

# مطالعه راه کاری تجربی در کاهش تاثیر پهنای خط لیزر در بینابنگاری لیزری CRD

آشفته اردکانی، پدرام<sup>۱،۲</sup>؛ حداد، محمدعلی<sup>۱،۲</sup>؛ سلیمیان، سهیلا<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup>دانشکده فیزیک دانشگاه یزد، صفائیه، بلوار دانشگاه، یزد، صندوق پستی: ۸۹۱۹۵-۷۴۱

<sup>۲</sup>گروه پژوهشی فوتونیک، آزمایشگاه تحقیقاتی بینابنگاری لیزری، دانشگاه یزد، صفائیه، بلوار دانشگاه، یزد، صندوق پستی: ۸۹۱۹۵-۷۴۱

## چکیده

بینابنگاری لیزری CRD یکی از روش های بینابنگاری بر پایه استفاده از لیزر است که برای تشخیص و اندازه گیری کمی بسیاری از مولکول ها به کار می رود. اندازه گیری دقیق ناچیز فراوانی مولکول ها در این روش، با ثبت بیناب هایی با مقادیر قابل اطمینان از شدت قله های جذبی قابل انجام است و این اندازه گیری دقیق زمانی ممکن است که پهنای خط لیزری بسیار باریک تر از پهنای خط نمایه جذبی باشد. برای آرایه های آزمایشگاهی که پهنای خط جذب پهن تر از پهنای خط لیزر است، روشی (ترفندی) تجربی برای ثبت بیناب های قابل قبول می تواند مورد استفاده قرار گیرد. در این روش لازم است که برازش سیگنال فروافت شدت در بازه زمانی بسیار نزدیک به زمان آغاز فروافت، انجام شود. در این مقاله به بررسی و مطالعه تئوری این تکنیک آزمایشگاهی می پردازیم. نتایج به دست آمده در این کار، نشان می دهد که به کارگیری این روش در ثبت بیناب های قابل اطمینان بسیار معتبر بوده و تا حدودی جبران کننده تاثیر نامطلوب اثر پهنای خط لیزر در روش بینابنگاری لیزری CRD است.

## Investigation of an experimental Method in Reducing Laser Linewidth Effect in Cavity Ring-down Spectroscopy (CRDS)

Ashofteh Ardakani, Pedram<sup>1,2</sup>; Haddad, Mohammad Ali<sup>1,2</sup>; Salimian, Soheila<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Department of Physics, Yazd University, Safaieh, 89195-741, Yazd, Iran.

<sup>2</sup> Photonic Research Group, Laser Spectroscopy Research Laboratory, Yazd University, Safaieh, 89195-741, Yazd, Iran.

## Abstract

Cavity ringdown spectroscopy (CRDS) is an appropriate laser-based spectroscopic technique for the quantitative diagnosis of molecular species. Precise measurement of molecular densities can be achieved by recording spectra with reliable intensities. This is possible when the laser linewidth is much narrower than absorption feature. For experimental setups in which, laser linewidth is broader than absorber linewidth, an experimental technique can be used to record relatively reliable spectra. In this technique, it is necessary to fit the exponential decay of the ringdown signal using only the data close to the beginning of the ringdown signal. This paper provides a theoretical investigation into experimental method. It is found that using this technique is valid to record reliable spectra which are less affected by laser linewidth

PACS No. 30

## مقدمه

بسیار حساس در ثبت خطوط جذبی بسیار ضعیف به شمار می آید. مزایای روش بینابنگاری لیزری CRD موجب شده است که در حوزه های کاربردی بسیاری مانند محیط زیست، صنایع نفت و پتروشیمی، آشکارسازی عناصر نادر و ایزوتوپ ها مورد توجه قرار گیرد [۱، ۲].

واضح است که اندازه گیری فراوانی بسیار ناچیز مواد، هم چون برخی از مولکول های گازی و یا ترکیبات نادر، با اندازه گیری دقیق

امروزه، به کارگیری لیزرهای کوک پذیر در روش های بیناب نگاری، دست یابی محققان به بیناب هایی با قدرت تفکیک بالا و مطالعه دقیق ترازهای انرژی و ساختارهای اتمی و مولکولی را فراهم آورده است. در میان روش های متنوع بینابنگاری جذبی که بر پایه استفاده از پرتو لیزر استوارند، روش بینابنگاری لیزری CRD<sup>۱</sup> به عنوان روشی بسیار دقیق در تخمین تراکم مواد و نیز

<sup>۱</sup> CRD مخفف عبارت Cavity Ringdown است. مراحل واژه گزینی فارسی این عبارت در دست انجام است. در متن مقاله نام اختصاری آن بکاربرده شده است.

$$\alpha(v) = \frac{1}{c} \frac{l}{l_{abs}} \left( \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad (1)$$

که در آن  $\tau_0$  و  $\tau$  به ترتیب زمان مشخصه فروافت سیگنال شدت پرتو پس از خروج از کاواک است. آنچه در اندازه‌گیری مقدار  $\alpha(v)$  بسیار مهم است، اندازه‌گیری زمان فروافت  $\tau$  هم‌زمان با تغییرات فرکانس لیزر کوک‌پذیر است که توسط برازش تک‌نمایی سیگنال فروافت شدت نور خروجی محاسبه می‌گردد. تابع زمانی سیگنال فروافت شدت پرتو خروجی لیزر از کاواک،  $S(t)$ ، از رابطه زیر محاسبه می‌شود [۳]:

$$S(t, v_L) = S_0 \exp \left[ -\frac{tc(1-R)}{l} \right] \times \int_{-\infty}^{+\infty} dv L(v - v_L) \exp \left[ -\frac{tca(v) l_{abs}}{l} \right] \quad (2)$$

در این رابطه،  $v_L$  فرکانس کوک‌پذیری لیزر از مرکز (قله) خط جذبی،  $L(v)$  شکل خط لیزری،  $\alpha(v)$  ضریب جذب نرمال شده ماده جاذب،  $l_{abs}$  طول موثر جاذب و  $l$  طول کاواک است. با مقداردهی پارامترهای موجود در رابطه (۲)، سیگنال تغییرات شدت پرتو خروجی کاواک با حل عددی انتگرال، قابل محاسبه است. اثر پهنای خط لیزر، با انتخاب پارامتر  $\Delta = \frac{FWHM_{laser}}{FWHM_{abs}}$  که نسبت پهنای خط لیزری به پهنای خط جاذب است، مطالعه می‌شود. در شکل ۱ برای دو مقدار  $\Delta$ ، سیگنال فروافت شدت رسم شده است. در محاسبه  $S(t)$ ، خط لیزری با شکل خط لورنتسی در نظر گرفته شده است که با رابطه زیر بیان می‌شود [۷]:

$$L(v - v_L) = \frac{1}{\pi \gamma_L} \frac{\gamma_L^2}{[(v - v_L)^2 + \gamma_L^2]} \quad (3)$$

هم‌چنین فرض شده است که خط جاذب، تابعی گاوسی است که قله جذب آن در فرکانس تشدید  $v = v_L$  قرار دارد و با رابطه زیر نشان داده می‌شود [۷]:

$$\alpha(v - v_L) = \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} \frac{\exp \left[ -\ln(2) \left( \frac{v - v_L}{\gamma_G} \right)^2 \right]}{\gamma_G} \quad (4)$$

رابطه اخیر  $\gamma_L$  و  $\gamma_G$  به ترتیب مقادیر نیم پهنای در نیم بیشینه تابع لورنتسی و گاوسی می‌باشند.

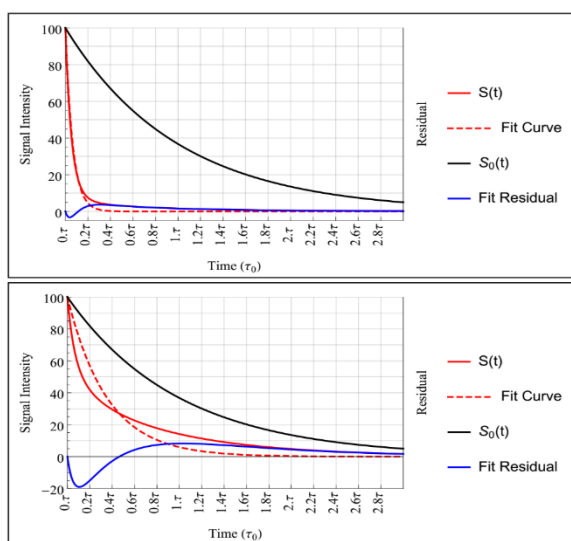
قله جذبی آنها امکان‌پذیر است. به‌کارگیری روش بیناب‌نگاری لیزری CRD (به‌ویژه با بهره‌گیری از لیزرهای پالسی) در اندازه‌گیری مقدار واقعی ارتفاع قله جذبی عناصر زمانی ممکن است که پهنای خط لیزری در مقایسه با پهنای خط جذبی عنصر، بسیار کوچک باشد. به عبارت دیگر، با افزایش پهنای خط لیزری، دستیابی به مقدار واقعی ارتفاع قله جذبی ماده و به پیرو آن، تخمین فراوانی ماده با دقت کمتری انجام می‌پذیرد.

اثر پهنای خط لیزر در بیناب‌نگاری لیزری CRD در اندازه‌گیری قله واقعی جذب پیشتر در مراجع [۳، ۴] مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج به دست آمده نشان می‌دهند که با افزایش نسبت پهنای خط لیزری به پهنای خط جذبی، بیناب غیرواقعی‌تری حاصل می‌شود. اثر پهنای خط لیزر در نتایج تجربی نیز مشاهده می‌شود اما تجربیات آزمایشگاهی حاکی از آن است که با به‌کارگیری شیوه‌ای تجربی، می‌توان تاثیر مخرب پهنای خط لیزر را تا حدی کاهش داد [۵، ۶]. این شیوه تجربی تا کنون به صورت نظری مورد مطالعه قرار نگرفته است. در این مقاله، ضمن معرفی این روشی تجربی، نتایج محاسبات نظری در به‌کارگیری و بهینه‌سازی به‌کارگیری روش مورد مطالعه قرار می‌گیرد.

### اثر پهنای خط لیزر در بیناب‌نگاری لیزری (CRD)

جزئیات روش بیناب‌نگاری لیزری CRD به تفصیل در مرجع [۱] و دیگر مراجع مرتبط آمده است. در این روش، پرتو لیزر با شدت اولیه  $I_{Laser}$  به کاواکی شامل دو آینه فوق‌بازتاب و حاوی نمونه بیناب‌نگاری تزریق می‌شود. وجود آینه‌های فوق‌بازتاب در دو سمت کاواک، موجب رفت و برگشت‌های متوالی پرتو لیزر در کاواک و فراهم آوردن مسیر جذب بسیار طولانی در نمونه می‌گردد. در این میان، به ازای هر بار رفت و برگشت در کاواک، کسری از شدت اولیه پرتو لیزر به بیرون کاواک نشت پیدا می‌کند. با گذر زمان و در نتیجه افزایش تعداد رفت و برگشت‌ها شدت پرتو در خارج از کاواک رفته رفته کاهش می‌یابد.

ضریب جذب در این روش بیناب‌نگاری با اندازه‌گیری دو زمان مشخصه که از آنها به عنوان زمان فروافت یاد می‌شود، با رابطه زیر به دست می‌آید.



شکل ۱: سیگنال فروافت شدت پرتوی خروجی از کاواک در بیناب‌نگاری لیزری (خطوط منحنی قرمز) مقیاس شده بر حسب زمان  $\tau_0$ ، که به ازای مقدار مشترک  $\frac{l_{abs}}{l} = 10^{-4}$  محاسبه شده اند. به ترتیب خط قرمز و خط سیاه سیگنال فروافت شدت در حضور جاذب با ضریب جذب  $\alpha(\nu)$  و کاواک بدون جاذب می باشند.

متعددی در برازش تک‌نمایی سیگنال فروافت شدت مورد مطالعه قرار گرفته است و مقدار قله جذب برای هر یک از بازه‌های انتخابی به‌دست آمده است. این در حالی است که در مطالعات پیشین [۳] نسبت قله جذب اندازه‌گیری شده به قله جذب واقعی تنها برای سه بازه زمانی دلخواه مورد مطالعه قرار گرفته بود. از این رو، با استفاده از حل عددی انتگرال رابطه (۲)، ابتدا سیگنال فروافت شدت به ازای مقادیر مختلف  $\Delta$  و همچنین مقادیر مختلف  $\frac{l_{abs}}{l}$ ، محاسبه شد و سپس با استفاده از برازش تک‌نمایی در بازه‌های زمان صفر تا کسر مشخصی از زمان فروافت  $\tau_0$ ، مقدار  $\tau$  برای هریک از بازه‌های زمانی به‌دست آمد. در نهایت با استفاده از مقادیر  $\tau$ ، نسبت مقدار قله جذب محاسبه شده با مقدار ارتفاع جذب واقعی  $(\frac{\alpha_{calc}(\nu_L)}{\alpha_0})$  مورد مطالعه قرار گرفت. در محاسبه مقادیر ذکر شده، شکل خط گاوسی برای خط جذبی در نظر گرفته شد. در محاسبات مقادیر تجربی مقدار بازتاب آینه ۹۹٫۹۵٪ و طول کاواک در حدود ۱۰۰ سانتی متر انتخاب شدند. در شکل ۲ این نسبت را با تغییر مقدار  $\Delta$  به ازای مقادیر مختلف  $\frac{l_{abs}}{l}$  نشان می دهد. نتایج بدست آمده در شکل با انتخاب شکل خط لورنتسی برای خط لیزری و شکل خط گاوسی برای خط

در شکل ۱، به وضوح دیده می شود که با افزایش نسبت پهنای خط لیزری به پهنای خط جاذب، تغییرات شدت پرتو خروجی، فروافت تک‌نمایی ندارد. افزایش مقادیر باقیمانده (خطوط آبی) از برازش تک‌نمایی سیگنال شدت این نتیجه را تایید می کند، از این رو استفاده از برازش تک‌نمایی برای سیگنال‌های  $S(t)$  که در آن اثر پهنای خط دیده می‌شود، منجر به تخمین مقدار قابل اطمینان زمان فروافت  $\tau$  نخواهد شد و در نتیجه اندازه‌گیری مقدار واقعی ارتفاع قله خط جذبی ممکن نخواهد بود.

نسبت قله جذب اندازه‌گیری شده به مقدار واقعی قله جذب ماده جاذب برای مقادیر مختلف  $\Delta$  در مرجع [۳] محاسبه شده و به صورت کمی مورد مطالعه قرار گرفته است. آن‌چه در این مرجع مورد توجه نبوده است، مطالعه نظری روشی (راه‌کاری) تجربی است که می‌توان به کمک آن در حضور اثر پهنای خط بهره برد و به بینایی مطمئن‌تر دست یافت. در ادامه به معرفی این روش و نتایج محاسبات این مرجع خواهیم پرداخت.

## راه‌کاری تجربی و محاسبات مربوط به آن

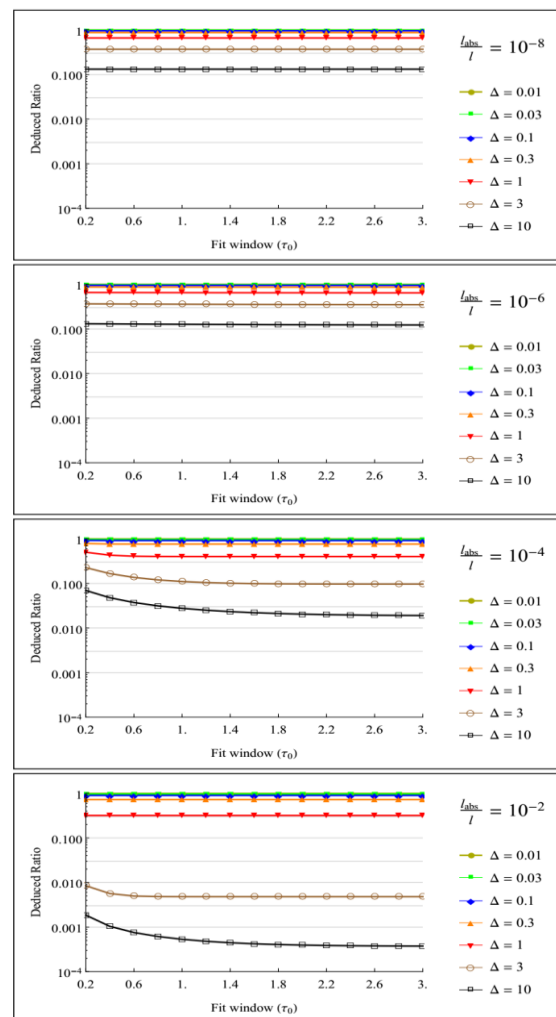
اثر پهنای خط لیزر همواره در روش بیناب‌نگاری لیزری CRD که از لیزرهایی با پهنای خط بیشتر از پهنای جاذب بهره می‌برند مشاهده می شود. اما می توان با به‌کارگیری ترفندی آزمایشگاهی تاثیر آن را در ثبت بیناب جذبی کاهش داد. در این راه‌کار، لازم است در محاسبه زمان فروافت  $\tau$ ، بازه زمانی کوتاهی در ابتدای تغییرات سیگنال فروافت شدت را جهت برازش تک‌نمایی انتخاب کرد. [۶،۵]. تجربه نشان داده است که انتخاب این بازه زمانی بسیار مهم است. به عنوان مثال، شکل ۱ در مرجع [۵] بیناب جذبی باند مرجع برای گذار الکترونی  $1^1\Sigma_g - 1^1\Pi_u A$  در رادیکال سه اتمی  $C_3$  که با استفاده از روش بیناب‌نگاری لیزری CRD ثبت شده است نشان می‌دهد. بیناب جذبی (b) در این شکل که با بهره‌گیری از این ترفند آزمایشگاهی ثبت شده است که در مقایسه با بیناب جذبی (a) از قله‌های جذبی با شدت‌های قابل قبول‌تری برخوردار است.

برای استفاده از این راه‌کار تجربی باید دانست که در کدام بازه زمانی به‌کارگیری این راه‌کار اثر بیشتری خواهد داشت. در این جا با تاکید بر تجربیات آزمایشگاهی موجود، انتخاب بازه‌های زمانی

همچنین می‌توان دریافت که برای یک مقدار معین از  $\Delta$ ، اثر پهنای خط لیزر با افزایش نسبت طول جاذب به طول کاواک تقویت می‌گردد. نسبت قله جاذب اندازه‌گیری شده به مقدار واقعی قله جاذب برای مقادیر بسیار کم  $\Delta$  و  $\frac{l_{abs}}{l}$  چندان وابسته به انتخاب بازه زمانی در برازش سیگنال فروافت شدت نیست اما با افزایش مقدار  $\Delta$  (با حضور اثر پهنای خط لیزر)، نسبت مقدار قله جاذب اندازه‌گیری شده به نسبت قله جاذب واقعی، وابسته به اندازه بازه زمانی انتخاب شده در برازش سیگنال فروافت شدت می‌باشد. این نسبت با انتخاب بازه زمانی طولانی به مقادیر کمتری سوق پیدا می‌کند و تنها در بازه‌های زمانی کوتاه از ابتدای فروافت سیگنال شدت، مقدار بیشتری خواهد داشت. با استفاده از نتایج به‌دست آمده می‌توان گفت زمانی استفاده از راه‌کار تجربی در کاهش تاثیر پهنای خط لیزر مفید است و منجر به ثبت بیناب جذبی واقعی‌تری می‌شود که بازه زمانی انتخاب شده، مقادیر بسیار کمی داشته باشند. نتایج عددی در این مقاله انتخاب بازه زمانی کمتر از  $0.5\tau_0$  را پیشنهاد می‌دهد. البته واضح است که این مقدار از بازه زمانی را نمی‌توان به هر آرایه تجربی نسبت داد اما آنچه مسلم است آن است که محاسبات انجام شده در تایید استفاده از این روش در آرایه‌های تجربی است. نتایج محاسبات ارائه شده در این مقاله با تجربیات آزمایشگاهی به صورت کیفی سازگاری بسیار نزدیکی دارد [۶،۵].

## مراجع

- [1]. Berden, Giel, and Richard Engeln, eds, "Cavity ring-down spectroscopy techniques and applications", John Wiley & Sons (2009).
- [2]. Berman, Elena SF, Naomi E. Levin, Amaelle Landais, Shuning Li, and Thomas Owano. "Measurement of  $\delta^{18}O$ ,  $\delta^{17}O$ , and  $^{17}O$ -excess in water by off-axis integrated cavity output spectroscopy and isotope ratio mass spectrometry", *Analytical chemistry* 85, no. 21, 10392-10398 (2013).
- [3]. Yalin, A. P., and R. N. Zare. "Effect of laser lineshape on the quantitative analysis of cavity ring-down signals", *LASER PHYSICS-LAWRENCE* 12, no. 8, 1065-1072 (2002).
- [4]. Jongma, Rienk T., Maarten GH Boogaarts, Iwan Holleman, and Gerard Meijer. "Trace gas detection with cavity ring down spectroscopy", *Review of scientific instruments* 66, no. 4, 2821-2828 (1995).
- [5]. Haddad, M. A., D. Zhao, H. Linnartz, and W. Ubachs. "Rotationally resolved spectra of the 4051 Å comet band of  $C_3$  for all six  $^{12}C$  and  $^{13}C$  isotopologues", *Journal of Molecular Spectroscopy*, 297, 41-50 (2014).
- [6]. McCall, B. J., R. N. Casaes, M. Ádámkóvics, and R. J. Saykally. "A re-examination of the 4051 Å band of  $C_3$  using cavity ringdown spectroscopy of a supersonic plasma", *Chemical physics letters* 374, no. 5, 583-586 (2003).
- [7]. Di Rocco, H. O. "The exact expression of the Voigt profile function." *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 92, no. 2, 231-237 (2005).



شکل ۲: نتایج بدست آمده از نسبت مقدار قله جاذب محاسبه شده به مقدار واقعی قله جاذب به ازای  $\Delta$ های مختلف با در نظر گرفتن لیزری با شکل خط لورنتسی و جاذبی با شکل خط گاوسی.

جاذب به‌دست آمده‌اند. نتایج عددی با انتخاب شکل خطی گاوسی برای پرتو لیزر نیز به نتایج نشان داده شده در شکل ۲ بسیار نزدیک است.

## تحلیل نتایج و جمع‌بندی

نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد که با کاهش مقدار  $\Delta$  مقدار قله جاذب محاسبه شده در بازه‌های زمانی مختلف به مقدار واقعی خود بسیار نزدیک می‌شود و همان‌گونه که انتظار می‌رفت با افزایش مقدار  $\Delta$ ، اثر پهنای خط لیزر چشم‌گیر می‌باشد که به موجب آن مقادیر محاسبه شده قله جاذب، متفاوت با مقادیر واقعی خواهند بود.