

# Spettroscopia a diodi laser per il monitoraggio dell'ammoniaca e dell'acetilene

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

Istituto di Fisica Atomica e Molecolare del CNR

Via del Giardino, 7 - 56127 Pisa

Tel.: 050-542882, Fax: 050-589048

E-mail: ifam1@vm.cnuce.cnr.it

Telex: 502164 IFAM I

## Abstract

Diode laser spectroscopy of ammonia and acetylene has been performed by using the Two Tone Frequency Modulation Spectroscopy (TTFMS) technique. This permitted the detection of traces of ammonia and acetylene of the order of ppm.

## Introduzione

Grazie allo sviluppo delle comunicazioni su fibra ottica, i diodi laser sono oggi le sorgenti di luce coerente di gran lunga meno costose e più facilmente reperibili, almeno per quanto concerne quelli emettenti nel vicino infrarosso. Questi funzionano a temperatura ambiente e quelli del tipo AlGaAs/GaAs operano specificatamente nella regione di spettro compresa fra 750 e 900 nm, dove si collocano le deboli transizioni overtone di molecole, come  $\text{CH}_4^1$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2^2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}^3$ ,  $\text{NH}_3^4$ ,  $\text{NO}_2^5$ , ecc..

In questo lavoro riportiamo alcuni risultati sulla rivelazione di ammoniaca ed acetilene applicando la tecnica TTFMS<sup>6</sup> 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 è stato usato principalmente il diodo laser Sharp Mod. LT024MD0 avente un intervallo di emissione compreso tra 770 e 790 nm ed una potenza di circa 20 mW. Il diodo laser è alimentato da un sistema Melles Griot mod. 06DLD201 ed è controllato in temperatura per mezzo di una giunzione Peltier pilotata dal sistema Melles Griot mod. 06DTC001, che garantisce una stabilità di  $\pm 0.002$  K. Con esso è possibile un tuning di massima della emissione del diodo, mentre la regolazione fine è ottenuta aggiustando la corrente di iniezione. Il gas in esame è contenuto in una cella di vetro lunga 1 m e di 7 cm di diametro, nella quale è possibile fare il vuoto, come pure immettere gas. Le finestre sono poste ad angolo di Brewster e data la loro larghezza, permettono più passaggi della radiazione laser, in modo da ottenere un maggior cammino ottico e quindi un miglior rapporto segnale/rumore (S/N). Con la tecnica a due toni il laser viene modulato a due frequenze distinte, ma vicine ( $1 \text{ GHz} \pm 10 \text{ MHz}$ ), miscelando l'uscita del generatore di radiofrequenza e del generatore di segnali per mezzo di un mixer Mini-Circuits mod. ZFM 150. Il segnale d'uscita del mixer è poi filtrato da un filtro passa-alto K&L mod. 3DH1 ed inviato direttamente al laser tramite accoppiamento capacitivo. Il fascio laser così modulato, dopo aver attraversato la cella di misura, viene raccolto da un fotodiodo, preamplificato e quindi ulteriormente amplificato da un amplificatore per microonde QBit mod. QB9143. Prima del mixer per la rivelazione in fase è stato posto un filtro passa-basso 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. FK5. Il segnale in uscita dal mixer viene infine inviato ad un filtro passa-basso e quindi visualizzato all'oscilloscopio. 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.

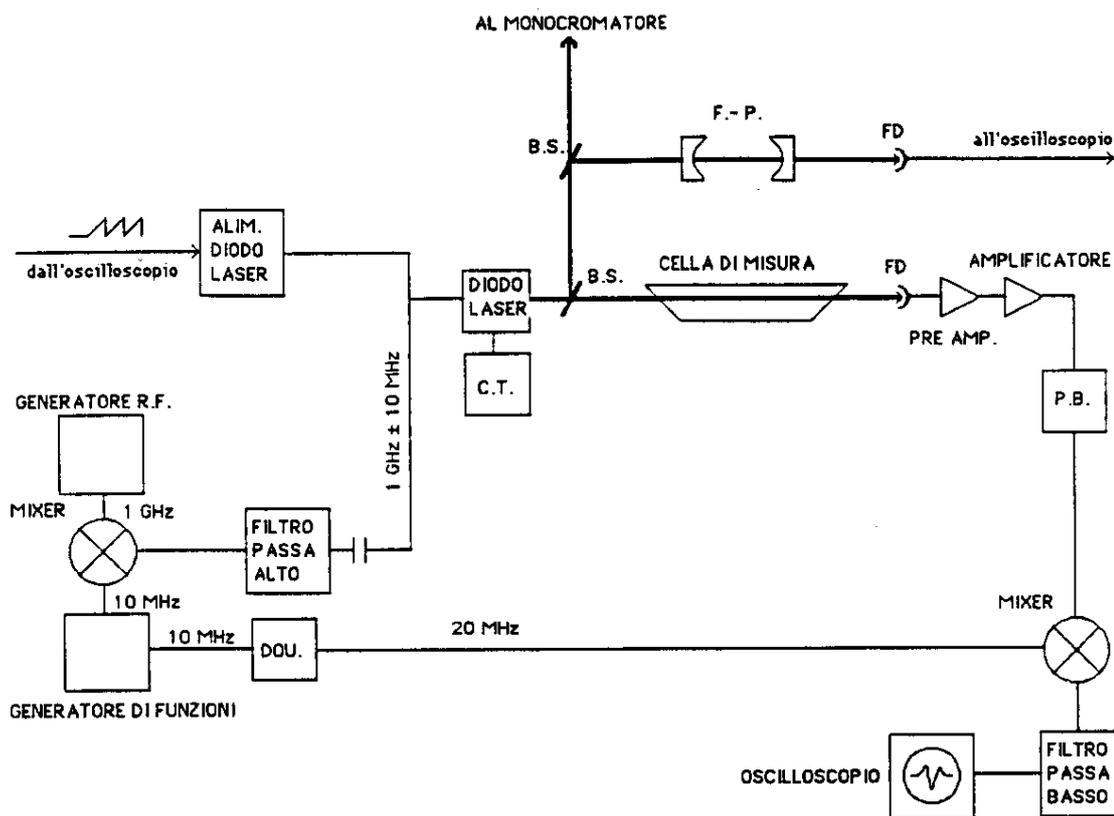


Figura 1. Apparato sperimentale per la spettroscopia a modulazione di frequenza a due toni. B.S.: beam splitter; F.- P.: interferometro Farby-Perot; FD: fotodiodo; C.T.: controllo di temperatura; P.B.: filtro passa banda; DOU.: duplicatore di frequenza.

## Risultati sperimentali

Nelle tabelle I e II sono elencate le righe roto-vibrazionali overtone dell'ammoniaca e dell'acetilene rivelate con il nostro sistema, assieme alle relative classificazioni riportate in accordo con i lavori di S.H. Chao<sup>7</sup> e di Heldfeld e Lueg<sup>8</sup> rispettivamente. Tra di esse ve ne sono alcune che a nostra conoscenza non sono mai state osservate in precedenza.

Tabella I. Lista delle righe di assorbimento dell'ammoniaca osservate<sup>9</sup>. Esse appartengono alla overtone  $4\nu_1$ .

$\lambda$ (nm)	$\nu'$ (cm <sup>-1</sup> )	Intensità <sup>7</sup>	$\lambda$ (nm)	$\nu'$ (cm <sup>-1</sup> )	Intensità <sup>7</sup>	$\lambda$ (nm)	$\nu'$ (cm <sup>-1</sup> )	Intensità <sup>7</sup>
781.985	12784.45	medium	786.837	12705.61	strong	790.338	12649.33	strong
783.143	12765.55	medium	786.935	12704.04	weak	790.470	12647.23	weak
783.263	12763.59	medium	788.477	12679.19	strong	790.596	12645.21	strong
784.659	12740.88	strong	789.051	12669.96	strong	790.696	12643.61	strong
785.158	12732.78	medium	789.278	12666.32	strong	790.985	12638.99	strong
785.300	12730.48	medium	789.305	12665.89 <sub>a</sub>		791.089	12637.33	weak
785.384	12729.12	medium	789.317	12665.69 <sub>a</sub>		791.690	12627.73	very str.
785.468	12727.76	strong	789.356	12665.07	weak	791.902	12624.36	very str.
785.621	12725.29	medium	789.445	12663.65	strong	792.766	12610.59	medium
786.631	12708.95	strong	789.756	12658.65	strong	792.851	12609.24	strong
786.654	12708.57	strong	789.931	12655.86	strong	792.932	12607.96	medium
786.753	12706.98	weak	790.188	12651.74	medium	793.052	12606.04	medium

<sup>a</sup> Righe osservate per la prima volta, la cui intensità è classificabile "medium".

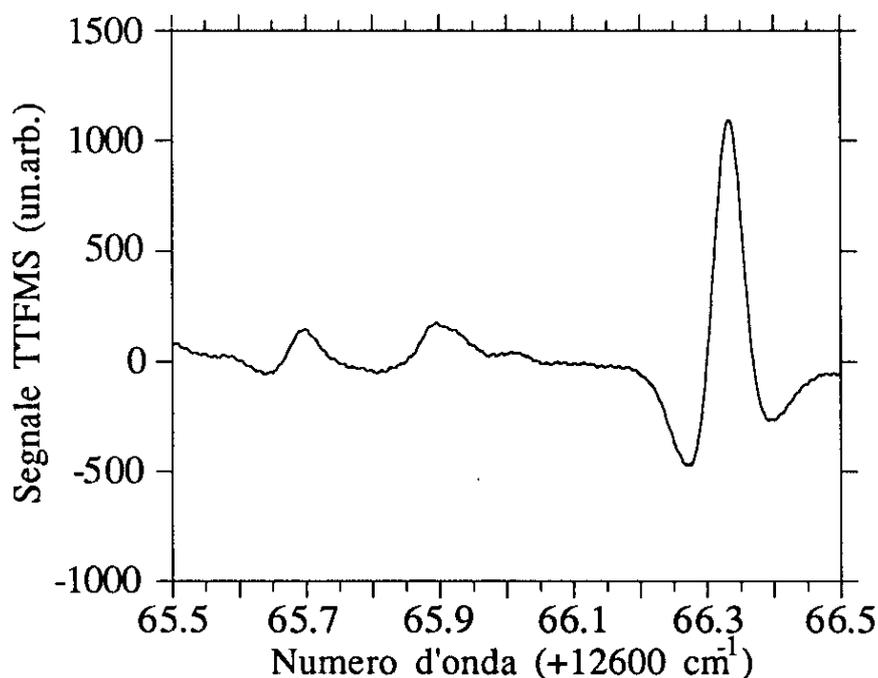
**Tabella II.** Lista delle righe di assorbimento dell'acetilene osservate. Esse appartengono alla banda  $V_1+3V_3$ .

$\lambda$ (nm)	$\nu'$ (cm <sup>-1</sup> )	J	Branca	Intensità <sup>8</sup>	$\lambda$ (nm)	$\nu'$ (cm <sup>-1</sup> )	J	Branca	Intensità <sup>8</sup>
786.199	12715.93	22	R	1.5	787.298	12698.18	10	R	4
786.437	12712.08	19	R	4	787.885	12688.61	5	R	7
786.527	12710.63	18	R	1.5	788.010	12686.70	4	R	2
786.615	12709.20	17	R	5.5	788.141	12684.59	3	R	4.5
786.699	12707.85	16	R	2	788.159	12684.31 <sub>b</sub>		R	
786.791	12706.36	15	R	7	788.280	12682.35	2	R	1.5
786.861	12705.23	14	R	3.5	788.407	12680.30	1	R	3
786.980	12703.31	13	R	8.5	788.699	12675.62	0	P	0.5
787.190	12699.91	11	R	9.5	790.308	12649.82	10	P	3
787.288	12698.34 <sub>b</sub>		R						

<sup>b</sup> Righe non citate in letteratura.

La caratteristica principale della tecnica TTFMS risiede nel fatto che si modula al GHz riducendo drasticamente il rumore  $1/f$ , ma si rivela a 20 MHz con il vantaggio di utilizzare un'elettronica più maneggevole e di eliminare la necessità di costosi rivelatori veloci.

Con questa tecnica è stato possibile raggiungere agevolmente rapporti S/N maggiori di  $10^4$  e rivelare deboli righe aventi coefficiente d'assorbimento  $\approx 10^{-6}$  cm<sup>-1</sup>, peraltro non citate in letteratura. Nel limite di piccoli assorbimenti, situazione che si verifica nella rivelazione di inquinanti gassosi presenti in tracce nell'atmosfera, il segnale a due toni ricorda la derivata seconda della forma di riga così come mostrato nella Fig. 2. In questa figura sono mostrate tre righe dell'ammoniaca, la più intensa delle quali appartiene presumibilmente ad una delle bande overtone  $4V_1$  o  $2V_1 + 2V_3$  e presenta un coefficiente d'assorbimento  $\alpha = 7 \times 10^{-5}$  cm<sup>-1</sup>. Le due meno intense sono state osservate per la prima volta e presentano un  $\alpha \approx 10^{-6}$  cm<sup>-1</sup>. I numeri d'onda relativi al picco dell'assorbimento sono, nell'ordine da sinistra verso destra: 12665.69 cm<sup>-1</sup>, 12665.89 cm<sup>-1</sup>, 12666.32 cm<sup>-1</sup>.



**Fig. 2.** Segnale d'assorbimento dell'ammoniaca così come si osserva con la tecnica della modulazione a due toni. Accanto alla riga intensa a  $12666.32\text{cm}^{-1}$ , si osservano due righe più deboli a  $12665.69$  e  $12665.89\text{cm}^{-1}$ .

Utilizzando l'apparato spettroscopico a diodi laser e la modulazione di frequenza a due toni è stato possibile rivelare **1 ppm per metro di percorso** di acetilene e di ammoniaca in aria nella cella di misura (utilizzando rispettivamente le righe a 786.791 nm e a 789.278 nm). Questo risultato rende interessante la tecnica per una sua applicazione al monitoraggio ambientale, anche in condizioni sfavorevoli di rumore meccanico ed elettronico, che si possono avere nelle stazioni di rilevamento mobili. Le dimensioni di tutto il sistema possono essere facilmente contenute in un volume di una decina di dm<sup>3</sup>.

Per la misura dei 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<sup>10</sup> per estrarne la componente lorentziana responsabile dell'allargamento collisionale. In seguito, dal grafico della larghezza lorentziana a metà altezza (FWHM) in funzione della pressione è stato ricavato il coefficiente di allargamento per pressione del gas. Tutto ciò è illustrato in Fig. 3, dove è mostrato il grafico ricavato dalle misure di autoallargamento nel caso dell'ammoniaca.

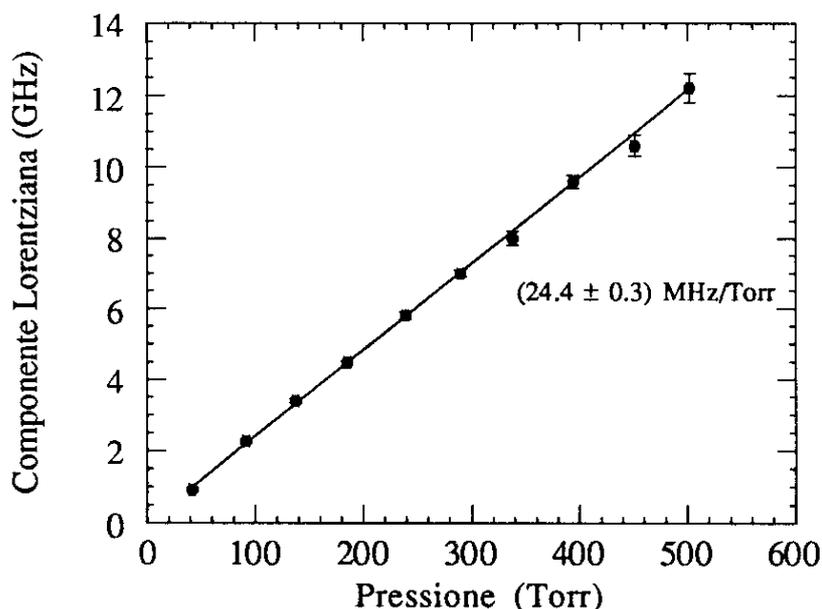


Fig. 3. Autoallargamento dell'ammoniaca misurato sulla FWHM della riga 789.278 nm a T = 25°C.

Per l'ammoniaca è stata selezionata la riga 789.278 nm, mentre per l'acetilene la riga intensa 786.791 nm e le tabelle seguenti mostrano i risultati completi delle misure:

Tabella III. Coefficienti di allargamento collisionale per la riga 789.278 nm dell'ammoniaca.

$\gamma_{\text{He}}$	$\gamma_{\text{H}_2}$	$\gamma_{\text{Aria}}$	$\gamma_{\text{self}}$
$(4.0 \pm 0.2) \text{ MHz/Torr}$	$(8.7 \pm 0.3) \text{ MHz/Torr}$	$(10.8 \pm 0.3) \text{ MHz/Torr}$	$(24.4 \pm 0.3) \text{ MHz/Torr}$

Tabella IV. Coefficienti di allargamento collisionale per la riga 786.791 nm dell'acetilene.

$\gamma_{\text{He}}$	$\gamma_{\text{H}_2}$	$\gamma_{\text{Aria}}$	$\gamma_{\text{self}}$
$(3.7 \pm 0.2) \text{ MHz/Torr}$	$(6.6 \pm 0.1) \text{ MHz/Torr}$	$(5.8 \pm 0.1) \text{ MHz/Torr}$	$(10.98 \pm 0.05) \text{ MHz/Torr}$

La conoscenza dei valori dei coefficienti di allargamento collisionale di questi gas immersi in differenti gas tampone può essere di ausilio nella mappatura delle atmosfere di pianeti come Giove e Saturno e di alcuni loro satelliti. Tali coefficienti permettono anche di risalire ai parametri molecolari caratteristici di ciascuna molecola.

## Conclusioni

I diodi laser sono uno strumento efficace per lo studio di spettri molecolari e per il monitoraggio atmosferico. I risultati di questo lavoro mostrano che la tecnica TTFMS permette d'individuare righe molto deboli anche in percorsi di assorbimento contenuti ( $\approx m$ ) ed è un potente strumento per rivelare gas inquinanti presenti in minime quantità nell'atmosfera.

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. Infatti, tutto l'apparato "due toni" può essere agevolmente contenuto in una scatola di piccole dimensioni ed essere facilmente trasportato: ciò rappresenta un vantaggio specialmente in quelle situazioni in cui è richiesto un piccolo ingombro (per esempio nell'uso nei 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 ed alla grande selettività nell'individuazione degli inquinanti (potere risolutivo  $\approx 10^7$ ), esso si propone come alternativa agli attuali rivelatori a stato solido.

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

## Bibliografia

- <sup>1</sup> A. Lucchesini, I. Longo, C. Gabbanini, S. Gozzini, L. Moi, *Appl. Opt.* **32**, 5211 (1993)
- <sup>2</sup> F.S. Pavone and M. Inguscio, *Appl. Phys. B* **56**, 118 (1993)
- <sup>3</sup> A. Lucchesini, L. Dell'Amico, I. Longo, C. Gabbanini, S. Gozzini, L. Moi, *Il Nuovo Cimento D* **13** (5), 677 (1991).
- <sup>4</sup> A. Lucchesini, D. Pelliccia, I. Longo, C. Gabbanini, S. Gozzini, Technical Digest Vol. II, of 4<sup>th</sup> European Quantum Electronics Conference, *EQEC'93*, P. De Natale, R. Meucci, S. Pelli editors, Firenze 10-12 Settembre 1993, pag. 990
- <sup>5</sup> W. Lentz and M. Gehrtz, *Appl. Phys. Lett.* **47**(12), 1263 (1985)
- <sup>6</sup> T.F. Gallagher, C.B. Carlisle, G.R. Janik, *J. Opt. Soc. Am. B* **3**, 1070 (1986)
- <sup>7</sup> S.H. Chao, *Phys. Rev.* **50**, 27 (1936)
- <sup>8</sup> K. Hedfeld, P. Lueg, *Z. Phys.* **77**, 446 (1932)
- <sup>9</sup> A. Lucchesini, D. Pelliccia, C. Gabbanini, S. Gozzini, and I. Longo, "Diode laser spectroscopy of ammonia overtone transitions", sottoposto per la pubblicazione sul *Nuovo Cimento D*
- <sup>10</sup> B.H. Armstrong, *J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer* **7**, 61 (1967)