

# Spettroscopia in assorbimento overtone dell'anidride carbonica con l'uso di laser a diodo

A. Lucchesini, S. Gozzini

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

SIF - XCII Congresso Nazionale, Torino 18-23 Settembre 2006



## Introduzione

## Tecnica Sperimentale

assorbimento ottico

tecnica della modulazione di frequenza

## Apparato sperimentale

apparato sperimentale

## Risultati sperimentali

risonanze

assorbimento overtone

determinazione dei parametri di banda

## Conclusioni

## Anidride carbonica

- ▶ L'anidride carbonica è una delle molecole più studiate perché è uno dei principali responsabili dell'effetto serra. Dal punto di vista chimico-fisico è un'ottima palestra per interpretare sia classicamente, che quantisticamente il comportamento delle molecole lineari e simmetriche.

## Anidride carbonica

- ▶ L'anidride carbonica è una delle molecole più studiate perché è uno dei principali responsabili dell'effetto serra. Dal punto di vista chimico-fisico è un'ottima palestra per interpretare sia classicamente, che quantisticamente il comportamento delle molecole lineari e simmetriche.
- ▶ Le risonanze roto-vibrazionali overtones del  $\text{CO}_2$  sono state osservate per la prima volta una settantina d'anni fa nell'atmosfera di Venere nello spettro del vicino infrarosso.

## Anidride carbonica

- ▶ L'anidride carbonica è una delle molecole più studiate perché è uno dei principali responsabili dell'effetto serra. Dal punto di vista chimico-fisico è un'ottima palestra per interpretare sia classicamente, che quantisticamente il comportamento delle molecole lineari e simmetriche.
- ▶ Le risonanze roto-vibrazionali overtones del  $\text{CO}_2$  sono state osservate per la prima volta una settantina d'anni fa nell'atmosfera di Venere nello spettro del vicino infrarosso.
- ▶ Qui viene presentato un lavoro di spettroscopia ad alta risoluzione con sorgenti a diodo laser "free-running", cioè senza alcun feedback ottico od elettronico.

Generalmente l'intensità della radiazione trasmessa attraverso un campione può esser descritta come il prodotto della radiazione incidente  $I_0(\nu)$  e la trasmittanza  $\tau(\nu)$ , dove  $\nu$  è la distanza tra la frequenza centrale della riga d'assorbimento:

$$I(\nu) = I_0(\nu)\tau(\nu). \quad (1)$$

La trasmittanza può esser scritta dall'equazione di Lambert-Beer:

$$\tau(\nu) = e^{-\sigma(\nu)z}, \quad (2)$$

dove  $z = \rho l$  è la concentrazione nella colonna (molecole  $\cdot$  cm<sup>-2</sup>), cioè il prodotto della densità della specie assorbente  $\rho$  (molecole  $\cdot$  cm<sup>-3</sup>) ed il percorso ottico  $l$  (cm) della radiazione attraverso il campione; la sezione d'urto d'assorbimento  $\sigma(\nu)$  è espressa in cm<sup>2</sup>/molecole. Nel caso di piccoli spessori ottici come questo,  $\sigma(\nu)z \ll 1$  e l'Eq. (2) può essere approssimata da

$$\tau(\nu) \simeq 1 - \sigma(\nu)z. \quad (3)$$

Quando si usa la tecnica FM, la frequenza d'emissione del diodo laser viene modulata sinusoidalmente ad una frequenza  $\nu_m = \frac{\omega_m}{2\pi}$  tramite la sua corrente d'iniezione,

$$\nu = \bar{\nu} + a \cos \omega_m t \quad (4)$$

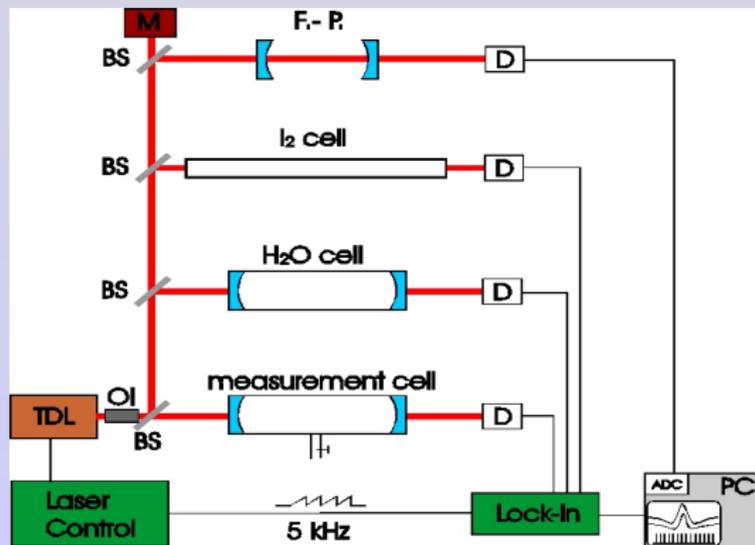
Se poi la lunghezza d'onda di emissione, o meglio, la frequenza d'emissione  $\bar{\nu}$  viene variata attorno alla transizione prescelta, si ottiene un segnale che dipende sia dalla forma di riga, che dai parametri di modulazione e può esser sviluppata in una serie di Fourier del tipo

$$\tau(\bar{\nu} + a \cos \omega_m t) = \sum_{n=0}^{\infty} H_n(\bar{\nu}, a) \cos n\omega_m t, \quad (5)$$

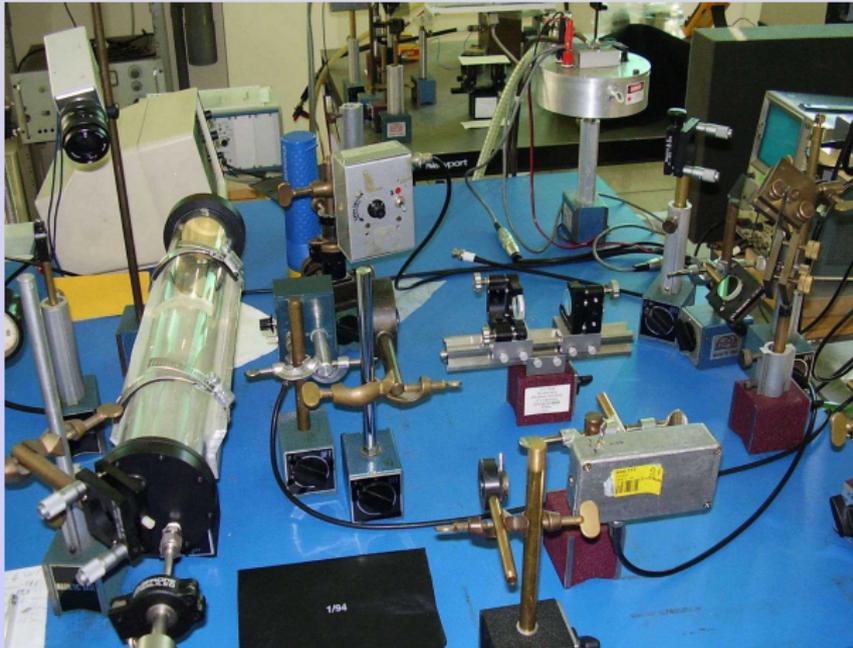
Demodulando il segnale tramite un amplificatore lock-in sintonizzato su un multiplo  $n\nu_m$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) della frequenza di modulazione, si otterrà un segnale proporzionale all' $n$ -ma componente  $H_n(\bar{\nu})$ . Quando infine si sceglie un'ampiezza di modulazione "a" più piccola della larghezza di riga della transizione, l' $n$ -mo componente di Fourier sarà proporzionale alla derivata  $n$ -ma del segnale originale,

$$H_n(\bar{\nu}, a) = \frac{a^{1-n}}{n!} a^n \left. \frac{d^n \tau(\nu)}{d\nu^n} \right|_{\nu=\bar{\nu}}, \quad n \geq 1. \quad (6)$$

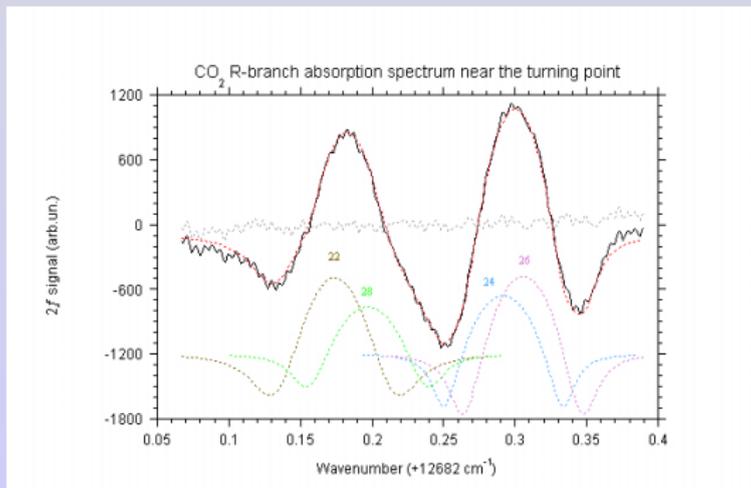
## Schema dell'esperimento



# Table foto



## Spettro d'assorbimento del $\text{CO}_2$ attorno a 788.3 nm



## Data ...

$J$	$R(J)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\sigma_{\text{max}}$ ( $10^{-26}\text{cm}^2/\text{mol.}$ )	$P(J)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\sigma_{\text{max}}$ ( $10^{-26}\text{cm}^2/\text{mol.}$ )
0	12673.03			
2	12674.45		12670.70	
4	12675.75		12669.00	
6	12676.93		12667.16	$0.7 \pm 0.1$
8	12677.99	$0.8 \pm 0.4$	12665.23	$0.6 \pm 0.1$
10	12678.94	$0.5 \pm 0.1$	12663.17	$0.7 \pm 0.1$
12	12679.77	$4.6 \pm 0.1$	12660.99	$1.0 \pm 0.2$
14	12680.48	$0.9 \pm 0.2$	12658.71	$1.0 \pm 0.2$

## Data... continued ...

$J$	$R(J)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\sigma_{\text{max}}$ ( $10^{-26}\text{cm}^2/\text{mol.}$ )	$P(J)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\sigma_{\text{max}}$ ( $10^{-26}\text{cm}^2/\text{mol.}$ )
16	12681.08	$1.3 \pm 0.4$	12656.31	$0.8 \pm 0.1$
18	12681.56	$1.2 \pm 0.2$	12653.77	$1.6 \pm 0.5$
20	12681.92	$1.3 \pm 0.4$	12651.13	$1.2 \pm 0.1$
22	12682.17	$1.1 \pm 0.2$	12648.38	$1.3 \pm 0.3$
24	12682.29	$0.9 \pm 0.2$	12645.50	$1.2 \pm 0.3$
26	12682.31		12642.52	$0.9 \pm 0.1$
28	12682.20		12639.41	
30	12681.96		12636.18	

# Data... finished

$J$	$R(J)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\sigma_{\text{max}}$ ( $10^{-26}\text{cm}^2/\text{mol.}$ )	$P(J)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\sigma_{\text{max}}$ ( $10^{-26}\text{cm}^2/\text{mol.}$ )
32	12681.62		12632.84	
34	12681.16		12629.38	
36	12680.57		12625.80	$0.3 \pm 0.1$
38	12679.88		12622.10	
40	12679.06		12618.28	

## Costanti molecolari

Per calcolare il parametri rotazionali  $B_\nu$ ,  $D_\nu$  e l'origine di banda  $\nu_0$  si calcola la differenza della combinazione

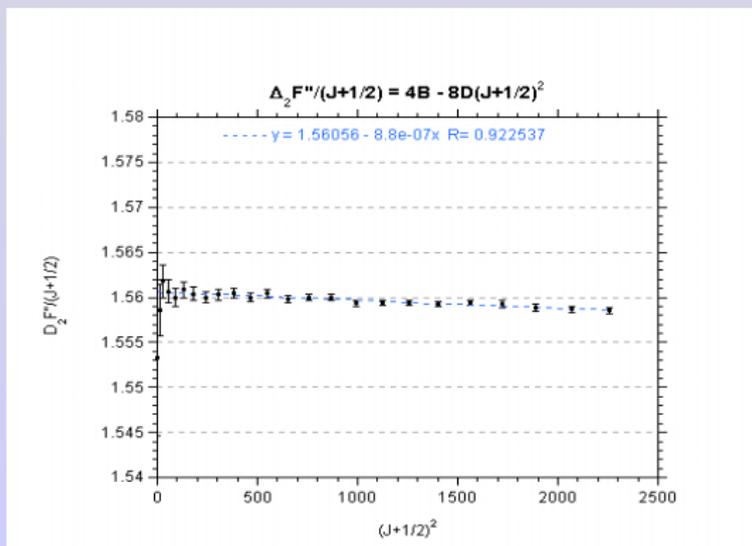
$R(J-1) - P(J+1) = \Delta_2 F''(J)$  e la somma  $R(J) + P(J)$  direttamente dai dati sperimentali:

$$\Delta_2 F''(J) = (4B'' - 6D'') \left( J + \frac{1}{2} \right) - 8D'' \left( J + \frac{1}{2} \right)^3 \quad (7)$$

ma  $D''/B'' \approx 10^{-6}$ , perciò l'Eq. (7) può esser scritta

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

$$\Delta_2 F''(J)/(J + \frac{1}{2}) \text{ vs } (J + \frac{1}{2})^2$$



Dal fit lineare di  $\Delta_2 F''(J)/(J + \frac{1}{2})$  vs  $(J + \frac{1}{2})^2$  nasce che:

$$B_{000} = (0.39014 \pm 0.00005) \text{ cm}^{-1} ,$$

$$D_{000} = (1.1 \pm 0.2) \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$$

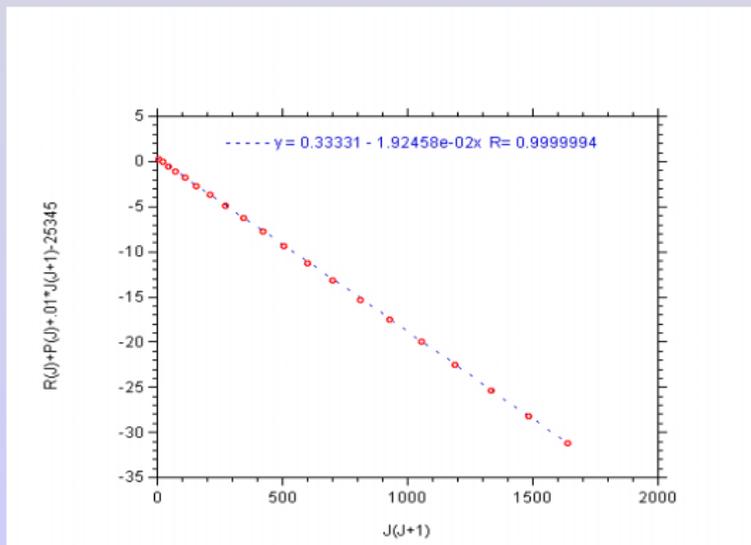
Ed ancora:

$$R(J) + P(J) = 2\nu_0 + (2B' - 4D') + 2(B' - B'' - 6D')J(J + 1) - 2(D' - D'')J^2(J + 1)^2 \quad (9)$$

tenendo poi conto che  $D' \simeq D''$ :

$$R(J) + P(J) = 2\nu_0 + 2B' + 2(B' - B'')J(J + 1). \quad (10)$$

# $R(J) + P(J)$ vs $J(J + 1)$



Dall'intercetta e dal coefficiente angolare ed usando il valore di  $B'$  testè ottenuto si ha:

$$B_{02^05} = (0.37552 \pm 0.00005) \text{ cm}^{-1}$$

e

$$\nu_0 = (12672.291 \pm 0.001) \text{ cm}^{-1}.$$

Note: Accepted for publication on *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* (Elsevier, 2007).

## Conclusioni

- ▶ Tramite spettroscopia laser a modulazione di frequenza e l'utilizzo di una cella multipasso alla Herriott di 30 m, sono state osservate 40 righe molecolari di  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  attorno ai  $12670\text{ cm}^{-1}$  ed è stata misurata la loro posizione con un'incertezza di  $0.01\text{ cm}^{-1}$ .

## Conclusioni

- ▶ Tramite spettroscopia laser a modulazione di frequenza e l'utilizzo di una cella multipasso alla Herriott di 30 m, sono state osservate 40 righe molecolari di  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  attorno ai  $12670\text{ cm}^{-1}$  ed è stata misurata la loro posizione con un'incertezza di  $0.01\text{ cm}^{-1}$ .
- ▶ La posizione assoluta delle righe d'assorbimento è stata ottenuta da un confronto con una cella di riferimento contenente iodio molecolare. Le sezioni d'urto d'assorbimento osservata variano tra  $3 \times 10^{-27}$  e  $4.6 \times 10^{-26}\text{ cm}^2/\text{molecole}$  misurate a temperatura ambiente.

## Conclusioni

- ▶ Tramite spettroscopia laser a modulazione di frequenza e l'utilizzo di una cella multipasso alla Herriott di 30 m, sono state osservate 40 righe molecolari di  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  attorno ai  $12670\text{ cm}^{-1}$  ed è stata misurata la loro posizione con un'incertezza di  $0.01\text{ cm}^{-1}$ .
- ▶ La posizione assoluta delle righe d'assorbimento è stata ottenuta da un confronto con una cella di riferimento contenente iodio molecolare. Le sezioni d'urto d'assorbimento osservata variano tra  $3 \times 10^{-27}$  e  $4.6 \times 10^{-26}\text{ cm}^2/\text{molecole}$  misurate a temperatura ambiente.
- ▶ Sulla base di queste misurazioni, sono stati ottenuti i parametri rotazionali  $B_\nu$ ,  $D_\nu$  e l'origine dibanda  $\nu_0$  con ottima approssimazione.