

## Spettroscopia overtone dell'anidride carbonica e dell'etilene tramite laser a diodo

Lucchesini A., Gozzini S.

*Istituto per i Processi Chimico-Fisici  
del Consiglio Nazionale delle Ricerche*

Area della Ricerca di Pisa  
Via G. Moruzzi, 1 - 56124 Pisa  
Tel.: 0503152-532, Fax: 0503152-230  
E-mail: lucchesini@ipcf.cnr.it

**Introduzione**

**Apparato sperimentale**

**Risultati sperimentali**

**Conclusioni**

## Introduzione

Le sorgenti laser a diodo sono adesso disponibili nel blu, nel rosso, nel medio, vicino e lontano infrarosso a prezzi piuttosto contenuti: Eterogiunzioni F-P, Vcsel, DFB, DBR, QCL e Diodi a sali di piombo.

Le loro finestre d'emissione permettono di osservare le transizioni d'assorbimento di gas sia atomici (K, Rb, Cs, O) che molecolari ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CHF}_3$ , CO,  $\text{CO}_2$ , HF, HCl,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , HCN,  $\text{NH}_3$ , NO,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{I}_2$ ).

L'uso di sorgenti laser a diodo permette un'agevole modulazione della radiazione emessa e quindi l'utilizzazione di tecniche di riduzione di rumore, quali la modulazione di frequenza (modulazione di lunghezza d'onda: **WMS**) e la rivelazione in fase.

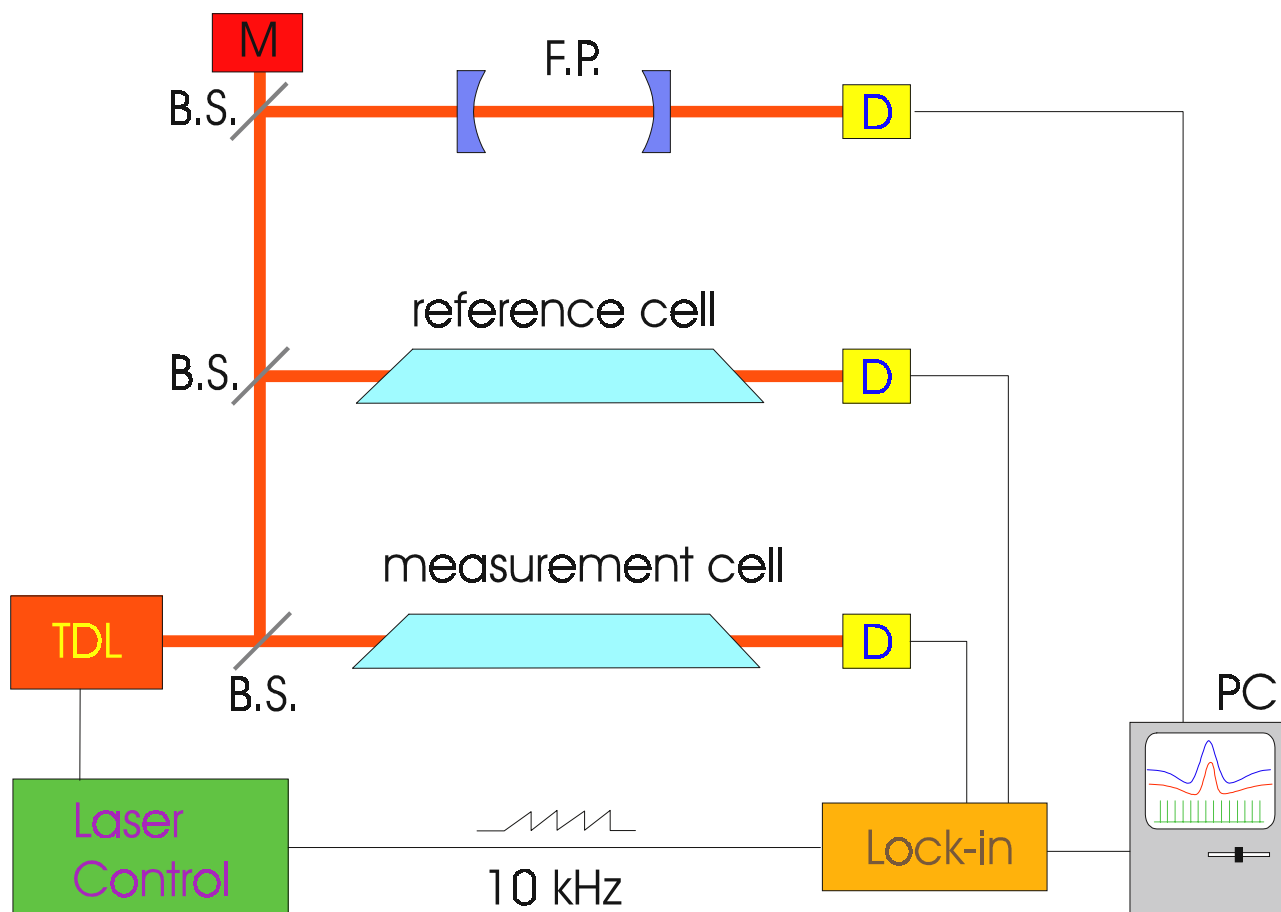
Per tale motivo adesso vengono comunemente usate per la rivelazione d'inquinanti in tracce, anche dell'ordine delle decine di ppb, a seconda della lunghezza d'onda alla quale operano.

## Apparato Sperimentale

La sorgente qui utilizzata per la spettroscopia del  $C_2H_4$  è un diodo laser Roithner Mod. RLT85100G a doppia eterostruttura che emette 100 mW ad 850 nm, guidato da un alimentatore a basso rumore ed alta stabilità.

La sua temperatura è controllata entro 0.001 K tramite un sistema elettronico ad alta stabilità e l'uso di una giunzione Peltier.

Per la rivelazione in fase ci si è avvalsi di un amplificatore Lock-in, previa una modulazione sinusoidale della corrente d'iniezione del laser.



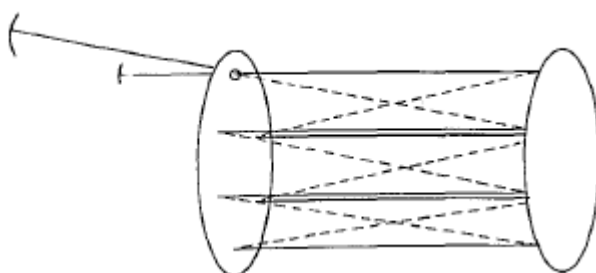
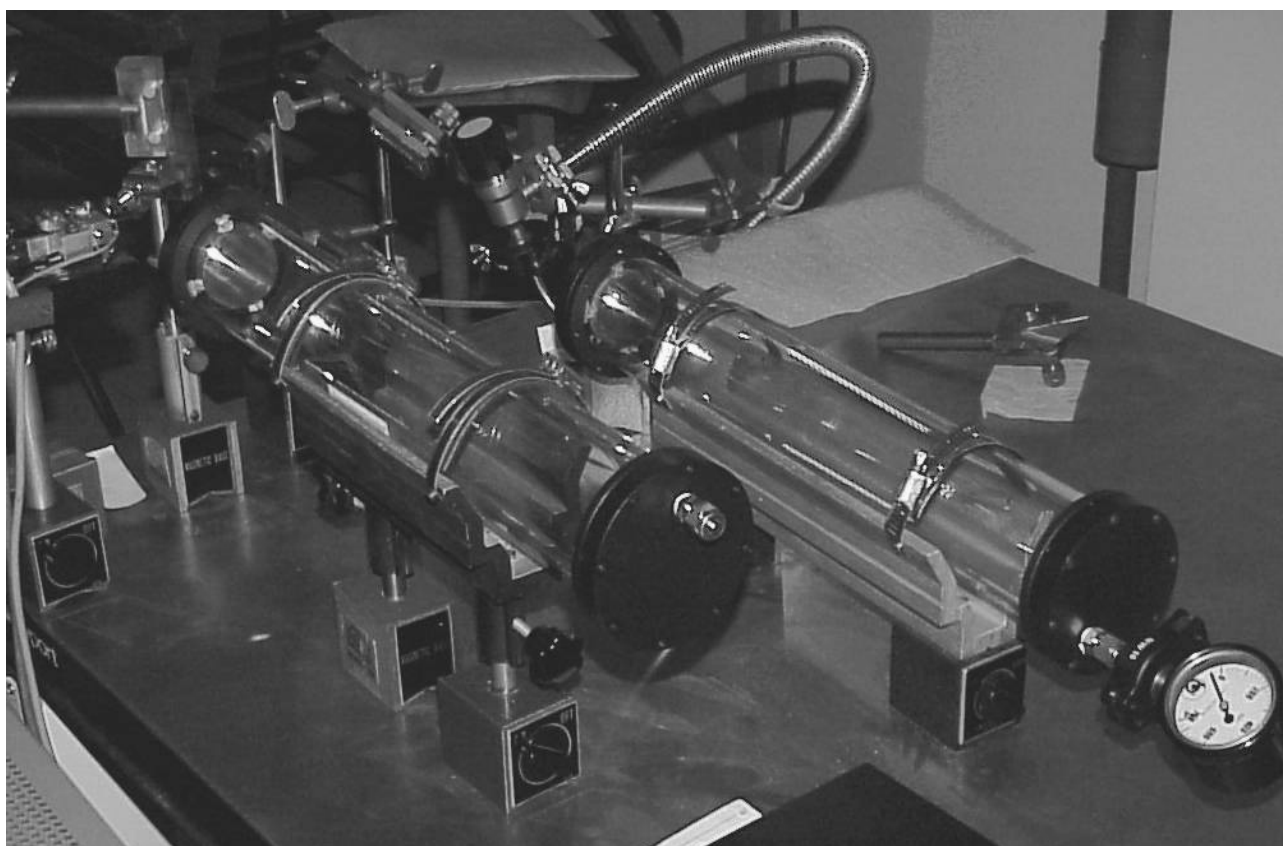
Schema dell'apparato sperimentale per la spettroscopia a modulazione di lunghezza d'onda. D: fotodiodo; B.S.: beam splitter; F.P.: interferometro di Fabry-Perot; TDL: diodo laser; M: monocromatore; PC: desk-top computer.

## Risultati Sperimentali

### *Etilene*

Le linee d'assorbimento dell'etilene osservate appartengono alle transizioni roto-vibrazionali “overtone” ( $4\nu_1$ ) che sono centrate a circa 847 nm.

Le celle multipasso utilizzate nelle misure sono del tipo Herriott (SIT S.r.l.), con un cammino ottico di 30 m.



In questo modo si sono osservate 31 linee d'assorbimento del  $C_2H_4$  e la loro posizione è stata misurata con un errore massimo di  $0.01 \text{ cm}^{-1}$  tramite confronto con lo spettro noto dell' $I_2$  e l'utilizzo di una cella di riferimento contenente appunto iodio molecolare.

**Lista delle righe d'assorbimento dell'etilene osservate con la tecnica WMS.**

| Wavelength (Å @ 21°C) | Wavenumber (cm <sup>-1</sup> ) | $\sigma_{\max}$ (cm <sup>2</sup> /mol.) |
|-----------------------|--------------------------------|---|
| 8442,92               | 11841,06                       |   |
| 8444,21               | 11839,25                       |   |
| 8446,07               | 11836,64                       | 8,1E-25                                 |
| 8448,81               | 11832,80                       | 4,9E-25                                 |
| 8449,45               | 11831,90                       | 2,2E-25                                 |
| 8449,93               | 11831,23                       |   |
| 8450,66               | 11830,21                       | 6,8E-25                                 |
| 8450,91               | 11829,86                       | 3,7E-25                                 |
| 8451,54               | 11828,98                       | 3,5E-25                                 |
| 8451,94               | 11828,42                       |   |
| 8452,45               | 11827,70                       | 5,8E-25                                 |
| 8456,69               | 11821,77                       |   |
| 8458,60               | 11819,11                       | 4,8E-25                                 |
| 8459,68               | 11817,59                       |   |
| 8461,71               | 11815,17                       | 6,9E-25                                 |
| 8462,31               | 11813,92                       | 8,7E-25                                 |
| 8464,74               | 11810,54                       | 4,3E-25                                 |
| 8469,50               | 11803,90                       | 6,3E-25                                 |
| 8472,29               | 11800,01                       |   |
| 8475,13               | 11796,06                       |   |
| 8478,24               | 11791,73                       |   |
| 8480,78               | 11788,19                       |   |
| 8483,53               | 11784,37                       |   |
| 8497,52               | 11764,97                       |   |
| 8507,21               | 11751,57                       | 2,0E-25                                 |
| 8507,28               | 11751,48                       | 7,8E-26                                 |
| 8510,85               | 11746,54                       |   |
| 8513,20               | 11743,31                       |   |
| 8521,22               | 11732,26                       |   |
| 8523,66               | 11728,89                       |   |
| 8523,91               | 11728,55                       |   |

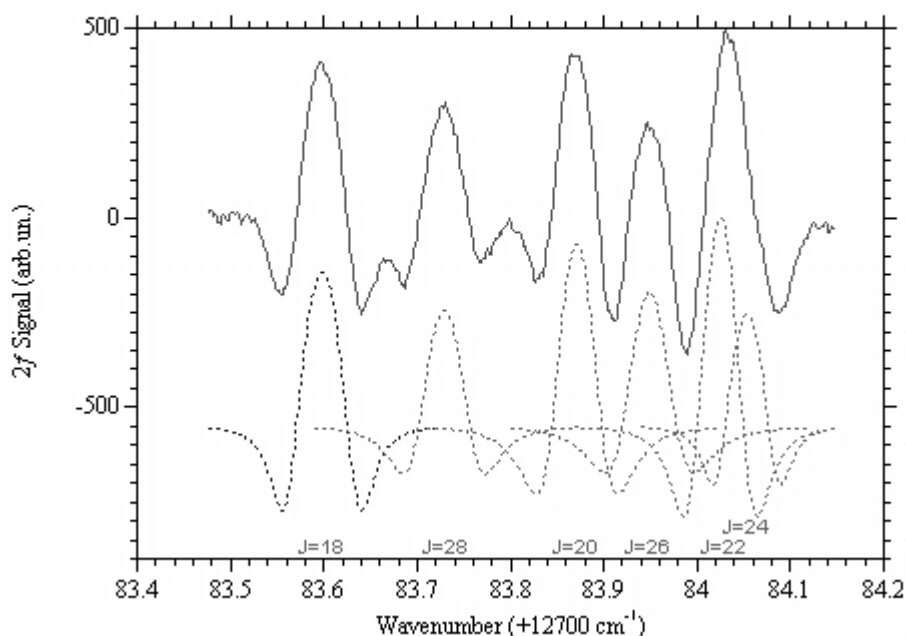
Ethylene collisional-broadening coefficients at RT

| $\nu'$ (cm <sup>-1</sup> ) | $\gamma_{\text{self}}$<br>(MHz Torr <sup>-1</sup> ) | $\gamma_{\text{air}}$<br>(MHz Torr <sup>-1</sup> ) | $\gamma_{H_2}$<br>(MHz Torr <sup>-1</sup> ) | $\gamma_{He}$<br>(MHz Torr <sup>-1</sup> ) |
|----------------------------|---|--|---|--|
| 11,813.92                  | 9.3 ± 0.2   | 5.8 ± 0.1  | 9.8 ± 0.2                                   | 5.0 ± 0.1                                  |
| 11,810.54                  | 7.4 ± 0.4   |  |   |  |

### Anidride carbonica

Per lo studio del  $\text{CO}_2$  è stato utilizzato un diodo laser SHARP Mod. LT024MD emettente 40 mW a 780 nm.

Un esempio dello spettro d'assorbimento osservato con la tecnica WM è mostrato nella figura seguente.



Segnale di derivata seconda del  $\text{CO}_2$  attorno a 782 nm [ $(\nu_1 + 5\nu_3) \Sigma_u^+ \leftarrow \Sigma_g^+$ ] a 91 Torr e con una larghezza di banda di 10 Hz. Le transizioni rotazionali sono identificate dal numero quantico  $J$ . Siamo nella branca R attorno al “turning point”. La regressione dei  $J$  è dovuta alla diminuzione della costante  $B$ , legata al momento d'inerzia, all'aumentare dell'eccitazione vibrazionale.

Nella prossima tabella è mostrata la lista delle righe osservate e la loro intensità.

| Wavelength (Å @ 21°C) | Wavenumber (cm <sup>-1</sup> ) | $\sigma_{\max}$ (cm <sup>2</sup> /molecule) | J  |
|-----------------------|--------------------------------|---|----|
| 7820,14               | 12784,05                       |   | 24 |
| 7820,15               | 12784,03                       |   | 22 |
| 7820,20               | 12783,95                       |   | 26 |
| 7820,25               | 12783,87                       | 4,9E-26                                     | 20 |
| 7820,34               | 12783,73                       | 3,5E-26                                     | 28 |
| 7820,42               | 12783,60                       | 4,8E-26                                     | 18 |
| 7820,56               | 12783,37                       | 3,1E-26                                     | 30 |
| 7820,67               | 12783,19                       | 6,1E-26                                     | 16 |
| 7820,84               | 12782,90                       | 1,9E-26                                     | 32 |
| 7820,98               | 12782,67                       | 4,8E-26                                     | 14 |
| 7821,20               | 12782,31                       | 2,0E-26                                     | 34 |
| 7821,38               | 12782,02                       | 4,6E-26                                     | 12 |
| 7821,65               | 12781,58                       | 2,1E-26                                     | 36 |
| 7821,86               | 12781,24                       | 3,5E-26                                     | 10 |
| 7822,17               | 12780,74                       | 1,3E-26                                     | 38 |
| 7822,42               | 12780,33                       | 3,6E-26                                     | 8  |
| 7822,71               | 12779,77                       | 2,3E-26                                     | 40 |
| 7823,04               | 12779,31                       | 2,3E-26                                     | 6  |
| 7823,43               | 12778,67                       | 1,1E-26                                     | 42 |
| 7823,74               | 12778,16                       | 5,8E-27                                     | 4  |
| 7824,18               | 12777,45                       | 1,1E-26                                     | 44 |
| 7824,53               | 12776,88                       | 1,3E-26                                     | 2  |
| 7825,00               | 12776,11                       | 1,0E-27                                     | 46 |
| 7825,39               | 12775,47                       | 1,0E-27                                     | 0  |
| 7825,89               | 12774,65                       | 1,0E-27                                     | 48 |
| 7826,82               | 12773,14                       | 1,0E-26                                     | 2  |
| 7827,87               | 12771,42                       | 1,0E-26                                     | 4  |
| 7829,01               | 12769,57                       | 2,0E-26                                     | 6  |
| 7830,22               | 12767,60                       | 2,6E-26                                     | 8  |
| 7831,50               | 12765,51                       | 2,6E-26                                     | 10 |
| 7832,86               | 12763,29                       | 4,5E-26                                     | 12 |
| 7834,30               | 12760,95                       | 4,1E-26                                     | 14 |
| 7835,81               | 12758,48                       | 5,1E-26                                     | 16 |
| 7837,40               | 12755,89                       | 3,5E-26                                     | 18 |
| 7839,08               | 12753,17                       | 7,4E-27                                     | 20 |
| 7840,82               | 12750,33                       | 5,4E-27                                     | 22 |
| 7842,65               | 12747,36                       | 4,1E-27                                     | 24 |
| 7844,55               | 12744,27                       | 3,0E-26                                     | 26 |
| 7846,53               | 12741,05                       | 1,8E-26                                     | 28 |
| 7848,59               | 12737,71                       | 3,6E-26                                     | 30 |
| 7850,72               | 12734,25                       | 1,8E-26                                     | 32 |
| 7852,94               | 12730,66                       | 1,6E-26                                     | 34 |
| 7855,23               | 12726,95                       | 1,2E-26                                     | 36 |
| 7857,60               | 12723,11                       | 1,0E-26                                     | 38 |
| 7860,04               | 12719,15                       | 8,7E-27                                     | 40 |
| 7862,57               | 12715,06                       | 5,2E-27                                     | 42 |
| 7865,17               | 12710,86                       | 4,9E-27                                     | 44 |
| 7867,85               | 12706,53                       | 4,8E-27                                     | 46 |
| 7870,61               | 12702,08                       |   | 48 |

Dalle distanze in energia (numeri d'onda) delle righe osservate si possono ricavare le costanti caratteristiche della molecola CO<sub>2</sub>.

Infatti definendo:

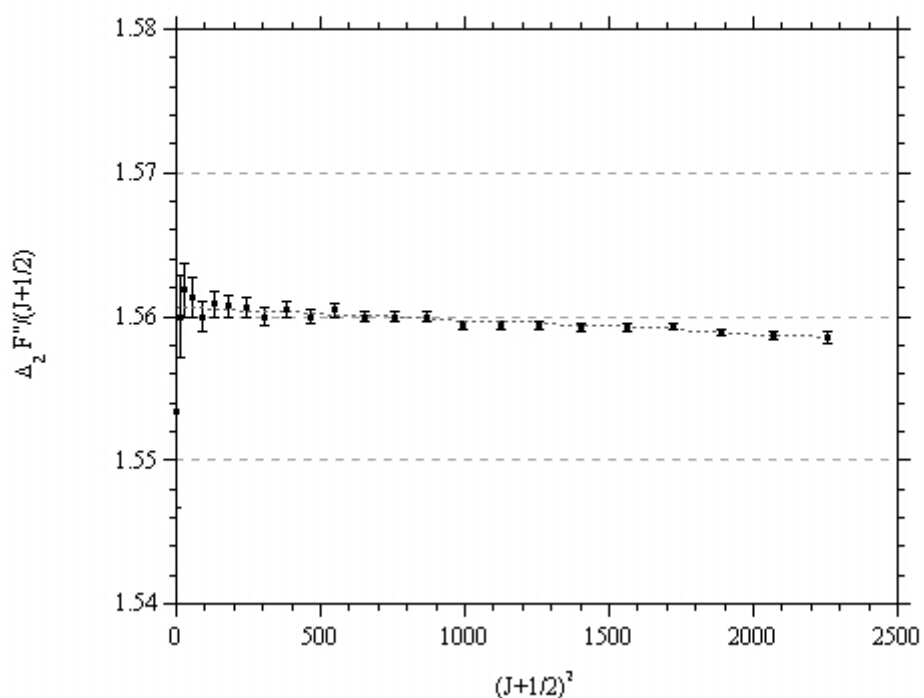
$$R(J - 1) - P(J + 1) = \Delta_2 F''(J)$$

avremo:

$$\Delta_2 F''(J) = (4B'' - 6D'')\left(J + \frac{1}{2}\right) - 8D''\left(J + \frac{1}{2}\right)^3$$

e normalmente  $D''/B'' \sim 10^{-6}$ , per cui:

$$\Delta_2 F''(J) = 4B''\left(J + \frac{1}{2}\right) - 8D''\left(J + \frac{1}{2}\right)^3$$



Dal fit dei dati mostrato in figura si ottiene:

$$D_{000} = (1.2 \pm 0.2) \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$$

$$B_{000} = (0.39016 \pm 0.00005) \text{ cm}^{-1}$$

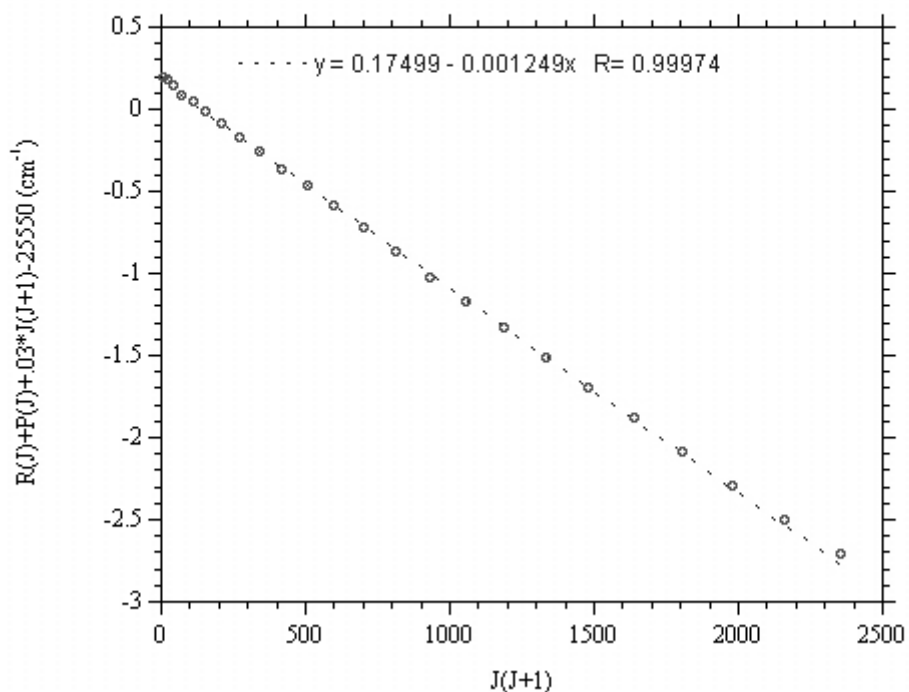


da cui si risale al momento d'inerzia della molecola nello stato fondamentale:

$$I_0 = 71.75 \times 10^{-40} \text{ g}\cdot\text{cm}^2.$$

Tenuto conto poi che:

$$R(J) + P(J) = 2\nu_0 + (2B' - 4D') + 2(B' - B'' - 6D')J(J+1) - 2(D' - D'')J^2(J+1)^2$$



dal fit dei dati mostrato nella figura si ottiene che:

$$B_{10^5} = (0.37453 \pm 0.00005) \text{ cm}^{-1}$$

e

$$\nu_0 = (12774.715 \pm 0.002) \text{ cm}^{-1}.$$

Questi parametri corrispondono a quelli riportati in letteratura, ma ottenuti con sistemi più complessi e costosi.

## Conclusioni

Tramite spettroscopia a modulazione della lunghezza d'onda con l'uso di diodi laser e di celle multipasso sono state osservate 31 linee d'assorbimento del  $C_2H_4$  e 50 del  $CO_2$  attorno a 850 e 780 nm rispettivamente (assorbanza minima rivelabile  $\sim 10^{-6}$ ).

Le loro posizioni in energia sono state misurate entro  $0.01 \text{ cm}^{-1}$ .

Esse appartengono tutte a righe roto-vibrazionali overtone e per tale motivo sono molto deboli e difficili da osservare.

La sezione d'urto d'assorbimento misurata per l'anidride carbonica a queste lunghezze d'onda è compresa tra  $1 \times 10^{-27}$  and  $5 \times 10^{-26} \text{ cm}^2/\text{molecola}$  (assorbimento minimo  $\sim 3 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$  a 100 Torr).

Sulla base di queste misure sono stati ottenuti i parametri rotazionali  $B_v$ ,  $D_v$  e l'origine di banda  $\nu_0$ .

La spettroscopia in assorbimento a diodi laser "commerciali" si dimostra paragonabile a quelle più sofisticate, come la spettroscopia interferometrica a trasformata di Fourier, che però risultano più costose.