

Presentato in Segreteria il _____



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PISA

**FACOLTA' DI S.M.F.N.
CORSO DI LAUREA IN FISICA**

TESI DI LAUREA

**SPETTROSCOPIA DI GAS
MEDIANTE LASER A DIODO
MODULATI IN FREQUENZA**

Relatore: dott. A. Lucchesini

Correlatore: prof. N. Beverini

Candidato: D. Pelliccia

Controrelatori: prof. O. Tarrini

prof. M. Tonelli

ANNO ACCADEMICO 1992-93

INDICE

INTRODUZIONE	pag.1
CAPITOLO I: Laser a diodo: introduzione teorica	
1. Considerazioni generali	pag.4
2. Bande di energia nei semiconduttori	pag.5
3. Transizioni radiative	pag. 7
4. Funzionamento del laser	pag. 8
5. Spettro di emissione	pag. 15
6. Accordabilità in frequenza	pag. 17
CAPITOLO II: Caratteristiche dei laser a diodo utilizzati	
1. Alimentazione e controllo della temperatura	pag. 20
2. Diodi utilizzati (caratteristiche nominali)	pag. 21
3. Sintonizzabilità in temperatura e corrente	pag. 21
CAPITOLO III: Applicazioni alla spettroscopia	
1. Introduzione	pag. 26
2. Assorbimento diretto e differenziale	pag. 26
3. Misure di coefficienti di allargamento per pressione	pag. 31
4. Effetti di feedback	pag. 38
CAPITOLO IV: Modulazione dei laser a diodo, teoria e applicazioni	
1. Introduzione	pag. 41
2. Modulazione di lunghezza d'onda	pag. 42
3. Modulazione di frequenza singolo-tono (FMS)	pag. 47
4. Modulazione di frequenza a due-toni (TTFMS)	pag. 53
5. Applicazioni alla spettroscopia	pag. 60
6. Riassunto e conclusioni	pag. 68
APPENDICE A: Modulazione di onde	
APPENDICE B: Lista delle righe osservate dell'ammoniaca e dell'acetilene	

INTRODUZIONE

I recenti progressi nella tecnologia dei laser a semiconduttore ne hanno favorito enormemente la diffusione in quasi tutti i laboratori di fisica atomica e molecolare. In particolare i laser a diodo sono stati fortemente migliorati nella affidabilità, nella potenza, nella estensione della copertura dell'intervallo spettrale, nella diminuzione della larghezza di riga di emissione, mentre ne sono fortemente diminuiti i costi.

I laser a diodo utilizzati in questo lavoro di tesi hanno un costo medio che si aggira intorno al centinaio di dollari e anche tenendo conto dell'apparato nel suo insieme (elementi ottici, controllo di temperatura e corrente), si arriva ad una cifra che è di gran lunga inferiore al costo della più tradizionale tra le sorgenti laser accordabili in frequenza: il laser a coloranti. Se a questo aggiungiamo la compattezza dell'apparato, che può essere contenuto in una scatola di piccole dimensioni, e la facilità d'uso (la frequenza della luce emessa è direttamente controllata dalla corrente di iniezione e dalla temperatura), si capisce come i laser a diodo siano destinati a rivoluzionare sensibilmente molti campi di applicazione, tra cui la spettroscopia atomica e molecolare.

Il presente lavoro di tesi, svolto nell'ambito di un progetto del CNR per il monitoraggio ambientale, ha avuto come scopo principale la messa a punto di una tecnica spettroscopica relativamente recente denominata spettroscopia in modulazione di frequenza a due toni mediante l'utilizzo dei laser a diodo. La tecnica è stata poi applicata alla rivelazione di piccole quantità di ammoniacca ed acetilene diluite in aria.

Nel primo capitolo viene descritto il funzionamento dei laser a diodo partendo dalle caratteristiche di base dei semiconduttori e descrivendo le condizioni necessarie per ottenere l'inversione di popolazione. Successivamente vengono accennati i vari tipi di strutture laser dando particolare rilievo alla descrizione dei laser a diodo a doppia eterostruttura, che sono quelli utilizzati in questo lavoro, e ne vengono illustrate le caratteristiche specifiche quali: il modo di confinamento ottico e di carica, la forma della radiazione uscente, la corrente di soglia, lo spettro di emissione, la sintonizzabilità in frequenza tramite variazioni di corrente e temperatura.

Nel secondo capitolo vengono descritti gli apparati per l'alimentazione e per il controllo della temperatura e vengono riportate le caratteristiche nominali dei laser a diodo utilizzati. Inoltre, sebbene tutti i diodi fossero corredati da un'ampia documentazione fornita dalle case costruttrici, abbiamo voluto verificare l'andamento della corrente di soglia in funzione della temperatura e la sintonizzabilità in frequenza

della radiazione emessa tramite variazioni di corrente e temperatura per alcuni di questi. I risultati di queste verifiche sono riportati. Infine viene illustrata un'importante caratteristica dei laser a diodo: la modulazione di ampiezza residua (RAM), dovuta al fatto che la potenza di emissione dipende dalla corrente di iniezione.

Nel terzo capitolo sono descritte alcune esperienze di spettroscopia in assorbimento diretto e differenziale e gli apparati sperimentali utilizzati. Disponendo di laser a diodo emettenti attorno a 780 nm sono stati impiegati come gas di prova l'ammoniaca e l'acetilene che hanno, in questa regione spettrale, delle righe overtone relativamente intense. Sono stati misurati i coefficienti di auto allargamento per pressione dell'acetilene a 786.791 nm e dell'ammoniaca a 789.278 nm ed i coefficienti di allargamento per pressione di questi due gas in atmosfera di elio, idrogeno molecolare ed aria. Infine viene messo in evidenza il rumore da feed-back ottico, tipico dei laser a diodo, ed alcuni accorgimenti per ridurlo.

Nel quarto capitolo vengono illustrate le tecniche spettroscopiche prese in esame. Esse sono:

- Spettroscopia in modulazione di lunghezza d'onda (**WLMS**), mediante la quale il laser viene modulato con frequenze dell'ordine del KHz.
- Spettroscopia in modulazione di frequenza singolo tono (**FMS**), mediante la quale il laser viene modulato con frequenze dell'ordine del GHz.
- Spettroscopia in modulazione di frequenza a due toni (**TTFMS**) mediante la quale il laser viene modulato con due frequenze diverse, ma vicine: $1 \text{ GHz} \pm 10 \text{ MHz}$.

Per prima cosa viene illustrata la tecnica WLMS, l'apparato sperimentale utilizzato per la rivelazione in fase alla prima (f) e seconda armonica ($2f$) ed alcune applicazioni alla spettroscopia. Successivamente viene data una trattazione teorica della tecnica FMS, necessaria alla comprensione della TTFMS. Infine viene illustrata la tecnica due-toni, l'apparato sperimentale utilizzato e le applicazioni alla spettroscopia.

Come detto in precedenza, con questa tecnica il laser viene modulato con due radiofrequenze distinte, ma vicine ($1 \text{ GHz} \pm 10 \text{ MHz}$). Si ottiene così ai capi di un fotodiodo rivelatore un segnale di battimento alla frequenza di 20 MHz. Si modula perciò al GHz e si rivela a 20 MHz con l'ulteriore vantaggio di ridurre drasticamente il rumore $1/f$, avere una elettronica più maneggevole ed eliminando la necessità di costosi rivelatori veloci.

Una prima applicazione della tecnica è stata la rivelazione di alcune deboli righe dell'ammoniaca e dell'acetilene non citate in letteratura ed impossibili da rivelare in assorbimento diretto.

Successivamente le tecniche 2f e due-toni sono state applicate per la rivelazione di piccole quantità di gas in aria. Quest'ultima tecnica è risultata la più sensibile mostrando una capacità di rivelare 70 ppm di acetilene per metro di percorso nel rivelamento a pressione atmosferica e 1 ppm di acetilene in aria per metro di percorso riducendo la pressione della miscela nella cella a qualche decina di torr.

Per concludere possiamo dire che la tecnica due-toni è un potente strumento per rivelare gas inquinanti presenti in minime quantità nell'atmosfera^(*). Tutto l'apparato due-toni può essere agevolmente contenuto in una scatola di piccole dimensioni ed essere facilmente trasportato. Inoltre, grazie alla facilità d'uso, alla capacità di effettuare misure in tempo reale ed alla grande selettività nell'individuazione degli inquinanti (potere risolutivo $\approx 10^7$), esso si propone come alternativa agli attuali rivelatori a stato solido.

^(*) A. Lucchesini, D. Pelliccia, I. Longo, C. Gabbanini, S. Gozzini Diode laser overtone spectroscopy of some pollutants *Technical Digest Vol. II* pag. 990-993 ed. P. De Natale, R. Meucci, S. Pelli 4th European Quantum Electronics Conference, Firenze 10-12 Settembre 1993

CAPITOLO I

Laser a diodo: introduzione teorica

§ I.1 Considerazioni generali

I laser a semiconduttore sono simili agli altri tipi di laser in quanto la radiazione emessa possiede coerenza spaziale e temporale, viene prodotta in fasci direzionali ed è altamente monocromatica (piccola larghezza di riga). Differiscono tuttavia per alcuni importanti aspetti:

1. Un laser a semiconduttore ha dimensioni ridotte: lo spessore della regione attiva è dell'ordine di $0.1\ \mu\text{m}$ o anche meno, per questo la divergenza del fascio laser è maggiore che non in un laser convenzionale presentando angoli di divergenza longitudinali e trasversali, con valori tipici rispettivamente intorno ai 12° e ai 30° . L'asimmetria è dovuta alla dimensione rettangolare della faccia attiva.

2. Nei laser convenzionali le transizioni quantistiche avvengono tra livelli di energia discreti, mentre nei laser a diodo come in tutti i laser a semiconduttore, le transizioni sono associate alle proprietà di banda del materiale.

3. Le caratteristiche spaziali e spettrali di un laser a semiconduttore sono fortemente influenzate dalle proprietà della giunzione (come indice di rifrazione e variazioni di gap di banda).

4. Per un laser a giunzione p-n, l'azione laser è prodotta semplicemente facendo fluire una corrente diretta attraverso il diodo. Il risultato è un sistema molto efficiente che può essere modulato facilmente variando la corrente.

A causa di queste proprietà distintive, il laser a semiconduttore è una delle sorgenti di luce più usate nella comunicazione su fibra ottica, nella lettura ottica, nella stampa laser ad alta velocità. Inoltre i laser a semiconduttore hanno importantissime applicazioni in parecchie aree della ricerca di base e della tecnologia, quali la spettroscopia di gas ad alta risoluzione, il rilevamento dell'inquinamento atmosferico, la metrologia, ecc.

§ 1.2 Bande di energia nei semiconduttori

In un atomo isolato gli elettroni dell'atomo possono assumere solo valori discreti di energia. Si consideri ora un sistema formato da due atomi uguali. Quando questi sono posti lontano l'uno dall'altro, i livelli energetici permessi per ogni dato numero quantico principale consistono di un unico livello doppiamente degenere (cioè ogni atomo ha la stessa energia). Avvicinando gli atomi l'uno all'altro, quando questi iniziano a interagire, il livello energetico doppio si separa in due livelli distinti. Se si considerano gli N atomi che insieme formano un cristallo, per opera dell'interazione interatomica, il livello energetico N -volte degenere si suddividerà in N livelli distinti, ma assai vicini in energia. Ne risulta una banda di energie sostanzialmente continua¹.

La Figura I.1 rappresenta un diagramma schematico della formazione di un reticolo cristallino con struttura di diamante partendo da atomi isolati di silicio. Ogni atomo isolato ha i propri livelli energetici discreti (sull'estrema destra del diagramma sono mostrati i due livelli più esterni). Al diminuire della distanza interatomica ciascun livello degenere si suddivide e forma una banda. Un'ulteriore diminuzione della spaziatura interatomica fa sì che le bande originate dai vari livelli discreti perdano la loro identità e si compenetrino per formare una singola banda. Quando la spaziatura tra gli atomi si avvicina al valore che assume all'equilibrio la distanza interatomica del reticolo del diamante (la costante reticolare del silicio è $5,43 \text{ \AA}$), quest'unica banda ritorna a suddividersi in due bande. Tali bande sono separate da una regione che designa le energie che l'elettrone in un solido non può assumere: si tratta della *banda proibita*, di ampiezza E_g . La banda superiore è detta *banda di conduzione*, quella inferiore *banda di valenza*, entrambe sono indicate all'estrema sinistra della Fig. I.1.

Nei semiconduttori drogati l'intervallo di energia proibita risulta essere dell'ordine del centesimo di elettronvolt. Questo permette alle vibrazioni termiche di far passare qualche elettrone dalla banda di valenza (piena) a quella di conduzione (vuota) formando così coppie buche-elettroni.

Un elettrone nella banda di conduzione è simile a un elettrone libero in quanto esso è relativamente libero di muoversi all'interno del semiconduttore. Comunque, a causa della periodicità del potenziale dei nuclei, la massa effettiva (*massa efficace*) di un elettrone di conduzione è differente dalla massa di un elettrone libero. La relazione tra energia e quantità di moto di un elettrone di conduzione si può scrivere nella forma:

$$E = \frac{\bar{p}^2}{2m_n} \quad (I.1)$$

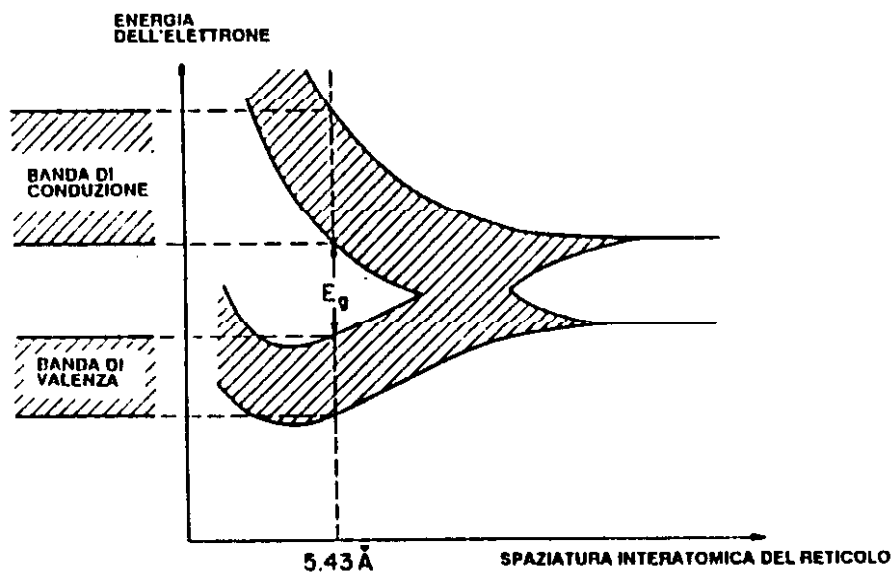


fig. I.1 Formazione delle bande di energia mentre si forma un reticolo cristallino tipo diamante accostando atomi di silicio isolati.

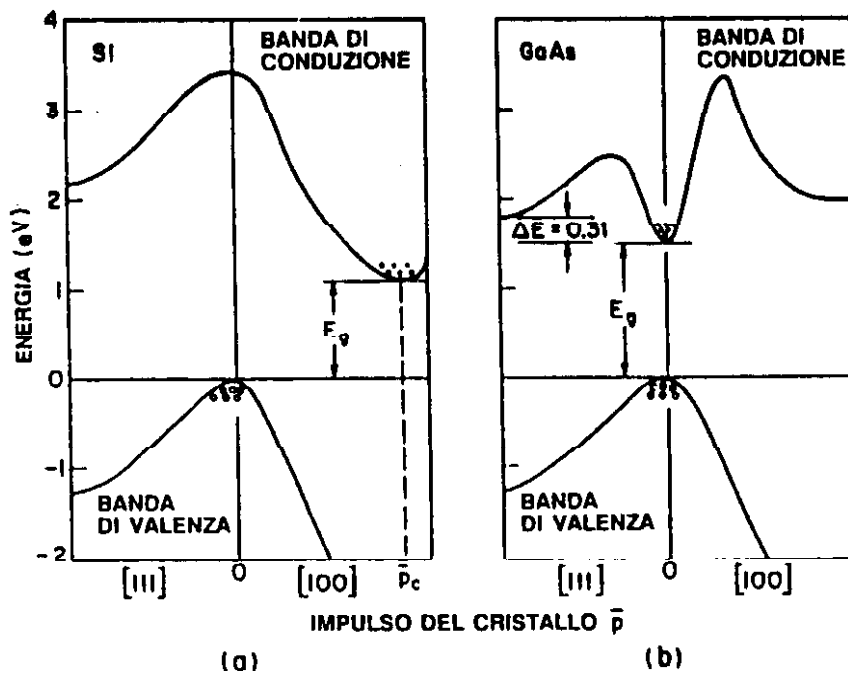


fig. I.2 Struttura delle bande di energia del Si e del GaAs. I punti vuoti indicano le lacune nella banda di valenza, quelli pieni indicano gli elettroni nella banda di conduzione

dove \bar{p} è la *quantità di moto nel cristallo* detta anche *impulso del cristallo* e m_n è la massa efficace dell'elettrone. Una analoga espressione si può scrivere per le lacune (con massa efficace m_p). La Figura 1.2 illustra per il silicio e l'arseniuro di gallio diagrammi energetici in cui l'energia è riportata in funzione dell'impulso del cristallo lungo due direzioni tipiche del cristallo.

Vengono detti *semiconduttori diretti* (come il GaAs) quelli in cui una transizione dalla banda di valenza a quella di conduzione non richiede un cambio di momento per l'elettrone. Vengono invece detti *semiconduttori indiretti* (come il Si) quelli in cui il passaggio dalla banda di valenza a quella di conduzione implica anche un sensibile cambio di momento per l'elettrone. In questo caso il processo è reso possibile dall'intervento di un *fonone* che fornisce la quantità di moto necessaria. La differenza fra strutture a bande dirette e indirette è molto importante per i laser a diodo. Infatti, non essendo necessaria, per i semiconduttori diretti, una interazione col reticolo, per essi la probabilità di transizioni radiative è alta e sono dunque scelti per la costruzione dei laser.

§ 1.3 Transizioni radiative

Esistono tre processi fondamentali di interazione tra un fotone ed un elettrone in un solido: assorbimento, emissione spontanea ed emissione stimolata. Per illustrarli si farà riferimento ad un semplice sistema fisico: un sistema a due livelli. Consideriamo due livelli energetici che un atomo può assumere, E_1 ed E_2 , ove E_1 corrisponde allo stato fondamentale ed E_2 corrisponde ad uno stato eccitato (Figura 1.3). Ogni transizione tra questi stati comporta l'emissione o l'assorbimento di un fotone avente frequenza ν_{12} espressa dalla relazione $h\nu_{12} = E_2 - E_1$. Quando un atomo nello stato E_1 viene investito da un fotone di energia uguale a $h\nu_{12}$ assorbe il fotone e di conseguenza passa nello stato eccitato E_2 . Tale processo è detto *assorbimento*. Lo stato eccitato dell'atomo è instabile e, dopo un breve tempo, senza stimoli esterni, l'atomo decade verso lo stato fondamentale emettendo un fotone di energia $h\nu_{12}$. Questo processo è detto *emissione spontanea*. Quando un fotone di energia $h\nu_{12}$ colpisce un atomo mentre questo è nello stato eccitato, l'atomo può essere stimolato a compiere una transizione verso lo stato fondamentale emettendo un fotone identico a quello incidente (stessa energia, stessa direzione, stessa fase). Questo processo prende il nome di *emissione stimolata*.

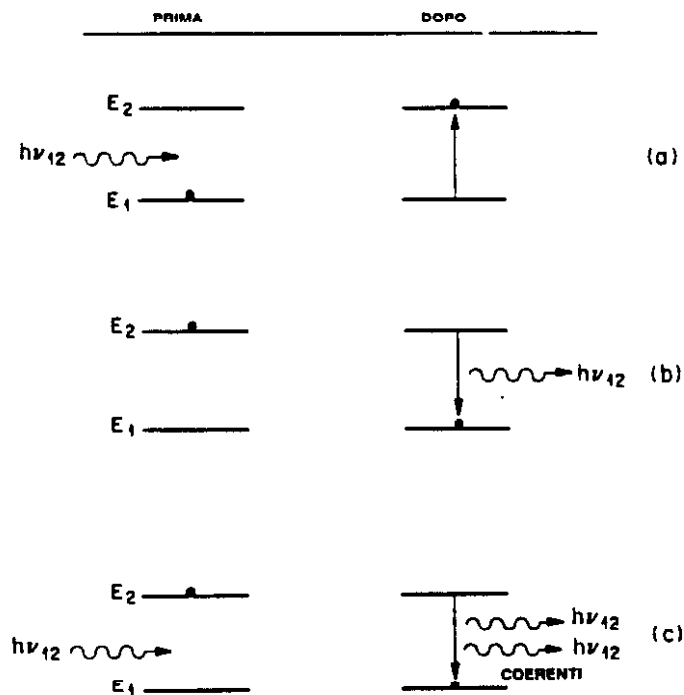


fig. I.3 I tre processi di transizione fondamentali tra due livelli energetici. (a) assorbimento, (b) emissione spontanea, (c) emissione stimolata.

§ I.4 Funzionamento del laser

Per accrescere l'emissione stimolata necessaria al funzionamento del laser è richiesta l'*inversione di popolazione*. Vediamo come si ottiene questa condizione in un laser a semiconduttore. Consideriamo una giunzione *p-n* formata da semiconduttori degeneri, nei quali cioè il drogaggio è così elevato che il livello di Fermi si trova all'interno della banda di valenza nel lato *p* e all'interno della banda di conduzione nel lato *n*.

La Figura I.4a mostra il diagramma a bande di questa giunzione in condizioni di equilibrio termodinamico. Applicando una polarizzazione diretta al diodo gli elettroni sono iniettati dal lato *n* e le lacune dal lato *p* nella regione di transizione (Fig.I.4b).

Quando viene applicata una polarizzazione diretta di ampiezza sufficiente (Fig.I.4c), si ha un'intensa iniezione di portatori, ossia forti concentrazioni di elettroni e lacune vengono iniettate nella regione di transizione.

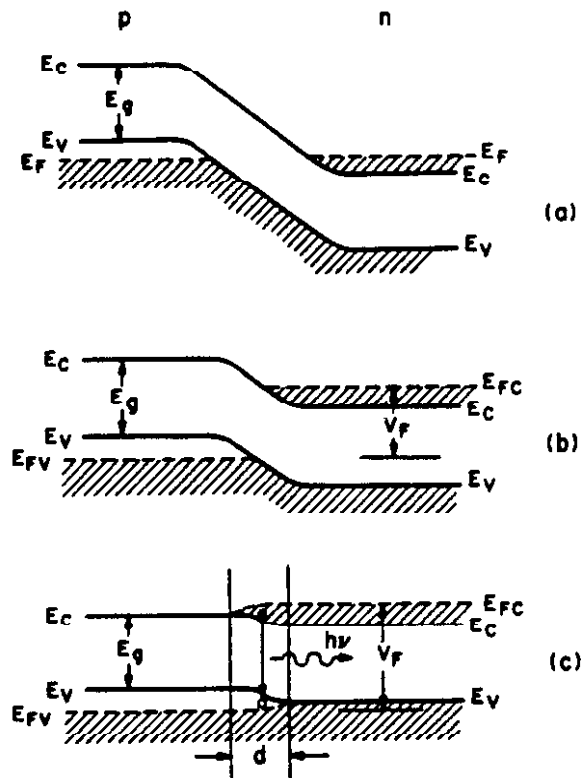


fig. I.4 Diagrammi a bande di energia per una giunzione p n degenera (a) all'equilibrio termodinamico, (b) in polarizzazione diretta, (c) in condizioni di alto livello di iniezione.

Di conseguenza, la regione d (Fig. I.4c) contiene una forte concentrazione di elettroni nella banda di conduzione e una forte concentrazione di lacune nella banda di valenza, in questa condizione si ha inversione di popolazione.

Perché abbiano luogo transizioni banda-banda, l'energia minima richiesta è pari alla ampiezza della banda proibita, E_g . Perciò, dalla Figura I.4c, si può scrivere la condizione necessaria alla inversione di popolazione nella forma $(E_{FC} - E_{FV}) > E_g$.

Come noto, per avere azione laser, bisogna che il processo di emissione stimolata avvenga all'interno di una opportuna cavità di risonanza in modo che la luce nel cristallo, viaggiando avanti e indietro lungo il piano di giunzione, sia amplificata abbastanza da controbilanciare le perdite dovute all'assorbimento, alla diffusione, alla fuga all'esterno della cavità e così via. La struttura maggiormente usata a questo scopo è la *cavità Fabry-Perot*.

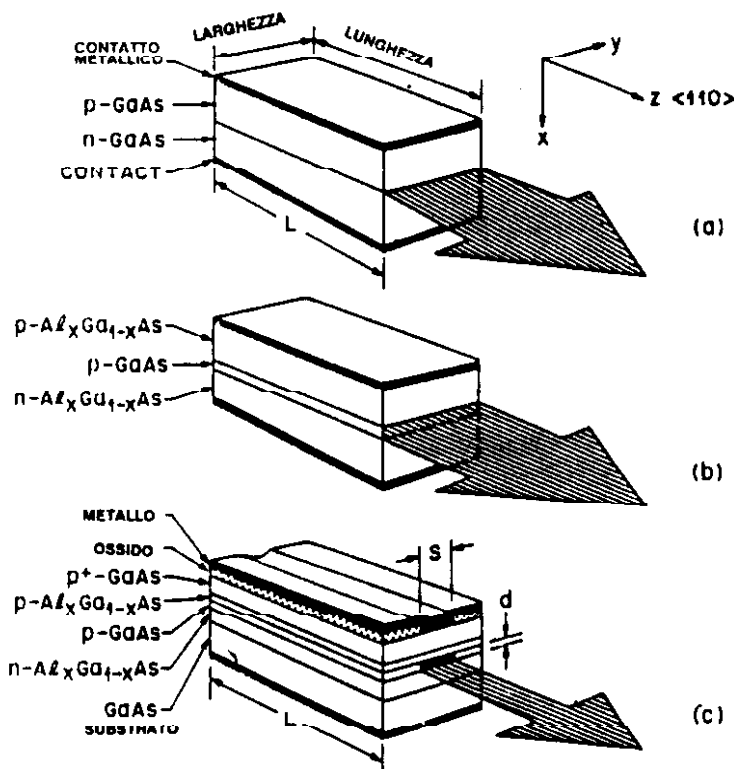


fig. I.5 Strutture laser a semiconduttore nella configurazione a cavità Fabry-Perot. (a) laser a omogiunzione. (b) Laser a doppia eterogiunzione (DH). (c) Laser DH con geometria a striscia.

Questa cavità consiste in due facce piane e parallele ottenute attraverso clivaggio o lucidatura e poste ad una distanza tipica di circa $300 \mu\text{m}$. In opportune condizioni di polarizzazione, la luce laser viene emessa attraverso queste facce. Le superfici degli altri due lati del diodo sono rese ruvide per eliminare l'emissione di luce coerente in direzioni diverse da quelle principali.

Sono state realizzate diverse strutture di laser utilizzando la configurazione a cavità Fabry-Perot, tre delle quali sono mostrate nella Figura I.5.

La prima struttura, Figura I.5a, rappresenta un laser a giunzione p - n . Questo tipo di laser è detto *laser a omogiunzione* perché in entrambi i lati della giunzione è presente lo stesso materiale (per esempio GaAs).

La Figura I.5b mostra un laser a *doppia eterostruttura* (DH), nel quale un sottile strato di semiconduttore è posto fra strati di semiconduttori diversi (ad es.

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$). Queste due prime strutture di laser sono laser planari ad area estesa, in quanto l'intera area lungo il piano della giunzione può emettere radiazione.

Nella Figura I.5c è riportato lo schema di un laser DH con geometria a striscia. Lo strato di ossido isola tutta la struttura, tranne il contatto a forma di striscia. Di conseguenza l'area nella quale avviene l'iniezione di cariche e quindi l'effetto laser è una stretta regione giacente sotto il contatto. Le ampiezze della striscia S vanno tipicamente da $5\text{ }\mu\text{m}$ a $30\text{ }\mu\text{m}$. I vantaggi di questa geometria consistono nella bassa intensità di corrente necessaria per il funzionamento, nell'eliminazione di aree multiple di emissione lungo la giunzione e nella superiore affidabilità che deriva dal fatto di aver eliminato la maggior parte del perimetro della giunzione.

La Figura I.6 mostra uno schema del diagramma a bande in condizioni di polarizzazione diretta, il profilo di indice di rifrazione e la distribuzione di campo elettromagnetico relativa alla luce generata alla giunzione di un laser a omogiunzione (Fig. I.6a) e di un laser a doppia eterogiunzione (Fig. I.6b). Come si può vedere nel laser DH, i portatori sono confinati da entrambi i lati della regione attiva dalle barriere di potenziale create dalla eterogiunzione, mentre nel laser a omogiunzione i portatori sono liberi di allontanarsi dalla regione attiva in cui avviene la ricombinazione radiativa. Anche il campo ottico è confinato nella regione attiva dalla brusca riduzione dell'indice di rifrazione che ha luogo esternamente alla regione attiva. Il confinamento ottico può essere spiegato dalla Figura I.7 che mostra una guida dielettrica a tre strati con indici di rifrazione \bar{n}_1 , \bar{n}_2 e \bar{n}_3 . Lo strato centrale (strato attivo) è posto fra i due strati confinanti (Fig. I.7a). Sotto la condizione $\bar{n}_1 > \bar{n}_2 \geq \bar{n}_3$ l'angolo θ_{12} formato dai raggi all'interfaccia fra lo strato 1 e lo strato 2 nella Figura I.7b supera l'angolo limite dato da:

$$\sin\theta_c = \frac{\bar{n}_1}{\bar{n}_2}. \quad (\text{I.2})$$

Una situazione simile avviene per θ_{23} alla interfaccia tra lo strato 2 e lo strato 3. Perciò quando l'indice di rifrazione nello strato attivo è maggiore dell'indice di rifrazione degli strati circostanti, la propagazione della radiazione elettromagnetica è guidata (confinata) in una direzione parallela all'interfaccia fra gli strati. Si può definire il *fattore di confinamento* Γ come il rapporto fra l'intensità della luce all'interno dello strato attivo e la somma delle intensità luminose all'interno ed all'esterno dello strato attivo. Il fattore di confinamento è dato da:

$$\Gamma \cong 1 - \exp(-C\Delta\bar{n}d) \quad (\text{I.3})$$

ove C è una costante, $\Delta\bar{n}$ è la differenza fra gli indici di rifrazione, e d è lo spessore dello strato attivo. Risulta evidente che il fattore di confinamento aumenta al crescere di d e $\Delta\bar{n}$.

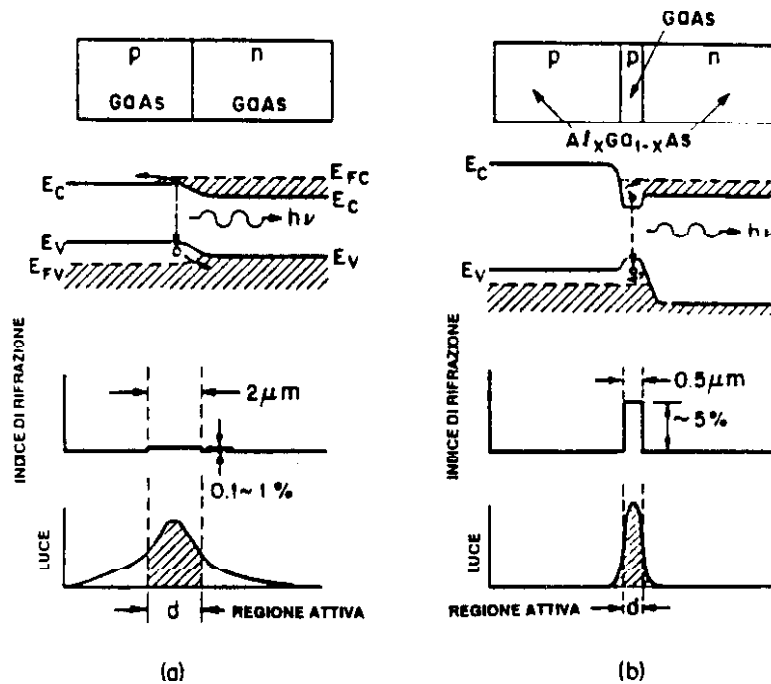


fig. 1.6 Confronto di (a) un laser a omogiunzione e (b) un laser a eterogiunzione (DH). Le figure nella seconda riga dall'alto mostrano i diagrammi a bande di energia in condizioni di polarizzazione diretta. La variazione dell'indice di rifrazione per un laser a omogiunzione è inferiore allo 1%, mentre arriva al 5% per un laser DH.

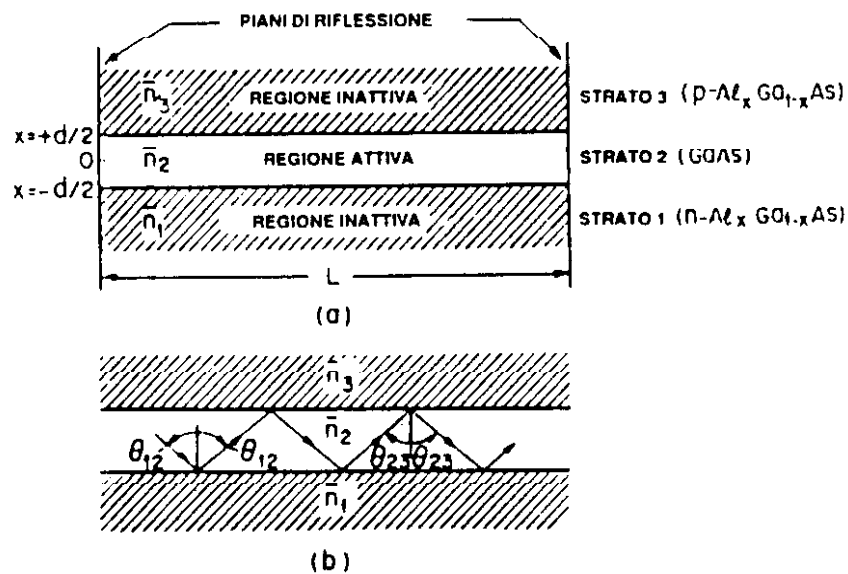


fig. 1.7 (a) Schema di una guida dielettrica a tre strati. (b) Traiettorie dei raggi relativi all'onda guidata.

In definitiva l'azione laser si propaga in una regione spaziale di piccole dimensioni laterali e trasversali non molto diverse dalla lunghezza d'onda (circa $0.8 \mu\text{m}$) e quindi, per effetto della diffrazione, il fascio è rapidamente divergente ($\theta_{\perp} \approx 12^\circ, \theta_{\parallel} \approx 30^\circ$)². Lo spot risulta ellittico e ciò è causa di astigmatismo compensabile con una coppia di prismi anamorfici (Fig. I.8).

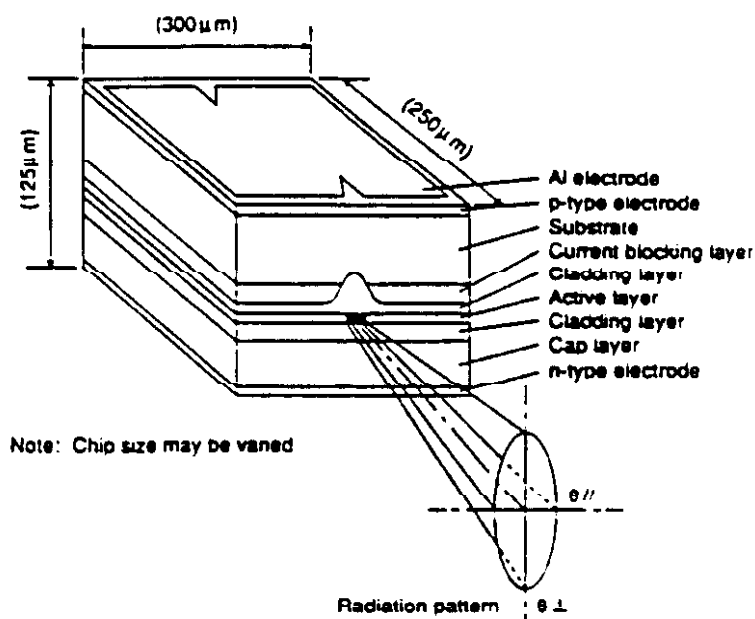


fig. I.8 Le dimensioni dell'area attiva sono paragonabili alla lunghezza d'onda, quindi il fascio di uscita è rapidamente divergente.

Per ogni laser a diodo esiste una *corrente di soglia* I_{th} al di sotto della quale il diodo si comporta come un normale LED, cioè l'emissione spontanea è dominante. Per valori maggiori di I_{th} prevale l'emissione stimolata.

La corrente di soglia è funzione della temperatura, tuttavia non esiste una singola espressione per la dipendenza dalla temperatura valida per tutti i dispositivi a tutte le temperature di lavoro. Di norma si può fare la seguente approssimazione:

$$I_{th}(T) \approx \exp\left(\frac{T}{T_0}\right) \quad (I.4)$$

dove T_0 è un parametro da determinare sperimentalmente. Per diodi AlGaAs $T_0 \approx 150^\circ\text{C}$. La Figura I.9 mostra lo spettro di emissione di un laser a diodo per varie correnti di iniezione.

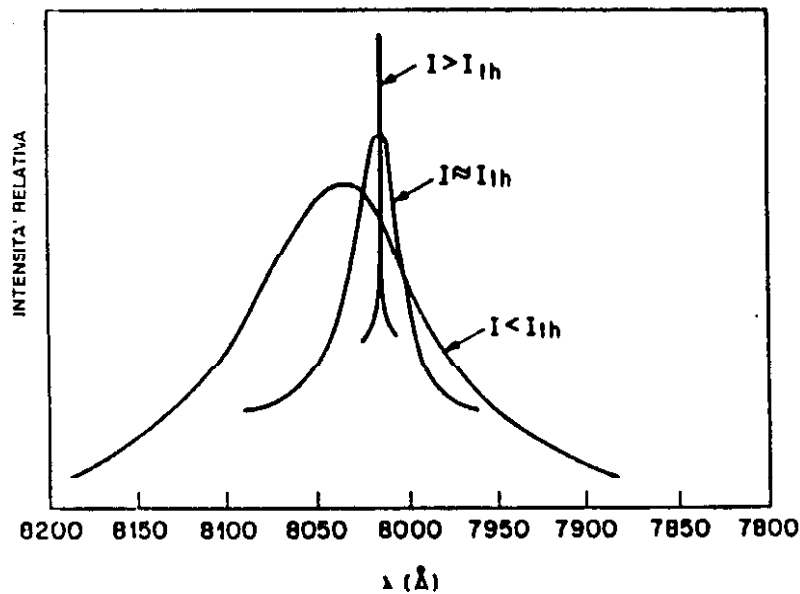


fig. I.9 Spettri di emissione di un laser sotto soglia, alla soglia e sopra soglia. Si osservi che la distribuzione spettrale dell'emissione diviene più stretta quando l'effetto laser si è instaurato.

Un'altra caratteristica importante dei laser a diodo è che la potenza di emissione aumenta all'aumentare della corrente di iniezione. Se definiamo un'efficienza differenziale esterna quantica, η_{ext} , come la variazione del numero di fotoni per unità di variazione di corrente (sopra soglia), allora:

$$P_0 = \eta_{\text{ext}} \left(\frac{h\nu}{e} \right) (I - I_{\text{th}}) \quad (\text{I.5})$$

dove P_0 è la potenza di uscita. Fisicamente η_{ext} descrive due processi: la formazione di un fotone (laser), e la probabilità di uscita dalla cavità. Esso è sensibile sia alle variazioni delle proprietà del mezzo attivo, sia alle variazioni delle proprietà ottiche della cavità laser (per esempio, in conseguenza all'accoppiamento con cavità ottiche esterne, quale la retroriflessione da uno specchio).

Quest'ultima caratteristica dei laser a diodo è sfruttata, accoppiando il laser ad un risonatore esterno (cioè una frazione della luce laser è rimandata indietro dopo un

tempo di ritardo), per selezionare un possibile modo entro il profilo dell'emissione spontanea e stringere la larghezza della riga emessa. D'altra parte però, questa stessa caratteristica, può essere fonte del cosiddetto *rumore da feedback ottico*. Ogni superficie riflettente (beam-splitter, specchi) che si trovi sul percorso del fascio laser può rimandare verso il laser stesso un po' di radiazione (ne basta una frazione inferiore a -60db) e far sì che il laser, diventi instabile.

§ I.5 Spettro di emissione

In una cavità Fabry-Perot si ha condizione di risonanza longitudinale quando le due superfici terminali della cavità distano un numero intero di mezze lunghezze d'onda, in tale situazione il fascio di luce coerente si riflette successivamente tra i due piani amplificandosi. Pertanto, affinché l'emissione stimolata possa aver luogo, la lunghezza L della cavità deve soddisfare la condizione:

$$m \left(\frac{\lambda}{2\bar{n}} \right) = L \quad (I.6)$$

ossia:

$$m\lambda = 2\bar{n}L \quad (I.7)$$

dove m è un intero e \bar{n} è l'indice di rifrazione (\bar{n} è generalmente funzione di λ). La separazione $\Delta\lambda$ tra i modi permessi nella direzione longitudinale è la differenza fra le lunghezze d'onda relative ai modi m e $m+1$. Differenziando l'espressione precedente rispetto a λ , si ottiene:

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2 \Delta m}{2\bar{n}L \left[1 - \left(\frac{\lambda}{\bar{n}} \right) \left(\frac{d\bar{n}}{d\lambda} \right) \right]}. \quad (I.8)$$

L'emissione laser può quindi avvenire su molti modi longitudinali come illustrato nella Fig. I.10b che mostra lo spettro di emissione di un laser a diodo AlGaAs multimodo.

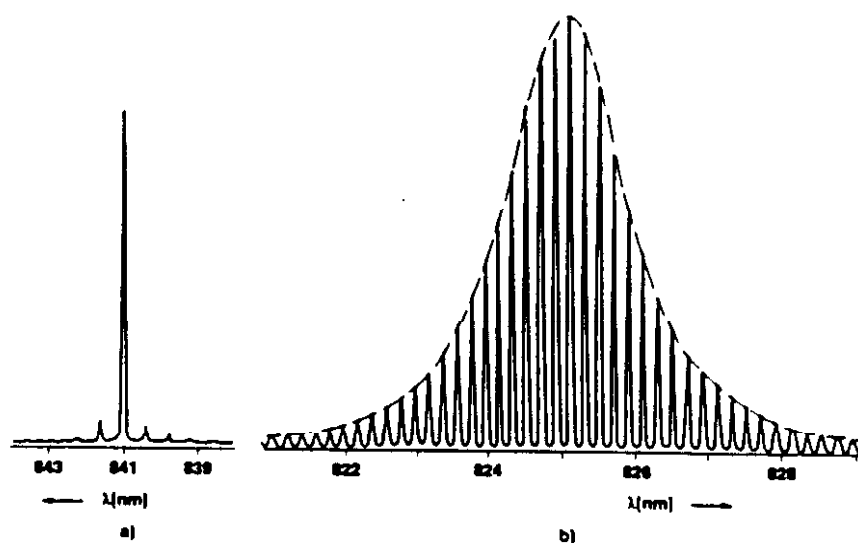


fig.I.10 Spettro di emissione per un laser a diodo AlGaAs multimodo (b) e per un laser a diodo AlGaAs CSP index-guided laser (a).

Per ottenere il funzionamento monocromatico la geometria fondamentale del laser a striscia è stata modificata in vari modi. Una possibile struttura è il laser AlGaAs CSP (index-guided laser) nel quale il campo ottico è confinato nella regione attiva dalla brusca riduzione dell'indice di rifrazione che ha luogo all'esterno di essa, come descritto nel § I.4. Lo spettro di emissione di un laser di questo tipo è illustrato nella Fig. I.10a.

Come è già stato detto, la dimensione trasversale della regione attiva è molto minore della lunghezza longitudinale e si può quindi considerare la regione attiva come una guida d'onda dielettrica ibrida (cioè la struttura longitudinale è uniforme e infinita). In questo tipo di struttura si distinguono due tipi di modi trasversi: TE (in cui il campo elettrico oscilla parallelamente al piano della giunzione) e TM (con il campo magnetico parallelo alla giunzione). Se consideriamo i coefficienti di riflettività sulle facce, per questi modi, si può dimostrare che quello per il TE è maggiore e quindi prevale nell'emissione laser. Il grado di polarizzazione dipende dalla vicinanza del punto di lavoro dalla corrente di soglia. La luce d'emissione ha comunque un alto grado di polarizzazione per valori della corrente di iniezione superiori alla soglia.

Lo spettro di emissione di un laser a diodo singolo modo (trasverso) è descritto da una lorentziana pura con larghezza tipica di 10-100 MHz, mentre la forma del fascio di luce irradiato è approssimativamente ellittica (Fig.I.8).

§ I.6 Accordabilità in frequenza (sintonizzazione in temperatura e in corrente)

La frequenza di emissione di un laser a diodo può essere facilmente cambiata tramite variazioni di temperatura o di corrente di iniezione. Per capire il tuning in temperatura ci serviremo del seguente modello³:

l'indice di rifrazione e il gap di energia della banda dipendono, in prima approssimazione, dalla temperatura nella seguente maniera:

$$n(T) = n_0 + pT \quad (I.9)$$

$$E_g(T) = E_g(0) - \alpha \frac{T^2}{T + \Theta}, \quad v_p(T) = \frac{E_g(T)}{h} = v_{p,0} - \alpha \frac{T^2}{h(T + \Theta)} \quad (I.10)$$

dove v_p è la frequenza di emissione, n_0 è l'indice di rifrazione estrapolato a 0°K, $p \approx 1.5 \times 10^{-4}$ per GaAs, α e Θ sono costanti caratteristiche del semiconduttore.

Consideriamo una curva di guadagno omogenea la cui larghezza in un laser a diodo è di qualche decina di nm e il cui picco, dipendente dalla temperatura, è $\lambda_p(T)$. Assumiamo inoltre che la lunghezza d'onda dell'emissione laser corrisponda al modo della cavità più vicino al picco della curva di guadagno. Le lunghezze d'onda sono date da:

$$\lambda_m(T) = 2n(T) \frac{L}{m} \quad (I.11)$$

dove $n(T)$ è l'indice di rifrazione dipendente dalla temperatura, L è la lunghezza della cavità e m è il numero del modo. Perciò la lunghezza d'onda del laser è data da:

$$\lambda_l(T) = 2n(T) \frac{L}{M} \quad (I.12)$$

dove M è l'intero più vicino a $2n(T)\frac{L}{\lambda_p(T)}$.

Se definiamo la funzione $\text{int}(x)$ come l'intero più vicino a x , allora:

$$\lambda_1(T) = 2n(T)L \left\{ \text{int} \left[2n(T)\frac{L}{\lambda_p(T)} \right] \right\}^{-1} \quad (\text{I.13})$$

Questo modello ci fornisce una funzione che ha il classico andamento a gradino, cioè dei tratti continui, in cui la lunghezza d'onda cresce con la temperatura, separati da discontinuità (Figura I.11).

Usando questo modello e i tipici valori per i parametri: $L = 300 \mu\text{m}$, $p = 1.5 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$, $n_0 = 3.55$, $\alpha = 5.40 \times 10^{-4} \text{ eV } ^\circ\text{K}^{-1}$, $\Theta = 204^\circ\text{K}$, $\nu_{p,0} = 3.67 \times 10^{14} \text{ Hz}$ si ha che la pendenza dei tratti continui è dell'ordine di $0.04 \text{ nm}/^\circ\text{K}$, mentre la pendenza media risulta $\cong 0.3 \text{ nm}/^\circ\text{K}$.

Diodi commerciali che lavorano a temperatura ambiente operano in un'estensione di $\pm 30^\circ\text{K}$ cui corrispondono circa $\pm 10 \text{ nm}$ (per AlGaAs).

La sintonizzazione in corrente ha lo stesso andamento. Cambiamenti di corrente si ripercuotono sulla temperatura del diodo e sull'indice di rifrazione. Per scale dei tempi maggiori di $1 \mu\text{sec}$, la variazione di corrente può essere semplicemente vista come un modo per variare rapidamente la temperatura; si ottengono valori di circa $3 \text{ GHz} / \text{mA}$. Solo per tempi inferiori ad $1 \mu\text{sec}$ l'effetto di temperatura scompare e resta solo la variazione dell'indice di rifrazione. Per frequenze da 1 a 3 GHz il coefficiente di proporzionalità è circa $300 \text{ MHz} / \text{mA}$.

Per modulazioni a frequenze superiori a 3 GHz (che coincide con la frequenza delle oscillazioni di rilassamento) intervengono altri fenomeni più complessi⁴.

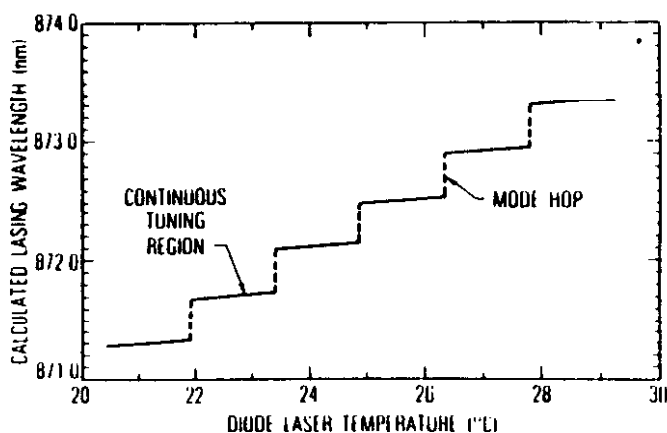


fig.I.11 Andamento della funzione I.15

Bibliografia:

- Orazio Svelto Principi dei laser *Tamburini editore, MILANO*.
- H. Kressel, J.K. Butler Semiconductors Laser and Heterojunction LEDs. *ACADEMIC PRESS, 1977*.
- G.H.B. Thompson Physics of Semiconductor Laser Devices *JOHN WILEY & SONS, 1980*.

Referenze:

- ¹S.M. Sze, Semiconductors Devices: Physics and technology. *JOHN WILEY & SONS, 1991*.
- ²Carl E. Wieman, Leo Hollberg Using diode lasers for atomic physics *Rev. Sci. Instrum.* 62 (1) Gennaio 1991, 1-10.
- ³J.C. Camparo The diode laser in atomic physics *Contemp. Phy.*, 1985, vol.26, N 5, 443-477.
- ⁴K. Petermann Laser Diode Modulation and Noise. *Kluwer Academic Publishers, 1991*.

CAPITOLO II

Caratteristiche dei laser a diodo utilizzati

§ II.1 Alimentazione e controllo della temperatura

I laser a diodo sono molto sensibili ai transienti di corrente, per questo l'apparato di alimentazione deve essere fornito di circuiti protettivi adeguati. Inoltre, poiché una variazione di corrente di iniezione si ripercuote sulla frequenza della radiazione emessa, l'alimentatore dovrà essere a basso rumore ed avere una buona stabilità. L'alimentatore utilizzato, MELLES GRIOT mod. 06DLD201, soddisfa in pieno a questi requisiti avendo un rumore a corrente costante inferiore ad 1 μ A rms con 10 MHz di larghezza di banda ed un drift inferiore a 100 ppm. L'alimentatore è inoltre fornito di un ingresso per l'eventuale modulazione esterna.

Per il controllo della temperatura è stato usato il sistema MELLES GRIOT mod. 06DTC001 che garantisce una stabilità di ± 0.002 °C a $T = 25$ °C. Poiché un valore tipico per la sintonizzazione in frequenza con la temperatura è 25 GHz/°K (per il laser Sharp LT024MDO), si raggiunge una stabilità in frequenza nell'emissione laser entro i 40 MHz.

Per il controllo e la variazione della temperatura del laser si usano celle che sfruttano l'effetto Peltier. Il supporto di rame, su cui è montato il diodo, è a contatto con una faccia della Peltier, l'altra faccia della cella è aderente ad una piastra di alluminio scambiatrice di calore all'interno della quale può scorrere dell'acqua. Il tutto è racchiuso all'interno di un contenitore metallico in cui è possibile praticare il vuoto. In questo modo si evita la formazione di condensa di vapor acqueo sul diodo quando lo si raffredda a temperature inferiori a quella ambiente. A causa della forte divergenza del fascio di emissione si è reso necessario l'uso di una lente di collimazione avente una lunghezza focale di 5 mm.

§ II.2 Diodi utilizzati (caratteristiche nominali)

Hitachi HL7801G/E, HL7802G

Lunghezza d'onda = 780 nm

Corrente di soglia = 40 mA

Potenza massima = 5 mW

Hitachi HL7806G

Lunghezza d'onda = 790 nm

Corrente di soglia = 40 mA

Potenza massima = 5 mW

Mitsubishi ML6411A

Lunghezza d'onda = 780 nm

Corrente di soglia = 40 mA

Potenza massima = 10 mW

Sharp LT024MDO

Lunghezza d'onda = 780 nm

Corrente di soglia = 55 mA

Potenza massima = 20 mW

Tutti i diodi usati sono del tipo commerciale a doppia eterogiunzione $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ed hanno una larghezza di riga inferiore a 50 MHz. Questo implica un potere ~~risolvente~~ ^{risolvente} $\nu/\Delta\nu \approx 10^7$.

§ II.3 Sintonizzabilità in temperatura e corrente

Sebbene tutti i laser a diodo da noi utilizzati fossero corredati da un'ampia documentazione fornita dalla casa costruttrice, abbiamo voluto verificare la sintonizzabilità della radiazione emessa tramite variazioni di temperatura e corrente per due di questi. I risultati sono riportati nelle Fig. II.1, II.2. Per la misura della lunghezza d'onda abbiamo usato un monocromatore (GCA/McPHERSON INSTRUMENT) avente una risoluzione di 0.02 nm. L'incertezza sulla lettura della temperatura è di 0.1 °K.

Abbiamo potuto constatare che il comportamento dei diodi utilizzati è in accordo con la teoria generale illustrata nel Capitolo I.

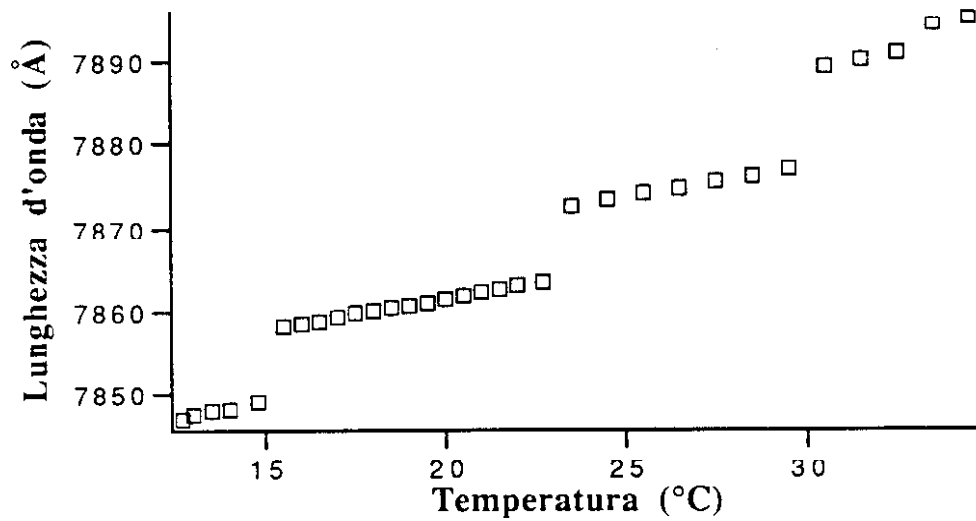


fig. II.1 Sintonizzabilità in frequenza tramite variazione di temperatura per il laser **SHARP LT024MDO**. La misura è stata effettuata tenendo fissa la corrente di iniezione a 63 mA. La pendenza nei tratti continui è 0.05 nm / °C.

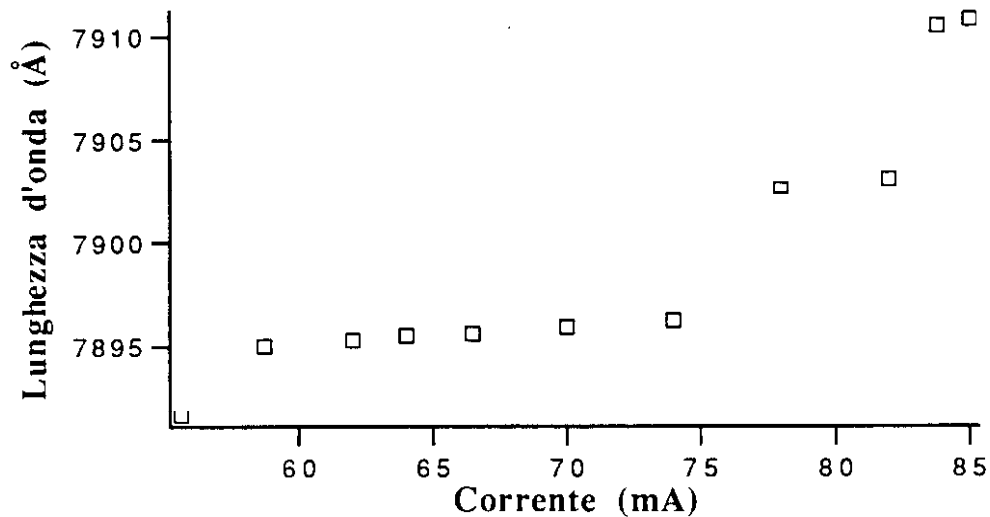


fig. II.2 Sintonizzabilità in frequenza tramite variazione di corrente per il laser **HITACHI HL7806G**. La misura è stata effettuata tenendo fissata la temperatura del laser a 15 °C. La pendenza nei tratti continui è 3 GHz / mA.

La corrente di soglia di un laser a diodo è definita come l'estrapolazione della parte lineare del grafico che riporta la potenza di uscita del laser in funzione della corrente di iniezione (Fig. II.3). Nella Fig. II.4 è riportato l'andamento della corrente di soglia in funzione della temperatura per il diodo Hitachi HL7801E.

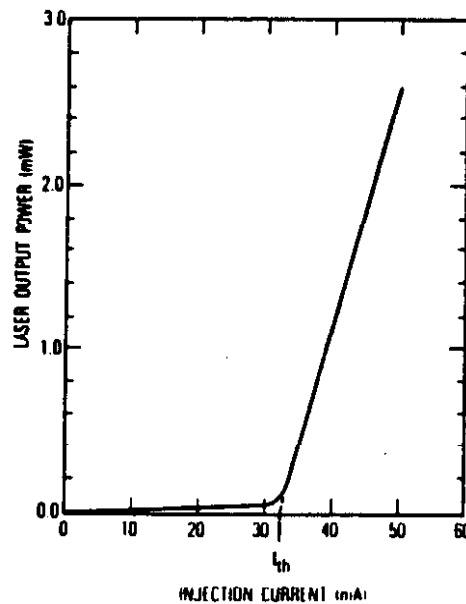


fig. II.3 Definizione della corrente di soglia per un laser a diodo.

Un'altra importante caratteristica dei laser a diodo è la variazione della potenza di emissione in funzione della corrente di iniezione. Questo fenomeno produce la Modulazione di Ampiezza Residua (RAM) ed è illustrato nella Fig.II.5. Per ottenere tale spettro è stato usato un interferometro Fabry-Perot confocale da noi stessi realizzato mediante l'utilizzo di due specchi dielettrici ($f=2.5$ cm, $R=0.95$ a 780 nm) e del quale riportiamo le caratteristiche:

- $d = 5$ cm
- $F = 30$
- $FSR = 1.5$ GHz
- Potere risolutivo = $FSR / F = 50$ MHz.

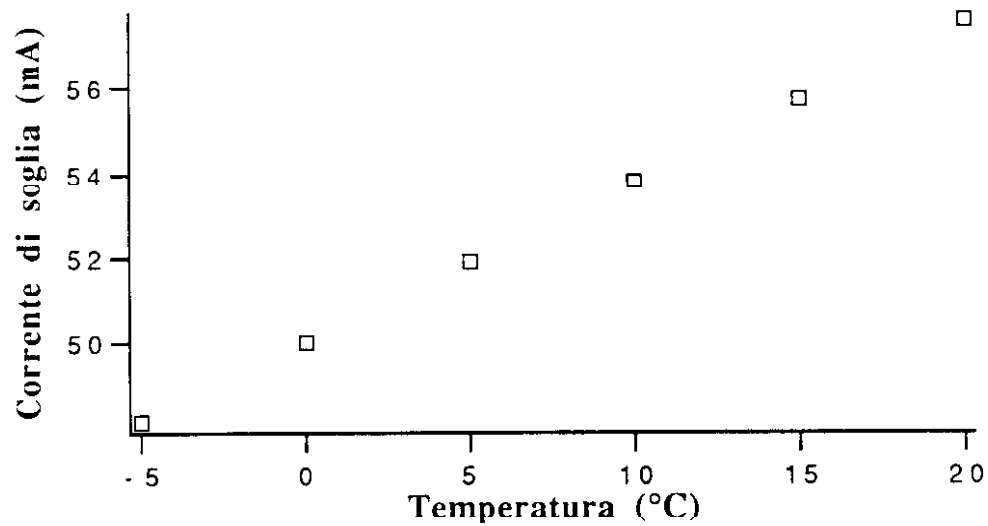


fig. II.4 Corrente di soglia in funzione della temperatura per il laser **HITACHI HL7801E**.

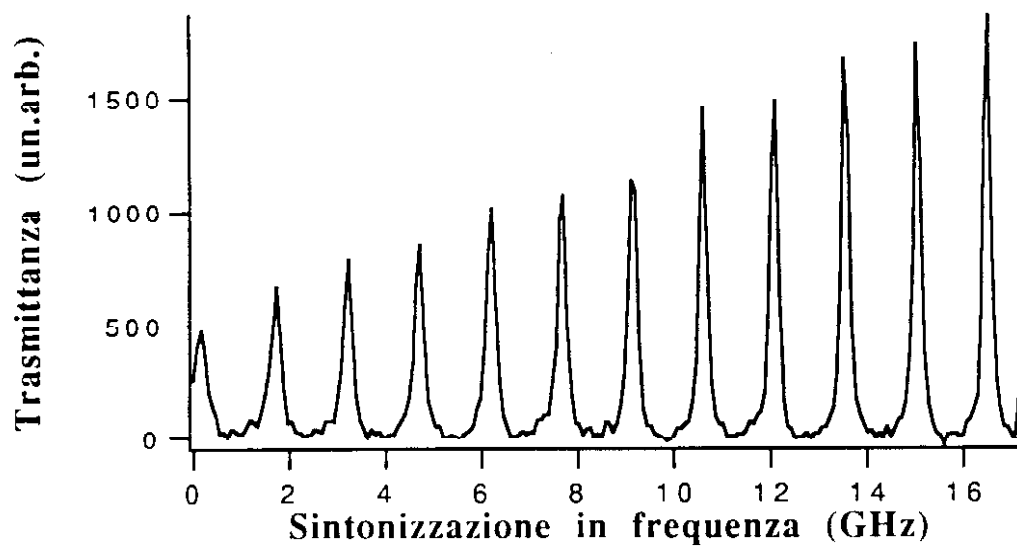


fig. II.5 Modulazione di Ampiezza Residua (RAM) per il laser **MITSUBISHI ML6411A**. L'intensità dei picchi aumenta, perché incrementando la corrente cresce la potenza di uscita.

Nella Fig. II.6 è riportato l'apparato per lo studio dello spettro di emissione del laser a diodo. Una rampa a dente di sega fornita dall'oscilloscopio (TEKTRONIX mod.7603) viene inviata all'alimentatore del laser. Il fascio così modulato viene mandato all'interferometro Fabry-Perot e quindi raccolto da un fotodiodo. Il segnale viene poi visualizzato all'oscilloscopio.

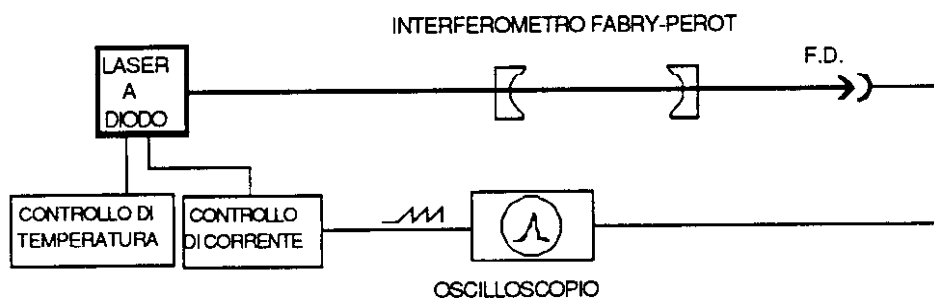


fig. II.6 Apparato usato per lo studio dello spettro di emissione del laser a diodo.

Per mezzo di questo interferometro abbiamo potuto verificare l'emissione a singolo modo per i diodi utilizzati, qualità essenziale per la spettroscopia laser.

CAPITOLO III

Applicazioni alla spettroscopia

§ III.1 Introduzione

Disponendo di laser a diodo emettenti attorno a 780 nm abbiamo utilizzato per le nostre esperienze due gas in particolare: l'**ammoniaca** e l'**acetilene** che hanno in questa regione spettrale delle righe overtone relativamente intense. Inoltre l'acetilene ha sia un interesse ambientale essendo presente in piccole quantità nella atmosfera urbana e nella troposfera, sia un interesse astrofisico essendo stato osservato nell'atmosfera di Giove, Saturno e Titano. L'ammoniaca ha un interesse medico oltre che ambientale, la sua presenza infatti nel respiro umano può essere legata a patologie di varia natura¹.

Le righe dell'acetilene osservate sono state classificate in accordo coi lavori di *Heldfeld* e *Lueg*² e appartengono alla banda overtone $\nu_1 + 3\nu_3$ ³, mentre le righe dell'ammoniaca sono state classificate in accordo con *S.H. Chao*⁴ e appartengono alle bande overtone $4\nu_1$, $2\nu_1 + 2\nu_3$ ³.

§ III.2 Assorbimento diretto e differenziale

La Fig. III.1 mostra l'apparato sperimentale usato per la rivelazione dell'assorbimento diretto del gas campione. Una rampa a dente di sega, fornita in questo caso direttamente dall'oscilloscopio, viene inviata all'alimentatore del diodo laser con una frequenza fino a qualche centinaio di hertz. Si ottiene in questo modo una variazione della corrente di iniezione nel diodo dell'ordine di qualche mA cui corrisponde una variazione della frequenza di emissione dell'ordine di qualche GHz (si hanno tipicamente 3 GHz / mA).

Se ci troviamo in corrispondenza di una risonanza d'assorbimento del gas in esame questa verrà rivelata come mostrato in Fig. III.2. Contemporaneamente viene registrata anche la trasmittanza del Fabry-Perot per fissare esattamente la scala della spazzata in frequenza. L'uso del F.P. è indispensabile anche per verificare la linearità di quest'ultima.

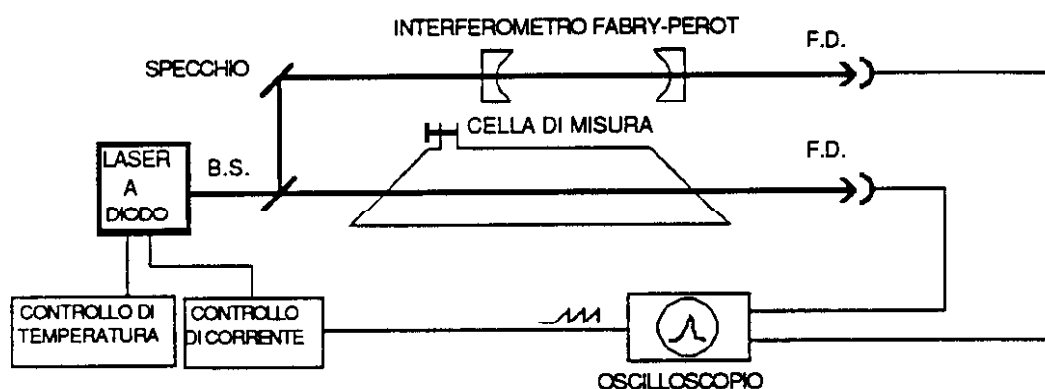


fig. III.1 Apparato utilizzato per la tecnica spettroscopica in assorbimento diretto. F.D.= fotodiodo, B.S.= Beam Splitter.

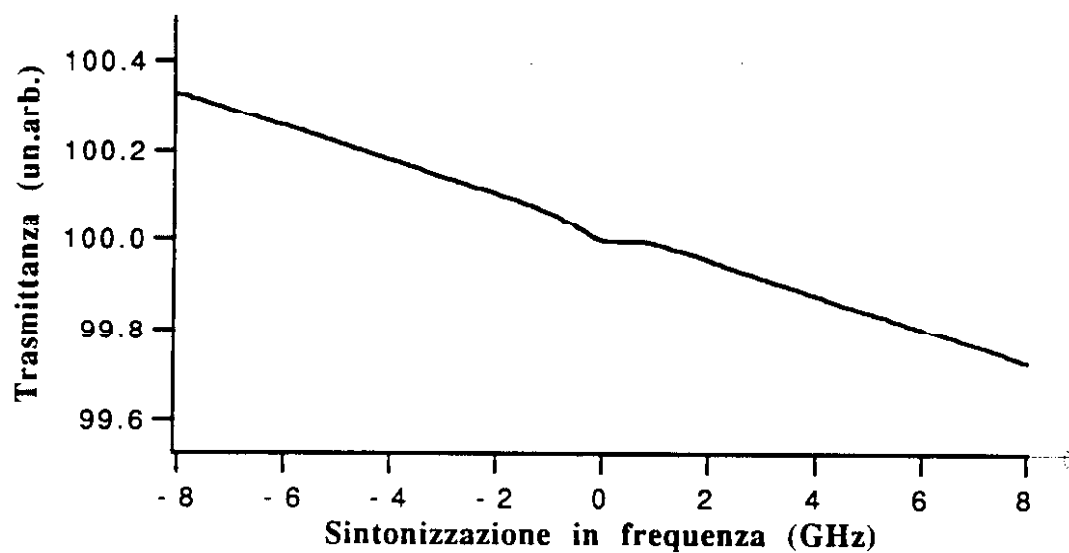


fig. III.2 Assorbimento diretto di una riga dell'acetilene. La pendenza del background è dovuta alla RAM. P=14 torr, T=297 °K, L = 100 cm, $\lambda=786.791\text{nm}$, $\text{assorb.}=0.95\%$, $\text{coeff. assorb.}=0.95 \times 10^{-4}\text{cm}^{-1}$

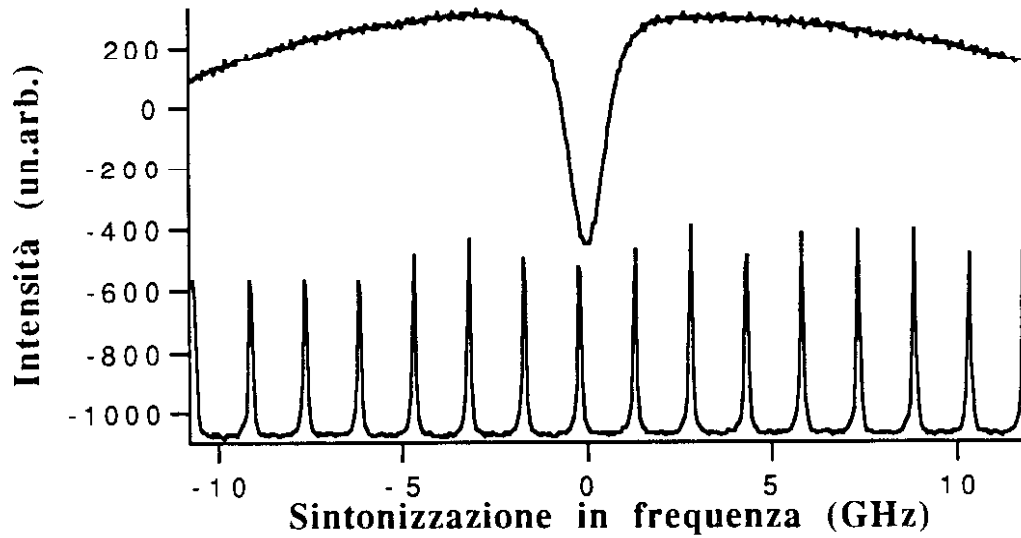


fig.III.3 Assorbimento differenziale di una riga dell'acetilene, contemporaneamente è stata registrata anche la trasmittanza Fabry-Perot. $P = 42$ torr, $T = 297$ °K, $L = 100$ cm, $\lambda = 786.791$ nm.

La variazione monotona del segnale sul quale appare la riga di assorbimento è dovuta alla variazione della potenza del modo con la corrente di iniezione.

L'intensità di una radiazione elettromagnetica trasmessa da un mezzo di spessore ottico cL dove c è la concentrazione dell'assorbitore ed L è il percorso del fascio nel mezzo è legata all'intensità incidente $I_0(\nu)$ dalla legge di Lambert-Beer:

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp [-\alpha(\nu) cL] \quad (\text{III.1})$$

dove $\alpha(\nu)$ è il coefficiente di assorbimento alla frequenza ν . Nella rivelazione di assorbimenti deboli, condizione che si verifica nel monitoraggio di inquinanti ambientali presenti in piccole quantità (e per piccoli percorsi ottici), $\alpha(\nu)cL \ll 1$ e la relazione precedente può essere semplificata ottenendo:

$$I(\nu) = I_0(\nu) (1 - \alpha(\nu)cL). \quad (\text{III.2})$$

Allora il segnale di assorbimento $\Delta I(\nu)$ risulta espresso da:

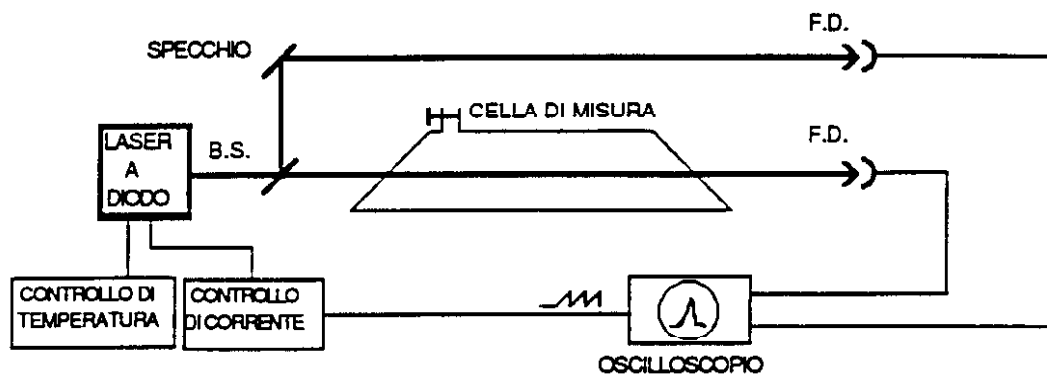


fig.III.4 Apparato usato per la rivelazione differenziale del segnale di assorbimento.

$$\Delta I(\nu) = I_0(\nu) - I(\nu) = I_0(\nu)\alpha(\nu)cL \quad (\text{III.3})$$

ed è quindi direttamente proporzionale alla concentrazione del gas.

Un passo avanti nell'incremento della sensibilità di rivelazione (espressa come capacità di rivelare una variazione di assorbimento) è raggiunto per mezzo della rivelazione differenziale illustrata nella Fig. III.4. Il fascio laser è diviso in due per mezzo di un beam-splitter, una parte finisce sul campione da esaminare, l'altra sul fotodiodo di riferimento. I due segnali vengono successivamente inviati all'amplificatore differenziale (TEKTRONIX mod. AM502, integrato con l'oscilloscopio) il quale li amplifica e ne visualizza la differenza direttamente sullo schermo dell'oscilloscopio.

Il segnale di assorbimento differenziale è mostrato nelle Fig. III.5 e III.3. (confrontare con la Fig. III.2).

Per mezzo della relazione di Lambert-Beer abbiamo calcolato il coefficiente di assorbimento al centro della riga che è risultato essere: $\alpha \approx 0.95 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ a $P=14 \text{ torr}$.

Aumentando il percorso del fascio nel mezzo è possibile aumentare il segnale di assorbimento come mostrato nella Fig. III.6.

Calcolando l'area al di sotto della curva di assorbimento differenziale è stato possibile calcolare l'intensità di riga definita come⁵:

$$S = \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha(\nu) d\nu. \quad (\text{III.4})$$

Per la riga dell'acetilene a $\lambda = 786.791 \text{ nm}$ ($\Rightarrow 12706.36 \text{ cm}^{-1}$) abbiamo trovato per l'intensità $S \approx 10^{-5} \text{ cm}^{-2} \text{ Atm}^{-1} \approx 10^{-24} \text{ cm} \cdot \text{molecole}^{-1}$.

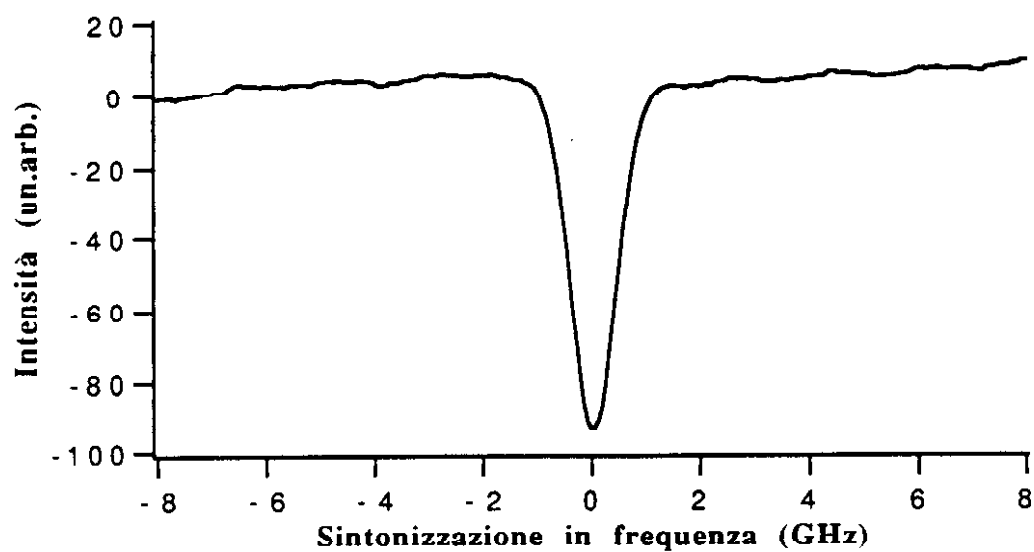


fig.III.5 Assorbimento differenziale di una riga dell'acetilene. $P = 14$ torr, $T = 297$ °K, $L = 100$ cm, $\lambda = 786.791$ nm, assorb. = 0.95 %, coeff. assorb. = $0.95 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Rapporto Segnale/Rumore ≈ 50 .

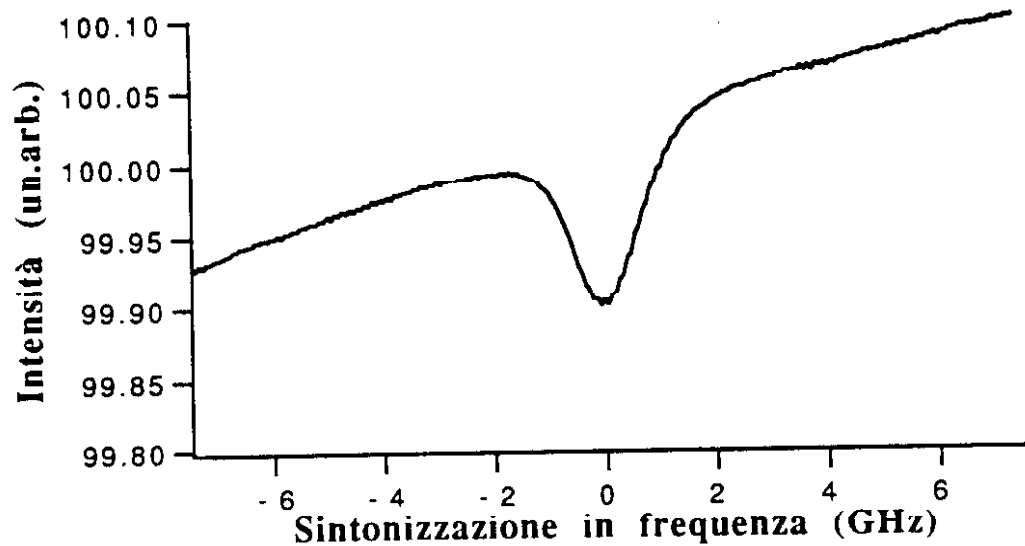


fig.III.6 Assorbimento diretto di una riga dell'acetilene. $\lambda = 787.885$ nm, $P = 60$ torr, $L = 300$ cm, assorb. = 8.6%, coeff. assorb. = $3 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

La differenza nell'unità di misura per S dipende dall'unità di misura usata per la concentrazione c (Atmosfere nel primo caso, molecole / cm³ nel secondo caso).

Poiché, come mostrato nella Fig. III.5, il rapporto segnale/rumore è ≈ 50 , si deduce che le tecniche di rivelazione diretta e differenziale sono scarsamente efficaci per rivelare assorbimenti deboli ($\alpha < 10^{-5}$ cm⁻¹). Nel prossimo capitolo faremo vedere che usando tecniche di rivelazione sincrona derivativa è possibile ottenere guadagni di ordini di grandezza nel rapporto segnale/rumore.

Tuttavia, anche con il semplice apparato della rivelazione differenziale, grazie al grande potere risolutivo del laser a diodo ($\nu/\Delta\nu \approx 10^7$), è stato possibile osservare che una riga indicata da *S.H. Chao*⁴ come "larga" è in realtà composta da due righe molto vicine ($\Delta\nu = 2.4$ GHz), Fig. III.7.

§ III.3 Misure di coefficienti di allargamento per pressione

La larghezza di una riga di assorbimento è essenzialmente determinata, per temperature non molto superiori a quella ambiente, dalla pressione a cui si trova il gas. Riducendo quest'ultima la larghezza della riga diminuisce fino a raggiungere un valore costante determinato dall'effetto Doppler (questo valore è utilizzato come termine di confronto per classificare il potere risolutivo degli spettrometri: l'analisi degli spettri in regime Doppler permette infatti di ridurre la sovrapposizione di righe d'assorbimento contigue, accrescendo la sensibilità di rivelazione espressa come capacità di rivelare una variazione di assorbimento).

In regime Doppler, cioè a pressioni dell'ordine del Torr, la forma di una riga di assorbimento è rappresentata da una gaussiana la cui larghezza a metà altezza (FWHM = Full Width at Half Maximum) espressa in Hz è data da:

$$\Delta\nu_D = 7.16 \times 10^{-7} \nu_0 \sqrt{T/M} \quad (\text{III.5})$$

dove ν_0 è la frequenza espressa in Hz, T è la temperatura espressa in gradi Kelvin ed M è il peso atomico o molecolare. Per lunghezze d'onda di 780 nm, una massa molecolare di 20 u.m.a. e a temperatura ambiente, la larghezza Doppler è circa 1 GHz.

A pressioni maggiori, diventano sempre più importanti le collisioni tra le molecole del gas. Tali collisioni interrompono il processo di interazione tra la molecola e l'onda c.m. incidente allargando la forma di riga di assorbimento che risulta essere di tipo Lorentziano con larghezza a metà altezza data da⁶:

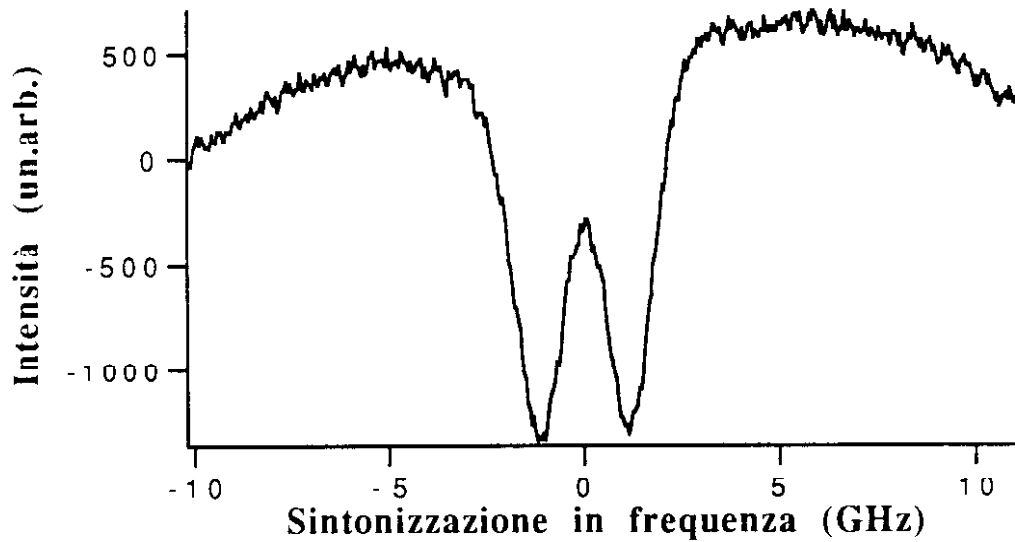


fig.III.7 Assorbimento differenziale di una riga dell'ammoniaca parzialmente risolta a 781.902 nm. La riga era stata indicata come "larga" da S.H. Chao⁴.

$$\Delta\nu_L = \frac{1}{\pi\tau_c} \quad (\text{III.6})$$

dove τ_c è il tempo medio tra due collisioni successive dato dalla relazione:

$$\frac{1}{\tau_c} = \sigma \bar{v}_r n \quad (\text{III.7})$$

in cui n è la densità del perturbatore che può anche essere costituito da molecole della stessa specie, σ è la sezione d'urto associata al processo perturbativo considerato e \bar{v}_r è la velocità media relativa tra molecola del gas in esame e perturbatore ed è data da:

$$\bar{v}_r = \sqrt{\frac{8kT(M + M')}{\pi MM'}} \quad (\text{III.8})$$

dove M' è la massa del perturbatore.

La teoria prevede perciò un allargamento per collisioni proporzionale alla densità del gas e quindi alla pressione⁷.

In generale saranno presenti entrambi i processi di allargamento. In questo caso la riga di assorbimento sarà più correttamente descritta dal profilo di Voigt che è la convoluzione delle due curve Lorentziana e Gaussiana:

$$f = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp\left[-(t - \nu_0)^2 / (\Gamma_D^2 \ln 2)\right]}{(t - \nu)^2 + \Gamma_L^2} dt, \quad (\text{III.9})$$

dove $\Gamma_D = \nu_0(2KT \ln 2 / Mc^2)^{1/2}$ è la semilarghezza doppler a metà altezza (HWHM), Γ_L è la semilarghezza lorentziana a metà altezza e ν_0 è la frequenza di risonanza del gas in esame.

Per calcolare i coefficienti di allargamento per pressione sono stati registrati i profili di assorbimento differenziale del gas a diverse pressioni parziali del perturbatore e successivamente ciascuna curva è stata interpolata con la funzione di Voigt per estrarre la componente lorentziana responsabile dell'allargamento collisionale. In seguito il profilo che esprime la componente lorentziana in funzione della pressione è stato interpolato con una retta, la pendenza della quale rappresenta il coefficiente di allargamento per pressione del gas.

Nella Figura III.8 è mostrato uno di questi fit. Per l'ammoniaca abbiamo usato la riga a 789.278 nm e per l'acetilene la riga a 786.791 nm, con i seguenti risultati:

- $\text{NH}_3\text{-He} \Rightarrow (4.0 \pm 0.2) \text{ MHz/torr}$
- $\text{NH}_3\text{-H}_2 \Rightarrow (8.7 \pm 0.3) \text{ MHz/torr}$
- $\text{NH}_3\text{-Aria} \Rightarrow (10.8 \pm 0.3) \text{ MHz/torr}$
- $\text{NH}_3\text{-NH}_3 \Rightarrow (24.4 \pm 0.3) \text{ MHz/torr}$
- $\text{C}_2\text{H}_2\text{-He} \Rightarrow (3.7 \pm 0.2) \text{ MHz/torr}$
- $\text{C}_2\text{H}_2\text{-H}_2 \Rightarrow (6.6 \pm 0.1) \text{ MHz/torr}$
- $\text{C}_2\text{H}_2\text{-Aria} \Rightarrow (5.8 \pm 0.1) \text{ MHz/torr}$
- $\text{C}_2\text{H}_2\text{-C}_2\text{H}_2 \Rightarrow (10.98 \pm 0.05) \text{ MHz/torr}.$

La Fig.III.9 mostra una riga di assorbimento dell'ammoniaca a diverse pressioni.

Le Figure III.10-III.17 illustrano i risultati ottenuti. Queste misure hanno un interesse teorico, potendo fornire infatti informazioni sui parametri molecolari in gioco⁸⁻⁹, ma sono anche misure di interesse astrofisico perché è importante conoscere la larghezza collisionale per dedurre la componente atmosferica ospite principale di un pianeta¹⁰.

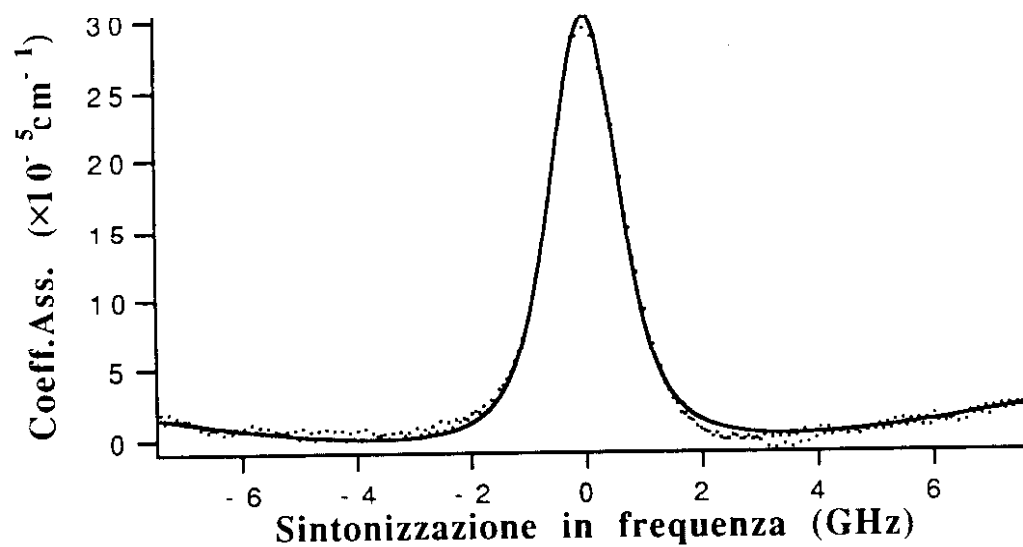


fig.III.8 Assorbimento differenziale di una riga dell'acetilene interpolato con la funzione di Voigt. $P = 60 \text{ torr}$, $T = 25^\circ \text{C}$, $\lambda = 787.885 \text{ nm}$.

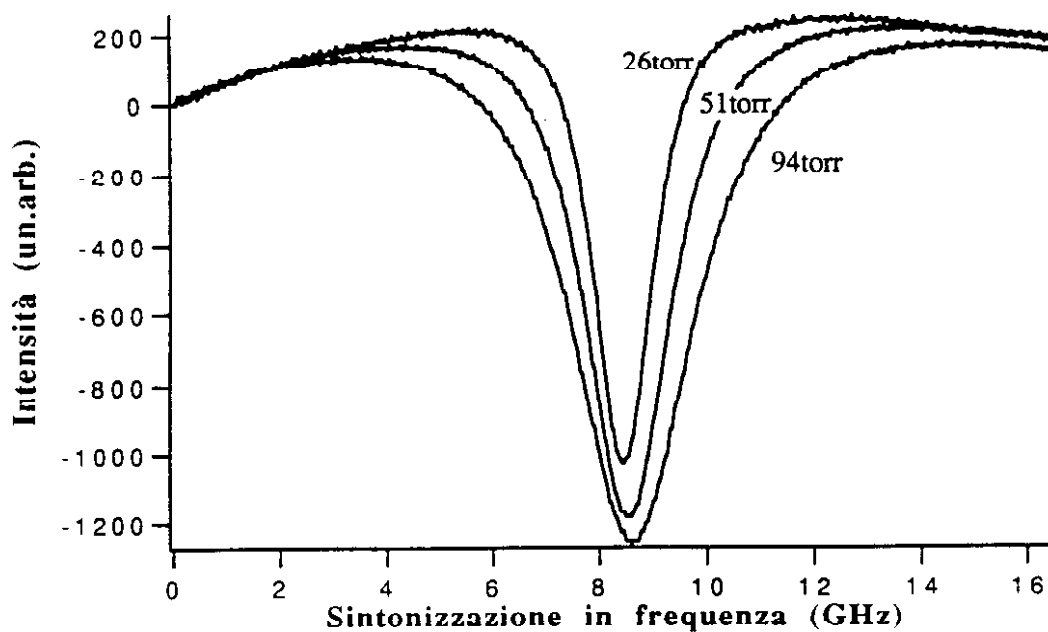


fig.III.9 Profili di assorbimento differenziale di una riga dell'ammoniaca a 789.278 nm per diversi valori della pressione. La misura è stata effettuata a $T = 298^\circ \text{K}$.

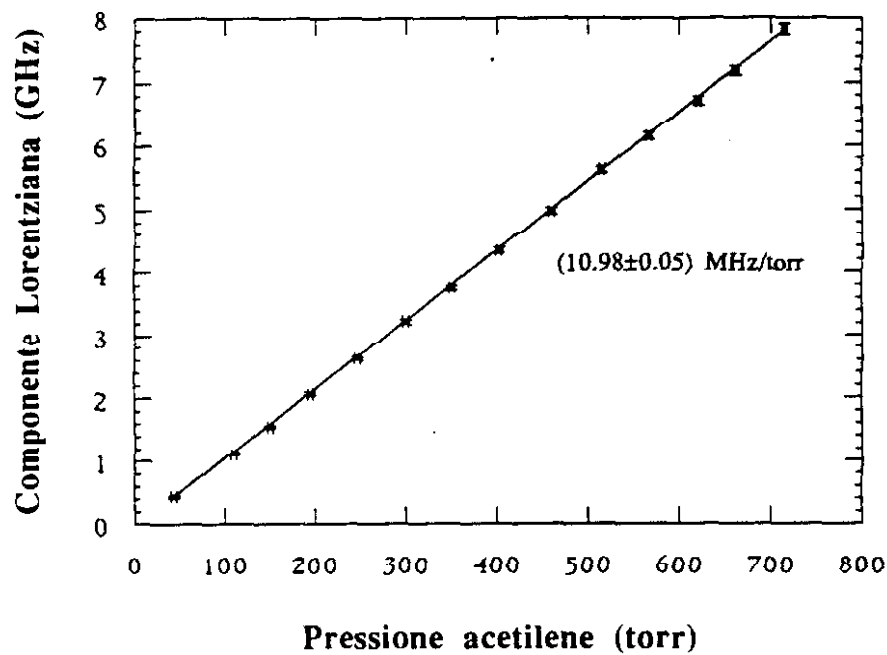


fig.III.10 Autoallargamento dell'acetilene a 786.791 nm, $T = 25^\circ\text{C}$.

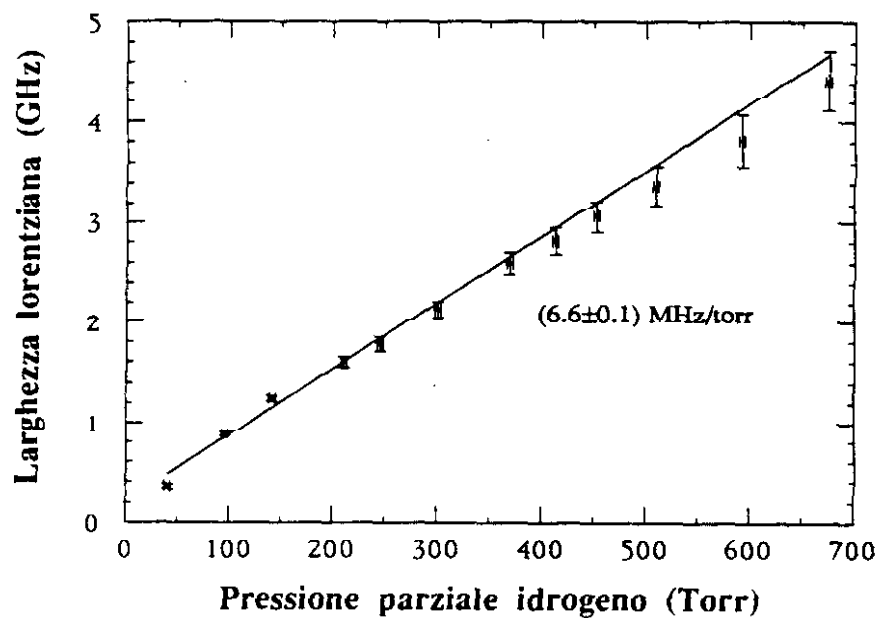


fig.III.11 Allargamento dell'acetilene in atmosfera di idrogeno a 786.791 nm, $T = 25^\circ\text{C}$

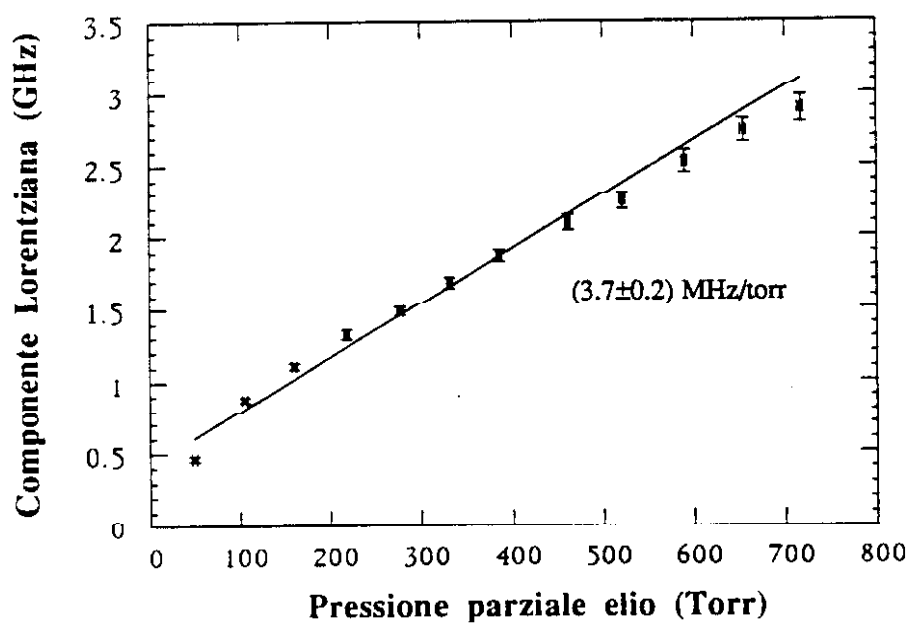


fig.III.12 Allargamento dell'acetilene in atmosfera di elio a 786.791 nm, $T = 25^\circ\text{C}$

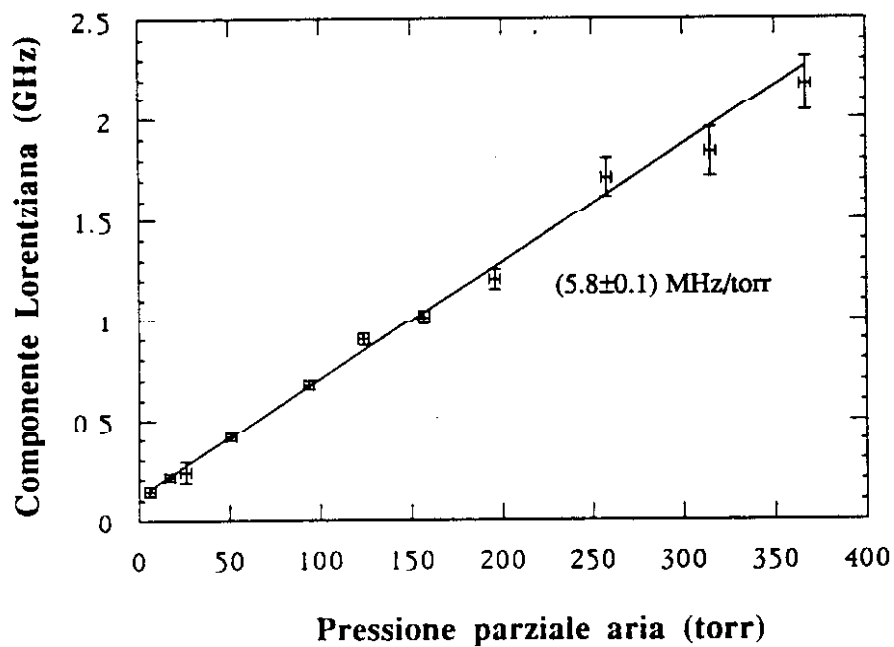


fig.III.13 Allargamento dell'acetilene in aria a 786.791 nm, $T = 25^\circ\text{C}$

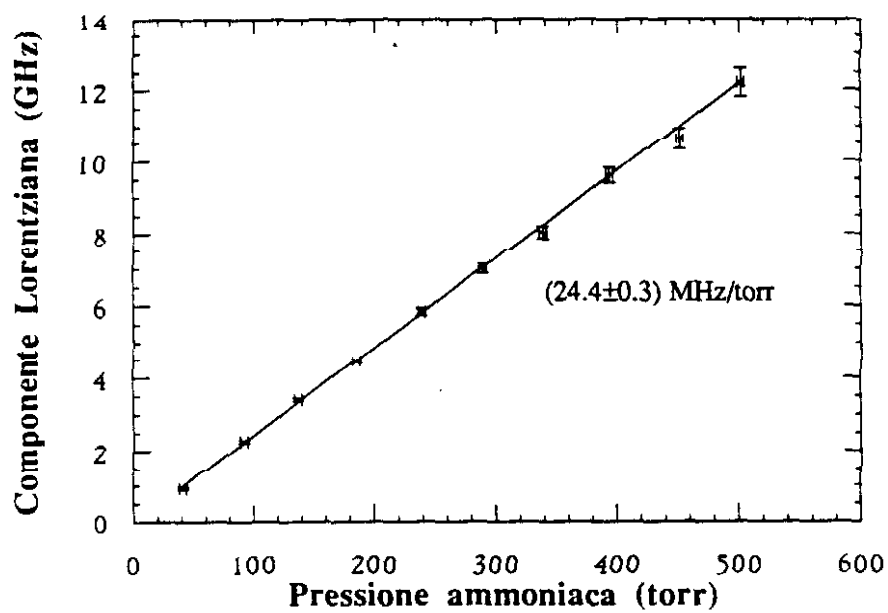


fig.III.14 Autoallargamento dell'ammoniaca a 789.278 nm, $T = 25^\circ\text{C}$

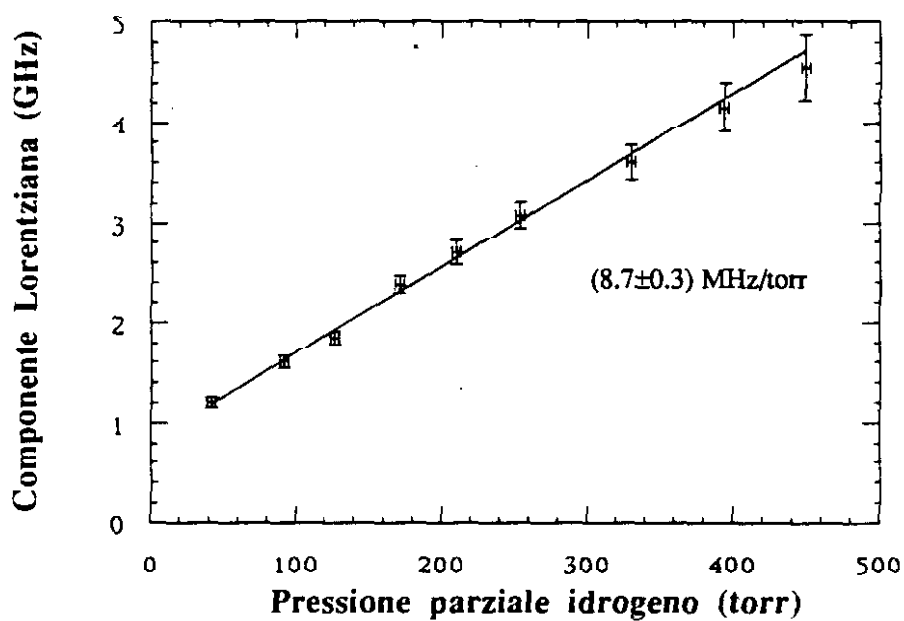


fig.III.15 Allargamento dell'ammoniaca in atmosfera di idrogeno a 789.278 nm, $T = 25^\circ\text{C}$

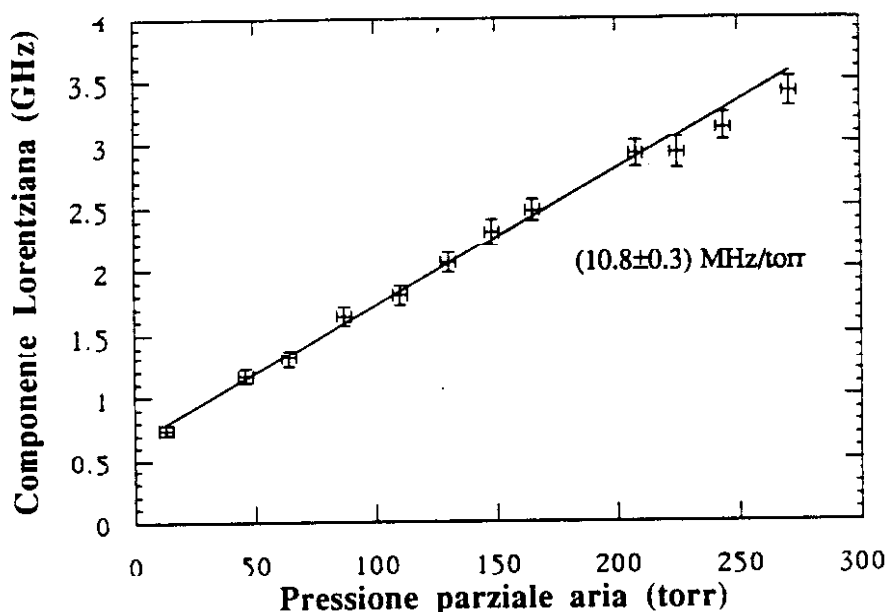


fig.III.16 Allargamento dell'ammoniaca in aria a 789.278 nm, $T = 25^\circ\text{C}$

§ III.4 Effetti di Feedback

Come abbiamo visto nel cap.I ogni superficie riflettente (beam-splitter, specchi) che si trovi sul percorso del fascio laser può rimandare verso il laser stesso un pò di radiazione (ne basta una frazione inferiore a -60db) e far sì che il laser diventi instabile. Questo effetto noto come *rumore da feedback ottico* è illustrato nella Fig. III.17. In questo caso erano le finestre della cella di misura a provocare il feedback. E' bastato ruotare un pò la cella per eliminare il rumore (Fig. III.18). Per difendersi da questi inconvenienti è sufficiente posizionare le finestre della cella in maniera tale che il fascio laser non incida normalmente (queste vengono tipicamente poste all'angolo di Brewster per ottenere il massimo della trasmittanza) oppure, come abbiamo fatto noi, usare delle finestre di mylar. Il mylar è una plastica trasparente dello spessore di $30\div 50 \mu\text{m}$ che presenta una trasmittanza a 780 nm del 95% (per angoli di incidenza normali). Quando la cella è sotto vuoto, o a basse pressioni, le finestre di mylar si incurvano riducendo così apprezzabilmente le indesiderate retroriflessioni.

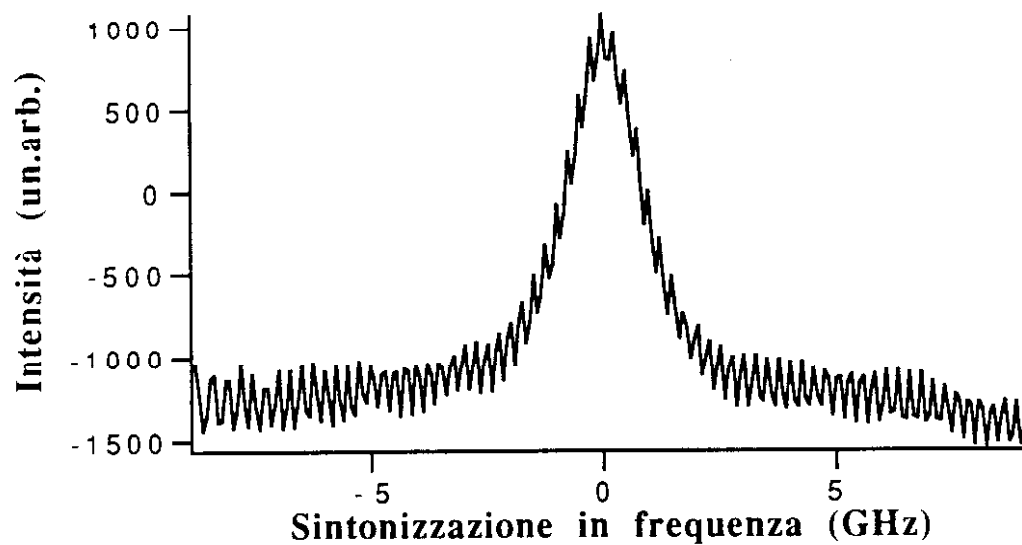


fig. III.17 Effetti di feedback sovrapposti ad una riga di assorbimento dell' ammoniaca. $\lambda=789.278\text{nm}$,
 $P = 60 \text{ torr}$, $T = 25^\circ\text{C}$

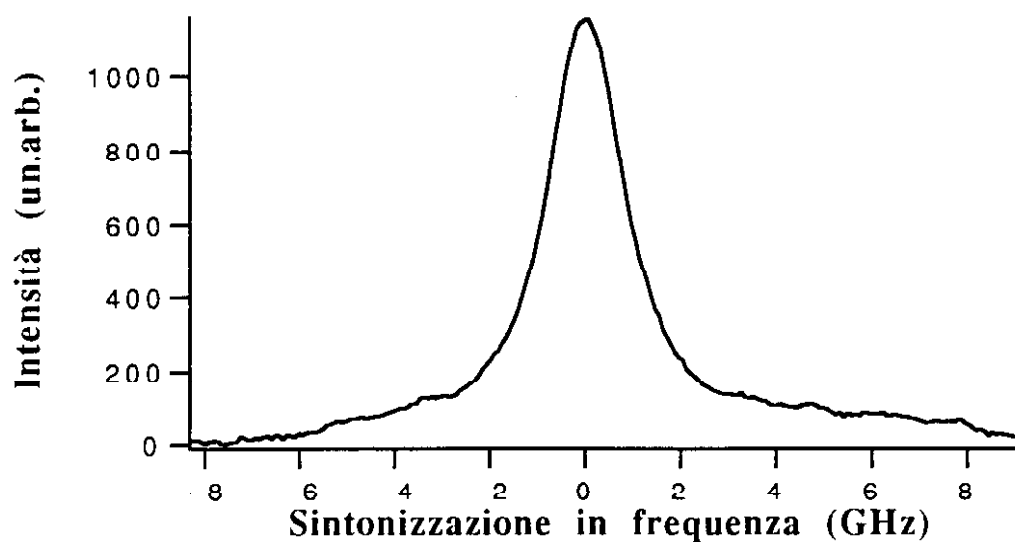


fig.III.18 Riga di assorbimento dell'ammoniaca. $\lambda = 789.278 \text{ nm}$, $P = 60 \text{ torr}$, $T = 25^\circ\text{C}$. Il feedback ottico è stato eliminato ruotando un pò la cella.

Referenze:

- ¹Uri Lachish et all. Tunable diode laser based spectroscopic system for ammonia detection human respiration *Rev. Sci. Instrum.* 58(6), Giugno 1987
- ²K. Hedfeld, P. Lueg Das Rotationsschwingungsspektrum des Acetylen *Z. Phys.* 77, p.446-458 (1932)
- ³G. Herzberg Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules D. Van Nostrand Reinhold Co., N.Y. (1945)
- ⁴S.H. Chao The Photographic Infrared Absorption Spectrum of Gaseous Ammonia *Phys. Rev.* 50, p.27-37 (1936)
- ⁵L.A. Puig, K.N. Rao Molecular Spectroscopy: Modern Research Vol. 2, Academic Press N.Y. 1976
- ⁶W. Demtroder Laser Spectroscopy Springer-Verlag Berlino New York 1982
- ⁷Teorie più raffinate prevedono e spiegano anche lo shift in frequenza della frequenza centrale delle righe (vedere per es. G. Buffa, O. Tarrini *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* Vol 43, N.5, p.371-380, 1990 oppure F. Strumia Larghezza e Forma delle Righe, Dizionario delle Scienze Fisiche ed. Istituto della Enciclopedia Italiana, Roma, 1990)
- ⁸P.H. Beckwith, D.J. Danagher, J. Reid Linewidths and Linestrengths in the ν_2 Band of NH_3 as Measured with a Tunable Diode Laser *Jour. of Mol. Spectr. No. 121*, 209-217 (1987)
- ⁹E. Lellouch et all. Ammonia: Experimental Absolute Linestrengths and Self-Broadening Parameters in the 1800 to 2100 cm^{-1} Range *Journ. of Mol. Spectr.* 124, 333-347 (1987)
- ¹⁰C. R. Webster Tunable diode laser IR spectrometer for *in situ* measurements of the gas phase composition and particle size distribution of Titan's atmosphere *Appl. Opt.* Vol. 29 No. 7 (1990)

CAPITOLO IV

Modulazione dei laser a diodo. Teoria e applicazioni

§ IV.1 Introduzione

La caratteristica principale dei laser a diodo consiste nel fatto che una modulazione della corrente di iniezione si traduce in una modulazione della radiazione luminosa emessa: si trasferisce cioè a frequenze ottiche ciò che avviene a livello di corrente.

Quando il laser è attraversato da una corrente I_0 si ottiene in uscita una radiazione e.m. di frequenza $\nu(I_0)$. Sovrapponendo alla corrente I_0 una modulazione di ampiezza ΔI alla frequenza ν' la corrente di iniezione diventa:

$$I = I_0 + \Delta I \cos(2\pi \nu' t), \quad (\text{IV.1})$$

di modo che la frequenza della radiazione emessa può essere scritta nel modo seguente:

$$\nu = \nu_0 + \Delta \nu \cos(2\pi \nu' t), \quad (\text{IV.2})$$

dove $\nu_0 = \nu(I_0)$, $\Delta \nu = | \nu(I_0 - \Delta I) - \nu(I_0 + \Delta I) | / 2$.

Si vede (appendice A) che lo spettro e.m. consta di due bande laterali, $\nu_0 \pm \nu'$, la cui distanza dalla portante è data dalla **frequenza di modulazione**, mentre la distanza tra $\nu^+ = \nu(I_0 + \Delta I)$ e $\nu^- = \nu(I_0 - \Delta I)$ dipende dalla **ampiezza di modulazione**.

Queste considerazioni, unite al fatto che il laser a diodo può essere facilmente modulato fino a frequenze dell'ordine del GHz, stanno alla base delle tecniche spettroscopiche prese in esame. Esse sono:

- Spettroscopia in Modulazione di Lunghezza d'onda (WLMS), mediante la quale il laser viene modulato con frequenze dell'ordine del KHz.
- Spettroscopia in Modulazione di Frequenza Singolo Tono (FMS), mediante la quale il laser viene modulato con frequenze dell'ordine del GHz.

- Spettroscopia in Modulazione di Frequenza a Due Toni (TTFMS), mediante la quale il laser viene modulato con due diverse frequenze: $1 \text{ GHz} \pm 10 \text{ MHz}$.

Nel presente lavoro di tesi sono stati allestiti gli apparati relativi alla WLMS ed alla TTFMS. Le due tecniche sono state quindi applicate alla rivelazione di inquinanti gassosi. Per quanto riguarda la FMS verrà data solo una trattazione teorica necessaria alla comprensione della TTFMS.

§ IV.2 Modulazione di lunghezza d'onda

La tecnica consiste nel modulare il laser ad una frequenza ν' (tipicamente dell'ordine di 1-10 KHz) con una larghezza di banda $k = \Delta\nu$. In questo modo l'intensità della radiazione emessa può essere scritta in funzione della distanza $\bar{\nu}$ dalla frequenza di risonanza ν_0 e della modulazione applicata:

$$I = F(\bar{\nu} + k \sin 2\pi \nu' t). \quad (\text{IV.3})$$

Assumendo k piccolo rispetto alla larghezza della forma di riga di assorbimento, la relazione precedente può essere sviluppata in serie di Taylor:

$$I = F(\bar{\nu}) + (k \sin \alpha) F^1(\bar{\nu}) + \left(\frac{k^2}{2!} \sin^2 \alpha \right) F^2(\bar{\nu}) + \left(\frac{k^3}{3!} \sin^3 \alpha \right) F^3(\bar{\nu}) + \dots \quad (\text{IV.4})$$

dove $\omega = 2\pi\nu'$ e $F^n(\bar{\nu})$ è la derivata n -sima di $F(\bar{\nu})$.

Mediante alcune manipolazioni algebriche i termini in $\sin(n\omega t)$ possono essere raggruppati insieme. Il coefficiente di $\sin(n\omega t)$ corrisponde all'intensità della n -sima armonica e i coefficienti di $\sin(n\omega t)$ per $n = 1, 2, 3$ sono rispettivamente:

$$k F^1(\bar{\nu}) + \frac{k^3}{8} F^3(\bar{\nu}) + \frac{2}{960} F^5(\bar{\nu}) + \dots$$

$$-\frac{k^2}{4} F^2(\bar{\nu}) - \frac{1}{96} F^4(\bar{\nu}) + \dots$$

$$-\frac{k^3}{24} F^3(\bar{\nu}) - \frac{3}{2120} F^5(\bar{\nu}) + \dots$$

Se il segnale viene rivelato in fase alla frequenza $n\omega$ il termine prevalente sarà la derivata n -sima della forma di riga $F(\bar{\nu})$, con un piccolo contributo dovuto alla $(n+2)$ -esima e alla $(n+4)$ -esima derivata. Questa tecnica risulta quindi utile per eliminare l'eventuale background sovrapposto al segnale d'assorbimento, inoltre le derivate di ordine dispari possono essere usate per stabilizzare il laser alla frequenza di risonanza.

La rivelazione in fase è ottenuta utilizzando un amplificatore Lock-in (ITHACO DYNATRAC 393). Per la rivelazione in fase alla prima armonica la modulazione fornita dallo stesso lock-in e la rampa a dente di sega fornita dall'oscilloscopio vengono inviate ad un mixer e quindi al laser. Il fascio così modulato attraversa il campione da esaminare ed è quindi raccolto da un fotodiodo. Il segnale di uscita viene poi mandato al lock-in e visualizzato all'oscilloscopio. L'apparato è mostrato nella Fig. IV.1. Per la rivelazione in fase alla seconda armonica (Rivelazione $2f$) la modulazione è invece fornita dal generatore di funzioni WAVETEK mod.190 e inviata sia al laser che all'ingresso di riferimento esterno del lock-in.

L'uso della tecnica di rivelazione $2f$ mediante l'utilizzo di laser a diodo è stata introdotta nel 1978 da J.Reid¹ ed analizzata in seguito anche sotto gli aspetti teorici². L'accresciuta sensibilità della rivelazione armonica o derivativa rispetto a quella per assorbimento diretto è dovuta al fatto che il segnale si forma dalla differenza nell'assorbimento delle bande laterali e viene rivelato in fase alla frequenza di modulazione con una piccola larghezza di banda³.

Nella Fig. IV.2 è mostrato il segnale di assorbimento diretto dell'acetilene a 786.791 nm così come si osserva all'uscita del fotodiodo. La Fig.IV.3 mostra la stessa riga rivelata in fase alla prima armonica. Nella Fig. IV.4 è rappresentata la riga con sovrapposto il fit eseguito con la derivata prima della funzione di Voigt. La Fig. IV.5 mostra una riga d'assorbimento dell'acetilene a 787.298 nm rivelata con la tecnica $2f$. Ad una distanza di 4.7 GHz dalla riga in esame si trova una riga un centinaio di volte meno intensa che è impossibile rivelare in assorbimento diretto. Infine nella Fig. IV.6 sono mostrate le due righe rivelate sempre con la tecnica $2f$, ma con una maggiore amplificazione.

La tecnica presenta tuttavia dei limiti notevoli quando si cerca di applicarla alla rivelazione di inquinanti gassosi presenti in tracce nell'atmosfera. In queste condizioni infatti le righe di assorbimento dell'inquinante sono poco intense ed allargate per collisione di parecchi GHz (la derivata di una forma di riga piatta rimane piatta). E' in questa specifica circostanza, come vedremo, che la TTFMS si rivela migliore.

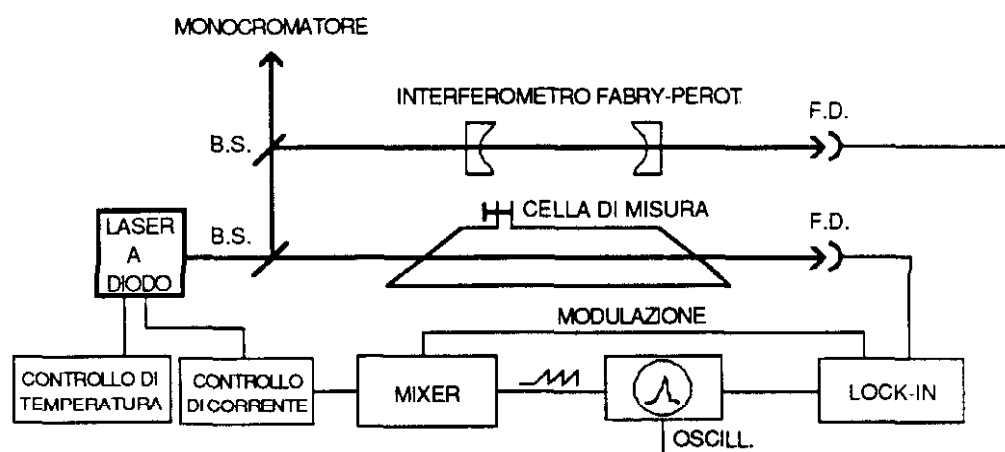


fig.IV.1 Apparato per la rivelazione in fase alla prima armonica (WLMS). B.S. = beam splitter, F.D. = fotodiodo. La cella di misura è lunga 1 m.

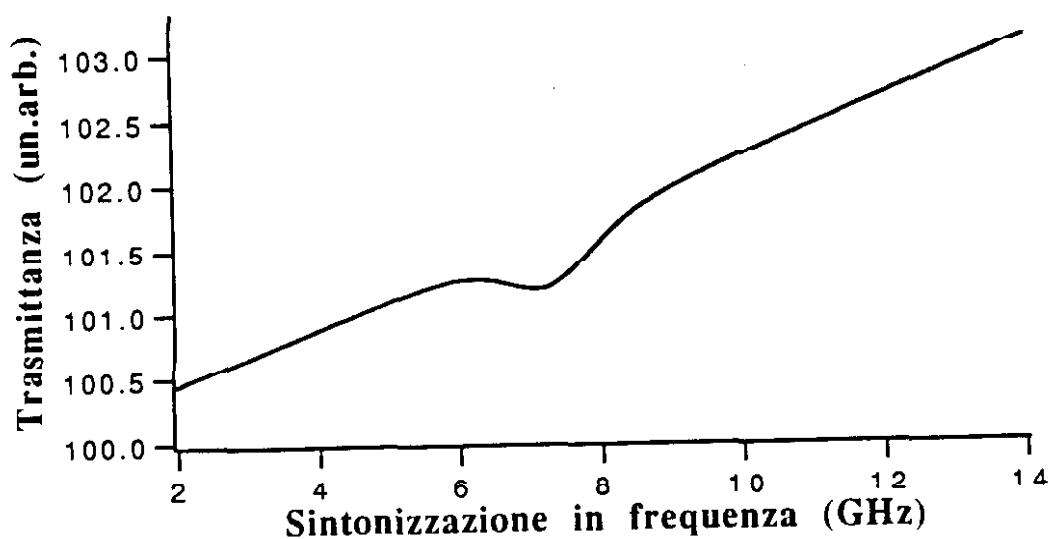


fig.IV.2 Assorbimento diretto acetilene. $P = 60$ torr, $T = 297$ °K, $L = 300$ cm, $\lambda = 786.791$ nm, assorbanza al centro della riga = 0.3 %.

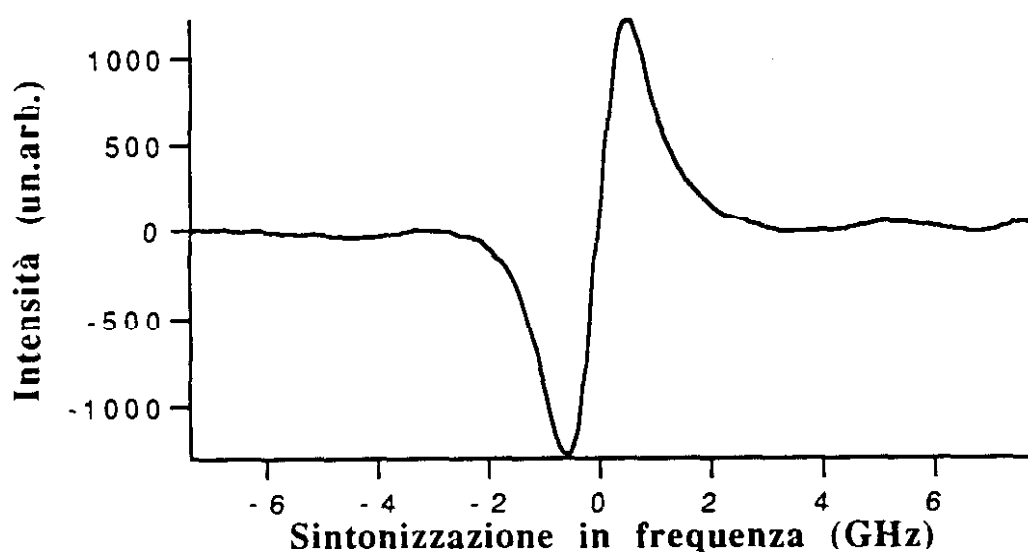


fig. IV.3 Rivelazione in fase alla prima armonica della stessa riga dell'acetilene mostrata in Fig. IV.2.
 $P = 60$ torr, $T = 297$ °K, $\lambda = 786.791$ nm, $L = 300$ cm, assorbanza al centro della riga = 0.3 %.

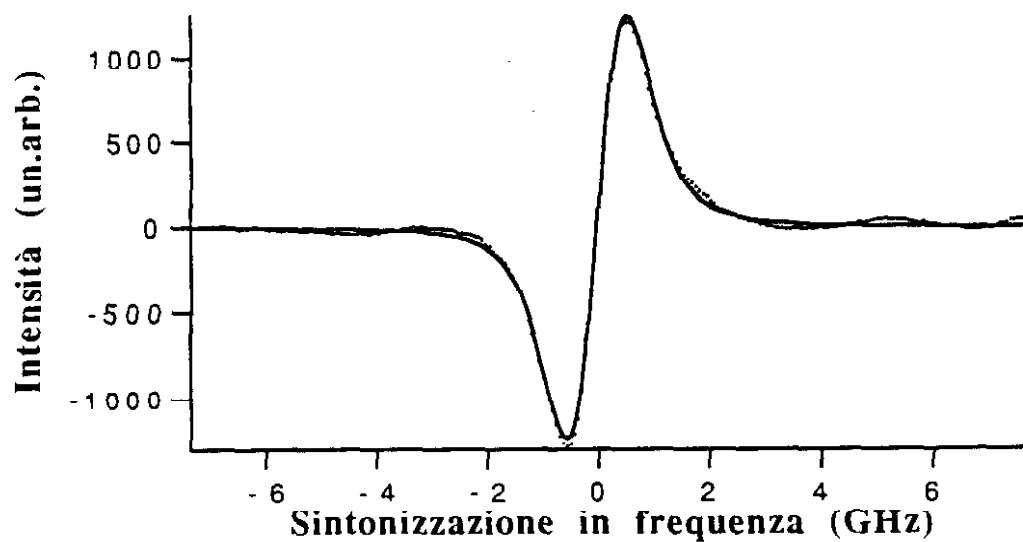


fig. IV.4 Fit eseguito con la derivata prima della funzione di Voigt della riga d'assorbimento dell'acetilene mostrata in Fig. IV.3. A questa pressione la larghezza di riga collisionale è circa uguale a quella Doppler: $\Gamma_D \approx 923$ MHz, $\Gamma_L = 925$ MHz

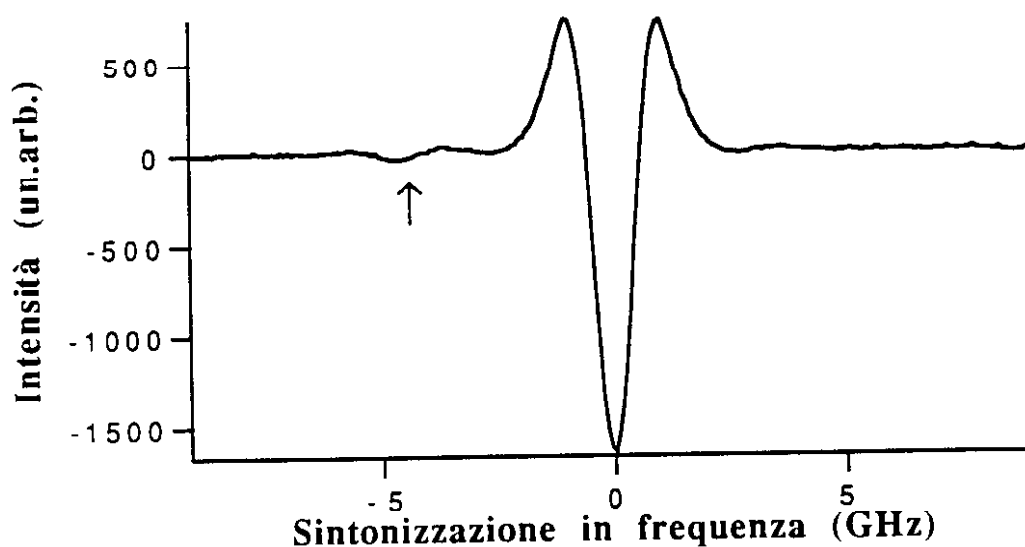


fig. IV.5 Acetilene, rivelazione in fase alla seconda armonica: a distanza di 4.7 GHz dalla riga di assorbimento a 787.298 nm ($\alpha = 2.8 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$, $p = 50$ torr, $L = 80$ cm) si osserva una riga molto meno intensa, impossibile da osservare in assorbimento diretto.

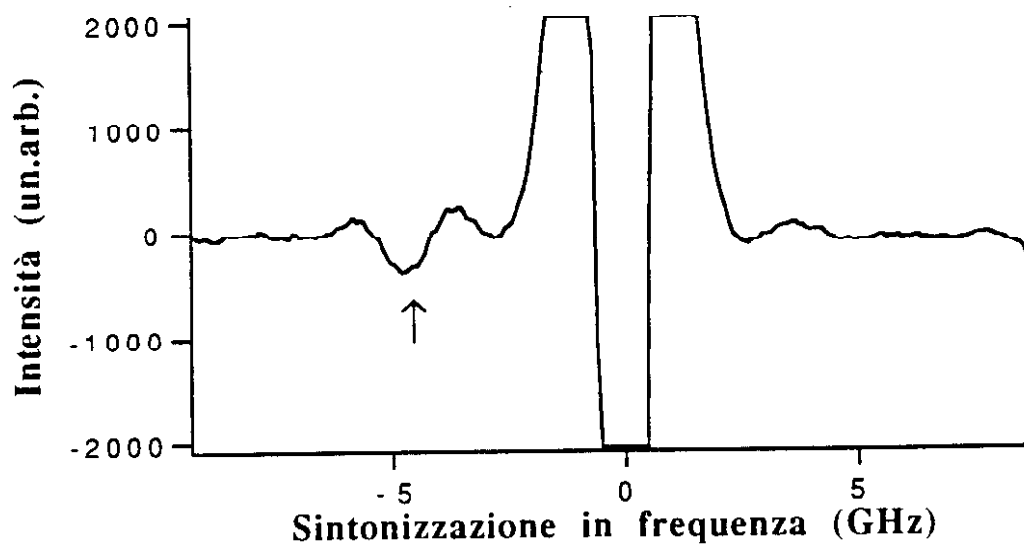


fig. IV.6 Stesse righe mostrate nella Fig. IV.5, ma rivelate con una maggiore amplificazione. La riga meno intensa ha $\lambda = 787.288$ nm, $\alpha = 4.4 \times 10^{-6} \text{cm}^{-1}$ e non risulta citata in letteratura.

§ IV.3 Modulazione di frequenza Singolo Tono (FMS)

Questa tecnica spettroscopica è stata per la prima volta applicata alla spettroscopia mediante dye-lasers da G.C. Bjorklund⁴ nel 1980. Venne in seguito applicata ai laser a diodo ed analizzata sotto gli aspetti teorici⁵⁻⁶⁻⁷.

Il concetto chiave è che modulando il laser a frequenze maggiori della larghezza della riga in esame, questa può essere sondata da una singola banda laterale. In questo modo, come vedremo in seguito, sia l'assorbimento che la dispersione relative alla forma di riga possono essere misurate separatamente.

La tecnica è concettualmente simile alla WLMS. Sono però necessari un fotorivelatore veloce ed una elettronica (amplificatore, apparato per la rivelazione in fase: mixer e phase-shifter) capace di funzionare ai GHz.

Quando la radiazione e.m. uscente dal laser è fissata alla frequenza ω_c , il campo elettrico è $E_1(t) = \frac{1}{2} E'_1(t) + C.C.$, dove $E'_1(t) = E_0 \exp(i\omega_c t)$. Se si applica una modulazione alla frequenza ω_m , il fascio modulato ha uno spettro puro FM (appendice A) descritto da:

$$E_2(t) = \frac{E_0}{2} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} J_n(\beta) \exp[i(\omega_c + n\omega_m)t] + C.C. \quad (IV.5)$$

dove β è l'indice di modulazione di frequenza definito da⁸:

$$\beta = |2\pi\Delta\nu/\omega_m| \quad (IV.6)$$

($\Delta\nu$ è stato definito nel § IV.1) e J_n sono le funzioni di Bessel di ordine n . Fisicamente β rappresenta il rapporto tra l'intensità della prima banda laterale e della portante.

Se $\beta \ll 1$ si ha : $J_0(\beta) \cong 1, J_{\pm 1}(\beta) \cong \pm\beta/2$ e tutti gli altri termini sono trascurabili. In questa condizione il fascio risulta composto da una forte portante alla frequenza ω_c e da due deboli bande laterali alle frequenze $\omega_c \pm \omega_m$ (Fig.IV.7 e Fig.IV.8):

$$E_2(t) = \frac{E_0}{2} \left[-\frac{\beta}{2} \exp[i(\omega_c - \omega_m)t] + \exp(i\omega_c t) + \frac{\beta}{2} \exp[i(\omega_c + \omega_m)t] \right] + C.C. \quad (IV.7)$$

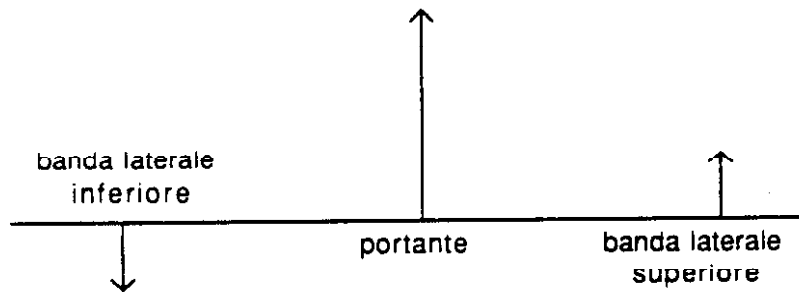


fig.IV.7 Schema dello spettro in frequenza di una radiazione e.m. modulata in frequenza . Il diverso orientamento della bande laterali indica il relativo sfasamento di 180° .

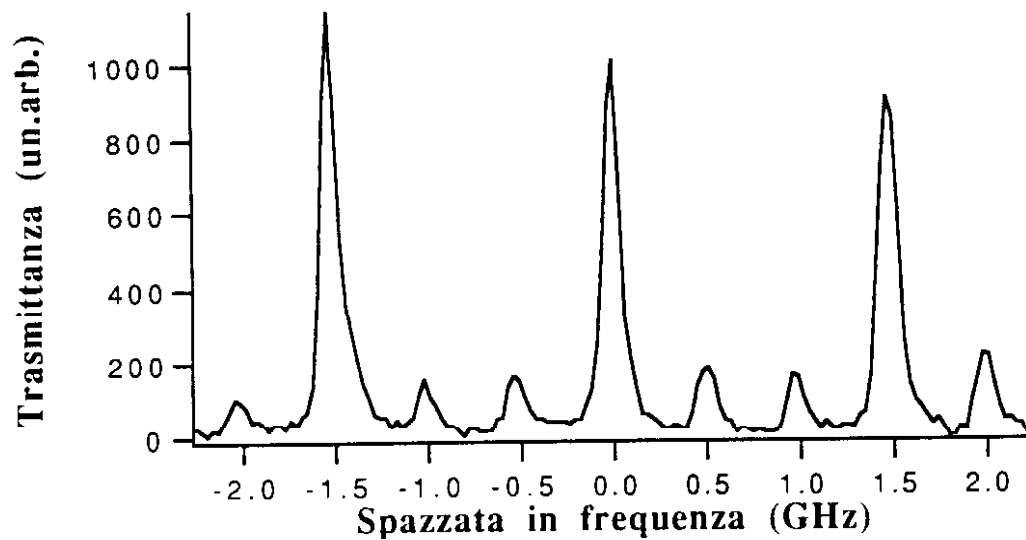


fig. IV.8 Spettro di emissione del fascio laser modulato con una frequenza di 1 GHz ottenuto per mezzo di un Fabry-Perot avente f.s.r. = 1.5 GHz. Si notino le due bande laterali alla distanza di 1 GHz dalla portante.

Per capire quello che succede quando il fascio così modulato attraversa un campione di lunghezza L , coefficiente di assorbimento α e indice di rifrazione η (α e η sono funzione della frequenza) è conveniente definire le quantità: $T_n = \exp(-\delta_n - i\varphi_n)$, $\delta_n = \alpha_n L/2$ e $\varphi_n = \eta_n L(\omega_c + n\omega_m)/c$, dove $n = -1, 0, 1$, denota rispettivamente i valori a $\omega_c - \omega_m$, ω_c e $\omega_c + \omega_m$. δ_n descrive perciò l'attenuazione di ampiezza e φ_n descrive lo spostamento in fase sperimentati da ciascuna componente. Il campo trasmesso è: $E_3(t) = 1/2 E'_3(t) + C.C.$, con $E'_3(t)$ dato da:

$$E'_3(t) = E_0 \left[-\frac{\beta}{2} T_{-1} \exp[i(\omega_c - \omega_m)t] + T_0 \exp(i\omega_c t) + \frac{\beta}{2} T_1 \exp[i(\omega_c + \omega_m)t] \right]. \quad (IV.8)$$

L'intensità del fascio incidente sul fotorivelatore è data da:

$$I_3(t) = c/8\pi |E'_3(t)|^2.$$

Sviluppando l'espressione e trascurando i termini in β^2 si ottiene:

$$\begin{aligned} I_3(t) = (c/8\pi) E_0^2 \exp(-2\delta_0) \{ & 1 + [\exp(\delta_0 - \delta_1) \cos(\varphi_1 - \varphi_0) \\ & - \exp(\delta_0 - \delta_{-1}) \cos(\varphi_0 - \varphi_{-1})] \beta \cos \omega_m t \\ & + [\exp(\delta_0 - \delta_1) \sin(\varphi_1 - \varphi_0) \\ & - \exp(\delta_0 - \delta_{-1}) \sin(\varphi_0 - \varphi_{-1})] \beta \sin \omega_m t \}. \end{aligned} \quad (IV.9)$$

Il segnale elettrico fornito dal fotorivelatore è proporzionale a $I_3(t)$ e conterrà il segnale di battimento alla frequenza di modulazione ω_m se tutti i φ_n e tutti i δ_n non sono uguali. Inoltre se $|\delta_0 - \delta_1|$, $|\delta_0 - \delta_{-1}|$, $|\varphi_0 - \varphi_1|$, $|\varphi_0 - \varphi_{-1}|$ sono $\ll 1$, l'equazione (IV.9) si semplifica in:

$$I_3(t) = (c/8\pi) E_0^2 \exp(-2\delta_0) \left[1 + (\delta_{-1} - \delta_1) \beta \cos \omega_m t + 2 \left(\frac{\varphi_1 + \varphi_{-1}}{2} - \varphi_0 \right) \beta \sin \omega_m t \right]. \quad (IV.10)$$

Si vede che la componente *in fase* ($\cos \omega_m t$) del segnale è proporzionale alla differenza della attenuazione subita dalle bande laterali, mentre la componente *in quadratura*

$(\sin\omega_m t)$ è proporzionale alla differenza tra lo shift di fase subito dalla portante e la media dello shift di fase subito dalle bande laterali.

Se si assume che ω_m sia piccolo rispetto alla larghezza della riga spettrale di interesse, le componenti *in fase* diventano proporzionali alla derivata dell'assorbimento, mentre la componente *in quadratura* diventa molto piccola ed è proporzionale alla derivata seconda della dispersione. Questa condizione corrisponde alla spettroscopia in modulazione di lunghezza d'onda (WLMS), della quale si è discusso nel precedente paragrafo.

La condizione FMS è raggiunta quando ω_m è grande se paragonato con la larghezza della riga in esame e solo una delle bande laterali (per es. quella superiore) sonda la forma di riga. In questo caso l'assorbimento e lo shift di fase subito dalla portante e dalla banda laterale inferiore rimangono essenzialmente costanti. Definendo: $\delta_{-1} = \delta_0 = \bar{\delta}$, $\varphi_{-1} = \varphi_0 = \bar{\varphi}$, $\Delta\delta = \delta_1 - \bar{\delta}$, $\Delta\varphi = \varphi_1 - \bar{\varphi}$, l'equazione (IV.10) si semplifica ulteriormente:

$$I_s(t) = (c/8\pi) F_0^2 \exp(-2\bar{\delta}) [1 - \Delta\delta\beta \cos\omega_m t + \Delta\varphi\beta \sin\omega_m t]. \quad (\text{IV.11})$$

Si vede che la componente in fase al $\cos\omega_m t$ è proporzionale all'assorbimento e la componente in fase al $\sin\omega_m t$ è proporzionale alla dispersione della forma di riga di assorbimento in esame.

Si noti che per raggiungere l'ottimo della sensibilità la modulazione di frequenza deve essere maggiore della larghezza di riga, così che solamente una banda laterale alla volta sonda la forma di riga. Se vogliamo studiare una riga allargata per collisioni a pressione atmosferica dobbiamo perciò modulare a frequenze di qualche GHz ed usare rivelatori con tale larghezza di banda che sono costosi e difficilmente reperibili alla lunghezza d'onda dei laser a diodo utilizzati.

Consideriamo adesso il caso in cui una forma di riga d'assorbimento è sondata da una sola banda laterale e non vi è background d'assorbimento. In queste ipotesi, ponendo nella (IV.11) $\Delta\varphi = \bar{\delta} = 0$, si ottiene per la potenza incidente sul fotorivelatore⁵:

$$P_3(t) = P_0(1 - \Delta\delta\beta \cos\omega_m t) \quad (\text{IV.12})$$

dove $P_3(t) = AI_3(t)$, $P_0 = (Ac/8\pi)E_0^2$ e A è la superficie del rivelatore. La corrente $i(t)$ generata dal fotorivelatore di efficienza quantica η e guadagno g è:

$$i(t) = \bar{i} + i_s(t) \quad (IV.13)$$

dove \bar{i} è la componente *dc* data da:

$$\bar{i} = g e \eta (P_0 / h \nu_c) \quad (IV.14)$$

e $i_s(t)$ è la fotocorrente di segnale data da:

$$i_s(t) = g e \eta (P_0 / h \nu_c) \Delta \delta \beta \cos \omega_m t. \quad (IV.15)$$

Si ricava quindi:

$$\overline{i_s^2(t)} = \frac{1}{2} g^2 e^2 \eta^2 (P_0 / h \nu_c)^2 \Delta \delta^2 \beta^2. \quad (IV.16)$$

Poiché l'ampiezza del rumore $1/f$ è insignificante a queste frequenze per laser a diodo, le sorgenti dominanti di rumore saranno il rumore *termico* e il rumore *shot*. Si può scrivere perciò:

$$\overline{i_N^2} = \overline{i_{SN}^2} + \overline{i_{TH}^2} \quad (IV.17)$$

dove il rumore shot è dato da:

$$\overline{i_{SN}^2} = 2 e g \bar{i} \Delta f = 2 g^2 e^2 \eta (P_0 / h \nu_c)^2 \Delta f, \quad (IV.18)$$

e il rumore termico è dato da:

$$\overline{i_{TH}^2} = \left(\frac{4kT}{R} \right) \Delta f, \quad (IV.19)$$

dove Δf è la banda passante, k è la costante di Boltzman, R è la resistenza di ingresso del rivelatore e T è la temperatura.

Il rapporto segnale/rumore (SNR) è:

$$\frac{S}{N} = \frac{\overline{i_s^2(t)}}{\overline{i_N^2}} = \frac{\frac{1}{2} g^2 e^2 \eta^2 \left(\frac{P_0}{h\nu_c} \right) \Delta\delta^2 \beta^2}{2g^2 e^2 \eta \left(\frac{P_0}{h\nu_c} \right) \Delta f + \left(\frac{4kT}{R} \right) \Delta f}. \quad (\text{IV.20})$$

Si deduce che è vantaggioso aumentare P_0 e β , avere η vicino ad 1 e lavorare con piccole Δf . Inoltre, quando $P_0 \geq P_{0\min} = 2kTh\nu_c/\eta g^2 e^2 R$, il rumore shot è predominante rispetto al rumore termico. Considerando che, per lunghezze d'onda attorno a 780 nm, $h\nu_c = 3 \times 10^{-19} \text{ J}$ e che, per i fotodiodi, si ha tipicamente $\eta \cong 0.6 \div 0.8$ e $g \cong 1$, assumendo infine $R=50\Omega$ e $T=300^\circ\text{K}$, si ottiene $P_{0\min} = 2 \times 10^{-3} \text{ W}$.

Sotto queste ipotesi possiamo scrivere:

$$\frac{S}{N} = \frac{\eta \frac{P_0}{h\nu_c} \Delta\delta^2 \beta^2}{4\Delta f} \quad (\text{IV.21})$$

e il minimo assorbimento rilevabile $\Delta\delta_{\min}$ con un tempo di integrazione $\tau = 1/\Delta f$ quando $S/N=1$ sarà:

$$\Delta\delta_{\min} = \frac{2}{\beta} \sqrt{\frac{h\nu_c \Delta f}{\eta P_0}}. \quad (\text{IV.22})$$

Con $\eta = 0.7$, $P_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ W}$, $\tau = 1 \text{ sec}$ e $\beta = 1$, si ottiene $\Delta\delta_{\min} = 1.8 \times 10^{-8}$.

Questo risultato rappresenta un limite teorico difficilmente raggiungibile perché sono sempre presenti altre forme di rumore: etaloning, feedback ottico, effetti di microfonia, vibrazioni meccaniche, modulazione di ampiezza residua (RAM). In particolare, la presenza di quest'ultima, fa sì che il campo elettrico dato dalla (IV.7) diventi⁹:

$$E_2(t) \Rightarrow [1 + M \sin \omega_m t] E_2(t), \quad (\text{IV.23})$$

dove M è detto indice di modulazione di ampiezza. In questo caso l'eq. (IV.10) diventa:

$$I_3(t) \Rightarrow I_3(t) - (c/8\pi) E_0^2(t) \exp(-2\bar{\delta}) M \left\{ [(2\delta_0 + \delta_1 - \delta_{-1}) \sin \psi + (\varphi_1 - \varphi_{-1}) \cos \psi] \cos \omega_m t + \right. \\ \left. [(2\delta_0 + \delta_1 + \delta_{-1}) \cos \psi - (\varphi_1 - \varphi_{-1}) \sin \psi] \sin \omega_m t \right\} + \exp(-2\bar{\delta}) (c/8\pi) E_0^2(t) 2M \sin(\omega_m t + \psi), \quad (IV.24)$$

dove ψ è la differenza di fase tra la modulazione di ampiezza (AM) e la modulazione di frequenza (FM). Si noti che nel caso di pura modulazione di frequenza, ponendo cioè $M = 0$, l'equazione precedente ritorna uguale alla (IV.10). Tipicamente risulta $M \ll 1$. Una stima di M si può ricavare dalla Fig. IV.2, ottenendo in questo caso: $M \equiv 0.0025 / \text{GHz}$.

§ IV.4 Modulazione di frequenza a due-toni (TTFMS)

La modulazione di frequenza a due toni è stata introdotta per la prima volta nel 1986 da T.F. Gallagher¹⁰ ed approfondita successivamente anche sotto gli aspetti teorici^{11,12,13,14}. Mediante questa tecnica il laser viene modulato con due frequenze diverse, ma vicine: $\omega_1, \omega_2 = \omega_m \pm \Omega/2$ (nel nostro caso $\omega_m = 1\text{GHz}$ e $\Omega = 20\text{MHz}$). In questo modo, tenendo presente le definizioni introdotte nel § IV.3, il campo elettrico modulato può essere scritto:

$$E_2(t) = E_0 \exp(i\omega_c t) \\ \times \left\{ 1 + \frac{1}{2} \beta \exp(i\omega_1 t) - \frac{1}{2} \beta \exp(i\omega_2 t) \right\} \\ \times \left\{ 1 + \frac{1}{2} \beta \exp(i\omega_2 t) - \frac{1}{2} \beta \exp(i\omega_1 t) \right\}. \quad (IV.25)$$

La distribuzione spettrale di tale campo è mostrata nella Fig. IV.9 nella quale Ω è stata esagerata per ragioni di chiarezza.

Poiché la distanza tra le due frequenze di modulazione è molto minore della larghezza di riga dei segnali di assorbimento presi in esame, le bande laterali a ω_1 e ω_2 sperimentano lo stesso assorbimento (Fig. IV.10).

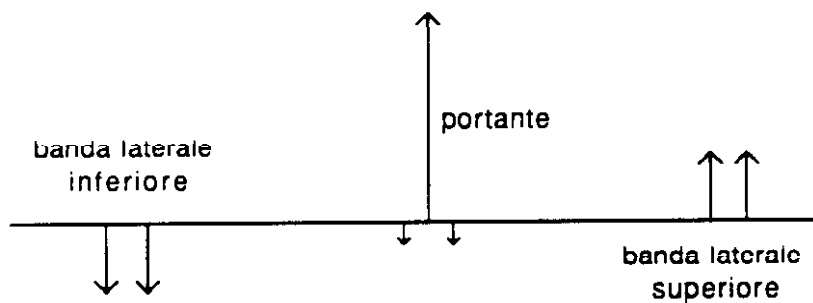


fig. IV.9 Schema dello spettro in frequenza di una radiazione e.m. modulata con due frequenze $\omega_1, \omega_2 = \omega_m \pm \Omega/2$, nel caso in cui $\Omega \ll \omega_m$. L'opposto orientamento delle bande laterali indica il relativo sfasamento di 180° .

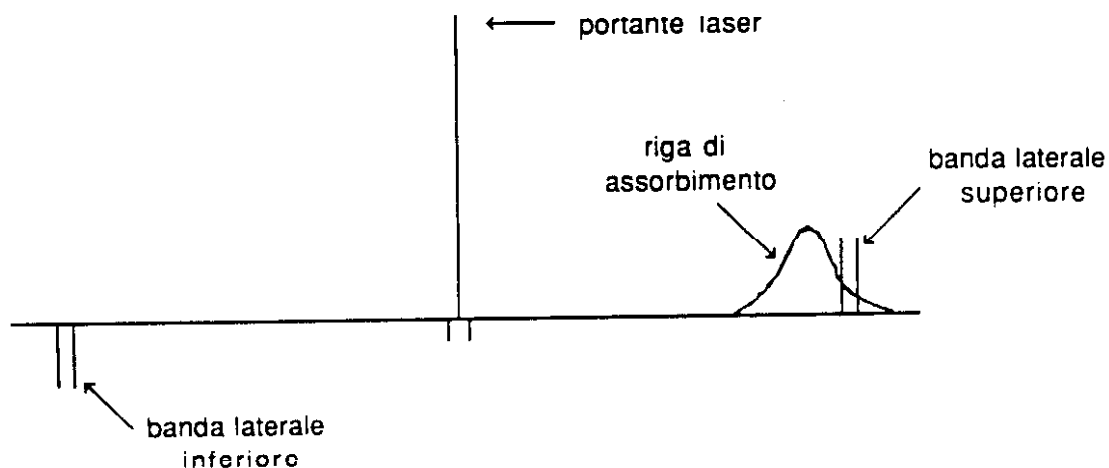


fig. IV.10 Le bande laterali sperimentano lo stesso assorbimento a causa della loro piccola distanza rispetto alla larghezza della riga in esame.

Dopo l'interazione con il campione assorbente il campo elettrico può essere scritto:

$$\begin{aligned}
 E_s(t) = E_0 T_0 & \left\{ \exp(i\omega_c t) - \frac{1}{4} \beta^2 \exp[i(\omega_c + \Omega)t] - \frac{1}{4} \beta^2 \exp[i(\omega_c - \Omega)t] \right\} \\
 & + E_0 T_{+1} \left\{ \frac{1}{2} \beta \exp\left[i\left(\omega_c + \omega_m + \frac{1}{2}\Omega\right)t\right] + \frac{1}{2} \beta \exp\left[i\left(\omega_c + \omega_m - \frac{1}{2}\Omega\right)t\right] \right\} \\
 & + E_0 T_{-1} \left\{ -\frac{1}{2} \beta \exp\left[i\left(\omega_c - \omega_m - \frac{1}{2}\Omega\right)t\right] - \frac{1}{2} \beta \exp\left[i\left(\omega_c - \omega_m + \frac{1}{2}\Omega\right)t\right] \right\}, \quad (IV.26)
 \end{aligned}$$

dove i T_j sono gli stessi della modulazione di frequenza singolo tono definiti nel § IV.3.

Nel limite di piccoli assorbimenti, l'intensità incidente sul fotorivelatore può essere scritta nel modo seguente:

$$I_3(t) = (c/8\pi) E_0^2 \beta^2 (2\delta_0 - \delta_1 - \delta_{-1}) \cos(\Omega t). \quad (IV.27)$$

Confrontando l'eq. IV.27 con l'eq. IV.11 appaiono evidenti le differenze fra le due tecniche singolo-tono e due-toni. Per prima cosa, nella tecnica due-toni, non c'è il segnale di dispersione. Questo significa che, una volta perfezionata la rivelazione in fase, un cambiamento di quest'ultima si ripercuote sull'intensità del segnale e non sulla forma. Secondo, il segnale due-toni, deriva dalla differenza tra l'assorbimento della portante e la somma dell'assorbimento delle bande laterali. Il segnale ricorda così approssimativamente la derivata seconda della forma di riga (Fig. IV.12), mentre nel caso di modulazione di frequenza singolo-tono, il segnale è analogo alla derivata prima. In entrambi i casi, inoltre, il segnale di background è zero in assenza di mezzo assorbente. In questo caso infatti, tutti i δ_j sono nulli. Infine, la caratteristica più attraente della tecnica due-toni, risiede nel fatto che il segnale viene rivelato ad Ω invece che ad ω_m : si modula perciò al GHz riducendo drasticamente il rumore $1/f$ come nel caso singolo-tono, ma si rivela a 20 MHz con l'ulteriore vantaggio di utilizzare una elettronica più maneggevole ed eliminando la necessità di costosi rivelatori veloci.

Nella Fig. IV.11 è illustrato l'apparato sperimentale utilizzato per la tecnica due-toni. Il laser è stato modulato a $1 \text{ GHz} \pm 10 \text{ MHz}$ miscelando l'uscita del generatore a radiofrequenze Kruse electronics sweeper mod. 5000A e del generatore di segnali Wavetek mod. 190 per mezzo di un mixer Mini-Circuits mod. ZFM-15.

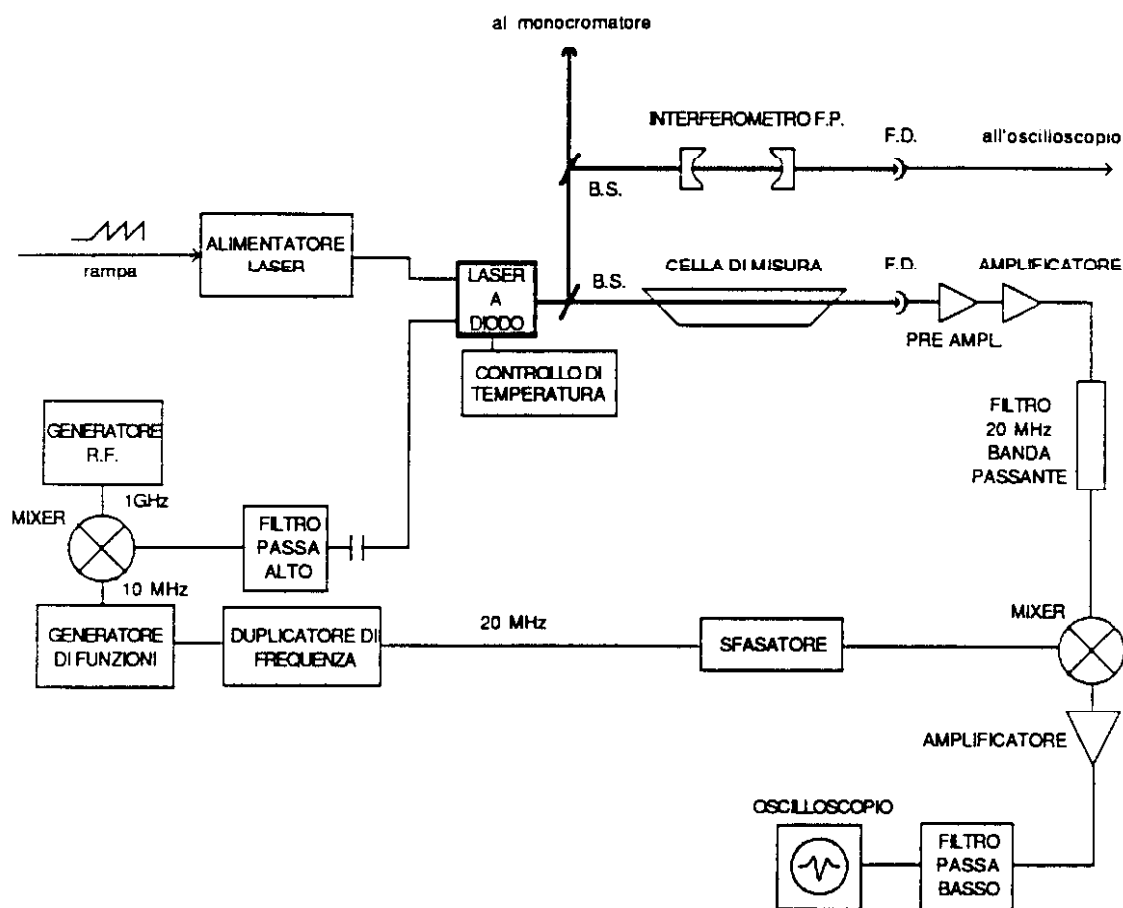


fig. IV.11 Apparato sperimentale utilizzato per la tecnica due-toni. Il tutto può essere contenuto in un volume di una decina di dm^3 .

Il segnale d'uscita del mixer è poi filtrato da un filtro passa-alto ed inviato direttamente sul laser tramite accoppiamento capacitivo. Il fascio laser così modulato, dopo aver attraversato la cella di misura, viene raccolto da un fotodiode (EG & G mod. FND 100, responsivity 0.5 mA/mW a 780 nm, banda passante 350 MHz su 50 ohm), inviato al preamplificatore (un adattatore di impedenza costruito in casa) e quindi a due amplificatori posti in cascata (Mini-Circuits mod. ZFL-500). Prima del mixer per la rivelazione in fase (Mini-Circuits mod. ZFM-150) è stato posto un filtro passa-basso (Mini-Circuits mod. BLP-150, banda passante 20 MHz) per eliminare l'alta frequenza. A questo secondo mixer giunge anche lo stesso segnale di modulazione a 10 MHz duplicato per mezzo di un duplicatore di frequenza Mini-Circuits mod. FK-5. Lo sfasatore posto prima del mixer serve per ottimizzare del segnale.

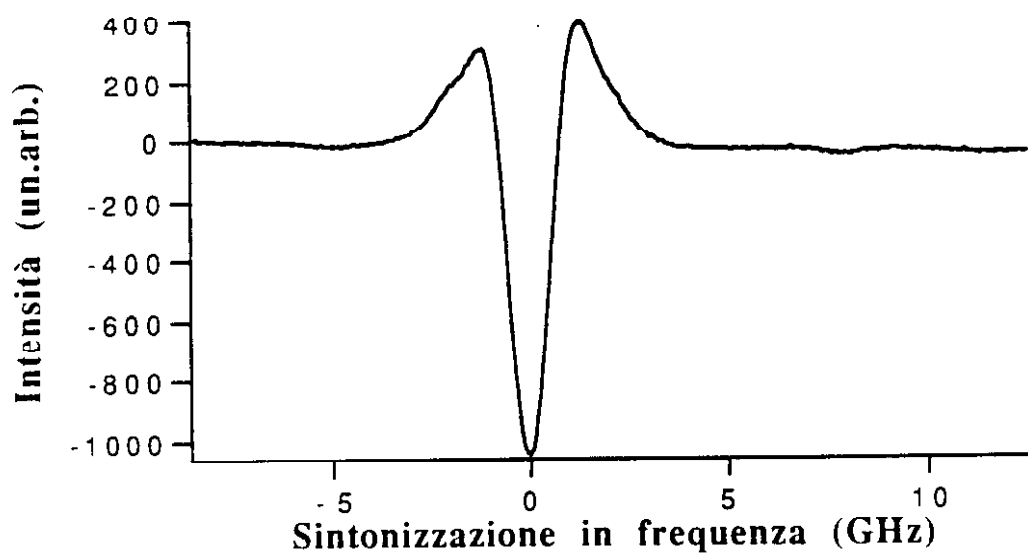


fig.IV.12 Riga dell'acetilene a 786.791 nm rilevata per mezzo della tecnica due-toni. $P=41$ torr, $L=100$ cm, $SNR=2000$, filtro=100 Hz, assorbanza $\cong 0.3$ %.

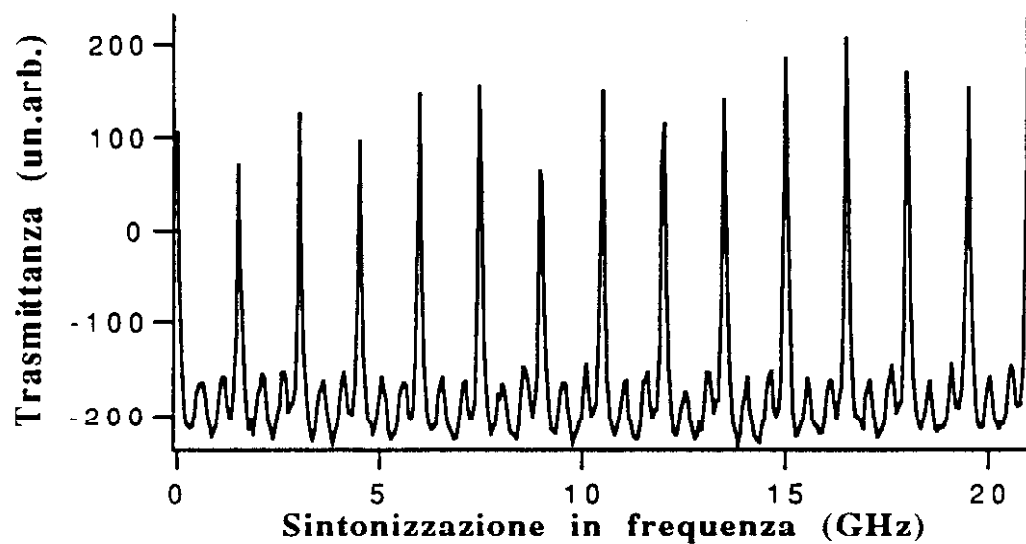


fig.IV.13 Trasmittanza del Fabry-Perot ($fsr = 1.5$ GHz) quando il laser è modulato a $1 \text{ GHz} \pm 10$ MHz. L'indice di modulazione di frequenza β risulta ≈ 0.2 .

Il segnale in uscita dal mixer viene infine inviato ad un filtro (1+500 Hz) e quindi visualizzato all'oscilloscopio.

In Fig. IV.12 è mostrato un tipico segnale due-toni per una riga d'assorbimento dell'acetilene, mentre in Fig. IV.13 è mostrato lo spettro in frequenza del fascio laser modulato con $1 \text{ GHz} \pm 10 \text{ MHz}$: dallo spettro in frequenza si può misurare l'indice di modulazione di frequenza β prendendo il rapporto tra le intensità ottiche della portante e della prima banda laterale.

Si nota che lo spettro è asimmetrico: le due bande laterali hanno infatti ampiezze diverse, mentre per una pura modulazione di frequenza lo spettro ottico deve essere simmetrico rispetto alla portante⁹. L'asimmetria osservata è causata dalla modulazione di ampiezza residua sovrapposta alla modulazione di frequenza ed è causa della asimmetria del segnale due-toni (Fig. IV.12)¹⁵.

Il minimo assorbimento $\Delta\delta_{\min}$ rilevabile per mezzo della tecnica FMS derivato da Ghertz⁶ è stato illustrato nei dettagli nel § IV.4. La stessa derivazione può essere estesa alla tecnica TTFMS col risultato:

$$\Delta\delta_{\min} = \frac{2}{\beta^2} \sqrt{\frac{h\nu_c \Delta f}{\eta P_0}}, \quad (\text{IV.28})$$

dove Δf è la banda passante di rivelazione elettronico, η è l'efficienza quantica del fotorivelatore, β è l'indice di modulazione, P_0 è la potenza incidente sul fotorivelatore e $h\nu_c$ è l'energia del fotone. Nel caso della tecnica due-toni, δ significa $\delta_0 - \delta_1$ invece di $\delta_1 - \delta_{-1}$. L'unica differenza rispetto a quanto trovato per la FMS è la presenza di β^2 al denominatore. Possiamo dare una stima del minimo assorbimento rilevabile: assumendo $\eta = 0.7$, $P_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ W}$, $\Delta f = 1 \text{ sec}^{-1}$ e $\beta = 1$, si ottiene $\Delta\delta_{\min} = 1.8 \times 10^{-8}$.

Anche in questo caso si tratta di un limite teorico difficilmente raggiungibile a causa delle diverse sorgenti di rumore. E' possibile analizzare il contributo dovuto alla modulazione di ampiezza residua utilizzando l'espressione data dalla eq. (IV.23). L'intensità del fascio incidente sul fotorivelatore può essere allora scritta:

$$\begin{aligned} I_3(t) = & (c/8\pi) E_0^2 \cos(\Omega t) \left\{ 2M^2 + 2\delta_0(\beta^2 - M^2) \right. \\ & - \delta_1(\beta^2 + 2M\beta \sin\psi + M^2) \\ & \left. - \delta_{-1}(\beta^2 - 2M\beta \sin\psi + M^2) \right\}, \end{aligned} \quad (\text{IV.29})$$

dove ψ è la differenza di fase tra la modulazione di ampiezza e la modulazione di frequenza. Ponendo nella (IV.29) $M = 0$ si riottiene la (IV.27).

Tra le sorgenti di rumore che possono limitare la sensibilità dell'apparato di rivelazione, la RAM è forse la più importante quando si lavora con i laser a diodo. Per comprendere meglio la sua influenza sulla sensibilità del sistema è utile considerare per un momento il segnale di background dovuto alla modulazione di ampiezza quando non è presente un mezzo assorbente.

Ponendo $\delta_j = 0$ e $\phi_j = 0$ nelle (IV.24) e (IV.29) si ottiene:

Per il singolo-tono:

$$I_{ST} (RAM) = (c/8\pi)E_0^2 2M[\sin\psi\cos(\omega_m t) + \cos\psi\sin(\omega_m t)] \quad (IV.30)$$

Per i due-toni:

$$I_{TT} (RAM) = (c/8\pi)E_0^2 2M^2\cos(\Omega t). \quad (IV.31)$$

Confrontando le due equazioni si vede che nella tecnica due-toni il segnale di background è indipendente dalla differenza di fase ψ ed è proporzionale a M^2 invece che ad M . Poiché M è usualmente più piccolo di 1, il segnale di background dovuto alla modulazione di ampiezza è più piccolo nella TTFMS che nella FMS.

Un'altra forma di RAM è l'etaloning causato da lenti e finestre. Ogni coppia di superfici parallele riflettenti si può comportare da interferometro (etalon) e limitare così la sensibilità dell'apparato. Se il free spectral range (fsr) dell'etalon è molto grande, i picchi di trasmissione saranno molto spazati e daranno un contributo facilmente identificabile e sottraibile. In caso contrario l'etaloning potrà mascherare il segnale.

§ IV.5 Applicazioni alla spettroscopia

La riga mostrata in Fig. IV.12 appartiene alla banda overtone $\nu_1 + 3\nu_3$ (branca R, $j=15$), ha un coefficiente di assorbimento massimo $\alpha = 2.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ ed una assorbanza dello 0.3%, per un percorso di assorbimento $L = 100 \text{ cm}$. Poiché il rapporto segnale-rumore (SNR) è circa 2000, si ottiene, in questo caso, per il minimo assorbimento rilevabile:

$$\frac{\text{ASSORB.}}{\text{SNR}} = 1.5 \times 10^{-6}. \quad (\text{IV.32})$$

Nella Figura IV.14 sono mostrate due righe dell'acetilene. La più intensa appartiene alla banda overtone $\nu_1 + 3\nu_3$ (branca R, $j = 3$) ed ha un coefficiente di assorbimento $\alpha = 2.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. La meno intensa si trova ad una distanza di 0.28 cm^{-1} , ha un coefficiente di assorbimento $\alpha = 1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ e non risulta citata in letteratura. Le lunghezze d'onda sono rispettivamente: $\lambda_1 = 788.141 \text{ nm}$ ($\Rightarrow 12684.59 \text{ cm}^{-1}$) e $\lambda_2 = 788.159 \text{ nm}$ ($\Rightarrow 12684.31 \text{ cm}^{-1}$).

Le Figure IV.15 e IV.16 mostrano tre righe dell'ammoniaca la più intensa delle quali appartiene presumibilmente ad una delle bande overtone $4\nu_1, 2\nu_1 + 2\nu_3$ e presenta un coefficiente di assorbimento $\alpha = 7 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$. Le meno intense presentano un coefficiente di assorbimento $\alpha \approx 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ e non risultano citate in letteratura. I numeri d'onda sono, nell'ordine da sinistra verso destra: 12665.69 cm^{-1} , 12665.89 cm^{-1} , 12666.32 cm^{-1} .

La tecnica due-toni è stata successivamente applicata per rivelare piccole quantità di inquinante in aria. La Fig. IV.17 mostra una riga dell'ammoniaca allargata di parecchi GHz: nella cella era presente una miscela di aria e ammoniaca a 760 torr, la pressione parziale dell'ammoniaca era di 43 torr. Il percorso di assorbimento era di 100 cm, il rapporto segnale-rumore era $\text{SNR} = 24$. In queste condizioni la sensibilità dell'apparato era del 5% per metro di percorso.

La stessa prova è stata effettuata utilizzando la tecnica 2f: in questo caso la riga era a malapena distinguibile ed il rapporto segnale-rumore era di poco superiore ad 1.

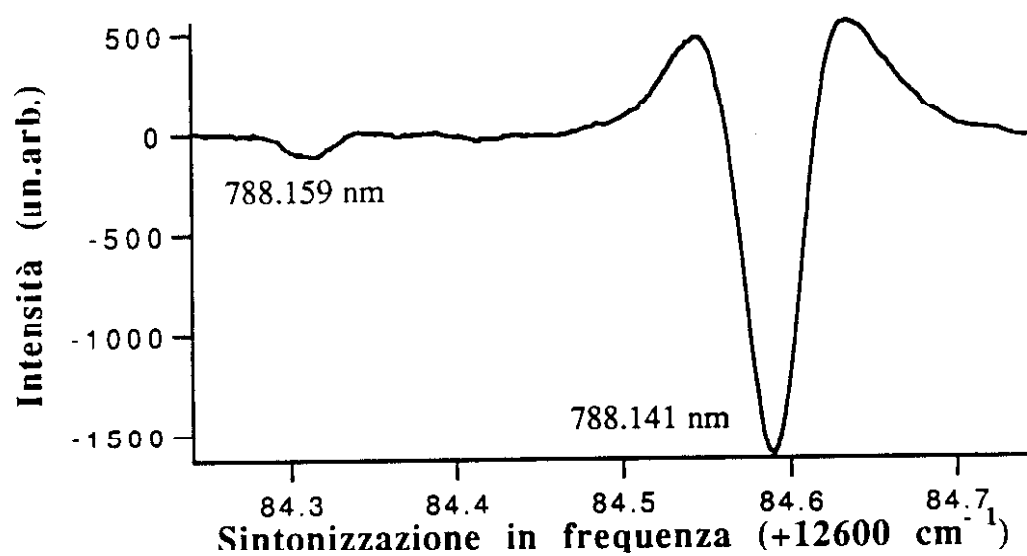


fig. IV.14 Rivelazione di due righe dell'acetilene. P = 60 torr, L = 200 cm, T = 25 °C, filtro = 500 Hz.

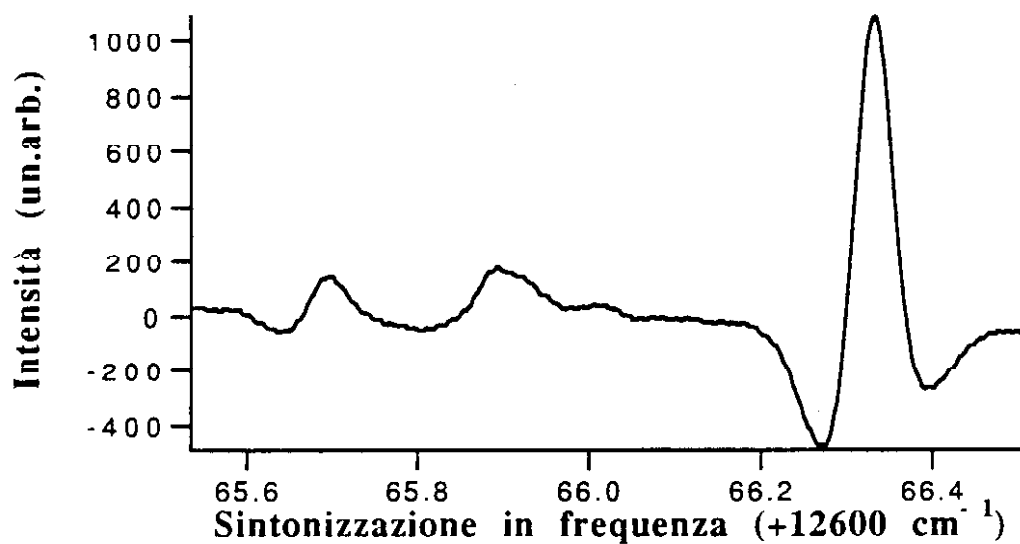


fig. IV.15 Rivelazione di due righe dell'ammoniaca. P = 48 torr, T = 25 °C, L = 100 cm, filtro = 100 Hz

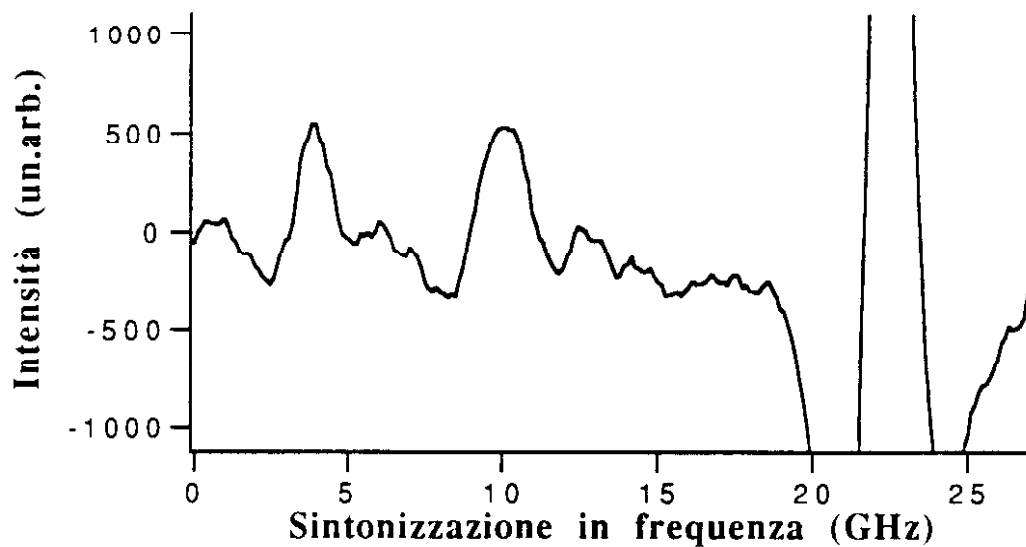


fig. IV.16 Rivelazione tre righe dell'ammoniaca nelle stesse condizioni della Fig. IV.14. E' stata usata un'amplificazione maggiore per evidenziare le due righe meno intense.

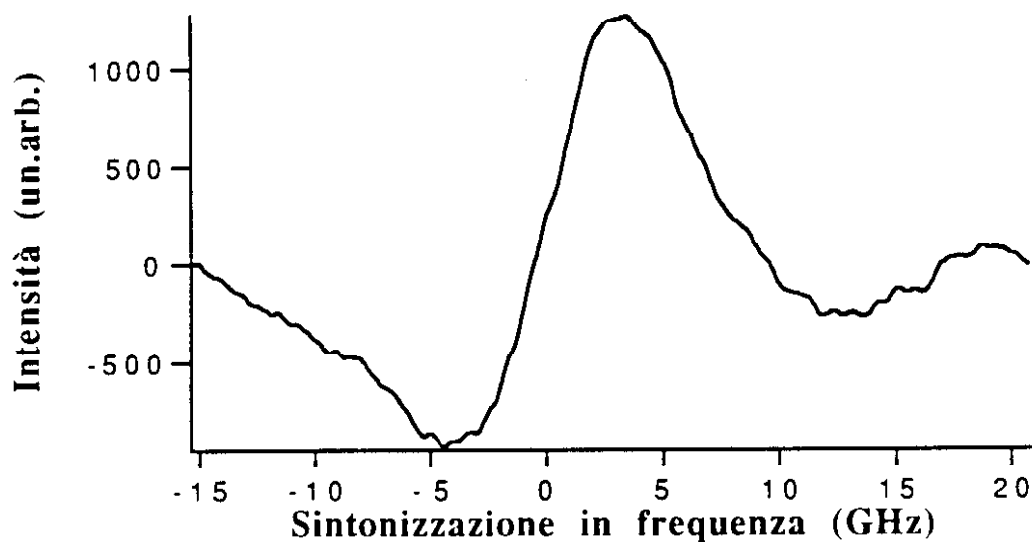


fig. IV.17 Rivelazione riga ammoniac a 789.278 nm. Pressione totale della miscela ammoniac ed aria = 760 torr, pressione parziale ammoniac = 43 torr. $L = 100$ cm, filtro = 100 Hz, SNR = 24.

Un ulteriore miglioramento della sensibilità dell'apparato è stato ottenuto sovrapponendo alla modulazione di $1 \text{ GHz} \pm 10 \text{ MHz}$ una modulazione dell'ordine del KHz e rivelando il segnale di uscita due-toni in fase alla prima armonica mediante l'utilizzo del lock-in. In questo caso l'utilizzo dell'amplificatore lock-in si è dimostrato assai utile nel ridurre ulteriormente il rumore residuo. L'apparato utilizzato è mostrato nella Fig. IV.18.

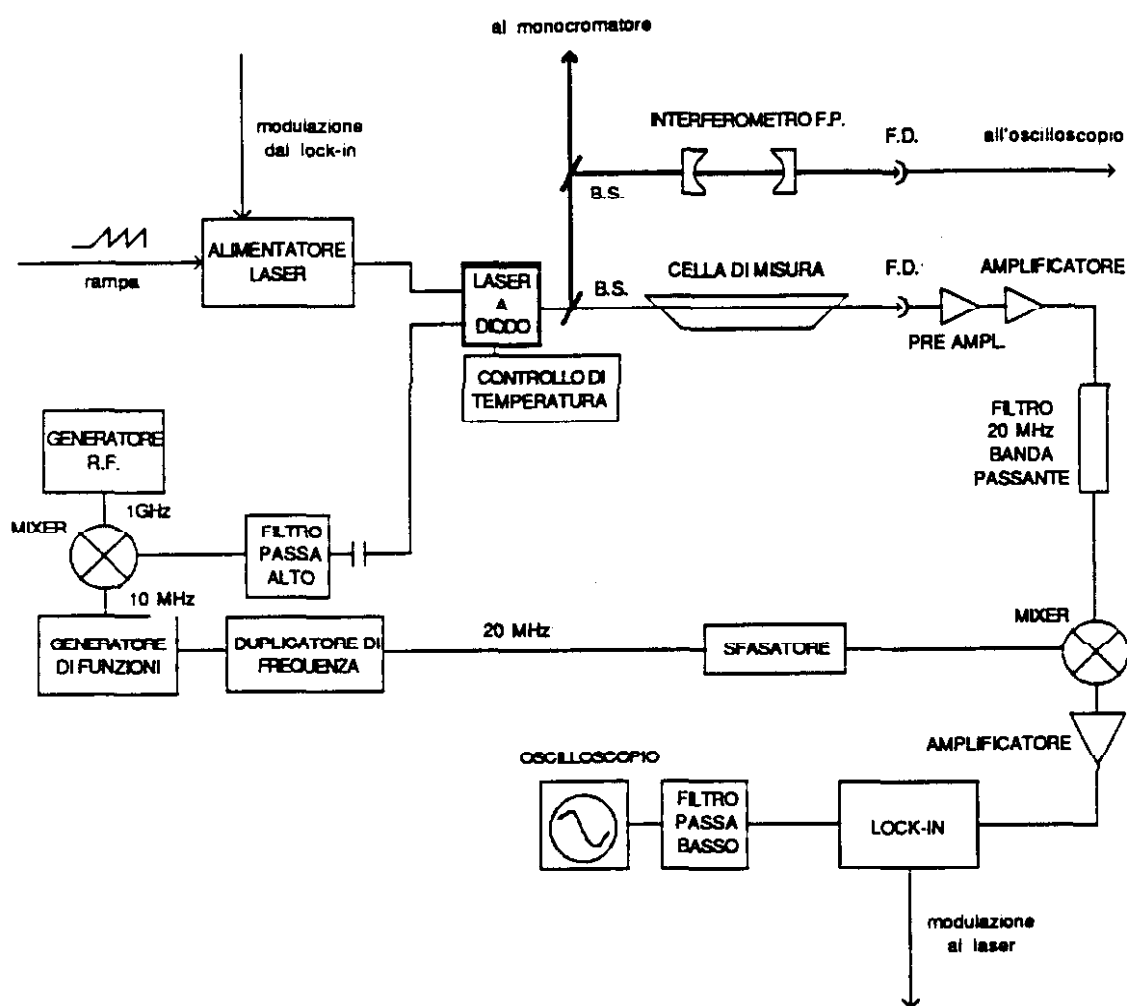


fig. IV.18 Apparato utilizzato per la rivelazione due-toni con lock-in. Il segnale proveniente dall'ultimo amplificatore viene mandato all'ingresso dell'amplificatore lock-in per la rivelazione in fase alla prima armonica. La forma finale del segnale visualizzato all'oscilloscopio ricorda la derivata terza della forma di riga d'assorbimento.

In questo modo il segnale ottenuto rappresenta approssimativamente la derivata terza della forma di riga come mostrato nella Fig. IV. 19. Minimizzando il rumore e sfruttando pienamente tutte le potenzialità dell'amplificatore lock-in ITACHO DYNATYRAC 393 è stato possibile ottenere un rapporto segnale-rumore = 12000 nella rivelazione di acetilene puro alla pressione di 41 torr e con un percorso di assorbimento di 100 cm (Fig.IV.20). Poiché l'assorbanza della riga era 0.007, si ottiene per il minimo assorbimento rilevabile:

$$\frac{\text{ASSORB.}}{\text{SNR}} = 6 \times 10^{-7}. \quad (\text{IV.33})$$

Nella Fig. IV.21 è mostrata la stessa riga dell'acetilene rivelata in aria a pressione atmosferica. La pressione parziale dell'acetilene era 3.2 torr, la pressione totale era 760 torr. In questo caso la sensibilità dell'apparato era 0.5% per metro di percorso, con un SNR = 200. In una prova successiva è stato possibile rilevare la presenza di acetilene presente nella quantità di 0.05 torr su una pressione totale di 760 torr con un rapporto segnale-rumore ≈ 10 . Questo implica una sensibilità dell'apparato uguale a **70 ppm per metro di percorso nel rivelamento a pressione atmosferica** di acetilene utilizzando la riga a 786.791 nm.

A pressione atmosferica le righe del gas inquinante sono sempre allargate di parecchi GHz. Risulta perciò conveniente diminuire la pressione della miscela da esaminare, in questo modo la larghezza della riga diminuisce e la sensibilità aumenta. La Fig. IV.22 mostra la rivelazione di acetilene presente alla pressione di 0.01 torr su una pressione totale di 47 torr. La Fig. IV.23 mostra la rivelazione di acetilene presente alla pressione di 7×10^{-4} torr su una pressione totale di 48 torr. La Fig. IV.24 mostra la stessa riga ottenuta utilizzando un diverso filtro. Infine, la Fig. IV.25 mostra la rivelazione di acetilene presente alla pressione di 5×10^{-5} torr su una pressione totale di 59 torr. La sensibilità risulta così uguale a **1 ppm per metro di percorso** nel rivelare la presenza di acetilene in aria, utilizzando la riga a 786.791 nm.

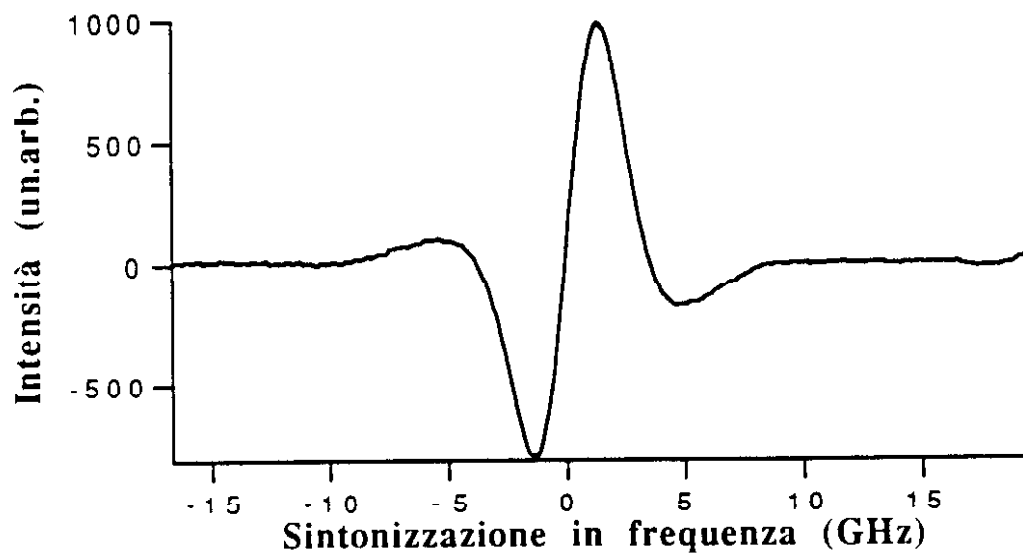


fig. IV.19 Rivelazione riga ammoniac a 789.278 nm per mezzo della tecnica due-toni con lock-in. $P = 43$ torr, $L = 100$ cm, filtro = 100 Hz, SNR = 500.

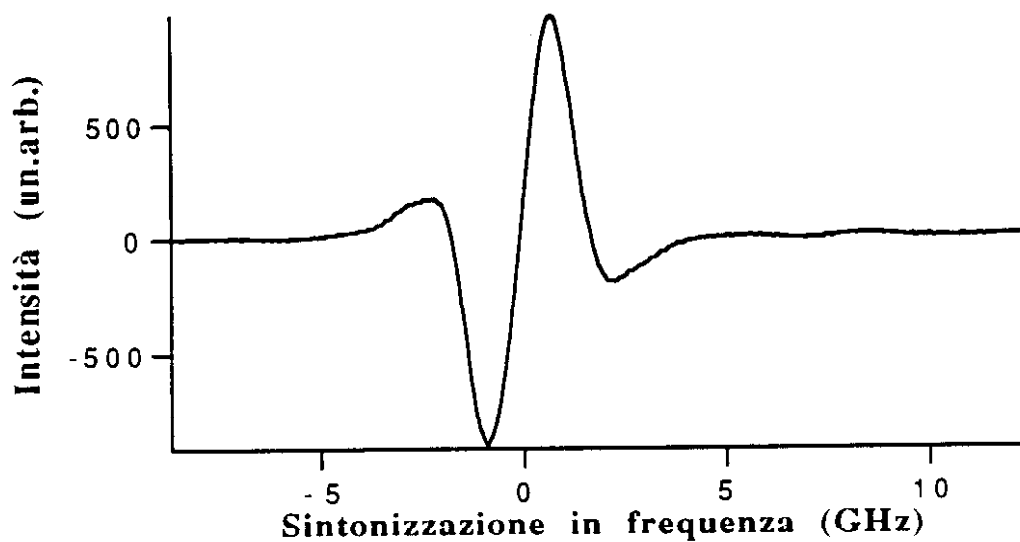


fig. IV.20 Rivelazione riga acetilene a 786.791 nm per mezzo della tecnica due-toni con lock-in. $P = 41$ torr, $L = 100$ cm, filtro = 3 Hz, SNR = 12000.

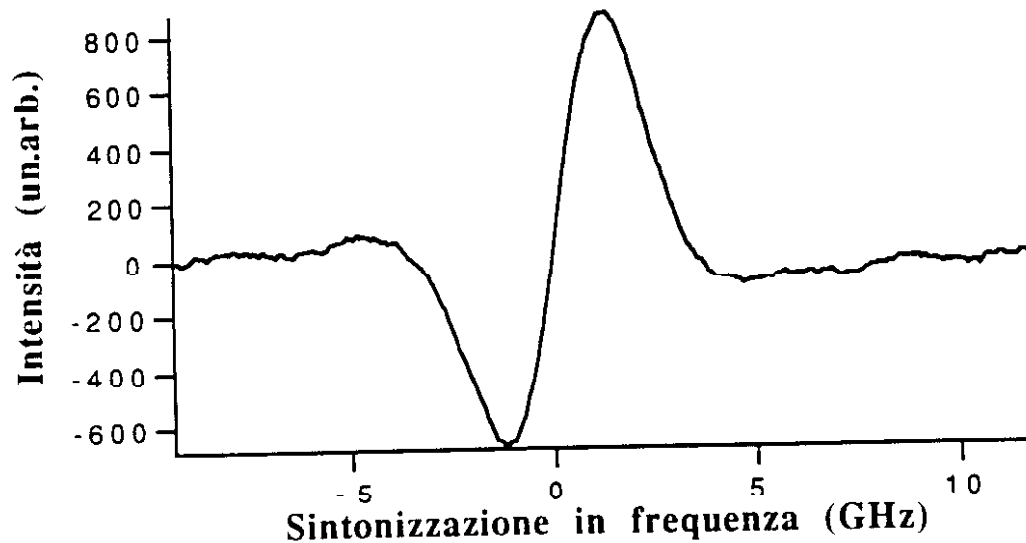


fig.IV.21 Rivelazione riga acetilene a 786.791 nm per mezzo della tecnica due-toni con lock-in. Pressione parziale acetilene 3.2 torr, pressione totale (acetilene e aria) 760 torr, $L = 100$ cm, filtro = 10 Hz, SNR=200

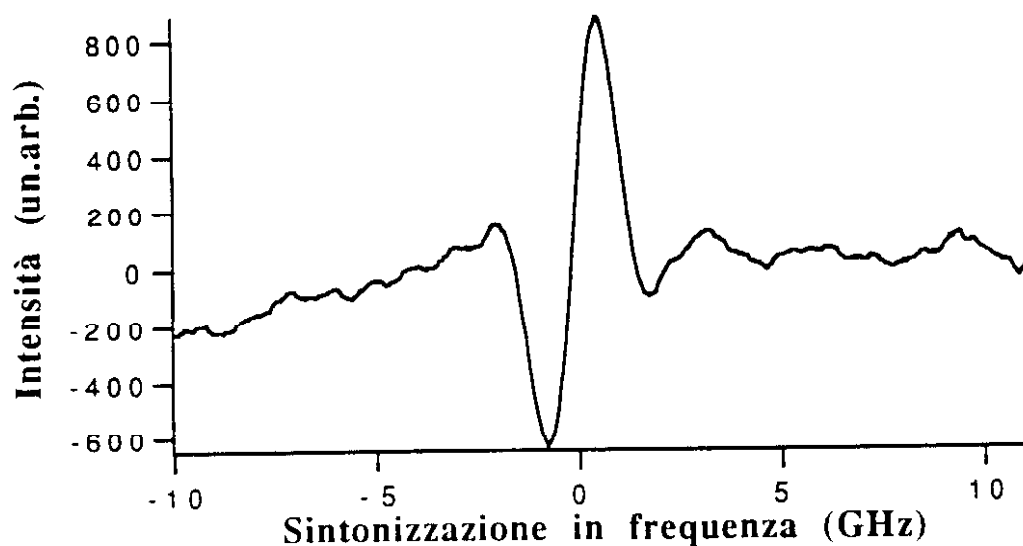


fig. IV.22 Rivelazione riga acetilene a 786.791 nm per mezzo della tecnica due-toni con lock-in. Pressione parziale acetilene = 0.01 torr, pressione totale = 47 torr, $L = 100$ cm, filtro = 3 Hz, SNR = 25.

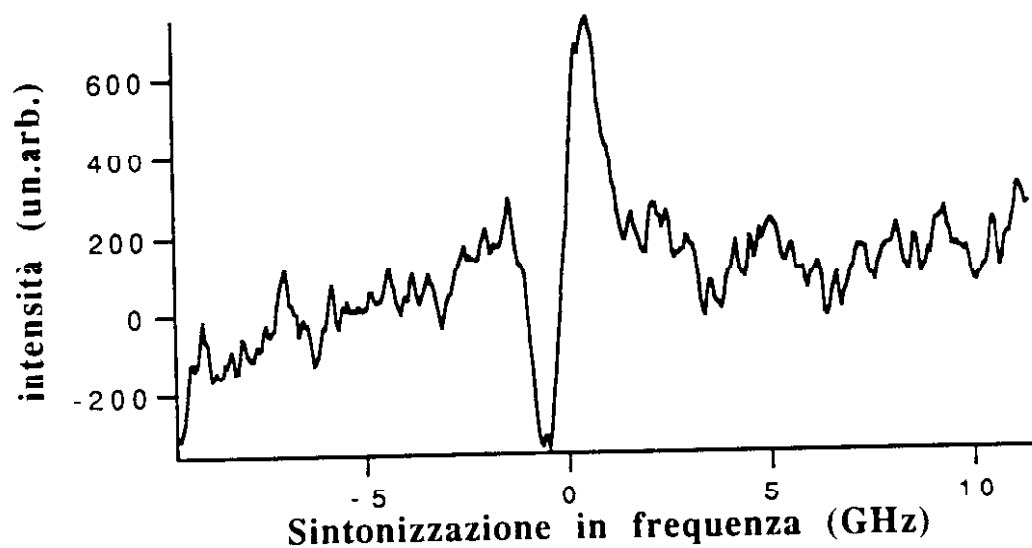


fig. IV.23 Rivelazione riga acetilene a 786.791 nm per mezzo della tecnica due-toni con lock-in. Pressione parziale acetilene = 7×10^{-4} torr, pressione totale = 48 torr, L = 100 cm, filtro = 3 Hz, SNR = 10.

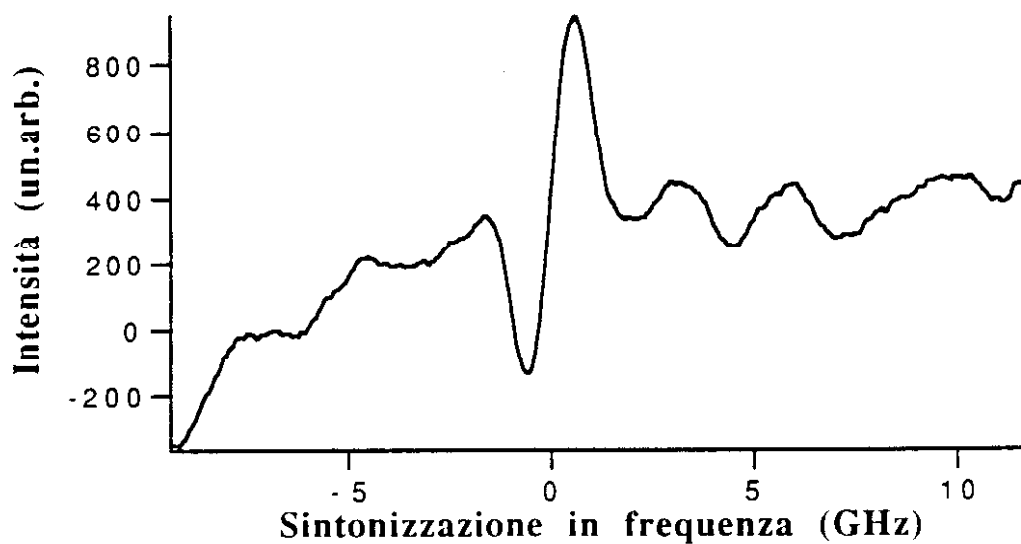


fig. IV.24 Rivelazione riga acetilene a 786.791 nm per mezzo della tecnica due-toni con lock-in. Pressione parziale acetilene = 7×10^{-4} torr, pressione totale = 48 torr, L = 100 cm, filtro = 1 Hz, SNR = 15.

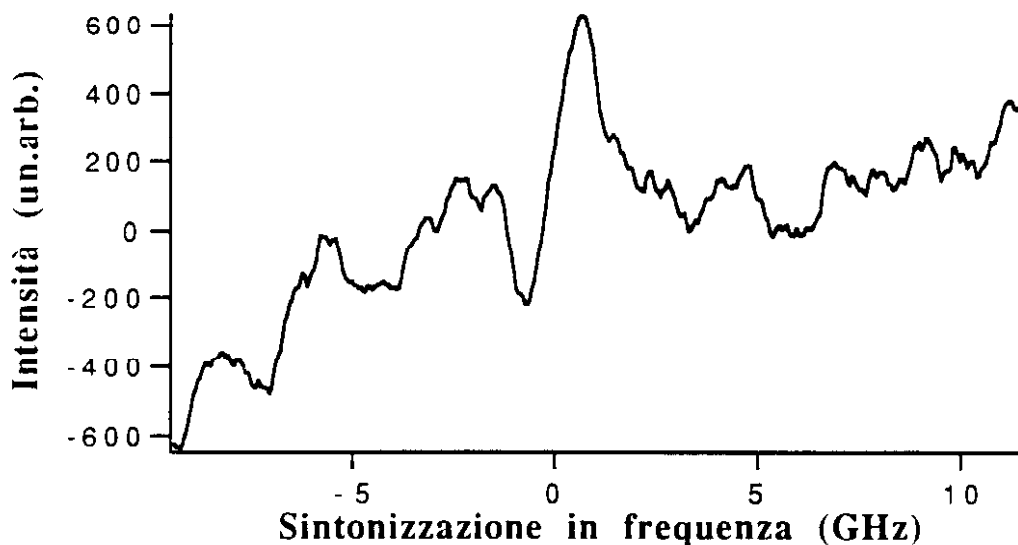


fig. IV.25 Rivelazione riga acetilene a 786.791 nm per mezzo della tecnica due-toni con lock-in. Pressione parziale acetilene = 5×10^{-5} torr, pressione totale = 59 torr, L = 100 cm, filtro = 1 Hz, SNR=5.

§ IV.6 Riassunto e conclusioni

Il presente lavoro di tesi ha avuto come scopo principale la messa a punto di una tecnica spettroscopica relativamente recente denominata "spettroscopia in modulazione di frequenza a due toni" mediante l'utilizzo di laser a diodo.

Con questa tecnica il laser a diodo viene modulato con due frequenze distinte, ma vicine ($1 \text{ GHz} \pm 10 \text{ MHz}$). Si ottiene così ai capi di un fotodiodo rivelatore un segnale di battimento alla frequenza di 20 MHz. Si modula perciò al GHz e si rivela a 20 MHz con l'ulteriore vantaggio di ridurre drasticamente il rumore $1/f$, avere una elettronica più maneggevole ed eliminando la necessità di costosi rivelatori veloci.

Sono stati scelti (per il loro basso costo, la facile reperibilità e la facilità d'uso) dei laser a diodo a 780 nm e come gas di prova l'ammoniaca e l'acetilene che hanno in questa regione spettrale delle righe overtone relativamente intense. L'acetilene ha sia un interesse ambientale essendo presente in piccole quantità nella atmosfera urbana e nella troposfera, sia un interesse astrofisico essendo stato osservato nell'atmosfera di Giove, Saturno e Titano. L'ammoniaca ha interesse ambientale, astrofisico ed anche medico, la

sua presenza infatti nel respiro umano può essere legata a patologie di varia natura (#Ref. III.1).

Per prima cosa sono state verificate le caratteristiche principali dei laser a diodo utilizzati (spettro di emissione, corrente di soglia, sintonizzabilità in temperatura e corrente). Quindi sono state effettuate delle esperienze di spettroscopia in assorbimento diretto e differenziale allo scopo di misurare i coefficienti di auto allargamento per pressione dell'acetilene e dell'ammoniaca ed i coefficienti di allargamento per pressione di questi due inquinanti in atmosfera di elio, idrogeno molecolare ed aria. Queste misure hanno un interesse teorico potendo fornire infatti informazioni sui parametri molecolari in gioco (#Ref. III.8), ma sono anche misure di interesse astrofisico perché è importante conoscere la larghezza collisionale per dedurre la componente atmosferica ospite principale di un pianeta (#Ref. III.9). In un secondo tempo sono stati allestiti gli apparati per la modulazione di lunghezza d'onda, mediante la quale il laser viene modulato con una frequenza dell'ordine del KHz ed il segnale d'assorbimento rivelato in fase alla prima (f) o seconda armonica ($2f$).

Infine, dopo aver reperito la strumentazione ed i dispositivi adatti a frequenze più alte, è stata messa a punto la tecnica due-toni.

Le tecniche $2f$ e due-toni sono state applicate alla rivelazione di piccole quantità di gas in aria. Quest'ultima tecnica è risultata più sensibile mostrando una capacità di rivelare 70 ppm di acetilene per metro di percorso nel rivelamento a pressione atmosferica e 1 ppm di acetilene in aria per metro di percorso riducendo la pressione della miscela nella cella a qualche decina di torr.

Utilizzando la tecnica due-toni è stato inoltre possibile osservare alcune deboli righe dell'ammoniaca e dell'acetilene non citate in letteratura.

Per concludere possiamo dire che la tecnica due-toni è un potente strumento per rivelare gas inquinanti presenti in minime quantità nell'atmosfera¹⁶. Tutto l'apparato due-toni può essere agevolmente contenuto in una scatola di piccole dimensioni ed essere facilmente trasportato, ciò rappresenta un vantaggio in quelle situazioni in cui è richiesto un piccolo ingombro (per esempio nell'uso sopra i satelliti artificiali). Inoltre, grazie alla facilità d'uso, al funzionamento a temperatura ambiente, alla capacità di effettuare misure in tempo reale senza contatto con l'inquinante (che può anche essere velenoso) ed alla grande selettività nell'individuazione degli inquinanti (potere risolutivo $\approx 10^7$), esso si propone come alternativa agli attuali rivelatori a stato solido.

La tecnica si affianca alle altre tecniche attualmente in uso per il monitoraggio ambientale¹⁷⁻¹⁸ e può essere applicata per il rivelamento di tutti i gas di interesse

ambientale che hanno delle righe nel vicino infrarosso (780+850 nm): metano, benzene, metil acetilene, ossido di carbonio, anidride carbonica, acido cianidrico, ioduro di idrogeno, vapor acqueo, perossido di idrogeno, ossido di azoto, perossido di azoto.

Un modo per aumentare la sensibilità è quello di aumentare il cammino ottico del fascio laser, utilizzando per esempio celle multipasso. Oppure, un aumento nella sensibilità della tecnica può essere ottenuto, a scapito dell'economicità, mediante l'utilizzo di laser più potenti oppure di laser emettenti a lunghezze d'onda (dell'ordine del μm) che coincidano con le risonanze fondamentali di vibrazione delle molecole in esame che, come noto, danno origine a righe di assorbimento più intense. In questo modo la tecnica può essere estesa al rivelamento di altri gas di interesse ambientale: freon, cloro, ossifluoruro di carbonio (OCS), idrazina, ozono, anidride solforosa, etilene, etano, propilene, propano, isobutano, ecc.

Referenze:

- ¹J.Reid, J.Shewchun, B.Garside, E.A.Ballik High sensitivity pollution detection employing tunable diode lasers *Applied Optics Vol. 17 n.2 pag.300 15 Gennaio 1978*
- ²J. Reid, D. Labrie Second-Harmonic Detetcion with Tunable Diode Lasers, Comparison of Experiment and Theory *Appl. Phys. B 26, 203-210 (1981)*
- ³D.P. Blair, P.H. Sydenham Phase sensitive detection as a means to recover signals buried in noise *Jour. of Phys. E: Sci. Instr. Vol 8 p.621-627 (1975)*
- ⁴Gary C. Bjorklund Frequency-Modulation Spectroscopy: a new method for measuring weak absorption and dispersion *Optics Letters Vol.5 No.1 (1980)*
- ⁵G.W. Sachse, Nee-Yin Chou Single-Tone and Two-Tone AM-FM spectral calculation for tunable diode laser absorption spectroscopy *Applied Optics Vo.26 No.17 (1987)*
- ⁶Gary C. Bjorklund, M.D. Levenson, W. Lenth, C. Ortiz Frequency Modulation (FM) Spectroscopy *Applied Phys. B 32, 145-152 (1983)*
- ⁷Gary. C. Bjorklund. M. Gehrtz. E.A. Whittaker Quantum-limited laser frequency-modulation spectroscopy *J.Opt. Soc. Am. B/Vol. 2 No. 9 (1985)*
- ⁸K. Petermann Laser diode modulation and noise *Kluwer Academic Publishers 1991*
- ⁹T.F. Gallagher, Liang-guo Wang, H. Riris, C.B. Carlisle Comparison of approaches to modulation spectroscopy with GaAlAs semiconductor lasers: application to water vapor *Appl. Opt. 27, 2071 (1987)*
- ¹⁰T.F. Gallagher, L. Wang, D. Tate, H. Riris High-Sensitivity Frequency Modulation Spectroscopy with a GaAlAs diode laser *Comunicazione Privata*
- ¹¹T.F. Gallagher, C.B. Carlisle, G.R. Janik Two-Tone Frequency Modulation Spectroscopy *J. Opt. Soc. Am. B/Vol. 3, No. 8/Agosto 1986*

-
- ¹²D.E. Cooper, R.E. Warren Two-tone optical heterodyne spectroscopy with diode lasers: theory of line shapes and experimental results *J. Opt. Soc. Am. B*/Vol.4/Aprile 1987
- ¹³D. Cooper, C.B. Carlisle Two-tone frequency-modulation spectroscopy with a CO₂ laser *J. Opt. Soc. Am. B*/Vol.7, No. 2/Febbraio 1990
- ¹⁴F.S. Pavone, M. Inguscio Frequency-modulation and wavelength-modulation spectroscopies: comparison of experimental methods using a AlGaAs diode laser *Appl. Phys. B* 1992
- ¹⁵W. Lentz Optical Heterodyne Spectroscopy with Frequency and Amplitude-Modulated Semiconductor Lasers *Opt. Lett.* 8, 575 (1983)
- ¹⁶A. Lucchesini, D. Pelliccia, I. Longo, C. Gabbanini, S. Gozzini Diode laser overtone spectroscopy of some pollutants *Technical Digest Vol. II pag. 990-993 ed. P. De Natale, R. Meucci, S. Pelli 4th European Quantum Electronics Conference Firenze 10-12 Settembre 1993*
- ¹⁷Sune Svanberg Environmental monitoring using optical techniques *Applied Laser Spectroscopy edita da W. Demtroder e M. Inguscio Plenum Press, New York, 1990*
- ¹⁸V.V. Berzovskii et al. Laser diagnostics of the ammonia pollutant in the atmosphere from an aircraft *Sov. J. Quantum Electron.* 17 (9) Settembre 1987

APPENDICE A

Modulazione di onde

§ A.1 Natura di un'onda modulata.

Un'onda sinusoidale modulata in ampiezza o in frequenza è descrivibile come somma di onde monocromatiche. Nel semplice caso di una modulazione di ampiezza sinusoidale, l'ampiezza della oscillazione è data da $E = E_0 + mE_0 \sin \omega_s t$, in cui E_0 rappresenta l'ampiezza media, ω_s è la frequenza di modulazione ed m è il *grado di modulazione*.

Un'onda sinusoidale di frequenza ω modulata in ampiezza è espressa da:

$$e = (E_0 + mE_0 \sin \omega_s t) \sin \omega t. \quad (\text{a.1})$$

Per mezzo di usuali formule trigonometriche la (a.1) può essere riscritta come segue:

$$e = E_0 \sin \omega t + \frac{mE_0}{2} \cos(\omega - \omega_s)t - \frac{mE_0}{2} \cos(\omega + \omega_s)t. \quad (\text{a.2})$$

Questa equazione mostra che un'onda modulata sinusoidalmente si ottiene sommando onde di frequenze diverse. La prima di queste, rappresentata dal termine $E_0 \sin \omega t$, è chiamata *portante*; la sua ampiezza è indipendente dalla presenza della modulazione. Le altre due componenti sono chiamate *bande laterali*; la loro distanza dalla portante è determinata dalla frequenza di modulazione e la loro intensità relativa, dal grado di modulazione. Le bande laterali sono due, una a destra ed una a sinistra della frequenza portante. Quando la modulazione è più complessa occorre, in generale, un maggior numero di componenti nelle bande laterali.

Queste componenti dell'onda modulata non sono solamente un artificio matematico, ma hanno una reale esistenza fisica, potendo essere separate le une dalle altre per mezzo di filtri opportuni.

§ A.2 Onde modulate in frequenza.

Per capire le relazioni quantitative esistenti in un'onda modulata in frequenza è necessario capire il significato della frequenza istantanea f_i e della velocità angolare istantanea associata $\omega_i = 2\pi f_i$. Possiamo a questo proposito scrivere un'onda nella forma generalizzata:

$$e = A \sin \phi(t) \quad (a.3)$$

dove e = ampiezza istantanea, A = ampiezza, $\phi(t)$ = spostamento angolare totale al tempo t . La velocità angolare istantanea risulta:

$$\omega_i = 2\pi f_i = \frac{d\phi(t)}{dt}. \quad (a.4)$$

Un'onda sinusoidale di frequenza costante è un caso particolare della (a.4). In questo caso, indicando la frequenza costante con f_c e la velocità angolare costante con ω_c , si può scrivere:

$$\phi(t) = \omega_c t + \theta \quad (a.5)$$

dove θ è la posizione angolare al tempo $t = 0$.

Applicando l'equazione (a.4) si ottiene:

$$\omega_i = \frac{d\phi(t)}{dt} = \omega_c. \quad (a.6)$$

Un'onda modulata in frequenza per mezzo di una modulazione sinusoidale è, per definizione, un'onda in cui la velocità angolare istantanea è variata secondo la relazione:

$$\omega_i = \omega_c + 2\pi \Delta f \cos \omega_m t \quad (a.7)$$

dove ω_i = velocità angolare istantanea, ω_c = velocità angolare della portante (cioè dell'onda non modulata) = velocità angolare media, $\omega_m = 2\pi f_m$, Δf = massima deviazione della frequenza istantanea dalla media.

Sostituendo l'eq. (a.7) nell'eq. (a.4) si ottiene, per integrazione:

$$\phi(t) = \omega_c t + \frac{2\pi \Delta f}{\omega_m} \sin \omega_m t \quad (a.8)$$

avendo assunto per semplicità $\phi(0) = 0$.

Sostituendo adesso il valore di $\phi(t)$ trovato nella (a.3) si ottiene infine:

$$e = A \sin \left(\omega_c t + \frac{2\pi \Delta f}{\omega_m} \sin \omega_m t \right) \quad (a.9)$$

scritta più comunemente nella forma:

$$e = A \sin (\omega_c t + \beta \sin \omega_m t) \quad (a.10)$$

dove β è chiamato *indice di modulazione* dell'onda modulata in frequenza:

$$\beta = \frac{\Delta f}{f_m}. \quad (a.11)$$

Riscrivendo l'eq. (a.10) come:

$$e = A [\sin (\omega_c t) \cos (\beta \sin \omega_m t) + \cos (\omega_c t) \sin (\beta \sin \omega_m t)] \quad (a.12)$$

e ricordando che:

$$\cos (\beta \sin \omega_m t) = J_0(\beta) + 2J_2(\beta) \cos 2\omega_m t + 2J_4(\beta) \cos 4\omega_m t + \dots$$

$$\sin (\beta \sin \omega_m t) = 2J_1(\beta) \sin \omega_m t + 2J_3(\beta) \sin 3\omega_m t + \dots,$$

dove $J_n(\beta)$ rappresenta la funzione di Bessel del primo tipo e di n -simo ordine di argomento β , possiamo scrivere:

$$\begin{aligned} e = A \{ & J_0(\beta) \sin \omega_c t \\ & + J_1(\beta) [\sin (\omega_c + \omega_m) t - \sin (\omega_c - \omega_m) t] \\ & + J_2(\beta) [\sin (\omega_c + 2\omega_m) t + \sin (\omega_c - 2\omega_m) t] \\ & + J_3(\beta) [\sin (\omega_c + 3\omega_m) t - \sin (\omega_c - 3\omega_m) t] \\ & + \dots \} . \end{aligned} \quad (a.13)$$

L'equazione (a.13) indica le componenti in frequenza contenute nell'onda rappresentata dall'equazione (a.10).

L'ampiezza delle differenti componenti in frequenza, nel caso di modulazione sinusoidale, dipende dall'indice di modulazione β e può essere calcolata con l'aiuto delle tavole delle funzioni di Bessel mostrate nella Figura a.1.

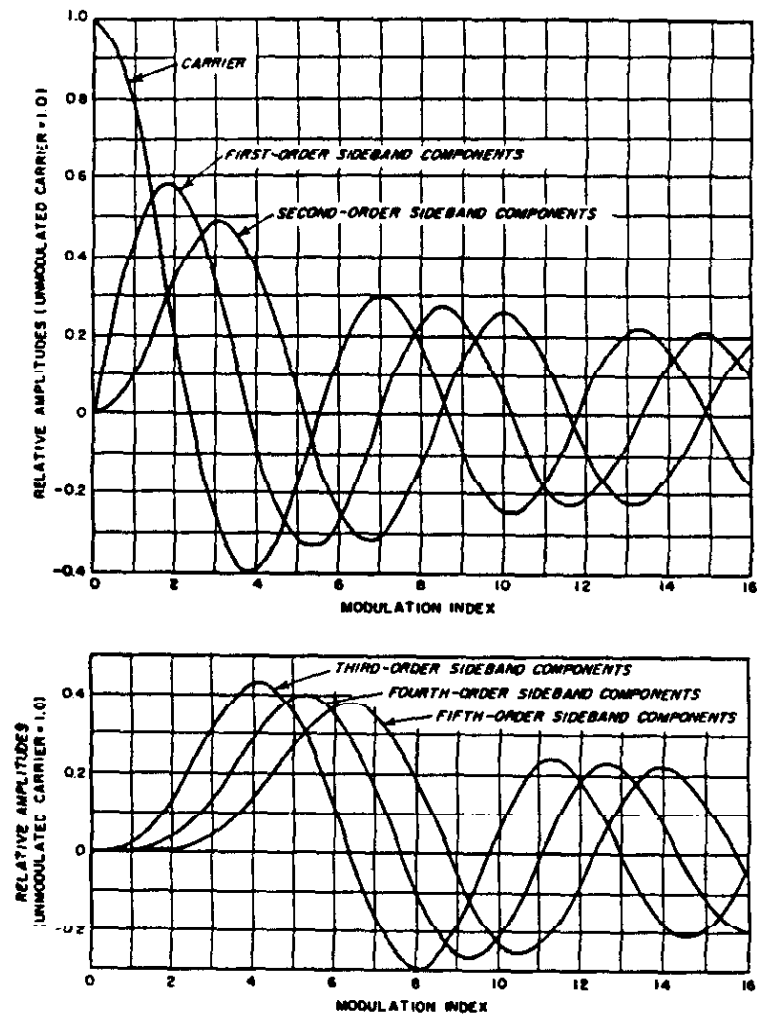


fig. a.1 Ampiezza relativa delle componenti di un'onda modulata in frequenza in funzione dell'indice di modulazione.

Bibliografia:

W.L. Everitt Frequency Modulation *Trans. AIEE*, vol. 59, p. 613, Novembre 1940.

F.E. Termann Electronic and Radio Engineering McGraw-Hill Book Company, 1955.

APPENDICE B

TABELLA 1. Lista delle righe di assorbimento dell'acetilene osservate. Le transizioni sono classificate in accordo con Hedfeld e Lueg¹ ed appartengono alla banda overtone $\nu_1 + 3\nu_3$ ².

Lunghezza d'onda (nm)	Numero d'onda (cm ⁻¹)	J	Branca
786.199	12715.93	22	R
786.437	12712.08	19	R
786.527	12710.63	18	R
786.615	12709.20	17	R
786.699	12707.85	16	R
786.791	12706.36	15	R
786.861	12705.23	14	R
786.980	12703.31	13	R
787.190	12699.91	11	R
787.288*	12698.34		
787.298	12698.18	10	R
787.885	12688.71	5	R
788.010	12686.70	4	R
788.141	12684.59	3	R
788.159*	12684.31		
788.280	12682.35	2	R
788.407	12680.31	1	R
788.699	12675.62	0	P
790.308	12649.82	10	P

*Righe non citate in letteratura.

Il 11. 12. 1900. Ho ricevuto da un mio amico
una lettera molto interessante. In essa si parla
di un certo numero di persone che si sono
incontrate in un luogo poco frequentato della
città di Roma. Si dice che esse sono state
trovate in uno stato di estasi e che esse
parlavano di cose misteriose.

TABELLA 2. Lista delle righe d'assorbimento dell'ammoniaca osservate. Le transizioni appartengono alle bande overtone $4\nu_1$, $2\nu_1 + 2\nu_3$ ^{2 3}.

Lungh. d'onda (nm)	Num. d'onda (cm ⁻¹)	Lungh. d'onda (nm)	Num. d'onda (cm ⁻¹)
781.985	12784.45	789.317*	12665.69
783.143	12765.55	789.356	12665.07
783.263	12763.59	789.445	12663.65
784.601	12741.82	789.756	12658.65
784.659	12740.88	789.931	12655.86
785.158	12732.78	790.188	12651.74
785.300	12730.48	790.338	12649.33
785.384	12729.12	790.470	12647.23
785.468	12727.76	790.596	12645.21
785.621	12725.29	790.696	12643.61
786.631	12708.95	790.985	12638.99
786.654	12708.57	791.089	12637.33
786.753	12706.98	791.690	12627.73
786.837	12705.61	791.902	12624.36
786.935	12704.04	792.766	12610.59
788.477	12679.19	792.851	12609.24
789.051	12669.96	792.932	12607.96
789.278	12666.32	793.052	12606.04
789.305*	12665.89		

*Righe non citate in letteratura.

Referenze.

¹K. Hedfeld, P. Lueg Das Rotationsschwingungsspektrum des Acetylen Z. Phys. 77, p.446-458 (1932)

²G. Herzberg Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules D. Van Nostrand Reinhold Co., N.Y. (1945)

³S.H. Chao The Photographic Infrared Absorption Spectrum of Gaseous Ammonia Phys. Rev. 50, p.27-37 (1936)

RINGRAZIAMENTI

Desidero ringraziare vivamente il dr. A. Lucchesini per aver pazientemente seguito la realizzazione di questa tesi, il dr. I. Longo per la sua preziosa collaborazione ed il prof. N. Beverini per i validi consigli ed il costante interessamento. Un ringraziamento al dr. G.L. Genovesi per la disponibilità e gli utili suggerimenti. ai dr. S. Gozzini. C. Gabbanini, V. Palleschi e al prof. L. Moi per la collaborazione, la stima e la simpatia che mi hanno dimostrato in tutto questo periodo. Ringrazio infine, per il valido e puntuale apporto tecnico, i sig. M. Tagliaferri, A. Barbini e tutto il personale dell'officina meccanica dell'I.F.A.M.