

Spettroscopia FM con diodi laser per il monitoraggio atmosferico: applicazione al metano

A. Lucchesini, I. Longo, C. Gabbanini, S. Gozzini

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

L. Moi

Dipartimento di Fisica - Università di Siena
Via Banchi di Sotto, 55 - 53100 Siena

Abstract

Environmental monitoring by diode lasers is successfully performed in the infrared and far infrared spectral region.

Our results show that diode laser FM spectroscopy permits also the detection of the weak overtone transitions in the 780 and 860 nm absorption bands of methane.

Introduzione

I laser a diodo a sali di piombo sono oggi correntemente usati per la spettroscopia molecolare ad alta risoluzione nella parte infrarossa dello spettro dove si collocano le transizioni radiative vibrazionali. Questi laser però devono essere raffreddati alla temperatura dell'azoto liquido e sono piuttosto costosi.

Accanto ad essi, grazie allo sviluppo delle comunicazioni su fibra ottica, sono ormai facilmente reperibili a costi decisamente inferiori quelli ad eterogiunzione di elementi del III e IV gruppo. Essi funzionano a temperatura ambiente ed il loro spettro di emissione si colloca nel visibile (rosso) e nel vicino infrarosso. Quelli del tipo AlGaAs operano specificatamente nella regione di spettro compresa fra 750 e 900 nm, dove possono essere rivelate le deboli transizioni overtone di molecole, quali per esempio H_2O , NO_2 , CH_4 , NH_3 , CO_2 , ecc. . Una semplice tecnica di assorbimento non risulta però abbastanza sensibile, per cui è conveniente optare per una spettroscopia a modulazione di frequenza che, oltre ad essere molto più sensibile, nel caso dei laser a diodi è di immediata realizzazione modulando la corrente di alimentazione.

In questo lavoro riportiamo i nostri risultati sulla rivelazione di metano e sullo studio dell'allargamento di riga in presenza di vari gas.

Apparato sperimentale

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

Per l'esperimento sono stati usati due diodi laser diversi: un STC Mod. LT50A-03U ed uno Sharp Mod. LT024MD0. Il primo emette in una zona compresa tra 840 ed 870 nm, con una potenza di circa 50 mW; il secondo ha un range di emissione compreso tra 770 e 790 nm ed una potenza di circa 20 mW. Il diodo laser è alimentato da un sistema a basso rumore utilizzando una batteria ed è controllato in temperatura per mezzo di una giunzione Peltier tramite un sistema di alimentazione proporzionale integrativo derivativo (PID), con una stabilità entro 0.02 K. Con esso è possibile un tuning di massima della emissione del diodo, mentre la regolazione fine è ottenuta aggiustando la corrente di iniezione.

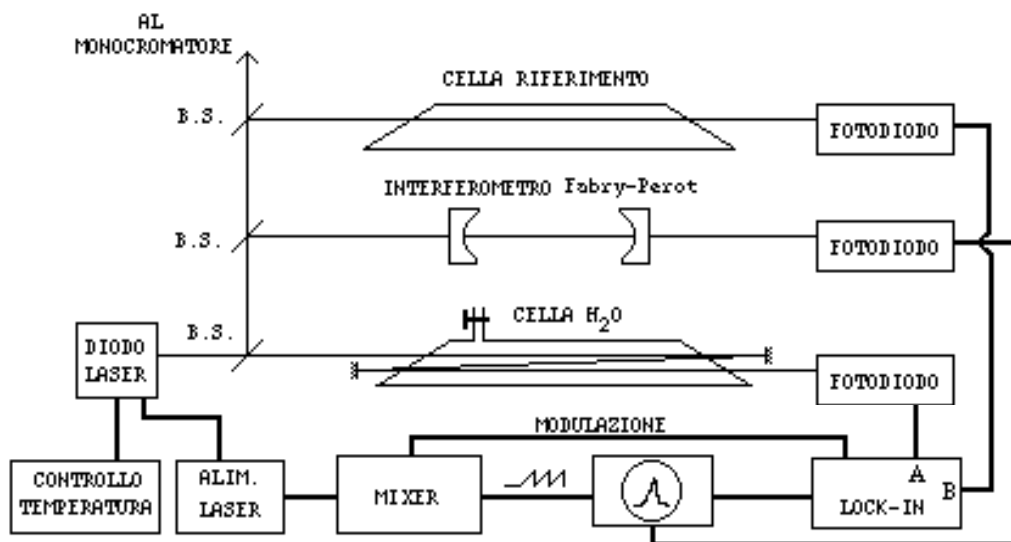


Fig. 1. Schema dell'apparato sperimentale per la spettroscopia laser dell'acqua in assorbimento. B.S. = Beam Splitter.

Il metano è contenuto in una cella di vetro, lunga 1 m, $\varnothing = 7$ cm, nella quale è possibile fare il vuoto, come pure immettere altri 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 (S/N). Il segnale rivelato dal fotodiode all'uscita della cella di misura viene amplificato da un lock-in e visualizzato su di un oscilloscopio. Una cella sigillata a pressione costante di metano serve come campione di riferimento durante le misure di allargamento di riga per pressione. Un interferometro Fabry-Perot viene utilizzato per una misura accurata dell'ampiezza della spazzata in frequenza del diodo laser attorno alla frequenza di risonanza scelta, come pure per un'analisi della riga di emissione del laser stesso.

Risultati sperimentali

In tabella I sono elencate le righe roto-vibrazionali overtone del metano rivelate con il nostro sistema, assieme alle relative classificazioni riportate da Vedder e Mecke nel 1933.

Nella figura 2 è mostrato il segnale d'assorbimento del metano così come si vede all'uscita del lock-in. In assorbimento diretto la riga 8637.33 Å, assieme alla 8609.64 Å, è la più intensa tra quelle osservate, per un'assorbanza pari allo 0.2% a 302 K, alla pressione di ~ 50 Torr, su di un percorso $L = 3$ m. Applicando l'equazione $I_T = I_0(1 - \alpha L)$ valida per $\alpha L \ll 1$, dove I_T è l'intensità trasmessa, I_0 quella incidente ed α il coefficiente d'assorbimento, si trova $\alpha \approx 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$, che nelle nostre condizioni di misura, quando si considera la concentrazione del gas, porta a $k_v \approx 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{amagat}^{-1}$, valore simile a quello osservato anche in altri esperimenti. Tramite la tecnica FM si è ottenuto un guadagno di un ordine di grandezza del rapporto S/N in modo tale che possono essere rivelate anche righe aventi α attorno a 10^{-6} cm^{-1} , che nel nostro caso corrisponde ad una quantità di metano dell'ordine di $10^{-7} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Si è potuto perciò osservare anche la riga 7837.67 Å, per la quale $k_v = 10^{-5} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{amagat}^{-1}$.

Tabella I. Lista delle righe di assorbimento del metano osservate. Le transizioni sono state classificate in accordo con Vedder e Mecke.

$\lambda(\text{Å})$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	Intensità	$\lambda(\text{Å})$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	Intensità
7837.67 _a	12755.39	1	8620.37 _b	11597.25	2
8583.27 _b	11647.55	0	8624.97 _b	11591.07	1
8585.56 _b	11644.27	0	8626.53 _b	11588.97	0
8591.49 _b	11636.23	0	8629.59 _b	11584.86	0
8594.18 _b	11632.59	0	8631.90 _b	11581.76	3
8595.31 _b	11631.06	0	8634.94 _b	11577.68	1
8597.48 _b	11627.64	1	8637.33 _b	11574.48	4
8599.13 _b	11625.89	1	8641.88 _b	11568.38	3
8607.26 _b	11614.91	1	8647.96 _b	11560.26	2
8609.64 _b	11611.70	4	8652.10 _b	11554.72	2
8616.41 _b	11602.58	1	8652.92 _b	11553.63	2
8619.41 _b	11598.90	3	8663.61 _b	11539.37	4

^a transizione roto-vibrazionale overtone $3\nu_1+\nu_3+(\nu_2 \text{ or } \nu_4)$

^b transizione roto-vibrazionale overtone $2\nu_1+2\nu_3$.

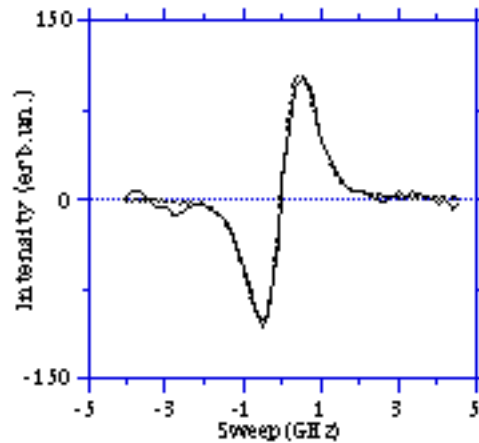


Fig. 2. Derivata prima della riga d'assorbimento del metano ad 8637.33 Å, alla pressione di 50 Torr, così come appare all'oscilloscopio usando la tecnica della modulazione di frequenza del diodo laser ed il metodo della rivelazione in fase. Sovrapposto e tratteggiato vi è il best fit ottenuto con il metodo del χ^2 , avendo come parametri $\Gamma=1.32$ GHz ed $\eta=0.8$.

Per descrivere le righe di assorbimento dovrebbe essere adottato il profilo di Voigt, ma per semplificare l'operazione di fit, si è usata la funzione approssimata, somma delle curve di Gauss e di Lorentz:

$$f = \eta/[1 + (v - v_0)^2/(\Gamma/2)^2] + (1 - \eta) \exp[-(v - v_0)^2/(b\Gamma)^2]$$

dove η dà il carattere lorentziano della funzione, Γ è il FWHM e $b = 1/(2\sqrt{2})$. Essa descrive con una sufficiente approssimazione (errore <1%) la riga attorno alla metà altezza, che è ciò che a noi serve in ultima analisi. Tramite il fitting dei nostri dati sperimentali abbiamo ricavato i seguenti valori dei coefficienti di auto-allargamento:

$$8609.64 \text{ \AA} \Rightarrow \gamma_{\text{CH}_4} = (3.8 \pm 0.2) \text{ MHz/Torr}$$

$$8624.97 \text{ \AA} \Rightarrow \gamma_{\text{CH}_4} = (3.7 \pm 0.2) \text{ MHz/Torr.}$$

Utilizzando la riga più intensa ad 8609.64 Å per avere il miglior rapporto S/N, ulteriori misure di allargamento per pressione con altri gas danno:

$$\gamma_{\text{N}_2} = (2.3 \pm 0.5) \text{ MHz/Torr}$$

$$\gamma_{\text{Kr}} = (4.5 \pm 0.3) \text{ MHz/Torr.}$$

A nostra conoscenza non esistono finora misure d'allargamento collisionale in questa regione spettrale. Possiamo solo fare un confronto coi dati di Vujkovic Cvijin relativi alla banda d'assorbimento a 6200 Å.

$$6196.8 \text{ \AA} \Rightarrow \gamma_{\text{CH}_4} = (3.6 \pm 0.3) \text{ MHz/Torr.}$$

Nella stessa regione anche Kefer ha misurato coefficienti sia di auto-allargamento che di allargamento indotto da H₂, N₂, He ed i suoi risultati sono in linea con i nostri entro il 10%.

Conclusioni

I diodi laser sono uno strumento efficace per lo studio di spettri molecolari e per il monitoraggio atmosferico. I nostri risultati mostrano che la tecnica FM, unita alla tecnica di rivelazione in fase, permette d'individuare righe molto deboli anche in percorsi di assorbimento contenuti. I sistemi spettroscopici a diodi laser operanti nel visibile e nel vicino infrarosso si propongono come convenienti sostituti dei più costosi e complessi sistemi funzionanti nell'infrarosso.

Il presente lavoro è stato finanziato dal Consiglio Nazionale delle Ricerche (C.N.R.) nell'ambito del Progetto Finalizzato Tecnologie Elettroottiche.