

Spettroscopia FM con diodi laser per il monitoraggio dell'atmosfera: applicazione al vapor d'acqua

A.Lucchesini, L.Dell'Amico, I.Longo,
C.Gabbanini, S.Gozzini, L.Moi

Istituto di Fisica Atomica e Molecolare del CNR
Via del Giardino 7 - 56127 Pisa

Abstract

In this report we propose the utilization of AlGaAs laser diodes operating in the near IR for atmosphere monitoring by FM spectroscopy. Many molecules like H₂O, NO₂, CH₄, etc. can be conveniently excited and detected, and systems operating in close spaces can be conveniently used.

As a test, diode laser spectroscopy of water vapor has been performed and the pressure broadening coefficients in nitrogen and in air have been measured for one roto-vibrational line. Detection of water vapor in the atmosphere has been obtained and an evaluation of the sensitivity of our apparatus is made.

Introduzione

Durante questi ultimi anni lo sviluppo di tecniche per il controllo e la difesa dell'ambiente hanno avuto un notevole sviluppo. Sono stati sperimentati numerosi metodi di rivelazione nei quali il laser costituisce elemento essenziale di indagine. Le tecniche LIDAR e sue correlate quali DIAL, Mie scattering, Raman scattering e molte altre sono state messe a punto e sono state diffusamente applicate. In generale questi sistemi vengono utilizzati per controllare sia vaste regioni di spazio che l'atmosfera fino a grandi altezze e richiedono laser potenti e sistemi di rivelazione molto sofisticati.

Noi riteniamo utile proporre un approccio differente che impieghi sorgenti laser relativamente deboli, di basso costo e che richiedono una bassa energia per funzionare, con lo scopo di monitorare in modo continuo aree relativamente piccole e circoscritte. Più in generale la nostra proposta risulta sempre utile laddove la spettroscopia di assorbimento sia possibile. I laser in questione sono i laser a diodi che, oltre alle qualità già elencate, presentano altri vantaggi quali la naturale emissione in singolo modo, la possibilità di controllo automatizzato della lunghezza d'onda, la mancanza di controlli meccanici e quindi di interventi di operatori etc. Queste qualità rendono possibile un controllo automatico e permanente dell'ambiente e anche con elevata sensibilità.

Lo spettro di emissione di questi laser si colloca nel visibile (rosso) e nel vicino infrarosso e dipende essenzialmente da due parametri che sono la temperatura e la corrente di funzionamento. Il metodo più semplice per controllare la lunghezza d'onda di questi laser è pertanto ottenuto attraverso un controllo di queste due grandezze.

Questi diodi sono già stati utilizzati in esperimenti di tipo LIDAR con ottimi risultati⁽¹⁾. Se si prendono in considerazione i laser a diodi del tipo AlGaAs, che operano nella regione di

spettro compresa fra 750 e 900 nm, molte molecole, quali per esempio H_2O , NO_2 , CH_4 ecc. possono essere rivelate. L'inconveniente principale e' dato dal fatto che in questa regione dello spettro possono essere eccitate solo deboli transizioni di overtone e pertanto una semplice tecnica di assorbimento risulta scarsamente sensibile. E' conveniente quindi optare per una spettroscopia a modulazione di frequenza che, oltre ad essere molto piu' sensibile, e' d'immediata realizzazione nel caso dei laser a diodi. In questo caso e' infatti sufficiente modulare la corrente di alimentazione per avere una corrispondente modulazione in frequenza. Un primo esperimento di questo tipo e' stato fatto da Lenth⁽²⁾. Tecniche di rivelazione piu' sofisticate, quali la doppia modulazione⁽³⁾, sono attualmente in fase di realizzazione nel nostro laboratorio.

In questo lavoro riportiamo i nostri risultati preliminari sulla rivelazione di vapor d'acqua e sullo studio dell'allargamento di riga per pressione in presenza di azoto e di aria.

Apparato sperimentale

In figura 1 viene mostrato lo schema dell'apparato sperimentale utilizzato per questo lavoro.

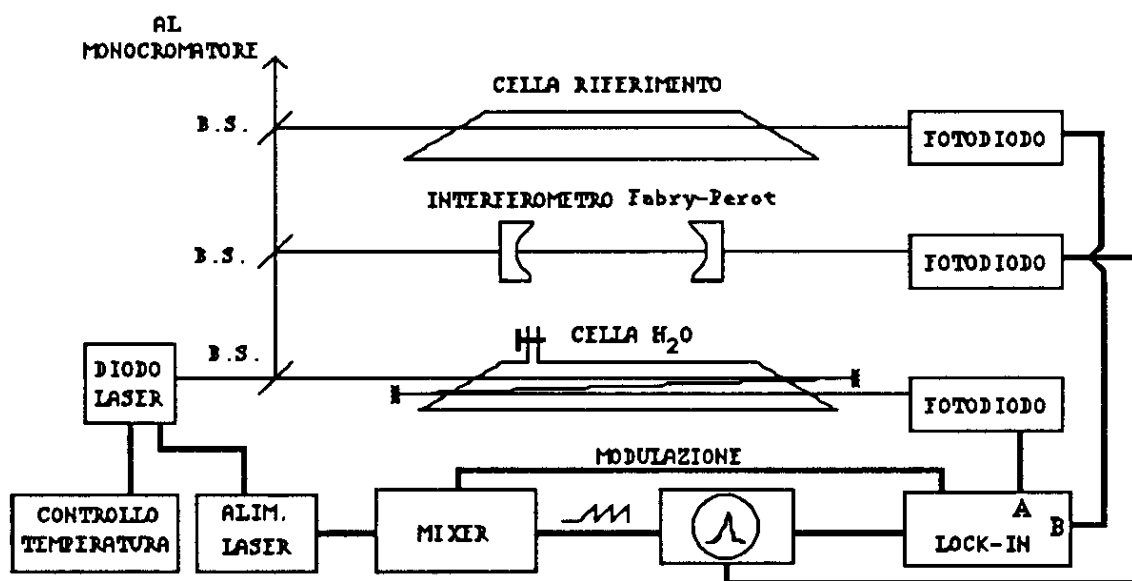


Fig. 1. Schema dell'apparato sperimentale per la spettroscopia laser dell'acqua in assorbimento. B.S. = Beam Splitter.

Il laser e' posto dentro un contenitore nel quale e' possibile fare il vuoto nel caso in cui si lavori a bassa temperatura ed e' alimentato da un sistema a basso rumore utilizzando una batteria.

Per l'esperimento sono stati usati due diodi laser diversi: un Mitsubishi Mod. ML3401 (DL1) ed un Hitachi Mod. HL7801 G (DL2); il DL1 a temperatura ambiente emette a 825 nm con una potenza di circa 3 mW ed una zona di tuning compresa tra 818 ed 828 nm,

mentre il DL2 ha un massimo di emissione a 780 nm a temperatura ambiente, una potenza di circa 5 mW ed un range compreso tra 784 e 792 nm. Questi intervalli di emissione laser non sono purtroppo coperti in modo continuo, ma interrotti da salti di modo.

I diodi laser sono controllati in temperatura per mezzo di una giunzione Peltier e di un sistema di controllo Proporzionale Integrativo Derivativo (PID) che permette una stabilita' entro 0.1 K. Tramite questo controllo e' possibile un tuning di massima della emissione del diodo, mentre con una variazione della corrente di iniezione e' possibile la regolazione fine.

Il vapor d'acqua e' contenuto in una cella di vetro, lunga 35 cm, larga 7 cm, con finestre ad angolo di Brewster, nella quale e' possibile fare il vuoto, come pure immettere gas. Data la larghezza delle finestre sono possibili tre passaggi della radiazione laser in modo da ottenere un maggior cammino e quindi un miglior rapporto segnale/rumore. Il segnale ottenuto dal diodo rivelatore posto all'uscita della cella di misura viene amplificato da un lock-in e quindi visualizzato su di un oscilloscopio. Una cella sigillata alla pressione di vapore di circa 20 torr a temperatura ambiente e' utilizzata come campione di riferimento durante le misure di allargamento di riga per pressione. Un interferometro di Fabry-Perot viene utilizzato per una misura accurata dell' ampiezza della spazzata in lunghezza d'onda del diodo laser attorno alla frequenza di risonanza analizzata. E' stata usata anche una cella multipass aperta, che ha permesso una misura di assorbimento in aria su di un percorso di 10 m.

Risultati sperimentali

In tabella I sono elencate le righe roto-vibrazionali rivelate con il nostro sistema per il vapor d'acqua, assieme alle relative classificazioni riportate da W. Baumann e R. Mecke⁽⁴⁾, alcune delle quali sono state osservate anche da K. Aki e coll.⁽⁵⁾ nel 1978 usando un apparato simile al nostro. Le bande vibrazionali corrispondono alle transizioni (0,0,0) -> (0,1,3) e (0,0,0) -> (2,1,1), dove i tre numeri quantici vibrazionali corrispondono rispettivamente allo stretching simmetrico, a quello antisimmetrico ed al bending.

Nella figura 2 e' mostrato il segnale di derivata prima dell'assorbimento del vapor acqueo a 20 torr, cosi' come si osserva all'oscilloscopio per $\lambda = 822.696$ nm. La traccia in basso nella figura da' la corrispondente trasmissione dell'interferometro F.P. il cui f.s.r. e' pari a 1.5 GHz. Questa riga e' risultata essere la riga piu'intensa tra quelle viste, con un' assorbanza pari al 2% a 296 K, alla pressione di ~ 20 torr. Applicando l'equazione valida per $\alpha L \ll 1$,

$$I_T = I_0 (1 - \alpha L)$$

dove I_T e' l'intensita' trasmessa, I_0 quella incidente, α il coefficiente d'assorbimento ed L la lunghezza del mezzo attraversato, si trova un valore di α pari a $\alpha \sim 10^{-4}$ cm⁻¹. Tramite la tecnica di modulazione FM si e' ottenuto un guadagno di due ordini di grandezza del rapporto S/R in modo tale che in definitiva

Tabella I. Lista delle righe di assorbimento dell'acqua osservate. Le transizioni sono state classificate in accordo con Baumann e Mecke⁽⁴⁾.

λ (nm)	ν (cm ⁻¹)	Transizione rotaz. (J_k) _f - (J_k) _i	Ramo	Intensita'
789.190 _{a,c}	12667.733	5 ₋₂ -4 ₋₁	R	2
789.3512 _{a,c}	12665.150	6 ₋₆ -5 ₋₅	R	2
818.1843 _b	12218.833	3 ₀ -2 ₁	R	6
819.7704 _b	12195.187	2 ₋₂ -1 ₋₁	R	8
820.0713 _b	12190.712	2 ₋₁ -1 ₀	R	3
821.8112 _b	12164.904	2 ₀ -2 ₋₁	Q	5
822.831 _b	12149.83	3 ₂ -3 ₃	Q	8
822.9753 _b	12147.695	4 ₂ -4 ₁	Q	3
823.6126 _b	12138.299	3 ₁ -4 ₋₄	P	1
823.9923 _b	12132.708	2 ₋₁ -2 ₀	Q	3
826.3445 _b	12098.166	1 ₁ -2 ₀	P	3
827.4352 _b	12082.221	2 ₋₂ -3 ₋₃	P	8

a_ transizione vibrazionale (0,1,3) -> (0,0,0)

b_ transizione vibrazionale (2,1,1) -> (0,0,0)

c_ ottenuti dalla ref. 6.

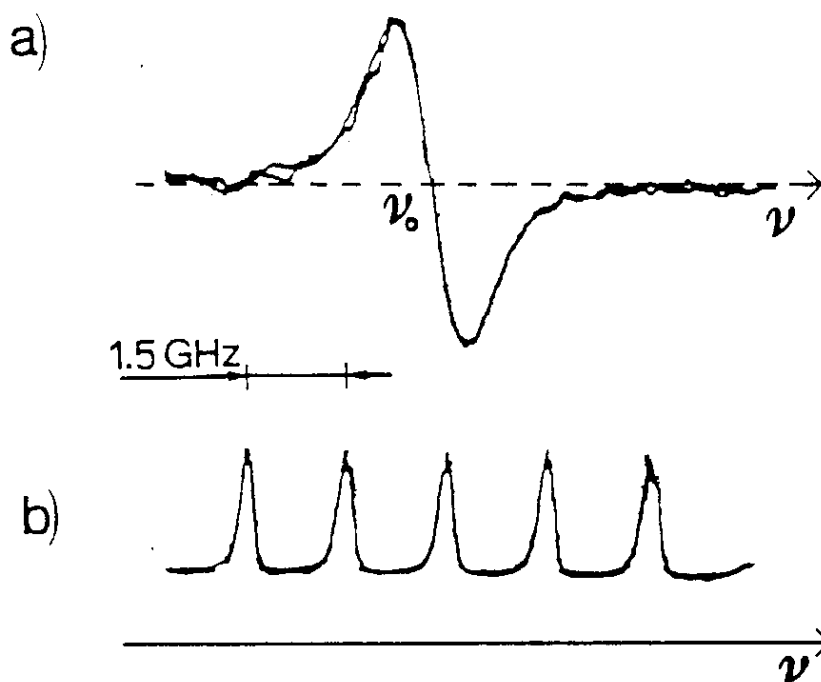


Fig. 2. Derivata prima della riga d'assorbimento del vapor d'acqua a 20 torr per $\lambda = 822.696$ nm ($\nu_0 = 12151.816$ cm⁻¹) così come appare all'oscilloscopio usando la tecnica della modulazione di frequenza del diodo laser ed il metodo della rivelazione in fase. Sovrapposta vi è la trasmissione del F.P. il cui f.s.r. = 1.5 GHz.

anche righe corrispondenti a valori di α inferiori a 10⁻⁶ cm⁻¹ possono essere rivelate con questa tecnica, corrispondendo ad una quantità di acqua pari a 10⁻⁷ g·cm⁻². Tale dato deve essere confrontato con quello necessario per gli esperimenti di misure

d'assorbimento convenzionali nella stessa regione spettrale, cioè $12 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}$ (7) e $3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}$ (8).

I valori relativi alle nostre misure di allargamento per pressione in aria ed in azoto⁽⁹⁾ per la riga ad 822.70 nm danno:

$$\gamma_{\text{aria}} = (5.86 \pm 0.49)\text{MHz/torr}, \quad \gamma_{\text{N}_2} = (6.25 \pm 0.31)\text{MHz/torr}.$$

Dai dati ottenuti si puo` dunque dedurre che e` possibile rivelare esigue quantita` di vapor acqueo con un diodo modulato in frequenza in un percorso anche di soli 100 cm.

Conclusioni

Abbiamo mostrato che i diodi laser sono uno strumento efficace per lo studio di spettri molecolari e per il monitoraggio atmosferico. Alcuni risultati preliminari mostrano che usando la tecnica di modulazione FM unita alla tecnica di rivelazione in fase e` possibile individuare righe molto deboli anche in percorsi di assorbimento piuttosto ridotti. Tale sensibilita` puo` altresì essere aumentata di due ordini di grandezza adottando la tecnica della doppia modulazione, ma a scapito della semplicita` dell'apparato di misura.

I dati ottenuti in questo modo sono di grande importanza per lo studio della trasmissione atmosferica alle lunghezze d'onda prese in esame.

Bibliografia

- 1 Nobuo Takeuchi, Hiroshi Baba, Katsumi Sakurai, Toshiyuki Ueno, Applied Optics **25**, 63 (1986)
- 2 W.Lenth, Optics Letters **8**, 575 (1983)
- 3 G.R.Janik, C.B.Carlisle, T.F.Gallagher, J.Opt.Soc.Am.B **3**, 1070 (1986)
- 4 W.Baumann, R.Mecke, Z.Phys. **81**, 445 (1933)
- 5 K.Aki, M.Nakamura, T.Kuroda, J.Umeda, R.Ito, N.Chinone, M.Maeda, IEEE J. Quantum Electron. QE-**14**, 89 (1978)
- 6 L.S.Rothman, R.R.Gamache, A.Goldman, L.R.Brown, R.A.Toth, H.M.Pickett, R.L.Poynter, J.M.Flaud, C.Camry-Peyret, A.Barbe, N.Husson, C.P.Rinsland, and M.A.H.Smith "The HITRAN database: 1986 edition", Appl. Opt. **26**, 4058 (1987)
- 7 N.L.Moskalenko, Izv. Akad. Nauk SSSR Fiz. Atmos. Okeana (English edition) **5**, 678 (1969)
- 8 D.E.Burch, D.Gryvnak, contact NORT-3560(00), Aeronutronic Publication Nr. U-3704 (1966)
- 9 A.Lucchesini, L.Dell'Amico, I.Longo, C.Gabbanini, S.Gozzini, L.Moi, "Diode Laser Spectroscopy: Water Vapor Detection in the atmosphere", sottoposto al Nuovo Cimento D.