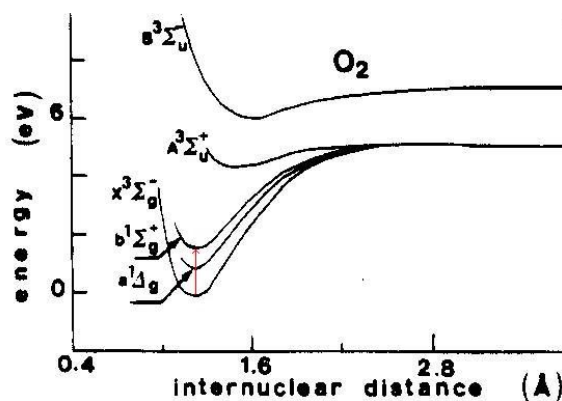


Righe d'assorbimento dell'ossigeno molecolare nella banda atmosferica A

Introduzione

I laser a semiconduttore sono divenuti le sorgenti più economiche e più facilmente utilizzabili nel campo della spettroscopia atomica e molecolare. Gli stessi diodi laser (DL) utilizzati nei compact-disk possono essere facilmente utilizzati nella spettroscopia ad alta risoluzione ed alta sensibilità.

Si mostrano i risultati delle misure sulle righe d'assorbimento dell'ossigeno nella banda atmosferica A, cioè le righe di transizione elettronica $b^1\Sigma_g^+ \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ (transizione vibrazionale 0 – 0) che si collocano attorno a 760 nm.



Le misure sono state effettuate in condizione *free running*, e con l'ausilio della tecnica di spettroscopia in assorbimento combinata con la modulazione di lunghezza d'onda "Wavelength Modulation Spectroscopy" (WMS) e la rivelazione in fase sulla seconda armonica.

Apparato sperimentale

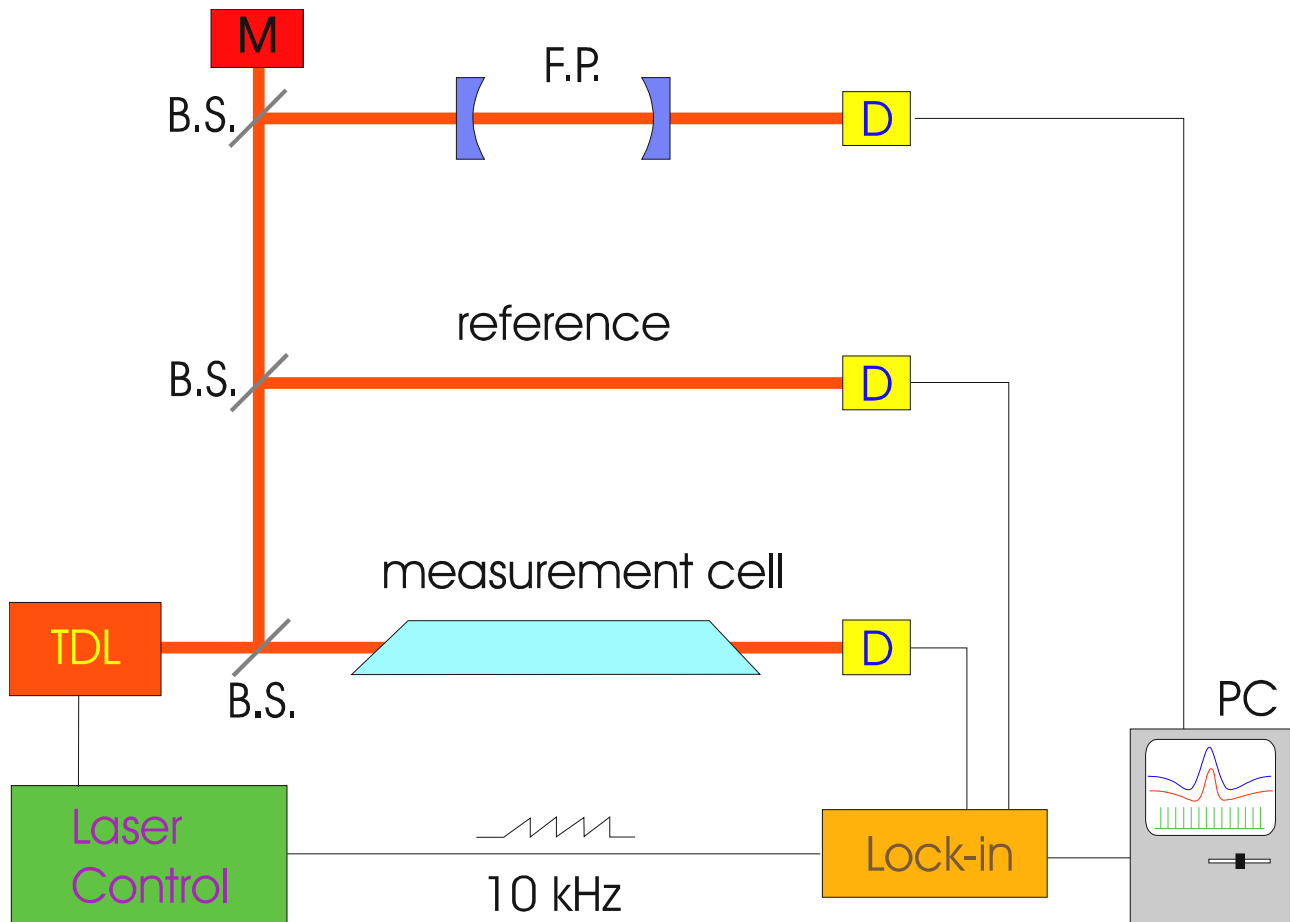


Fig. 1. Schema dell'apparato spettroscopico a modulazione di lunghezza d'onda. D: fotodiode; BS: beam splitter; FP: interferometro Fabry-Perot; TDL: diodo laser; M: monocromatore; PC: desk-top computer.

Il DL è monomodale, SHARP Mod. LT030MD0 di ~10 mW di potenza continua.

È alimentato da un generatore di corrente a basso rumore ed alta stabilità ed è controllato in temperatura per mezzo di una giunzione Peltier pilotata da un sistema di controllo che garantisce stabilità in temperatura entro 0.002 K.

In tal modo è possibile un tuning grossolano della lunghezza d'onda d'emissione del DL, mentre la regolazione fine è ottenuta aggiustando la corrente per frazioni di mA.

La Cella di misura è di vetro di 7 cm di diametro e lunga 1 m.

Applicando un segnale a dente di sega alla corrente d'iniezione del DL la lunghezza d'onda di emissione viene spazzata attorno a quella di assorbimento del gas.

Per aumentare il rapporto segnale/rumore (S/N) si utilizza la tecnica di rivelazione in fase e perciò sulla corrente viene aggiunto un ulteriore segnale sinusoidale di piccola ampiezza con una frequenza dell'ordine del KHz.

Un'interferometro di Fabry-Perot confocale di 5 cm serve per monitorare l'emissione del DL.

Analisi del segnale d'assorbimento

La frequenza d'emissione del DL modulata sinusoidalmente può essere descritta da:

$$\nu = \bar{\nu} + m \cos 2\pi \nu_m t;$$

la frequenza $\bar{\nu}$ è lentamente spazzata (~ 1 Hz) attorno alla risonanza e la n -ma componente armonica trasmessa viene rivelata con un amplificatore lock-in alla frequenza $n\nu_m$ multipla della frequenza di modulazione.

Quando l'ampiezza m è piccola rispetto alla larghezza dell'assorbimento la n -ma componente è proporzionale alla derivata n -ma del segnale trasmesso (spettroscopia derivativa).

Nel modulare la frequenza del DL si ha inevitabilmente una componente di modulazione d'ampiezza, dato che una variazione della corrente d'iniezione del diodo produce una variazione della intensità d'emissione e necessariamente una variazione del fondo nel segnale d'assorbimento. Ciò crea un'asimmetria nel segnale di derivata seconda.

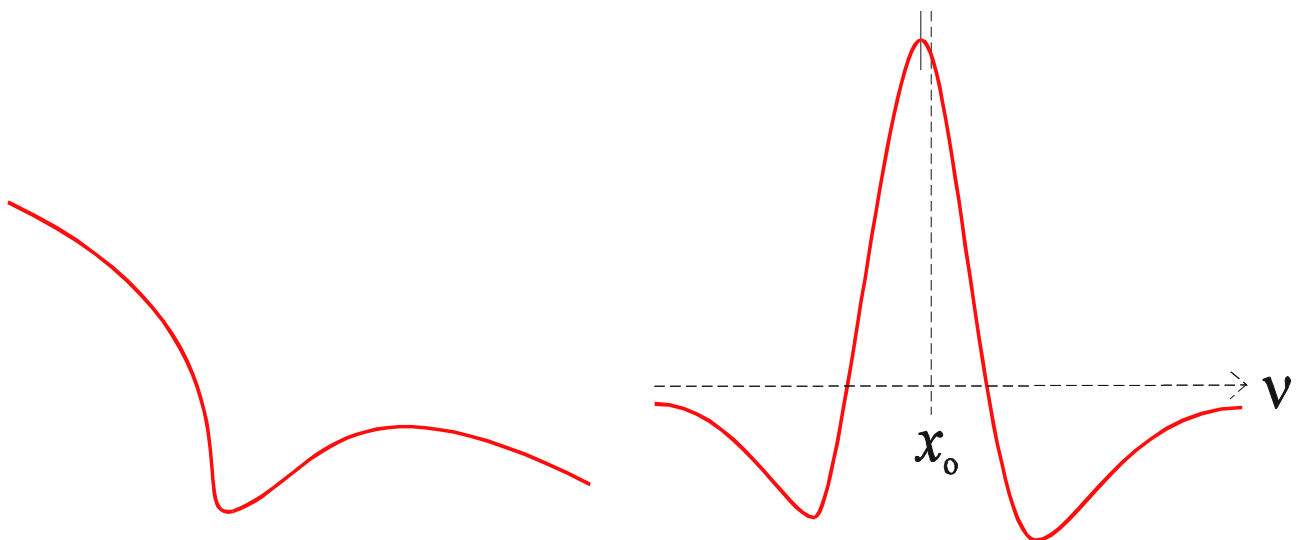


Fig. 3. Assorbimento diretto (a sinistra) e segnale WM di 2^a armonica (a destra) come si ottiene dallo spettrometro a diodo laser.

La corretta analisi delle righe d'assorbimento è fondamentale nel caso in cui si vogliono ottenere informazioni rivelabili in condizioni di alta sensibilità e risoluzione, come nel caso delle misure dello shift collisionale.

La radiazione trasmessa dal gas da analizzare è descrivibile dalla legge di Lambert-Beer:

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp[-\alpha(\nu) x], \quad (1)$$

dove $\alpha(\nu)$ è il coefficiente d'assorbimento ed x è la densità ottica. Nel caso di piccoli assorbimenti la (1) può essere approssimata in:

$$I(\nu) = I_0(\nu) [1 - \alpha(\nu)x]. \quad (2)$$

Nel tener conto della modulazione d'ampiezza associata a quella di frequenza, assumiamo che l'intensità del laser vari linearmente con la frequenza; con i laser in oggetto ciò è verificato nell'ambito delle decine di GHz:

$$I_0(\nu) = \xi [1 + s(\nu - \nu_0)], \quad (3)$$

dove ν_0 è la frequenza di inizio della spazzata, ξ è il valore dell'intensità del back-ground a $\nu_0 = 0$ ed s è la pendenza. Rivelandolo in fase sulla seconda armonica si ottiene la derivata seconda del segnale trasmesso:

$$I''(\nu) = -\xi s [(1 + s\nu)\alpha''(\nu) + 2s\alpha'(\nu)], \quad (4)$$

dove $\alpha'(\nu)$ e $\alpha''(\nu)$ sono la derivata prima e seconda della funzione dell'assorbimento. Può essere dimostrato che i due termini a secondo membro della (4) hanno effetti opposti sull'asimmetria e che nel caso specifico il secondo è predominante.

Elevata ampiezza di modulazione

Un grande valore della ampiezza di modulazione può servire ad aumentare il rapporto S/N e quindi rivelare piccoli segnali. Quando però si aumenta l'ampiezza m , l'approssimazione derivativa non può essere più applicata. L' n -ma componente armonica $H_n(\nu, m)$ viene ad essere ¹:

$$H_n(\nu, m) = \frac{2}{\pi} \int_0^\pi \alpha(\nu + m \cos \vartheta) \cos n\vartheta \, d\vartheta$$

Il calcolo analitico di questo integrale non è sempre possibile. Arndt² and Wahlquist³ l'hanno fatto per una lorentziana. Per una gaussiana o una voigtiana si devono adottare metodi numerici; Reid and Labrie⁴ hanno trovato un'espressione teorica in eccellente accordo con i risultati sperimentali, sia per diversi valori dell'ampiezza di modulazione, che per diverse funzioni d'assorbimento.

Pur non essendo possibile ottenere un'espressione analitica della funzione di Voigt, si può però scrivere un'espressione della componente di seconda armonica nell'approssimazione di Martin and Puerta⁵, che tenga conto anche del profilo d'emissione del laser.

Risultati sperimentali

Nella Tabella I sono elencate le righe d'assorbimento dell'ossigeno osservate; esse appartengono alla banda atmosferica A ⁶.

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

λ (nm)	ν' (cm ⁻¹)	Class.	Int.[cm ⁻¹ /(mol·cm ⁻²)]	λ (nm)	ν' (cm ⁻¹)	Class.	Int.[cm ⁻¹ /(mol·cm ⁻²)]
759.528	13162.53	RQ(21)	1.22·10 ⁻²⁴	760.054	13153.42	RQ(13)	5.51·10 ⁻²⁴
759.581	13161.60	RR(23)	6.65·10 ⁻²⁵	760.174	13151.34	RR(13)	4.96·10 ⁻²⁴
759.627	13160.81	RQ(19)	1.97·10 ⁻²⁴	760.241	13150.19	RQ(11)	6.72·10 ⁻²⁴
759.655	13160.33	RR(21)	1.14·10 ⁻²⁴	760.360	13148.12	RR(11)	5.94·10 ⁻²⁴
759.746	13158.74	RQ(17)	2.97·10 ⁻²⁴ ^a	760.681	13142.57	RQ(7)	7.71·10 ⁻²⁴
759.750	13158.67	RR(19)	1.82·10 ⁻²⁴ ^a	761.210	13133.43	RQ(3)	5.43·10 ⁻²⁴
759.869	13156.61	RR(17)	2.73·10 ⁻²⁴	761.324	13131.48	RP(3)	3.74·10 ⁻²⁴
759.890	13156.27	RQ(15)	4.19·10 ⁻²⁴	761.510	13128.26	RQ(1)	3.12·10 ⁻²⁴
760.011	13154.16	RR(15)	3.81·10 ⁻²⁴	763.221	13098.83	PP(7)	7.32·10 ⁻²⁴

^a Il numero d'onda di queste due righe è stato ottenuto dal database Hitran⁷

Una porzione dello spettro dell'ossigeno molecolare così come è stato rivelato con lo spettroscopio in oggetto è mostrata nella figura seguente.

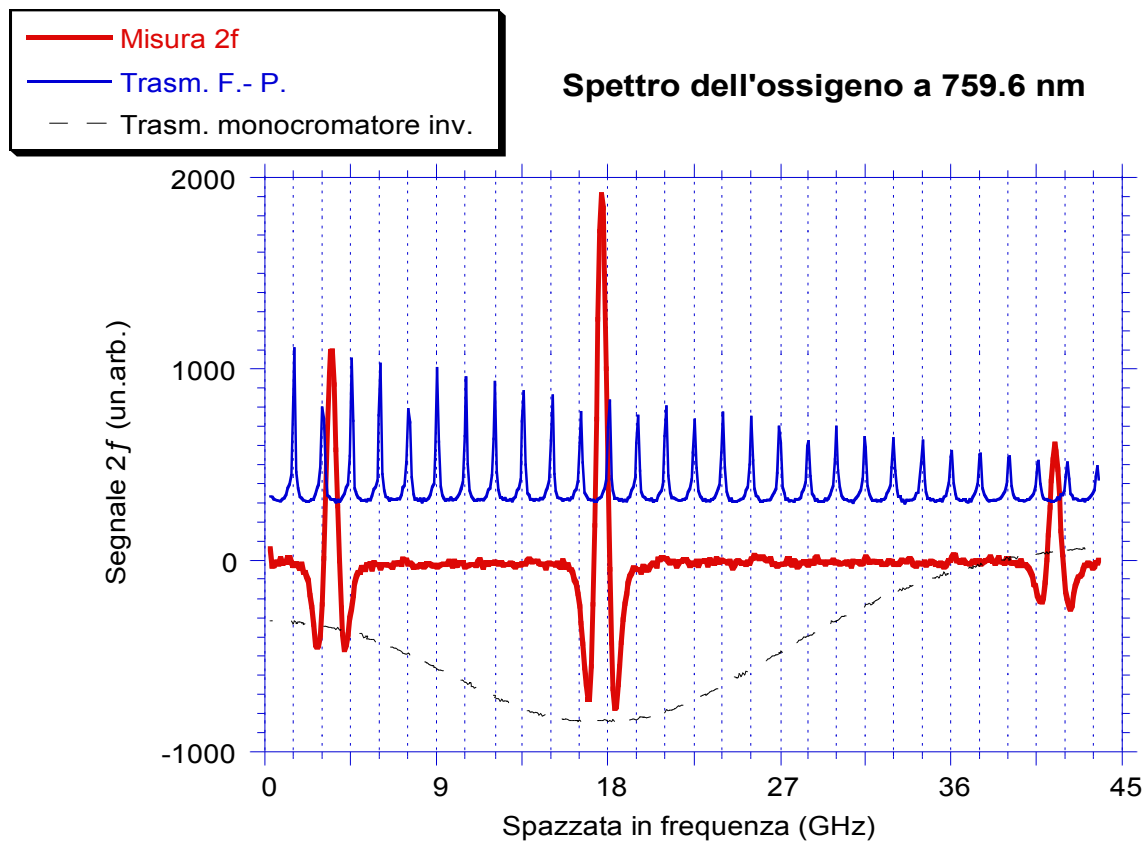


Fig. 4. Derivata seconda dello spettro dell'ossigeno attorno a 759.6 nm. La riga più intensa è la RQ(19). Sulla sinistra si vede la RR(21) e sulla destra la RR(23). La misura è stata effettuata in aria su di un percorso di 3 metri. La costante di tempo del lock-in era di 2.5 ms. $P_{O_2} = 20$ Torr.

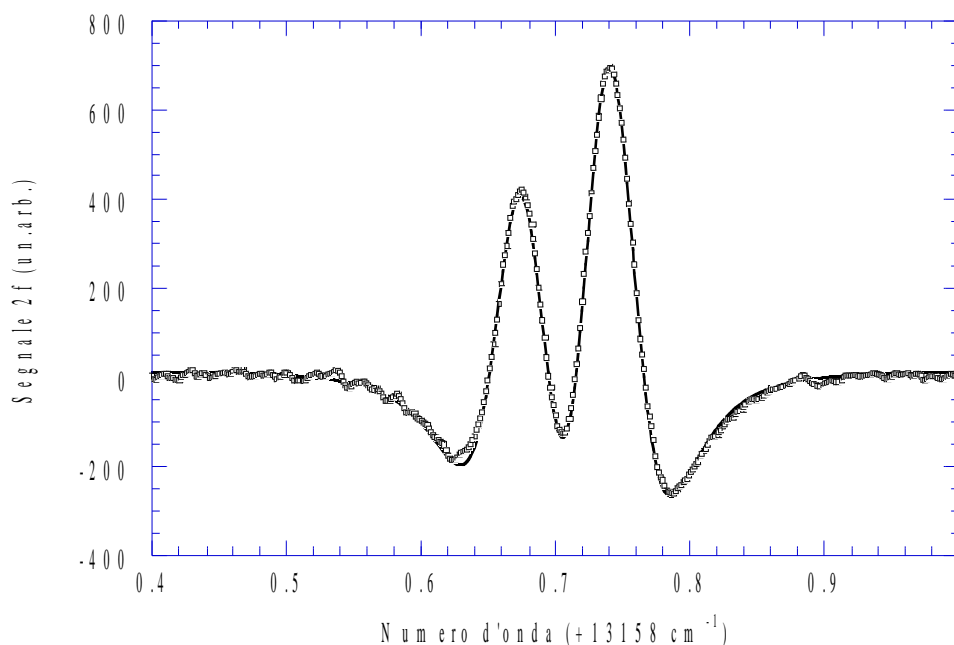


Fig. 5. Derivata seconda di due righe d'assorbimento molto vicine a $13158.673 \text{ cm}^{-1}$ $R_R(19)$ ed a $13158.737 \text{ cm}^{-1}$ $R_Q(17)$ (quadrati piccoli) a pressione atmosferica, osservate in un percorso ottico di 3 m. Sovrapposto si vede il miglior fit (linea continua). La costante di tempo del lock-in era di 4 ms.

Un'esempio dell'elevato potere risolutivo ($\sim 10^7$) del sistema spettroscopico a diodi laser anche in regime di *free-running* è mostrato in Fig. 5, dove sono ben risolte due righe distanti (0.064 ± 0.001) cm^{-1} .

Per la misura dei coefficienti di allargamento e di shift per pressione sono state registrate le righe d'assorbimento del gas a diverse pressioni parziali del perturbatore e, nel caso dello shift, come riferimento fisso si è preso un percorso in aria. Successivamente ciascuna curva è stata interpolata con la corretta funzione d'assorbimento.

Nella figura seguente è evidenziato lo spostamento in frequenza del picco della risonanza a 13156.27 cm^{-1} al variare della pressione dell'ossigeno nella cella di misura a temperatura ambiente. L'errore in frequenza è quello massimo stimato per il "jitter" del diodo laser in oggetto su una banda passante di 100 Hz.

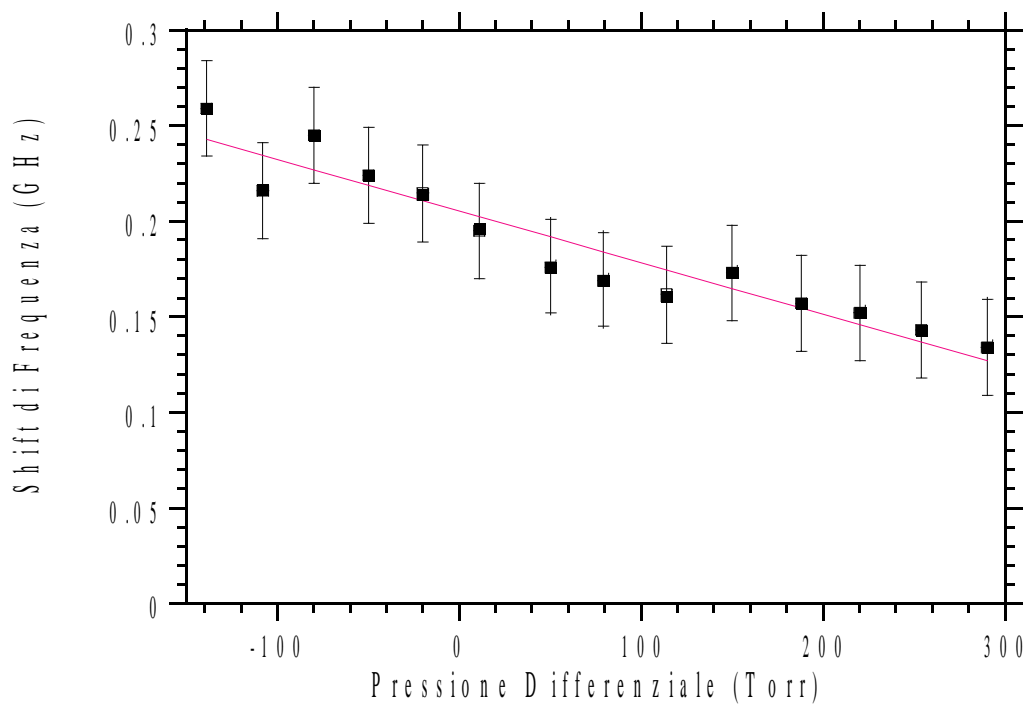


Fig. 6. Variazione della frequenza di risonanza della riga a 13156.27 cm^{-1} dell'ossigeno molecolare al variare della pressione nella cella di misura. Il riferimento è l'ossigeno atmosferico (P_{O_2} : 160 Torr). La linea continua è il miglior fit lineare, con coefficiente angolare pari a $(-0.3 \pm 0.1)\text{ MHz/Torr}$. La costante di tempo (τ) era di 12,5 ms.

Nelle tabelle seguenti è mostrato l'insieme dei risultati ottenuti su alcune delle righe rivelate con lo spettroscopio in oggetto [γ_0 = self-broadening (FWHM), S_0 = self-shift].

$\nu' = 13142.57 \text{ cm}^{-1}$	$R_{Q(7)}$	$\lambda = 760.681 \text{ nm @ } 21^\circ\text{C}$
$\gamma_{\text{O}} = (3.5 \pm 0.1) \text{ MHz/Torr}$ $\gamma_{\text{N}_2} = (3.0 \pm 0.2) \text{ MHz/Torr}$		$S_{\text{O}} = (-0.2 \pm 0.2) \text{ MHz/Torr}$ $S_{\text{N}_2} = (-0.3 \pm 0.1) \text{ MHz/Torr}$
$\nu' = 13148.13 \text{ cm}^{-1}$	$R_{R(11)}$	$\lambda = 760.360 \text{ nm @ } 21^\circ\text{C}$
$\gamma_{\text{O}} = (3.6 \pm 0.2) \text{ MHz/Torr}$ $\gamma_{\text{N}_2} = (3.1 \pm 0.1) \text{ MHz/Torr}$		$S_{\text{O}} = (-0.2 \pm 0.2) \text{ MHz/Torr}$ $S_{\text{N}_2} = (-0.3 \pm 0.1) \text{ MHz/Torr}$
$\nu' = 13151.34 \text{ cm}^{-1}$	$R_{R(13)}$	$\lambda = 760.174 \text{ nm @ } 21^\circ\text{C}$
$\gamma_{\text{O}} = (3.6 \pm 0.2) \text{ MHz/Torr}$ $\gamma_{\text{N}_2} = (3.3 \pm 0.2) \text{ MHz/Torr}$		$S_{\text{O}} = (-0.2 \pm 0.1) \text{ MHz/Torr}$ $S_{\text{N}_2} = (-0.3 \pm 0.1) \text{ MHz/Torr}$
$\nu' = 13153.42 \text{ cm}^{-1}$	$R_{Q(13)}$	$\lambda = 760.054 \text{ nm @ } 21^\circ\text{C}$
$\gamma_{\text{O}} = (2.5 \pm 0.2) \text{ MHz/Torr}$ $\gamma_{\text{N}_2} = (3.0 \pm 0.2) \text{ MHz/Torr}$		$S_{\text{O}} = (-0.2 \pm 0.1) \text{ MHz/Torr}$ $S_{\text{N}_2} = (-0.3 \pm 0.1) \text{ MHz/Torr}$
$\nu' = 13154.16 \text{ cm}^{-1}$	$R_{R(15)}$	$\lambda = 760.011 \text{ nm @ } 21^\circ\text{C}$
$\gamma_{\text{O}} = (2.8 \pm 0.1) \text{ MHz/Torr}$ $\gamma_{\text{N}_2} = (3.0 \pm 0.1) \text{ MHz/Torr}$		$S_{\text{O}} = (-0.4 \pm 0.2) \text{ MHz/Torr}$ $S_{\text{N}_2} = (-0.4 \pm 0.1) \text{ MHz/Torr}$
$\nu' = 13156.27 \text{ cm}^{-1}$	$R_{Q(15)}$	$\lambda = 759.890 \text{ nm @ } 21^\circ\text{C}$
$\gamma_{\text{O}} = (3.2 \pm 0.1) \text{ MHz/Torr}$ $\gamma_{\text{N}_2} = (3.3 \pm 0.1) \text{ MHz/Torr}$ $\gamma_{\text{He}} = (2.9 \pm 0.1) \text{ MHz/Torr}$		$S_{\text{O}} = (-0.3 \pm 0.1) \text{ MHz/Torr}$ $S_{\text{N}_2} = (-0.4 \pm 0.1) \text{ MHz/Torr}$
$\nu' = 13160.81 \text{ cm}^{-1}$	$R_{Q(19)}$	$\lambda = 759.627 \text{ nm @ } 21^\circ\text{C}$
$\gamma_{\text{O}} = (2.9 \pm 0.1) \text{ MHz/Torr}$ $\gamma_{\text{N}_2} = (2.7 \pm 0.2) \text{ MHz/Torr}$		$S_{\text{O}} = (-0.3 \pm 0.1) \text{ MHz/Torr}$ $S_{\text{N}_2} = (-0.4 \pm 0.1) \text{ MHz/Torr}$

Bibliografia

- ¹ C.R. Webster, R.T. Menzies, and E.D. Hinkley, *Laser Remote Chemical Analysis* (John Wiley & Sons, New York), p.163 (1988)
- ² Arndt, *J. Appl. Phys.* **36**, 2522 (1965)
- ³ Wahlquist, *J. Chem. Phys. B* **35**, 1708 (1961)
- ⁴ Reid and D. Labrie, *Appl. Phys. B* **26**, 203 (1981)
- ⁵ Martin and J. Puerta, *Appl. Optics* **20**, 259 (1981); —, *Appl. Optics* **20**, 3923 (1981)
- ⁶ G. Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules* (Van Nostrand Reinhold Co., N.Y.), p. 166 (1950)
- ⁷ L.S. Rothman et al., *Appl. Opt.* **26**, 4058 (1994)