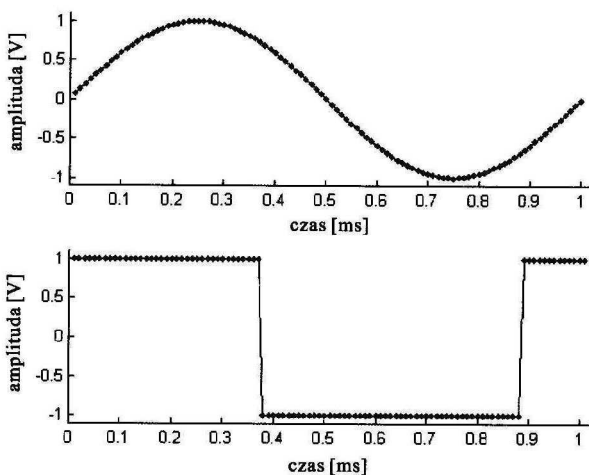


Rys. 4.13. Struktura blokowa wielokanałowego wielopunktowego układu uśredniającego [Starecki (2008b)].

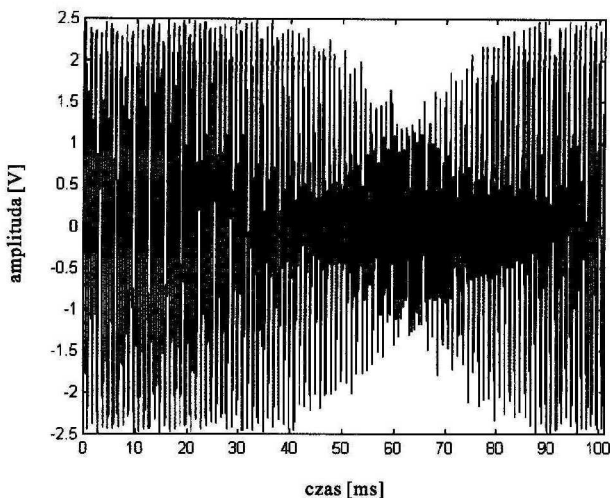
nych odpowiadających poszczególnym sygnałom modulującym zapamiętywane są w oddzielnych obszarach pamięci. Próbkując mierzony sygnał z częstotliwością f_s i numerując próbki każdej ze składowych od zera, każdą kolejną pobraną próbkę należy uwzględnić w kształcie każdej z zapamiętywanych składowych na miejscu n modulo N_i , gdzie n jest numerem próbki w ramach wykonywanego pomiaru, zaś N_i określa liczbę próbek przypadającą na okres sygnału modulującego odpowiadającego danej składowej. Należy przy tym podkreślić, że w zwykłych układach uśredniających wielopunktowych blok cyfrowego uśredniania jest najczęściej implementowany w układzie klasy FPGA lub programowo (na procesorze sygnałowym lub mikrokontrolerze). Oznacza to, że koszt i rozmiar realizacji zaproponowanego wielokanałowego urządzenia do uśredniania wielopunktowego powinien być porównywalny lub nieznacznie tylko wyższy (głównie ze względu na konieczność użycia pamięci o nieco większej pojemności) niż dla układów uśredniających wielopunktowych, które umożliwiają detekcję tylko jednej składowej sygnału mierzonego.

Przedstawiona koncepcja wielokanałowej detekcji synchronicznej z uśrednianiem wielopunktowym została zrealizowana sprzętowo w oparciu o układ FPGA Cyclone II (Altera) i przetwornik AD 7688 (Analog Devices) o rozdzielczości 16 bitów i maksymalnej szybkości 500 kpróbk/s. Testy zostały wykonane dla jednoczesnej dwukanałowej detekcji sygnału [Starecki (2008b)]. Jako sygnałów

testowych użyto dwóch nieznacznie zmodyfikowanych sygnałów modulujących f_{mod} . Sygnały te zostały podane na wejścia zewnętrznego układu, który umożliwiał niezależną regulację amplitud obu sygnałów, filtrował jeden z nich do postaci sinusoidy i sumował je, dodając również szum z generatora szumów. Częstotliwości sygnałów testowych ustawiono na 1 kHz dla fali sinusoidalnej oraz ok. 990 Hz dla sygnału prostokątnego, wartość skuteczna napięcia szumu wynosiła ok. 0,5 V, a amplituda obu sygnałów testowych ok. 1 V (rys. 4.14). Suma tak dobranych sygnałów (rys. 4.15, 4.16) została podana na wejście testowanego układu do wielokanałowej detekcji synchronicznej. Odtworzone przez ten układ sygnały przedstawiono na rys. 4.17. Należy zauważyć, że dla przebiegów z rys. 4.17 stała czasowa uśredniania wynosiła zaledwie 0,1 s. Jednak z uwagi na to, że obie składowe miały w tym przypadku znaczną amplitudę, nawet stosunkowo krótkie uśrednianie skutecznie redukowało poziom szumu. W kolejnym teście amplituda fali sinusoidalnej została znacznie zmniejszona (ok. stukrotnie), ale także i wówczas wielokanałowe uśrednianie dało bardzo dobre efekty (rys. 4.18), choć stałą czasową uśredniania należało wyraźnie zwiększyć.



Rys. 4.14. Sygnały użyte do testowania zrealizowanego wielokanałowego układu uśredniającego.

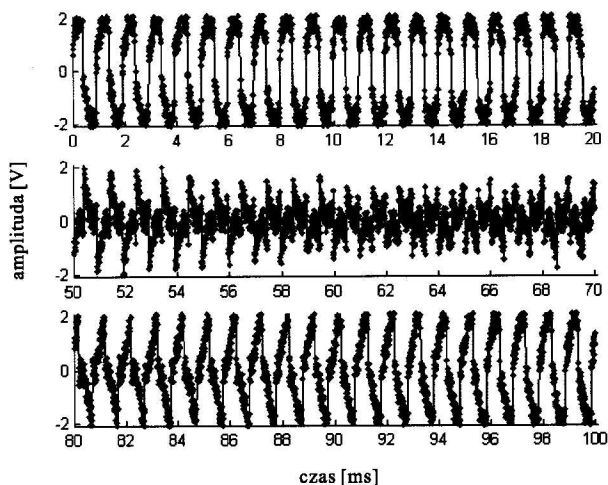


Rys. 4.15. Superpozycja sygnałów testowych z rys. 4.14 oraz szumu.

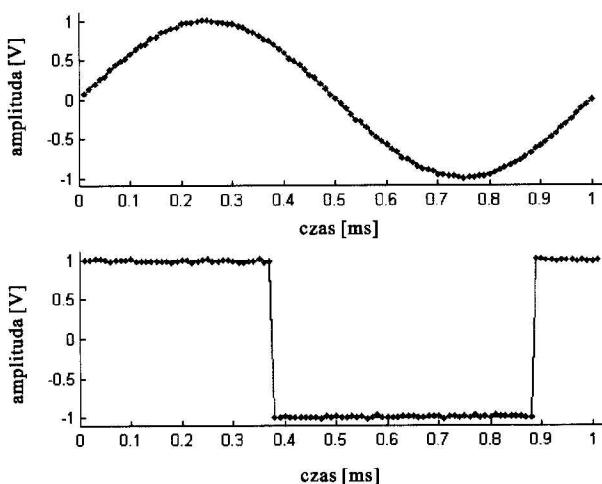
4.5.7. System do sterowania pomiarami fotoakustycznymi

Zrealizowane w ramach prac studialnych kompletne, w pełni programowalne urządzenia do sterowania pomiarami fotoakustycznymi (rys. 4.19), z zaimplementowaną wielokanałową detekcją synchroniczną i sterowaniem wieloma źródłami światła z regulowanymi względnymi przesunięciami fazowymi (umożliwiającymi np. realizację pobudeń ortogonalnych), waży ok. 0,7 kg, pobiera maksymalnie 5 W (podana wartość nie uwzględnia jedynie mocy pobieranej przez źródła światła), a jego koszt – łącznie z przedwzmacniaczem mikrofonowym, którego nie pokazano na rys. 4.19 – jest rzędu stu dolarów. Dla porównania – sam tylko woltomierz homodynowy SR530 firmy Stanford Research Systems kosztuje kilka tysięcy dolarów, ma rozmiary 43 x 43 x 13,5 cm, maksymalny pobór mocy 35 W i waży ok. 7,5 kg, a jest to tylko jeden z elementów, jakie występują w typowych opisywanych w literaturze naukowej systemach do pomiarów fotoakustycznych.

Przedstawione w powyższym rozdziale rozważania koncentrują się w znacznej mierze na dwóch aspektach sposobów realizacji pomiarów fotoakustycznych – jednoczesnej detekcji wielu związków chemicznych oraz redukcji sprzęto-

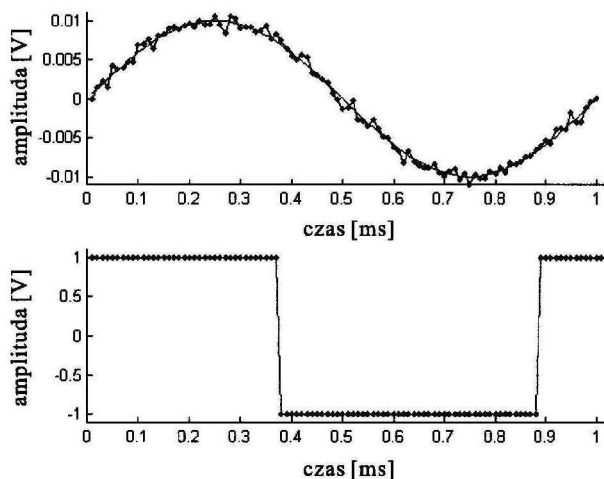


Rys. 4.16. Powiększenie kilku wybranych fragmentów sygnału testowego z rys. 4.15.

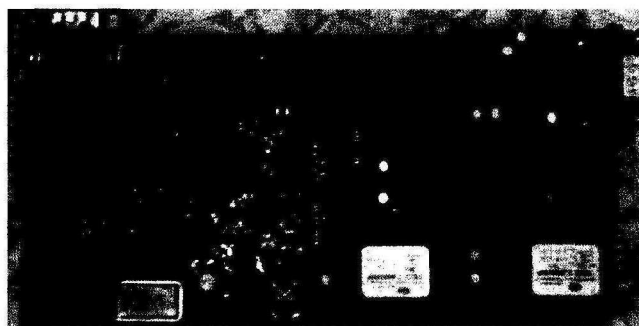


Rys. 4.17. Przykład odtworzonych sygnałów ($T_{AVR} = 0,1$ s).

wej struktury przyrządów fotoakustycznych. Zaakcentowanie tych właśnie dwóch aspektów ma jednak istotne uzasadnienie. Z jednej bowiem strony, jak to pokazano, wykorzystanie półprzewodnikowych źródeł światła w połączeniu ze specjalizowanym pod kątem zastosowań fotoakustycznych projektem toru modulacji i detekcji synchronicznej pozwala na radykalne uproszczenie konstrukcji, a w rezultacie na miniaturyzację urządzeń fotoakustycznych, obniżenie ich poboru mocy i kosztów. Dzięki temu wydawnie zwiększają się szanse na upowszechnienie fotoakustyki zarówno jako przedmiotu badań, jak i jako praktycznego narzędzia badawczego. Z drugiej strony, analiza publikacji z dziedziny fotoakustyki pozwala stwierdzić, że poza techniką FTIR PAS jednoczesna detekcja fotoakustyczna wielu związków chemicznych nie była jak dotąd zbyt intensywnie rozwijana. Zapropomowane konstrukcje wykorzystujące komorę Helmholtza o strukturze gwiaździstej, poprawa dynamiki pomiarów przez regulację mocy poszczególnych źródeł światła, jednoczesna detekcja dwóch związków za pomocą pobudzeń ortogonalnych, czy wreszcie wielokanałowa cyfrowa detekcja synchroniczna są przykładami rozwiązań dedykowanych do takich właśnie zastosowań. Można mieć nadzieję, że będą one stanowiły istotny przyczynek do dalszego rozwoju fotoakustyki w zakresie jednoczesnej detekcji fotoakustycznej wielu związków chemicznych.



Rys. 4.18. Przykład odtworzonych sygnałów ($T_{AVR} = 200$ s).



Rys. 4.19. Wygląd zrealizowanego systemu do pomiarów fotoakustycznych

5. Fotoakustyczne komory pomiarowe

5.1. Najczęściej stosowane rodzaje fotoakustycznych komór pomiarowych

W fotoakustyce wykorzystywanych jest wiele rodzajów komór pomiarowych. Konstrukcja komory używanej w danym przyrządzie pomiarowym zależy w znacznym stopniu od rodzaju zastosowań (pomiarów), do jakich ma on być wykorzystywany. Nie ulega wątpliwości, że jednym z podstawowych czynników determinujących w znacznym stopniu rozwiązania konstrukcyjne komory jest także zależność określająca poziom A sygnału na wyjściu umieszczonego w komorze detektora (por. np. wzór (3.11)):

$$A \propto \frac{P_0 \beta \eta}{V f} Q, \quad (5.1)$$

gdzie:

- β – współczynnik absorpcji,
- P_0 – moc światła wykorzystywanego do wzbudzenia efektu fotoakustycznego,
- f – częstotliwość modulacji wiązki światła ($f = \omega / 2\pi$),
- V – objętość komory pomiarowej,
- η – sprawność detektora (np. mikrofonu),
- Q – dobroć komory (o ile częstotliwość modulacji wiązki światła odpowiada częstotliwości akustycznego rezonansu komory; patrz rozdz. 5.1.2).

Z zależności tej widać, że czułość przyrządu, która w wielu zastosowaniach jest jego najbardziej istotnym parametrem, można zwiększać na co najmniej kilka sposobów. W konsekwencji powstały różne konstrukcje fotoakustycznych komór pomiarowych.

5.1.1. Komora nierezonansowa

Jedną z najwcześniej stosowanych technik podwyższania czułości przyrządów fotoakustycznych było zmniejszanie rozmiarów (objętości) komory oraz częstotliwości modulacji wiązki światła. W ten sposób powstała tzw. komora nierezonansowa, czyli pracująca z modulacją wiązki na częstotliwości odległej od rezonansów akustycznych komory. Znane są rozwiązania o objętości komory poniżej 1 cm^3 , pracujące z częstotliwością modulacji wiązki światła rzędu kilkudziesięciu Hz [np. Ferrell, Haven (1977), Cahen i in. (1978)]. Zwiększanie czułości przyrządu przez redukcję objętości komory i częstotliwości modulacji napotyka jednak istotne ograniczenia. Pierwsze z nich wynika z wymiarów detektora, który należy umieścić w komorze. Dość typowym rozwiązaniem jest wykorzystanie w charakterze detektora mikrofonu, a typowe średnice mikrofonów pomiarowych mieszczą się w zakresie od $1/8''$ do $1''$. W przypadku pojemnościowych mikrofonów pomiarowych przeciętna sprawność (czułość) mikrofonu jest w przybliżeniu proporcjonalna do powierzchni membrany. Oznacza to, że zmniejszając mikrofon można wprawdzie zmniejszyć wymiary komory (podwyższając tym samym poziom wzbudzonego w komorze sygnału fotoakustycznego), ale z racji gorszej sprawności mniejszego mikrofonu amplituda sygnału na wyjściu detektora wcale nie musi wtedy wzrosnąć. Zmniejszanie częstotliwości modulacji również napotyka istotne ograniczenia. Jednym z najistotniejszych jest szum $1/f$ występujący w układzie wzmacniacza sygnału odebranego z detektora, który powoduje, że przy zmniejszaniu częstotliwości modulacji wiązki światła sygnał fotoakustyczny wprawdzie rośnie, ale w tym samym stosunku rośnie też poziom szumów. Oznacza to, że zmniejszanie częstotliwości modulacji poniżej częstotliwości granicznej szumów $1/f$ wzmacniacza nie przekłada się w praktyce na wzrost czułości przyrządu fotoakustycznego.

Dość często za istotny problem w przypadku komór nierezonansowych podawane są pasożytnicze sygnały fotoakustyczne od okienek komory [np. Kreuzer (1971), Parker (1973), Miklós i in. (2001)]. Należy bowiem uwzględnić fakt, że światło przechodząc przez okienka komory, względnie padając na ścianki komory lub membranę mikrofonu, jest przez nie częściowo absorbowane. W rezultacie, ten sam mechanizm, który powoduje powstanie sygnału fotoakustycznego od badanej substancji powoduje również powstanie zakłócających sygnałów wynikających z absorpcji światła przez okienka, ścianki komory czy membranę mikrofonu [np. Kreuzer (1971), Quimby i in. (1977), Adams (1988), Dioszeghy (1987)]. Co więcej, źródłem istotnych sygnałów pasożytniczych może być także światło rozpraszane przez próbkę, które jest następnie absorbowane przez ścianki komory [np. McClelland, Kniseley (1976a, b), Hartung, Jurgeit (1979), Helander i in. (1980)]. W przypadku fotoakustyki impulsowej – stosowanej zwłaszcza do pomiarów ciał stałych – i odpowiedniej konstrukcji komory niektóre z tych

sygnałów pasożytniczych można odfiltrować, korzystając z faktu, że odpowiedź fotoakustyczna od badanej próbki pojawia się z innym opóźnieniem niż pasożytnicza odpowiedź fotoakustyczna, której źródłem jest absorpcja przez okienka [np. West i in. (1983)]. Jednak w przypadku przyrządów pracujących z modulacją ciągłą nie jest to możliwe lub jest bardzo utrudnione. W konsekwencji wspomniane pasożytnicze sygnały fotoakustyczne od okienek lub innych elementów konstrukcyjnych komory stanowią o progu czułości przyrządu fotoakustycznego. W przypadku zastosowań fotoakustyki do badania gazów za pomocą wiązki monochromatycznej problem pasożytniczych sygnałów od okienek i ścianek komory można zminimalizować przez zastąpienie modulacji strumienia energii wiązki świetlnej modulacją długości fali światła [np. Mattiello i in. (2006)]. Ponieważ absorbujący gaz ma widmo prążkowe, nawet niewielkie odstrojenie od środka linii (prążka) absorpcji powoduje znaczny spadek absorpcji, a tym samym wyraźny efekt fotoakustyczny pochodzący od badanego gazu. Okienka, ścianki komory czy nawet membrana mikrofonu są natomiast ciałami stałymi, których widmo absorpcyjne jest ciągłe, czyli nie wykazuje tak dużych różnic w absorpcji dla nieznacznie różniących się długości fal. W rezultacie, ponieważ natężenie strumienia światła przechodzącego przez okienka komory, względnie padającego na inne jej elementy, jest stałe, zatem przy nieznacznej modulacji długości fali świetlnej absorpcja światła przez te elementy prawie nie ulega zmianie. Tym samym pasożytniczy efekt fotoakustyczny może być zredukowany o kilka rzędów wielkości.

5.1.2. Komora rezonansowa z falą stojącą

Odminną koncepcją podwyższenia poziomu sygnału na wyjściu komory jest wzmacnianie wzbudzonego sygnału fotoakustycznego przez rezonans akustyczny komory. W ten sposób, jeśli tylko częstotliwość modulacji wiązki światła zostanie dobrana do częstotliwości akustycznego rezonansu komory (lub odwrotnie), sygnał wyjściowy z komory o dobroci Q staje się Q -krotnie większy w porównaniu do komory nierezonansowej o takiej samej objętości. W jednych z pierwszych rezonansowych komór fotoakustycznych wykorzystywano rezonans promieniowy i osiągnęto dobroci nawet rzędu kilkuset [np. Dewey i in. (1973), Goldan, Goto (1974), Kamm (1976)]. Analizując właściwości komór rezonansowych z falą stojącą należy jednak uwzględnić, że długość λ fali akustycznej określona jest wzorem:

$$\lambda = \frac{v}{f}, \quad (5.2)$$

gdzie:

- v – prędkość rozchodzenia się dźwięku w ośrodku wypełniającym komorę,
- f – częstotliwość fali akustycznej.

Ma to istotne konsekwencje. Przyjmijmy, że komora będzie wykorzystywana np. do badania śladowych ilości pewnych substancji w powietrzu, w którym w temperaturze pokojowej prędkość rozchodzenia się dźwięku wynosi około 340 m/s. Wówczas dla częstotliwości modulacji równej 1 kHz otrzymuje się długości fal akustycznych rzędu 34 cm, zaś dla częstotliwości modulacji rzędu 340 Hz – około 1 m. W rezultacie, komory rezonansowe wykorzystujące rezonans z falą stojącą osiągają zwykle dość znaczne rozmiary w stosunku do komór nierezonansowych, nawet przy częstotliwości modulacji rzędu kiloherców. Wspomniana wcześniej komora Goldana i Goto była przystosowana do rezonansu promieniowego na częstotliwości ok. 8,5 kHz, miała średnicę rzędu 5 cm i długość 15 cm (czyli jej objętość wynosiła w przybliżeniu 300 cm³), przy dobroci rzędu 760 [Goldan, Goto (1974)]. Oznacza to, że analogiczny poziom sygnału wyjściowego można było uzyskać wykorzystując komorę nierezonansową o objętości np. dziesięć razy mniejszej i pracującej na częstotliwości modulacji rzędu 100 Hz. Kamm (1976), przy zbliżonym poziomie dobroci (ok. 700) użył komory, w której częstotliwość rezonansowa była mniejsza o połowę (wynosiła ok. 4,2 kHz), ale jednocześnie jej średnica była dwukrotnie większa, czyli objętość czterokrotnie większa. Tym samym czułość komory liczona dla pojedynczego przejścia wiązki i mikrofonu o identycznej czułości była w przybliżeniu dwukrotnie mniejsza.

Odrębnym problemem, jaki pojawia się w przypadku komór rezonansowych o wysokiej dobroci jest konieczność precyzyjnego dostrajania częstotliwości modulacji wiązki do częstotliwości rezonansowej komory. Załóżmy dla przykładu, że wykorzystywana komora ma dobroć Q rzędu 1000, a jej częstotliwość rezonansowa wynosi 1 kHz. Jeśli uwzględnimy się wówczas, że:

$$Q = \frac{f_0}{\Delta f}, \quad (5.3)$$

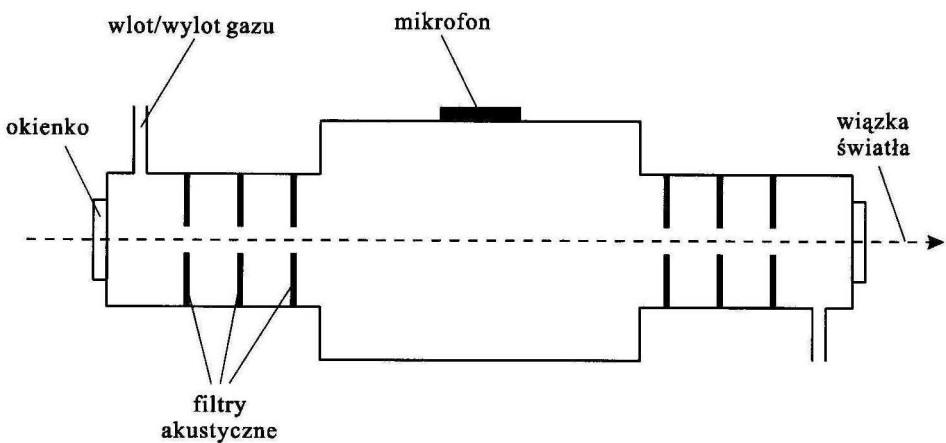
gdzie f_0 jest częstotliwością rezonansu, a Δf – szerokością pasma przy spadku sygnału o 3 dB [np. Pawłowski (1980), Kulka, Nadachowski (1982)], to okazuje się, że maksymalne odstrojenie od częstotliwości rezonansu, przy którym sygnał wyjściowy z komory jest nie mniejszy niż 70% jego wartości dla pracy na częstotliwości rezonansowej, wynosi zaledwie 0,5 Hz. Należy przy tym uwzględnić, że prędkość v rozchodzenia się dźwięku w powietrzu zależy od temperatury według zależności:

$$v = v_0 + 0,6 T_{[^\circ\text{C}]}, \quad (5.4)$$

co odpowiada zmianom wartości tej prędkości rzędu 0,2%/°C. Prowadzi to do wniosku, że w przypadku stałej częstotliwości modulacji wiązki światła, chcąc uzyskać rozsądną powtarzalność wyników pomiarów, czyli ograniczając fluktuacje amplitudy sygnału wynikające z odstrojenia od rezonansu do choćby 5%, należy

stabilizować temperaturę ośrodka wypełniającego komorę z dokładnością rzędu ułamka stopnia (dla podanego przykładu stabilizacja temperatury powinna być nie gorsza niż $0,14^{\circ}\text{C}$ [Miklós i in. (2001)]). Alternatywą dla stabilizacji temperatury jest dostrajanie częstotliwości modulacji do chwilowej wartości częstotliwości rezonansowej komory. Efekt ten można uzyskać na co najmniej kilka sposobów, np. przez okresowy pomiar charakterystyki częstotliwościowej komory i stosowną do uzyskanych wyników regulację częstotliwości modulacji [np. Arnott i in. (1995)], okresowy pomiar temperatury ośrodka wypełniającego komorę i określanie częstotliwości rezonansu w oparciu o zależności analityczne [np. Karbach i in. (1984)], czy wreszcie nadażną regulację częstotliwości modulacji w pętli sprzężenia zwrotnego, gdzie sygnałem odniesienia jest np. poziom drugiej lub trzeciej harmonicznej [np. Kosterev i in. (2006)], względnie innej częstotliwości rezonansu akustycznego komory [np. Besson i in. (2006)]. Większość, jeśli nie wszystkie, z tych rozwiązań prowadzi jednak do znacznego skomplikowania budowy przyrządu fotoakustycznego lub niezbyt skutecznego dostrajania częstotliwości modulacji do rezonansu komory. Należy przy tym dodać, że techniki eliminujące czy też minimalizujące wyłącznie wpływ temperatury mogą być niezbyt skuteczne, ponieważ prędkość rozchodzenia się dźwięku w danym ośrodku zależy również od wielu innych czynników, m.in. od ciśnienia i od podstawowego składu chemicznego gazu wypełniającego komorę, w tym od jego wilgotności.

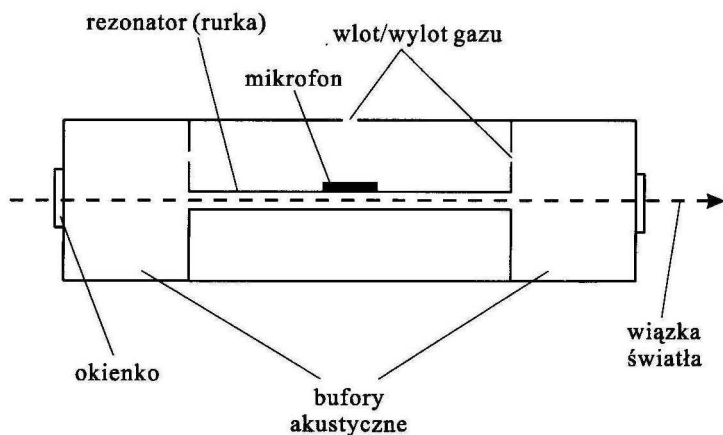
Wobec wspomnianej wcześniej wady, polegającej na znacznym wzroście objętości komór rezonansowych z falą stojącą w porównaniu do komór nierezonansowych, niwelującej w znacznym stopniu ewentualne zyski wzmocnienia wynikające z dobroci, może się w pierwszej chwili wydawać, że stosowanie komór rezonansowych nie ma większego sensu. Okazuje się jednak, że niektóre rozwiązania komór rezonansowych z falą stojącą posiadają zalety dające im jednak przewagę nad komorami nierezonansowymi. Jest to np. możliwość znacznego stłumienia pasożytniczych sygnałów fotoakustycznych pochodzących od okienek oraz realizacji komory w bezzaworowym układzie przepływowym, w szczególności jako komory bezokienkowej [np. Miklós, Lörincz (1989)]. Tłumienie sygnałów pasożytniczych od okienek można zrealizować w komorze rezonansowej, w której między okienkami a mikrofonem zastosowano dodatkowe filtry akustyczne (rys. 5.1) [np. Bruce i in. (1976), Gondal i in. (2004)]. Takie rozwiązanie powoduje jednak znaczący spadek dobroci komory. Z tego względu, w przypadku komory rezonansowej z falą stojącą wyposażonej w okienka, zdecydowanie lepszym wydaje się rozwiązanie wspomniane przy okazji omawiania komory nierezonansowej, polegające na zastosowaniu modulacji długości fali świetlnej zamiast jej natężenia. Istotną zaletą komór rezonansowych z falą stojącą jest możliwość wykonania bezzaworowej komory przepływowej przez umieszczenie wlotu i wylotu w takich miejscach komory, na które przypadają węzły fali stojącej [np. Max, Rosengren (1974)], choć należy zauważyć, że takie rozwiązanie również ogranicza dobroć komory. Na tej samej zasadzie można skonstruować całkowicie otwartą



Rys. 5.1. Przykład komory rezonansowej z filtrami akustycznymi tłumiącymi sygnały pasożytnicze pochodzące od absorpcji światła przez okienka [Gondal i in. (2004)].

komorę rezonansową z falą stojącą [np. Kritchman i in. (1978), Miklós, Lörincz (1989)]. Wpływ zewnętrznych zakłóceń akustycznych na pracę takiej komory można wówczas zmniejszać przez stosowanie filtrów akustycznych, analogicznie do rozwiązań mających na celu tłumienie sygnałów pasożytniczych od okienek [np. Bozóki i in. (1996)]. Nieco szerszą dyskusję właściwości komór nierezonansowych i rezonansowych można znaleźć m.in. u Rosengrena (1975), Lopera i in. (1985).

Spośród komór rezonansowych z falą stojącą dobrymi właściwościami przy stosunkowo prostej konstrukcji wyróżnia się odpowiednio zmodyfikowana komora przystosowana do rezonansu wzdłużnego (rys. 5.2). Właściwą komorę stanowi



Rys. 5.2. Przykład komory z rezonatorem w postaci otwartej rury, pracującej z rezonansem podłużnym [Hartemink, Gotfried (1992)].

w tych rozwiązaniach obustronnie otwarta rurka, dla której częstotliwość rezonansu zależy od długości. Po obu stronach takiego rezonatora umieszczone są duże wnęki (bufory) akustyczne zaopatrzone w okienka oraz wlot i wylot gazu lub cieczy [np. Kritchman i in. (1978), Hartemink, Godfried (1992), Bijnen i in. (1996)]. Dzięki takiej konstrukcji pasożytniczy sygnał fotoakustyczny od okienek zostaje dość silnie stłumiony w stosunku do właściwego sygnału fotoakustycznego wzbudzanego przez wiązkę światła przechodzącą przez rurkę. Ponieważ omawiana komora przystosowana jest do rezonansu wzdłużnego, możliwe jest zmniejszenie średnicy rurki, a tym samym redukcja objętości komory właściwej, co zwiększa poziom sygnału fotoakustycznego. Znane są wprawdzie rozwiązania, w których średnica rurki jest rzędu zaledwie 3 mm [np. Besson i in. (2006)], jednak najczęściej stosuje się średnice od 5 mm do kilku cm, gdyż przy zbyt małych średnicach stosunek powierzchni ścianek do objętości rezonatora staje się wyraźnie niekorzystny. Zmniejsza się wówczas dobroć komory [np. Moloney, Hatten (2001)]. Przy małych średnicach pojawiają się też trudności związane z taką kolimacją i pozycjonowaniem wiązki, by przechodziła przez rurkę bez oddziaływania z jej ściankami. W przeciwnym razie byłby bowiem wzbudzany kolejny pasożytniczy sygnał fotoakustyczny. W celu zmniejszenia gabarytów komory, najczęściej stosuje się rozwiązanie, w którym długość rurki odpowiada połowie długości wzbudzanej fali akustycznej. Detektor sygnału fotoakustycznego (mikrofon) umieszczany jest w miejscu, w którym występuje strzałka fali akustycznej, czyli w odpowiednio wybranym miejscu na długości rurki (dla rezonatora półfalowego – w połowie jego długości). Wprowadzenie mikrofonu w strukturę takiego rezonatora powoduje zawsze zaburzenie jego charakterystyki rezonansowej, więc praktycznie zawsze, a zwłaszcza przy małych średnicach rurki, konieczne jest stosowanie mikrofonów (detektorów) miniaturowych, których sprawność nie jest najwyższa. Praktycznie osiągane współczynniki dobroci w takich komorach są rzędu od kilkunastu do kilkudziesięciu [np. Bijnen i in. (1995), Gondal i in. (2004)].

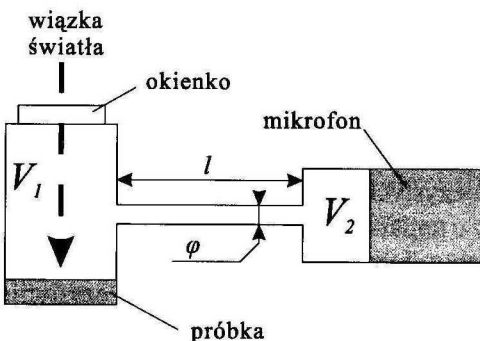
Omawiając komory rezonansowe z falą stojącą należy stwierdzić, że są one stosowane niemal wyłącznie w fotoakustycznych pomiarach gazów (ew. cieczy). W przypadku ciał stałych wzrost sygnału wynikający z zastosowania rezonansu jest bowiem w znacznej mierze tracony wskutek zwiększonej objętości takiej komory w porównaniu do komór nierezonansowych. Ewentualna kompensacja zwiększenia objętości komory przez wydłużanie drogi absorpcji (drogi wiązki światła przez badaną próbkę) w przypadku nieprzezroczystych ciał stałych nie jest możliwa. Trzeba również zauważyć, że już komory o umiarkowanej (rzędu kilkudziesięciu), a tym bardziej o wysokiej dobroci, niezbyt dobrze nadają się do realizacji pomiarów fotoakustycznych z jednoczesną modulacją na wielu różnych częstotliwościach. W szczególności są one nieprzydatne do zastosowań w urządzeniach typu *rapid-scan* FTIR PAS. Typowym obszarem ich zastosowań jest analiza gazów z użyciem monochromatycznej wiązki światła.

5.1.3. Komora rezonansowa z wielokrotnym przejściem wiązki światła

Ciekawą modyfikacją komory rezonansowej z falą stojącą jest komora z wielokrotnym przejściem wiązki [np. Goldan, Goto (1974), Koch, Lahmann (1978)], w której wiązka światła po każdym przejściu przez komorę jest odbijana i ponownie kierowana do wnętrza komory. Przy założeniu, że odbicia są bezstratne oraz że zmniejszenie intensywności wiązki w wyniku absorpcji światła przez badaną substancję jest pomijalnie małe, N -krotne przejście wiązki przez komorę powoduje efekt porównywalny do N -krotnego wydłużenia drogi optycznej lub N -krotnego zwiększenia mocy wiązki. Skutkiem jest analogiczny wzrost poziomu sygnału fotoakustycznego. Praktyczne realizacje komór z wielokrotnym przejściem wiązki pozwalają na ponad stukrotne zwiększenie absorpcji [np. Altmann i in. (1981)]. Należy jednak podkreślić, że z racji samej zasady działania komora rezonansowa z wielokrotnym przejściem wiązki może mieć zastosowanie wyłącznie do badania płynów (gazów lub cieczy) i nie może charakteryzować się małą objętością, podczas gdy realizacja wielokrotnego odbicia stanowi znaczące utrudnienie konstrukcyjne. Z tego względu komory te nie są zbyt często stosowane, choć w ostatnich latach daje się zauważyć ponowny wzrost zainteresowania takimi rozwiązaniami [np. Nägele, Sigrist (2000), Rey i in. (2005)].

5.1.4. Komora Helmholtza

Konstrukcją dość często wykorzystywaną w fotoakustyce, zwłaszcza do badania ciał stałych, jest komora Helmholtza. W najprostszym przypadku (rys. 5.3) jest to struktura akustyczna składająca się z dwóch wnęk połączonych kanałem (rurką). Częstotliwość rezonansowa f_0 takiej komory jest określona przybliżonym wzorem [np. Quimby i in. (1977), Fernelius (1979)]:



Rys. 5.3. Struktura fotoakustycznej komory Helmholtza.

$$f_0 \approx \frac{v\varphi}{4\pi} \sqrt{\frac{\pi}{l} \frac{V_1 + V_2}{V_1 V_2}}, \quad (5.5)$$

gdzie:

- V_1, V_2 – objętości wnęk,
- l – długość kanału łączącego wnęki,
- φ – średnica kanału,
- v – prędkość rozchodzenia się dźwięku w ośrodku wypełniającym komorę.

Jak widać z przedstawionej wyżej zależności, w odróżnieniu od komór rezonansowych z falą stojącą, częstotliwość rezonansowa komory Helmholtza nie jest zwykłą liniową funkcją jej wymiarów, gdyż mechanizm powstawania rezonansu w takiej strukturze jest zupełnie inny. Zamiast wzbudzania fali stojącej następuje przetłaczanie gazu (płynu) wypełniającego komorę między jej wnękami.

Już pobieżna analiza konstrukcji komory Helmholtza pozwala stwierdzić, że z punktu widzenia zastosowań fotoakustycznych ma ona szereg zalet. Z jednej strony umożliwia wykorzystywanie mikrofonów o średnicy $1/2''$, a nawet $1''$, przy zachowaniu stosunkowo małej objętości (rzędu pojedynczych cm^3 , a nawet poniżej) [np. Monahan, Nolle (1977), Ducharme i in. (1979), Shaw (1979)]. Prowadzi to do zwiększenia poziomu sygnału wyjściowego. Z drugiej strony jest to komora rezonansowa. Praktycznie uzyskiwane dobroci w układzie Helmholtza nie są bardzo duże – zwykle od kilku do kilkunastu [np. McClenny i in. (1981), Kästle, Sigrist (1996), Misiaszek i in. (2002), Starecki i in. (2003a)], choć zdarzają się doniesienia o komorach Helmholtza z dobrocią powyżej dwudziestu [np. Barbieri i in. (2002), Mattiello i in. (2006)]. Nawet nieduża dobroć stanowi jednak kolejny przyczynek do podniesienia czułości urządzenia. Z zależności określającej częstotliwość rezonansową wynika, że przy wspomnianych niewielkich wymiarach (przekładających się na małe objętości) możliwe jest uzyskiwanie stosunkowo niedużych częstotliwości rezonansowych, np. rzędu 100 Hz. W kontekście zależności (5.1) pozwala to na dalsze podwyższenie poziomu sygnału wyjściowego z komory. Jednocześnie, jak łatwo zauważyć, częstotliwość rezonansowa może być wygodnie regulowana w szerokim zakresie za pomocą choćby samych tylko wymiarów (średnicy i długości) kanału łączącego wnęki, a więc nie powodując większych zmian łącznej objętości komory. Dwuwnękowa struktura komory Helmholtza umożliwia zarówno naturalną separację próbki od mikrofonu, jak i łatwą, a zarazem bardzo skuteczną, separację mikrofonu od światła, istotną ze względu na potencjalny pasożytniczy sygnał fotoakustyczny od absorpcji światła przez mikrofon. Warto też podkreślić, że dwu- lub wieluwnękowa struktura, oprócz ułatwienia kształtowania charakterystyki częstotliwościowej komory, umożliwia też prostą realizację układów różnicowych. Układy te mogą być wykorzystane zarówno do redukcji zewnętrznych zakłóceń akustycznych [np. Busse, Herboeck (1979)], jak i zwiększenia poziomu mierzonego sygnału – jeśli detektory są umieszczone we wnękach, w których sygnał jest w przeciwfazie [np. Lee, Lee (1988)]. Ze względu na wspomniane stosunkowo niewielkie wartości dobroci, jakie osiągane są w praktycznych realizacjach fotoakustycznych komór Helmholtza, komory te można stosować także do jednoczesnej detekcji na wielu częstotliwościach modulacji.

W świetle przedstawionych wyżej zalet struktury Helmholtza mogłoby się wydawać, że jest ona idealnym rozwiązaniem dla wszelkich zastosowań fotoakustycznych. Jak już jednak wspomniano, w praktyce znajduje ona najczęściej zastosowanie w fotoakustycznej analizie ciał stałych. Za jej podstawowe wady uważa się występowanie sygnału pasożytniczego od okienek oraz znaczne

trudności w modelowaniu (symulacji) charakterystyk częstotliwościowych już nawet stosunkowo prostych układów dwuwęnkowych [np. Quimby i in. (1977), Starecki (1993b, 1994b)], co istotnie utrudnia projektowanie tych komór, które najczęściej odbywa się metodą prób i błędów. Jak się okazuje, obie te wady można jednak, przynajmniej w pewnym zakresie, wyeliminować.

5.2. Modelowanie fotoakustycznych komór Helmholtza

Najczęściej stosowaną techniką modelowania fotoakustycznych komór Helmholtza jest metoda analogii akusto-elektrycznych, w której każdy element akustyczny komory jest zastępowany odpowiadającym mu elementem elektrycznym.

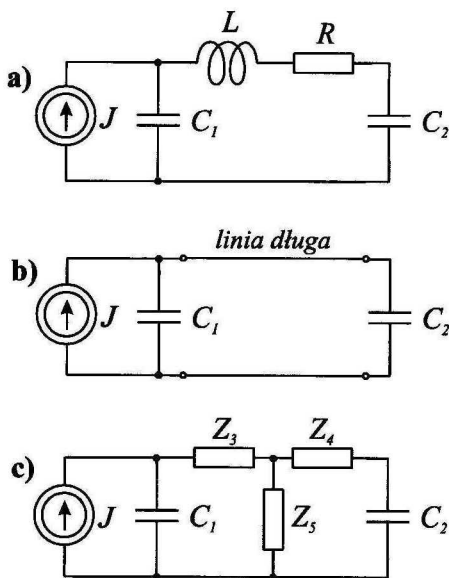
5.2.1. Model z elementami o stałych skupionych

W najprostszym modelu komory z rys. 5.3 występuje zaledwie kilka elementów o stałych skupionych (rys. 5.4a) – kondensatory modelujące wnęki, stratna indukcyjność stanowiąca odpowiednik kanału łączącego wnęki oraz źródło prądowe mające za zadanie odzwierciedlać wymuszenia powstające w wyniku efektu fotoakustycznego zachodzącego w oświetlanej wnęce z próbką. Mimo że przedstawiony model jest niezwykle prosty, problemy z nim związane pojawiają się już na etapie definiowania wartości poszczególnych elementów modelu. Okazuje się bowiem, że już same tylko wartości indukcyjności L i rezystancji strat R mogą być definiowane na co najmniej kilka sposobów. Dla porównania – np. Morse (1948) i Malecki (1981) określali wartości tych elementów jako:

$$L = \frac{\rho l}{\pi a^2}, \quad R = \frac{\rho \omega^2}{2\pi v}, \quad (5.6)$$

Blitz (1964) przyjmował:

$$L = \frac{\rho l}{\pi a^2}, \quad R = \frac{8\eta l}{\pi a^4}, \quad (5.7)$$



Rys. 5.4. Modele komory Helmholtza przedstawione na rys. 5.3: a) z elementami o stałych skupionych, b) z linią długą, c) model z linią długą zastąpioną równoważnym czwórnikiem typu T.

Nolle (1953), Żyszkowski (1984) zakładali:

$$L = \frac{4}{3} \frac{\rho l}{\pi a^2}, \quad R = \frac{8\eta l}{\pi a^4}, \quad (5.8)$$

Kästle, Sigrist (1996) stosowali:

$$L = \frac{\rho l}{\pi a^2}, \quad R = \frac{l\sqrt{2\rho\omega}}{\pi a^3} \left(\sqrt{\eta} + \sqrt{\frac{k_g}{c_p} \left(\frac{c_p}{c_v} - 1 \right)} \right), \quad (5.9)$$

zaś Mattiello i in. (2006) dla niektórych przypadków wykorzystywali jeszcze:

$$L = \frac{4\rho l}{\pi a^2}, \quad R = l \sqrt{\frac{2\rho\omega\eta}{\pi a^3}}, \quad (5.10)$$

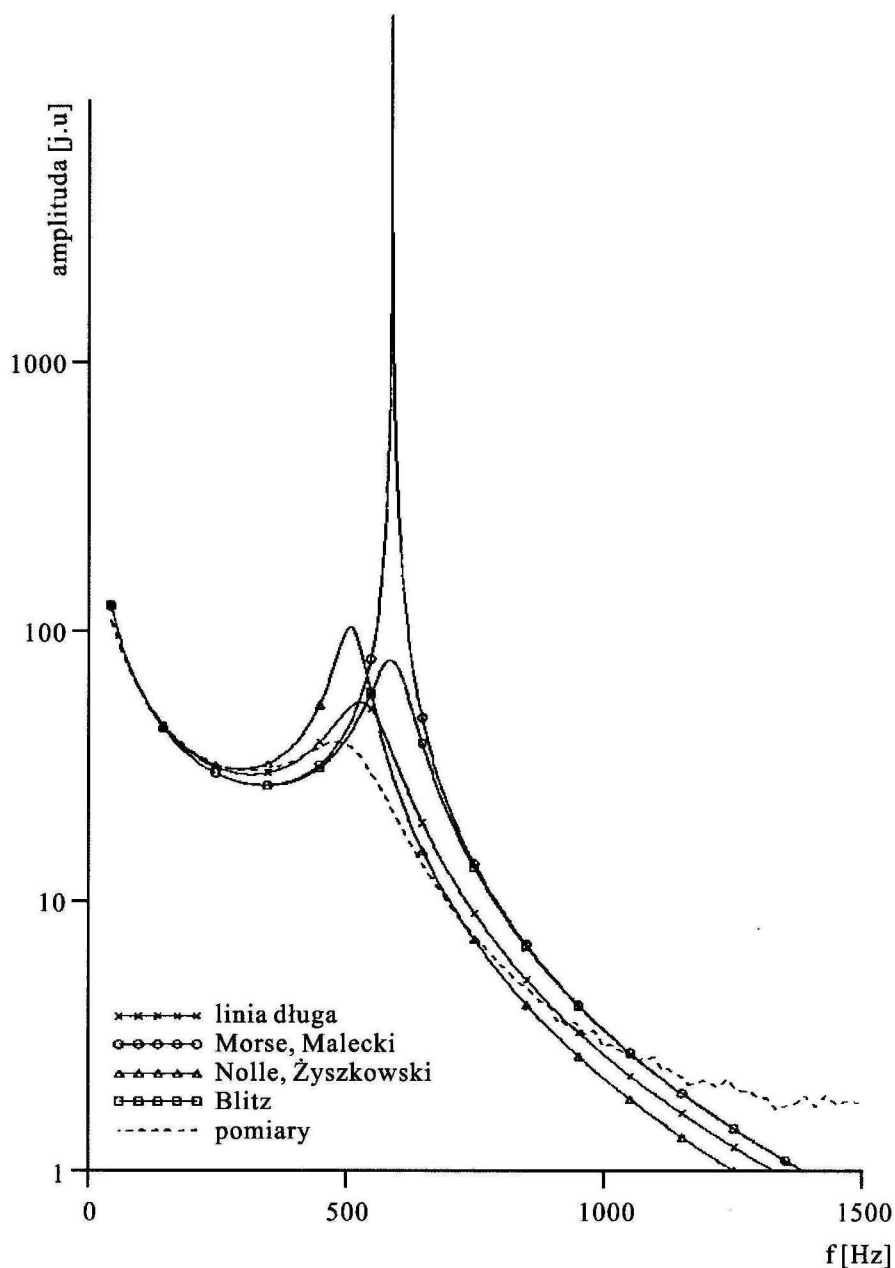
gdzie:

- ω – pulsacja wiązki światła,
- a – promień kanału łączącego wnęki,
- l – długość kanału,
- c_p – ciepło właściwe gazu przy stałym ciśnieniu,
- c_v – ciepło właściwe gazu przy stałej objętości,
- ρ – gęstość gazu,
- k_g – przewodność cieplna gazu,
- η – lepkość gazu,
- v – prędkość rozchodzenia się dźwięku w gazie wypełniającym komorę.

W rzeczywistości żadna z powyższych definicji nie daje zadawalających rezultatów [Starecki (1994b), Suchenek (2007)]. Praktycznie uzyskiwane wartości częstotliwości rezonansu takich komór różnią się niekiedy nawet o kilkadziesiąt procent od wartości uzyskanych w wyniku symulacji, zaś stosunki zamodelowanych do zmierzonych wartości dobroci osiągają zwykle wartości rzędu od kilku do kilkuset [np. Quimby i in. (1977), Starecki (1994b)] – widać to np. na rys. 5.5. Sens stosowania takich modeli staje się zatem wysoce wątpliwy.

5.2.2. Model z linią długą

Znacznie lepszą zgodność z pomiarami rzeczywistych charakterystyk fotoakustycznych komór Helmholtza można uzyskać w wyniku zastąpienia modelu ze stałymi skupionymi modelem z linią długą (rys. 5.4b), której właściwości dużo lepiej odzwierciedlają wpływ lepkościowych i cieplnych oddziaływań gazu podczas jego przepływu przez kanał łączący wnęki. Wprawdzie zwykle się uważać, że



Rys. 5.5. Przykładowe porównanie zmierzonej częstotliwościowej charakterystyki fotoakustycznej komory Helmholtza z wynikami symulacji tej charakterystyki przy użyciu kilku modeli [Starecki (1994b)]. Objętości wnek komory wynosiły $2,0 \text{ cm}^3$ oraz $1,0 \text{ cm}^3$, długość kanału 10 mm, a jego średnica 1 mm.

modelowanie z użyciem elementów o stałych rozproszonych winno się stosować dopiero w przypadku, gdy rozmiary elementów są co najmniej porównywalne z długościami fal, jednak w przypadku fotoakustycznych komór Helmholtza modele z linią długą dają znacznie lepsze przybliżenie niż modele z elementami o stałych skupionych, nawet dla bardzo krótkich kanałów łączących wnęki.

We wspomnianym modelu z linią długą impedancja charakterystyczna linii oraz stała propagacji są zdefiniowane następująco:

$$Z_f = \sqrt{\frac{R + j\omega L}{G + j\omega C}}, \quad \Gamma = \sqrt{(R + j\omega L)(G + j\omega C)}, \quad (5.11)$$

gdzie [Benade (1968)]:

$$R + j\omega L = j \frac{\omega \rho}{\pi a^2 (1 - F_v e^{j\phi_v})}, \quad (5.12)$$

$$G + j\omega C = j \frac{\omega \pi a^2}{\rho c^2} (1 + (\kappa - 1) F_t e^{j\phi_t}). \quad (5.13)$$

Symbolem κ w powyższych zależnościach oznaczono współczynnik adiabatyczny gazu wypełniającego komorę ($\kappa = c_p / c_v$), natomiast funkcja F jest zdefiniowana następująco:

$$F_{v,t} e^{j\phi_{v,t}} = \frac{2 J_1(\sqrt{-j} r_{v,t})}{\sqrt{-j} r_{v,t} J_0(\sqrt{-j} r_{v,t})}, \quad (5.14)$$

gdzie J_0 i J_1 są zespolonymi funkcjami Bessela zerowego i pierwszego rzędu, natomiast indeksy v oraz t w równaniach (5.12) i (5.13) określają, którą ze zmiennych r_v i r_t :

$$r_v = a \sqrt{\frac{\omega \rho}{\eta}}, \quad r_t = a \sqrt{\frac{\omega \rho c_p}{k_g}} \quad (5.15)$$

należy użyć w miejscu zmiennej $r_{v,t}$ występującej w definicji (5.14).

Linia długa określona jak wyżej może być oczywiście przedstawiona za pomocą czwórnika typu T (rys. 5.4c), w którym impedancje Z_3 , Z_4 i Z_5 są zdefiniowane jako [Daniels (1950)]:

$$Z_3 = Z_4 = Z_f \tanh \frac{\Gamma l}{2}, \quad Z_5 = \frac{Z_f}{\sinh(\Gamma l)}, \quad (5.16)$$

gdzie l jest długością kanału.

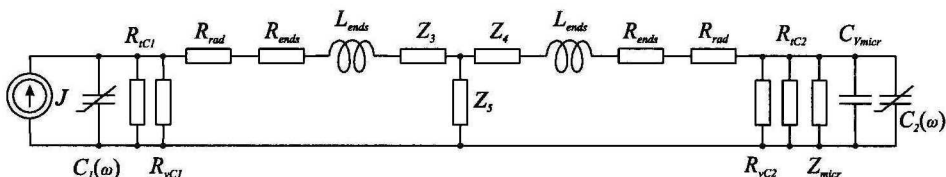
Wartości pojemności modelujących wnęki obliczane są z zależności [np. Morse (1948), Malecki (1981), Żyszkowski (1984)]:

$$C_i = \frac{V_i}{\rho v^2}, \quad (5.17)$$

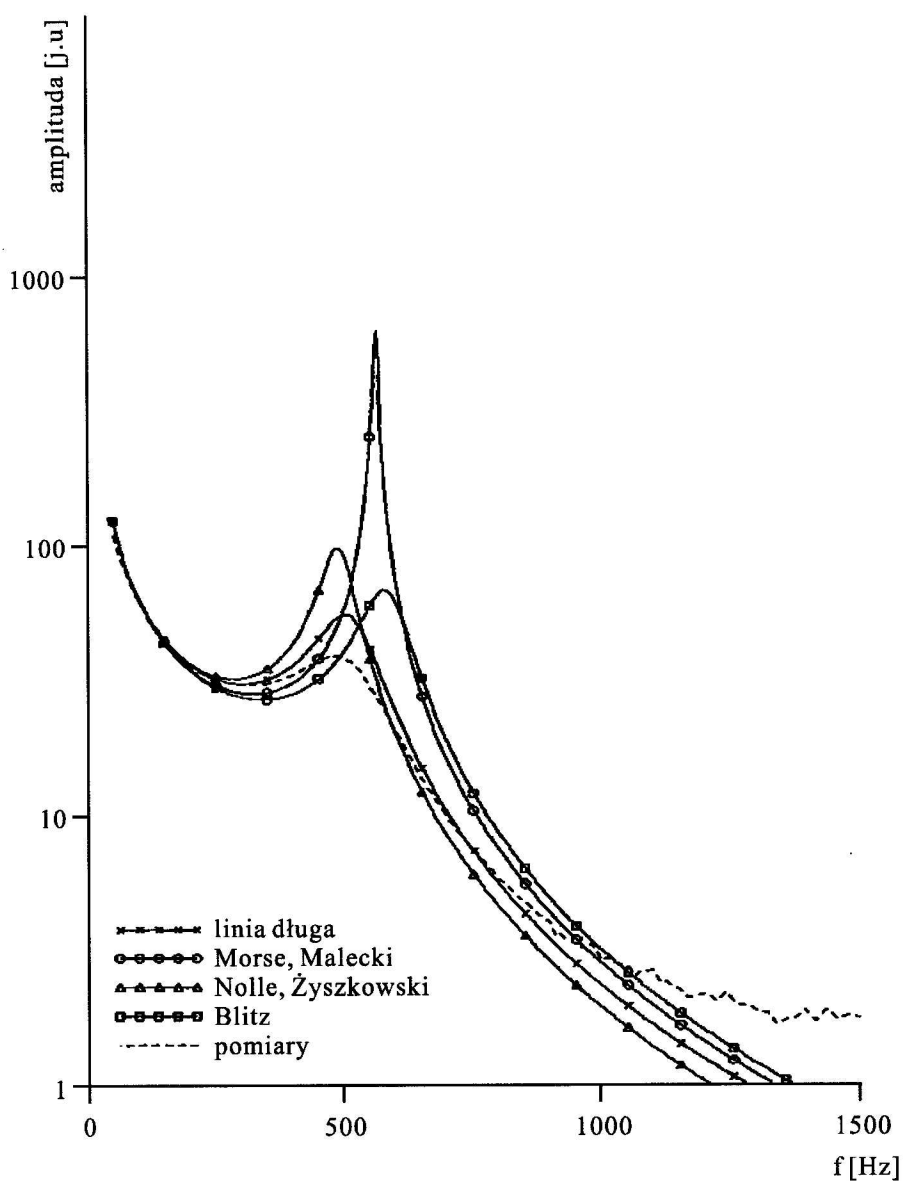
gdzie V_i jest objętością i -tej wnęki ($i = 1, 2$).

5.2.3. Rozszerzony model z linią długą

Wprawdzie model z linią długą z rys. 5.4b daje znacznie lepsze przybliżenia rzeczywistych charakterystyk niż modele z elementami o stałych skupionych, jednak rozbieżności między zmierzonymi i uzyskiwanymi w symulacjach wartościami dobroci bywają nadal duże. W niektórych przypadkach różnice te przekraczają cały rząd wielkości, co powoduje, że w wielu zastosowaniach taka jakość modelu jest nie do przyjęcia. Model można jeszcze uzupełnić o dodatkowe elementy, takie jak: rezystancja promieniowania R_{rad} , rezystancyjna i indukcyjna poprawka wlotu kanału L_{ends} , R_{ends} , akustyczna impedancja mikrofonu Z_{micr} , nieliniowość charakterystyki efektywnej objętości wnęk, równoważną pojemność mikrofonu C_{vmicr} , lepkościowe i cieplne straty wnęk R_{vCl} , R_{tCl} itp. Głównym efektem tych zmian jest jednak wyłącznie znaczący wzrost poziomu skomplikowania modelu (rys. 5.6), podczas gdy poprawa jego jakości jest znikoma (rys. 5.7). Poprawa dokładności modelowania dobroci wynosi bowiem zaledwie kilka procent w stosunku do niekiedy ponad 1000% błędu określania tejże dobroci [np. Starecki (1994b)]. Tak znaczne różnice między mierzonymi i symulowanymi charakterystykami są o tyle zastanawiające, że właściwości struktury Helmholtza były badane wielokrotnie i w większości prac wykazywano znacznie lepszą zgodność teorii z pomiarami [np. Wu, Rudnick (1986), Selamet i in. (1997), Moloney (2004), Johansson, Kleiner (2001)]. Warto jednak zaznaczyć, że prace te dotyczyły rezonatorów o wyraźnie większych rozmiarach. Nasuwa to przypuszczenie, że przyczyną wspomnianych rozbieżności mogą być takie zjawiska, które stają się



Rys. 5.6. Rozszerzony model fotoakustycznej komory Helmholtza, uwzględniający dodatkowe źródła strat np. oporność promieniowania, poprawki wlotu, lepkościowe i cieplne straty wnęk, impedancję mikrofonu itp. [Starecki (1994b, 2005a)].

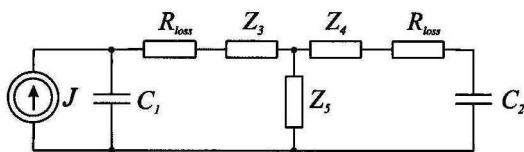


Rys. 5.7. Przykładowe porównanie zmierzonej częstotliwościowej charakterystyki fotoakustycznej komory Helmholtza z wynikami symulacji tej charakterystyki przy użyciu modeli rozszerzonych (modele z poprawkami jak na rys. 5.6) [Starecki (1994b)]. Charakterystyki tej samej komory uzyskane w oparciu o modele bez poprawek przedstawiono na rys. 5.5.

zauważalne dopiero w małych rezonatorach i stanowią w nich dominujące źródła strat, które nie były uwzględniane w dotychczasowych modelach.

5.2.4. Model z poprawkami strat

Ponieważ korzystanie z dostępnych teoretycznych opisów elementów akustycznych prowadzi do różnych wersji modeli o nienajlepszych parametrach użytkowych, można zastosować podejście nieco bardziej behawioralne, ale pozwalające na stworzenie względnie prostego modelu dającego wyraźnie lepszą zgodność z wynikami pomiarów [Starecki (2005a, 2007)]. Jako że częstotliwości rezonansowe obliczane za pomocą modeli z linią długą są dość dobrym przybliżeniem wartości mierzonych, a głównym problemem jest niewystarczająca jakość określania dobroci, należy uznać, że w istniejących modelach pomijane są pewne źródła strat. W przypadku rezonatorów Helmholtza o niedużych rozmiarach lepkościowe i cieplne straty wnek nie wydają się być głównym źródłem strat. Można natomiast przypuszczać, że ze względu na nagły skok przekroju w miejscu połączenia kanału z wnęką, znaczący wpływ na straty mają zaburzenia przepływu występujące przy wylotach z kanału [np. Ingard, Labate (1950)]. Istotnym źródłem strat może być także oddziaływanie strumienia wypływającego z kanału ze strumieniem odbitym od ścianki komory (lub membrany mikrofonu) znajdującej się w niewielkiej odległości naprzeciwko wylotu kanału. Takie efekty (straty) mogą być modelowane za pomocą rezystancji R_{loss} umieszczonych pomiędzy elementami opisującymi właściwości akustyczne kanału i wnek (rys. 5.8). Rezystancje R_{loss} mogą być zatem traktowane jako poprawki



Rys. 5.8. Model fotoakustycznej komory Helmholtza z poprawkami strat [Starecki (2005a, 2007)].

być zatem traktowane jako poprawki wlotu [np. Ingard (1953), Nolle (1953), Troke (1968), Bijnen i in. (1996), Mehl (1999), Gillis i in. (2003)]. Obejmowałyby one wszelkie rodzaje strat, jakie występują na przejściu kanał-wnęka, włączając w to rezystancję promieniowania, rezystancyjną składową poprawki wlotu, straty na oddziaływanie ze strumieniem odbitym itp. Nie ulega przy tym wątpliwości, że aby uzyskać zauważalny wpływ tak modelowanych poprawek strat, wartość rezystancji R_{loss} nie może być znacznie mniejsza od rzeczywistych (rezystancyjnych) składowych impedancji Z_3 i Z_4 . W konsekwencji wygodne jest przedstawienie wartości R_{loss} w postaci pewnej funkcji impedancji Z_3 i Z_4 . Dla uproszczenia można założyć, że dla danego rezonatora zależność pomiędzy R_{loss} i rzeczywistymi składowymi impedancjami Z_3 i Z_4 sprowadza się do zwykłej proporcjonalności, czyli:

$$R_{loss} = \gamma \operatorname{Re}(Z_3) = \gamma \operatorname{Re}(Z_4), \quad (5.18)$$

Współczynnik γ występujący w powyższej zależności można wyznaczyć z pomiarów rzeczywistych komór. W tabeli 5.1 oraz na rys. 5.9 przedstawiono przykładowe wartości tego współczynnika określone dla zestawu 48 komór, w których wnęka z próbką miała objętość 2 cm³, wnęka mikrofonowa – 0,5 cm³, 1 cm³, 1,5 cm³ oraz 2 cm³, natomiast średnica i długość kanału łączącego wnęki przyjmowały odpowiednio wartości 20, 30 i 40 mm (długość) oraz 1, 2, 3 i 4 mm (średnica) [Starecki 2007].

Tabela 5.1. Wartości współczynnika γ w funkcji wymiarów komór określone na podstawie pomiarów charakterystyk częstotliwościowych zestawu komór [Starecki (2007)].

średnica kanału [mm]	długość kanału [cm]	objętość wnęki mikrofonowej [cm ³]	Q_{teor}/Q_{mierz} (model z rys. 5.4c)	Q_{teor}/Q_{mierz} (model z rys. 5.5)	γ
1	2	0,5	2,00	1,95	0,30
1	2	1	1,49	1,48	0,23
1	2	1,5	1,32	1,31	0,16
1	2	2	1,17	1,16	0,15
1	3	0,5	2,03	1,96	0,22
1	3	1	1,50	1,48	0,15
1	3	1,5	1,39	1,38	0,25
1	3	2	1,23	1,22	0,10
1	4	0,5	2,14	2,07	0,25
1	4	1	1,69	1,66	0,13
1	4	1,5	1,42	1,40	0,15
1	4	2	1,10	1,09	0,10
2	2	0,5	4,08	4,02	0,74
2	2	1	2,33	2,31	0,37
2	2	1,5	1,94	1,92	0,30
2	2	2	1,66	1,65	0,22
2	3	0,5	3,36	3,27	0,61
2	3	1	2,42	2,39	0,35
2	3	1,5	2,00	1,99	0,36
2	3	2	1,69	1,68	0,21

Analizując przedstawiony zestaw wartości współczynnika γ można łatwo zauważyć, że wzrastają one wraz ze wzrostem średnicy kanału oraz zmniejszaniem objętości wnęki mikrofonowej, podczas gdy stosunkowo mało zmieniają się w funkcji długości kanału. Stanowi to potwierdzenie przyjętego wcześniej założenia, że model z linią długą w miarę precyzyjnie odzwierciedla straty występujące w kanale i że główne źródło strat nieuwzględnianych w poprzednio stosowanych modelach znajduje się poza kanałem.

Wprawdzie podane wartości współczynnika γ stanowią już istotną pomoc w procesie projektowania komór, jednak dla celów modelowania i wielokrotnych symulacji zwykle wygodniejsza w użyciu jest postać analityczna. Biorąc pod uwagę, że podane wartości współczynnika γ wykazują nieznaczną nieliniowość w funkcji średnicy kanału φ , do jego opisu można użyć funkcji kwadratowej, czyli:

$$\gamma = A\varphi + B\varphi^2. \quad (5.19)$$

Przykładową aproksymację zależności (5.19) za pomocą dwunastu indywidualnych funkcji kwadratowych dla różnych wartości długości kanału l i objętości

2	4	0,5	3,30	3,23	0,58
2	4	1	2,40	2,37	0,33
2	4	1,5	2,03	2,01	0,28
2	4	2	1,70	1,69	0,20
3	2	0,5	7,56	7,42	1,40
3	2	1	3,67	3,64	0,63
3	2	1,5	2,81	2,79	0,46
3	2	2	2,18	2,17	0,33
3	3	0,5	5,18	5,06	1,13
3	3	1	3,48	3,45	0,59
3	3	1,5	2,70	2,69	0,48
3	3	2	2,13	2,13	0,34
3	4	0,5	5,04	4,97	1,03
3	4	1	3,51	3,47	0,55
3	4	1,5	2,64	2,63	0,42
3	4	2	2,16	2,15	0,34
4	2	0,5	13,17	12,91	2,00
4	2	1	5,67	5,62	0,94
4	2	1,5	3,98	3,96	0,62
4	2	2	2,92	2,91	0,42
4	3	0,5	8,12	7,96	1,70
4	3	1	4,96	4,91	0,92
4	3	1,5	3,66	3,63	0,69
4	3	2	2,84	2,83	0,47
4	4	0,5	7,24	7,11	1,49
4	4	1	4,97	4,92	0,84
4	4	1,5	3,62	3,59	0,63
4	4	2	2,74	2,73	0,49

wnęki mikrofonowej V_2 przedstawiono na rys. 5.10a [Starecki (2007)]. Próba zunifikowania tych funkcji do wspólnej postaci dała nieco gorszy, ale nadal akceptowalny wynik (rys. 5.10b). W tym celu parametry A i B zależności (5.19) zdefiniowano jako [Starecki (2007)]:

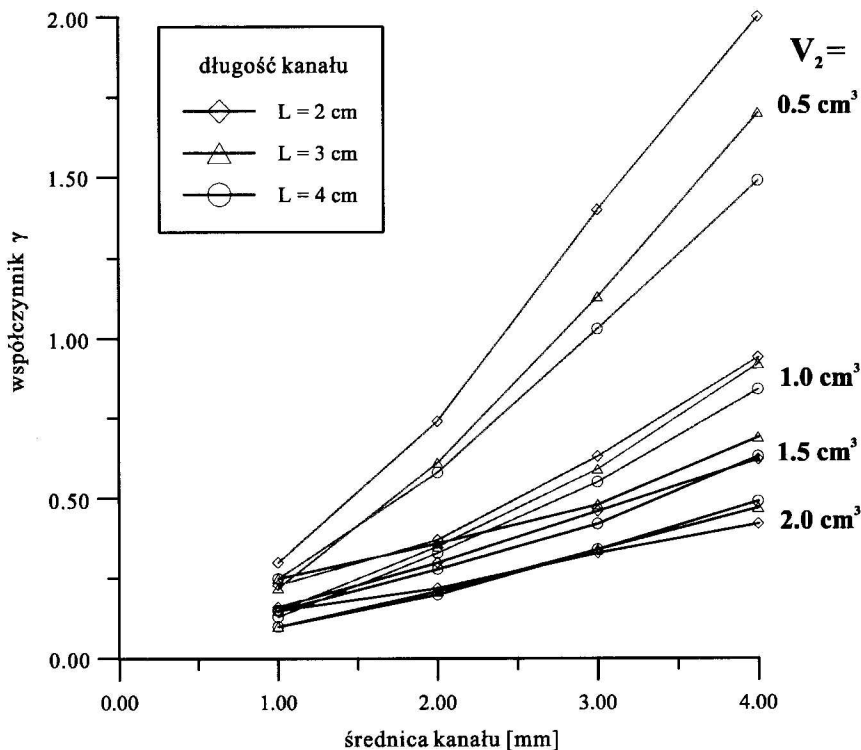
$$A = 0,0001 (1 - 8I) \frac{V_1 + V_2}{V_1 V_2}, \quad (5.20)$$

$$B = \sum_{i=1}^2 96000 \cdot 2^{-2000000 V_i} \quad (5.21)$$

Wielkości występujące w powyższych zależnościach są określone w podstawowych jednostkach SI, czyli długość i średnica kanału w metrach, a objętość wnęk w m^3 . Ponadto dla długości kanału powyżej 0,125 m parametr A należy zastąpić zerem.

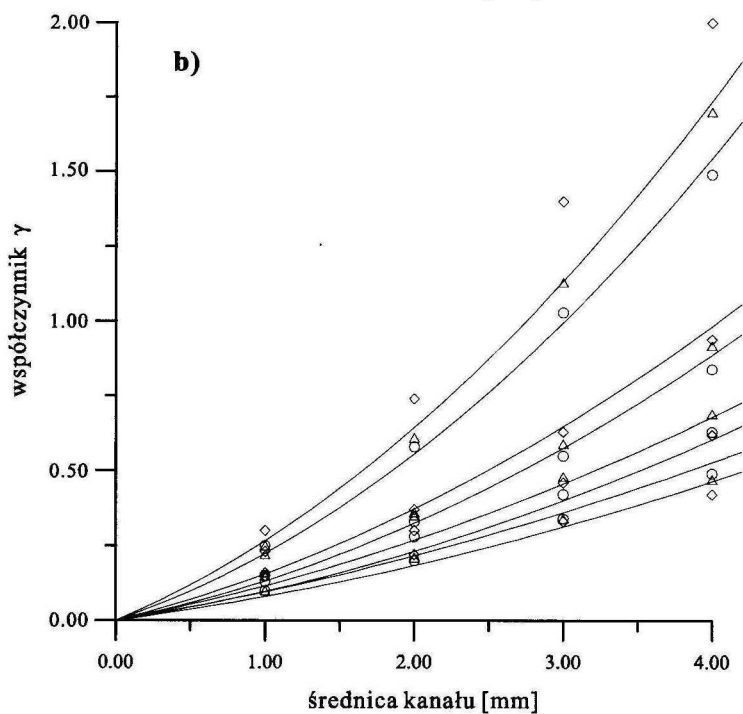
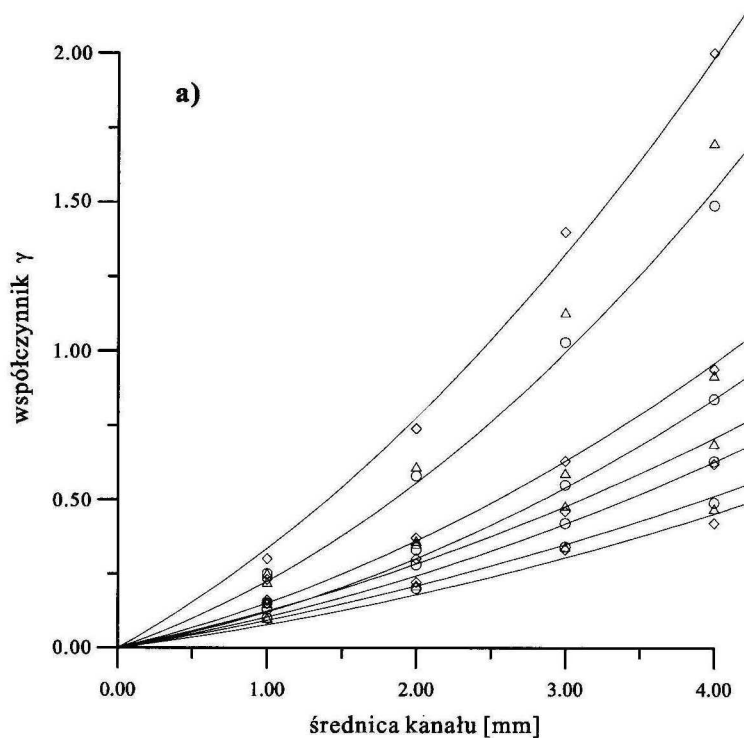
W celu określenia jakości tak otrzymanego modelu z korekcją strat przeprowadzono jego weryfikację przez porównanie wyników modelowania z pomiarami dla otwartej komory Helmholtza. Strukturę komory i odpowiadający jej schemat elektryczny pokazano na rys.

5.11. Żeby możliwe było zastosowanie analogicznego podejścia, jak w przypadku standardowych dwuwnękowych, zamkniętych komór Helmholtza, otoczenie komory (przestrzeń zewnętrzną) zostało potraktowane jako dodatkowa (trzecia) wnęka V_2' , o bardzo dużej objętości (rzędu kilku m^3). Wykonana fizycznie komora miała wnękę z próbką o objętości $2,0 \text{ cm}^3$, wnękę mikrofonową o objętości $1,5 \text{ cm}^3$, kanał łączący wymienione wnęki miał długość 3 cm i średnicę 3 mm, a połączenie między wnęką z próbką i przestrzenią zewnętrzną zostało wykonane w postaci dwóch równoległych otworów (kanałów) o długości 5 cm i średnicy 2 mm. Zmierzoną charakterystykę częstotliwościową komory (punkty) wraz z wynikami symulacji uzyskanymi na podstawie przedstawionego modelu z linią długą z poprawkami strat (linia przerywana) oraz modelu bez tych poprawek (linia ciągła) pokazano na rys. 5.12. Ze względu na odwrotnie proporcjonalną zależność amplitudy sygnału fotoakustycznego od częstotliwości – patrz np. zależność (5.1) – charakterystyki znormalizowano względem częstotliwości.



Rys. 5.9. Empiryczne zależności współczynnika γ w funkcji długości i średnicy kanału oraz objętości wnęki mikrofonowej określone na podstawie pomiarów charakterystyk częstotliwościowych komór [Starecki (2007)].

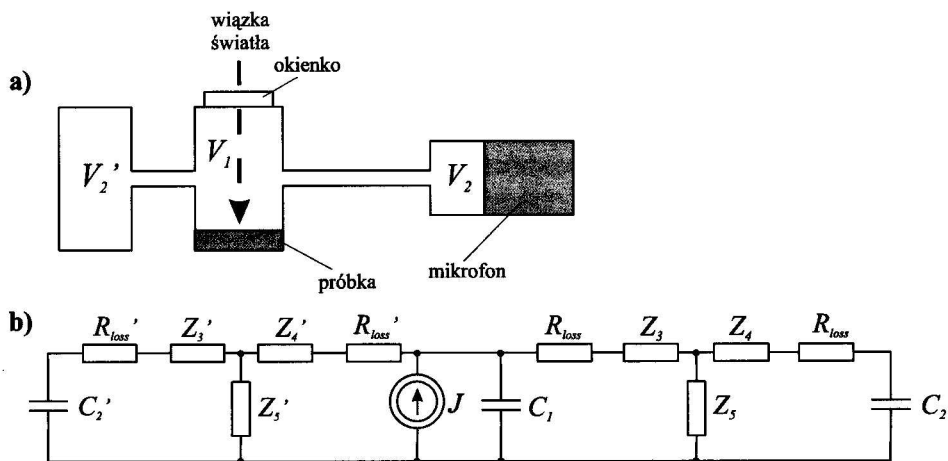
Przedstawiona charakterystyka komory wykazuje dwa rezonanse. Rezonans przy większej częstotliwości wynika głównie z oddziaływania dwóch małych wnęk i łączącego je kanału, podczas gdy rezonans dla niższej częstotliwości jest głównie wynikiem oddziaływania wnęki z próbką połączonej dwoma kanałami z otoczeniem, modelowanym za pomocą trzeciej wnęki. Porównanie wyników symulacji uzyskanych na podstawie modelu z poprawkami strat z wynikami pomiarów pozwala stwierdzić, że analityczna postać funkcji określającej współczynnik gamma została zaimplementowana poprawnie, ponieważ model daje właściwe wyniki dla wymiarów analogicznych do tych, które posłużyły do wyznaczenia współczynnika gamma (rezonans dla większych częstotliwości). Widać również, że dobra zgodność modelu uzyskana została także w przypadku użycia podanej zależności analitycznej do ekstrapolacji wartości współczynnika gamma dla geometrii wyraźnie różnej od poprzednio mierzonych (rezonans dla mniejszych częstotliwości). Z rys. 5.12 wynika też jednoznacznie, że wprowadzone zmierzane częstotliwości rezonansowe są dobrze odwzorowywane przez symulacje uzyskane na podstawie obydwu modeli, ale kształt charakterystyki częstotliwościowej w pobliżu



Rys. 5.10. Aproxymacja wartości współczynnika γ z rys. 5.9:

a) za pomocą indywidualnych funkcji analitycznych dla poszczególnych zbiorów punktów,

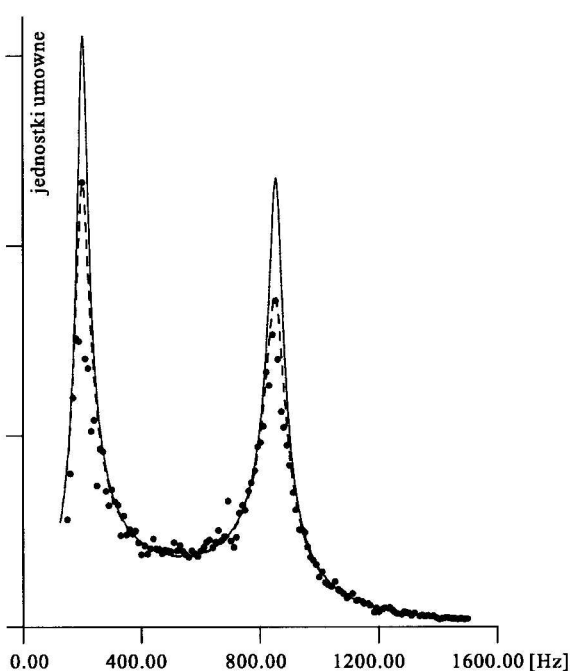
b) za pomocą pojedynczej funkcji określonej dla zunifikowanych wartości parametrów A i B , danych wzorami (5.20) i (5.21) [Starecki (2007)].



Rys. 5.11. Trójwnekowy rezonator Helmholtza (a) oraz jego model z poprawkami strat (b) użyty do symulacji charakterystyk otwartej dwuwnekowej fotoakustycznej komory Helmholtza [Starecki (2007)].

rezonansów został względnie dokładnie oddany jedynie za pomocą modelu z poprawkami strat.

Analizując przedstawione zależności określające parametry A i B , należy zauważyć, że w przypadku gdy żadna z dwóch wnęk połączonych kanałem nie jest mała, to wartości parametrów A i B są pomijalnie małe i przedstawiony model z poprawkami strat zbiega do standardowego modelu z linią długą. Oznacza to, że zaproponowany model z poprawkami strat może być traktowany jako rozszerzenie modelu z linią długą, znacząco poprawiające skuteczność modelowania małych rezonatorów Helmholtza, a zarazem zachowujące właściwości modelu bazowego dla rezonatorów o standardowych (większych) roz-



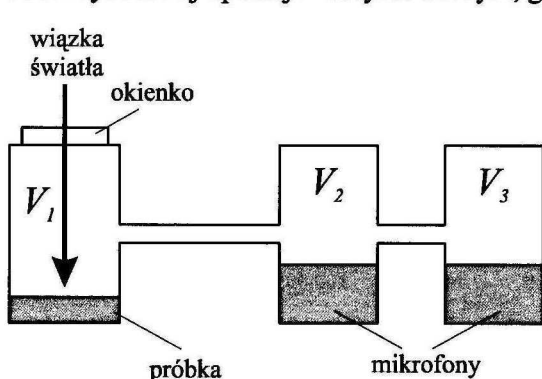
Rys. 5.12. Porównanie wyników pomiarów (punkty) otwartej dwuwnekowej fotoakustycznej komory Helmholtza z wynikami symulacji otrzymanymi dla standardowego modelu z linią długą (linia ciągła) i modelu z poprawkami strat (linia przerywana) [Starecki (2007)].

miarach. Dobra zgodność modelu z wynikami pomiarów przebadanej komory otwartej przy uwzględnieniu, że komora ta miała już dość skomplikowaną strukturę (przekładającą się na wzajemne oddziaływania rezonansów), a model wykorzystano częściowo w obszarze ekstrapolacji, stanowi dobre rokowania dla jego przyszłych zastosowań. Trudno jednak przewidzieć, na ile zaprezentowany model z poprawkami strat będzie adekwatny dla rezonatorów Helmholtza, w których wnęki mają rozmiar poniżej $0,5 \text{ cm}^3$, średnice kanałów przekraczają 4 mm , względnie długości kanałów są wyraźnie mniejsze od 2 cm .

5.3. Komory wielownękowe

Wielownękowa komora Helmholtza jest to komora, która składa się z więcej niż dwóch wnęk akustycznych połączonych kanałami. W najprostszym przypadku jest to, oczywiście, komora trójwnękowa. Pierwsze eksperymenty z tego rodzaju komorami fotoakustycznymi prowadził Fokin [Fokin (1996), Pashin i in. (1993), Egerev i in. (1996)]. Jego koncepcja wykorzystania komory o strukturze jak na rys. 5.13 sprowadzała się do realizacji pomiarów różnicowych z separacją obu mikrofonów od wnęki z próbką (w której łatwo o pasożytniczy sygnał fotoakustyczny od absorpcji światła przez mikrofon). Należy jednak zaznaczyć, że układy wielownękowe mogą być wykorzystywane także, a może przede wszystkim, do kształtowania charakterystyk częstotliwościowych komory.

Z drugiej strony dwuwnękowa struktura Helmholtza dość często powstaje na drodze modyfikacji zwykłej komory nierezonansowej, przeprowadzonej w celu zachowania względnie małej objętości komory, a tym samym uzyskania względnie dużego sygnału wyjściowego, przy możliwości wykorzystania stosunkowo dużych mikrofonów. Powstający wówczas rezonans Helmholtza jest niejako skutkiem ubocznym takiej operacji – zwykle cennym, gdyż umożliwia dodatkowe wzmoc-



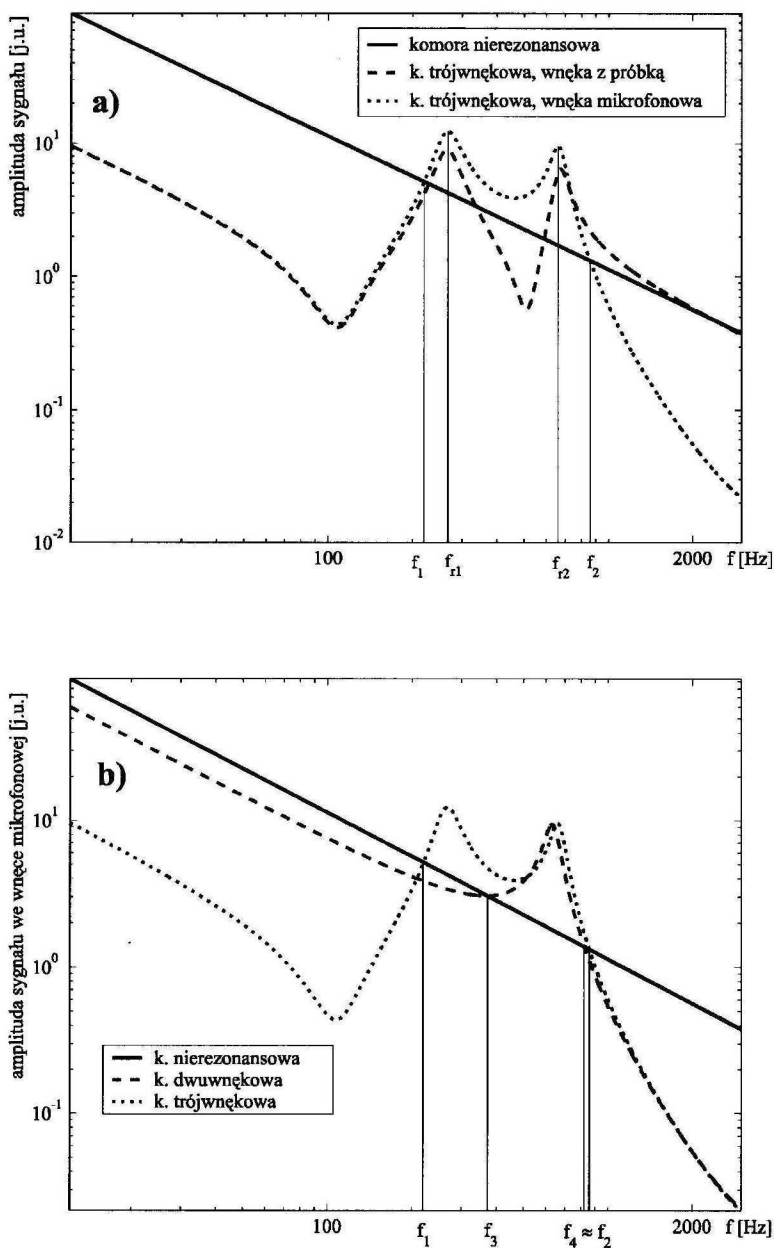
Rys. 5.13. Struktura trójwnękowej komory Helmholtza zaproponowanej przez Fokina [np. Fokin (1996)].

nienie sygnału fotoakustycznego, choć w niektórych zastosowaniach, np. *rapid-scan* FTIR PAS, może być to wadą. Z tego względu celowe jest nie tylko przeanalizowanie wpływu struktury wielownękowej na charakterystyki częstotliwościowe komór, ale też porównanie ich z charakterystykami analogicznych struktur Helmholtza w układzie dwuwnękowym oraz komór nierezonansowych [Starecki i in. (2003a, b)].

W dalszej analizie przedstawiono wyniki uzyskane dla komór o strukturze przedstawionej na rys. 5.11, która wydaje się przynajmniej w niektórych zastosowaniach bardziej przydatna od tej z rys. 5.13. Przykładowe porównanie charakterystyk częstotliwościowych trójwnękowej komory Helmholtza o strukturze jak na rys. 5.11 z charakterystyką układu dwuwnękowego, w którym wnęki V_1 , V_2 i łączący je kanał mają wymiary identyczne jak dla struktury trójwnękowej, oraz porównanie z charakterystyką komory nierezonansowej o objętości równej objętości wnęki z próbką przedstawiono na rys. 5.14 [Starecki i in. (2003a, b)].

Jak widać, w przypadku obu analizowanych struktur Helmholtza amplituda sygnału fotoakustycznego wzbudzanego przy małych częstotliwościach jest wyraźnie mniejsza niż dla komory nierezonansowej (rys. 5.14a, b). Wynika to stąd, że przy małych częstotliwościach właściwości rezonansowe struktur Helmholtza są pomijalne i struktury wielownękowe zachowują się wówczas jak komory nierezonansowe o objętościach będących sumą objętości ich wnęk (w zasadzie należałoby uwzględnić także objętość kanałów łączących wnęki, ale w pierwszym przybliżeniu można je pominąć, przy założeniu, że są one znacznie mniejsze od objętości wnęk). A ponieważ dla omawianych przykładowych charakterystyk objętość wnęk wynosiła $V_1 = 2,0 \text{ cm}^3$, $V_2 = 1,0 \text{ cm}^3$ oraz $V_3 = 16,0 \text{ cm}^3$, zatem przy małych częstotliwościach amplituda sygnału fotoakustycznego z komory nierezonansowej jest większa o połowę w stosunku do struktury dwuwnękowej i 9,5-krotnie w stosunku do struktury trójwnękowej. W miarę wzrostu częstotliwości, na charakterystyce układu trójwnękowego pojawia się podwójny rezonans, występujący przy częstotliwościach f_{r1} oraz f_{r2} . W pierwszym przybliżeniu pierwsze z tych maksimów wynika z rezonansowego przepływu powietrza (lub innego gazu / cieczy wypełniającej komorę) między wnęką z próbką i dołączoną do niej trzecią wnęką, podczas gdy drugie wywołane jest głównie rezonansowym przepływem powietrza między wnęką z próbką a wnęką mikrofonową. W miarę dalszego wzrostu częstotliwości impedancja akustyczna obu kanałów łączących wnęki znacząco wzrasta, czego rezultatem jest zmniejszanie przepływów między wnękami. W konsekwencji wnęką z próbką zaczyna zachowywać się jak komora nierezonansowa o analogicznej objętości, a jednocześnie poziom sygnału akustycznego we wnęcie mikrofonowej gwałtownie spada. Przy analizie przedstawionych przykładowych charakterystyk warto zwrócić uwagę na fakt, że dla częstotliwości rezonansowych poziom sygnału akustycznego we wnęcie mikrofonowej jest wyraźnie wyższy niż we wnęcie z próbką. Wynika to stąd, że wnęką mikrofonową w omawianym przykładzie jest dwukrotnie mniejsza od wnęki z próbką, a zmiany ciśnienia we wnęcie dla danego przepływu gazu powinny być odwrotnie proporcjonalne do objętości wnęki.

Ponieważ, jak już wspomniano wcześniej, komora Helmholtza dość często powstaje przez dodanie wnęki mikrofonowej do komory nierezonansowej, warto przeanalizować, czy, a jeśli tak, to w jakim zakresie, sygnał z tak otrzymanej komory będzie większy od sygnału z pierwotnej komory nierezonansowej. Dla



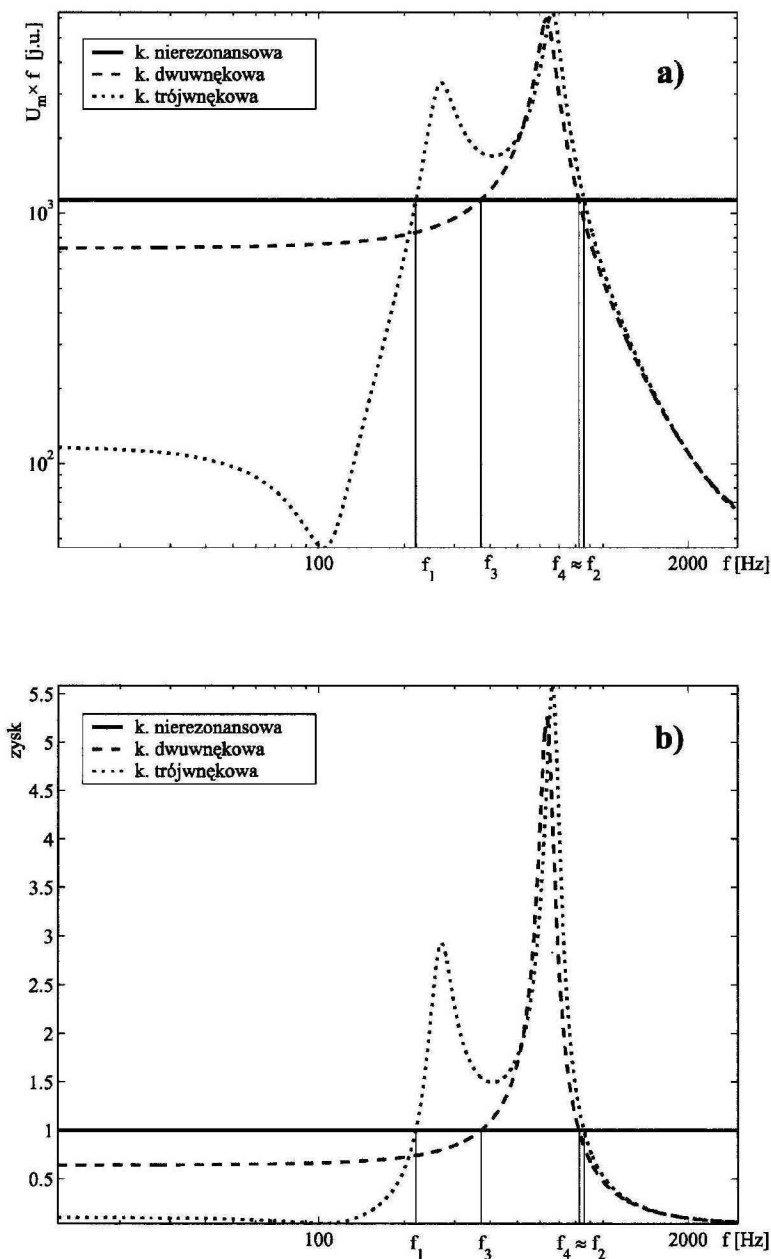
Rys. 5.14. Porównanie charakterystyk częstotliwościowych dwu- oraz trójwnękowej komory Helmholtza z charakterystyką komory nierezonansowej: a) sygnał we wnęcie z próbki i wnęcie mikrofonowej komory trójwnękowej oraz w komorze nierezonansowej, b) sygnał we wnękach mikrofonowych poszczególnych komór [Starecki i in. (2005)].

potrzeb takiej analizy można wprowadzić pojęcie zysku. Jeśli przy sinusoidalnej modulacji natężenia światła amplitudę sygnału fotoakustycznego w stanowiącej odniesienie komorze nierezonansowej oznaczmy jako $P_N(\omega)$, a amplitudę sygnału fotoakustycznego w komorze Helmholtza powstałej przez dodanie do tejże komory nierezonansowej wnęki mikrofonowej oznaczmy jako $P_H(\omega)$, to zysk $G(\omega)$ będzie zdefiniowany jako:

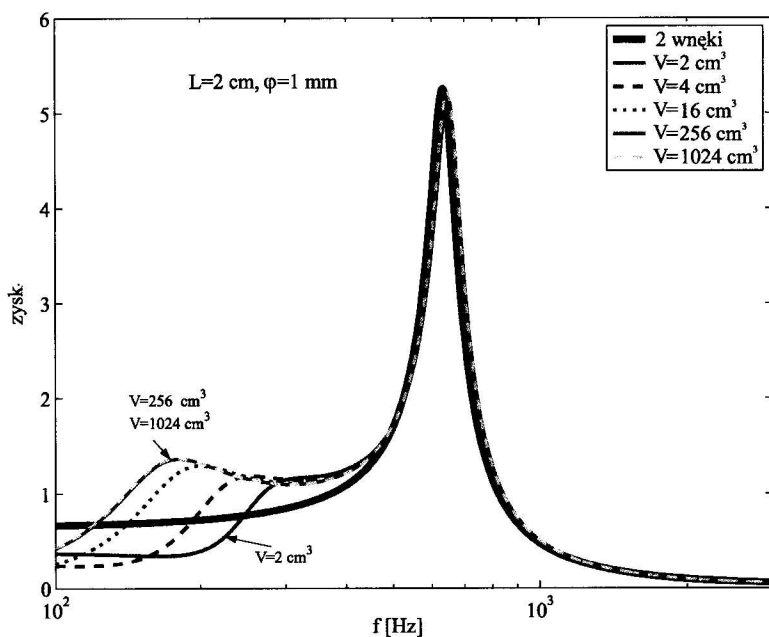
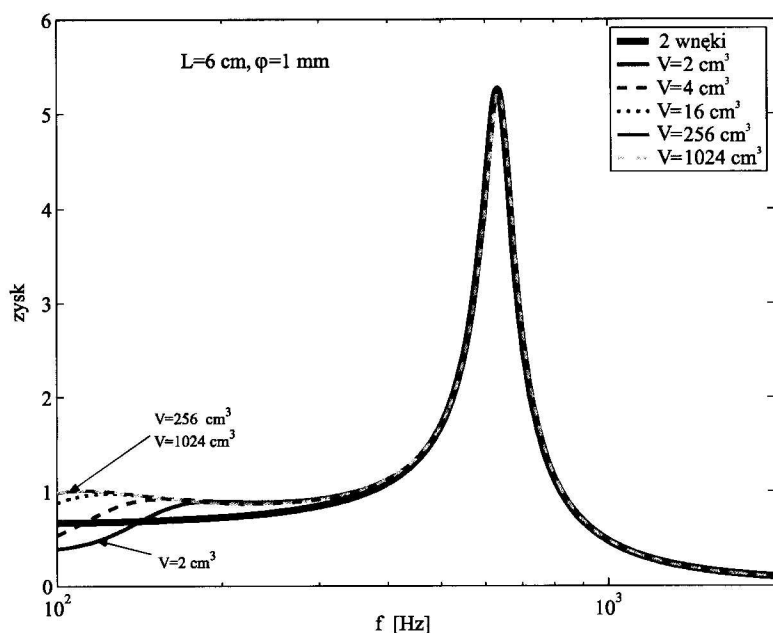
$$G(\omega) = \frac{P_H(\omega)}{P_N(\omega)}. \quad (5.22)$$

W przypadku trójwnękowej komory Helmholtza o charakterystyce jak na rys. 5.14a wartość zysku większą od jedności otrzymuje się dla dowolnej częstotliwości modulacji wiązki światła z zakresu między f_1 a f_2 . Oczywiście, z punktu widzenia maksymalnej wartości zysku najkorzystniejsza jest praca na częstotliwościach rezonansowych f_{r1} lub f_{r2} . Porównując charakterystykę komory trójwnękowej z charakterystyką standardowej komory Helmholtza, składającej się z dwóch wnęk (rys. 5.14b), można łatwo zauważyć, że dla komory trójwnękowej zakres częstotliwości pracy (f_1, f_2), dla których zysk jest większy od jedności może być znacznie szerszy niż zakres (f_3, f_4) w przypadku komór dwuwnękowych. Biorąc pod uwagę, że amplituda sygnału fotoakustycznego w komorze nierezonansowej jest odwrotnie proporcjonalna do częstotliwości, charakterystykę zysku poszczególnych komór można łatwo uzyskać, normalizując charakterystyki częstotliwościowe tych komór względem częstotliwości (jak np. na rys. 5.15a), a następnie dzieląc poszczególne wartości rzędnych tych charakterystyk przez wartość znormalizowanego sygnału wyjściowego dla komory nierezonansowej (rys. 5.15b).

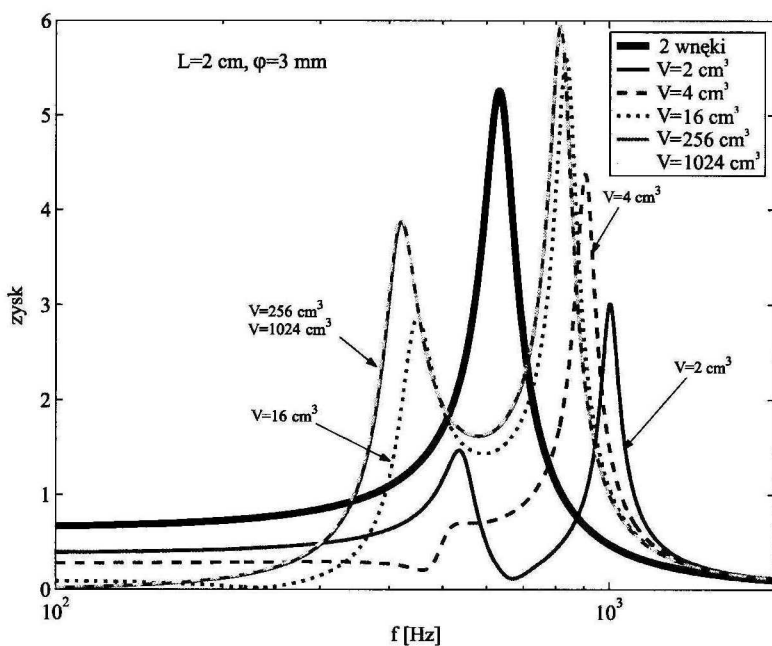
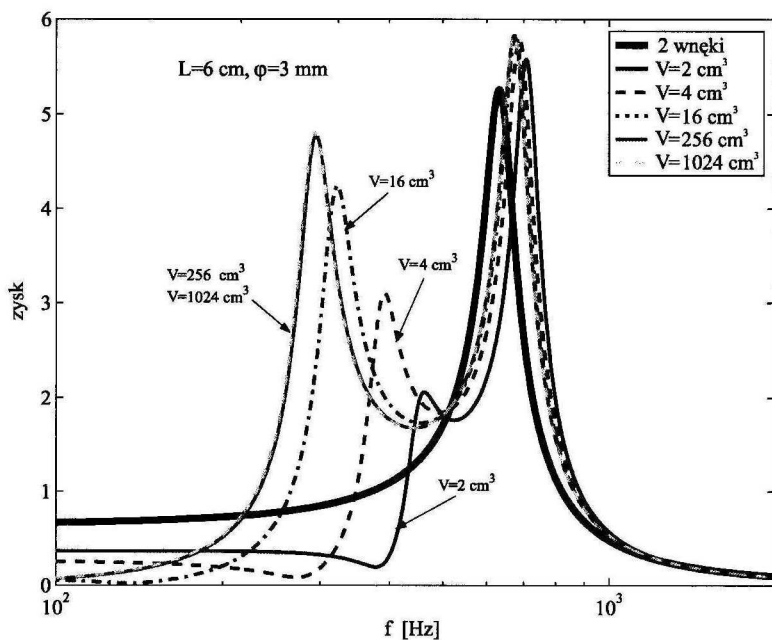
Na rys. 5.16–5.20 pokazano przykładowe charakterystyki zysku trójwnękowych komór o strukturze jak na rys. 5.11 i następujących wymiarach: wnęka z próbką – 2 cm^3 , wnęka mikrofonowa – 1 cm^3 , średnica i długość kanału łączącego te wnęki – odpowiednio 2 mm i 2 cm, objętość trzeciej wnęki – 2^N cm^3 (gdzie $N = 1$ do 10, co daje objętości wnęki równe 2, 4, 8, ..., 1024 cm^3), długość kanału łączącego trzecią wnękę i wnękę z próbką – od 10 do 100 mm ze skokiem równym 10 mm oraz średnica tego kanału – od 1 do 3 mm ze skokiem co 0,5 mm. Z przedstawionych charakterystyk wynika dość jednoznacznie, że przy średnicy kanału łączącego trzecią wnękę z resztą struktury równej 1 mm wpływ długości tego kanału i objętości trzeciej wnęki na charakterystykę zysku jest nieznaczny. Wynika to ze znacznych strat lepkościowych i termicznych występujących przy tak małej średnicy kanału, które silnie tłumią dodatkowy rezonans. Po zwiększeniu średnicy tego kanału do wartości rzędu 2–3 mm możliwe jest uzyskanie dwóch stosunkowo silnych (w porównaniu do komory o strukturze dwuwnękowej) rezonansów. Należy jednak podkreślić, że przy niektórych kombinacjach wymiarów następuje stłumienie tych rezonansów. Widać to wyraźnie np. na rys. 5.17. Na



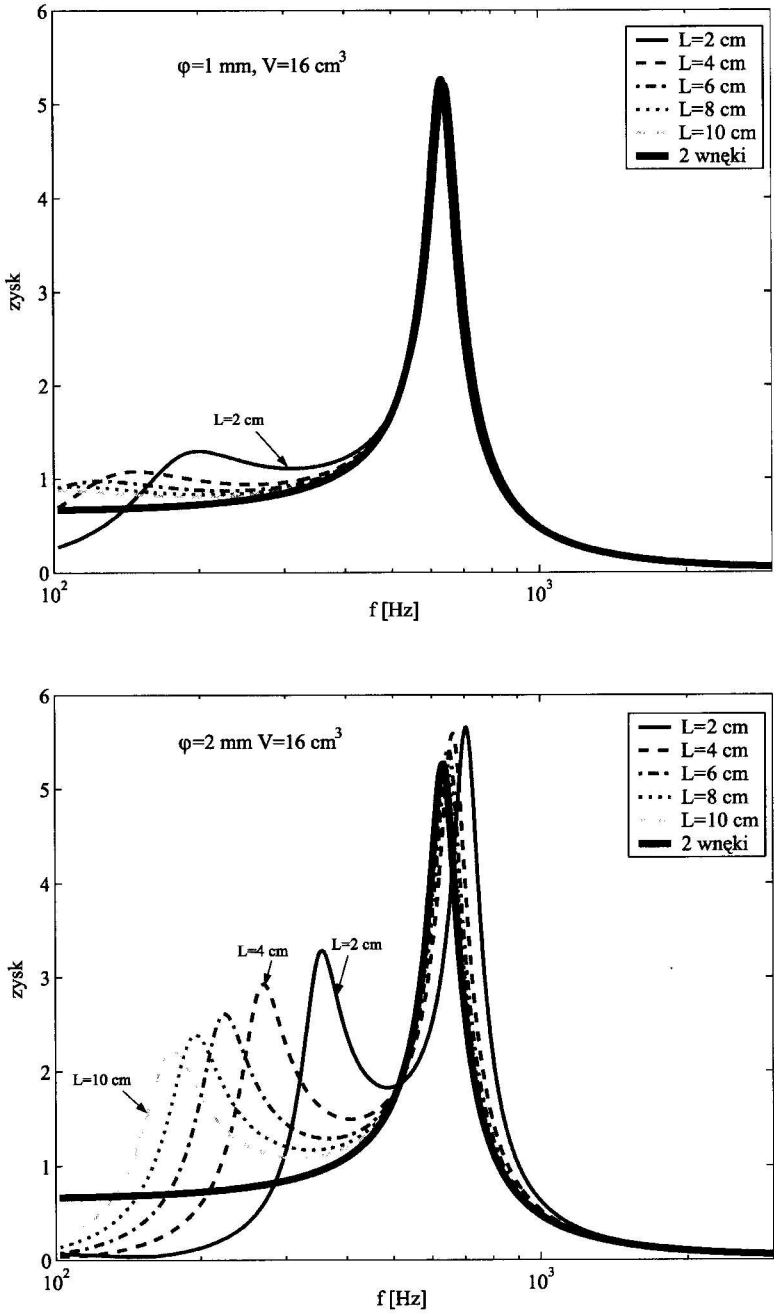
Rys. 5.15. Charakterystyki częstotliwościowe z rys. 5.14b: a) znormalizowane względem częstotliwości, b) przedstawione jako zysk dwu- oraz trójwędkowej komory Helmholtza w porównaniu do komory nierezonansowej [Starecki i in. (2005)].



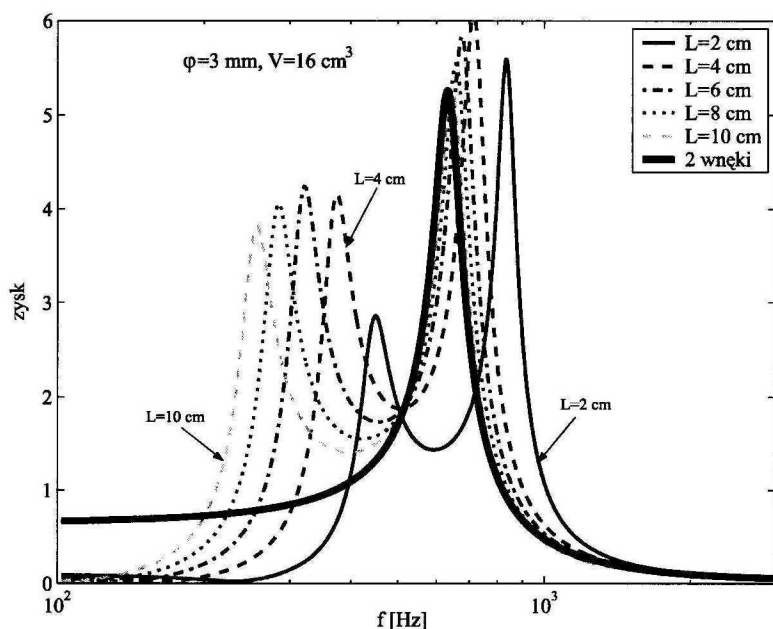
Rys. 5.16. Wpływ objętości trzeciej wnęki i długości kanału łączącego ją z resztą struktury na zysk w stosunku do komory nierezonansowej (wyniki dla kanału o średnicy 1 mm) [Starecki i in. (2005)].



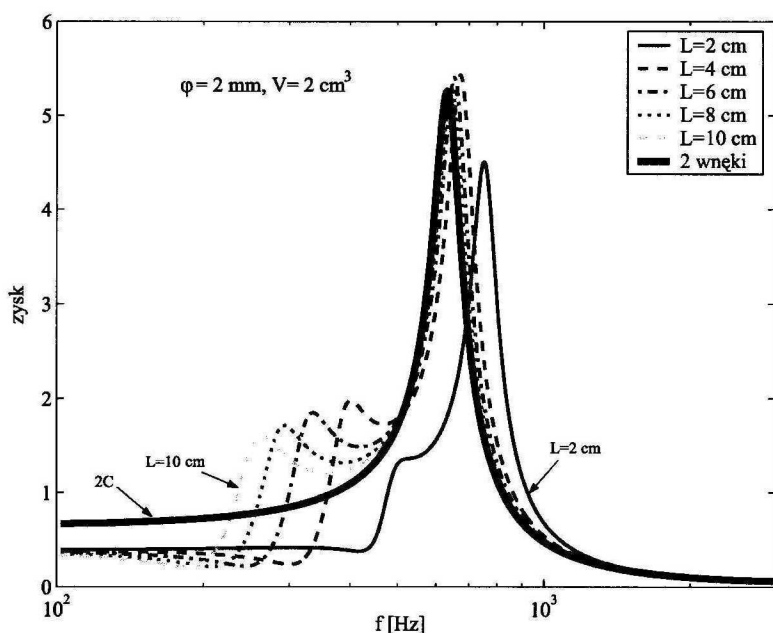
Rys. 5.17. Wpływ objętości trzeciej wnęki i długości kanału łączącego ją z resztą struktury na zysk w stosunku do komory nierezonansowej (wyniki dla kanału o średnicy 3 mm) [Starecki i in. (2005)].



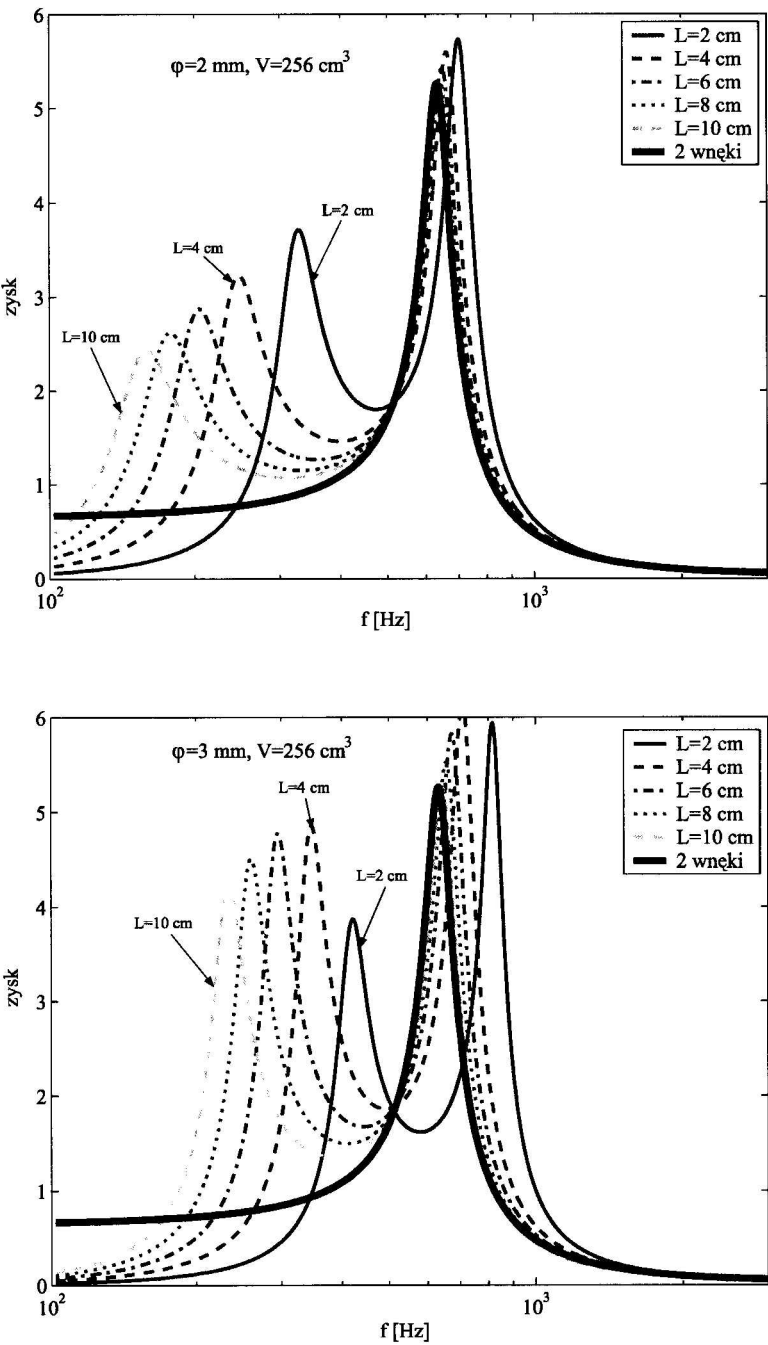
Rys. 5.18. Wpływ średnicy i długości kanału łączącego trzecią wewnękę z resztą struktury na zysk w stosunku do komory nieresonansowej (wyniki dla kanałów o średnicy 1 – 3 mm) [Starecki i in. (2005)].



Rys. 5.18 (c.d.). (patrz rysunki i opis na poprzedniej stronie)



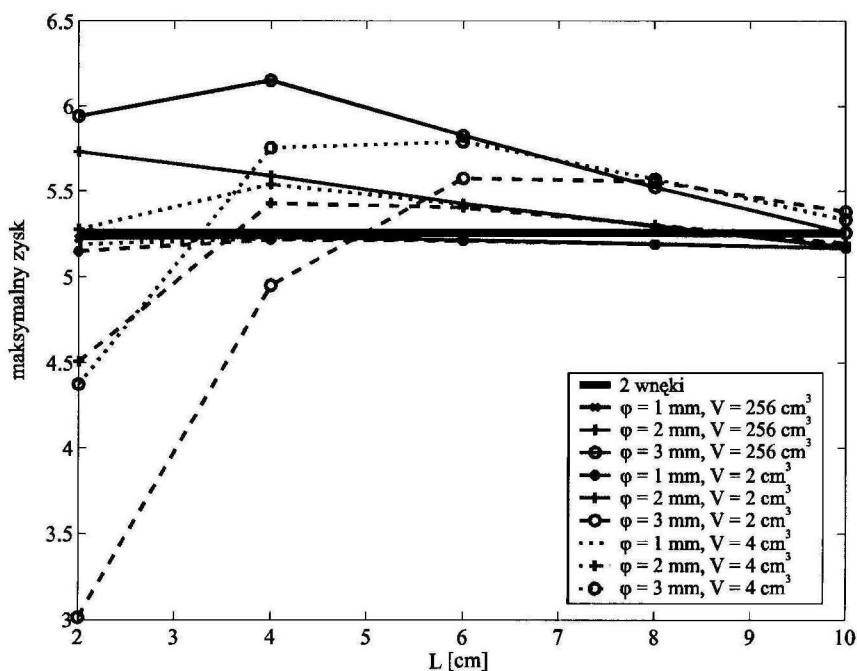
Rys. 5.19. Wpływ objętości trzeciej wnęki oraz średnicy i długości kanału łączącego ją z resztą struktury na zysk w stosunku do komory nierezonansowej [Starecki i in. (2005)]. (por. z rysunkami na następnej stronie)



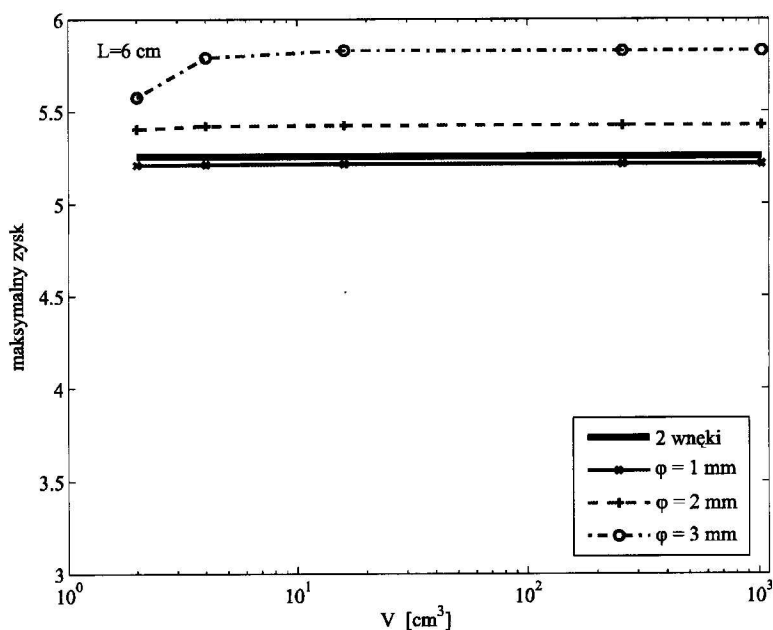
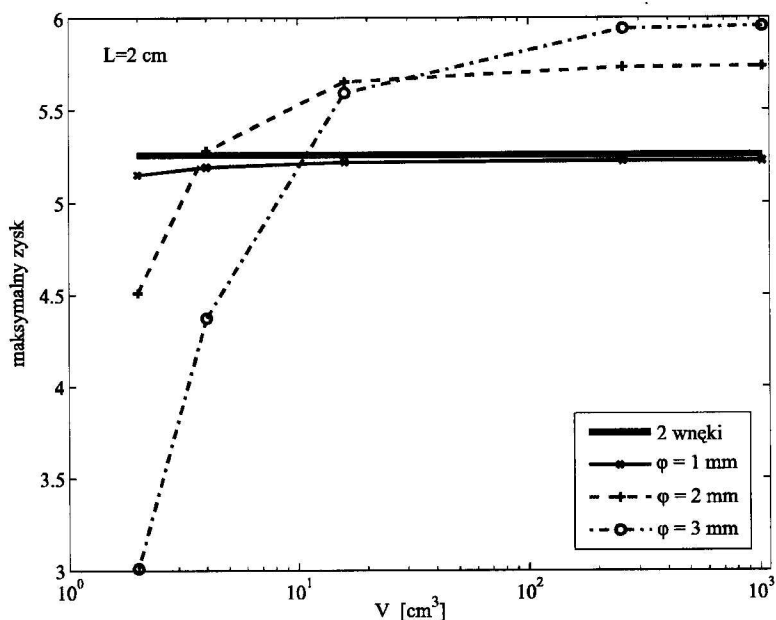
Rys. 5.20. Wpływ średnicy i długości kanału łączącego trzecią wnękę z resztą struktury (przy znacznej objętości tej wnęki) na zysk w stosunku do komory nierezonansowej [Starecki i in. (2005)].

rys. 5.19–5.20 pokazano wpływ objętości dodatkowej wnęki i rozmiarów kanału łączącego ją z resztą struktury komory na maksymalną wartość zysku, tj. obliczoną dla silniejszego z dwóch rezonansów. Z wykresów tych widać, że przy małych długościach kanału zysk jest mniejszy, chyba że objętość dodatkowej wnęki jest duża. Zbyt długi kanał również wprowadza nadmierne straty, powodując spadek zysku. Najlepsze rezultaty (największy zysk) można uzyskać dla pośrednich wartości długości kanału, dla których objętość dodatkowej wnęki można zmieniać w szerokim zakresie z nieznacznym wpływem na zysk.

Reasumując, należy stwierdzić, że zastosowanie dodatkowych wnęk w strukturze fotoakustycznej komory Helmholtza może mieć korzystny wpływ na charakterystykę częstotliwościową komory. Zabieg taki umożliwia w szczególności poszerzenie zakresu, dla którego zysk komory w stosunku do komory nierezonansowej jest większy od jedności, a w niektórych przypadkach możliwe jest także uzyskanie zysku wyższego niż w przypadku układów dwuwnękowych. Należy jednak zauważyć, że dobór wymiarów komory wieluwnękowej musi być przemyślany, ponieważ niektóre kombinacje wymiarów mogą prowadzić do wyraźnego tłumienia rezonansowych właściwości komory. Podczas projektowania komory wskazane jest zatem przeprowadzenie optymalizacji jej wymiarów np. w oparciu o komputerowe symulacje charakterystyk projektowanej komory.



Rys. 5.21. Wpływ długości kanału łączącego trzecią wnękę z resztą struktury na maksymalny zysk badanych komór [Starecki i in. (2003a, b)].



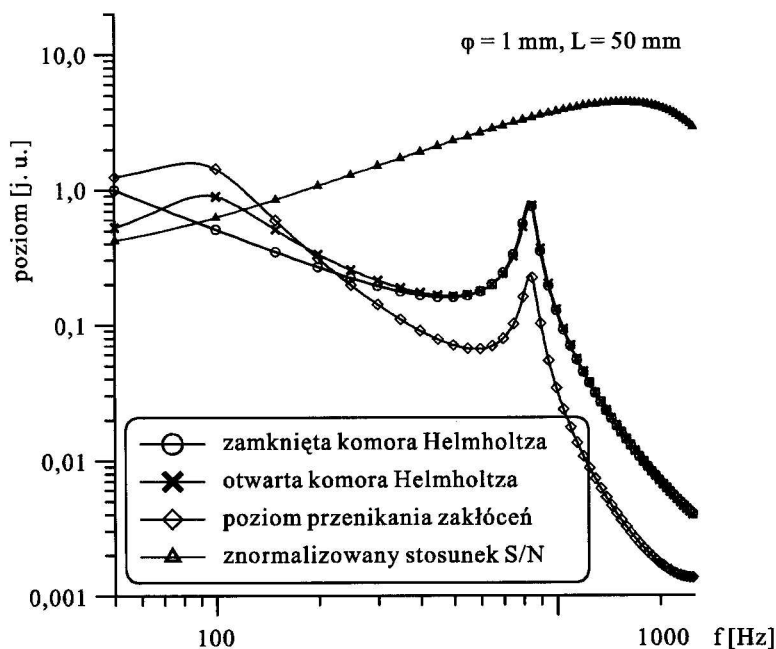
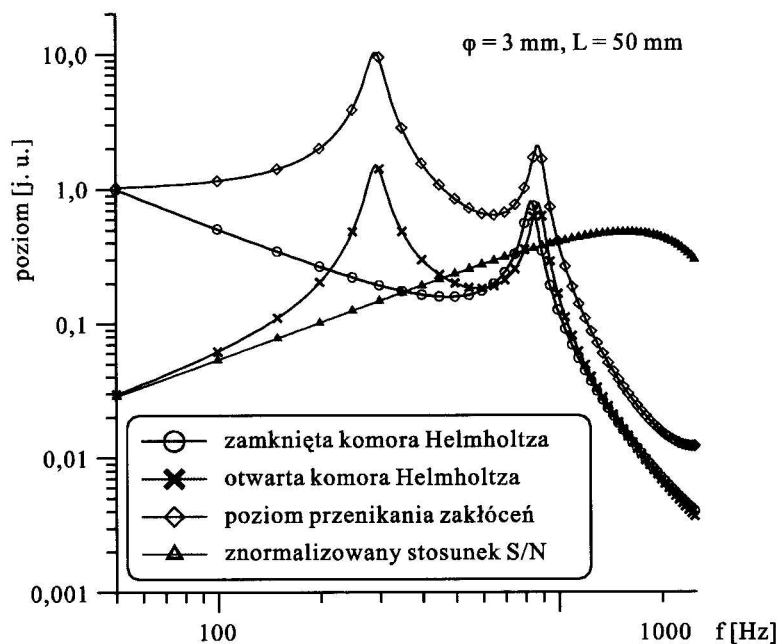
Rys. 5.22. Wpływ objętości trzeciej wneki i parametrów kanału na maksymalny zysk badanych struktur trójwnekowych w stosunku do komory nierezonansowej [Starecki i in. (2005)].

5.4. Otwarta komora Helmholtza

Analizując przedstawione wyniki badań wielownęgowych struktur Helmholtza można łatwo zauważyć, że zwiększanie dodatkowej wnęki nie musi powodować stłumienia rezonansów komory. Co więcej, wnęka ta może mieć praktycznie dowolnie dużą objętość. Oznacza to, że w strukturze wielownękowej otwartej, tzn. posiadającej połączenie z otoczeniem w postaci kanału (rurki), również mogą być wzbudzane rezonanse Helmholtza. Jest to bardzo istotna właściwość, gdyż użycie komory otwartej umożliwia samoistną wymianę gazu wypełniającego komorę z otoczeniem. Możliwe jest zatem znaczne uproszczenie konstrukcji aparatury fotoakustycznej przeznaczonej np. do pomiarów zanieczyszczeń lub wykrywania substancji toksycznych w atmosferze, gdyż nie występuje wówczas konieczność używania pomp, zaworów itp.

Najprostsza otwartą konstrukcją wykorzystującą rezonans Helmholtza jest pojedyncza wnęka połączona kanałem z otoczeniem. Układ taki jest od dawna znany w klasycznej akustyce [np. Morse (1948), Ingard (1953)]. Jest on jednak stosunkowo mało przydatny z punktu widzenia zastosowań fotoakustycznych (choć można doszukać się takich prób [Diószeghy i in. (1985)]), gdyż nie pozwala na korzystanie z tak istotnych zalet struktury Helmholtza, jak np. separacja mikrofonu od wnęki z próbką. Z tego względu za najprostszą otwartą fotoakustyczną strukturę Helmholtza należałoby raczej uznać układ pokazany na rys. 5.9a, składający się z dwóch wnęk połączonych z otoczeniem za pomocą dodatkowego kanału, gdzie otoczenie modelowane jest wnęką V_2' o bardzo dużej objętości. Jak wspomniano wcześniej, pomiary charakterystyki częstotliwościowej praktycznej realizacji takiego układu (rys. 5.10) [Starecki (2007)] wykazują zgodność z charakterystyką uzyskaną na podstawie analizy teoretycznej. 5.10

Nie ulega wątpliwości, że otwarcie komory musi powodować znaczący wzrost oddziaływania zewnętrznych zakłóceń akustycznych na pracę komory. Efekt ten jest wyraźny także w przypadku otwartej komory Helmholtza. Poziom przenikania zakłóceń zewnętrznych do wnęki mikrofonowej zależy oczywiście od wymiarów komory, w szczególności zaś od rozmiarów kanału łączącego strukturę wewnętrzną z otoczeniem. Rezonanse komory powodują przy tym wzmocnienie nie tylko sygnału użytecznego, lecz także przenikających do komory zewnętrznych zakłóceń akustycznych (rys. 5.23) [Starecki (2008d)]. Mogłoby się wydawać, że wyraźne stłumienie tych zakłóceń można będzie uzyskać przez takie dobranie wymiarów kanału łączącego komorę właściwą z otoczeniem, by dla częstotliwości modulacji wiązki światła stanowił on odcinek ćwierćfalowy – analogicznie do niektórych rozwiązań wykorzystywanych w konstrukcji komór z falą stojącą (rys. 5.24) [np. Liang i in. (2000), Schmohl i in. (2001)]. Niestety, ćwierćfalowy odcinek linii długiej widziany jest jako rozwarcie tylko wtedy, kiedy na drugim końcu jest on zwarty, jako że dla linii ćwierćfalowej zachodzi związek [np. Szabatín, Śliwa (1989)]:



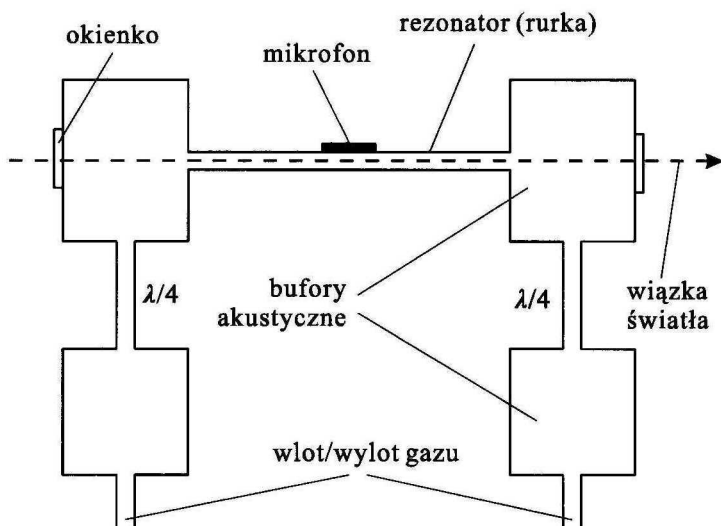
Rys. 5.23. Wpływ średnicy kanału zewnętrznego na charakterystyki częstotliwościowe otwartej/zamkniętej komory Helmholtza [Starecki (2008d)].

$$Z_{we} = \frac{Z_f^2}{Z_L}, \quad (5.23)$$

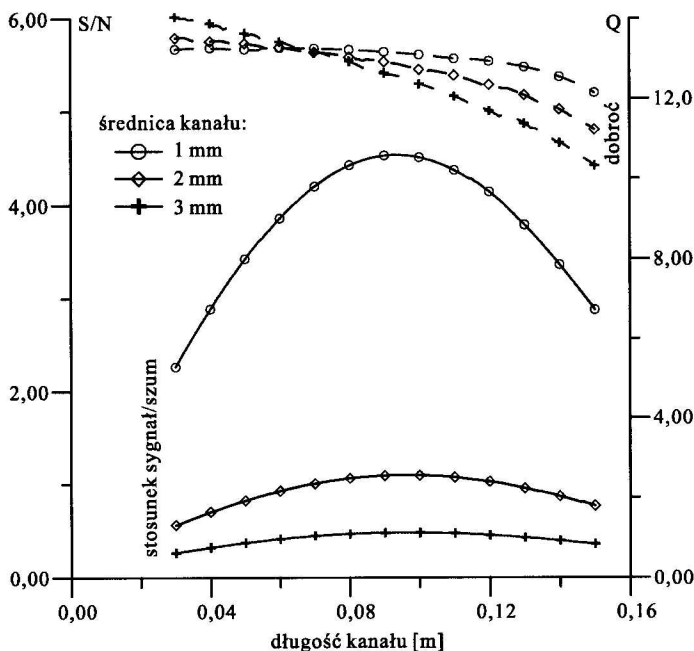
W omawianym przypadku zaś impedancja struktury złożonej z wewnętrznych wnęk połączonych kanałem zmienia się znacznie w funkcji częstotliwości, a przy tym dla częstotliwości bliskich rezonansom komory na pewno nie stanowi zwarcia (zdecydowanie bliższa jest rozwarcia). Nie oznacza to, że wymiary kanału wlotowego nie mają wpływu na skuteczność tłumienia zewnętrznych zakłóceń akustycznych. Zmniejszenie średnicy kanału i odpowiedni dobór jego długości w zależności od częstotliwości modulacji wiązki światła i pozostałych wymiarów komory pozwalają zoptymalizować poziom tłumienia tych zakłóceń, przy umiarkowanym wpływie na dobroć komory (rys. 5.25). Lepszą skuteczność tłumienia zewnętrznych zakłóceń akustycznych można uzyskać w strukturze zapewniającej impedancję akustyczną na końcach filtrów ćwierćfalowych bardziej zbliżoną do zwarcia. Jest to możliwe np. przez umieszczenie na drugim końcu kanału dodatkowej pośredniej wnęki o możliwie dużej objętości.

5.5. Bezokienkowa komora Helmholtza

Ponieważ jedną z najczęściej wymienianych niedoskonałości fotoakustycznej komory w układzie Helmholtza jest pasożytniczy sygnał fotoakustyczny pochodzący od absorpcji światła przez okienka komory, jedną z najprostszych metod

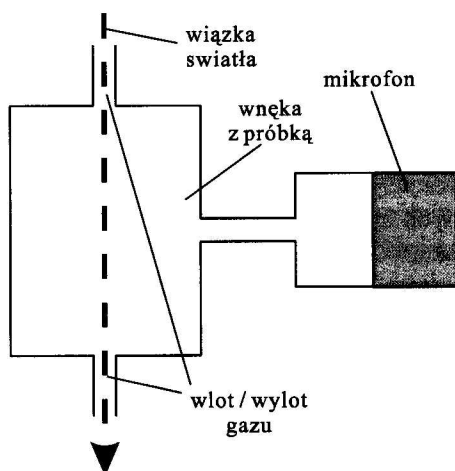


Rys. 5.24. Przykład komory z filtrami akustycznymi zrealizowanymi w oparciu o linie ćwierćfalowe [Schmohl i in. (2002)].

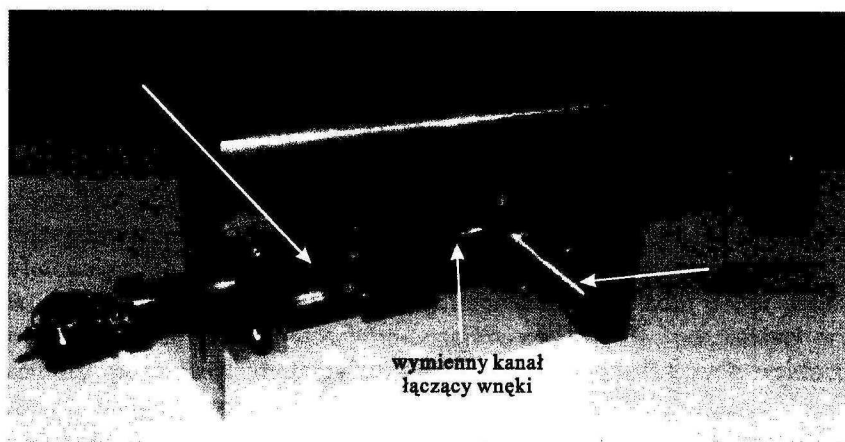


Rys. 5.25. Wpływ średnicy i długości kanału wlotowego na skuteczność tłumienia zewnętrznych zakłóceń akustycznych i dobroć przykładowej otwartej komory Helmholtza [Starecki (2008d)].

usunięcia tej wady jest zaprojektowanie komory jako bezokienkowej. Skoro możliwe jest uzyskanie otwartej komory Helmholtza, to przekształcenie jej w komorę bezokienkową nie nastręcza większych trudności. Przykładowe rozwiązanie konstrukcyjne takiej komory pokazano na rys. 5.26 [Starecki (2008e)] i rys. 5.27. Struktura z rys. 5.26 może być następnie łatwo przekształcona np. w układ jak na rys. 5.28 [Starecki (2008h)], gdzie ćwierćfalowe linie akustyczne z dodatkowymi buforami (dużymi wnękami) stanowią dość skuteczne filtry akustyczne, tłumiące zakłócenia docierające z zewnątrz. Należy zauważyć, że oba przedstawione rozwiązania konstrukcyjne bardzo dobrze nadają się do realizacji komór przepływowych.

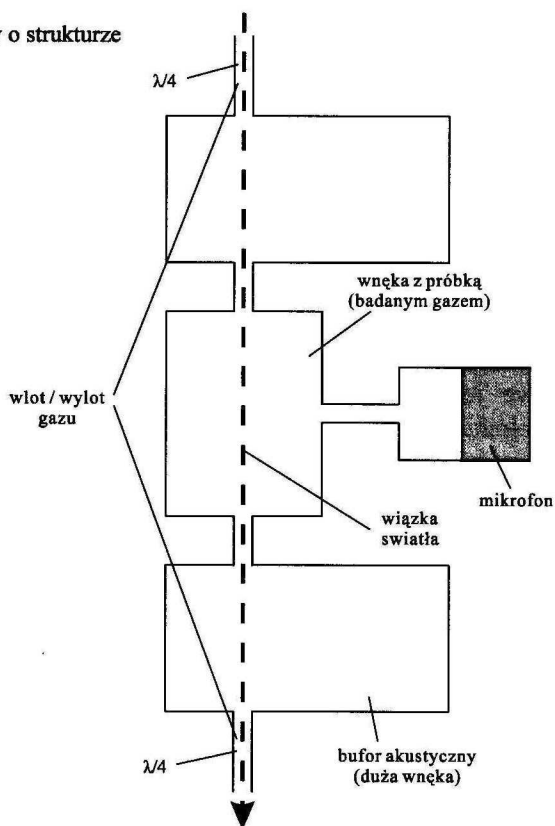


Rys. 5.26. Przykład bezokienkowej otwartej komory Helmholtza [Starecki (2006c, 2008e)].



Rys. 5.27. Praktyczna realizacja komory o strukturze jak na rys. 5.26.

Podsumowując zaprezentowane rozważania dotyczące fotoakustycznych komór pomiarowych, można stwierdzić, że proponowane rozwiązanie bezokienkowej komory Helmholtza, pozwalające na wyeliminowanie sygnału pasożytniczego od okienek komory, oraz przedstawiony wcześniej model z korekcją strat, wydatnie poprawiający skuteczność teoretycznych symulacji charakterystyk częstotliwościowych komór, usuwają lub przynajmniej w znacznym stopniu kompensują niedoskonałości uważane jak dotąd za podstawowe wady fotoakustycznych komór Helmholtza. Tym samym, przed fotoakustycznymi komorami Helmholtza otwierają się nowe obszary potencjalnych zastosowań.



Rys. 5.28. Otwarta bezokienkowa komora Helmholtza z ćwierćfalowymi filtrami akustycznymi tłumiącymi zewnętrzne zakłócenia akustyczne [Starecki (2008h)].

6. Detekcja, rejestracja i cyfrowe przetwarzanie sygnału fotoakustycznego

6.1. Detekcja sygnału fotoakustycznego

Jak już wspomniano w rozdziale 4, najczęściej używanymi rodzajami detektorów sygnału fotoakustycznego są mikrofony pojemnościowe i elektretowe, rzadziej – głównie w badaniach ciał stałych – przetworniki piezoelektryczne [np. Farrow i in. (1978a), Jackson, Amer (1980)]. Ze względu na niską cenę (poniżej dolara za sztukę) bardzo interesujące wydają się popularne, miniaturowe, o średnicy kilku milimetrów, mikrofony elektretowe przeznaczone do zastosowań w sprzęcie powszechnego użytku itp. Należy jednak zwrócić uwagę na to, że w mikrofonach tych membrana wykonywana jest z folii polimerowej lub zbliżonych materiałów o przeciętnej stabilności, a to oznacza, że czułość takich mikrofonów, ich charakterystyki częstotliwościowe i pozostałe parametry mogą wykazywać znaczne zmiany starzeniowe oraz stosunkowo dużą wrażliwość na warunki pomiaru (ciśnienie, wilgotność, temperaturę itp.). Czułość takich mikrofonów jest zazwyczaj na poziomie od kilku do kilkunastu mV/Pa, co jest wartością porównywalną z czułością mikrofonów pomiarowych o średnicy 1/8"–1/2", jednak poziom ich szumów własnych jest wyższy, a zakres dynamiki niższy niż mikrofonów pomiarowych. Odrębnym istotnym problemem w przypadku popularnych mikrofonów elektretowych są rozrzuty produkcyjne, które w połączeniu z nierównomiernością charakterystyki częstotliwościowej (patrz np. tabela 6.1) i brakiem indywidualnych kart kalibracyjnych powodują, że dobranie pary mikrofonów do pomiarów różnicowych jest czynnością wysoce pracochłonną i niekoniecznie dającą zadowalające rezultaty. Z powyższych względów popularne mikrofony elektretowe nadają się raczej do niezbyt wymagających zastosowań fotoakustycznych, w których

Tabela 6.1. Przykładowy zakres tolerancji charakterystyki częstotliwościowej popularnego mikrofonu elektretowego (model PVM-6050-8P362K).

częstotliwość [Hz]	ograniczenie dolne [dB]	ograniczenie górne [dB]
50	-6	+3
100	-3	+3
800	-3	+3
1000	0	0
1200	-3	+3
3000	-3	+8
5000	-3	+8
10000	-8	+8

decydującą rolę gra minimalizacja kosztów urządzenia.

Dużo lepsze parametry oferują zarówno pojemnościowe, jak i elektretowe mikrofony pomiarowe (np. firmy Brüel & Kjær). Ich zaletami są: wysoka stabilność przy zmiennych warunkach otoczenia (np. zmiany stężeniowe czułości tych mikrofonów w temperaturze pokojowej są rzędu 0,001 dB/rok [np. Brüel & Kjær (1994, 1996, 2007a, 2007b)]), wyrównana i dokładnie określona (dzięki indywidualnym kartom kalibracyjnym) charakterystyka częstotliwościowa, niski poziom szumów własnych, niezwykle szeroki zakres dynamiki (typowo rzędu 140 dB) i wysoka czułość. Główną

wadą tych mikrofonów jest stosunkowo wysoka cena – rzędu 1000 euro dla mikrofonów pojemnościowych firmy Brüel & Kjær, choć warto podkreślić, że w Polsce można kupić ich odpowiedniki o analogicznych, a niekiedy nawet lepszych parametrach (np. o czułości powyżej 120 mV/Pa dla mikrofonów o średnicy 1/2") ale cenie w przybliżeniu 4-krotnie niższej. Porównując właściwości pojemnościowych i elektretowych mikrofonów pomiarowych, trzeba stwierdzić, że główne różnice istotne z punktu widzenia użytkownika ograniczają się do ceny (pomiarowe mikrofony elektretowe są wyraźnie droższe) oraz faktu, że mikrofony elektretowe nie wymagają polaryzacji napięciem zewnętrznym. Ponieważ w przypadku urządzeń fotoakustycznych mikrofon jest zazwyczaj umieszczany w komorze o stosunkowo małej objętości, należy stosować mikrofony ciśnieniowe (w odróżnieniu od mikrofonów przeznaczonych do pomiarów w polu swobodnym). Przedstawione powyżej rozważania dotyczą doboru mikrofonów do detekcji fotoakustycznej z ciągłą modulacją wiązki światła, gdyż w przypadku fotoakustyki impulsowej kryteria doboru mikrofonów są nieco inne [np. Calasso, Sigrist (1999)]. Rozwiązaniem pośrednim pomiędzy mikrofonami pomiarowymi i tanimi mikrofonami elektretowymi stosowanymi w sprzęcie powszechnego użytku są subminiaturowe mikrofony elektretowe przeznaczone do zastosowań półprofesjonalnych. Typowym przykładem takich elementów mogą być podzespoły firmy Knowles, stosowane niekiedy w fotoakustyce. Ich czułość jest porównywalna lub nieznacznie wyższa od wspomnianych popularnych mikrofonów elektretowych, zaś ich głównymi zaletami są mniejsze rozmiary i znacznie wyższa jakość wykonania. Niestety ma to bezpośrednie odzwierciedlenie w cenie, która kształtuje się na poziomie ok. 20 dolarów. Elementy te mają jednak szумы własne wyraźnie wyższe od szumów

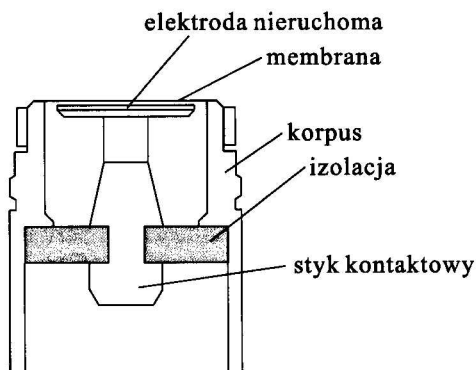
mikrofonów pomiarowych, ich stabilność w funkcji zmian temperatury i czasu jest bliżej nieokreślona (producent podaje jedynie orientacyjną wartość zmian czułości w funkcji wilgotności powietrza), a bardzo niekorzystnym parametrem tych elementów jest niezwykle wysoka wrażliwość na zmiany napięcia zasilającego. Typowa wartość współczynnika PSRR w tych mikrofonach jest rzędu zaledwie 25 dB [np. Knowles (2007a, b, c, d)], zaś w niektórych modelach – w szczególności w przypadku niskoszumnej serii EK – tylko 14 dB! [Knowles (2007e)]. Oznacza to, że podczas pomiarów bardzo niskich poziomów sygnału fotoakustycznego o zakłóceniach i szumach sygnału wyjściowego będą decydowały nie tyle szумы własne mikrofonu, ile skuteczność stabilizacji oraz filtracji napięcia zasilającego. W rezultacie sens używania takich mikrofonów w wymagających zastosowaniach fotoakustycznych jest wysoce wątpliwy.

Przykładową budowę pomiarowego mikrofonu pojemnościowego pokazano na rys. 6.1. Z rysunku tego można łatwo zauważyć, że ze względu na izolator oddzielający środkowy styk kontaktowy mikrofonu od jego obudowy, nieruchoma elektroda jest elektrycznie odseparowana od membrany i w ten sposób elementy te tworzą kondensator powietrzny. Membrana odkształca się odpowiednio do zmian ciśnienia, a tym samym zmienia się jej odległość od nieruchomej elektrody, prowadząc w konsekwencji do zmian pojemności kondensatora. Zmiany pojemności można przetworzyć na odpowiadający im sygnał elektryczny na wiele sposobów, ale najczęściej stosowana jest do tego celu metoda wykorzystująca fakt, że przy stałym ładunku zgromadzonym w kondensatorze zmianom pojemności kondensatora odpowiadają zmiany napięcia na jego okładkach, ponieważ:

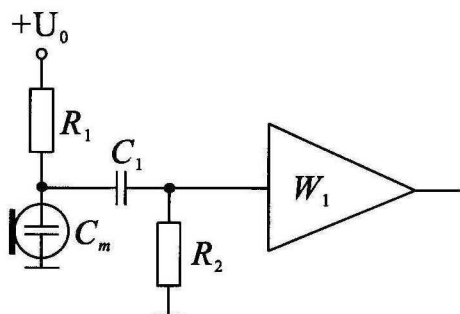
$$Q = UC. \quad (6.1)$$

Istnieją wprawdzie także inne rozwiązania układowe umożliwiające przetwarzanie zmian pojemności na sygnał elektryczny (np. mostki zmiennoprądowe, układy rezonansowe itp. [np. Skøde (1969)]), jednak wspomniana metoda stałego ładunku wydaje się najprostsza w realizacji, a przy tym najstabilniejsza.

Schemat typowego układu, w którym zaimplementowano metodę stałego ładunku przedstawiono na rys. 6.2. Pojemność mikrofonu jest na tym schemacie modelowana kondensatorem C_m , który ładowany jest do napięcia polaryzującego U_0 (w podanym przykładzie wynoszącego +200V) przez rezystor R_1 . Wartość tego rezystora musi być na tyle duża, by częstotliwość graniczna wynikająca ze stałej czasowej R_1C_m leżała



Rys. 6.1. Budowa mikrofonu pojemnościowego.



Rys. 6.2. Struktura stopnia wejściowego przedwzmacniacza sygnału z mikrofonu pojemnościowego.

poniżej zakresu częstotliwości wykorzystywanych w pomiarach. Biorąc pod uwagę, że typowa pojemność jednocelowego mikrofonu pojemnościowego jest rzędu 50 pF, wartość rezystora R_1 jest zwykle dobierana z zakresu od 1 do 50 GΩ. Ponieważ praca z wysokoimpedancyjnymi źródłami sygnału jest niewygodna, zmiennoprądowy sygnał napięciowy będący skutkiem zmian pojemności mikrofonu jest podawany na wejście wtórnika napięciowego. W celu zwiększenia czułości układu, wartość napięcia

polaryzującego powinna być jak największa (widać to bardzo dobrze w podanej dalej zależności (6.5)). Z tego względu wartość tego napięcia w większości pojemnościowych mikrofonów pomiarowych wynosi 200 V. Dalsze jej zwiększanie mogłoby bowiem prowadzić do przebicia. W celu uproszczenia konstrukcji wzmacniacza W_1 , który w przeciwnym razie musiałby pracować przy napięciach wejściowych rzędu 200 V, składowa stała odcinana jest za pomocą kondensatora C_1 , zaś rezystor R_2 ustala punkt pracy wzmacniacza W_1 . Z punktu widzenia sygnałów zmiennoprądowych, czyli w szczególności sygnału mierzonego, rezystor R_2 jest połączony równolegle z R_1 , zmniejszając tym samym stałą czasową określającą dolną częstotliwość graniczną przedwzmacniacza. Z tego względu wartość R_2 jest zwykle dobierana jako zbliżona do R_1 . Dla sygnałów o częstotliwości wyraźnie wyższej od dolnej częstotliwości granicznej przedwzmacniacza ładunek Q zgromadzony na elektrodach mikrofonu można uznać za stały. Zachodzi wtedy:

$$Q = U_0 C_0 = (U_0 + u)(C_0 + c), \quad (6.2)$$

gdzie:

- U_0 – napięcie polaryzacji mikrofonu,
- u – zmiana napięcia wynikająca z odkształcenia membrany,
- C_0 – pojemność mikrofonu przy braku sygnału,
- c – zmiana pojemności mikrofonu wynikająca z odkształcenia membrany.

Biorąc pod uwagę, że:

$$C_m = \frac{\epsilon S}{D}, \quad (6.3)$$

gdzie:

- ϵ – przenikalność elektryczna powietrza,
- D – odległość membrany od elektrody nieruchomej,

S – powierzchnia membrany/elektrody nieruchomej tworzących kondensator,

C_m – pojemność mikrofonu,

zależność (6.2) można zapisać w postaci:

$$U_0 \frac{\varepsilon S}{D_0} = (U_0 + u) \frac{\varepsilon S}{(D_0 + d)}, \quad (6.4)$$

gdzie:

D_0 – odległość membrany od elektrody nieruchomej przy braku sygnału,

d – odchylenie membrany od położenia neutralnego,

co ostatecznie prowadzi do zależności:

$$u = d \frac{U_0}{D_0}, \quad (6.5)$$

z której jednoznacznie wynika, że wprawdzie związek między pojemnością mikrofonu i jego napięciem jest nieliniowy, ale zmiany napięcia na wyjściu mikrofonu są proporcjonalne do odchylenia membrany d .

6.2. Redukcja wpływu szumów

Dla potrzeb niniejszej pracy przyjęto definicję, w której szum jest takim sygnałem niepożądanym, którego źródłem są wewnętrzne zjawiska fizyczne lub chemiczne zachodzące w danym elemencie. Przykładami szumów mogą być zatem szумы termiczne rezystorów, szумы śrutowe występujące w elementach aktywnych itp. Zakłóceniami są natomiast wszelkie sygnały niepożądane wywołane przez obiekty i zjawiska zewnętrzne w stosunku do analizowanego elementu. Najczęściej jako przykład zakłóceń podaje się zakłócenia elektromagnetyczne, które mogą być wywoływane zarówno przez wyładowania atmosferyczne, sieć energetyczną, znajdujące się w pobliżu urządzenia elektryczne lub elektroniczne, jak i przez inne elementy lub obwody występujące w tym samym urządzeniu, co analizowany układ. Należy zauważyć, że w przypadku przyrządów fotoakustycznych duże problemy w realizacji pomiarów mogą sprawiać zakłócenia akustyczne.

W urządzeniach fotoakustycznych zwykle dąży się do maksymalnego zwiększenia czułości. Oznacza to, że przynajmniej niektóre pomiary dokonywane są przy bardzo słabych sygnałach. Tym samym niezwykle istotna jest minimalizacja wpływu wszelkich szumów i zakłóceń. W przypadku przyrządów fotoakustycznych głównymi składnikami szumowymi mierzonego sygnału są:

- szумы własne komory pomiarowej,
- szумы własne detektora (mikrofonu),
- szумы przedwzmacniacza.

Szумы własne komory pomiarowej zależą od co najmniej kilku czynników, w szczególności od konstrukcji komory oraz materiału, z którego została ona wykonana [np. Adams (1988)]. Zakładając w pierwszym przybliżeniu, że szумы własne komory są narzucone z góry przez te czynniki, warto przeanalizować wpływ pozostałych składników szumowych i możliwości ich redukcji.

Szумы własne mikrofonu są pochodną jego konstrukcji, przy czym okazuje się, że w przypadku mikrofonów pomiarowych wraz ze zmniejszaniem średnicy mikrofonu następuje wzrost szumów własnych mikrofonu, zaś w przypadku mikrofonów o takiej samej średnicy mniejsze szумы własne będzie miał mikrofon o wyższej czułości [Brüel & Kjær (1996)]. Oznacza to, że korzystne jest stosowanie mikrofonów o możliwie dużej średnicy i czułości. O ile zalecenie wysokiej czułości mikrofonu jest zgodne z ogólnym dążeniem do uzyskania możliwie największej czułości przyrządu, to zwiększanie średnicy mikrofonu może stanowić problem, gdyż w większości wypadków będzie ono wymuszać wzrost objętości komory, którego skutkiem będzie z kolei spadek czułości urządzenia (patrz np. zależność (5.1)). Analizując parametry przykładowych dostępnych mikrofonów ciśnieniowych można stwierdzić, że wartości czułości dla mikrofonów jedno- i półcalowych są w miarę zbliżone, a dla mikrofonów o mniejszych średnicach wyraźnie spadają. Na przykład w ofercie firmy Brüel & Kjær najwyższa czułość zarówno jedno-, jak i półcalowych mikrofonów ciśnieniowych wynosi 50 mV/Pa, podczas gdy dla mikrofonów ciśnieniowych ćwierćcalowych jest to już tylko 1,6 mV/Pa [Brüel & Kjær (1994, 2007a, 2007b)]. Z tego względu można uznać, że optymalnym wyborem do zastosowań fotoakustycznych są mikrofony półcalowe.

W przypadku przedwzmacniacza o strukturze jak na rys. 6.2 głównymi źródłami szumów są rezystory R_1 i R_2 oraz element aktywny (wzmacniacz). Można to łatwo uwidocznic za pomocą modelu szumowego przedstawionego na rys. 6.3. Z analizy charakterystyk pokazanych na rys. 6.4 wynika przy tym, że dla zakresu niskich częstotliwości (poniżej 1 kHz) dominującą rolę odgrywa szum przedwzmacniacza, zaś dla wyższych – szумы własne mikrofonu. Oznacza to, że dla zakresu niskich częstotliwości czułość pomiarów ograniczaną przez szумы można zwiększyć, poprawiając właściwości szumowe przedwzmacniacza. Porównanie szumów termicznych generowanych przez rezystory R_1 i R_2 oraz element aktywny w przedwzmacniaczu produkowanym przez firmę Brüel & Kjær i dedykowanym do mikrofonów pojemnościowych przedstawiono na rys. 6.5 [Brüel & Kjær (1996)]. Z charakterystyk tych wynika jednoznacznie, że dla niskich częstotliwości o właściwościach szumowych przedwzmacniacza decydują rezystory. Wartość skuteczna napięcia u_n ich szumów termicznych określona jest zależnością:

$$u_n = \sqrt{4kTBR}, \quad (6.6)$$

gdzie:

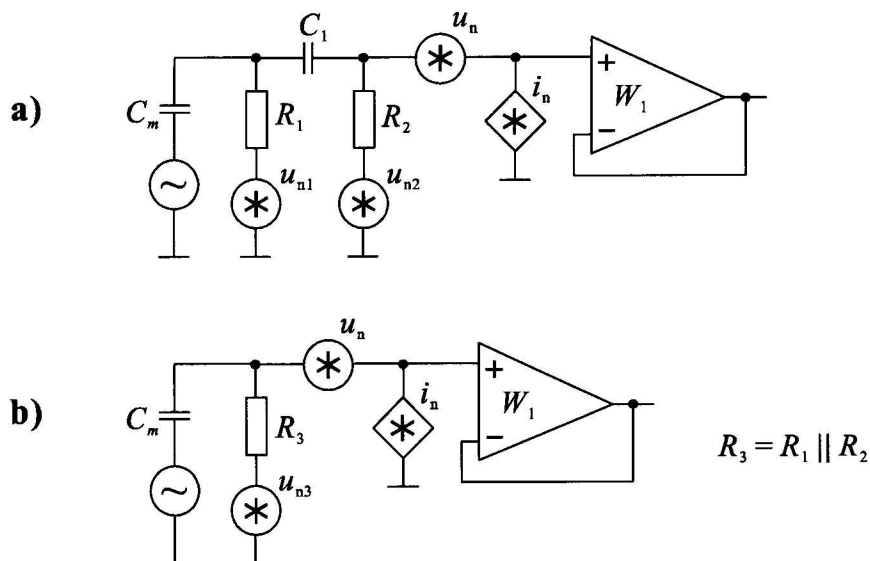
k – stała Boltzmanna ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K),

T – temperatura bezwzględna rezystora,

B – szerokość pasma częstotliwości, dla którego obliczane jest napięcie szumów,

R – wartość rezystancji.

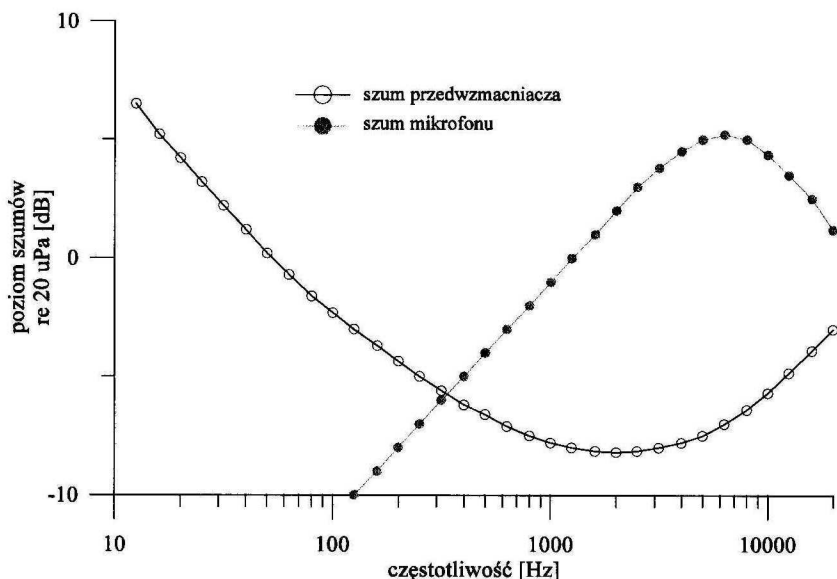
Ponieważ poziom szumów termicznych wzrasta ze wzrostem rezystancji, wydawać by się mogło, że najkorzystniejszym rozwiązaniem będzie zmniejszenie rezystancji R_1 i R_2 do takich wartości, by dolna częstotliwość przedwzmacniacza wynikająca ze stałej czasowej elementów R_1 , R_2 i C_m była równa lub nieco mniejsza od najniższej częstotliwości wykorzystywanej podczas pomiarów. Jednak model przedwzmacniacza z rys. 6.3 (a zwłaszcza jego uproszczona wersja pokazana na rys. 6.3b), pozwala łatwo zauważyć, że o ile wspomniane elementy R_1 , R_2 oraz C_m dla sygnału użytecznego stanowią filtr górnoprzepustowy, to dla szumów termicznych rezystorów R_1 , R_2 pełnią one rolę filtru dolnoprzepustowego. Przy tym, o ile, na mocy zależności (6.6), napięcie skuteczne szumów rośnie z pierwiastkiem z wartości rezystancji, to efektywność filtracji rośnie proporcjonalnie do wartości tejże rezystancji. W konsekwencji oznacza to, że właściwości szumowe przedwzmacniacza z rys. 6.2 będą się poprawiały ze wzrostem jego rezystancji wejściowej, co bardzo dobrze obrazuje rys. 6.6 [Brüel & Kjær (1996)]. Z tego



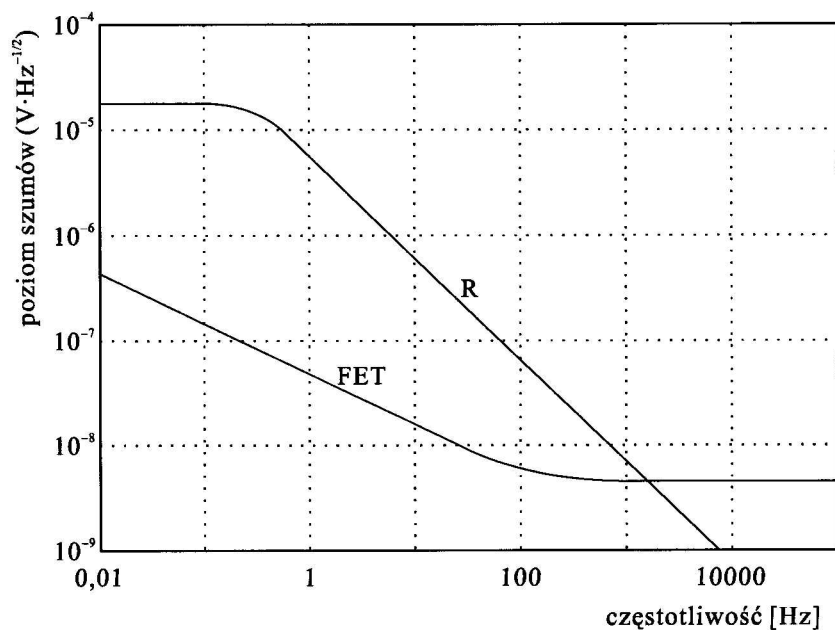
Rys. 6.3. Model sygnałowo-szumowy stopnia wejściowego przedwzmacniacza z rys. 6.2: a) model podstawowy; b) model uproszczony, w którym pojemność C_1 zastąpiono zwarcie, gdyż jest ona dużo większa od C_m (upraszcza to dalszą analizę).

względnie rezystancja wejściowa przedwzmacniacza do pomiarowych mikrofonów pojemnościowych jest zwykle rzędu 10–50 G Ω [Brüel & Kjær (1996)]. Większych wartości się nie stosuje, ponieważ ta sama stała czasowa, która określa dolną częstotliwość graniczną przedwzmacniacza, ogranicza także szybkość ładowania się pojemności mikrofonu i kondensatora separującego C_1 do napięcia polaryzacji, które następuje po załączeniu zasilania urządzenia. Już bowiem dla rezystancji wejściowej przedwzmacniacza wynoszącej 10 G Ω czas ładowania jest rzędu 30 s i wydłuża się odpowiednio dla większych wartości tej rezystancji [Brüel & Kjær (1996)]. Trudno zaś wymagać od użytkownika, żeby z wykonaniem pomiaru czekał dłużej niż kilka minut od momentu załączenia zasilania. Może się w pierwszej chwili wydawać, że skutecznym rozwiązaniem tego problemu byłoby wykorzystanie mikrofonu elektretowego, który nie wymaga polaryzacji napięciem zewnętrznym. W rezultacie można byłoby wówczas całkowicie zrezygnować ze stosowania elementów R_1 , R_2 i C_1 . Niestety, użycie mikrofonu elektretowego nie eliminuje konieczności zastosowania dużej rezystancji na wejściu (zwykle rzędu od 1 do 50 G Ω). Rezystor ten jest łączony równolegle z pojemnością mikrofonu, stanowiąc swoiste zwarcie dla ładunków przypadkowo nagromadzonych na tej pojemności, by o polu elektrycznym wytwarzanym między okładkami mikrofonu decydował wyłącznie ładunek uwięziony w folii elektretowej [Brüel & Kjær (1996)].

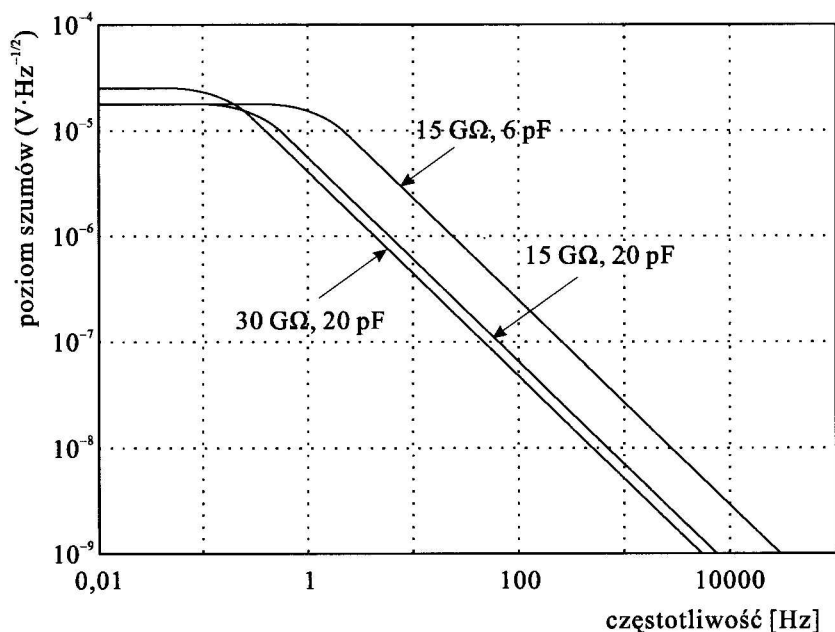
Omawiany problem szumów generowanych przez wysokoomowe rezystory można jednak w znacznej mierze wyeliminować, stosując układ wejściowy jak na



Rys. 6.4. Porównanie poziomu szumów własnych przykładowego półcalowego pojemnościowego mikrofonu pomiarowego i szumów wysokiej klasy przedwzmacniacza do takiego mikrofonu [Brüel & Kjær (1996)].

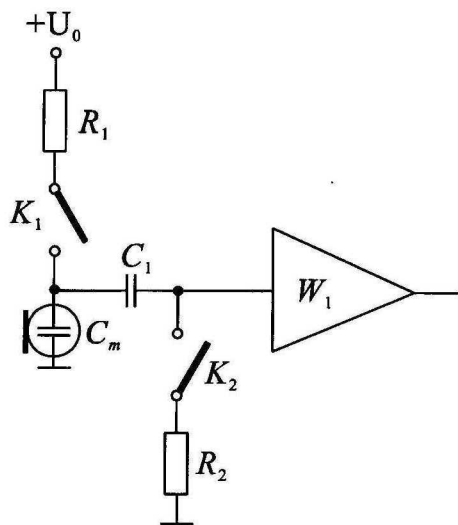


Rys. 6.5. Porównanie poziomu szumów rezystorów wejściowych i elementu aktywnego przedwzmacniacza do mikrofonu pojemnościowego [Brüel & Kjaer (1996)].



Rys. 6.6. Wpływ pojemności mikrofonu i rezystancji wejściowej na poziom szumów przedwzmacniacza do mikrofonu pojemnościowego [Brüel & Kjaer (1996)].

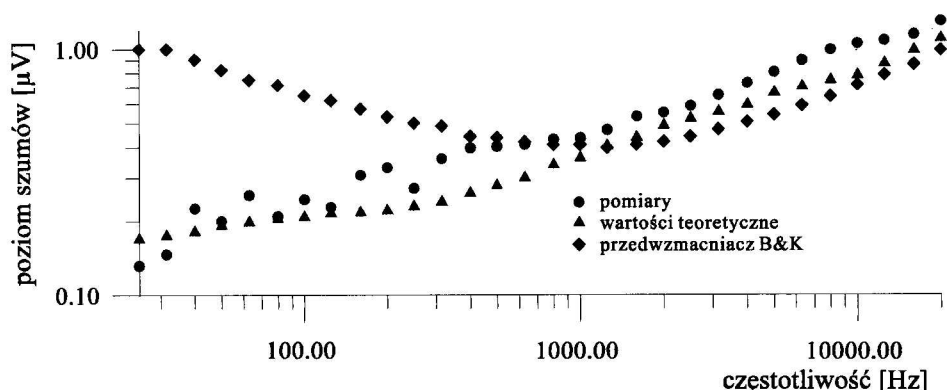
rys. 6.7 [Starecki (2005c)]. Jeśli przed rozpoczęciem pomiaru oba klucze zostaną zwarte, to pojemność mikrofonu zostanie szybko naładowana do wartości napięcia polaryzującego, a napięcie na wejściu wzmacniacza W_1 przyjmie wartość bardzo bliską zeru. Rolą rezystorów R_1 i R_2 jest ograniczenie prądów ładowania do wartości bezpiecznej dla mikrofonu oraz umożliwienie ewentualnego pomiaru tych prądów przez pomiar spadku napięcia na rezystorach. Następnie, na czas pomiaru oba klucze należy rozewrzeć. Ładunek zgromadzony na pojemności mikrofonu będzie się wprawdzie powoli zmieniał wskutek prądów upływu występujących w układzie, ale odpowiedni montaż i dobór wykorzystanych elementów może ograniczyć te prądy upływu do wartości poniżej pikoampera. Dla półcałowego mikrofonu pomiarowego, którego pojemność jest rzędu 18–20 pF, można uzyskać szybkość zmian napięcia na okładkach mikrofonu wynikających z rozptyłu ładunku na poziomie poniżej 1 mV/s. Oznacza to, że podczas wykonywania pomiaru trwającego minutę wartość napięcia polaryzacji mikrofonu zmieni się o co najwyżej 60 mV, co dla napięcia polaryzacji równego 200 V odpowiada w pełni akceptowalnemu błędowi pomiaru na poziomie 0,06%. Podobna sytuacja występuje na wejściu wzmacniacza W_1 , gdzie oprócz prądów upływu należy jeszcze dodatkowo uwzględnić prąd wejściowy (prąd polaryzacji) wzmacniacza. Z tego względu wzmacniacz ten należy dobierać nie tylko pod kątem możliwie małych szumów, lecz przede wszystkim małych prądów wejściowych. Nie stanowi to dużego problemu. Można np. stosunkowo łatwo znaleźć wzmacniacze operacyjne o typowej wartości prądów wejściowych w temperaturze pokojowej rzędu zaled-



Rys. 6.7. Struktura przedwzmacniacza sygnału z mikrofonu pojemnościowego umożliwiająca zmniejszenie szumów stopnia wejściowego [Starecki (2006b)].

wie pojedynczych femtoamperów oraz względnie niskim poziomie napięciowego i prądowego współczynnika szumów (np. LMC 662 firmy National Semiconductor). Przy tak niskich wartościach prądów upływu krytyczny jest dobór wszystkich elementów, w szczególności kluczy oraz kondensatora separującego, oraz ich montażu pod kątem minimalizacji upływności (bardzo dobre efekty można uzyskać stosując montaż powietrzny). Między innymi dlatego klucze nie powinny być półprzewodnikowe i z tego względu w testowym rozwiązaniu użyty został subminiaturowy przełącznik G6K firmy Omron o rozmiarach 5,2 x 6,5 x 10 mm. Zrealizowany w ten sposób przedwzmacniacz pozwalał pierwotnie na wykonywanie pomiarów ciągłych o czasie trwania rzędu 30 s (układ

testowany był w temperaturze pokojowej), ale po wymianie kondensatora separującego C_1 z ceramicznego na styrofleksowy czas ten wzrósł do ponad godziny (!). Zgodnie z przewidywaniami, o szumach tak zaprojektowanego układu decydują parametry szumowe wzmacniacza użytego w pierwszym stopniu (LMC 662). Charakterystykę szumową skonstruowanego przedwzmacniacza przedstawiono na rys. 6.8. Na rys. 6.8 zamieszczono również wartości teoretyczne trzeciego widma szumów wyliczone w oparciu o podaną przez producenta typową charakterystykę szumów napięciowych układu LMC 662. Są one nieco niższe od wartości zmierzonych, należy jednak wziąć pod uwagę, że w obliczonym teoretycznym widmie szumów nie zostały uwzględnione szumy prądowe (firma National Semiconductor nie zamieszcza charakterystyki szumów prądowych układu LMC662, podając jedynie ich typową wartość dla częstotliwości 1 kHz) oraz że użyty egzemplarz mógł mieć parametry szumowe nieco inne niż typowe wartości podawane w danych katalogowych. Porównanie widma szumów skonstruowanego układu z parametrami komercyjnego przedwzmacniacza firmy Brüel & Kjær pozwala jednoznacznie stwierdzić, że dla niskich częstotliwości osiągnięte parametry szumowe zaproponowanego rozwiązania są wyraźnie lepsze od wartości uzyskanych w profesjonalnej konstrukcji, znanej przecież z wysokiej jakości produktów, firmy Brüel & Kjær. Warto przy tym zauważyć, że skala na osi pionowej rys. 6.8 jest logarytmiczna i dla wyższych częstotliwości (gdzie, jak już pokazano, o szumach decydują parametry mikrofonu, a nie przedwzmacniacza – rys. 6.4) parametry szumowe skonstruowanego urządzenia są tylko o około 20% gorsze od przedwzmacniacza firmy Brüel & Kjær, zaś dla małych częstotliwości różnica jest kilkakrotna na korzyść rozwiązania z rys. 6.7. Warto też zaznaczyć, że typowe poziomy szumów, jakie podawane są w publikacjach z dziedziny fotoakustyki dla częstotliwości modulacji rzędu pojedynczych kHz mają wartości powyżej $100 \text{ nV}/\sqrt{\text{Hz}}$ [np. Gerlach, Amer (1978), Miklós, Lörincz (1989)], co



Rys. 6.8. Tercyjne widmo szumów przedwzmacniacza firmy Brüel & Kjær [Brüel & Kjær (1996)] oraz skonstruowanego przedwzmacniacza do mikrofonów pojemnościowych.

sugeruje, że właściwości szumowe skonstruowanego przedwzmacniacza są znacząco lepsze. Przedwzmacniacz ten bardzo dobrze nadaje się zatem do zastosowań fotoakustycznych.

Źródłem szumów we wzmacniaczu sygnału fotoakustycznego są też oczywiście wszelkie elementy w kolejnych stopniach wzmacniacza, w szczególności rezystancje i elementy aktywne. Jeśli jednak dany stopień wzmacniacza sygnału fotoakustycznego będzie miał wzmocnienie K , to wpływ szumów kolejnego stopnia będzie już K -krotnie mniejszy. Stąd użycie elementów niskoszumnych jest krytyczne w pierwszym stopniu przedwzmacniacza, podczas gdy w kolejnych dobór elementów i rozwiązań układowych pod kątem minimalizacji szumów ma już odpowiednio mniejsze znaczenie.

Innym rozwiązaniem, które prowadzi do poprawy stosunku sygnał-szum jest sumowanie sygnałów pochodzących z wielu mikrofonów [np. Nägele, Sigrist (2000)]. Użycie N mikrofonów dla tej samej fazy sygnału mierzonego pozwala bowiem na uzyskanie N -krotnie wyższego sygnału, podczas gdy jednocześnie napięcie skuteczne szumów ulega zwiększeniu jedynie o pierwiastek z N . Istotnymi ograniczeniami dla tej metody są jednak rozmiary komory i koszt mikrofonów

Ponieważ skuteczne napięcie szumów rośnie ze wzrostem pasma przepustowego wzmacniacza, rozwiązaniem standardowo stosowanym w przyrządach fotoakustycznych jest filtracja. Ze względu na zjawisko aliasingu, ewentualna filtracja cyfrowa musi być poprzedzona odpowiednią filtracją analogową. Filtrację tę warto przy tym zrealizować przed ostatnim stopniem wzmacniającym, gdyż zwłaszcza w przypadku filtracji wąskopasmowej połączonej z pracą toru sygnałowego z maksymalną czułością, usunięcie z sygnału składowych niepożądanych, których amplituda bywa nierzadko wielokrotnie większa od mierzonego sygnału fotoakustycznego, pozwala zazwyczaj na dodatkowe wzmocnienie sygnału przed poddaniem go konwersji A/C. W przypadku gdy projektowane urządzenie ma być wykorzystywane w różnych warunkach pracy, celowe jest użycie filtrów przestrajanych [np. Starecki, Grajda (2006), Starecki i in. (2006)], przy czym, ze względu na wysoki poziom szumów własnych, nie powinny do tego celu być stosowane filtry z przełączanymi pojemnościami. Dalsza poprawa stosunku sygnał-szum odbywa się przez zastosowanie detekcji synchronicznej.

6.3. Redukcja wpływu zakłóceń

Redukcję wpływu zakłóceń na mierzony sygnał należy rozważać dwojako. Po pierwsze jako zmniejszanie wpływu zewnętrznych sygnałów zakłócających, po drugie zaś jako minimalizację zakłóceń wytwarzanych przez poszczególne moduły projektowanego systemu fotoakustycznego, które także mogą oddziaływać na mierzony sygnał. Należy bowiem wziąć pod uwagę, że poziom sygnału fotoakustycznego na wyjściu mikrofonu jest nierzadko rzędu pojedynczych mikrowoltów,

a nawet mniejszy i bywa wzmacniany 10 000 lub więcej razy. W tej sytuacji zakłócenia, które przenikną do stopni wejściowych, nawet jeśli będą miały stosunkowo niedużą amplitudę, mogą w istotny sposób ograniczyć czułość pomiarową przyrządu.

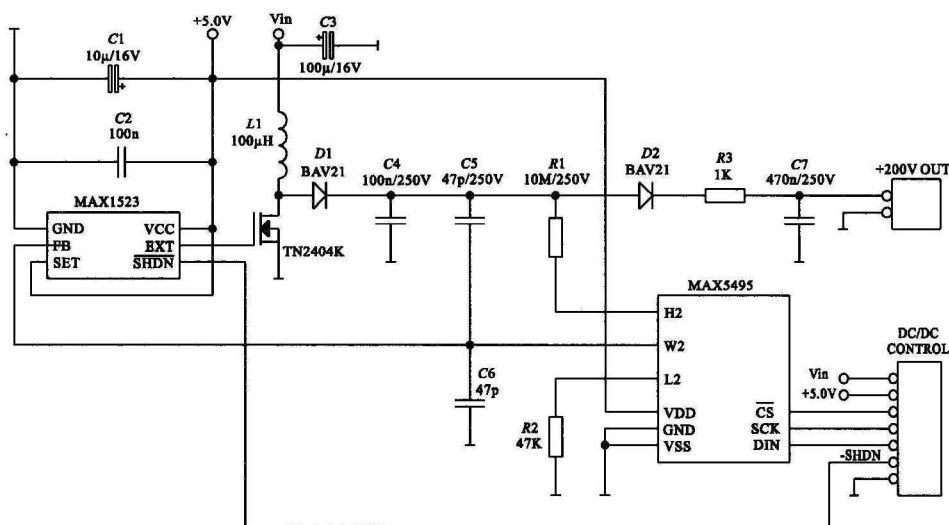
Klasycznymi metodami redukcji zakłóceń elektromagnetycznych są ekranowanie i uziemianie. Techniki te muszą być stosowane w urządzeniach fotoakustycznych, zwłaszcza w odniesieniu do bloków najbardziej wrażliwych na zakłócenia, jak np. przedwzmacniacz mikrofonowy. Wszelkie połączenia w tych blokach powinny być możliwie najkrótsze, żeby zminimalizować indukowanie się w nich napięć od zakłóceń elektromagnetycznych. Szczegółowy przegląd ogólnych metod redukcji zakłóceń w urządzeniach elektronicznych można znaleźć np. w pracach Otta (1979) czy Hasse i in. (1995).

Niezwykle istotna, czy wręcz krytyczna, jest bardzo dobra stabilizacja napięć zasilania, staranne odsprzęganie i filtracja tych napięć, zwłaszcza w pierwszych stopniach przedwzmacniacza oraz stosowanie w nich elementów o możliwie wysokim współczynniku tłumienia wpływu zasilania (PSRR). Warto bowiem zauważyć, że nawet przy stosunkowo wysokiej wartości PSRR rzędu 80 dB wzmocnienie toru sygnału fotoakustycznego wynoszące 10 000 powoduje, że poziom zakłóceń pochodzących z zasilania a obecnych na wyjściu toru sygnałowego będzie taki sam jak poziom tych zakłóceń mierzony bezpośrednio na liniach zasilających.

W celu eliminacji zakłóceń przenoszonych w obrębie układów o wspólnej masie, bloki analogowe zawierające cały tor wzmacniania sygnału fotoakustycznego do przetwornika A/C włącznie, warto odseparować galwanicznie od reszty urządzenia. W szczególności powinno się zapewnić separację toru sygnałowego od części cyfrowej i układów sterowania diodami laserowymi lub diodami LED, względnie wszelkich innych układów, w których występuje przełączanie znacznych prądów [np. Starecki, Grajda (2004, 2005)]. Oprócz przenoszenia zakłóceń po liniach zasilania prądy te mogą wywoływać silne zakłócenia elektromagnetyczne przenikające do toru sygnału fotoakustycznego. Jeśli będą to prądy wykorzystywane do modulacji źródła światła, a więc o częstotliwości identycznej z częstotliwością mierzonego sygnału, to pochodzące od nich zakłócenia występujące w sygnale mierzonym będą niemożliwe bądź co najmniej trudne do usunięcia. Z tego względu długość przewodów i ścieżek wysokoprądowych należy redukować do niezbędnego minimum oraz, w miarę potrzeb, stosować ich ekranowanie. Należy także uwzględnić, że bardzo szybkie przełączanie dużych prądów jest niekorzystne, gdyż szybsze narastanie prądu powoduje indukowanie się silniejszych impulsów zakłócających. Jeśli są one zauważalne, można rozważyć wprowadzenie do układu rozwiązań ograniczających szybkość narastania i opadania prądu.

Istotnym źródłem zakłóceń w układach elektronicznych są przetwornice impulsowe. Z tego powodu, w miarę możliwości należy unikać ich stosowania, zwłaszcza w blokach analogowych. W razie ich wykorzystywania warto dobrać wysokie częstotliwości ich pracy (w celu łatwiejszej filtracji dzięki większemu

odstępowi od częstotliwości sygnału fotoakustycznego) i starannie je ekranować. Całkowita eliminacja przetwornic impulsowych może nie być łatwa, zwłaszcza w przypadku wykorzystywania mikrofonów pojemnościowych polaryzowanych za pomocą napięcia rzędu 200V. Jednak przy odpowiedniej konstrukcji tych przetwornic możliwe jest ich wyłączenie na czas realizacji pomiaru. Przykładowe rozwiązanie układowe takiej przetwornicy pokazano na rys. 6.9 [Starecki 2006a]. Najistotniejszym elementem tego rozwiązania jest dioda D_2 o niskiej upływności i wysokim maksymalnym napięciu wstecznym, która separuje kondensator C_7 utrzymujący napięcie polaryzacji mikrofonu od reszty układu. Dzięki takiemu rozwiązaniu, szybkość zmian napięcia wyjściowego wskutek rozładowywania się kondensatora C_7 zależy głównie od jego pojemności i prądu upływu diody. W przypadku pojemności kondensatora rzędu 470 nF i diody BAV 21, której typowa wartość upływności w temperaturze pokojowej wynosi 30 nA, czas, po którym napięcie polaryzacji 200V obniży się zaledwie o jeden procent wynosi ok. 30 s. Po tym czasie pomiar można na chwilę przerwać, a przetwornicę załączyć, by uzupełnić ładunek na kondensatorze i przywrócić nominalną wartość napięcia polaryzacji. Układ MAX 5495 jest 10-bitowym potencjometrem cyfrowym, który pozwala na regulację napięcia wyjściowego w zakresie ok. 140–240 V z rozdzielczością 0,1 V. Oprócz możliwości wykonywania pomiarów przy napięciu polaryzacji mikrofonu różnym od nominalnego (napięcie polaryzacji wpływa na czułość, ale także na charakterystykę częstotliwościową mikrofonu), programową regulację napięcia wyjściowego można wykorzystać w ten sposób, że znając przewidywany czas realizacji pomiaru, a także szybkość zmian napięcia wyjściowego wskutek upływu ładunku



Rys. 6.9. Zrealizowany układ wytwarzania napięcia polaryzacji dla mikrofonów pojemnościowych [Starecki (2006a)].

kondensatora C_7 , napięcie wyjściowe można ustawić na wartość odpowiednio wyższą od nominalnej i tak dobraną, by średnia wartość napięcia wyjściowego w czasie realizacji pomiaru była możliwie bliska żądanej wartości nominalnej tego napięcia. Uśrednianie mierzonego sygnału fotoakustycznego, np. za pomocą układu uśredniającego wielopunktowego, pozwoli wówczas na częściową kompensację błędów pomiaru wynikających ze zmiany napięcia polaryzującego mikrofonu.

Odrębnym źródłem problemów w pomiarach fotoakustycznych są zewnętrzne zakłócenia akustyczne. Ich poziom może być zredukowany przez użycie komory o względnie dużej masie i choćby częściowe odizolowanie jej od drgań przenoszonych przez podłoże, stosowanie dodatkowych ekranów akustycznych, rezygnację z komór otwartych lub użycie filtrów akustycznych na wlotach i wylotach komory i wreszcie zastosowanie detekcji różnicowej [np. Cahen i in. (1978), Busse, Herboeck (1979), Zeninari i in. (1999)]. Wyjątkowo uciążliwe są zakłócenia akustyczne o częstotliwości równej lub zbliżonej do częstotliwości modulacji wiązki światła. Szczególnym tego przypadkiem są zakłócenia generowane przez modulatory lub źródła światła używanego w pomiarach – np. będące efektem naprężeń termicznych wynikających z impulsowego przepływu prądu przez diodę laserową lub LED [Chey i in. (1987)]. Z tego powodu elementy te nie powinny być wbudowane ani mocowane bezpośrednio do komory pomiarowej.

6.4. Optymalizacja parametrów modulacji wiązki światła pod kątem detekcji sygnału fotoakustycznego

6.4.1. Wybór częstotliwości modulacji

Parametry modulacji wiązki światła wydają się mieć mało wspólnego z torem detekcji sygnału fotoakustycznego, jednak, jak się okazuje, ich optymalny wybór jest także w pewnej mierze determinowany przez właściwości tego toru. Zależność (5.1) określająca poziom sygnału na wyjściu umieszczonego w komorze detektora mogłaby sugerować, że optymalnym rozwiązaniem jest wybranie najniższej możliwej częstotliwości modulacji. I choć znane są rozwiązania, w których stosowano częstotliwości modulacji rzędu 1 Hz, a nawet poniżej [Deaton i in. (1975), Schleusener i in. (1975)], to już sam fakt występowania szumów $1/f$ przedwzmacniacza sugeruje, że zmniejszanie częstotliwości modulacji poniżej częstotliwości granicznej tych szumów, która w przedwzmacniaczach mikrofonowych jest zwykle rzędu kilkudziesięciu Hz, ma sens ograniczony. Dodatkowym argumentem przemawiającym za wyborem częstotliwości modulacji wiązki rzędu przynajmniej kilkuset Hz są niemal wszechobecne zakłócenia pochodzące od sieci energetycznej 50 Hz. W przypadku użycia komory rezonansowej z falą stojącą istotne jest także to, że przy niskich częstotliwościach długości fal akustycznych, a tym samym rozmiary komory, będą znaczne.

Górne ograniczenie częstotliwości modulacji wiązki wynika między innymi z zakresu pracy detektora. W przypadku mikrofonu jednocalowego jest to zazwyczaj zaledwie kilka kHz, a dla półcalowego – w przybliżeniu pasmo akustyczne. Oczywiście można wybrać też detektor piezoelektryczny lub jeszcze mniejszy mikrofon (który będzie miał jednak mniejszą czułość). Podstawowym czynnikiem, który decyduje o stosowaniu niezbyt dużych częstotliwości modulacji światła jest jednak zależność amplitudy sygnału fotoakustycznego od częstotliwości. Warto bowiem uświadomić sobie, że np. dla częstotliwości modulacji 100 kHz, zgodnie ze wzorem (5.1), poziom sygnału fotoakustycznego będzie 1000-krotnie mniejszy niż dla 100 Hz. W większości przypadków stanowi to skuteczny argument za nieco silniejszym ograniczeniem częstotliwości modulacji niżby wynikało to tylko z zakresu częstotliwości pracy detektora. Z powyższych względów na częstotliwość modulacji światła wybierana jest zazwyczaj wartość z zakresu od kilkuset Hz do kilku kHz.

6.4.2. Wybór współczynnika wypełnienia sygnału modulującego

Jak już wspomniano w rozdziale 3.3, istotny wpływ na poziom wzbudzanego sygnału fotoakustycznego ma także kształt sygnału modulującego. Z tego punktu widzenia, w pierwszym przybliżeniu można dokonać podziału modulacji stosowanej w fotoakustyce na pobudzanie impulsowe (z reguły za pomocą krótkich impulsów o dużej mocy, otrzymywanych z laserów impulsowych) oraz modulację ciągłą. W przypadku modulacji ciągłej często stosowanym rozwiązaniem jest użycie źródła emitującego wiązkę o stałym natężeniu, która następnie jest modulowana przez jej okresowe przerywanie, np. za pomocą mechanicznego przerywacza strumienia światła, modulatora elektro- lub akustooptycznego itp. Wprawdzie np. przy odpowiednio dobranym kształcie otworów przerywacza możliwe jest uzyskanie modulacji zbliżonej do sinusoidalnej, to jednak najczęściej otrzymywana jest w ten sposób modulacja zbliżona do prostokątnej. Z rozwinięcia w szereg Fouriera wynika, że dla unipolarnej fali prostokątnej o amplitudzie A oraz współczynniku wypełnienia d amplituda n -tej harmonicznej ma wartość [np. Szabatin (1982), Smith (1999)]:

$$A_n = \frac{2A}{n\pi} \sin(n\pi d). \quad (6.7)$$

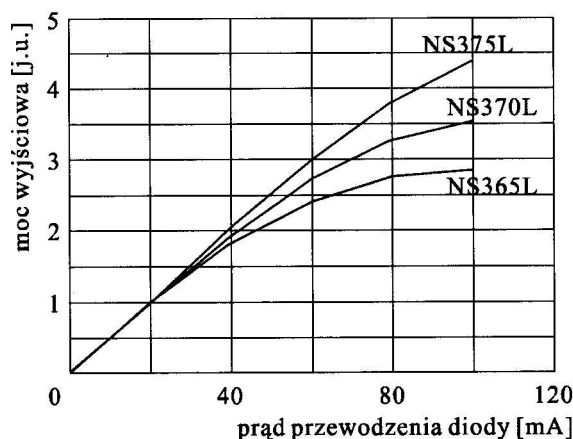
Prowadzi to do oczywistego wniosku, że dla źródła światła emitującego wiązkę ciągłą (o stałym natężeniu) modulowaną zewnątrz i pracy na pierwszej harmonicznej optymalną wartością współczynnika wypełnienia d jest 0,5, dla której $\sin(\pi d)$ osiąga maksimum. Należy jednak zauważyć, że w przypadku źródeł światła umożliwiających modulację bezpośrednią, jak np. półprzewodnikowe diody laserowe lub LED sytuacja może wyglądać już nieco inaczej.

Bezpośrednia modulacja źródła światła oznacza, że zarówno moc rozpraszana w tym elemencie, jak i wyjściowa moc optyczna zmienia się w funkcji czasu. Istotne jest przy tym, że znaczna część, jeśli nie zdecydowana większość producentów elementów półprzewodnikowych pozwala na chwilowe przekraczanie maksymalnej dopuszczalnej mocy traconej w elemencie, jeśli tylko spełnione są pewne dodatkowe warunki – np. by średnia moc tracona w elemencie nie przekraczała wartości maksymalnej mocy dopuszczalnej. To zaś oznacza, że w przypadku modulacji niektórych półprzewodnikowych źródeł światła sygnałem prostokątnym, zmniejszeniu współczynnika wypełnienia modulacji może towarzyszyć, przynajmniej w pewnym zakresie, odpowiedni wzrost prądu przewodzenia diody, który przekłada się ostatecznie na wzrost chwilowej wartości emitowanej mocy optycznej.

W przypadku diod LED emitowana moc optyczna P_{out} zależy głównie od prądu przewodzenia I , przy czym charakterystyka $P_{out}(I)$ zależy od konkretnego elementu i może być silnie nieliniowa (jak np. w przypadku diody NS365L – rys. 6.10). Jednak przynajmniej początkowa część tej charakterystyki, a w przypadku niektórych elementów zdecydowana jej większość (jak np. w przypadku diody NS375L – por. rys. 6.10), może być ze stosunkowo niewielkim błędem przybliżana funkcją liniową:

$$P_{out} \propto I. \quad (6.8)$$

Diody LED są najczęściej oferowane w obudowach z tworzywa sztucznego, co zwykle oznacza, że dla częstotliwości modulacji rzędu kiloherców maksymalna chwilowa wartość prądu przewodzenia I_{max} wynika przede wszystkim z wartości maksymalnej dopuszczalnej mocy traconej w elemencie. Natomiast dla małych częstotliwości jest ona ograniczana przez podaną przez producenta maksymalną



Rys. 6.10. Przykładowa zależność emitowanej mocy optycznej od prądu przewodzenia diod LED.

wartość prądu przewodzenia dla pracy ciągłej I_{CWmax} . Gdyby jednak dla uproszczenia założyć, że nawet dla dowolnie małych częstotliwości modulacji chwilowa wartość prądu przewodzenia może być zwiększana przy zmniejszaniu współczynnika wypełnienia tak, aby tylko:

$$\frac{\int_0^T I(t) dt}{T} \leq I_{CWmax}, \quad (6.9)$$

to dla modulacji sygnałem prostokątnym o współczynniku wypełnienia d maksymalna chwilowa wartość prądu przewodzenia wynosiłaby:

$$I_{max} = \frac{I_{CWmax}}{d}. \quad (6.10)$$

Z oczywistych względów chwilowego prądu przewodzenia nie można zwiększać do nieskończoności, a w związku z tym charakterystyka $I_{max}(d)$ podawana przez producenta ma najczęściej charakter nieliniowy – np. jak na rys. 6.11. Należy jednak zauważyć, że dla współczynników wypełnienia z zakresu 0,2 – 1,0 charakterystyka ta zwykle niewiele odbiega od zależności (6.10). Gdyby założyć, że zależność (6.10) jest spełniona dla dowolnych wartości współczynnika wypełnienia, to podstawiając ją do wzoru (6.7) i przyjmując $n = 1$, dostajemy:

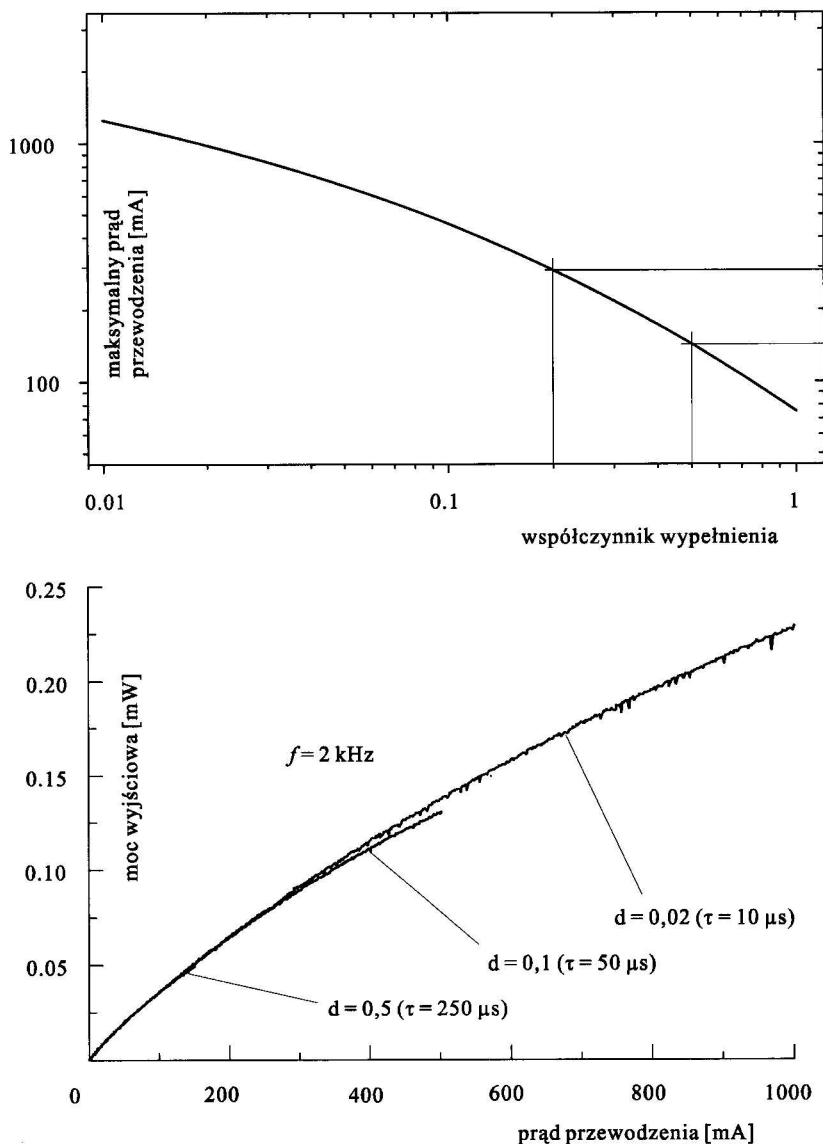
$$I_{1max} = \frac{2}{\pi} \frac{I_{CWmax}}{d} \sin(\pi d), \quad (6.11)$$

gdzie I_{1max} jest maksymalną amplitudą pierwszej harmonicznej prądu płynącego przez diodę. Zatem, jeśli tylko moc emitowanego światła będzie proporcjonalna do prądu płynącego przez diodę, a prąd diody będzie ustalany zgodnie ze wzorem (6.10), to amplitudę pierwszej harmonicznej sygnału fotoakustycznego w funkcji współczynnika wypełnienia sygnału modulującego można określić funkcją $(\sin x)/x$. Oznacza to, że I_{1max} , a w konsekwencji poziom sygnału fotoakustycznego będą osiągały wartości maksymalne dla współczynnika wypełnienia dążącego do zera (rys. 6.12). Przyjęte założenia można wprawdzie uznać za nadmierne uproszczenia, jednak nawet z tak zgrubnej analizy i z rys. 6.10 – 6.12 wynika jednoznacznie, że:

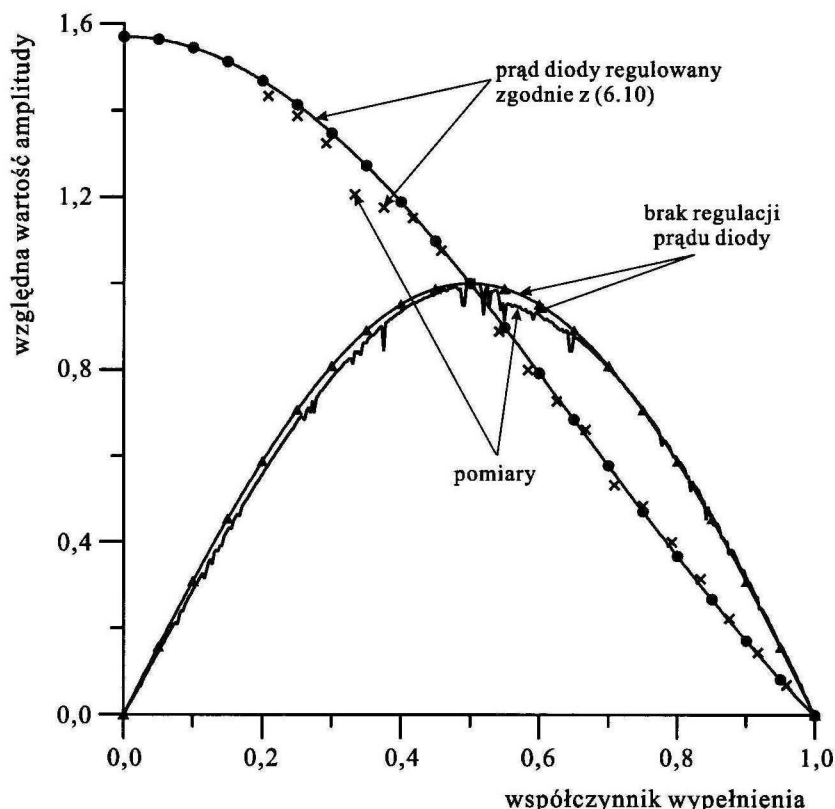
- zwiększanie współczynnika wypełnienia powyżej wartości 0,5 nie ma najmniejszego sensu,
- dla współczynnika wypełnienia z zakresu 0,2 – 1,0 charakterystyki diod LED są zwykle zbliżone do zależności liniowych,
- zmniejszenie współczynnika wypełnienia z 0,5 do wartości 0,2 – 0,25 (z jednoczesnym odpowiednim wzrostem chwilowego prądu przewodzenia) może prowadzić do zwiększenia amplitudy sygnału fotoakustycznego nawet o ponad 40%, podczas gdy ewentualny wzrost amplitudy sygnału wynikający z dalszej redukcji współczynnika wypełnienia będzie już nieznaczny.

W praktyce niewiele półprzewodnikowych źródeł światła spełnia zależność (6.8) oraz (6.10), a jeśli nawet, to tylko w ograniczonych zakresach prądu przewodzenia i częstotliwości. Przykładem takiego elementu może być dioda HSDL-4230, dla której charakterystyka wyjściowej mocy optycznej w funkcji prądu przewodzenia jest idealnie liniowa dla prądów z zakresu 0 – 500 mA, przy

maksymalnym prądzie przewodzenia dla pracy ciągłej wynoszącym 100 mA. Oznacza to, że dla tej diody zależność (6.11) będzie spełniona dla dowolnego współczynnika wypełnienia z zakresu 0,2 – 1,0 (przy częstotliwościach modulacji od 2 kHz wzwyż, zgodnie z ograniczeniem częstotliwościowym narzuconym przez producenta). Niestety, dla większości diod LED charakterystyka $P_{out}(I)$ jest



Rys. 6.11. Przykładowe charakterystyki maksymalnego prądu przewodzenia w funkcji współczynnika wypełnienia oraz wyjściowej mocy optycznej w zależności od prądu przewodzenia diody LED (dioda MIRO 42).



Rys. 6.12. Teoretyczne i zmierzone charakterystyki optycznej mocy diody HSDL-4230 w funkcji współczynnika wypełnienia dla stałej i zwiększanej zgodnie z zależnością (6.10) wartości prądu przewodzenia [Starecki (2008c)]. Pomiarów mocy optycznej dokonano metodą fotoakustyczną (absorpcja przez sproszkowany węgiel) dla częstotliwości modulacji światła równej 2 kHz.

nieliniowa, co utrudnia określenie optymalnego punktu pracy diody, tj. doboru wartości współczynnika wypełnienia na podstawie zależności analitycznej.

6.5. Rejestracja i cyfrowe przetwarzanie sygnałów fotoakustycznych

We wczesnych latach rozwoju fotoakustyki niektóre eksperymenty były realizowane z zastosowaniem tak prostych metod wizualizacji wyniku, jak zwykły oscyloskop. I choć doniesienia o cyfrowej rejestracji sygnału w zastosowaniach fotoakustycznych znane są od dość dawna [np. Starecki (1993a), Starecki (1994a)], to początkowo ten sposób podejścia nie znalazł wielu naśladowców. Dopiero z biegiem lat, prawdopodobnie ze względu na szybki postęp w dziedzinie elektroniki

i cyfrowego przetwarzania sygnałów, zaczęto coraz częściej stosować technikę, w której sygnał fotoakustyczny jest próbkowany i poddawany konwersji analogowo-cyfrowej, a następnie poddawany przetwarzaniu cyfrowemu [np. Schäfer i in. (1997), Bozóki i in. (1999), Arnott i in. (1999), Schmohl i in. (2002), Pushkarsky i in. (2003)].

Wprawdzie, w zależności od konkretnego zastosowania, parametrem niosącym informację o analizowanych właściwościach badanej substancji może być faza sygnału fotoakustycznego [np. Kosterev i in. (2006)], kształt odpowiedzi fotoakustycznej na impulsowe pobudzenie światłem [np. Snoek (1996)] itp., to jednak w znacznej części przypadków parametrem tym jest amplituda pierwszej harmonicznej wzbudzonego sygnału fotoakustycznego. Amplitudę zarejestrowanego cyfrowo sygnału można określić na co najmniej kilka sposobów. Istotny jest zatem wybór takiej metody, która daje najlepsze dopasowanie (najmniejsze błędy) przy możliwie najmniejszych nakładach obliczeniowych. W fotoakustyce najczęściej używanymi do tego celu metodami są szybka transformata Fouriera (FFT) oraz metoda najmniejszych kwadratów (LS). Należy jednak podkreślić, że ich użycie jest często nieoptymalne [np. Schäfer i in. (1997), Bozóki i in. (1999), Arnott i in. (1999)]. Warto zatem dokonać porównania tych dwóch metod, by umożliwić ich efektywne wykorzystanie.

6.5.1. Obliczanie amplitudy sygnału fotoakustycznego za pomocą FFT

Prawdopodobnie metodą najczęściej wykorzystywaną do określania amplitudy pierwszej harmonicznej spróbkowanego sygnału fotoakustycznego jest FFT [np. Schäfer i in. (1997), Bozóki i in. (1999), Santiago i in. (2003), Koskinen i in. (2007)], czyli szybka transformata Fouriera, która jest bardziej efektywnym numerycznie wariantem DFT (dyskretnej transformaty Fouriera). Istotnym ograniczeniem metody jest wymóg równomiernego rozłożenia próbek na osi czasu i całkowitej liczby próbek przypadającej na okres sygnału. Możliwe jest oczywiście obliczenie FFT na podstawie bloku próbek obejmujących niecałkowitą liczbę okresów sygnału, jednak wymaga to zastosowania okien zwiększających nakłady obliczeniowe i zwiększa błędy określenia amplitudy. Ponadto, w przypadku FFT, aby uzyskać możliwie największy zysk obliczeniowy, liczba próbek powinna być potęgą dwójki.

Zespółona transformata DFT jest zdefiniowana jako:

$$X[k] = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} x[n] e^{-j2\pi kn/N}, \quad (6.12)$$

gdzie:

$x[n]$ – wartości próbek sygnału,

$X[k]$ – zespolona wartość widma sygnału dla pulsacji unormowanej $2\pi k/N$,

N – liczba próbek na okres sygnału.

Z powyższej definicji wynika, że obliczenie DFT sygnału na podstawie ciągu jego N próbek wymaga wykonania N^2 zespolonych mnożeń, co daje 16384 mnożeń dla sygnału składającego się z zaledwie 128 próbek. Implementacja FFT w jej podstawowej postaci redukuje liczbę mnożeń do $N \log_2 N$, przy czym liczba ta może być jeszcze bardziej zmniejszona w przypadku zastosowania bardziej wyrafinowanych algorytmów. Na przykład algorytm radix-2 redukuje liczbę mnożeń do $N/2 \log_2 N$, radix-4 do $3N/8 \log_2 N$ itd. [Smith (1999), Jankowscy (1981)].

Wprawdzie w niektórych rozwiązaniach konstrukcyjnych przyrządów fotoakustycznych częstotliwość modulacji wiązki światła jest zmienna (np. w przypadku samodostrajania się częstotliwości modulacji do częstotliwości rezonansowej komory [np. Borowski, Starecki (2008a, b)]), to jednak w większości typowych rozwiązań (wyłączając technikę FTIR PAS w odmianie *rapid-scan*), częstotliwość modulacji źródła światła jest ustalona i względnie stabilna. Co więcej, zwłaszcza gdy wykorzystywana jest bezpośrednia modulacja źródła światła sygnałem elektrycznym (np. w przypadku diod laserowych i LED, ale także modulatorów elektro- lub akustooptycznych), możliwe jest uzyskanie wspomnianej już wcześniej (patrz rozdz. 4.5.2 i nast.) precyzyjnej synchronizacji próbkowania z sygnałem modulującym. W takim przypadku częstotliwość próbkowania można dobrać tak, by zbierane bloki próbek zawierały całkowitą liczbę okresów sygnału, a nawet tak, by liczba próbek przypadająca na okres sygnału była potęgą dwójki. Główną zaletą takiego rozwiązania jest wyeliminowanie konieczności wstępnej obróbki sygnału za pomocą okien, a tym samym przyspieszenie obliczeń.

Jak już wspomniano w p. 6.2, istotnym problemem występującym praktycznie we wszystkich zastosowaniach fotoakustyki jest konieczność redukcji szumów, których poziom ma bezpośredni wpływ na czułość przyrządu. Jedną z metod, którą można wykorzystać w celu poprawy stosunku sygnał-szum jest uśrednianie otrzymywanych widm FFT po realizacjach [np. Smith (1999)].

Przyjmując założenie, że pobieranie próbek jest tak zsynchronizowane, że w każdej realizacji sygnału próbkowanego przesunięcie fazowe jest identyczne, można przedstawić i -tą realizację $x_i[n]$ zaszumionego sygnału spróbkowanego $x[n]$ w postaci sumy $x_i[n] = s[n] + n_i[n]$, gdzie $s[n]$ jest deterministyczną użyteczną składową bezszumną, zaś $n_i[n]$ jest i -tą realizacją losową składowej szumowej $n[n]$. Skoro przekształcenie Fouriera jest operacją liniową [np. Szabatin (1982)]:

$$\mathcal{F}(ax[n] + by[n]) = a\mathcal{F}(x[n]) + b\mathcal{F}(y[n]), \quad (6.13)$$

to uśrednioną po k realizacjach transformatę FFT zarejestrowanego spróbkowanego sygnału fotoakustycznego można przedstawić w postaci:

$$\frac{\sum_{i=0}^{k-1} \mathcal{F}(x_i[n])}{k} = \frac{\sum_{i=0}^{k-1} \mathcal{F}(s[n] + n_i[n])}{k} = \mathcal{F}(s[n]) + \mathcal{F}\left(\sum_{i=0}^{k-1} n_i[n]\right). \quad (6.14)$$

Pierwszy składnik we wzorze (6.14) jest widmem FFT składowej użytecznej, drugi natomiast jest widmem FFT składowej szumowej przeskalowanym w stosunku do nieuśrednionego widma tej składowej o czynnik $1/\sqrt{k}$. Uśrednienie widma spróbowanego sygnału fotoakustycznego po k realizacjach poprawia zatem amplitudowy stosunek sygnał-szum $\sqrt{k}$ -krotnie. Uwzględniając przy tym, że przy przyjętych założeniach uśrednianie widm daje wyniki tożsame z obliczeniem pojedynczej transformaty z przebiegów uśrednionych po realizacjach, należy uznać, że z punktu widzenia numerycznej efektywności lepsze jest to drugie podejście, czyli wstępne uśrednienie odpowiadających próbek kolejnych przebiegów, po którym następuje obliczenie transformaty FFT z uśrednionego przebiegu. Z tej samej przyczyny, zamiast obliczania transformaty FFT na podstawie ciągu próbek obejmującego M okresów mierzonego sygnału, wydajniejsze obliczeniowo jest wstępne uśrednienie ich po M okresach, gdyż wówczas transformata będzie liczona z M -krotnie mniejszej liczby próbek.

Wreszcie, należy zauważyć, że jeśli jedynym interesującym parametrem zarejestrowanego przebiegu jest amplituda lub faza jego podstawowej harmonicznej, to obliczanie całej FFT nie ma większego sensu, gdyż znacznie bardziej oszczędne numerycznie jest wówczas obliczenie DFT dla pojedynczego punktu z dziedziny częstotliwości. Na przykład, jeśli zebrany zestaw próbek zawiera pojedynczy okres mierzonego sygnału, wystarczy policzyć tylko próbkę widmową $X[1]$:

$$X[1] = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} x[n] e^{-j2\pi n/N}, \quad (6.15)$$

do czego potrzebnych jest zaledwie N zespolonych mnożeń. Uwzględniając dodatkowo, że urojone części wektora próbek sygnału $x[n]$ są zerami, algorytm można jeszcze dwukrotnie przyspieszyć przez jego implementację na liczbach rzeczywistych (pojedyncze mnożenie dwóch liczb zespolonych wymaga wykonania czterech mnożeń i dwóch dodawań liczb rzeczywistych, a ponad połowa tych operacji może być pominięta, wiedząc że dla wszystkich n zachodzi $\text{Im}(x[n]) = 0$):

$$X[1] = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} x[n] (\cos(2\pi n/N) - j \sin(2\pi n/N)). \quad (6.16)$$

Ostatecznie amplitudę pierwszej harmonicznej zarejestrowanego sygnału można zatem obliczyć jako:

$$A[1] = 2 |X[1]| = \frac{2}{N} \sqrt{\left(\sum_{n=0}^{N-1} x[n] \cos(2\pi n/N) \right)^2 + \left(\sum_{n=0}^{N-1} x[n] \sin(2\pi n/N) \right)^2}, \quad (6.17)$$

przy czym dwójka w powyższym wzorze wynika z faktu, że widmo amplitudowe FFT jest symetryczne dla ujemnych i dodatnich częstotliwości, w wyniku czego

moduł $|X[1]|$ jest równy połowie amplitudy pierwszej harmonicznej spróbkowanego sygnału. Chociaż przedstawione wyżej wyrażenie jest na tyle proste, że może być efektywnie zaimplementowana nawet na 8-bitowych mikrokontrolerach, w krytycznych przypadkach możliwa jest dalsza redukcja nakładów obliczeniowych przez zastosowanie bardziej wyrafinowanych algorytmów (np. Goertzel-Reinscha [Jankowski (1981)]).

6.5.2. Obliczanie amplitudy sygnału fotoakustycznego metodą najmniejszych kwadratów

Metoda najmniejszych kwadratów, w przeciwieństwie do FFT, nie narzuca żadnych ograniczeń na odstęp między kolejnymi momentami pobierania próbek. Niemacierzowy algorytm dla trójpłanowego (czyli obliczanego przy znanej częstotliwości) dopasowania spróbkowanego sygnału metodą najmniejszych kwadratów do funkcji sinusoidalnej definiuje amplitudę sygnału jako [IEEE (1994)]:

$$A = \sqrt{A_1^2 + B_1^2}, \quad (6.18)$$

gdzie:

$$A_1 = \frac{\frac{\sum_{i=0}^{N-1} x[i]\alpha_i - \bar{x} \sum_{i=0}^{N-1} \alpha_i}{\sum_{i=0}^{N-1} \alpha_i \beta_i - \bar{\beta} \sum_{i=0}^{N-1} \alpha_i} - \frac{\sum_{i=0}^{N-1} x[i]\beta_i - \bar{x} \sum_{i=0}^{N-1} \beta_i}{\sum_{i=0}^{N-1} \beta_i^2 - \bar{\beta} \sum_{i=0}^{N-1} \beta_i}}{\frac{\sum_{i=0}^{N-1} \alpha_i^2 - \bar{\alpha} \sum_{i=0}^{N-1} \alpha_i}{\sum_{i=0}^{N-1} \alpha_i \beta_i - \bar{\beta} \sum_{i=0}^{N-1} \alpha_i} - \frac{\sum_{i=0}^{N-1} \alpha_i \beta_i - \bar{\alpha} \sum_{i=0}^{N-1} \beta_i}{\sum_{i=0}^{N-1} \beta_i^2 - \bar{\beta} \sum_{i=0}^{N-1} \beta_i}}, \quad (6.19)$$

oraz:

$$B_1 = \frac{\frac{\sum_{i=0}^{N-1} x[i]\alpha_i - \bar{x} \sum_{i=0}^{N-1} \alpha_i}{\sum_{i=0}^{N-1} \alpha_i^2 - \bar{\alpha} \sum_{i=0}^{N-1} \alpha_i} - \frac{\sum_{i=0}^{N-1} x[i]\beta_i - \bar{x} \sum_{i=0}^{N-1} \beta_i}{\sum_{i=0}^{N-1} \alpha_i \beta_i - \bar{\alpha} \sum_{i=0}^{N-1} \beta_i}}{\frac{\sum_{i=0}^{N-1} \alpha_i \beta_i - \bar{\beta} \sum_{i=0}^{N-1} \alpha_i}{\sum_{i=0}^{N-1} \alpha_i^2 - \bar{\alpha} \sum_{i=0}^{N-1} \alpha_i} - \frac{\sum_{i=0}^{N-1} \beta_i^2 - \bar{\beta} \sum_{i=0}^{N-1} \beta_i}{\sum_{i=0}^{N-1} \alpha_i \beta_i - \bar{\alpha} \sum_{i=0}^{N-1} \beta_i}}, \quad (6.20)$$

W powyższych zależnościach wektor $x[i]$ zawiera próbki sygnału pobrane w chwilach t_i , przy czym jeśli ω jest pulsacją zarejestrowanego sygnału, to:

$$\alpha_i = \cos(\omega t_i), \quad \beta_i = \sin(\omega t_i), \quad (6.21)$$

podczas gdy:

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N-1} x[i], \quad \bar{\alpha} = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N-1} \alpha_i, \quad \bar{\beta} = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N-1} \beta_i. \quad (6.22)$$

Warto jednak zauważyć, że jeśli wektor $x[i]$ obejmuje pojedynczy okres mierzonego sygnału, a próbki zostały pobrane w jednakowych odstępach czasowych, to:

$$\bar{\alpha} = \bar{\beta} = \sum_{i=0}^{N-1} \alpha_i = \sum_{i=0}^{N-1} \beta_i = \sum_{i=0}^{N-1} \alpha_i \beta_i = 0, \quad (6.23)$$

oraz

$$\sum_{i=0}^{N-1} \alpha_i^2 = \sum_{i=0}^{N-1} \beta_i^2 = \frac{N}{2}. \quad (6.24)$$

Pozwala to znacznie uprościć podane wcześniej zależności na A_1 i B_1 :

$$\begin{aligned} A_1 &= \frac{\sum_{i=0}^{N-1} x[i] \alpha_i}{\sum_{i=0}^{N-1} \alpha_i \beta_i} - \frac{\sum_{i=0}^{N-1} x[i] \beta_i}{\sum_{i=0}^{N-1} \beta_i^2} = \frac{\sum_{i=0}^{N-1} x[i] \alpha_i \sum_{i=0}^{N-1} \beta_i^2 - \sum_{i=0}^{N-1} x[i] \beta_i \sum_{i=0}^{N-1} \alpha_i \beta_i}{\sum_{i=0}^{N-1} \alpha_i^2 \sum_{i=0}^{N-1} \beta_i^2 - \sum_{i=0}^{N-1} \alpha_i \beta_i \sum_{i=0}^{N-1} \alpha_i \beta_i} = \\ &= \frac{\sum_{i=0}^{N-1} x[i] \alpha_i \sum_{i=0}^{N-1} \beta_i^2}{\sum_{i=0}^{N-1} \alpha_i^2 \sum_{i=0}^{N-1} \beta_i^2} = \frac{2}{N} \sum_{i=0}^{N-1} x[i] \alpha_i, \end{aligned} \quad (6.25)$$

oraz analogicznie:

$$\begin{aligned}
 B_1 &= \frac{\frac{\sum_{i=0}^{N-1} x[i] \alpha_i}{\sum_{i=0}^{N-1} \alpha_i^2} - \frac{\sum_{i=0}^{N-1} x[i] \beta_i}{\sum_{i=0}^{N-1} \alpha_i \beta_i}}{\frac{\sum_{i=0}^{N-1} \alpha_i \beta_i}{\sum_{i=0}^{N-1} \alpha_i^2} - \frac{\sum_{i=0}^{N-1} \beta_i^2}{\sum_{i=0}^{N-1} \alpha_i \beta_i}} = \frac{\sum_{i=0}^{N-1} x[i] \alpha_i \sum_{i=0}^{N-1} \alpha_i \beta_i - \sum_{i=0}^{N-1} x[i] \beta_i \sum_{i=0}^{N-1} \alpha_i^2}{\sum_{i=0}^{N-1} \alpha_i \beta_i \sum_{i=0}^{N-1} \alpha_i \beta_i - \sum_{i=0}^{N-1} \beta_i^2 \sum_{i=0}^{N-1} \alpha_i^2} = \\
 &= \frac{\sum_{i=0}^{N-1} x[i] \beta_i \sum_{i=0}^{N-1} \alpha_i^2}{\sum_{i=0}^{N-1} \beta_i^2 \sum_{i=0}^{N-1} \alpha_i^2} = \frac{2}{N} \sum_{i=0}^{N-1} x[i] \beta_i .
 \end{aligned} \tag{6.26}$$

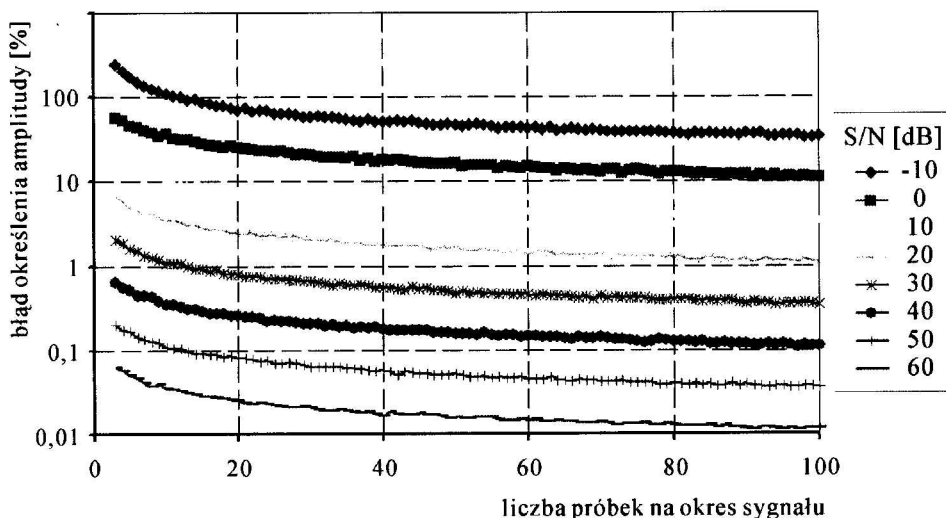
Podstawiając tak uproszczone wzory na parametry A_1 i B_1 do zależności (6.18), dostajemy ostatecznie:

$$A = \frac{2}{N} \sqrt{\left(\sum_{i=0}^{N-1} x[i] \cos(2\pi i/N) \right)^2 + \left(\sum_{i=0}^{N-1} x[i] \sin(2\pi i/N) \right)^2}, \tag{6.27}$$

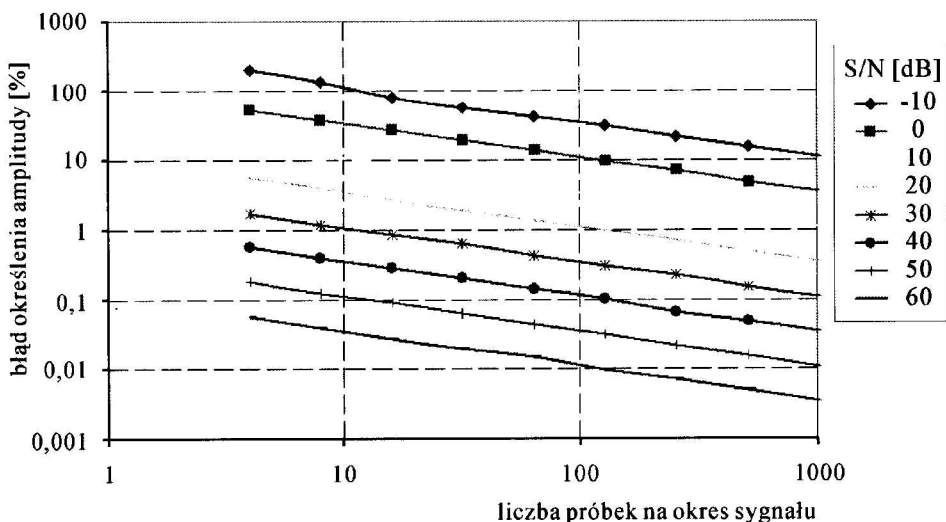
co oznacza, że przy spełnionym założeniu całkowitej liczby okresów w mierzonym sygnale obliczenie DFT dla częstotliwości podstawowej (patrz równanie (6.17)) jest tożsame z określeniem najlepszego dopasowania metodą najmniejszych kwadratów.

6.5.3. Wpływ poziomu szumu oraz liczby próbek na błędy określania amplitudy sygnału fotoakustycznego

Ponieważ technika fotoakustyczna jest często stosowana do detekcji śladowych ilości związków chemicznych, nieodłączną jej cechą jest zaszumienie sygnału pomiarowego. Stosując np. uśrednianie i filtrację, można oczywiście uzyskać poprawę stosunku sygnał-szum, jednakże w przypadku pomiarów bliskich granicznych czułości przyrządu obecność szumu o znacznym poziomie jest nieunikniona. Przydatną informacją jest zatem wpływ stosunku sygnał-szum oraz liczby próbek przypadających na okres rejestrowanego sygnału na błąd określania amplitudy sygnału fotoakustycznego. Na rys. 6.13 oraz 6.14 przedstawiono przykładowe wyniki symulacji średnich błędów określania metodą najmniejszych kwadratów amplitudy sygnału sinusoidalnego zaszumionego szumem białym. Podane wyniki



Rys. 6.13. Błąd określania amplitudy w funkcji liczby próbek (dla małych wartości) przypadającej na okres sygnału przy różnych wartościach stosunku sygnał-szum [Starecki, Owczarek (2007)].



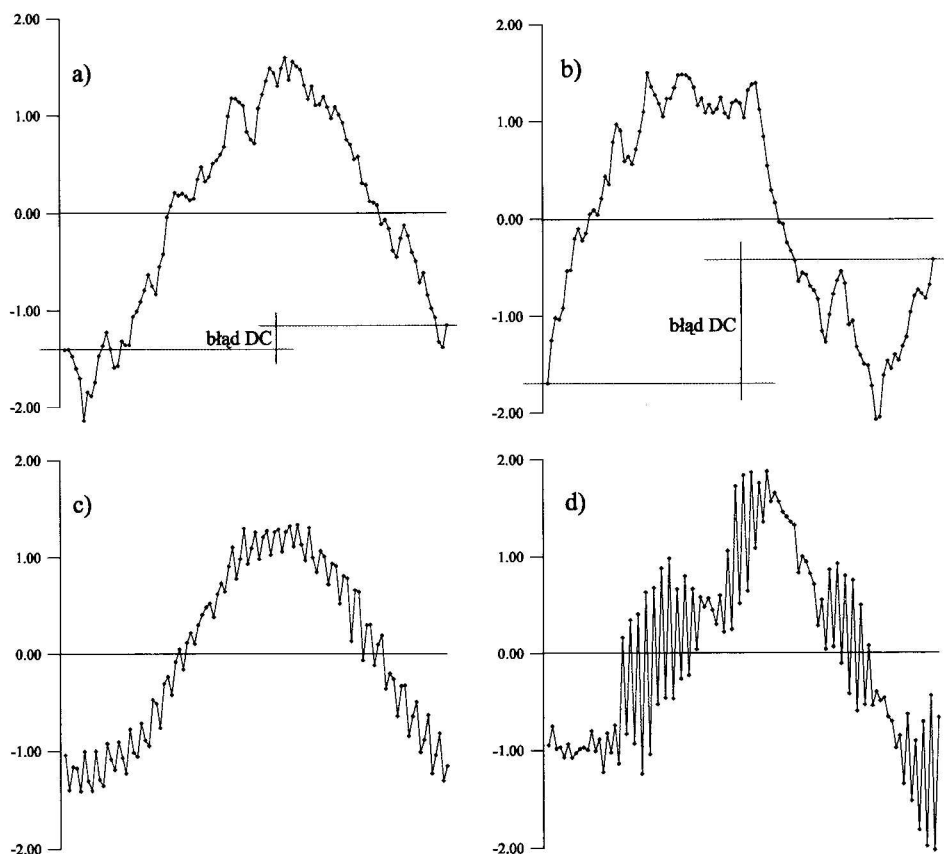
Rys. 6.14. Błąd określania amplitudy w funkcji liczby próbek przypadającej na okres sygnału przy różnych wartościach stosunku sygnał-szum [Starecki, Owczarek (2007)].

dla każdej kombinacji stosunku sygnał-szum (pod pojęciem stosunku sygnał-szum rozumiany jest stosunek amplitudy sygnału mierzonego do wartości skutecznej szumu) i liczby próbek na okres są średnią arytmetyczną liczoną dla 1000

symulacji. Z przedstawionych wyników widać wyraźnie, że wzrost liczby próbek przypadających na pojedynczy okres mierzonego sygnału ma efekt analogiczny do uśredniania sygnału, czyli przy N -krotnym zwiększeniu liczby próbek na okres błąd określenia amplitudy zmniejsza się proporcjonalnie do pierwiastka z N . Jak widać z rys. 6.14, nawet w przypadku sygnału o amplitudzie poniżej poziomu szumu ($S/N = -10$ dB), przy wysokiej rozdzielczości czasowej rejestracji sygnału (1000 próbek na okres) błędy określenia amplitudy są rzędu zaledwie 10%. Oznacza to, że metoda najmniejszych kwadratów ma bardzo dobre właściwości w odniesieniu do sygnałów silnie zaszumionych. W szczególności może być ona skutecznie wykorzystywana w zastosowaniach fotoakustycznych.

6.5.4. Wpływ dryftu DC na sygnał fotoakustyczny i metody jego redukcji

W pomiarach fotoakustycznych szum objawia się dwojako. Po pierwsze jako szum wysokoczęstotliwościowy, w postaci oscylacji zbieranych próbek wokół rzeczywistego kształtu przebiegu. Po wtóre zaś jako szum niskoczęstotliwościowy – dryft DC, widoczny nawet w obrębie pojedynczego okresu rejestrowanego sygnału. Przykład takiego zarejestrowanego sygnału fotoakustycznego, już po wielokrotnym uśrednianiu po przebiegach, pokazano na rys. 6.15a–b. Dodatkowy problem powstaje w przypadku stroboskopowej rejestracji sygnału fotoakustycznego, w której w danym przebiegu rejestrowana jest co N -ta próbka przebiegu. Efekt wspomnianego dryftu DC, widocznego w obrębie pojedynczego okresu, objawia się wówczas występowaniem skokowych zmian występujących między kolejnymi próbkami (rys. 6.15c–d). Nie ulega wątpliwości, że obecność wymienionych efektów może wpływać na utrudnienia w obserwacji kształtu rejestrowanego przebiegu, a intuicja podpowiada, że dryft DC mierzonego sygnału może być bardzo istotnym źródłem błędów wielopunktowej detekcji jego amplitudy i fazy. W celu choćby częściowego zniwelowania tego efektu i jego wpływu na błędy określania amplitudy można wykorzystać metodę liniowej aproksymacji dryftu DC, w której zakłada się, że wartość dryftu w czasie jest stała. W tym celu można przyjąć, że wartość dryftu DC w obrębie analizowanego okresu sygnału jest równa różnicy wartości między pierwszą i ostatnią próbką (przy założeniu, że zarejestrowany jest pojedynczy okres sygnału). W najmniej korzystnym przypadku, jeśli skrajne punkty zarejestrowanego przebiegu leżą w okolicy przejścia sygnału przez zero, dla których szybkość zmian sygnału jest największa – błąd metody takiego określenia wartości dryftu DC wynosi $1/N$, gdzie N jest liczbą próbek na okres, czyli np. dla N rzędu 100 błąd ten wynosi około 1%. Warto jednak zaznaczyć, że np. znając charakterystykę częstotliwościową komory lub wykonując wstępne pomiary kalibracyjne dla sygnału o dużym poziomie, można dość precyzyjnie określić fazę rejestrowanego sygnału fotoakustycznego. Następnie można



Rys. 6.15. Przykłady zarejestrowanych pojedynczych okresów sygnałów fotoakustycznych: a) sygnał ze stosunkowo małym dryftem składowej stałej, b) sygnał ze znacznym dryftem składowej stałej, c) sygnał z efektem próbkowania stroboskopowego przy względnie małej wartości dryftu DC, d) sygnał z efektem próbkowania stroboskopowego przy większym poziomie dryftu DC [Starecki (2005b)].

tak dobrać punkt pracy układu uśredniającego wielopunktowego, by skrajne punkty rejestrowanego przebiegu przypadły na minimum lub maksimum tego przebiegu, gdzie szybkość zmian sygnału jest najmniejsza, i w ten sposób zminimalizować błąd redukcji dryftu wynikający z samej metody. W celu zmniejszenia wpływu szumu wysokoczęstotliwościowego na określanie wartości dryftu DC, do obliczenia wartości tego dryftu można wziąć uśrednione wartości kilku skrajnych próbek zarejestrowanego przebiegu. Liczbę takich próbek wziętych do uśrednienia należy jednak dobrać odpowiednio do liczby próbek przypadających na okres sygnału. Znając wartość dryftu DC między skrajnymi punktami zarejestrowanego przebiegu i zakładając jego liniowy charakter, można go skompensować przez wykonanie dla każdej próbki operacji [np. Starecki (2005b)]:

$$s_i := s_i - \frac{DC \cdot i}{N}, \quad (6.28)$$

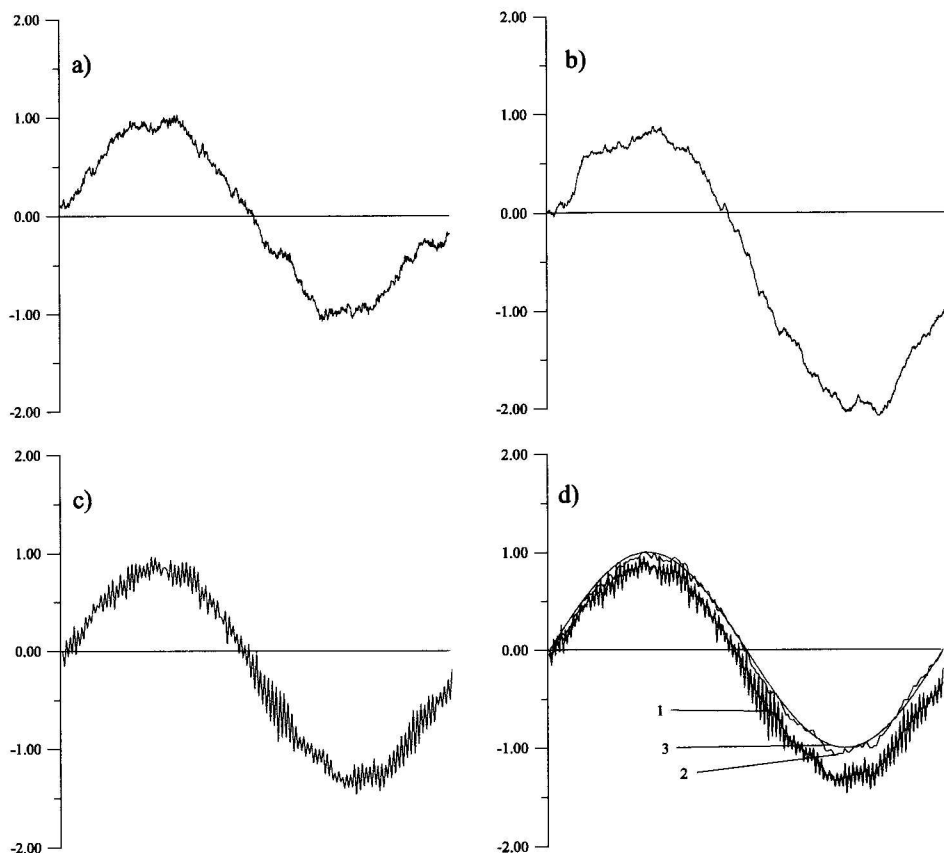
gdzie:

- s_i – wartość i -tej próbki,
- DC – obliczona wartość dryftu DC,
- N – liczba próbek na okres.

Podany algorytm pozwala skompensować pełnookresowy dryft DC rejestrowanego sygnału. Znając dokładnie miejsca przejść sygnału przez zero, można pokusić się o kompensację półokresową, w której wartość dryftu DC i jego odpowiednia kompensacja odbywa się oddzielnie dla dodatniej i ujemnej połówki zarejestrowanego sygnału. Należy jednak pamiętać o tym, że w okolicy przejść przez zero szybkość zmian sygnału jest największa, może się zatem okazać, zwłaszcza przy niezbyt dużej czasowej rozdzielczości rejestracji przebiegu, że ewentualne zyski z kompensacji półokresowej są mniejsze niż błąd metody.

Efekt dryftu DC, który w przypadku stroboskopowej rejestracji sygnału fotoakustycznego objawia się występowaniem skokowych zmian występujących między kolejnymi próbkami, można łatwo usunąć stosując filtrację typu *moving average*, w której liczba kolejnych próbek wchodzących do średniej wynosi N , jeśli omawiana rejestracja stroboskopowa rejestruje co N -tą próbkę przebiegu. Przykład sygnału przed i po takiej filtracji pokazano na rys. 6.16d. Należy jednak pamiętać, że stosowanie tej filtracji ma sens przede wszystkim w odniesieniu do sygnałów, które mają być wizualizowane. Operacja obliczania amplitudy w przypadku stroboskopowej rejestracji sygnału nie powinna być bowiem przeprowadzana na wektorze próbek ułożonych w pojedynczy okres (czyli powstałym przez odpowiednie przesortowanie próbek), lecz na wektorze próbek przed sortowaniem, czyli obejmującym N okresów (z którego można usunąć dryft pełnookresowy). Podobnie rzecz ma się w odniesieniu do szumów wysokoczęstotliwościowych, które mogą być usunięte przez cyfrową filtrację dolnoprzepustową. Ponieważ jednak metoda najmniejszych kwadratów bardzo skutecznie eliminuje szumy wysokoczęstotliwościowe, przeto stosowanie takiej filtracji ma sens głównie wtedy, gdy spróbkowany sygnał fotoakustyczny ma być wizualizowany.

W celu oszacowania wpływu wymienionych czynników na dokładność określania amplitudy w przypadku wielopunktowej detekcji amplitudy zastosowano symulację komputerową. Dla uproszczenia przyjęto, że bezszumny sygnał fotoakustyczny ma kształt idealnej sinusoidy. W celu minimalizacji błędów wynikających z małej liczby próbek na okres sygnału symulacje przeprowadzono dla rozdzielczości czasowej rzędu 1000 próbek na okres sygnału. Wysokoczęstotliwościową składową szumową wytworzono przez dodawanie do kolejnych próbek sygnału sinusoidalnego wartości losowych z przedziału $(-0,5; 0,5)$ mnożonych przez współczynnik k_H , określający wagę tego szumu w stosunku do amplitudy sygnału



Rys. 6.16. Przykłady symulowanych sygnałów fotoakustycznych: a) ze stosunkowo małym dryftem składowej stałej, b) ze znacznym dryftem składowej stałej, c) sygnał z efektem próbkowania stroboskopowego i umiarkowanej wartości dryftu DC, d) sygnał z rys. (c) poddany filtracji typu *moving average* (1) oraz usunięciu dryftu DC (2) i porównany z sygnałem sinusoidalnym (3), który stanowił punkt wyjściowy symulacji [Starecki (2005b)].

sinusoidalnego. Symulację dryftu DC uzyskano przez przesuwanie składowej DC tak już wstępnie zaszumionej sinusoidy przez dodawanie innych wartości losowych z przedziału $(-0,5; 0,5)$ mnożonych przez współczynnik k_L . W ten sposób uzyskano możliwość płynnej i niezależnej regulacji obu składowych szumowych. Przykłady wygenerowanych w ten sposób sygnałów testowych pokazano na rys. 6.16a–c.

W celu obliczenia błędów określania amplitudy wprowadzanych przez obecność szumów wykonywano następnie serie symulacji dla ustalonych wartości współczynników k_H i k_L . Każda symulacja była zakończona obliczeniem amplitudy (metodą najmniejszych kwadratów) i określeniem jej błędu względnego, przez odniesienie różnicy amplitudy sygnału zasymulowanego i amplitudy idealnej

sinusoidy stanowiącej podstawę symulacji do amplitudy tej ostatniej. W celu uzyskania reprezentatywnych wartości obliczanych błędów, wartości błędów były uśredniane w ramach każdej serii symulacji. Uzyskane w ten sposób wartości błędów wielopunktowej detekcji amplitudy w funkcji parametrów k_H i k_L zebrano w tabeli 6.1. Analiza tych wyników wykazuje jednoznacznie, że tylko w przypadku małego poziomu niskoczęstotliwościowych składowych szumu, przy dużym poziomie składowych wysokoczęstotliwościowych, pełnookresowa kompensacja dryftu DC nie zmniejsza błędów wielopunktowego określania amplitudy sygnału fotoakustycznego.

Podsumowując zamieszczone w niniejszym rozdziale rozważania, należy stwierdzić, że istotnymi czynnikami konstrukcyjnymi, które mają bezpośredni wpływ na czułość przyrządu fotoakustycznego są zarówno dobór detektora, minimalizacja szumów i zakłóceń toru detekcji, jak i optymalizacja parametrów modulacji wiązki światła. Przedstawione przykładowe rozwiązanie przedwzmacniacza mikrofonowego i analiza wykazująca możliwość uzyskania ponad 40-procentowego wzrostu czułości przez odpowiedni dobór współczynnika wypełnienia sygnału modulującego diodę LED pokazują, jak znaczną poprawę parametrów przyrządów fotoakustycznych można uzyskać za pomocą stosunkowo prostych środków.

Tabela 6.1. Średnie wartości błędów [%] określania amplitudy spróbkowanych sygnałów w zależności od rodzaju wstępnego przetwarzania cyfrowego oraz poziomów wysoko- i niskoczęstotliwościowych składników szumu k_H i k_L .

k_H	k_L	sygnał + szum	usuwanie dryftu DC		filtr
			pełnookresowe	półokresowe	
0,01	0,01	1,41	0,85	0,96	1,42
0,03	0,01	1,44	0,86	0,96	1,44
0,10	0,01	1,42	1,11	1,13	1,42
0,30	0,01	1,45	2,53	2,17	1,45
1,00	0,01	1,77	7,53	6,32	1,78
3,00	0,01	3,53	23,45	19,33	3,53
0,01	0,03	4,55	2,60	2,64	4,56
0,03	0,03	4,59	2,63	2,65	4,60
0,10	0,03	4,50	2,67	2,68	4,51
0,30	0,03	4,50	3,53	3,26	4,51
1,00	0,03	4,57	7,89	6,71	4,57
3,00	0,03	5,54	23,86	19,65	5,55
0,01	0,10	14,10	8,15	8,14	14,11
0,03	0,10	13,94	8,03	8,02	14,00
0,10	0,10	13,92	8,20	8,23	13,93
0,30	0,10	14,07	8,39	8,29	14,09
1,00	0,10	14,31	11,23	10,38	14,33
3,00	0,10	14,20	24,60	20,66	14,22
0,00	0,30	41,22	25,79	25,86	41,28
0,03	0,30	41,00	25,53	25,50	41,00
0,10	0,30	40,79	25,55	25,54	40,84
0,30	0,30	41,89	25,44	25,41	42,00
1,00	0,30	41,66	26,71	26,53	41,70
3,00	0,30	41,70	33,50	31,20	41,00

Cyfrowe przetwarzanie zarejestrowanego sygnału fotoakustycznego nie ma już tak silnego przełożenia na parametry użytkowe przyrządu fotoakustycznego. Jednak i w tym przypadku warto zadbać o choćby częściową optymalizację, gdyż jej skutkiem jest co najmniej zmniejszenie wymagań na wydajność obliczeniową – czyni to implementację obliczeń prostszą, czyli tańszą – a nierzadko także poprawa dokładności pomiarów. Skoro bowiem w pomiarach fotoakustycznych istnieje często możliwość precyzyjnej synchronizacji próbkowania z sygnałem modulującym, to najwygodniej jest tak ustawić parametry rejestracji, by próbkowany był pojedynczy okres sygnału. Eliminuje to błędy wynikające z rozmycia prążków, konieczność stosowania okien, a także zmniejsza rozmiar wektora próbek, redukując tym samym nakłady obliczeniowe. W takim przypadku obliczenie amplitudy sygnału za pomocą FFT jest, jak to wykazano, równoważne z jej wyliczeniem za pomocą metody najmniejszych kwadratów, przy czym z punktu widzenia numerycznej efektywności właściwym podejściem w takim przypadku nie jest użycie FFT, lecz DFT. Ponieważ zwiększanie liczby próbek na okres mierzonego sygnału zmniejsza błędy określania jego amplitudy, częstotliwość próbkowania tego sygnału powinna być możliwie jak największa. Występujący dryft DC warto kompensować (np. pełnookresowo), gdyż operacja ta nie wymaga znacznych nakładów obliczeniowych, a umożliwia wyraźną poprawę dokładności określania amplitudy zarejestrowanego sygnału. Cyfrowa filtracja sygnału – zarówno dolnoprzepustowa, jak i typu *moving average* (w przypadku sygnałów rejestrowanych stroboskopowo) – ma sens jedynie wtedy, gdy sygnał ma być wizualizowany.

7. Podsumowanie i wnioski

W pracy przedstawione zostały wybrane aspekty optymalizacji przyrządów fotoakustycznych. Wybrane, ponieważ zarówno zakres zastosowań fotoakustyki, jak i liczba możliwych rozwiązań, są tak duże, że ich kompleksowe ujęcie w postaci monografii wymagałoby intensywnego zaangażowania całego zespołu specjalistów, zaś powstałe w ten sposób opracowanie musiałoby mieć objętość wielokrotnie większą. Niniejsza praca nie miała takiego celu. Stanowi ona swego rodzaju podsumowanie prowadzonych przez dłuższy czas badań autora w dziedzinie fotoakustyki, które z konieczności koncentrują się jedynie na wybranych zagadnieniach, dotyczących w znacznej mierze efektywnego wykorzystania w fotoakustyce zdobyczy współczesnej elektroniki i technik cyfrowego przetwarzania sygnałów. Ważniejsze przedstawione w pracy osiągnięcia autora obejmują m.in.:

1. udział w opracowaniu koncepcji samowzbudnego generatora fotoakustycznego [rozdz. 4.3];
2. opracowanie fotoakustycznych komór Helmholtza o strukturze gwiaździstej – dedykowanych do jednoczesnej detekcji kilku związków chemicznych – które w stosunku do istniejących rozwiązań pozwalają na uproszczenie konstrukcji układu optycznego (przez zmniejszenie wymagań dotyczących precyzji kolimacji i pozycjonowania wiązek światła) względnie umożliwiają akustyczną separację składowych sygnału fotoakustycznego wzbudzanych przez poszczególne źródła światła [rozdz. 4.4]
3. opracowanie metody jednoczesnej detekcji dwóch związków chemicznych w oparciu o metodę pobudzania za pomocą funkcji ortogonalnych [rozdz. 4.4];
4. opracowanie sposobu poprawy dynamiki jednoczesnych pomiarów stężeń kilku związków chemicznych przez adaptacyjną regulację mocy emitowanej przez poszczególne źródła światła [rozdz. 4.4];
5. opracowanie nowych metod rejestracji sygnału fotoakustycznego, m.in.

metody rejestracji stroboskopowej oraz jednoczesnej wielokanałowej detekcji synchronicznej sygnałów fotoakustycznych [rozdz. 4.5];

6. opracowanie przykładowych rozwiązań systemów do sterowania i rejestracji pomiarów fotoakustycznych o wydatnie zredukowanej strukturze sprzętowej, a przy tym umożliwiających m.in. stroboskopową rejestrację sygnałów fotoakustycznych, jednoczesną wielokanałową detekcję synchroniczną itp.; uzyskana redukcja struktury sprzętowej (możliwa dzięki efektywnemu wykorzystaniu współczesnych osiągnięć elektroniki i przetwarzania sygnałów) pozwoliła na zmniejszenie rozmiarów, masy, kosztów i poboru mocy części elektronicznej o ponad 90% w porównaniu do typowych opisywanych w literaturze systemów do pomiarów fotoakustycznych [rozdz. 4.5];
7. opracowanie modelu z poprawkami strat dla fotoakustycznych komór realizowanych jako rezonatory Helmholtza, pozwalającego na radykalną poprawę dokładności modelowania takich komór (w tym także wielownękowych) w stosunku do innych znanych z literatury modeli realizowanych metodą analogii akusto-elektrycznych [rozdz. 5.2];
8. analizę właściwości wielownękowych komór Helmholtza oraz wprowadzenie pojęcia zysku, które pozwala na wygodne porównywanie właściwości komór rezonansowych (zwłaszcza wielownękowych) w stosunku do nierezonansowych o odpowiadającej im objętości [rozdz. 5.3];
9. analizę wpływu zewnętrznych zakłóceń akustycznych na pracę otwartej komory Helmholtza [rozdz. 5.4];
10. opracowanie nowych konstrukcji fotoakustycznych komór w układzie Helmholtza – w szczególności otwartej, bezokienkowej komory Helmholtza, która łączy zalety komór otwartych i bezokienkowych (łatwa możliwość realizacji pomiarów z ciągłym przepływem, brak sygnału pasożytniczego od okienek itp.) z zaletami rezonatora Helmholtza [rozdz. 5.5];
11. opracowanie zoptymalizowanego pod kątem redukcji szumów przedwzmacniacza do pomiarowych mikrofonów pojemnościowych, w których praktycznie całkowicie wyeliminowano wpływ szumów pochodzących od rezystora polaryzującego mikrofon i rezystora ustalającego punkt pracy elementu aktywnego [rozdz. 6.2];
12. opracowanie konstrukcji programowalnego źródła napięcia polaryzacji mikrofonów pojemnościowych, zoptymalizowanego pod kątem redukcji emitowanych zakłóceń [rozdz. 6.3];
13. analizę wpływu częstotliwości i współczynnika wypełnienia sygnału modułującego źródło światła na czułość pomiarów fotoakustycznych oraz wykazanie, że odpowiedni dobór współczynnika wypełnienia pozwala niekiedy na podwyższenie poziomu sygnału fotoakustycznego o ponad 40% [rozdz. 6.4];
14. porównanie przydatności i efektywności numerycznej FFT i metody najmniejszych kwadratów z punktu widzenia ich zastosowań do określania amplitudy spróbkowanego sygnału fotoakustycznego [rozdz. 6.5];

15. analizę wpływu poziomu szumu i liczby próbek na błędy określania amplitudy spróbkowanego sygnału fotoakustycznego [rozdz. 6.5];
16. analizę wpływu dryftu DC na sygnał fotoakustyczny oraz opracowanie metod redukcji tego efektu [rozdz. 6.5];

Warto zaznaczyć, że znaczna część wymienionych wyżej rozwiązań została zgłoszona do opatentowania. Oprócz warstwy naukowej, przedstawione wyniki badań zawierają również szereg wskazówek realizacyjnych, których wykorzystanie przy konstruowaniu przyrządów i systemów fotoakustycznych powinno przyczynić się do poprawy ich parametrów metrologicznych, nierzadko przy jednoczesnym obniżeniu kosztów ich implementacji.

Praca stanowi wprawdzie pewną zamkniętą całość, ale jednocześnie sygnalizuje kolejne problemy i przykładowe kierunki dalszego rozwoju badań, toteż z całą pewnością znaczna część, jeśli nie zdecydowana większość poruszanych w niej zagadnień będzie przedmiotem przyszłych rozważań. Można mieć jednak nadzieję, że już dotychczas przedstawione rezultaty przyczynią się do powstawania przyrządów fotoakustycznych, które będą lepsze, tańsze, mniejsze, szybsze, a zapewne i wygodniejsze w obsłudze, prowadząc w konsekwencji do szerszego stosowania fotoakustyki w różnych dziedzinach nauki i techniki.

8. Bibliografia

1. Adams K. M. (1988), „Real-time in-situ measurements of atmospheric optical absorption in the visible via photoacoustic spectroscopy. 1: evaluation of photoacoustic cells”, *Appl. Opt.* **27**, 4052–4056.
2. Arnott W. P., Moosmüller H., Abbott R. E., Ossosky M. D. (1995), „Thermoacoustic enhancement of photoacoustic spectroscopy: theory and measurements of the signal to noise ratio”, *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 4827–4833.
3. Arnott W. P., Moosmüller H., Rogers C. F., Jin T., Bruch R. (1999), „Photoacoustic spectrometer for measuring light absorption by aerosol: instrument description”, *Atmospheric Environment* **33**, 2845–2852.
4. Badoz J., Fournier D., Boccara A. C. (1980), „La photoacoustique; renouveau d’une méthode centenaire”, *J. Optics* **11**, 399–408.
5. Balasubramanian D., Rao Ch. M. (1986), „Application of photoacoustics to biology: some specific systems and methods”, *Can. J. Phys.* **64**, 1132–1135.
6. Barbieri S., Pellaux J.-P., Studemann E., Rosset D. (2002), „Gas detection with quantum cascade lasers: an adapted photoacoustic sensor based on Helmholtz resonance”, *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 2458–2461.
7. Bauer H.-J. (1972), „*Son et lumière* or the optoacoustic effect in multilevel systems”, *J. Chem. Phys.* **57**, 3130–3145.
8. Bélanger R., Paquette A., N’soukpoé-Kossi C. N., Leblanc R. M. (1993), „New portable photoacoustic and fluorescence photometer for field measurement of photosynthesis”, *Rev. Sci. Instrum.* **64**, 1175–1181.
9. Bell A. G. (1881a), „Upon the production of sound by radiant energy”, *Phil. Mag.* **11**, 510–528.
10. Bell A. G. (1881b), „Production of sound by radiant energy”, *The Manufacturer and Builder* **13**, 156–158.
11. Benade A. H. (1968), „On the propagation of sound waves in a cylindrical conduit”, *J. Acoust. Soc. Am.* **44**, 616–623.

12. Bento A. C., Aguiar M. M. F., Vargas H., da Silva M. D., Bandeira I. N., Miranda L. C. M. (1989), „Open photoacoustic cell X-ray detection”, *Appl. Phys. B* **48**, 269–272.
13. Besson J. -P., Schilt S., Thévenaz L. (2006), „Sub-ppm multi-gas photoacoustic sensor”, *Spectrochim. Acta A* **63**, 899–904.
14. Bijnen F. G. C., Reuss J., Harren F. J. M. (1996), „Geometrical optimization of a longitudinal resonant photoacoustic cell for sensitive and fast trace detection”, *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 2914–2923.
15. Black A., Apte R. B., Bloom D. M. (1992), „High-speed signal averaging system for periodic signals”, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 3191–3195.
16. Blitz J. (1964), *Elements of acoustics*, Butterworths, London.
17. Bodzenta J., Pustelna B., Kleszczewski Z. (1992), „Photoacoustic imaging of semiconductor structures”, *Proc. SPIE* **1844**, 187–195.
18. Borowski T., Starecki T. (2005), „Photoacoustic instruments calibration method”, *Proc. SPIE* **5948**, 702–709.
19. Borowski T., Starecki T. (2008a), „Photoacoustic signal generation based on self-oscillation method”, *Eur. Phys. J. Special Topics* **153**, 439–441.
20. Borowski T., Starecki T. (2008b), „Influence of the light intensity on the operation of the self-oscillation photoacoustic setup”, *Eur. Phys. J. Special Topics* **154**, 319–323.
21. Boschetti A., Bassi D., Iacob E., Iannotta S., Ricci L., Scotoni M. (2002), „Resonant photoacoustic simultaneous detection of methane and ethylene by means of a 1.63- μm diode laser”, *Appl. Phys. B* **74**, 273–278.
22. Bozóki Z., Sneider J., Szabó G., Miklós A., Serényi M., Nagy G., Fehér M. (1996), „Intracavity photoacoustic gas detection with an external cavity diode laser”, *Appl. Phys. B* **63**, 399–401.
23. Bozóki Z., Sneider J., Gingl Z., Mohácsi Á., Szakáll M., Bor Z., Szabó G. (1999), „A high-sensitivity, near-infrared tunable-diode-laser-based photoacoustic water-vapour-detection system for automated operation”, *Meas. Sci. Technol.* **10**, 999–1003.
24. Bozóki Z., Mohácsi Á., Szabó G., Bor Z., Erdélyi M., Chen W., Tittel F. K. (2002), „Near-infrared diode laser based spectroscopic detection of ammonia: a comparative study of photoacoustic and direct optical absorption methods”, *Appl. Spectr.* **56**, 715–710.
25. Bozóki Z., Szakáll M., Mohácsi Á., Szabó G., Bor Z. (2003), „Diode laser based photoacoustic humidity sensors”, *Sens. Actuators B* **91**, 219–226.
26. Brassington D. J. (1982), „Photo-acoustic detection and ranging – a new technique for the remote detection of gases”, *J. Phys. D.* **15**, 219–228.
27. Breguet J., Pellaux J. P., Gisin N. (1995), „Photoacoustic detection of trace gases with an optical microphone”, *Sens. Actuators A* **48**, 29–35.
28. Brown R. C., Weber R. J., Sweterlitsch J. (2004), „Monitoring power plant efficiency using the microwave-excited photoacoustic effect to measure unburned carbon”, *Quarterly Technical Progress Report, Center for Sustainable Environmental Technologies, Iowa State University.*

29. Bruce C. W., Sojka B. Z., Hurd B. G., Watkins W. R., White K. O., Derzko Z. (1976), „Application of pulsed-source spectrophone to absorption by methane at DF laser wavelengths”, *Appl. Opt.* **15**, 2970–2972.
30. Brüel & Kjær (1994), *Measurement microphones*, Brüel & Kjær, Nærum.
31. Brüel & Kjær (1996), *Microphone handbook vol. 1: Theory*, Brüel & Kjær, Nærum.
32. Brüel & Kjær (2007a), *The Falcon range 1/2" microphones – types 4188 to 4193*, Brüel & Kjær, Nærum (producent nie podaje daty publikacji; broszura ściągnięta ze strony internetowej producenta www.bksv.com w postaci PDF w dniu 29.07.2007).
33. Brüel & Kjær (2007b), *Condenser microphone cartridges – types 4133 to 4181*, Brüel & Kjær, Nærum (producent nie podaje daty publikacji; broszura ściągnięta ze strony internetowej producenta www.bksv.com w postaci PDF w dniu 29.07.2007).
34. Busse G., Herboeck D. (1979), „Differential Helmholtz resonator as an optoacoustic detector”, *Appl. Opt.* **18**, 3959–3961.
35. Cahen D., Lerner E. I., Auerbach A. (1978), „Simple setup for single and differential photoacoustic spectroscopy”, *Rev. Sci. Instrum.* **49**, 1206–1209.
36. Calasso I. G., Sigrist M. W. (1999), „Selection criteria for microphones used in pulsed nonresonant gas-phase photoacoustics”, *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 4569–4578.
37. Chey J. W., Sultan P., Gerritsen J. (1987), „Resonant photoacoustic detection of methane in nitrogen using a room temperature infrared light emitting diode”, *Appl. Opt.* **26**, 3192–3194.
38. Choi J. G., Diebold G. J. (1982), „Laser schlieren microphone for optoacoustic spectroscopy”, *Appl. Opt.* **21**, 4087–4091.
39. Chow H. C. (1980), „Theory of three-dimensional photoacoustic effect with solids”, *J. Appl. Phys.* **51**, 4053–4058.
40. Claspy P. C., Pao Y.-H., Kwong S., Nodov E. (1976), „Laser optoacoustic detection of explosive vapors”, *Appl. Opt.* **15**, 1506–1509.
41. Colles M. J., Geddes N. R., Mehdizadeh E. (1979), „The optoacoustic effect”, *Contemp. Phys.* **20**, 11–36.
42. Cova S., Longoni A., Freitas I. (1979), „Versatile digital lock-in detection technique: application to spectrofluorometry and other fields”, *Rev. Sci. Instrum.* **50**, 296–301.
43. Crane R. A. (1978), „Laser optoacoustic absorption spectra for various explosive vapors”, *Appl. Opt.* **17**, 2097–2102.
44. Daniels F. B. (1950), „On the propagation of sound waves in a cylindrical conduit”, *J. Acoust. Soc. Am.* **22**, 563–564.
45. Deaton T. F., Depatie D. A., Walker T. W. (1975), „Absorption coefficient measurements of nitrous oxide and methane at DF laser wavelengths”, *Appl. Phys. Lett.* **26**, 300–303.
46. Demtröder W. (1993), *Spektroskopie laserowa*, PWN, Warszawa.
47. Déom A., Boscher D., Balageas D. (1990), „Micrometer Photoacoustic imaging by photodeformation: application to carbon-carbon composites” [w:] *Photoacoustic and photothermal phenomena II. Proceedings of the 6th international topical meeting, Baltimore, Maryland, July 31 – August 3, 1989*, Springer series in optical science **62**,

13–16.

48. Dewey C. F. Jr., Kamm R. D., Hackett C. E. (1973), „Acoustic amplifier for detection of atmospheric pollutants”, *Appl. Phys. Lett.* **23**, 633–635.
49. Diebold G. J. (1977), „Effects of A/D converter resolution in signal averaging”, *Rev. Sci. Instrum.* **48**, 1689–1694.
50. Diószeghy T. (1987), „Photoacoustic response of condenser microphones”, *J. Appl. Phys.* **61**, 449–450.
51. Diószeghy T., Miklós A., Kelemen A., Lőrincz A. (1985), „Uncoupled Helmholtz resonator: an open photoacoustic cell”, *J. Appl. Phys.* **58**, 2105–2108.
52. Ducharme D., Tessier A., Leblanc R. M. (1979), „Design and characteristics of a cell for photoacoustic spectroscopy of condensed matter”, *Rev. Sci. Instrum.* **50**, 1461–1462.
53. Egerev S. V., Fokin A. V., Pashin A. E. (1996), „Time-domain photoacoustic measurements of absolute optical absorption coefficient using three-chamber cell”, *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 2691–2697.
54. Farow M. M., Burnham R. K., Auzanneau M., Olsen S. L., Purdie N., Eyring E. M. (1978a), „Piezoelectric detection of photoacoustic signals”, *Appl. Opt.* **17**, 1093–1098.
55. Farow M. M., Burnham R. K., Eyring E. M. (1978b), „Fourier-transform photoacoustic spectroscopy”, *Appl. Phys. Lett.* **33**, 735–737.
56. Faubel W., Heissler S., Palmer R. A. (2003), „Quantitative analysis of corroded patina by step scan and rapid scan photoacoustic Fourier infrared spectroscopy”, *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 331–333.
57. Fernelius N. C. (1979), „Helmholtz resonance effect in photoacoustic cells”, *Appl. Opt.* **18**, 1784–1787.
58. Ferrell W. G. Jr., Haven Y. (1977), „High performance cell for photoacoustic spectroscopy”, *J. Appl. Phys.* **48**, 3984–3985.
59. Fiedler M., Hess P. (1987), „Determination of dynamic properties of the system $\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$ by photoacoustic resonance spectroscopy” [w:] *Photoacoustic and photo-thermal phenomena. Proceedings of the 5th international topical meeting, Heidelberg, Fed. Rep. of Germany, July 27 – 30, 1987*, Springer series in optical science **58**, 79–83.
60. Firebaugh S. L., Jensen K. F., Schmidt M. A. (2002), „Miniaturization and integration of photoacoustic detection”, *J. App. Phys.* **92**, 1555–1563.
61. Fokin A. V. (1996), „Влияние вязкости и теплопроводности воздуха на резонансные свойства фототермоакустических ячеек”, *Акустический журнал* **42**, 585–587.
62. Fournier D., Boccara A. C., Badoz J. (1978), „Dichroism measurement in photoacoustic spectroscopy”, *Appl. Phys. Lett.* **32**, 640–642.
63. Gerlach R., Amer N. M. (1978), „Sensitive optoacoustic detection of carbon monoxide by resonance absorption”, *Appl. Phys. Lett.* **32**, 228–231.
64. Gillis K. A., Mehl J. B., Moldover M. R. (2003), „Theory of Greenspan viscometer”,

- J. Acoust. Soc. Am. **114**, 166–173.
65. Goldan P. D., Goto K. (1974), „An acoustically resonant system for detection of low-level infrared absorption in atmospheric pollutants”, J. Appl. Phys. **45**, 4350–4355.
66. Gondal M. A., Dastager A., Shwehdi M. H. (2004), „Photoacoustic spectrometry for gas analysis and leak detection using different cell geometries”, Talanta **62**, 131–141.
67. Grajda M. (2005), „Influence of light pulse duty on photoacoustic signal in Helmholtz resonators” Proc. SPIE **6159**, 673–677.
68. Grossel A., Zeninari V., Joly L., Parvitte B., Courtois D., Durry G. (2006), „New improvements in methane detection using a Helmholtz resonant photoacoustic laser sensor: a comparison between near-IR diode lasers and mid-IR quantum cascade lasers”, Spectrochim. Acta A **63**, 1021–1028.
69. Harren F. J. M., Cotti G., Oomens J., Hekkert S. L. (2000), „Photoacoustic spectroscopy in trace gas monitoring” [w:] *Encyclopedia of analytical chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester.
70. Hartemink M., Godfried H. P. (1992), „Resonance-enhanced low-pressure optoacoustic cell”, Rev. Sci. Instrum. **63**, 3681–3693.
71. Hartung C., Jurgeit R. (1979), „Background signal in an optoacoustic detector”, Sov. J. Quantum Electron. **9**, 920–922.
72. Hasse L., Karkowski Z., Spiralski L., Kołodziejowski J., Konczakowska A. (1995), *Zakłócenia w aparaturze elektronicznej*, Radioelektronik sp z o. o., Warszawa.
73. Heinrich J., Langhans R., Vitiello M. S., Scamarcio G., Indjin D., Evans C. A., Ikončić Z., Harrison P., Höfling S., Forchel A. (2008), „Wide wavelength tuning of GaAs/Al_xGa_{1-x}As bound-to-continuum quantum cascade lasers by aluminium content control”, Appl. Phys. Lett. **92**, 141111-1–3.
74. Helander P., Lundström I., McQueen D. (1980), „Light scattering effects in photoacoustic spectroscopy”, J. Appl. Phys. **51**, 3841–3509.
75. Hess P. (1989a), *Photoacoustic, photothermal and photochemical processes in gases*, Topics in Current Physics **46**, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
76. Hess P. (1989b), *Photoacoustic, photothermal and photochemical processes at surfaces and in thin films*, Topics in Current Physics **47**, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
77. IEEE (1994), *IEEE standard for digitizing waveform recorders, IEEE Std 1057-1994 (R2001)*, IEEE, New York.
78. Ingard U. (1953), „On the theory and design of acoustic resonators”, J. Acoust. Soc. Am. **25**, 1037–1061.
79. Ingard U., Labate S. (1950), „Acoustic circulation effects and the nonlinear impedance of orifices”, J. Acoust. Soc. Am. **22**, 211–218.
80. Jackson W., Amer N. M. (1980), „Piezoelectric photoacoustic detection: theory and experiment”, J. Appl. Phys. **51**, 3343–3353.
81. Jankowsky J. i M. (1981), *Przegląd metod numerycznych*, cz. 1, WNT, Warszawa.
82. Jiang E. Y., Palmer R. A., Chao J. L. (1995), „Development and applications of a photoacoustic phase theory for multilayer materials: The phase difference approach”,

- J. Appl. Phys. **78**, 460–469.
83. Johansson T. A., Kleiner M. (2001), „Theory and experiments on the coupling of two Helmholtz resonators”, J. Acoust. Soc. Am. **110**, 1315–1328.
84. Johnson R. H., Gerlach R., Thomas L. J. III, Amer N. M. (1982), „Loss mechanisms in resonant spectrophones”, Appl. Opt. **21**, 81–89.
85. Julliard K., Gisin N., Pellaux J. -P. (1997), „High-stability reference setup for photoacoustic spectroscopy”, Appl. Phys. **B 65**, 601–607.
86. Kaiser R. (1959), „On the theory of the spectrophone”, Can. J. Phys. **37**, 1499–1513.
87. Kamm R. D. (1976), „Detection of weakly absorbing gases using a resonant optoacoustic method”, J. Appl. Phys. **47**, 3550–3558.
88. Kapitanov V. A., Ponomarev Yu. N., Song K., Cha H. K., Lee J. (2001), „Resonance photoacoustic spectroscopy and gas analysis of gaseous flow at reduced pressure”, Appl. Phys. **B73**, 745–750.
89. Karbach A., Röper J., Hess P. (1984), „Computer-controlled performance of photoacoustic resonance experiments”, Rev. Sci. Instrum. **55**, 892–895
90. Kästle R., Sigrist M. W. (1996), „Temperature dependent photoacoustic spectroscopy with a Helmholtz resonator”, Appl. Phys. **B 63**, 389–397.
91. Kauppinen J., Wilcken K., Kauppinen I., Koskinen V. (2004), „High sensitivity in gas analysis with photoacoustic detection”, Microchem. J. **76**, 151–159.
92. Knowles (2007a), „FG low noise series”, nota katalogowa (producent nie podaje daty publikacji; dane ściągnięte ze strony internetowej producenta www.knowles.com w postaci PDF w dniu 29.07.2007).
93. Knowles (2007b), „TM series”, nota katalogowa (producent nie podaje daty publikacji; dane ściągnięte ze strony internetowej producenta www.knowles.com w postaci PDF w dniu 29.07.2007).
94. Knowles (2007c), „EM low noise series”, nota katalogowa (producent nie podaje daty publikacji; dane ściągnięte ze strony internetowej producenta www.knowles.com w postaci PDF w dniu 29.07.2007).
95. Knowles (2007d), „EM improved series”, nota katalogowa (producent nie podaje daty publikacji; dane ściągnięte ze strony internetowej producenta www.knowles.com w postaci PDF w dniu 29.07.2007).
96. Knowles (2007e), „EK series”, nota katalogowa (producent nie podaje daty publikacji; dane ściągnięte ze strony internetowej producenta www.knowles.com w postaci PDF w dniu 29.07.2007).
97. Koch K. P., Lahmann W. (1978), „Optoacoustic detection of sulphur dioxide below the parts per billion level”, Appl. Phys. Lett. **32**, 289–291.
98. Koskinen V., Fonsen J., Kauppinen J., Kauppinen I. (2006), „Extremely sensitive trace gas analysis with modern photoacoustic spectroscopy”, Vibr. Spectrosc. **42**, 239–242.
99. Koskinen V., Fonsen J., Roth K., Kauppinen J. (2007), „Cantilever enhanced photoacoustic detection of carbon dioxide using a tunable diode laser source”, Appl. Phys. **B 86**, 451–454.

100. Kosterev A. A., Mosely T. S., Tittel F. K. (2006), „Impact of humidity on quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy based detection of HCN”, *Appl. Phys. B* **85**, 295–300.
101. Kosterev A. A., Bakhirkin Y. A., Tittel F. K., Blaser S., Bonetti Y., Hvozدارa L. (2004), „Photoacoustic phase shift as a chemically selective spectroscopic parameter”, *Appl. Phys. B* **78**, 673–676.
102. Kreuzer L. B. (1971), „Ultralow gas concentration infrared absorption spectroscopy”, *J. Appl. Phys.* **42**, 2934–2943.
103. Kreuzer L. B., Kenyon N. D., Patel C. K. N. (1972), „Air pollution: sensitive detection of ten pollutant gases by carbon monoxide and carbon dioxide lasers”, *Science* **177**, 347–349.
104. Kritchman E., Shtrikman S., Slatkine M. (1978), „Resonant optoacoustic cells for trace gas analysis”, *J. Opt. Soc. Am.* **68**, 1257–1271.
105. Ku G. (2004), *Photoacoustic and thermoacoustic tomography: system development for biomedical applications* (rozprawa doktorska), Texas A & M University.
106. Kulka Z., Nadachowski M. (1982), *Wzmacniacze operacyjne i ich zastosowania, cz. 2. Realizacje praktyczne*, WNT, Warszawa.
107. Lachaine A. (1985), „Thermal analysis by photoacoustic phase measurements: Effect of sample thickness”, *J. Appl. Phys.* **57**, 5075–5077.
108. Lee B. G., Belkin M. A., Audet R., MacArthur J., Diehl L., Pflügl C., Capasso F., Oakley D. C., Chapman D., Napoleone A., Bour D., Corzine S., Höfler G., Faist J. (2007), „Widely tunable single-mode quantum cascade laser source for mid-infrared spectroscopy”, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 231101-1–3.
109. Lee H. S., Lee D. D. (1988), „Applicability of the Helmholtz resonator to photoacoustic difference spectroscopy”, *Appl. Opt.* **27**, 10–11.
110. Letokhov V. S. (1976), „Problems in laser spectroscopy”, *Sov. Phys. Usp.* **19**, 109–136.
111. Liang G.-C., Liu H.-H., Kung A. H., Mohacsi A., Miklos A., Hess P. (2000), „Photoacoustic trace detection of methane using compact solid-state lasers”, *J. Phys. Chem. A* **104**, 10179–10183.
112. von Lilienfeld-Toal H., Weidenmüller M., Xhelaj A., Mantele W. (2005), „A novel approach to non-invasive glucose measurement by mid-infrared spectroscopy: The combination of quantum cascade lasers (QCL) and photoacoustic detection”, *Vibr. Spectrosc.* **38**, 209–215.
113. Lima J. P., Vargas H., Miklós A., Angelmahr M., Hess P. (2006), „Photoacoustic detection of NO₂ and N₂O using quantum cascade lasers”, *Appl. Phys. B* **85**, 279–284.
114. Lindley R. E., Parkes A. M., Keen K. A., McNaghten E. D., Orr-Ewing A. J., (2007) „A sensitivity comparison of three photoacoustic cells containing a single microphone, a differential dual microphone or a cantilever pressure sensor”, *Appl. Phys. B* **86**, 707–713.
115. Liu G. (1982), „Theory of the photoacoustic effect in condensed matter”, *Appl. Opt.*

- 21, 955–960.
116. Loper G. L., Gelbwachs J. A., Beck S. M. (1985), „CO₂-laser photoacoustic spectroscopy applied to low-level toxic vapor monitoring”, *Can. J. Phys.* **64**, 1124–1131.
117. Malecki I. (1981), *Analogie elektro-mechano-akustyczne*, Wydawnictwa Politechniki Warszawskiej, Warszawa.
118. Maliński M. (2004), *Fotoakustyka i spektroskopia fotoakustyczna materiałów półprzewodnikowych*, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, Koszalin.
119. Mandelis A., Teng Y. C., Royce B. S. H. (1979), „Phase measurements in the frequency domain photoacoustic spectroscopy of solids”, *J. Appl. Phys.* **50**, 7138–7146.
120. Mandelis A., Royce B. S. H. (1980), „Nonradiative lifetime measurements in time-domain photoacoustic spectroscopy of condensed phases”, *J. Appl. Phys.* **51**, 610–615.
121. Manning C. J., Palmer R. A., Chao J. L. (1991), „Step-scan Fourier-transform infrared spectrometer”, *Rev. Sci. Instrum.* **65**, 1219–1229.
122. Marinero E. E., Stuke M. (1979), „Quartz optoacoustic apparatus for highly corrosive gases”, *Rev. Sci. Instrum.* **50**, 241–244.
123. Mattiello M., Niklès M., Schilt S., Thévenaz L., Salhi A., Barat D., Vicet A., Rouillard Y., Werner R., Koeth J. (2006), „Novel Helmholtz-based photoacoustic sensor for trace gas detection at ppm level using GaInAsSb/GaAlAsS DFB lasers”, *Spectrochim. Acta A* **63**, 952–958.
124. Maulini R., Beck M., Faist J., Gini E. (2004), „Broadband tuning of external cavity bound-to-continuum quantum-cascade lasers”, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1659–1661.
125. Max E., Rosengren L.-G. (1974), „Characteristics of a resonant opto-acoustic gas concentration detector”, *Opt. Comm.* **11**, 422–426.
126. McClelland J. F., Kniseley R. N. (1976a), „Photoacoustic spectroscopy with condensed samples”, *Appl. Opt.* **15**, 2659–2663.
127. McClelland J. F., Kniseley R. N. (1976b), „Scattered light effects in photoacoustic spectroscopy”, *Appl. Opt.* **15**, 2967–2868.
128. McClenny W. A., Bennett C. A. Jr., Russwurm G. M., Richmond R. (1981), „Helmholtz resonator enhancement of photoacoustic signals”, *Appl. Opt.* **20**, 650–653.
129. McDonald F. A., Wetsel G. C. Jr. (1978), „Generalized theory of the photoacoustic effect”, *J. Appl. Phys.* **49**, 2313–2322.
130. Mehl J. B. (1999), „Greenspan acoustic viscometer: numerical calculations of fields and duct-end effects”, *J. Acoust. Soc. Am.* **106**, 73–82.
131. Miklós A., Lörincz A. (1989), „Windowless resonant acousti chamber for laser-photoacoustic applications”, *Appl. Phys. B* **48**, 213–218.
132. Miklós A., Hess P., Bozóki Z. (2001), „Application of acoustic resonators in photoacoustic trace gas analysis and metrology”, *Rev. Sci. Instrum.* **72**, 1937–1955.
133. Misiaszek S., Starecki T., Opalska K., Burd A., Ramotowski M. (2001), „System do pomiarów fotoakustycznych – część II” raport z pracy statutowej 2000/2001 (http://www.ise.pw.edu.pl/impuls/statut2000_01.pdf).
134. Misiaszek S., Starecki T., Opalska K., Burd A., Ramotowski M. (2002), „Badanie wybranych komór fotoakustycznych” raport z pracy statutowej 2001/2002

- (http://www.ise.pw.edu.pl/impuls/statut2001_02.pdf.)
135. Moloney M., Hatten D. (2001), „Acoustic quality factor and energy losses in cylindrical pipes”, *Am. J. Phys.* **69**, 311–314.
 136. Moloney M. (2004), „Quality factors and conductances in Helmholtz resonators”, *Am. J. Phys.* **72**, 1035–1039.
 137. Monahan E. M. Jr., Nolle A. W. (1977), „Quantitative study of a photoacoustic system for powdered samples”, *J. Appl. Phys.* **48**, 3519–3523.
 138. Morse P. M. (1948), *Vibration and sound*, McGraw-Hill, New York.
 139. Nägele M., Sigrist M. W. (2000) „Mobile laser spectrometer with novel resonant multipass photoacoustic cell for trace-gas sensing”, *Appl. Phys. B* **70**, 895–901.
 140. Ng J., Kung A. H., Miklós A., Hess P. (2004), „Sensitive wavelength-modulated photoacoustic spectroscopy with a pulsed optical parametric oscillator”, *Opt. Lett.* **29**, 1206–1208.
 141. Nolle A. W. (1953), „Small-signal impedance of short tubes”, *J. Acoust. Soc. Am.* **25**, 32–39.
 142. Nordhaus O., Pelzl J. (1981), „Frequency dependence of resonant photoacoustic cells: the extended Helmholtz resonator”, *Appl. Phys.* **25**, 221–229.
 143. Olafsson A., Hammerich M., Bülow J., Henningsen J. (1989), „Photoacoustic detection of NH₃ in power plant emission with a CO₂ laser”, *Appl. Phys.* **49**, 91–97.
 144. Ott H. W. (1979), *Metody redukcji zakłóceń i szumów w układach elektronicznych*, WNT, Warszawa.
 145. Owczarek T. (2006), „Dobór rozdzielczości przetwornika A/C w systemach pomiarowych z uśrednianiem”, V Krajowa Konferencja Elektroniki, Darłówko Wschodnie 2006, Wydział Elektroniki i Informatyki Politechniki Koszalińskiej, Koszalin, 147–152.
 146. Pao, Y.-H. (1977), *Optoacoustic spectroscopy and detection*, Academic Press, New York.
 147. Pawłowski J. (1980), *Podstawowe układy elektroniczne. Wzmacniacze i generatory*, WKiŁ, Warszawa.
 148. Parisi J., Mühlemeier B., Buck W. (1986), „High-performance waveform-sampling analysis based on digital multipoint signal averaging”, *Rev. Sci. Instrum.* **57**, 1196–1200.
 149. Pashin A. E., Fokin A. V. (1993), „Трёхкамерная ячейка для газомикрофонной оптико-акустической спектроскопии”, *Акустический журнал* **39**, 715–723.
 150. Patel C. K. N. (2008), „Laser photoacoustic spectroscopy helps fight terrorism: high sensitivity detection of chemical warfare agent and explosives”, *Eur. Phys. J. Special Topics* **153**, 1–18.
 151. de Paula M. H., Omido A. R. (2004), „Optical microphone: new results”, *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 2863–2864.
 152. Pelá C. A., Rocha S., de Paula E., Baffa O. (1998), „Thermal parameters of dental materials determined by photoacoustic phase lag measurements”, *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 3392–3397.

153. Pelzl J., Klein K., Nordhaus O. (1982), „Extended Helmholtz resonator in low-temperature photoacoustic spectroscopy”, *Appl. Opt.* **21**, 94–99.
154. Pushkarsky M. B., Webber M. E., Patel C. K. N. (2003), „Ultra-sensitive ambient ammonia detection using CO₂-laser-based photoacoustic spectroscopy”, *Appl. Phys. B* **77**, 381–385.
155. Quimby R. S., Selzer P. M., Yen W. M. (1977), „Photoacoustic cell design: resonant enhancement and background signals”, *Appl. Opt.* **16**, 2630–2632.
156. Rey J. M., Marinov D., Vogler D. E., Sigrist M. W. (2005), „Investigation and optimisation of a multipass resonant photoacoustic cell at high absorption levels”, *Appl. Phys. B* **80**, 261–266.
157. Roark K., Diebold G. J. (2004), „Resonant microphone based on laser beam deflection”, *J. Appl. Phys.* **96**, 864–866.
158. Röntgen W. C. (1881), „On tones produced by the intermittent irradiation of a gas”, *Phil. Mag.* **11**, 308–311.
159. Rosencwaig A. (1980), *Photoacoustics and photoacoustic spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York.
160. Rosencwaig A., Gersho A. (1976), „Theory of the photoacoustic effect with solids”, *J. Appl. Phys.* **47**, 64–69.
161. Rosengren L.-G. (1973a), „A new theoretical model of the opto-acoustic gas concentration detector”, *Infrared Phys.* **13**, 109–121.
162. Rosengren L.-G. (1973b), „An opto-thermal gas concentration detector”, *Infrared Phys.* **13**, 173–182.
163. Rosengren L.-G. (1975), „Optimal optoacoustic detector design”, *Appl. Opt.* **14**, 1960–1976.
164. Royce B. S. H., Alexander J. (1987), „Fourier transform photoacoustic spectroscopy of solids” [w:] *Photoacoustic and photothermal phenomena. Proceedings of the 5th international topical meeting, Heidelberg, Fed. Rep. of Germany, July 27–30, 1987*, Springer series in optical science **58**, 9–18.
165. Santiago G., Slezak V., Peuriot A. L. (2003), „Resonant photoacoustic gas sensing by PC-based audio detection”, *Appl. Phys. B* **77**, 463–465.
166. Schäfer S., Miklós A., Hess P. (1997), „Quantitative signal analysis in pulsed resonant photoacoustic”, *Appl. Opt.* **36**, 3202–3211.
167. Schilt S., Besson J.-P., Thévenaz L., Gyger M. (2005), „Continuous and simultaneous multigas monitoring using a highly sensitive and selective photoacoustic sensor”, *Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO)*, 22-27 May 2005, t. 2, 1215–1217.
168. Schleusener S. A., Lindberg J. D., Whilte K. O. (1975), „Differential spectrophone measurements of the absorption of laser energy by atmospheric dust”, *Appl. Opt.* **14**, 2564–2565.
169. Schmid T. (2006), „Photoacoustic spectroscopy for process analysis”, *Anal. Bioanal. Chem* **384**, 1071–1086.
170. Schmohl A., Miklós A., Hess P. (2001), „Effects of adsorption-desorption process on the response time and accuracy of photoacoustic detection of ammonia”, *Appl. Opt.*

- 40, 2571–2578.
171. Schmohl A., Miklós A., Hess P. (2002), „Detection of ammonia by photoacoustic spectroscopy with semiconductor lasers”, *Appl. Opt.* **41**, 1815–1823.
 172. Schramm D. U., Sthel M. S., da Silva M. G., Carneiro L. O., Junior A. J. S., Souza A. P., Vargas H. (2003), „Application of laser photoacoustic spectroscopy for the analysis of gas samples emitted by diesel engines”, *Infrared Phys. Tech.* **44**, 263–269.
 173. Selamet A., Radavich P. M., Dickey N. S., Novak J. M. (1997), „Circular concentric Helmholtz resonators”, *J. Acoust. Soc. Am.* **101**, 41–51.
 174. Shaw R. W. (1979), „Helmholtz resonance cells for pulsed dye laser-excited high resolution optoacoustic spectroscopy”, *Appl. Phys. Lett.* **35**, 253–255.
 175. Sigrist M. W. (1987), „Atmospheric trace gas monitoring by laser photoacoustic spectroscopy” [w:] *Photoacoustic and photothermal phenomena. Proceedings of the 5th international topical meeting, Heidelberg, Fed. Rep. of Germany, July 27 – 30, 1987*, Springer series in optical science **58**, 114–121.
 176. Skøde F. (1969), „Low frequency measurements using capacitive transducers”, *Brüel&Kjær Technical Review* 1/1969, 14–18.
 177. Slezak V. (2001), „High-precision pulsed photoacoustic spectroscopy in $\text{NO}_2\text{-N}_2$ ”, *Appl. Phys. B* **73**, 751–755.
 178. Smith S. W. (1999), *The scientist and engineer's guide to digital signal processing*, California Technical Publishing, San Diego, California.
 179. Snoek L. C., Clement S. G., Harren F. J. M., van der Zande W. J. (1996), „Femtosecond interferometric photoacoustic spectroscopy using incoherent light”, *Chem. Phys. Lett.* **258**, 460–464.
 180. Song K., Cha H. K., Kapitanov V. A., Ponomarev Yu. N., Rostov A. P., Courtios D., Parvitte B., Zeninari V. (2002), „Differential Helmholtz resonant photoacoustic cell for spectroscopy and gas analysis with room-temperature diode lasers”, *Appl. Phys. B* **75**, 215–227.
 181. Starecki T. (1993a), „Concept of virtual instruments applied in photoacoustic measurements”, *Rev. Sci. Instrum.* **64**, 2033–2034.
 182. Starecki T. (1993b), „Modelling of photoacoustic Helmholtz resonators by means of acousto-electrical analogies”, *Kwartalnik Elektroniki i Telekomunikacji* **39**, 307–312.
 183. Starecki T. (1994a), „A new method of PAS cell measurements”, *Kwartalnik Elektroniki i Telekomunikacji* **39**, 585–592.
 184. Starecki T. (1994b), *Analiza porównawcza modeli komory Helmholtza do przyrządów pomiarowych typu PAS* (rozprawa doktorska), Politechnika Warszawska.
 185. Starecki T., Burd A., Misiaszek S., Opalska K., Radtke M., Ramotowski M. (2003a), „Rzeczywiste parametry fotoakustycznych komór pomiarowych w układzie Helmholtza”, II Krajowa Konferencja Elektroniki, Kołobrzeg 2003, Wydział Elektroniki Politechniki Koszalińskiej, Koszalin, t. 2, 653–657.
 186. Starecki T., Opalska K., Misiaszek S., Burd A., Ramotowski M. (2003b), „Analiza podstawowych właściwości wielowętkowych komór Helmholtza” raport z pracy statutowej 2002/2003 (http://www.ise.pw.edu.pl/impuls/statut2002_03.pdf).

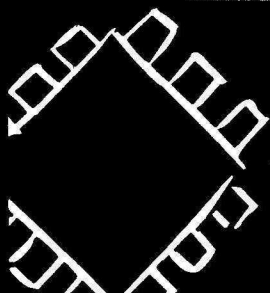
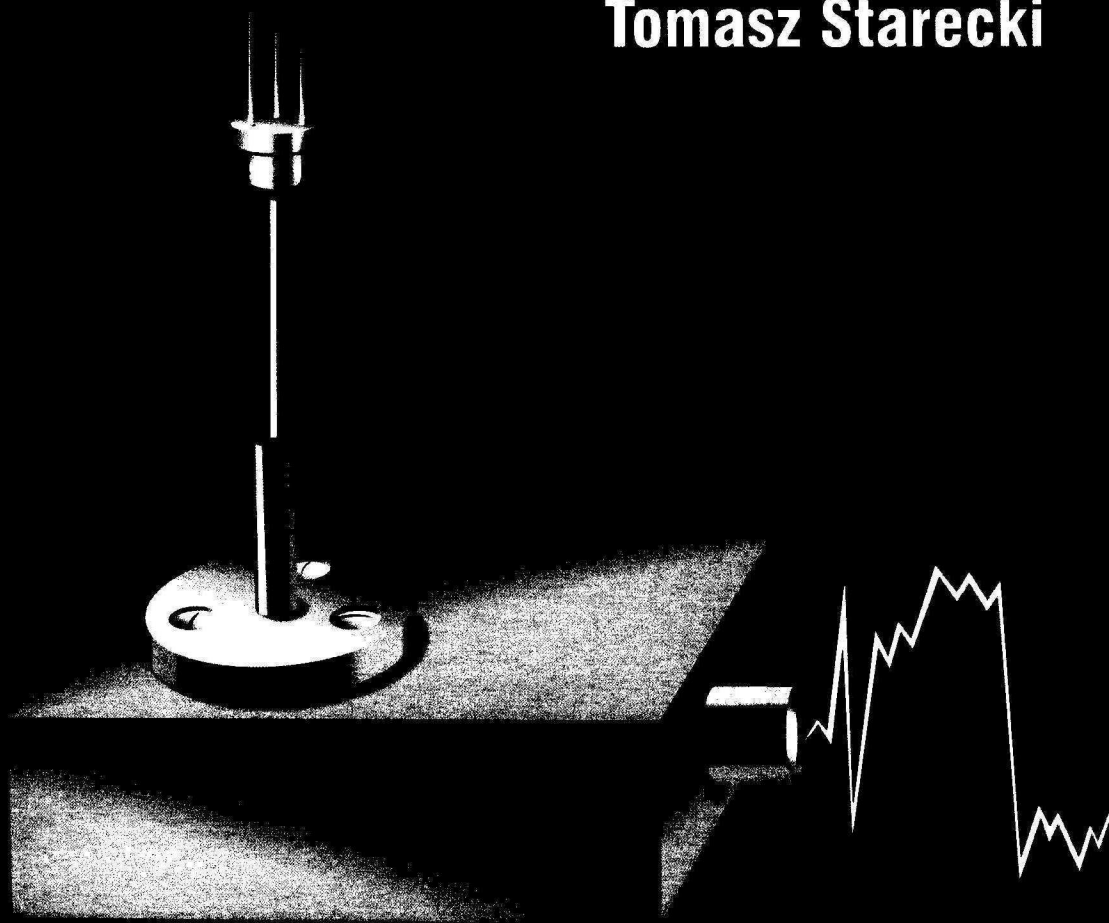
187. Starecki T. (2004a), „Sposób detekcji fotoakustycznej”, zgłoszenie patentowe nr P. 370733.
188. Starecki T. (2004b), „Urządzenie do modulacji wiązek światła”, zgłoszenie patentowe nr P. 370734.
189. Starecki T., Grajda M. (2004), „Implementation of real-time and stroboscope sampling of photoacoustic signals based on CPLD Circuits” IFAC Workshop on Programmable Devices and Systems, PDS'2004, Kraków 2004, 247–251.
190. Starecki T. (2005a), „Practical improvements of modelling of photoacoustic Helmholtz cells”, Proc. SPIE **6159**, 653–658.
191. Starecki T. (2005b), „Some aspects of digital processing of photoacoustic signals”, Proc. SPIE **6159**, 659–664.
192. Starecki T. (2005c), „Przedwzmacniacz do mikrofonów pojemnościowych”, zgłoszenie patentowe nr P. 374069.
193. Starecki T., Grajda M. (2005), „Low cost miniature data acquisition and control system for photoacoustic experiments”, Proc. SPIE **6159**, 665–672.
194. Starecki T., Opalska K., Burd A., Misiaszek S., Ramotowski M. (2005), „Analysis of some basic properties of multicavity photoacoustic Helmholtz cells”, Proc. SPIE **5948**, 509–517.
195. Starecki T. (2006a), „Programmable virtually-zero-noise polarization voltage supply for condenser microphones”, Proc. SPIE **6347**, 63471H-1–4.
196. Starecki T. (2006b), „Fotoakustyczna komora pomiarowa”, zgłoszenie patentowe nr P. 380367.
197. Starecki T. (2006c), „Sposób i urządzenie do detekcji synchronicznej z rejestracją kształtu sygnału”, zgłoszenie patentowe nr P. 380368.
198. Starecki T. (2006d), „Sposób i urządzenie do detekcji fotoakustycznej”, zgłoszenie patentowe nr P. 381139.
199. Starecki T., Burd A., Grajda M., Opalska K., Radtke M., Misiaszek S., Ramotowski M., Borowski T. (2006), „Badania nad możliwością poprawy parametrów wybranych elementów przyrządów fotoakustycznych” raport z pracy statutowej 2005/2006 (http://www.ise.pw.edu.pl/impuls/statut2005_06.pdf).
200. Starecki T., Grajda M. (2006), „Design and testing of a programmable filter for photoacoustic experiments”, Proc. SPIE **6347**, 63471G-1–5.
201. Starecki T. (2007), „Loss-improved electroacoustical modeling of small Helmholtz resonators”, J. Acoust. Soc. Am. **122**, 2118–2123.
202. Starecki T., Owczarek T. (2007), „Comparison of FFT and LMS applied to photoacoustic signal detection”, Proc SPIE **6937**, 693710-1–7.
203. Starecki T. (2008a), „Simultaneous photoacoustic detection of multiple compounds based on orthogonal functions stimulation”, Eur. Phys. J. Special Topics **153**, 435–437.
204. Starecki T. (2008b), „Simultaneous multiple synchronous detection in photoacoustic measurements”, Eur. Phys. J. Special Topics **154**, 363–367.
205. Starecki T. (2008c), „Optimization of the duty factor of semiconductor light sources

- used in photoacoustics”, *Acta Phys. Pol. A* **114**, A205–A208.
206. Starecki T. (2008d), „Influence of external acoustic noise on the operation of an open photoacoustic Helmholtz cell”, *Acta Phys. Pol. A* **114**, A199–A204.
207. Starecki T. (2008e), „Windowless open photoacoustic Helmholtz cell”, *Acta Phys. Pol. A* **114**, A211–A216.
208. Starecki T. (2008f), „Sposób detekcji fotoakustycznej” zgłoszenie patentowe nr P 386946.
209. Starecki T. (2008g), „Sposób wykonywania pomiarów fotoakustycznych” zgłoszenie patentowe nr P 386947.
210. Starecki T. (2008h), „Komora fotoakustyczna” zgłoszenie patentowe nr P 386945.
211. Suchenek M. (2007), „Comparison of photoacoustic Helmholtz resonator models”, *Proc. SPIE* **6937**, 693711-1–8.
212. Sumner P. D., Abrams M. C., Brault J. W. (2001), *Fourier transform spectrometry*, Academic Press, New York.
213. Sydenham P. H. (1988), *Podręcznik metrologii*, WKiŁ, Warszawa.
214. Szabatin J. (1982), *Podstawy teorii sygnałów*, WKiŁ, Warszawa.
215. Szabatin J., Śliwa E. (1989), *Zbiór zadań z teorii obwodów*, Wydawnictwa Politechniki Warszawskiej, Warszawa.
216. Teramae N., Hiroguchi M., Tanaka S. (1982), „Fourier transform infrared photoacoustic spectroscopy of polymers”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **55**, 2097–2100.
217. Toyoda T., Masujima T., Shiwaku H., Ando M. (1992), „Dependence of the x-ray photoacoustic signal intensity of copper on sample thickness and modulation frequency”, *J. Appl. Phys.* **72**, 5187–5189.
218. Troke R. W. (1968), „Tube-cavity resonance”, *J. Acoust. Soc. Am.* **44**, 684–688.
219. Tyndall J. (1881), „Action of an intermittent beam of radiant heat upon gaseous matter”, *Proc. R. Soc. London* **31**, 307–317.
220. Uotila J. (2008), „A new design of the differential photoacoustic gas detector combined with a cantilever microphone”, *Eur. Phys. J. ST* **153**, 401–404.
221. Viappiani C., Rivera G. (1990), „Use of LEDs as light sources in photoacoustic CW spectroscopy”, *Meas. Sci. Technol.* **1**, 1257–1259.
222. West G. A., Barrett J. J., Siebert D. R., Reddy K. V. (1983), „Photoacoustic spectroscopy”, *Rev. Sci. Instrum.* **54**, 797–817.
223. Wolff M., Harde H. (2000), „Photoacoustic spectrometer based on a DFB-diode laser”, *Infrared Phys. Techn.* **41**, 283–286.
224. Wu J., Rudnick I. (1986), „Measurements of the nonlinear tuning curves of Helmholtz resonators”, *J. Acoust. Soc. Am.* **80**, 1419–1422.
225. Yao Y., Xing D., Ueda K., Chen Q. (2003), „Technique for measurement of photoacoustic waves *in situ* with ultrasound probe beam”, *J. Appl. Phys.* **94**, 1278–1281.
226. Yönak S. W., Dowling D. R. (2002), „Parametric dependencies for photoacoustic leak localization”, *J. Acoust. Soc. Am.* **112**, 145–155.
227. Yönak S. W., Dowling D. R. (2003), „Gas-phase generation of photoacoustic sound in an open environment”, *J. Acoust. Soc. Am.* **114**, 3167–3178.

228. Zeninari V., Kapitanov V. A., Courtois D., Ponomarev Yu. N. (1999), „Design and characteristics of a differential Helmholtz resonant photoacoustic cell for infrared gas detection”, *Infrared Phys. Technol.* **40**, 1–23.
229. Zharov V. P., Letokhov V. S. (1986), *Laser optoacoustic spectroscopy*, Springer Series in Optical Sciences **37**, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
230. Zuckerwar A. J. (1978), „Theoretical response of condenser microphones”, *J. Acoust. Soc. Am.* **64**, 1278–1285.
231. Żyszkowski Z. (1984), *Podstawy elektroakustyki*, WNT, Warszawa.

Wybrane aspekty optymalizacji przebiegu fotoakustycznego

Tomasz Starecki



btc