

Spettroscopia a diodi laser del vapor d'acqua ad 825nm

A. Lucchesini, S. Gozzini, C. Gabbanini

*Istituto di Fisica Atomica e Molecolare
del Consiglio Nazionale delle Ricerche*
Via del Giardino, 7 - 56127 Pisa
Tel.: 0503139-026, Fax:0503139-035
E-mail: alex@ifam.pi.cnr.it

Introduzione

Apparato sperimentale

Analisi del segnale: forme di riga

Risultati sperimentali

Conclusioni

{Lavoro accettato per la pubblicazione su *The European Physical JournalD*, 1999}

Introduzione

I laser a semiconduttore del tipo AlGaAs/GaAs operano nel vicino infrarosso e permettono l'osservazione delle deboli transizioni roto-vibrazionali overtone di molecole come CH_4 , C_2H_2 , HCl, HCN, HF, H_2O , NH_3 , NO_2 , O_2 , ecc..

Vogliamo qui mostrare un esempio di utilizzazione dei diodi laser in misure di elevata precisione nell'ambito della spettroscopia molecolare.

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

Per l'esperimento è stato usato il diodo laser HITACHI Mod. HL8311G, che emette a 820 nm, con potenza di emissione continua di 10 mW.

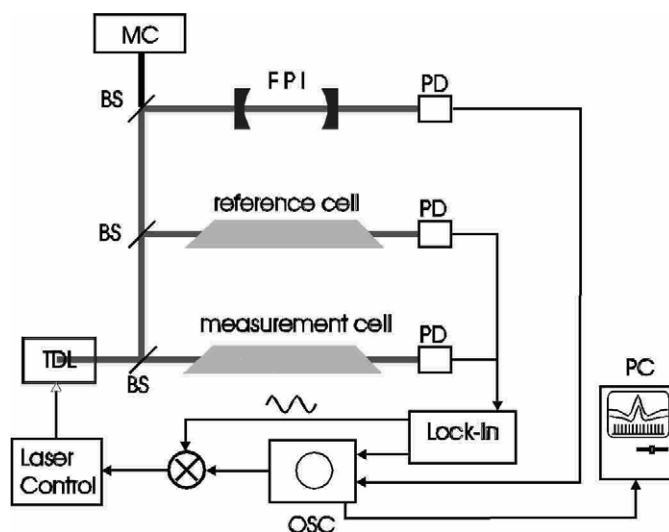


Fig. 1. Schema dell'apparato spettroscopico a modulazione di lunghezza d'onda. TDL: diodo laser. BS: beam-splitter; OSC: oscilloscopio, PD: fotodiode rivelatore, MC: monocromatore, FPI: interferometro Fabry-Perot., PC: computer d'acquisizione dati. Il segnale di modulazione ha una frequenza di circa 5 KHz.

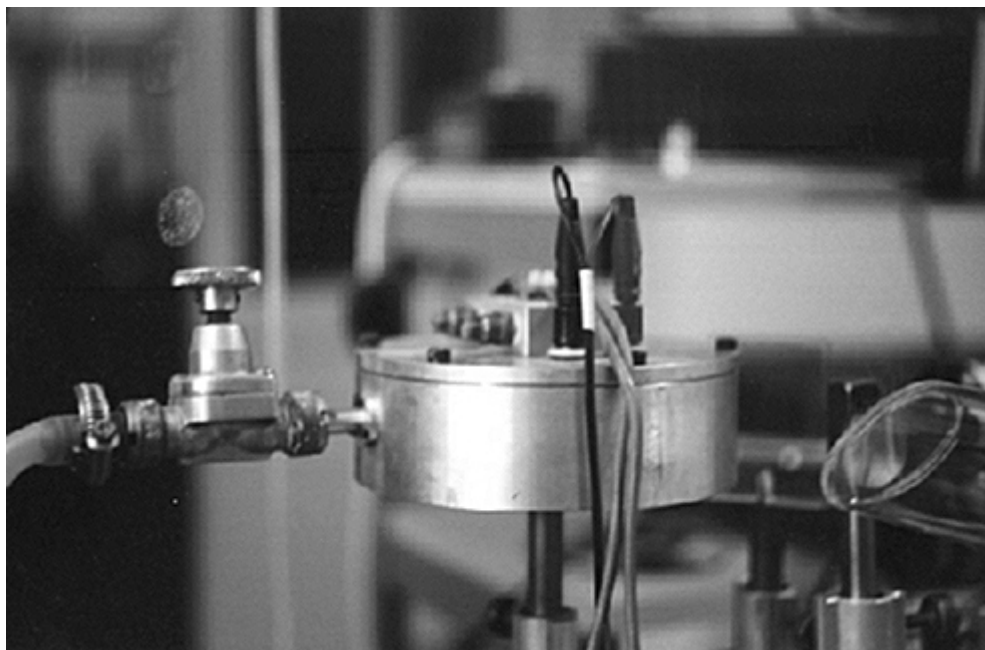


Fig. 2. Particolare dell'alloggiamento del diodo laser utilizzato nel sistema spettroscopico. Nel contenitore di alluminio che ospita il laser e lo scambiatore termico può essere fatto il vuoto (si noti il rubinetto sulla sinistra). Sulla destra si può intravedere l'inizio della cella di misura in vetro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

$$\Delta\lambda_{\text{d.l.}}/\Delta T \approx 0.5 \text{ \AA}/^\circ\text{C}$$

$$\Delta\lambda_{\text{d.l.}}/\Delta I \approx 0.1 \text{ \AA}/\text{mA}$$

Analisi del segnale

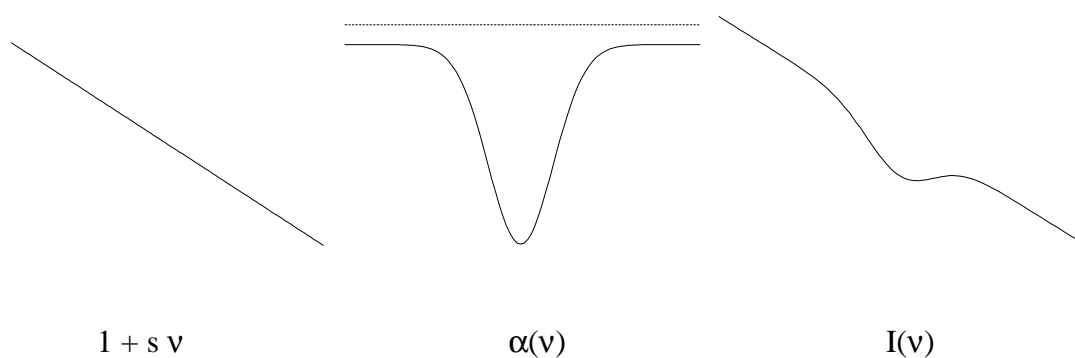
La radiazione trasmessa dal gas analizzato è descrivibile dalla legge di Lambert-Beer:

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

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

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

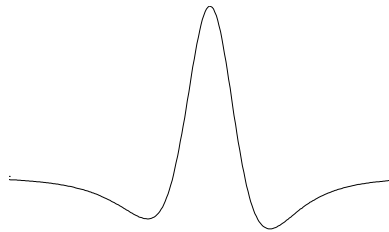
La modulazione d'ampiezza, che nei diodi laser è inevitabilmente associata alla modulazione di frequenza, produce un background inclinato del quale si deve tener conto.



Assumendo che l'emissione laser vari in modo lineare con la frequenza, (valido nel range delle decine di GHz di spazzata):

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

dove ν_0 è la frequenza di inizio della spazzata, ξ è il valore dell'intensità del background a $\nu_0 = 0$ e s è la pendenza.

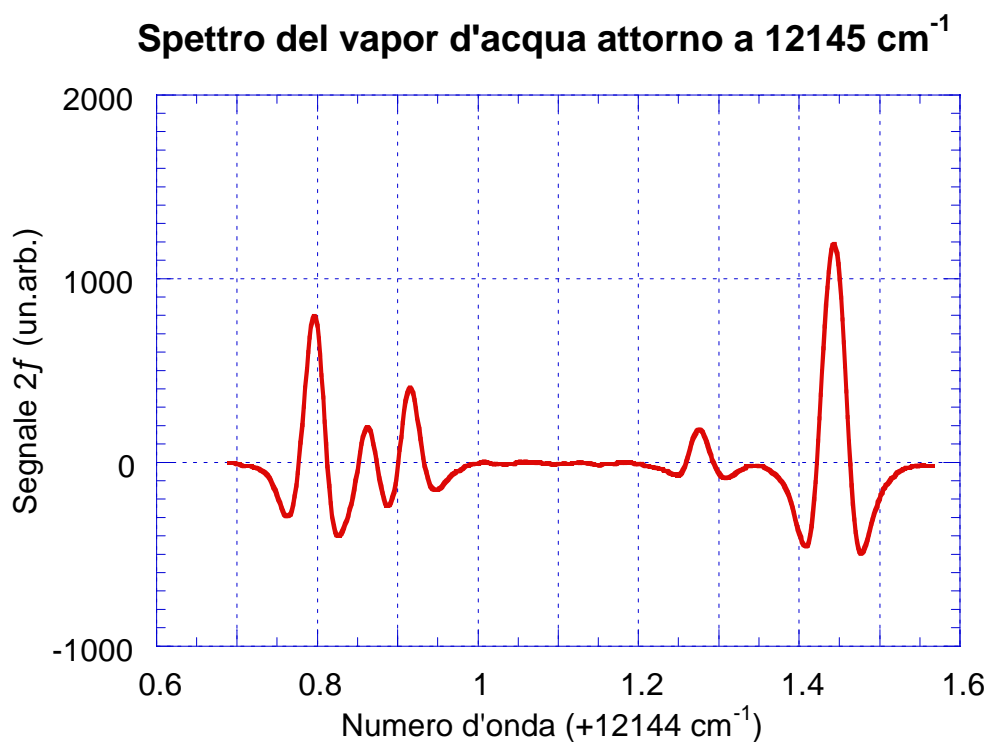


Rivelando in fase sulla seconda armonica si ottiene la derivata seconda del segnale trasmesso:

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

dove $\alpha'(\nu)$ 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.

Risultati sperimentali

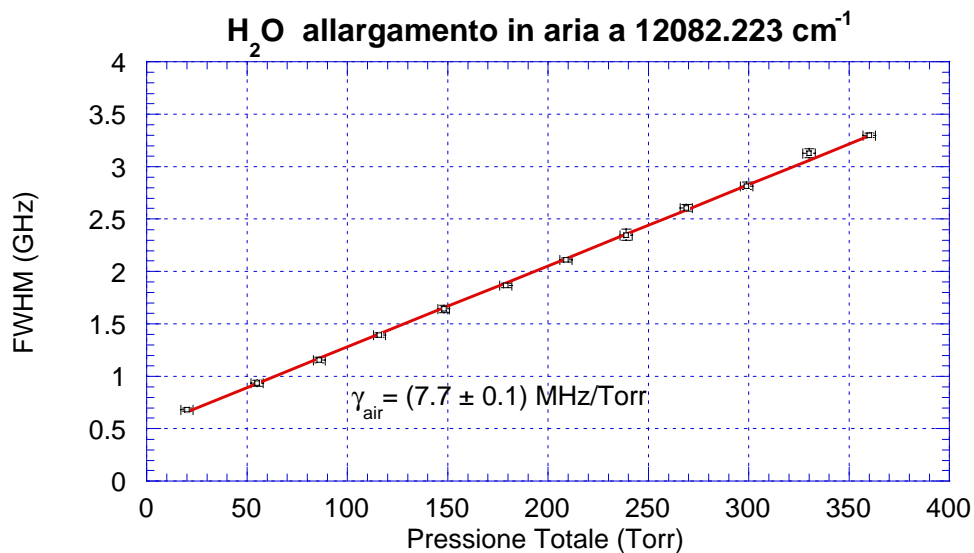


Spettro del vapor d'acqua attorno a 823 nm rivelato in fase sulla seconda armonica. La misura è stata effettuata a temperatura ambiente ed a 20 Torr su di un percorso di 5 metri. La costante di tempo del lock-in era di 12.5 ms. L'intensità delle righe e le loro posizioni concordano con quelle riportate da HITRAN entro 0.01 cm^{-1} : 12144.795, 12144.862, 12144.915, 12145.279 e 12145.444 cm^{-1} rispettivamente.

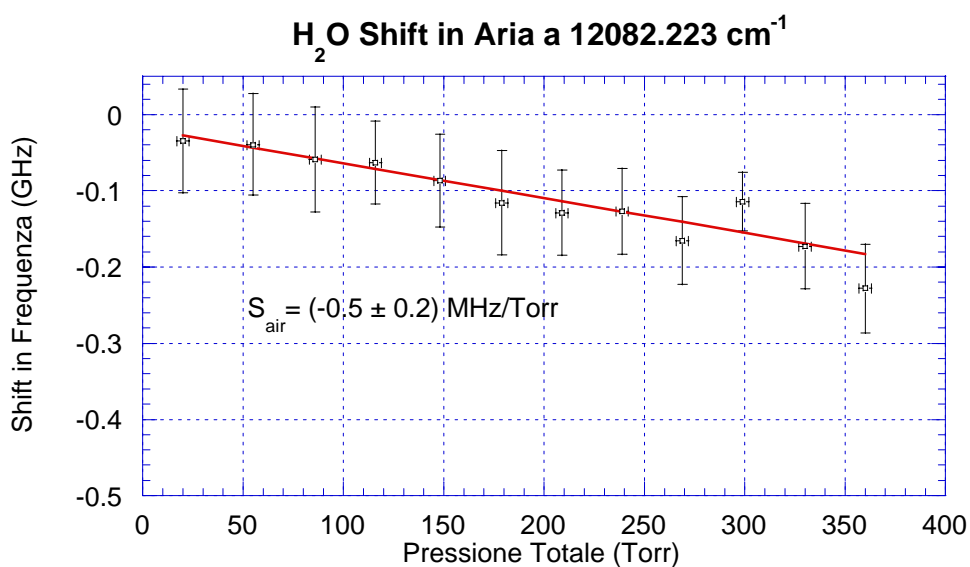
Tabella. Misure sulle righe di assorbimento dell'acqua ottenute con lo spettroscopio a diodi laser.

Num.ond (cm ⁻¹)	Tran.Rot.	γ_{air} MHz/Torr	γ_{H_2} MHz/Torr	γ_{He} MHz/Torr	$\gamma_{\text{air}}^{\text{Hitran}}$ MHz/Torr	S_{air} MHz/Torr	S_{H_2} MHz/Torr	S_{He} MHz/Torr
12014.146	5 ₁₅ -6 ₁₆	6.2 ± 0.1	4.7 ± 0.2	1.9 ± 0.1	6.50	-0.8 ± 0.1	-0.9 ± 0.1	0.1 ± 0.1
12037.515	4 ₀₄ -5 ₀₅	7.0 ± 0.1	5.8 ± 0.2	1.9 ± 0.2	7.38	-0.8 ± 0.1	-0.9 ± 0.1	0.0 ± 0.1
12038.657	4 ₁₄ -5 ₁₅	6.9 ± 0.1	5.3 ± 0.1	1.6 ± 0.1	6.14	-0.8 ± 0.1	-1.0 ± 0.1	0.0 ± 0.1
12052.819	3 ₃₁ -4 ₃₂	6.5 ± 0.3	5.3 ± 0.3	2.7 ± 0.5	6.63	-0.7 ± 0.1	-0.6 ± 0.1	0.3 ± 0.1
12053.370	3 ₂₂ -4 ₂₃	7.0 ± 0.2	6.2 ± 0.3	1.9 ± 0.1	7.32	-0.4 ± 0.1	-0.7 ± 0.1	0.1 ± 0.1
12060.108	3 ₀₃ -4 ₀₄	8.3 ± 0.4	6.8 ± 0.1	2.0 ± 0.1	7.69	-0.6 ± 0.1	-0.8 ± 0.1	0.1 ± 0.1
12082.223	2 ₀₂ -3 ₀₃	7.7 ± 0.1	6.6 ± 0.3	1.9 ± 0.1	8.13	-0.5 ± 0.2	-0.6 ± 0.1	-0.1 ± 0.1
12098.170	1 ₁₀ -2 ₁₁	7.2 ± 0.2	6.9 ± 0.1	1.8 ± 0.1	8.13	-0.5 ± 0.1	-0.6 ± 0.2	0.0 ± 0.1
12103.674	1 ₀₁ -2 ₀₂	6.7 ± 0.2	6.7 ± 0.2	1.6 ± 0.1	8.59	-0.8 ± 0.1	-0.8 ± 0.1	-0.1 ± 0.1
12113.883	3 ₁₃ -3 ₁₂	8.1 ± 0.3	8.0 ± 0.2	2.0 ± 0.1	8.03	-0.4 ± 0.1	-0.6 ± 0.1	0.1 ± 0.1
12136.517	5 ₃₃ -5 ₃₂	4.4 ± 0.1	4.2 ± 0.1	1.6 ± 0.1	6.77	-0.7 ± 0.1	-1.1 ± 0.1	0.0 ± 0.1
12153.702	3 ₂₁ -3 ₂₂	6.5 ± 0.1	6.2 ± 0.1	1.7 ± 0.1	7.43	-0.1 ± 0.2	-0.7 ± 0.1	0.1 ± 0.1
12156.208	1 ₁₀ -1 ₁₁	6.4 ± 0.2	7.3 ± 0.1	1.8 ± 0.1	8.21	0.0 ± 0.1	-0.4 ± 0.1	0.3 ± 0.1
12159.813	4 ₂₂ -4 ₂₃	7.0 ± 0.2	5.9 ± 0.1	1.7 ± 0.1	6.57	-0.4 ± 0.1	-0.3 ± 0.1	0.0 ± 0.1

La corretta attribuzione di queste linee viene dal database **HITRAN96** {Ref.: L.S. Rothman, C.P. Rinsland, A. Goldman, S.T. Massie, D.P. Edwards, J.-M. Flaud, A. Perrin, C. CamyPeyret, V. Dana, J.Y. Mandin, J. Schroeder, A. McCann, R.R. Gamache, R.B. Wattson, K. Yoshino, K.V. Chance, K.W. Jucks, L.R. Brown, V. Nemtchinov, P. Varanasi, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **60**, p. 665 (1998)} e tutte appartengono alla banda vibrazionale (2,1,1) ← (0,0,0).



Allargamento della frequenza di risonanza della riga a 12182.223 cm⁻¹ del vapor d'acqua al variare della pressione d'aria nella cella di misura. La linea continua è il miglior fit lineare, con coefficiente angolare = (7.7 ± 0.1) MHz/Torr.



Spostamento della frequenza di risonanza della riga a 12182.223 cm⁻¹ del vapor d'acqua al variare della pressione d'aria nella cella di misura. La linea continua è il miglior fit lineare, con coefficiente angolare = (-0.5 ± 0.2) MHz/Torr.

Conclusioni

Per mezzo di uno spettroscopio a diodi laser “free running” e la tecnica della modulazione della lunghezza d’onda, sono state rivelate righe di assorbimento rotovibrazionale overtone dell’acqua attorno ad 820 nm. Su di esse sono state effettuate misure di allargamento e shift collisionali a temperatura ambiente e, tramite opportune procedure di fit, sono stati ricavati i relativi coefficienti.

La sensibilità del sistema per la rivelazione di tracce si aggira attorno alle **decine di parti parti milione per metro** di percorso ottico e dipende fortemente dal tipo di gas e dalla pressione di misura.

Data l’economicità e la semplicità del sistema spettroscopico in oggetto, le misure di spettroscopia molecolare ad alta sensibilità e risoluzione sono ora realizzabili potenzialmente in ogni laboratorio di ricerca.

A. Lucchesini

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