



**SOCIETÀ ITALIANA DI FISICA**

**LXXXIII Congresso Nazionale**

**Como, Villa Olmo**

27 - 31 ottobre 1997

## **Studio delle righe d'assorbimento dell'ossigeno nella banda atmosferica A**

A. LUCCHESINI, M. DE ROSA<sup>†</sup>, A. CIUCCI, C. GABBANINI e S. GOZZINI

*IFAM-CNR, Via del Giardino 7, I-56127 Pisa, Italy*

*Phone: +39 50 31239-026, Fax: 3139-035*

*E-mail: alex@ifam.pi.cnr.it*

### **Riassunto**

Tramite un sistema spettroscopico a diodi laser ad eterogiunzione, sorgenti facilmente accordabili e modulabili in frequenza, è stata studiata la banda d'assorbimento dell'ossigeno molecolare che si colloca attorno ai 760 nm. In particolare, tramite la tecnica Wavelength Modulation Spectroscopy, è stato osservato il comportamento di tali righe roto-vibrazionali elettroniche al variare della pressione del gas stesso e di altri gas ospiti. I risultati delle misure ottenute con il metodo di rivelazione in fase sulla 2<sup>a</sup> armonica sono stati analizzati ed elaborati tramite appositi algoritmi che hanno permesso di ricavare i coefficienti di allargamento e di shift per alcune righe.

---

<sup>†</sup> Indirizzo attuale: LENS, Largo Enrico Fermi, 2 - 50125 Firenze

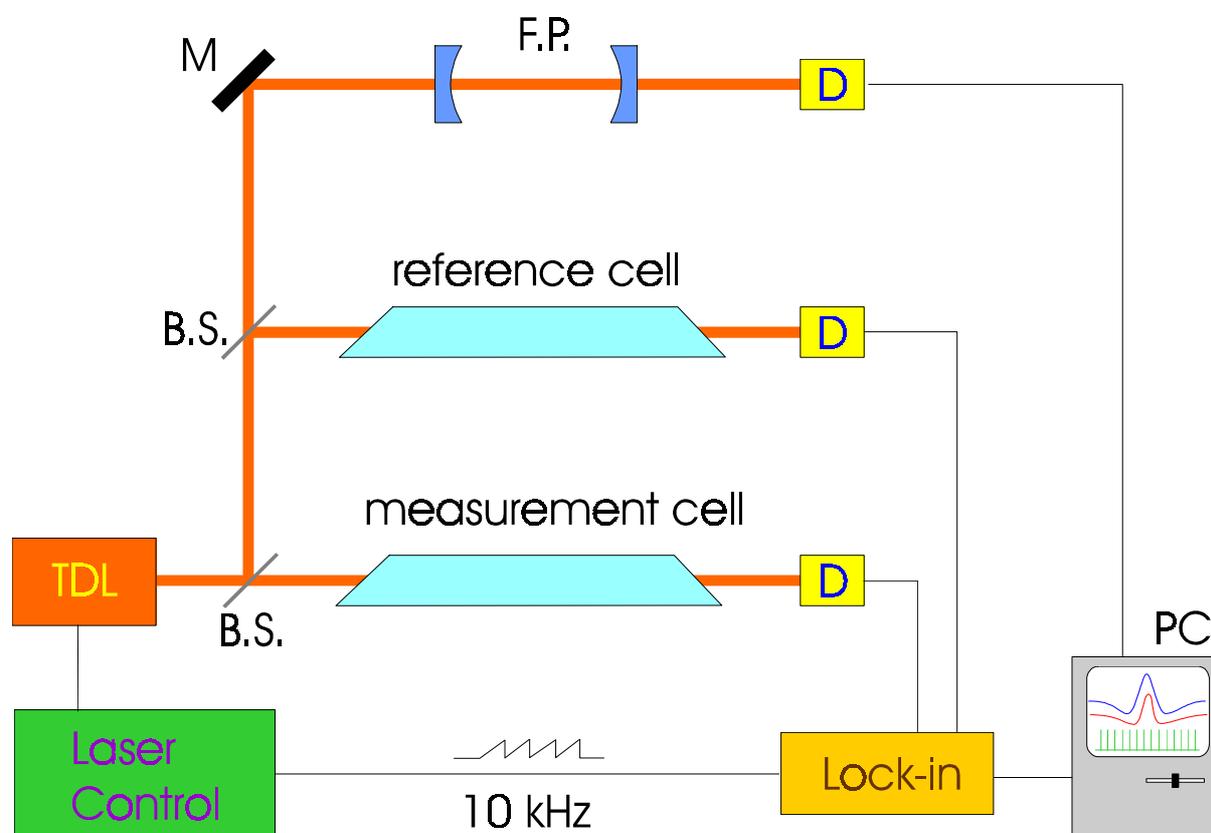
## Introduzione

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. Quelli del tipo AlGaAs/GaAs operano nel vicino infrarosso e permettono l'osservazione delle deboli transizioni roto-vibrazionali overtone di molecole come  $\text{CH}_4^1$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2^2$ ,  $\text{H}_2\text{O}^3$ ,  $\text{HCl}^4$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{NH}_3^5$ ,  $\text{NO}_2^6$ , ecc..

Vogliamo qui mostrare un esempio di utilizzazione dei diodi laser in misure di precisione nell'ambito della spettroscopia molecolare. In particolare in questo lavoro vengono mostrati i risultati delle misure di allargamento e di shift per pressione delle 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

In Fig. 1 viene mostrato lo schema dell'apparato sperimentale utilizzato in questo lavoro.



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

Per l'esperimento è stato usato il DL monomodale SHARP Mod. LT030MD0 di 10 mW di potenza. Il DL 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 0.001 K. Con esso 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. Il gas da analizzare è contenuto in una cella di vetro lunga 1 m e di 7 cm di diametro, nella quale è possibile fare il vuoto. 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. Il segnale trasmesso dal gas campione è rivelato da un fotodiodo ed inviato ad un amplificatore lock-in, opportunamente agganciato in fase sulla seconda armonica, ottenendo così un segnale che, per piccole modulazioni, rappresenta la derivata seconda del profilo d'assorbimento. Un interferometro Fabry-Perot confocale di 5 cm serve per monitorare l'emissione del DL.



**Fig. 2.** Particolare dell'alloggiamento del diodo laser utilizzato nel sistema spettroscopico. Nel contenitore di alluminio che ospita il laser e lo scambiatore termico può essere fatto il vuoto (si noti il rubinetto sulla sinistra). Sulla destra si può intravedere l'inizio della cella di misura in vetro Pyrex, con la finestra d'ingresso inclinata per evitare fastidiose retro-riflessioni.

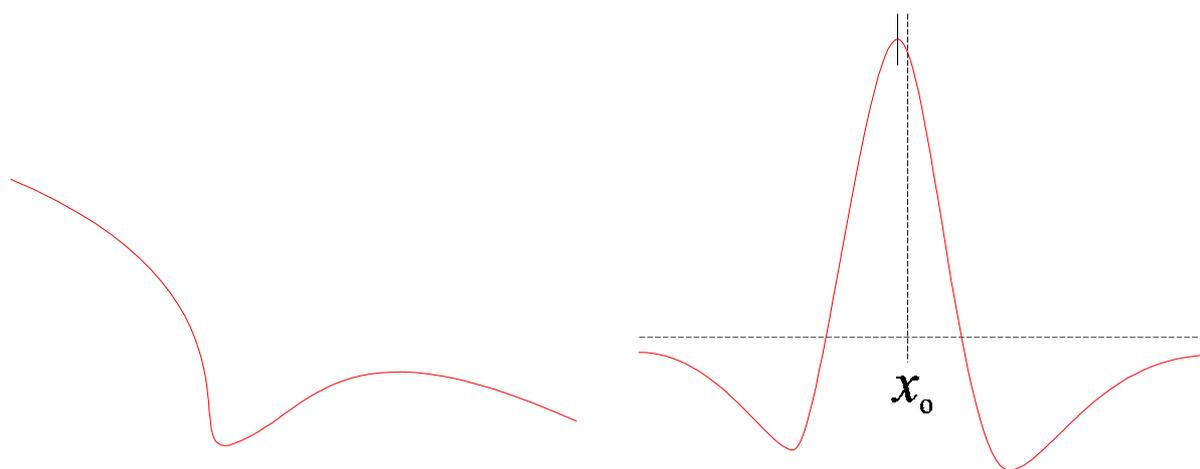
## Analisi del segnale d'assorbimento

La frequenza d'emissione  $\nu$  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 ( $\sim 1$  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 tra-

smesso (spettroscopia detrivativa). 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, come mostrato in Fig. 3. Lì in particolare si vede che il centro della riga non coincide col massimo del segnale  $2f$ . Lo spostamento è sia proporzionale all'andamento del fondo, che alla larghezza della riga stessa. Questo è molto importante nello studio dello shift indotto da pressione, dato che tale spostamento è proprio dipendente dalla pressione del gas.



**Fig. 3.** Assorbimento diretto (a sinistra) e segnale WM di 2<sup>a</sup> 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  $\nu_0$  è la frequenza di inizio della spazzata,  $x$  è il valore dell'intensità del back-ground a  $\nu_0 = 0$  ed  $s$  è la pendenza. Rivelando in fase sulla seconda armonica si ottiene la derivata seconda del segnale trasmesso:

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

dove  $\alpha'(v)$  e  $\alpha''(v)$  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. Nel proseguo del lavoro è stata sempre applicata la corretta funzione di fit ed è stato utilizzato il programma LINEFIT messo a punto da D'Amato e da uno degli autori <sup>7</sup>.

## 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  $H_n(v, m)$  viene ad essere <sup>8</sup>:

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

Il calcolo analitico di questo integrale non è sempre possibile. Arndt<sup>9</sup> and Wahlquist<sup>10</sup> l'hanno fatto per una lorentziana. Per una gaussiana o una voigtiana si devono adottare metodi numerici; Reid and Labrie<sup>11</sup> 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 Puerta<sup>12</sup>, che tenga conto anche del profilo d'emissione del laser. Questa espressione è stata utilizzata in un'apposita routine dentro LINEFIT 2.0.

## Risultati sperimentali

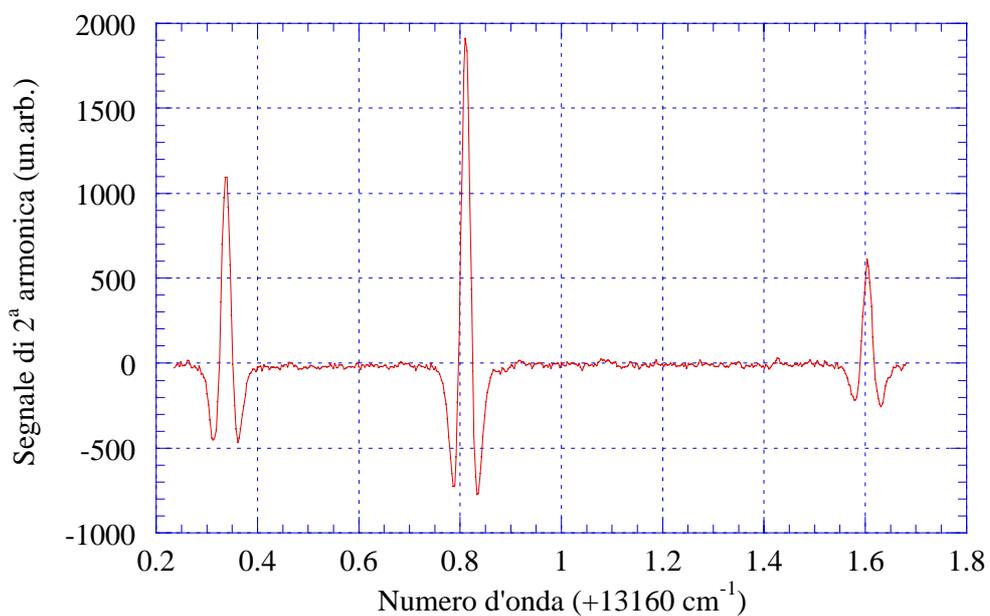
Nella Tabella I sono elencate le righe d'assorbimento dell'ossigeno osservate; esse appartengono alla banda atmosferica A <sup>13</sup>.

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

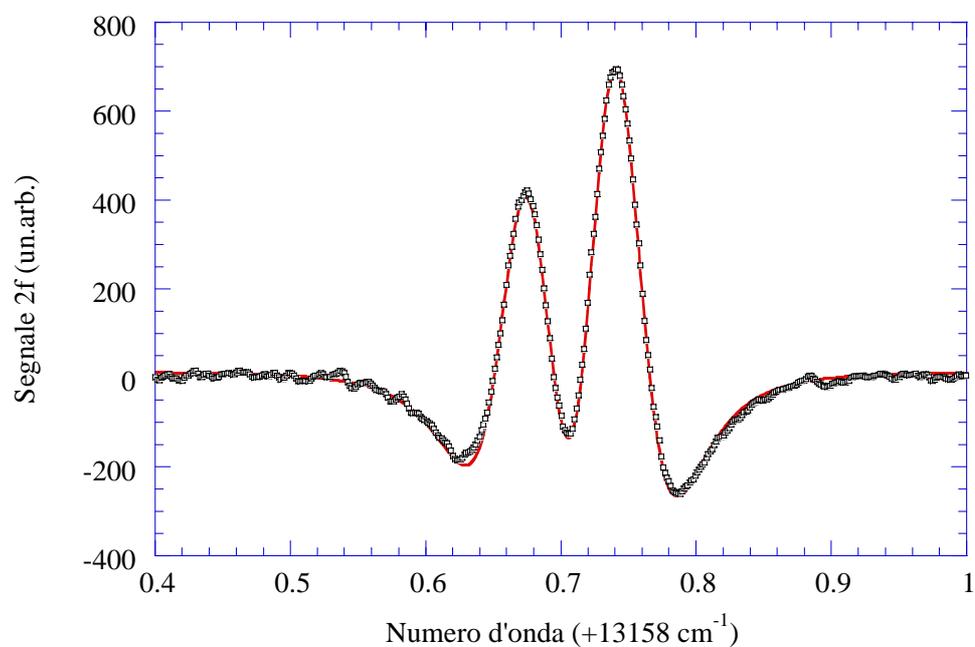
$\lambda(\text{nm})$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	Class.	Int.[ $\text{cm}^{-1}/(\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2})$ ]	$\lambda(\text{nm})$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	Class.	Int.[ $\text{cm}^{-1}/(\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2})$ ]
759.528	13162.53	RQ(21)	$1.22\cdot 10^{-24}$	760.054	13153.42	RQ(13)	$5.51\cdot 10^{-24}$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

<sup>a</sup> Il numero d'onda di queste due righe è stato ottenuto dal database Hitran <sup>14</sup>

Una porzione dello spettro dell'ossigeno molecolare così come è stato rivelato con lo spettroscopio in oggetto è mostrata in Fig. 4. Si può notare che, nonostante sia stata applicata la tecnica di rivelazione in fase, il back-ground è ancora rumoroso. Ciò è dovuto a fenomeni d'interferenza che, anche se di piccola entità, sono evidenziati dalla elevata sensibilità del sistema.



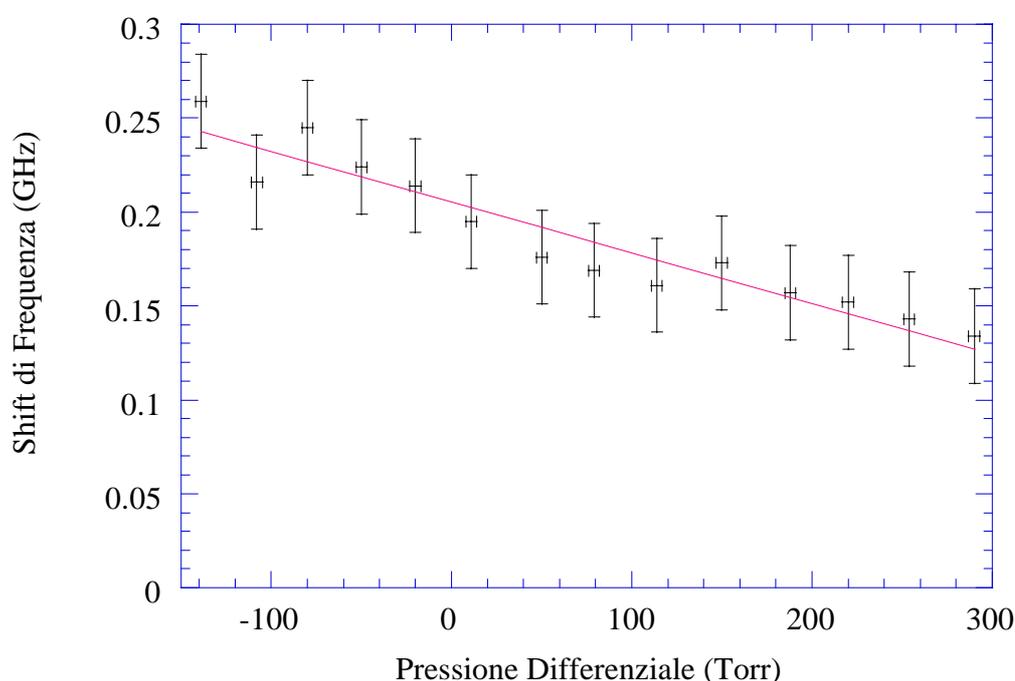
**Fig. 4.** Derivata seconda dello spettro dell'ossigeno attorno a 759.6 nm. La riga più intensa è la  ${}^RQ(19)$ . Sulla sinistra si vede la  ${}^RR(21)$  e sulla destra la  ${}^RR(23)$ . La misura è stata effettuata in aria su di un percorso di 3 metri. La costante di tempo del lock-in era di 2.5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



**Fig. 5.** Derivata seconda di due righe d'assorbimento molto vicine a  $13158.673\text{ cm}^{-1}$   ${}^RR(19)$  ed a  $13158.737\text{ cm}^{-1}$   ${}^RQ(17)$  (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 ( $0.064 \pm 0.001$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

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. In Fig. 6 è evidenziato lo spostamento in frequenza del picco della risonanza a  $13156.27 \text{ cm}^{-1}$  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  $13156.27 \text{ cm}^{-1}$  dell'ossigeno molecolare al variare della pressione nella cella di misura. Il riferimento è l'ossigeno atmosferico ( $P_{\text{O}_2}$ : 160 Torr). La linea continua è il miglior fit lineare, con coefficiente angolare pari a  $(-0.3 \pm 0.1) \text{ MHz/Torr}$ .

Nelle tabelle seguenti è mostrato l'insieme dei risultati ottenuti su alcune delle righe rivelate con lo spettroscopio in oggetto [ $\gamma_0$  = self-broadening (FWHM),  $S_0$  = self-shift].

$\nu' = 13142.57 \text{ cm}^{-1}$	$R_Q(7)$	$\lambda = 760.681 \text{ nm @ } 21^\circ\text{C}$
$\gamma_0 = (3.5 \pm 0.1) \text{ MHz/Torr}$		$S_0 = (-0.2 \pm 0.2) \text{ MHz/Torr}$
$\gamma_{\text{N}_2} = (3.0 \pm 0.2) \text{ MHz/Torr}$		$S_{\text{N}_2} = (-0.3 \pm 0.1) \text{ MHz/Torr}$
$\nu' = 13148.13 \text{ cm}^{-1}$	$R_R(11)$	$\lambda = 760.360 \text{ nm @ } 21^\circ\text{C}$
$\gamma_0 = (3.6 \pm 0.2) \text{ MHz/Torr}$		$S_0 = (-0.2 \pm 0.2) \text{ MHz/Torr}$
$\gamma_{\text{N}_2} = (3.1 \pm 0.1) \text{ MHz/Torr}$		$S_{\text{N}_2} = (-0.3 \pm 0.1) \text{ MHz/Torr}$

$\nu' = 13151.34 \text{ cm}^{-1}$	$R_R(13)$	$\lambda = 760.174 \text{ nm @ } 21^\circ\text{C}$
$\gamma_o = (3.6 \pm 0.2) \text{ MHz/Torr}$		$S_o = (-0.2 \pm 0.1) \text{ MHz/Torr}$
$\gamma_{N_2} = (3.3 \pm 0.2) \text{ MHz/Torr}$		$S_{N_2} = (-0.3 \pm 0.1) \text{ MHz/Torr}$

$\nu' = 13153.42 \text{ cm}^{-1}$	$R_Q(13)$	$\lambda = 760.054 \text{ nm @ } 21^\circ\text{C}$
$\gamma_o = (2.5 \pm 0.2) \text{ MHz/Torr}$		$S_o = (-0.2 \pm 0.1) \text{ MHz/Torr}$
$\gamma_{N_2} = (3.0 \pm 0.2) \text{ MHz/Torr}$		$S_{N_2} = (-0.3 \pm 0.1) \text{ MHz/Torr}$

$\nu' = 13154.16 \text{ cm}^{-1}$	$R_R(15)$	$\lambda = 760.011 \text{ nm @ } 21^\circ\text{C}$
$\gamma_o = (2.8 \pm 0.1) \text{ MHz/Torr}$		$S_o = (-0.4 \pm 0.2) \text{ MHz/Torr}$
$\gamma_{N_2} = (3.0 \pm 0.1) \text{ MHz/Torr}$		$S_{N_2} = (-0.4 \pm 0.1) \text{ MHz/Torr}$

$\nu' = 13156.27 \text{ cm}^{-1}$	$R_Q(15)$	$\lambda = 759.890 \text{ nm @ } 21^\circ\text{C}$
$\gamma_o = (3.2 \pm 0.1) \text{ MHz/Torr}$		$S_o = (-0.3 \pm 0.1) \text{ MHz/Torr}$
$\gamma_{N_2} = (3.3 \pm 0.1) \text{ MHz/Torr}$		$S_{N_2} = (-0.4 \pm 0.1) \text{ MHz/Torr}$
$\gamma_{He} = (2.9 \pm 0.1) \text{ MHz/Torr}$		

$\nu' = 13160.81 \text{ cm}^{-1}$	$R_Q(19)$	$\lambda = 759.627 \text{ nm @ } 21^\circ\text{C}$
$\gamma_o = (2.9 \pm 0.1) \text{ MHz/Torr}$		$S_o = (-0.3 \pm 0.1) \text{ MHz/Torr}$
$\gamma_{N_2} = (2.7 \pm 0.2) \text{ MHz/Torr}$		$S_{N_2} = (-0.4 \pm 0.1) \text{ MHz/Torr}$

Un lavoro sistematico sulla banda A è stato effettuato da Ritter e Wilkerson<sup>15</sup>, tramite un dye laser, sia per le misure d'allargamento che per lo shift. I loro coefficienti d'allargamento sono sistematicamente più piccoli di quelli nostri, principalmente perché essi tengono conto di un effetto di restringimento della riga (Dicke effect) che identificano nel fit dei dati sperimentali. Nel nostro caso non si ottengono apprezzabili deviazioni dalla funzione di Voigt.

Altre misure d'allargamento per pressione al variare della temperatura sono state effettuate tramite diodi laser anche da Corsi e al.<sup>16</sup> e da de Angelis<sup>17</sup> e coll.<sup>ri</sup> nella stessa banda A.

## Conclusioni

Per mezzo di uno spettroscopio a diodi laser "free-running" e la tecnica della modulazione di lunghezza d'onda, sono state rivelate righe di assorbimento elettronico dell'ossigeno molecolare attorno a 760 nm. Su di esse sono state effettuate misure di allargamento e di shift collisionali a temperatura ambiente e, tramite opportune procedure di fit che tengono conto anche della modulazione d'ampiezza residua (RAM), sono stati ricavati i relativi coefficienti.

## Ringraziamenti

Gli autori desiderano ringraziare il Sig. Mino Badalassi per la costruzione delle celle di misura ed il Sig. Mauro Tagliaferri per l'essenziale supporto tecnico.

## Riferimenti

- <sup>1</sup> A. Lucchesini, I. Longo, C. Gabbanini, S. Gozzini, L. Moi, *Appl. Opt.* **32**, 5211 (1993)
- <sup>2</sup> A. Lucchesini, M. De Rosa, D. Pelliccia, A. Ciucci, C. Gabbanini, S. Gozzini, *Appl. Phys B* **63**, 277 (1996)
- <sup>3</sup> A. Lucchesini, L. Dell'Amico, I. Longo, C. Gabbanini, S. Gozzini, L. Moi, *Nuovo Cimento D* **13**, 677 (1991).
- <sup>4</sup> K.V. Reddy, *J. Mol. Spectrosc.* **82**, 127 (1980)
- <sup>5</sup> A. Lucchesini, D. Pelliccia, C. Gabbanini, S. Gozzini, and I. Longo, *Nuovo Cimento D* **16**, 117 (1994)
- <sup>6</sup> D.M. Sonnenfroh, M.G. Allen, *Appl. Optics* **35**, 4053 (1996)
- <sup>7</sup> F. D'Amato, A. Ciucci, "LINEFIT 2.0, a Software for Reduction of Spectroscopical Data," *ENEA Report RT/INN/94/1* (1994)
- <sup>8</sup> C.R. Webster, R.T. Menzies, and E.D. Hinkley, *Laser Remote Chemical Analysis* (John Wiley & Sons, New York), p.163 (1988)
- <sup>9</sup> Arndt, *J. Appl. Phys.* **36**, 2522 (1965)
- <sup>10</sup> Wahlquist, *J. Chem. Phys. B* **35**, 1708 (1961)
- <sup>11</sup> Reid and D. Labrie, *Appl. Phys. B* **26**, 203 (1981)
- <sup>12</sup> Martin and J. Puerta, *Appl. Optics* **20**, 259 (1981); —, *Appl. Optics* **20**, 3923 (1981)
- <sup>13</sup> G. Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules* (Van Nostrand Reinhold Co., N.Y.), p. 166 (1950)
- <sup>14</sup> L.S. Rothman et al., *Appl. Opt.* **26**, 4058 (1994)
- <sup>15</sup> K.J. Ritter and T.D. Wilkerson, *J. Mol.Spectrosc.*, **121**, 1 (1987)
- <sup>16</sup> C. Corsi, M. Gabrysch, M. Inguscio, *Optics Communications* **128**, 35 (1996)
- <sup>17</sup> M. de Angelis, L. Gianfrani, E. Pavone, A. Sasso and G.M. Tino, *Nuovo Cimento D* **18**, 557 (1996)