



# Spettroscopia overtone delle molecole $\text{CH}_3\text{F}$ e $\text{CH}_3\text{Cl}$ a 850–860 nm

Lucchesini A., Gozzini S.

Istituto Nazionale di Ottica - CNR, u.o.s. di Pisa

100° CONGRESSO NAZIONALE DELLA SOCIETÀ ITALIANA  
DI FISICA, PISA 22 - 26 SETTEMBRE 2014





## 1 Introduzione

## 2 Tecnica Sperimentale

Sorgenti laser a diodo

Modulazione di frequenza

Apparato sperimentale

## 3 Risultati sperimentali

Righe spettrali

Tablelle

Coefficienti di allargamento

## 4 Conclusioni



## Introduzione

- Le molecole *symmetric top* come  $\text{CH}_3\text{F}$  e  $\text{CH}_3\text{Cl}$  sono interessanti oltrechè per le loro caratteristiche fisiche, anche da un punto di vista ambientale ed astrofisico (per es.: il  $\text{CH}_3\text{Cl}$  è responsabile della riduzione dell'ozono nella stratosfera);
- Tali molecole sono state molto investigate con tecniche spettroscopiche tradizionali, ma anche con quelle più sofisticate, come la Fourier Transform Spectroscopy e con l'uso di sorgenti laser;
- Qui si mostra un esperimento di spettroscopia ottica in assorbimento di tali molecole, che si basa sull'uso di sorgenti laser a diodo assieme alla tecnica della modulazione di frequenza e di rivelazione in fase.



## Introduzione

- Le molecole *symmetric top* come  $\text{CH}_3\text{F}$  e  $\text{CH}_3\text{Cl}$  sono interessanti oltrechè per le loro caratteristiche fisiche, anche da un punto di vista ambientale ed astrofisico (per es.: il  $\text{CH}_3\text{Cl}$  è responsabile della riduzione dell'ozono nella stratosfera);
- Tali molecole sono state molto investigate con tecniche spettroscopiche tradizionali, ma anche con quelle più sofisticate, come la Fourier Transform Spectroscopy e con l'uso di sorgenti laser;
- Qui si mostra un esperimento di spettroscopia ottica in assorbimento di tali molecole, che si basa sull'uso di sorgenti laser a diodo assieme alla tecnica della modulazione di frequenza e di rivelazione in fase.



## Introduzione

- Le molecole *symmetric top* come  $\text{CH}_3\text{F}$  e  $\text{CH}_3\text{Cl}$  sono interessanti oltrechè per le loro caratteristiche fisiche, anche da un punto di vista ambientale ed astrofisico (per es.: il  $\text{CH}_3\text{Cl}$  è responsabile della riduzione dell'ozono nella stratosfera);
- Tali molecole sono state molto investigate con tecniche spettroscopiche tradizionali, ma anche con quelle più sofisticate, come la Fourier Transform Spectroscopy e con l'uso di sorgenti laser;
- Qui si mostra un esperimento di spettroscopia ottica in assorbimento di tali molecole, che si basa sull'uso di sorgenti laser a diodo assieme alla tecnica della modulazione di frequenza e di rivelazione in fase.



## Sorgenti laser a diodo

- I diodi laser (DL) commerciali coprono vari range ottici, nel VIS, vicino IR ed ora anche nell'IR lontano con l'avvento dei Quantum Cascade Lasers (QCL);
- Quelli più economici emettono radiazione nel VIS e Near IR, attorno ai 780 - 850 nm e sono eterogiunzioni realizzate con semiconduttori a gap diretta come GaAs, AlGaAs, GaAsP, ecc.;
- In questo esperimento sono stati utilizzati i DL di tipo FP, index guided, AlGaAs/GaAs, che emettono qualche decina di mW (cw) attorno agli 850 nm, dove si trovano le righe roto-vibrazionali *overtone* di molte molecole.



## Sorgenti laser a diodo

- I diodi laser (DL) commerciali coprono vari range ottici, nel VIS, vicino IR ed ora anche nell'IR lontano con l'avvento dei Quantum Cascade Lasers (QCL);
- Quelli più economici emettono radiazione nel VIS e Near IR, attorno ai 780 - 850 nm e sono eterogiunzioni realizzate con semiconduttori a gap diretta come GaAs, AlGaAs, GaAsP, ecc.;
- In questo esperimento sono stati utilizzati i DL di tipo FP, index guided, AlGaAs/GaAs, che emettono qualche decina di mW (cw) attorno agli 850 nm, dove si trovano le righe roto-vibrazionali *overtone* di molte molecole.



## Sorgenti laser a diodo

- I diodi laser (DL) commerciali coprono vari range ottici, nel VIS, vicino IR ed ora anche nell'IR lontano con l'avvento dei Quantum Cascade Lasers (QCL);
- Quelli più economici emettono radiazione nel VIS e Near IR, attorno ai 780 - 850 nm e sono eterogiunzioni realizzate con semiconduttori a gap diretta come GaAs, AlGaAs, GaAsP, ecc.;
- In questo esperimento sono stati utilizzati i DL di tipo FP, index guided, AlGaAs/GaAs, che emettono qualche decina di mW (cw) attorno agli 850 nm, dove si trovano le righe roto-vibrazionali *overtone* di molte molecole.





## Modulazione di frequenza

La tecnica di modulazione di frequenza è utilizzabile con le sorgenti laser a semiconduttore agendo sulla loro corrente d'iniezione. Si potrà quindi modularne sinusoidalmente l'intensità alla frequenza  $\nu_m = \omega_m/2\pi$  con ampiezza "a"

$$\nu = \bar{\nu} + a \cos \omega_m t \quad (1)$$

e l'intensità trasmessa dal mezzo campione si potrà esprimere con

$$\tau(\bar{\nu} + a \cos \omega_m t) = \sum_{n=0}^{\infty} H_n(\bar{\nu}, a) \cos n\omega_m t \quad (2)$$

dove  $H_n(\bar{\nu})$  è l' $n$ -ma componente armonica del segnale.



- Tramite un amplificatore lock-in agganciato ad un multiplo  $n\nu_m$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) della frequenza di modulazione, si ottiene un segnale proporzionale al'  $n$ -ma componente  $H_n(\bar{\nu})$ ;
- Se per di più  $a$  è scelta molto più piccola della larghezza di riga osservata, allora  $H_n(\bar{\nu})$  è proporzionale all'  $n$ -ma derivata del segnale originale:

$$H_n(\bar{\nu}, a) = \frac{2^{1-n}}{n!} a^n \left. \frac{d^n \tau(\nu)}{d\nu^n} \right|_{\nu=\bar{\nu}}, \quad n \geq 1. \quad (3)$$



- Tramite un amplificatore lock-in agganciato ad un multiplo  $n\nu_m$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) della frequenza di modulazione, si ottiene un segnale proporzionale all' $n$ -ma componente  $H_n(\bar{\nu})$ ;
- Se per di più  $a$  è scelta molto più piccola della larghezza di riga osservata, allora  $H_n(\bar{\nu})$  è proporzionale all' $n$ -ma derivata del segnale originale:

$$H_n(\bar{\nu}, a) = \frac{2^{1-n}}{n!} a^n \left. \frac{d^n \tau(\nu)}{d\nu^n} \right|_{\nu=\bar{\nu}}, \quad n \geq 1. \quad (3)$$



- Tramite un amplificatore lock-in agganciato ad un multiplo  $n\nu_m$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) della frequenza di modulazione, si ottiene un segnale proporzionale all' $n$ -ma componente  $H_n(\bar{\nu})$ ;
- Se per di più  $a$  è scelta molto più piccola della larghezza di riga osservata, allora  $H_n(\bar{\nu})$  è proporzionale all' $n$ -ma derivata del segnale originale:

$$H_n(\bar{\nu}, a) = \frac{2^{1-n}}{n!} a^n \left. \frac{d^n \tau(\nu)}{d\nu^n} \right|_{\nu=\bar{\nu}}, \quad n \geq 1. \quad (3)$$



Allorquando però si è obbligati ad usare ampiezze di modulazione elevate, il segnale rivelato si discosta sensibilmente dalla funzione derivata  $n$ -ma e per la componente  $H_n(\bar{\nu})$  si pone:

$$H_n(\nu, a) = \frac{2}{\pi} \int_0^\pi \tau(\nu + a \cos \theta) \cos n\theta \, d\theta. \quad (4)$$

Questa funzione in generale non è risolvibile analiticamente, ma si può tentare una soluzione approssimata nel caso di una funzione Lorentziana, valida nel regime collisionale come quello in oggetto, cioè:

$$\tau(x, m) \propto \frac{1}{1 + (x + m \cos \omega t)^2}. \quad (5)$$



L'espressione della  $n$ -ma armonica può infatti essere ottenuta invertendo l'Eq. (2):

$$H_n(x, m) = \varepsilon_n i^n \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{\tau}(\omega) J_n(m\omega) e^{i\omega x} d\omega \quad (6)$$

dove

$$\hat{\tau}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int \tau(x) e^{-i\omega x} dx \quad (7)$$

è la trasformata di Fourier del profilo di trasmissione;  $x = \nu/\Gamma$  e  $m = a/\Gamma$  sono la frequenza e l'ampiezza di modulazione, normalizzate alla larghezza di riga  $\Gamma$ ;  $J_n$  è l' $n$ -mo ordine della funzione di Bessel;  $\varepsilon_0 = 1$ ,  $\varepsilon_n = 2$  ( $n = 1, 2, \dots$ );  $i$  è l'unità immaginaria.



Ponendo  $n = 2$  si ricalcola la 2<sup>a</sup> componente di Fourier :

$$H_2(x, m) = -\frac{1}{m^2} \left[ \frac{\{[(1-ix)^2 + m^2]^{1/2} - (1-ix)\}^2}{[(1-ix)^2 + m^2]^{1/2}} + \text{c.c.} \right] \quad (8)$$

ed eliminando la parte immaginaria:

$$H_2(x, m) = \frac{2}{m^2} - \frac{2^{1/2}}{m^2} \times \frac{1/2[(M^2+4x^2)^{1/2}+1-x^2][(M^2+4x^2)^{1/2}+M]^{1/2}+|x|[(M^2+4x^2)^{1/2}-M]^{1/2}}{(M^2+4x^2)^{1/2}} \quad (9)$$

con  $M = 1 - x^2 + m^2$ . La funzione (9), che tiene conto dell'effetto strumentale sistematico associato alla modulazione, è stata utilizzata con successo nei fit delle righe osservate.

Vedi: Lucchesini A., Gozzini S., Opt. Commun. **282**, 3493 (2009)



Ponendo  $n = 2$  si ricalcola la 2<sup>a</sup> componente di Fourier :

$$H_2(x, m) = -\frac{1}{m^2} \left[ \frac{\{[(1-ix)^2 + m^2]^{1/2} - (1-ix)\}^2}{[(1-ix)^2 + m^2]^{1/2}} + \text{c.c.} \right] \quad (8)$$

ed eliminando la parte immaginaria:

$$H_2(x, m) = \frac{2}{m^2} - \frac{2^{1/2}}{m^2} \times \frac{1/2[(M^2+4x^2)^{1/2}+1-x^2][(M^2+4x^2)^{1/2}+M]^{1/2}+|x|[(M^2+4x^2)^{1/2}-M]^{1/2}}{(M^2+4x^2)^{1/2}} \quad (9)$$

con  $M = 1 - x^2 + m^2$ . La funzione (9), che tiene conto dell'effetto strumentale sistematico associato alla modulazione, è stata utilizzata con successo nei fit delle righe osservate.

Vedi: [Lucchesini A., Gozzini S., Opt. Commun. 282, 3493 \(2009\)](#)





## Apparato sperimentale

- Lo spettroscopio utilizzato per l'esperimento fa uso sorgenti laser a diodo in modalità "free-running", assieme alla tecnica della modulazione di frequenza (WMS) e rivelazione in fase sulla 2<sup>a</sup> armonica ( $2f$ );
- La lunghezza d'onda dei laser utilizzati è controllata e modulata tramite la loro temperatura ( $\approx 0.1$  nm/K) e la loro corrente di emissione ( $\approx 0.01$  nm/mA);
- Componenti essenziali sono le celle di misura multipasso alla Herriott, che permettono percorsi ottici di decine di metri (30 m nella fattispecie), cosicché è possibile osservare righe d'assorbimento aventi intensità  $\approx 10^{-26}$  cm/molecola.



## Apparato sperimentale

- Lo spettroscopio utilizzato per l'esperimento fa uso sorgenti laser a diodo in modalità "free-running", assieme alla tecnica della modulazione di frequenza (WMS) e rivelazione in fase sulla 2<sup>a</sup> armonica ( $2f$ );
- La lunghezza d'onda dei laser utilizzati è controllata e modulata tramite la loro temperatura ( $\approx 0.1$  nm/K) e la loro corrente di emissione ( $\approx 0.01$  nm/mA);
- Componenti essenziali sono le celle di misura multipasso alla Herriott, che permettono percorsi ottici di decine di metri (30 m nella fattispecie), cosicché è possibile osservare righe d'assorbimento aventi intensità  $\approx 10^{-26}$  cm/molecola.

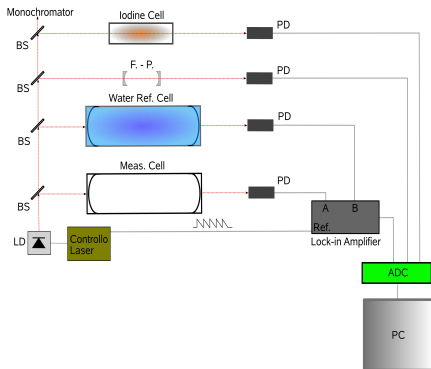


## Apparato sperimentale

- Lo spettroscopio utilizzato per l'esperimento fa uso sorgenti laser a diodo in modalità "free-running", assieme alla tecnica della modulazione di frequenza (WMS) e rivelazione in fase sulla 2<sup>a</sup> armonica ( $2f$ );
- La lunghezza d'onda dei laser utilizzati è controllata e modulata tramite la loro temperatura ( $\approx 0.1$  nm/K) e la loro corrente di emissione ( $\approx 0.01$  nm/mA);
- Componenti essenziali sono le celle di misura multipasso alla Herriott, che permettono percorsi ottici di decine di metri (30 m nella fattispecie), cosicché è possibile osservare righe d'assorbimento aventi intensità  $\approx 10^{-26}$  cm/molecola.



## Schema dell'apparato sperimentale



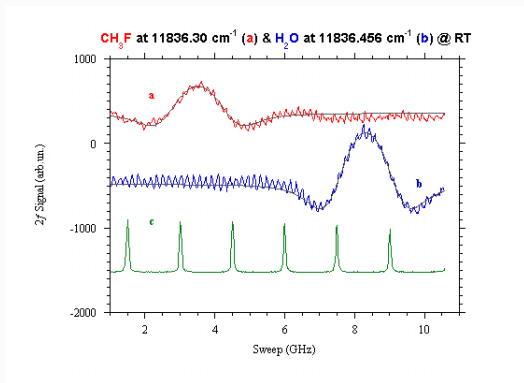
LD: diodo laser;  
PD: fotodiodo;  
BS: beam splitter;  
F.-P.: interferometro  
Fabry-Perot;  
PC: personal computer;  
ADC: convertitore  
analogico/digitale.



## Herriott mirror



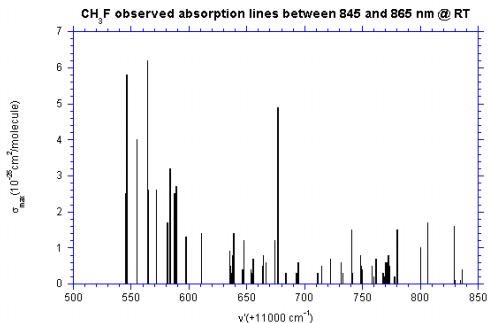
**Figura:** Immagine all'infrarosso del particolare delle riflessioni multiple su uno specchio della cella multipasso alla Herriott.



**Figura:** Segnale WMS del fluoruro di metile (a) e dell'acqua (b) attorno a 844.6 nm. Banda passante = 10 Hz.  $p_{\text{CH}_3\text{F}} = 32$  Torr,  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 19$  Torr,  $T = 293$  K. La trasmissione dell'interferometro Fabry-Perot (c, f.s.r. = 1.5 GHz) è mostrata come marker di frequenza. Le righe sono allargate per modulazione, con indice  $m = a/\Gamma = 1.6$ .



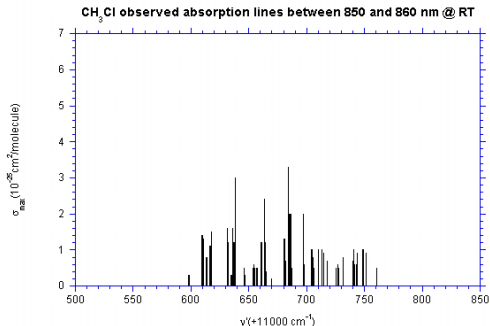
## Bande spettrali del CH<sub>3</sub>F



Spettro delle righe del fluoruro di metile ( $> 150$ ) ...



## Bande spettrali del CH<sub>3</sub>Cl



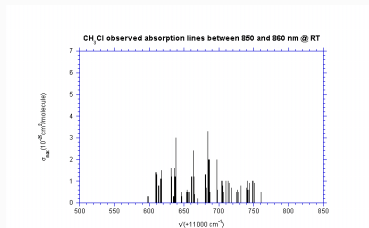
... e quello delle righe del **cloruro di metile** ( $> 100$ ), 3<sup>a</sup> overtone.





⇒ Tabelle ...

| $\nu'$               | $\lambda_{\text{air}}$ | $\sigma_{\text{max}}(@30\text{Torr})$ |
|----------------------|------------------------|---------------------------------------|
| ( $\text{cm}^{-1}$ ) | ( $\text{\AA}$ @21°C)  | ( $10^{-26}\text{cm}^2/\text{mol.}$ ) |
| 11598.12             | 8619.77                | $0.3 \pm 0.1$                         |
| 11609.85             | 8611.06                | $1.4 \pm 0.4$                         |
| 11610.72             | 8610.41                | $1.3 \pm 0.3$                         |
| 11613.59             | 8608.29                | $0.8 \pm 0.2$                         |
| 11616.41             | 8606.20                | $0.6 \pm 0.3$                         |
| 11616.65             | 8606.02                | $1.1 \pm 0.2$                         |
| 11617.53             | 8605.37                | $1.5 \pm 0.7$                         |
| 11631.48             | 8595.04                | $1.6 \pm 0.4$                         |



... righe del cloruro di metile



## Funzione di Voigt

In regime di bassa modulazione ( $a/\Gamma \ll 1$ ) ed alle pressioni di lavoro comprese tra 20 e 300 Torr è opportuno considerare una forma di riga alla Voigt, la cui funzione tiene conto dell'allargamento Doppler e Lorentziano:

$$f(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp[-(t - \nu_0)^2 / \Gamma_G^2 \ln 2]}{(t - \nu)^2 + \Gamma_L^2} dt \quad (10)$$

dove  $\nu_0$  è la frequenza di risonanza,  $\Gamma_G$  e  $\Gamma_L$  sono le larghezze (HWHM) Gaussiana e Lorentziana.



Tramite un fit delle righe ottenute con bassa modulazione si estraggono i parametri delle righe, e conseguentemente i coefficienti di allargamento per pressione si ricavano dall'espressione generale:

$$w_c(p) = 2\Gamma_L(p) = \gamma_i p_i + \gamma_{self} p_o, \quad (11)$$

dove  $p$  è la pressione totale,  $p_o$  la pressione parziale del gas campione,  $p_i$  la pressione del buffer gas  $i$ ,  $\gamma_i$  è il coefficiente di allargamento FWHM relativo al buffer gas e  $\gamma_{self}$  è il coefficiente di autoallargamento del gas campione.



## Coefficienti d'allargamento ( $\gamma$ , FWHM) e shift ( $\delta$ ) del $\text{CH}_3\text{F}$

| $\nu'$<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\gamma_{self}$<br>(MHz/Torr) | $\gamma_{air}$<br>(MHz/Torr) | $\delta_{self}$<br>(MHz/Torr) | $\delta_{air}$<br>(MHz/Torr) |
|--------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| 11554.85                       | $34 \pm 1$                    |                              |                               |                              |
| 11564.25                       | $22.7 \pm 0.5$                | $12 \pm 1$                   | $-1.3 \pm 0.2$                | $1.0 \pm 0.8$                |
| 11583.56                       | $11 \pm 2$                    |                              |                               |                              |
| 11588.93                       | $18 \pm 1$                    |                              |                               |                              |
| 11677.00                       | $9 \pm 1$                     | $6 \pm 1$                    |                               |                              |
| 11779.89                       | $18 \pm 3$                    |                              |                               |                              |
| 11800.37                       | $12.2 \pm 0.1$                |                              |                               |                              |



## Conclusioni

- Tramite sorgenti laser a semiconduttore di tipo commerciale e la tecnica di rivelazione in fase sulla 2<sup>a</sup> armonica, sono stati rivelati i deboli segnali d'assorbimento roto-vibrazionale overtone delle molecole CH<sub>3</sub>F e CH<sub>3</sub>Cl a 850–860 nm;
- La loro posizione in energia è stata misurata con un errore massimo ( $3\sigma$ ) di  $0.01 \text{ cm}^{-1}$ ;
- Sulle righe più intense del CH<sub>3</sub>F ( $\simeq 1\text{--}3 \times 10^{-26} \text{ cm/molecola}$ ) sono stati misurati per la prima volta a queste lunghezze d'onda i coefficienti di allargamento e shift collisionali a temperatura ambiente.
- Il lavoro sul CH<sub>3</sub>F è stato pubblicato sulla rivista *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **130**, 352 (2013)



## Conclusioni

- Tramite sorgenti laser a semiconduttore di tipo commerciale e la tecnica di rivelazione in fase sulla 2<sup>a</sup> armonica, sono stati rivelati i deboli segnali d'assorbimento roto-vibrazionale overtone delle molecole CH<sub>3</sub>F e CH<sub>3</sub>Cl a 850–860 nm;
- La loro posizione in energia è stata misurata con un errore massimo ( $3\sigma$ ) di  $0.01 \text{ cm}^{-1}$ ;
- Sulle righe più intense del CH<sub>3</sub>F ( $\simeq 1\text{--}3 \times 10^{-26} \text{ cm/molecola}$ ) sono stati misurati per la prima volta a queste lunghezze d'onda i coefficienti di allargamento e shift collisionali a temperatura ambiente.
- Il lavoro sul CH<sub>3</sub>F è stato pubblicato sulla rivista *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **130**, 352 (2013)