

Monitoraggio dell'acetilene e dell'ossigeno tramite laser a diodo

A. Lucchesini, M. De Rosa, C. Gabbanini, S. Gozzini

Istituto di Fisica Atomica e Molecolare del CNR
Via del Giardino, 7 - 56127 Pisa
Tel.: 050-888-126, Fax: 050-888-135
E-mail: alex@risc.ifam.pi.cnr.it

Abstract

Diode laser spectroscopy of acetylene and oxygen has been performed by using the wavelength modulation spectroscopy (WMS) and the second harmonic detection techniques. These allowed the detection of traces of these gases in different atmospheric conditions.

Introduzione

Grazie allo sviluppo dell'opto-elettronica e sotto la spinta commerciale delle comunicazioni su fibra ottica, i diodi laser sono oggi le sorgenti di luce coerente di gran lunga più economiche e più facilmente reperibili, almeno per quanto concerne quelli emittenti nel visibile e vicino infrarosso. Questi funzionano a temperatura ambiente e quelli del tipo AlGaAs/GaAs, che vengono correntemente utilizzati anche nei lettori dei Compact Discs, operano specificatamente nella regione di spettro compresa fra 750 e 900 nm, dove si collocano le deboli transizioni overtone di molecole come CH_4^1 , C_2H_2^2 , CO_2^3 , H_2O^4 , NH_3^5 , NO_2^6 , O_2^7 , ecc..

In questo lavoro riportiamo i risultati della rivelazione di acetilene ed ossigeno tramite l'uso delle suddette sorgenti e l'applicazione della spettroscopia in assorbimento combinata con la modulazione di lunghezza d'onda Wavelength Modulation Spectroscopy (WMS) e la rivelazione in fase sulla seconda armonica, con lo scopo ultimo di mostrare la potenzialità dei sistemi spettroscopici a diodi laser nel monitoraggio ambientale.

Apparato sperimentale

In Fig. 1 viene mostrato lo schema dell'apparato sperimentale utilizzato per questo lavoro. Per l'esperimento sono stati usati principalmente i diodi laser Sharp Mod. LT030MD0 ed LT024MD0 che emettono a 750 e 780 nm rispettivamente, con potenze dell'ordine delle decine di mW. La sorgente laser a diodo è alimentata da un generatore di corrente a basso rumore ed alta stabilità nel tempo ed è controllata in temperatura per mezzo di una giunzione Peltier pilotata dal sistema di controllo a feedback che garantisce stabilità in temperatura entro 0.002 K. Con esso è possibile un tuning grossolano della emissione del diodo, mentre la regolazione fine è ottenuta aggiustando la corrente di iniezione di frazioni di mA. Il gas da analizzare e monitorare è contenuto in una cella di vetro lunga 1 m e di 7 cm di diametro, nella quale è possibile fare un prevuoto di rotativa. Applicando alla corrente d'iniezione del laser un segnale a dente di sega proveniente da un oscilloscopio, la lunghezza d'onda di emissione del laser viene spazzata attorno a quella di assorbimento del gas da analizzare. Per utilizzare la tecnica di rivelazione in fase, sulla corrente viene aggiunto un ulteriore piccolo segnale sinusoidale ad una frequenza dell'ordine del kHz. Il segnale trasmesso dal gas campione viene rivelato da un fotodiodo al silicio e indirizzato ad un amplificatore lock-in. L'uscita del lock-in viene poi visualizzata sull'oscilloscopio che dà anche la base dei tempi di spazzata. Un interferometro Fabry-Perot confocale di 5 cm serve per la misura accurata dell'ampiezza della spazzata del diodo laser.

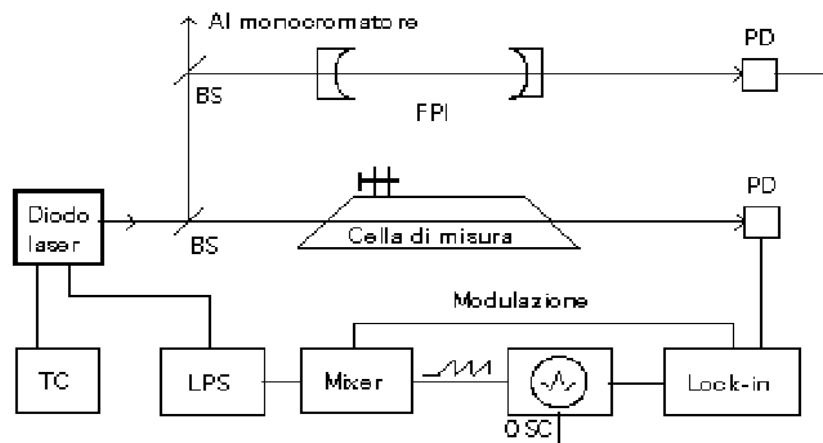


Fig. 1. Apparato spettroscopico a modulazione di lunghezza d'onda. BS: beam-splitter; FPI: interferometro Fabry-Perot; PD: fotodiodo; TC: controllo di temperatura; LPS: controllo di corrente; OSC: oscilloscopio.

Risultati sperimentali

Tabella I. Lista delle righe di assorbimento dell'acetilene osservate. Esse appartengono alle bande overtone⁸ $\nu_1+3\nu_3$ e $2\nu_1+\nu_2+\nu_3$.

λ (nm)	ν' (cm ⁻¹)	J	Branca	Intensità ^a	λ (nm)	ν' (cm ⁻¹)	J	Branca	Intensità
786.199	12715.93	22	R 1.5		788.992	12670.93	2	P	1.5
786.437	12712.08	19	R	4	789.140	12668.53	3	P	4.5
786.527	12710.63	18	R	1.5	789.326	12665.93	4	P	2
786.615	12709.20	17	R	5.5	789.456	12663.46	5	P	6
786.699	12707.85	16	R	2	790.133	12652.52	9	P	8.5
786.791	12706.36	15	R	7	790.308	12649.82	10	P	9
786.861	12705.23	14	R	3.5					
786.980	12703.31	13	R	8.5	848.126 ^b	11787.46	1	P	1.5
787.084	12701.63	12	R	3	848.836 ^b	11777.60	2	P	0.8
787.190	12699.91	11	R	9.5	849.010 ^b	11775.19	3	P	3
787.298	12698.18	10	R	4	849.221 ^b	11772.26	4	P	1
787.407	12696.42	9	R	10	849.555 ^b	11767.64	6	P	6
787.516	12694.67	8	R	3	849.702 ^b	11765.60	7	P	7
787.640	12692.67	7	R	9	849.939 ^b	11762.32	8	P	1.5
787.885	12688.61	5	R	7	850.115 ^b	11759.89	9	P	7
788.010	12686.70	4	R	2	850.787 ^b	11750.60	12	P	1
788.141	12684.59	3	R	4.5	850.935 ^b	11748.56	13	P	4
788.280	12682.35	2	R	1.5	851.219 ^b	11744.62	14	P	1
788.407	12680.30	1	R	3	851.387 ^b	11742.31	15	P	3.5
788.699	12675.62	0	Q	0.5	852.318 ^b	11729.48	19	P	1
788.842	12673.32	1	P	2	852.651 ^b	11724.91	20	P	0.5

^a I valori delle intensità sono empirici²; ^b banda $2\nu_1+\nu_2+\nu_3$.

Nella Tabella I sono elencate le righe roto-vibrazionali overtone dell'acetilene rivelate con il nostro sistema assieme alle relative classificazioni riportate in accordo con i lavori di Hedfeld e Lueg². Oltre a queste righe ne sono state rivelate alcune che a nostra conoscenza non sono mai state osservate in precedenza⁹ la cui classificazione è tuttora piuttosto incerta.

Usando la tecnica di rivelazione in fase sulla seconda armonica si ottiene un segnale che è simile alla derivata seconda del segnale di assorbimento del gas; tale tecnica permette di aumentare il rapporto segnale/rumore (S/N) e quindi di accrescere la sensibilità del sistema. In Fig. 2 è mostrato il segnale relativo alla

porzione di spettro dell'ossigeno compresa tra 13160 e 13163 cm^{-1} (759.5 e 759.7 nm) corrispondente alla transizione elettronica $b^1\Sigma_g^+ \leftarrow X^3\Sigma_g^-$.

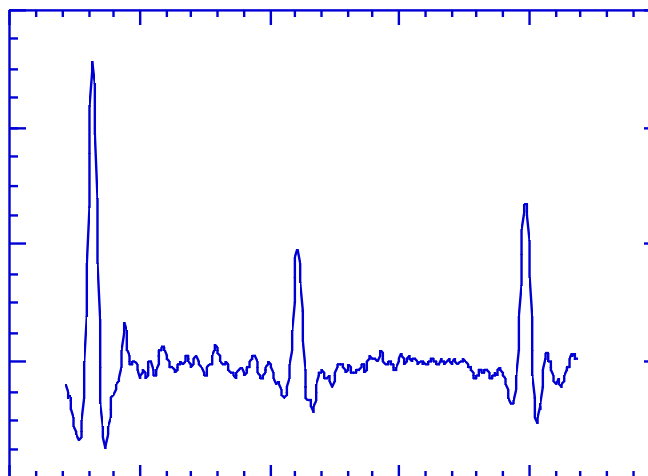


Fig. 2. Spettro dell'ossigeno a 760 nm. La misura è stata effettuata in aria su di un percorso di circa 6 metri.

Le righe dell'ossigeno sin qui osservate sono riportate in Tabella II, dove le posizioni in numero d'onda sono tratte dal database AFGL¹⁰.

Tabella II. Lista delle righe di assorbimento dell'ossigeno osservate con lo spettroscopio a diodi laser.

λ (nm)	ν' (cm^{-1})	Intensità ($\text{cm}^{-1}/\text{molecole}\cdot\text{cm}^{-2}$)	λ (nm)	ν' (cm^{-1})	Intensità ($\text{cm}^{-1}/\text{molecole}\cdot\text{cm}^{-2}$)
759.525	13162.50	1.221×10^{-24}	759.622	13160.81	1.967×10^{-24}
759.576	13161.61	6.652×10^{-25}	760.236	13150.19	6.719×10^{-24}

La conoscenza del rate di allargamento per pressione delle righe di assorbimento risulta importante quando si vuole analizzare atmosfere complesse in presenza di un gas ospite dominante del quale non si conosce la pressione parziale e non si può rivelare con altri metodi. Infatti dalla misura della larghezza di riga del gas campione e del suo auto-allargamento, si può risalire alla pressione del gas ospite. Ciò è correntemente usato nella mappatura anche delle atmosfere dei pianeti. Dai coefficienti di allargamento si può anche risalire ai parametri molecolari caratteristici di ciascuna molecola.

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 Voigt¹¹ per estrarne la componente lorentziana che è dovuta all'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 tenendo conto che $\Gamma = \gamma(T) \cdot p$ dove Γ è il FWHM, p la pressione e γ il coefficiente di allargamento del gas, che dipende dalla temperatura. Per le righe dell'acetilene 786.791 e 787.885 nm le tabelle seguenti mostrano i risultati delle misure.

Tabella III. Coefficienti di allargamento collisionale per la riga 786.791 nm (R15) dell'acetilene.

γ_{He}	γ_{H_2}	γ_{aria}	γ_{self}
(3.7 ± 0.2) MHz/Torr	(6.6 ± 0.1) MHz/Torr	(5.8 ± 0.1) MHz/Torr	(11.0 ± 0.1) MHz/Torr

Tabella IV. Coefficienti di allargamento collisionale per la riga 787.885 nm (R5) dell'acetilene.

γ_{H_2} (8.3 ± 0.3) MHz/Torr	γ_{aria} (8.1 ± 0.1) MHz/Torr	γ_{self} (13.5 ± 0.1) MHz/Torr
----------------------------------------	-----------------------------------------	------------------------------------------

Nel caso dell'ossigeno risultati preliminari sulla riga 760.236 nm danno per il coefficiente di allargamento in azoto:

$$\gamma_{N_2} = (4.7 \pm 0.2) \text{ MHz/Torr.}$$

Utilizzando l'apparato spettroscopico a diodi laser e la rivelazione in fase sulla seconda armonica stato possibile rivelare **50 ppm per metro di percorso** di acetilene e di ossigeno rispettivamente sulle righe a 786.791 nm e a 760.2436 nm nella cella di misura a pressioni di alcune decine di Torr. A pressioni più elevate la sensibilità diminuisce anche di un fattore 10 quando si raggiungono pressioni atmosferiche. Ciò è legato alla caratteristica differenziale della rivelazione. La tecnica qui analizzata è quindi interessante 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.

Il confronto con i sistemi a stato solido tradizionali regge ed è favorevole nel caso che sia richiesta una selettività combinata ad una buona velocità di risposta, a dispetto del maggior costo. Tipicamente si stima che si possano avere risultati quantitativi in frazioni di secondo, contro tempi dell'ordine dei secondi o addirittura dei minuti, tipici dei sensori a semiconduttore. Usando più sorgenti laser si possono anche monitorare contemporaneamente più gas senza che una misura influenzi l'altra; con l'ausilio di celle multipasso con percorsi ottici di decine di metri, si possono facilmente raggiungere sensibilità paragonabili se non migliori di quelle dei sensori tradizionali.

Le dimensioni di tutto il sistema possono essere contenute in un volume di una decina di dm³.

Il confronto con i sistemi spettroscopici in assorbimento tradizionali utilizzando sorgenti coerenti e non coerenti è comunque vinto, nel primo caso per la economicità e nel secondo per la risoluzione (il potere risolutivo nel caso del sistema in oggetto è dell'ordine di 10⁷).

Conclusioni

Il sistema spettroscopico accordabile a sorgenti laser a diodi operanti nel visibile e nel vicino infrarosso dimostra di essere un'ottima alternativa a quelli a stato solido quando è richiesta una grande selettività ed una buona velocità di risposta. Usando opportune celle multipasso, esso permette di rivelare tracce di una discreta varietà di gas interessanti dal punto di vista ambientale. Oltre tutto risulta più economico e meno ingombrante dei sistemi analoghi che utilizzano sorgenti dye laser ed è anche più facile da utilizzare. Grazie alla facilità d'uso, al funzionamento a temperatura ambiente, alla capacità di effettuare misure in tempo reale senza contatto con l'inquinante, esso ha le potenzialità di uno sviluppo notevole nel futuro prossimo, compatibilmente con il progresso della fisica dei semiconduttori ed in particolare della opto-elettronica.

Ringraziamenti

Gli autori esprimono la loro gratitudine ad A. Ciucci per il supporto tecnico ed i preziosi suggerimenti sulla strategia del fit dei dati sperimentali. Ringraziamenti sono dovuti in particolare a M. Badalassi per la fabbricazione delle celle di misura ed a M. Tagliaferri per le costruzioni meccaniche di precisione.

Bibliografia

- 1 A. Lucchesini, I. Longo, C. Gabbanini, S. Gozzini, L. Moi, *Appl. Opt.* **32**, 5211 (1993)
- 2 K. Hedfeld, P. Lueg, *Z. Phys.* **77**, 446 (1932)
- 3 G. Herzberg and L. Herzberg, *J. Opt. Soc. Am. B* **43**, 1037 (1953)
- 4 A. Lucchesini, L. Dell'Amico, I. Longo, C. Gabbanini, S. Gozzini, L. Moi, *Nuovo Cimento D* **13**, 677 (1991)
- 5 A. Lucchesini, D. Pelliccia, C. Gabbanini, S. Gozzini, and I. Longo, *Nuovo Cimento D* **16**, 117 (1994)
- 6 W. Lenth and M. Gehrtz, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 1263 (1985)
- 7 J.H. Miller, R. W. Boese and L.P. Giver, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **9**, 1507 (1969)
- 8 G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, D. Van Nostrand Reinhold Co., N.Y., p. 290 (1945)
- 9 A. Lucchesini, M. De Rosa, D. Pelliccia, A. Ciucci, C. Gabbanini, S. Gozzini, in via di pubblicazione su *Appl. Phys. B*
- 10 L.S. Rothman et al., *Appl. Opt.* **26**, 4058 (1987)
- 11 B.H. Armstrong, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **7**, 61 (1967).