Progetto SIMPAS

Sistemi Innovativi di Misura per la Protezione dell'Ambiente e della Salute

Obiettivo Operativo 4

Sviluppo di metodologie finalizzate alla realizzazione di un misuratore della concentrazione di H_2S (acido solfidrico)

Rapporto Finale

Partner coinvolti: CNR-INO, LENS, INGV, SIT, Ecofutura

Sommario

Introduzione **3**

1 L'acido solfidrico **3**

1.1 Struttura molecolare e proprietà chimico-fisiche. *3*

1.2 Sintesi dell'H_2S *4*

1.3 Rischio chimico ed effetti sulla salute *4*

2 La rimozione dell'acqua dal campione **5**

2.1 Trappola a $Mg(ClO_4)_2$, o perclorato di magnesio *5*

2.2 Rimozione dell'H_2S *6*

2.3 Rimozione dell'acqua *8*

2.4 Conclusioni *10*

3 La tecnica Cavity Ring Down (CRD) **11**

3.1 Laser DFB nel vicino infrarosso *13*

3.1.1 Laser 13

3.1.2 Celle di assorbimento 13

3.1.3 Rivelatori 15

3.1.4 Elettronica di acquisizione e processamento 15

3.1.5 Software 16

3.1.6 Programma per l'analisi dati del segnale CRD e calcolo del Mixing Ratio di H_2S 19

3.1.7 Test dei laser ed accoppiamento alla cavità 20

3.2 Oscillatore parametrico nel medio infrarosso *22*

3.2.1 L'oscillatore parametrico ottico 24

3.2.2 Stabilizzazione in frequenza della radiazione nel medio infrarosso 27

3.2.3 Aggancio al pettine di frequenze 29

3.2.4 Test sperimentali: spettroscopia in saturazione sub-Doppler 30

3.2.5 Progettazione e realizzazione della cella per spettroscopia in *cavity ring down* 32

3.3 Implementazione pratica *33*

3.4 Il compromesso *41*

4 Laser a cascata quantica nel lontano infrarosso **41**

5 La tecnica Constant Intensity Direct Absorption Spectroscopy (CIDAS) **43**

6 Conclusioni **46**

7 Bibliografia ..... Errore. Il segnalibro non è definito.

Introduzione

Questo rapporto descrive lo sviluppo di tecniche spettroscopiche, finalizzate alla misura quantitativa di acido solfidrico, di cui all'Obiettivo Operativo 4 del Progetto SIMPAS.
Come già specificato nel rapporto relativo all'Obiettivo Operativo 1, ad oggi esistono varie tecniche di misura dell'H_2S, basate su principi diversi, anche ottici. Nell'ambito del Progetto SIMPAS ci siamo proposti di sviluppare tecniche e componenti per allargare il ventaglio di opzioni, possibilmente migliorando alcune caratteristiche della strumentazione esistente.
Ci siamo concentrati sulla tecnica del Cavity Ring Down (Cap. 3), con la quale il CNR-INO ha raggiunto soglie minime rivelabile estremamente basse, ed abbiamo provveduto all' implementazione di questa tecnica per fini più spiccatamente applicativi, sviluppando anche una sorgente con caratteristiche innovative nel medio infrarosso.
Per questa tecnica abbiamo lavorato con sorgenti standard per telecomunicazioni, o modificate per raggiungere i 2.6 micron di lunghezza d'onda (Par. 3.1), sempre con la stessa architettura. Inoltre abbiamo sviluppato una sorgente alternativa, costituita da un Oscillatore Ottico Parametrico (Par. 3.2).
Abbiamo inoltre messo a punto un apparato in fibra ottica che, nell'applicazione specifica, è servito per la calibrazione in frequenza dell'analizzatore di H_2S, ma che può essere vantaggiosamente utilizzato in pratica per altre molecole (CIDAS, Cap. 5).

1 L'acido solfidrico

L'acido Solfidrico è un gas di origine naturale altamente corrosivo, tossico e pericoloso per gli esseri viventi ed in particolar modo per l'uomo. E' presente, in quantità variabile, nei combustibili fossili (coke, petrolio, gas naturale), nel fluido geotermico (oggi utilizzato anche per produrre energia elettrica e negli impianti di riscaldamento) e nelle acque stagnanti delle paludi. Anche le acque ricche di solfati, tipiche del senese, in presenza di batteri solforiduttori (come ad esempio il Desulfovibrio) sono fonte di rilascio di H_2S in quanto si innescano processi fermentativi di tipo anaerobico.

1.1 Struttura molecolare e proprietà chimico-fisiche.

Il gas ha una struttura a "V" simile a quella dell'acqua. Ciò è prevedibile in quanto, scendendo lungo il secondo gruppo B nella tavola periodica degli elementi, lo zolfo è posizionato esattamente sotto l'ossigeno. Tale caratteristica si ripercuote sulle propietà chimiche, fisiche e spettroscopiche dell'elemento stesso e dei composti suoi derivati (come ad esempio l'acqua e l'acido solfidrico). La molecola di H_2S, visibile in Figura Figura 1−1, ha un angolo di legame di 92,1°, la lunghezza del legame S-H è di 1.336 Å ed il suo gruppo di simmetria, analogamente all'acqua, è il C_{2v}.

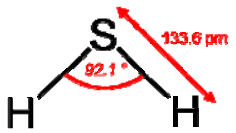


Figura 1-1: formula di strutura dell'H_2S

Le principali proprietà chimico-fisiche dell'H_2S sono descritte in Tabella 1-1.

Tabella 1-1: proprietà chimico-fisiche dell'H_2S

Proprietà chimico-fisiche	
Punto di fusione	187 k
Punto di ebollizione	213 k
Massa molecolare	34.08 g/mol
Densità	1,54 Kg/m^3
Solubilità (in acqua)	4 g/l
Ka_1	$9.6*10^{-8}$
Ka_2	$1.3*10^{-14}$

1.2 Sintesi dell'H_2S

Su scala industriale la produzione di H_2S avviene nei seguenti modi:

- Combustione, a bassa temperatura e con un basso tenore di ossigeno, della materia fossile (coke, petrolio) con successivo processo di distillazione dei fumi di combustione,
- Distillazione del gas naturale

Per i normali usi di laboratorio, l'H_2S può essere prodotto tramite idrolisi acida di un solfuro di un metallo di transizione (ad esempio FeS):

$$FeS + 2HCl \longrightarrow FeCl_2 + H_2S$$

oppure per idrolisi, con acqua calda, di un composto organico solfarato come la Tioacetammide (C_2H_5NS):

$$CH_3\text{-}CSNH_2 + H_2O \longrightarrow CH_3\text{-}CONH_2 + H_2S$$

1.3 Rischio chimico ed effetti sulla salute

La prima cosa che è necessaria conoscere è la manipolazione del gas. Questo composto è classificato come estremamente corrosivo, tossico e pericoloso per l'ambiente. Da metà degli anni 90, sono stati adottati dei sistemi di abbattimento, denominati AMIS (Abbattitori di Mercurio ed Acido Solfidrico), per ridurre la concentrazione di H_2S emessi dalle centrali GeoTermoElettriche.
Tale dispositivo provvede ad ossidare l'acido solfidrico in entrata all'abbattitore con aria ad elevata temperatura (220°C) e con l'ausilio di un catalizzatore in fase solida (TiO_2).

$$H_2S + 3/2\ O_2 \longrightarrow SO_2 + H_2O$$

Gli effetti, provocati dall'esposizione ad H_2S e riassunti nella Tabella **1-2**, possono variare dalla semplice irritazione polmonare fino alla morte in breve tempo.
Nonostante l'inquinamento da H_2S sia una problematica ben nota da anni e sempre più sentita, non è stata fissata alcuna soglia di allarme. Difatti, solo l'OMS (Organizzazione Mondiale della Sanità) ha fissato un valore limite giornaliero, pari a 150 $\mu g/m^3$, oltre il quale è consigliabile non esporsi per evitare ripercussioni sullo stato di salute dell'individuo.

Tabella 1-2: effetti dell'esposizione all'acido solfidrico

CONCENTRAZIONE H_2S - ppm	EFFETTO OSSERVATO
0,01 – 0,3	SOGLIA OLFATTIVA (MOLTO VARIABILE)
1 – 5	ODORE LEGGERMENTE IRRITANTE, PUO' ESSERE ASSOCIATO A NAUSEA, LACRIMAZIONE DEGLI OCCHI, MAL DI TESTA, PERDITA DEL SONNO CON ESPOSIZIONE PROLUNGATA; SOGGETTI GIOVANI E IN BUONA SALUTE NON HANNO SUBITO RIDUZIONE DELLE CAPACITA' LAVORATIVE
7	LIMITE DI ESPOSIZIONE OCCUPAZIONALE PER 8 ORE LAVORATIVE (TLV- TWA) IN ITALIA
10	LIMITE DI ESPOSIZIONE OCCUPAZIONALE PER 8 ORE LAVORATIVE (TLV- TWA) IN ALBERTA (CANADA) E ACGIH 1996
15	LIMITE DI ESPOSIZIONE OCCUPAZIONALE PER 15 MINUTI (TLV – STEEL) IN ALBERTA (CANADA) E ACGIH 1996
20	LIMITE OCCUPAZIONALE MASSIMO (TLV – CEILING O MAC) IN ALBERTA (CANADA); ODORE MOLTO FORTE
20 – 50	CHERATOCONGIUNTIVITE (IRRITAZIONE DEGLI OCCHI) E IRRITAZIONE POLMONARE. POSSIBILE DANNO AGLI OCCHI DOPO ALCUNI GIORNI DI ESPOSIZIONE; PUO' CAUSARE TURBE DIGESTIVE E PERDITA DI APPETITO
100	IRRITAZIONE POLMONARE E AGLI OCCHI, PARALISI OLFATTIVA SCOMPARSA DEGLI ODORI
150 – 200	SENSO DELL'OLFATTO PARALIZZATO, GRAVE IRRITAZIONE DEGLI OCCHI E DEL POLMONE
250 – 500	PUO' AVERSI EDEMA POLMONARE SPECIALMENTE PER ESPOSIZIONI PROLUNGATE
500	SERIO DANNO AGLI OCCHI ENTRO 30 MINUTI; GRAVE IRRITAZIONE POLMONARE, PERDITA DI COSCIENZA E MORTE ENTRO 4 - 8 ORE, AMNESIA PER IL PERIODO DI ESPOSIZIONE, (COLPO DI PIOMBO) CADUTA IMMEDIATA
1000	ARRESTO DELLA RESPIRAZIONE ENTRO 1-2 RESPIRI, IMMEDIATO COLLASSO

2 La rimozione dell'acqua dal campione

Nelle misure spettroscopiche, la selettività è determinata dalla presenza o dalla assenza, accanto alle (o in coincidenza con le) transizioni di interesse, di assorbimenti di molecole estranee. Da questo punto di vista, le molecole più importanti sono l'acqua e l'anidride carbonica, che presentano numerose bande di assorbimento sparse in tutta la regione del vicino e medio infrarosso.
Non fanno eccezione gli assorbimenti dell'H_2S che sono, praticamente sempre, vicini ad assorbimenti dell'acqua.
Quale che sia la tecnica più idonea alla misura, l'assenza dell'acqua contribuisce alla selettività, o addirittura fa la differenza tra poter effettuare la misura in maniera sensata oppure no.
Abbiamo quindi testato, in parallelo con le attività di sviluppo delle tecniche, una trappola realizzata da noi, per eliminare l'acqua, senza però eliminare l'H_2S.

2.1 Trappola a $Mg(ClO_4)_2$, o perclorato di magnesio

Si tratta di una trappola con perclorato di magnesio ($Mg(ClO_4)_2$). Questa sostanza è igroscopica, e si rivela particolarmente adatta in quanto, a differenza degli altri perclorati, non ha alcun effetto di tipo redox nei confronti dell'H_2S. Abbiamo realizzato un contenitore in teflon, con raccordi in teflon e tenute in viton, tutti materiali altamente compatibili con l'H_2S. La sezione della trappola è visibile nella Figura 2-1, mentre la foto delle due trappole realizzate è visibile nella Figura 2-2. Il motivo della realizzazione di due trappole è semplice: hanno capacità diversa (53.5 e 109.0 cm^3), in quanto hanno lunghezza diversa, e possono essere utilizzate sia singolarmente che in cascata, secondo le necessità.

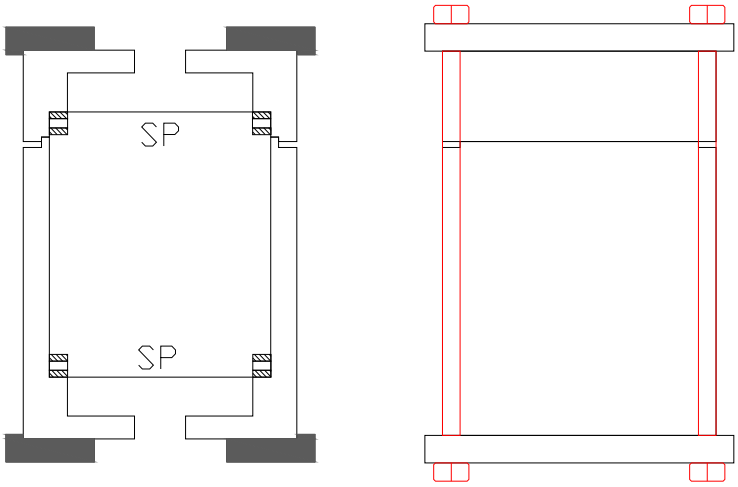


Figura 2-1: schema della trappola. SP Setto Poroso

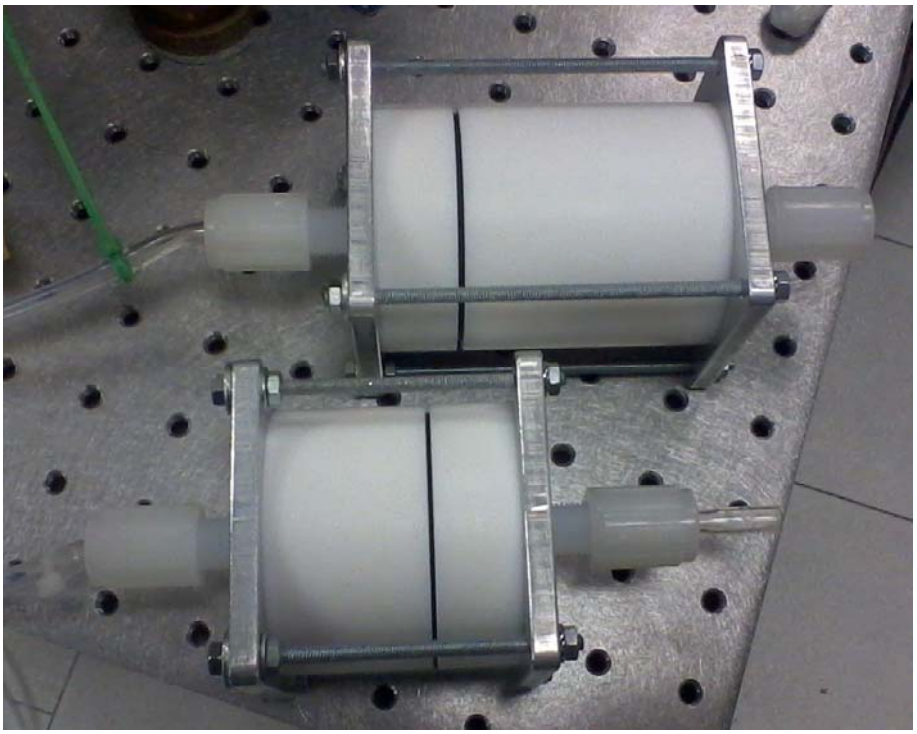


Figura 2-2: foto delle due trappole realizzate

Il setto poroso è di poliammide, con fori di 0.22 micron di diametro. Il perclorato di magnesio è racchiuso nella regione delimitata dai due setti.

2.2 Rimozione dell'H_2S

Per prima cosa abbiamo verificato se, ed eventualmente in che misura, l'H_2S viene rimosso dal campione di aria che passa attraverso la trappola. In tutte le misure che seguono è stata utilizzata la trappola più piccola. La prima verifica è stata fatta con una miscela campione della Air Liquide, di di H_2S in azoto. La concentrazione nominale è di 500 ppb, quella effettiva, certificata dal produttore, è 581 ppb ±10%. Lo strumento utilizzato è un misuratore commerciale in dotazione al partner EcoFutura. Lo schema dell'apparato usato è mostrato nella Figura 2-3.

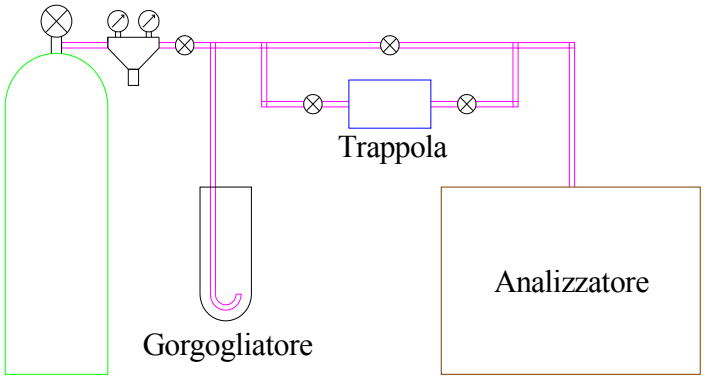


Figura 2-3: schema dell'apparato per il test della trappola con la miscela

Il campione attraversa la trappola per alcuni minuti, poi passa per un percorso alternativo, e poi il ciclo ricomincia. Il gorgogliatore serve ad evitare sovrappressioni, quando la trappola aumenta l'impedenza della linea di flusso del gas. Il risultato del test è mostrato nella Figura 2-4.

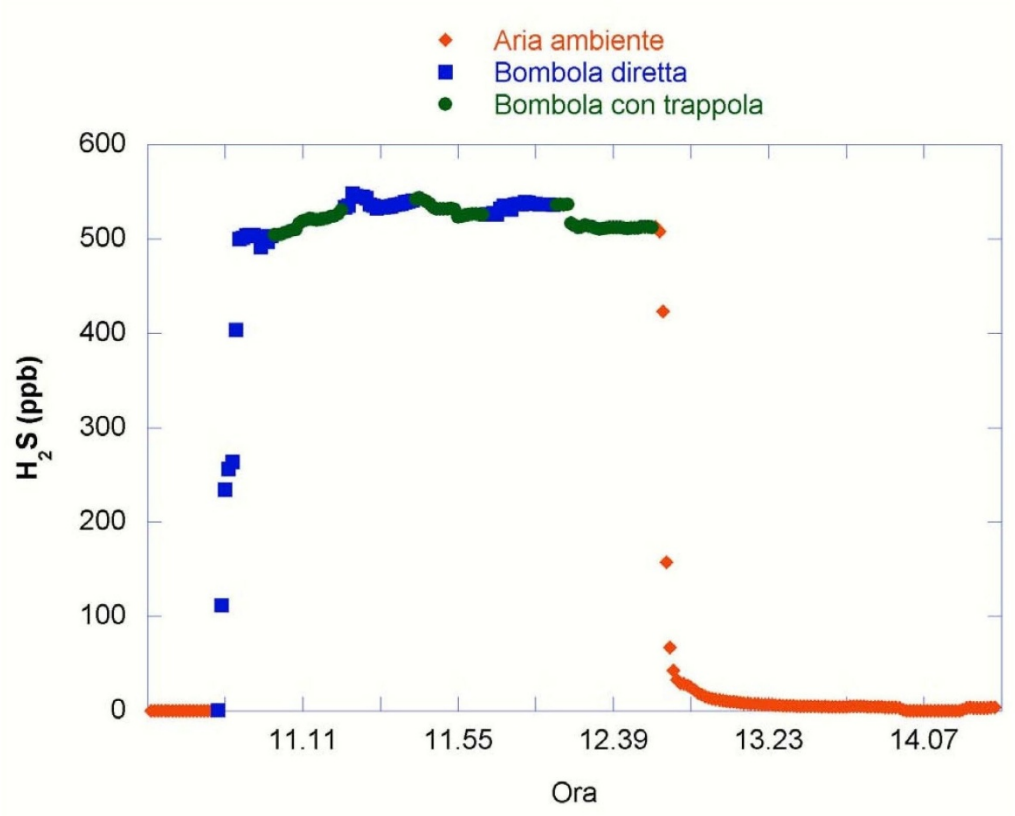


Figura 2-4: risultato del test della trappola con la bombola

La Figura 2-5 riporta espansa la parte significativa del grafico della Figura 2-4. Si vede prima di tutto che, a fronte di una concentrazione in ingresso costante, la lettura strumentale non lo è. Questo potrebbe essere dipeso dalla variazione di temperatura all'interno del furgone. La porta del furgone è stata quindi chiusa, per favorire la stabilizzazione in temperatura dello strumento. Inoltre, i valori "a regime" oscillano tra 520 e 540 ppb, contro i 581 attesi. Ciò può avere varie spiegazioni. Prima di tutto, lo stesso produttore attribuisce al dato certificato una incertezza del 10%, ovvero ±58 ppb. Quindi le misure rientrano in questa barra di errore.

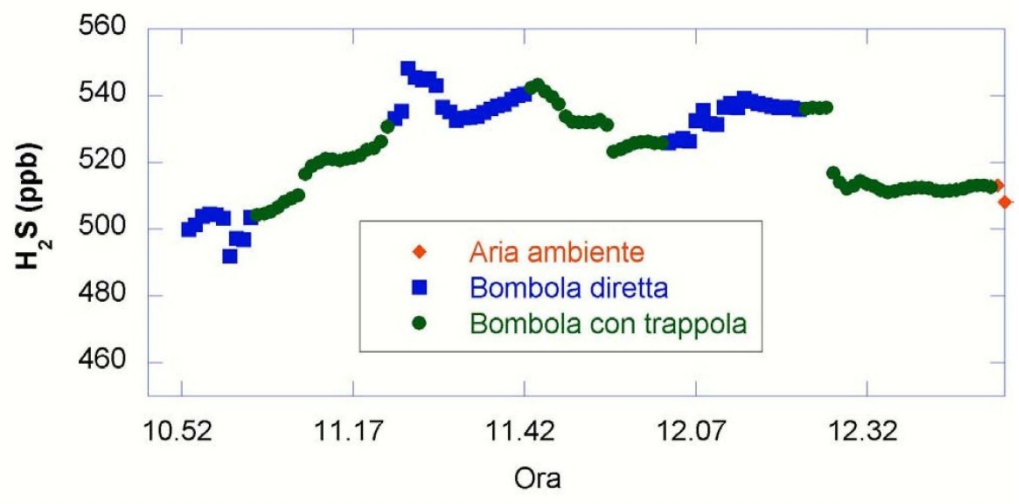


Figura 2-5: zoom del grafico della Figura 2-4.

Inoltre, la bombola è stata consegnata a maggio, mentre le misure sono state effettuate da fine settembre in poi. Ci può essere un effetto di invecchiamento della miscela, per cui parte dell'H_2S, ad esempio, aderisce alle pareti del contenitore.
Oggettivamente, non è facile stabilire l'effetto della trappola, ma l'impressione è che la trappola non condizioni particolarmente la misura. È importante però notare la fine del grafico della Figura 2-4. La lettura dello strumento, quando è stata staccata la bombola, non si è portata a zero, ma è rimasta a lungo intorno a 9 ppb.
Per ottenere altri risultati più significativi abbiamo pensato di realizzare una misura in campo, in una località ove la concentrazione di H_2S sia significativa, ma molto inferiore a 500 ppb. Per far questo abbiamo sfruttato la centralina ARPAT situata nel parcheggio del Consorzio Agrario di Piancastagnaio (SI). Abbiamo inserito la trappola tra la presa d'aria e l'ingresso dello strumento e, come nel caso precedente, abbiamo alternato periodi di presenza e periodi di rimozione della trappola. La Figura 2-6 mostra il risultato complessivo del test.
In questo caso, la presenza della trappola non sembra costituire una perturbazione significativa. La concentrazione dell'H_2S in aria è andata diminuendo nel corso delle misure (effetto avvertibile anche con il naso, per quanto ciò possa essere significativo), con un andamento ovviamente non lineare, legato all'emissione effettiva, ed alla direzione ed alla velocità del vento.
Il passo successivo è stato quello di verificare la eventuale riemissione di H_2S adsorbito nella trappola. Per fare ciò abbiamo inserito un gorgogliatore con acetato di zinco ($Zn(CH_3COO)_2$) 0.1 N prima della trappola, così da creare un'aria di zero.
Abbiamo osservato il decadimento esponenziale evidenziato in verde nella Figura 2-6, e dettagliato nella Figura 2-7. Il tempo di decadimento è 45.6 ± 1.4 s. Il valore asintotico di circa 2 $\mu g/m^3$ corrisponde allo zero dello strumento, controllato con una autocalibrazione nella notte precedente. Per decisione dell'ARPAT, le correzioni secondo la curva di calibrazione vengono fatte a posteriori. Possiamo concludere che le misure hanno dato esito positivo e che, fino a concentrazioni di poche decine di ppb, la trappola non influisce sulle letture.

2.3 Rimozione dell'acqua

Il test successivo è stato quello dell'efficienza nella rimozione dell'acqua. Per effettuarlo abbiamo utilizzato proprio l'apparato per il CRD a 1574 nm, accordando il laser su un assorbimento dell'acqua, e verificando di quanto si riduce tale assorbimento in presenza della trappola.
In pratica, abbiamo alternato le due trappole, una contenente perclorato di Mg ed una vuota, a monte dell'ingresso della cella. La ragione dell'utilizzo della trappola vuota è la presenza dei setti porosi, che filtrano le polveri dall'aria. Il campione era direttamente l'aria ambiente, e il flusso

attraverso la cella è stato mantenuto grazie ad una pompa a secco, che ha ridotto la pressione all'interno della cella di circa 10 mBar (vedi Figura 2-8).

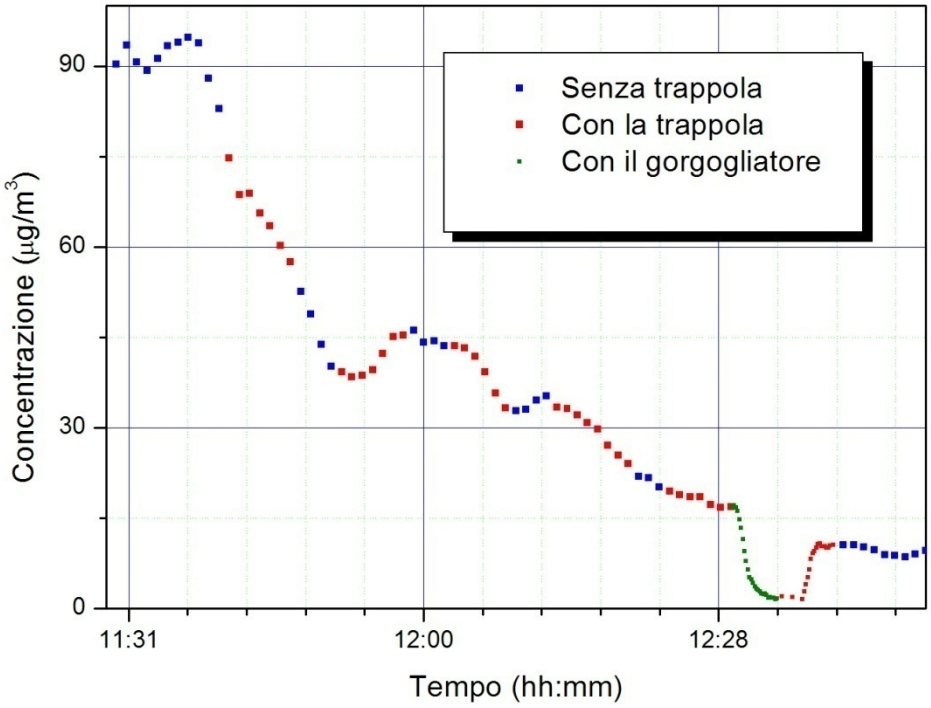


Figura 2-6: Letture dello strumento installato a Piancastagnaio.

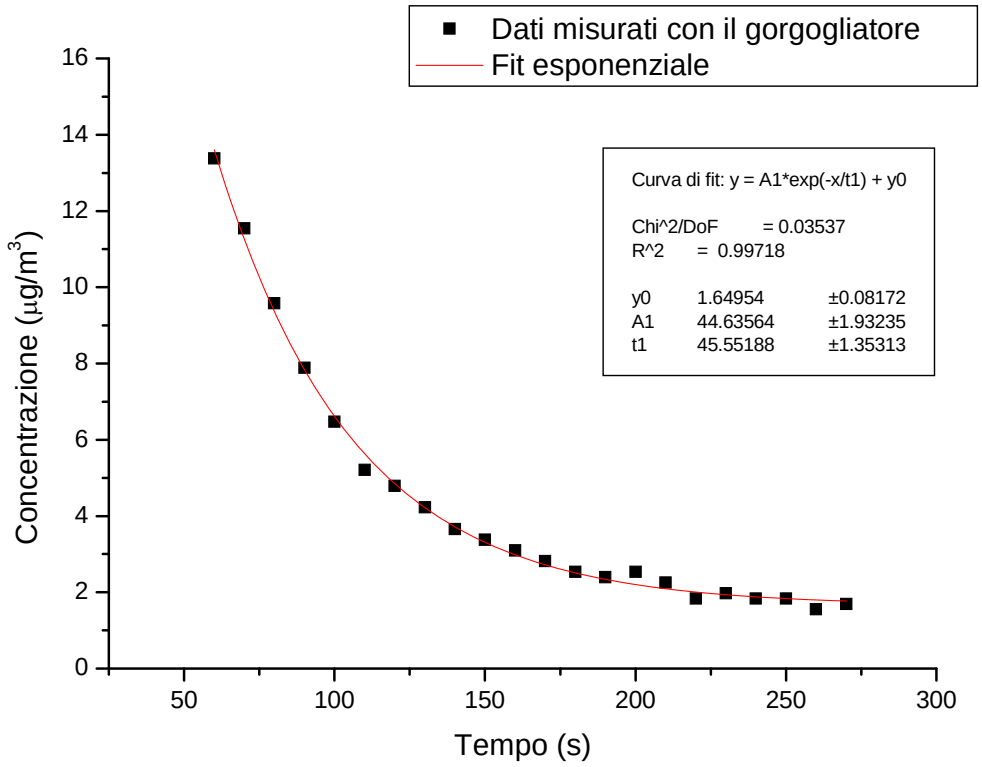


Figura 2-7: fit dell'andamento della lettura strumentale dopo l'inserimento del gorgogliatore.

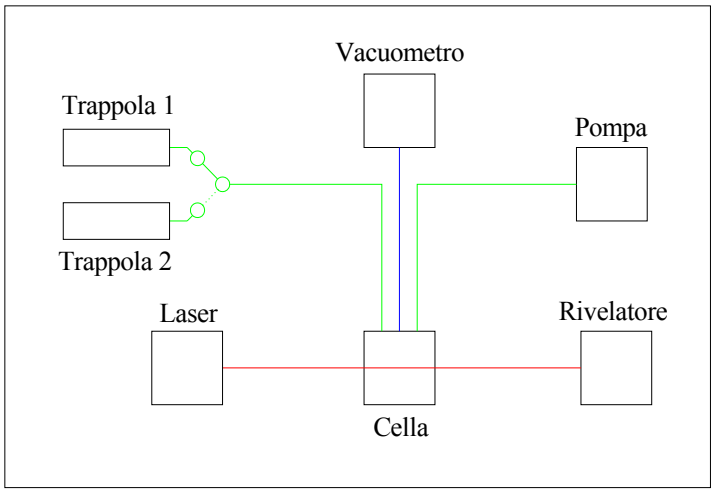


Figura 2-8: schema dell'apparato per la verifica della rimozione dell'acqua

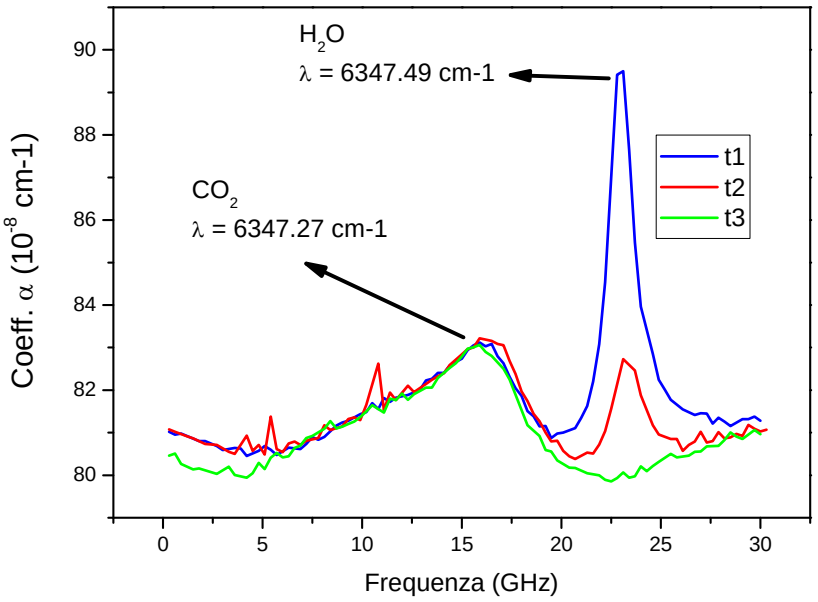


Figura 2-9: misura degli assorbimenti dell'acqua

Dopo aver misurato l'assorbimento dell'acqua da parte dell'aria ambiente (Figura 2-9, traccia blu), abbiamo inserito la trappola piena, mantenendo il flusso dell'aria. Abbiamo registrato ancora, in tempi successivi, i profili di assorbimento (Figura 2-9, tracce rossa e verde).
A proposito della Figura 2-9, anticipiamo brevemente quanto sarà riportato ampiamente nel rapporto dell'O.O. 6, circa i risultati delle misure. I profili registrati non presentano un fondo piatto, a causa di una frangia di interferenza ottica.
Dall'analisi dei grafici della Figura 2-9 si ricava che Il grafico blu (concentrazione iniziale dell'acqua) corrisponde ad una concentrazione di 5275 ppm, quello rosso a 1844 ppm. In quello verde, dal fit risulta che la concentrazione dell'acqua è inferiore a 40 ppm.

2.4 Conclusioni

Da quanto esposto si deduce che l'impiego di trappole come quella da noi realizzata è estremamente vantaggioso per le misure perché, a fronte di una sostanziale eliminazione dell'acqua dal campione, non viene rimosso l'H_2S.

3 La tecnica Cavity Ring Down (CRD)

Da oltre 20 anni la tecnica spettroscopica del cavity ring-down si è affermata come una delle più sensibili e facili da implementare per rivelare gas in tracce. Tale tecnica, pensata inizialmente per laser impulsati ed estesa, alcuni anni dopo, a laser ad onda continua (CW), si basa sull'accoppiamento, fino ad una soglia prefissata di riempimento, di luce in una cavità ottica risonante ad alta finesse, e sul successivo spegnimento della sorgente laser. La rivelazione dei fotoni che escono da uno degli specchi della cavità con andamento esponenziale nel tempo, permette di risalire alle perdite totali all'interno della cavità in ogni giro completo (round-trip) della luce. La costante di decadimento contiene l'informazione sulla riflettività degli specchi, se la cavità è vuota, a cui si aggiungono eventuali perdite per assorbimento, se la cavità contiene un gas risonante con la luce. Dal raffronto di questi due tassi di decadimento (Figura 3-1), si ottiene, per differenza, il coefficiente di assorbimento del gas e da questo, noti i parametri termodinamici (temperatura e pressione totale) e l'intensità della transizione spettroscopica osservata, la sua concentrazione.

I vantaggi di questa tecnica sono principalmente due. Da una parte il segnale rivelato è immune dal rumore di ampiezza della sorgente laser utilizzata per riempire la cavità, dall'altra si misura direttamente la concentrazione assoluta del gas in esame, senza bisogno di ulteriori calibrazioni. I requisiti necessari per implementare questa tecnica in modo efficiente sono principalmente due. Per massimizzare l'accoppiamento di luce nella cavità, è necessario disporre di un laser con larghezza di riga (stabilità in frequenza) nel tempo di decadimento della luce in cavità, pari o inferiore alla larghezza del modo risonante della cavità stessa, che nel caso di finesse molto elevate e lunghezze tipiche di decine di cm, può essere anche solo di pochi kHz. In caso contrario si accoppierà solo una parte della luce emessa dal laser, con conseguente riduzione del segnale rivelabile disponibile. Per ottenere una misura in regime di assorbimento lineare, bisogna accertarsi che l'intensità della luce in cavità sia molto minore dell'intensità di saturazione della transizione molecolare osservata.

Quest'ultimo punto, che normalmente viene considerato una limitazione, si può però aggirare e sfruttare come un vantaggio. Il nostro gruppo ha dimostrato recentemente (1), che in regime di assorbimento saturato si possono misurare contemporaneamente, in un singolo evento di decadimento della luce dalla cavità, sia le perdite dovute alla cavità stessa (riflettività degli specchi < 1), sia quelle del gas (assorbimento), senza bisogno di effettuare una misura differenziale su tempi molto più lunghi, la quale è intrinsecamente meno riproducibile. Tale tecnica è stata denominata saturated-absorption cavity ring-down (SCAR) e ha consentito, tra l'altro, di rivelare per la prima volta l'isotopologo dell'anidride carbonica con radiocarbonio ($^{14}C^{16}O_2$) (2) con una tecnica ottica alternativa sia alla spettrometria di massa con acceleratore (AMS), sia al metodo del conteggio dei decadimenti radioattivi con scintillatore liquido (LCS).

Il principio di funzionamento di tale tecnica si può riassumere come segue. Al momento dello spegnimento della luce, l'intensità in cavità è molto maggiore di quella di saturazione della transizione molecolare, ottenendo una condizione di quasi trasparenza del gas. Durante il decadimento della luce, l'intensità in cavità diminuisce sempre di più, fino a scendere sotto il livello di saturazione. A questo punto il gas ricomincia ad assorbire in modo significativo e le sue perdite si aggiungono a quelle dovute agli specchi. La curva di decadimento, che in regime lineare sarebbe un'esponenziale ideale, viene deformata nel regime non-lineare appena descritto e la variazione del tasso di decadimento tra la prima parte e l'ultima contiene proprio l'informazione cercata: il coefficiente di assorbimento del gas (Figura 3-2).

La tecnica SCAR consente di ottenere sensibilità migliori (anche 20 volte) del CRD convenzionale, al prezzo, però, di una più complicata analisi dati e di una sorgente in grado di fornire potenza accoppiata in cavità sufficiente a saturare la transizione molecolare osservata.

Per gli scopi del progetto, era necessario dimostrare la realizzazione, anche in stadio prototipale, di uno strumento in grado di essere ingegnerizzato per il trasporto e il funzionamento sul campo di misura. Per questo motivo e per la sua semplicità di funzionamento, abbiamo preferito puntare sul

CRD convenzionale. Inoltre, non erano disponibili in letteratura dati certi sulla potenza necessaria per saturare le transizioni dell'H_2S a 1.57 μm.

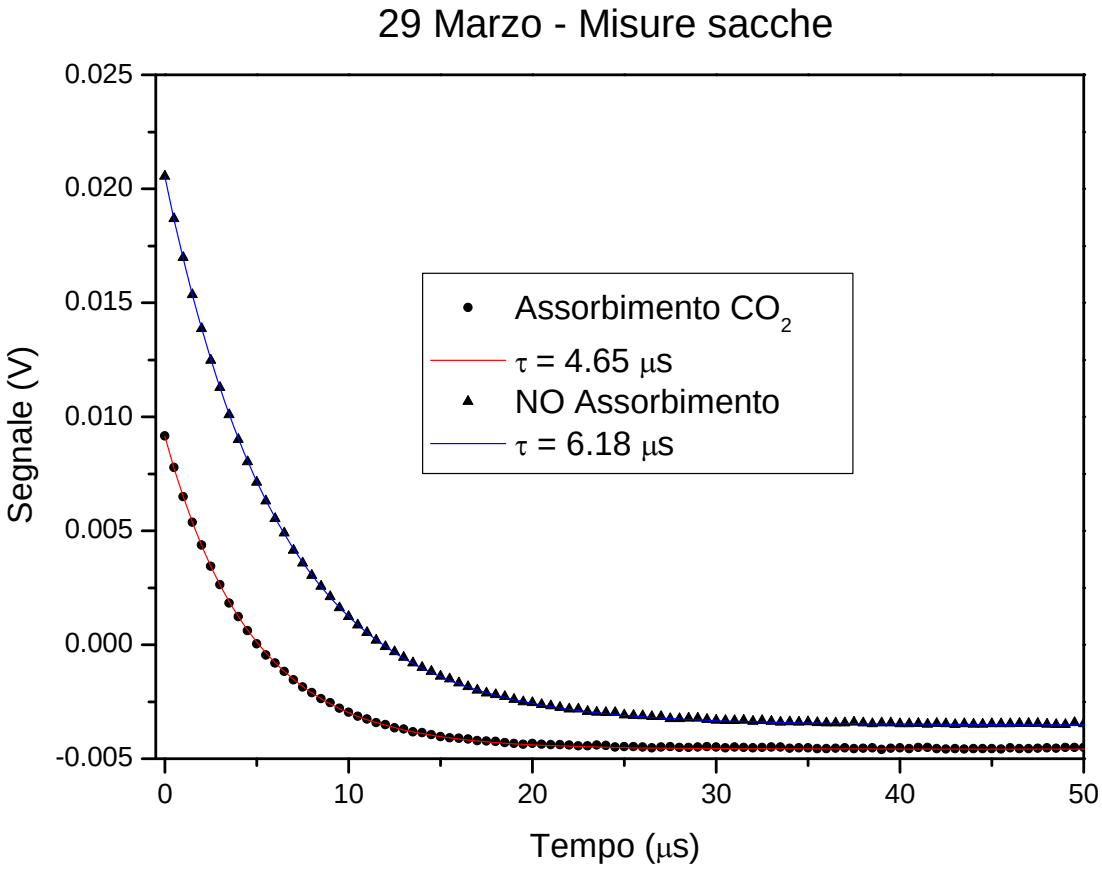


Figura 3-1: grafico del segnale CRD su un assorbimento della CO_2 e senza assorbimenti.

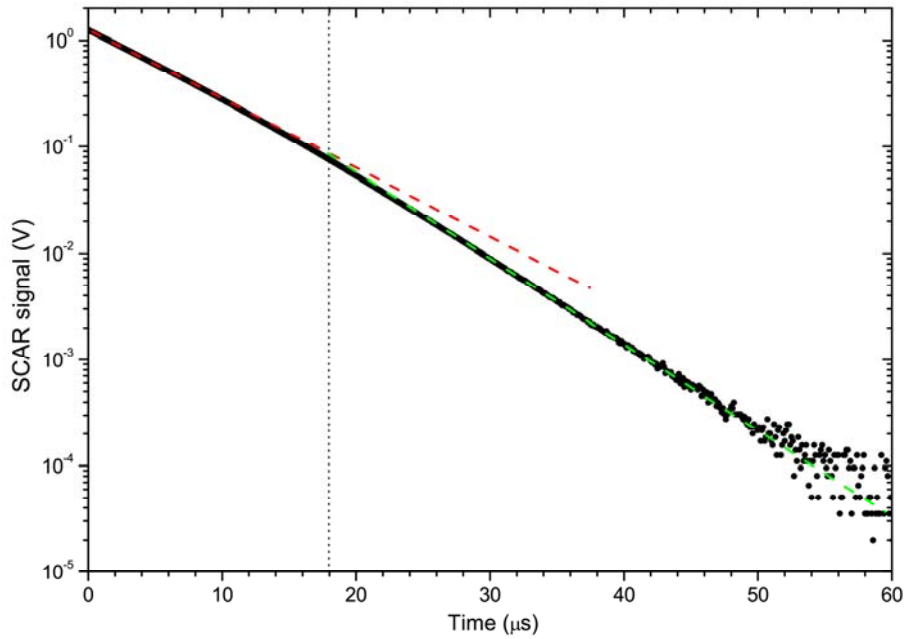


Figura 3-2: grafico del segnale SCAR con gas assorbente

3.1 Laser DFB nel vicino infrarosso

3.1.1 Laser

Poiché nella regione del vicino IR ci sono due bande di asorbimento dell'H_2S (intorno a 1570 e a 2640 nm), abbiamo studiato la possibilità di utilizzare entrambe. Ciò richiede due laser diversi. La sorgente ideale ha una potenza sufficiente (> 1 mW), una qualità di fascio tale da poter essere adattata efficacemente alla cavità ottica, e funzionare ad una temperatura raggiungibile con un sistema Peltier.

A 1570 nm il laser selezionato è stato il seguente:
Fornitore: Laser Components (D)
Modello: SPECDILAS-D-1575.5-MTEBTF-(E)
Lunghezza d'onda: 1575.5 nm
Potenza di uscita: > 3 mW
Selezione della lunghezza d'onda: Distributed Feedback Laser
Uscita: fibra ottica
Contenitore: butterfly 14 pin

A 2640 nm il laser selezionato è stato il seguente:
Fornitore: Nanoplus GmbH (D)
Modello: DFB-220260
Lunghezza d'onda: 2640 nm
Potenza di uscita: 2 mW
Selezione della lunghezza d'onda: Distributed Feedback Laser
Uscita: propagazione libera
Contenitore: TO5 6 pin

Il primo laser presenta un indubbio vantaggio sul secondo per quanto riguarda la qualità del fascio. Infatti, all'uscita della fibra, il fascio ha una simmetria assiale, mentre l'altro ha un profilo ellittico. Ciò troverà riscontro nel Par. 3.1.7.

3.1.2 Celle di assorbimento

1576 nm

La cavità per il CRD si basa su quella della ditta CRD Optics (USA) (Figura 3-3) ed ha le seguenti caratteristiche:
2 specchi con substrato in fused silica piano-concavo
diametro: 1"
spessore: 6.35 mm
raggio di curvatura: 1 m
coating dielettrico AR sulla faccia piana (con riflettività residua non dichiarata)
coating dielettrico HR sulla faccia concava (con riflettività 99.995% a 1560 nm)

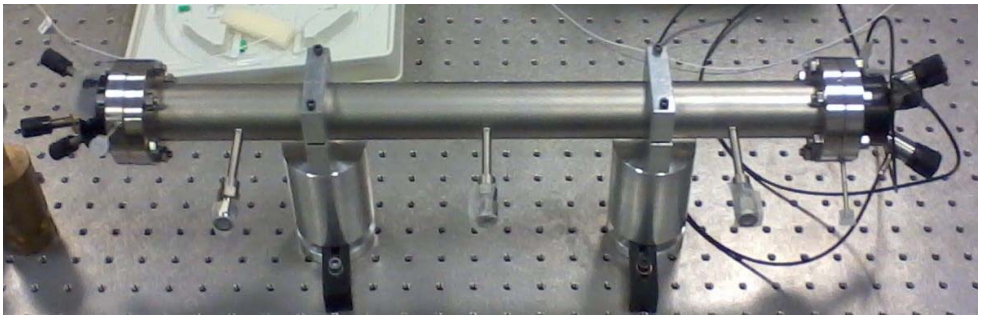


Figura 3-3: Foto della cavità venduta dalla CRD Optics



Figura 3-4: Foto dei montaggi per gli specchi

I porta-specchi (Figura 3-4) con flangia da vuoto CF 2.75" sono dotati di 3 viti con passo 1/80" che premono ciascuno specchio su un O-ring di viton. Uno dei 2 porta-specchi è anche dotato di 3 trasduttori ibridi, cioè micrometro/PZT, ciascuno con corsa totale di 4mm/15 μm, per l'allineamento fine della cavità. I componenti commerciali essenziali sono proprio questi portaspecchi. Per questo motivo, essi sono stati acquistati negli Stati Uniti, mentre il corpo della cella è stato realizzato da un'officina italiana. Il risultato è visibile nella Figura 3-5.


Figura 3-5: Cella realizzata

Siccome la distanza tra gli specchi è 500 mm, i modi longitudinali hanno una spaziatura FSR=c/2L=300 MHz e ci troviamo nella condizione particolare in cui esistono modi trasversi degeneri con FSR=c/6L=100 MHz. Nella procedura di allineamento, questa caratteristica aiuta a capire quando il fascio laser è allineato lungo l'asse della cavità, condizione nella quale i modi trasversi svaniscono, se il mode-matching del fascio incidente con la cavità è stato ben curato. Inizialmente abbiamo acquisito misure con questa lunghezza di cavità, poi l'abbiamo allungata con uno spaziatore da 1", per rompere la degenerazione tra modi longitudinali e trasversi che poteva avere anche qualche controindicazione.

2640 nm

Anche in questo caso, i portaspecchi sono stati acquistati dalla ditta CRD Optics (USA) ed hanno le stesse caratteristiche meccaniche di quelli per l'altra lunghezza d'onda. Gli specchi hanno invece le seguenti caratteristiche:

substrato in ZnSe piano-concavo

diametro: 1"

spessore: 6.35 mm

raggio di curvatura: 1 m
coating dielettrico AR sulla faccia piana (con riflettività residua non dichiarata)
coating dielettrico HR sulla faccia concava (con riflettività 99.98% a 2640 nm)

3.1.3 Rivelatori

1576 nm

Il rivelatore è un fotodiodo PIN InGaAs (Hamamatsu, mod. G10899-01K) con le seguenti specifiche:
diametro dell'area sensibile: 1 mm
responsività (@ 1550 nm): 1 A/W
noise-equivalent power (NEP): 20 $pW/Hz^{1/2}$
frequenza di cut-off: 45 MHz
Per il CRD è necessario disporre di un sistema di rivelazione (fotodiodo+preamplificatore) con tempo di risposta molto più breve di quello di ring-down, per misurare un segnale di decadimento della luce non alterato dal rivelatore stesso. A tale scopo abbiamo realizzato un preamplificatore a transimpedenza che contropolarizza il fotodiodo e converte la fotocorrente in un segnale di tensione secondo il fattore di conversione 600 V/A, corrispondente ad una responsività complessiva di 600 V/W. Tale fattore è stato scelto mediando tra una alta responsività ed un tempo di risposta sufficientemente breve (~1 μs) rispetto al tempo di ring-down (~40 μs).

2640 nm

Il rivelatore è un fotodiodo HgCdTe (Vigo, mod. PVI-4TE-3.4-1x1-TO8-Al_2O_3-35), con le seguenti specifiche:
diametro dell'area sensibile: 1 mm;
responsività (@ 3400 nm): 0.8 A/W;
noise-equivalent power (NEP): 50 $pW/Hz^{1/2}$;
tempo di risposta: 20 ns
Il fotodiodo è dotato di un preamplificatore (Vigo, mod. MIPDC-F-10) con banda DC-10 MHz e di un controller per la stabilizzazione in temperatura a 190 K (Vigo, mod. STCC-04-09-4A-80) con raffreddamento termoelettrico a 4 stadi Peltier. Anche in questo caso il tempo di risposta del sistema di rivelazione è molto più rapido del tempo di ring-down. (~0.03 μs).

3.1.4 Elettronica di acquisizione e processamento

I segnali sono stati acquisiti con un oscilloscopio digitale Handyscope HS3. Questo oscilloscopio non ha un proprio display, ma viene collegato via USB ad un computer, che gli fornisce anche l'alimentazione.
Le caratteristiche del modello in nostro possesso sono:
Frequenza di campionamento 0.01 Hz÷25 MHz
Risoluzione 12 bit (nativa, può fornire dati fino a 16 bit, mediando su più segnali, e sovracampionando se necessario e possibile)
Numero di canali 2
Campo di tensione in ingresso 0.4÷80 V
Accuratezza 0.2% ± 1 LSB
Dati memorizzabili 128 kS
Generatore di forma d'onda fino a 2 MHz, con risoluzione 14 bit
L'oscilloscopio è stato testato sul coss-talk tra i due canali, che è risultato essere inferiore al mV.
Questo oscilloscopio permette di acquisire senza problemi i segnali di CRD. Infatti la risoluzione temporale è 40 ns, ed il massimo numero di campioni salvaro è 130.000, per un totale di 5.2 ms, ben

al di sopra del tempo necessario alla misura, che non supera i 500 μs.

Il computer è il Fit-PC2i, della israeliana Compulab. Esso ha le seguenti caratteristiche:
CPU: Intel Atom Z550 2 GHz
RAM: 2GB DDR2-533 on-board
HDD: 250 GB, 2.5"
Scheda video: Intel GMA500. Uscita ad alta risoluzione (1920x1200) con connettore HDMI Connettore per microfono e cuffia
Connessioni di rete: 2x1000 BaseT Ethernet, 802.11n WLAN
USB: 4 porte USB 2.0
Porta Seriale: RS232 full UART
Per il collegamento con periferiche GPIB è stato utilizzato un convertitore USB-GPIB, nn potendo materialmente inserire una scheda GPIB all'interno del computer.

3.1.5 Software

Il software installato nel computer deve permettere di limitare al minimo, se non di annullare, le operazioni manuali da parte dell'operatore.
L'oscilloscopio utilizzato è completamente programmabile in modo remoto. Gli alimentatori dei laser possono essere remotizzabili, anche se il modello attualmente in uso nella fase di ricerca e sviluppo è un alimentatore standard per usi di laboratorio costruito presso l'officina elettronica del LENS che attualmente non dispone di interfaccia con il computer.
Ovviamente, prima del software definitivo è stato preparato un programma da laboratorio, che permette la variazione in corso d'opera di vari parametri, al fine della loro ottimizzazione. Una parte del "listato" LabVIEW è mostrato a titolo di esempio nella figura X1. L'architettura di tale software può essere schematizzata come segue:

1 - Controllo e/o azzeramento preliminare dell'oscilloscopio e del generatore di funzione in esso integrato;
2 - Impostazioni dei parametri iniziali sia per l'oscilloscopio che per il generatore di funzione;
3 - Impostazione dei parametri della misura;
4 - Funzionamento di oscilloscopio e generatore di funzione;
5 - Eventuale processamento del segnale acquisito;
6 - Visualizzazione real-time di alcuni parametri della misura;
7 - Salvataggio dei dati.

Una parte del programma, in formato LabVIEW, è illustrata nella Figura 3-6. Nella fase 1 viene controllato se l'oscilloscopio Handyscope HS3 comandato dal PC è collegato e se la comunicazione e l'inizializzazione sono possibili. Se per esempio l'oscilloscopio non è collegato, il software verrà terminato prima del tempo data l'ovvia impossibilità di acquisire dati.
Una volta terminata questa fase si passa alla successiva, in cui i parametri e i settaggi dello strumento vengono inizializzati. Poiché questi parametri sono quelli che non vengono mai cambiati durante la misura, essi sono scritti direttamente all'interno del codice e non è possibile modificarli quando il programma è in azione. Fanno parte di questi settaggi ad esempio la risoluzione dell'oscilloscopio (8-12-14-16 bit), i canali che vengono utilizzati durante la misura, il tipo di trigger, la modalità di utilizzo del generatore di funzione, il tipo di funzione che sarà generata e l'inizializzazione dello stesso.
La fase 3 è simile alla fase precedente, ma questa volta i parametri su cui si agisce sono presenti nel'interfaccia grafica del software e possono essere modificati direttamente dall'operatore prima di avviare la misura. Sono modificabili per esempio il fondo scala dell'acquisitore, il livello di trigger, il numero di medie, i passi della scansione e così via.

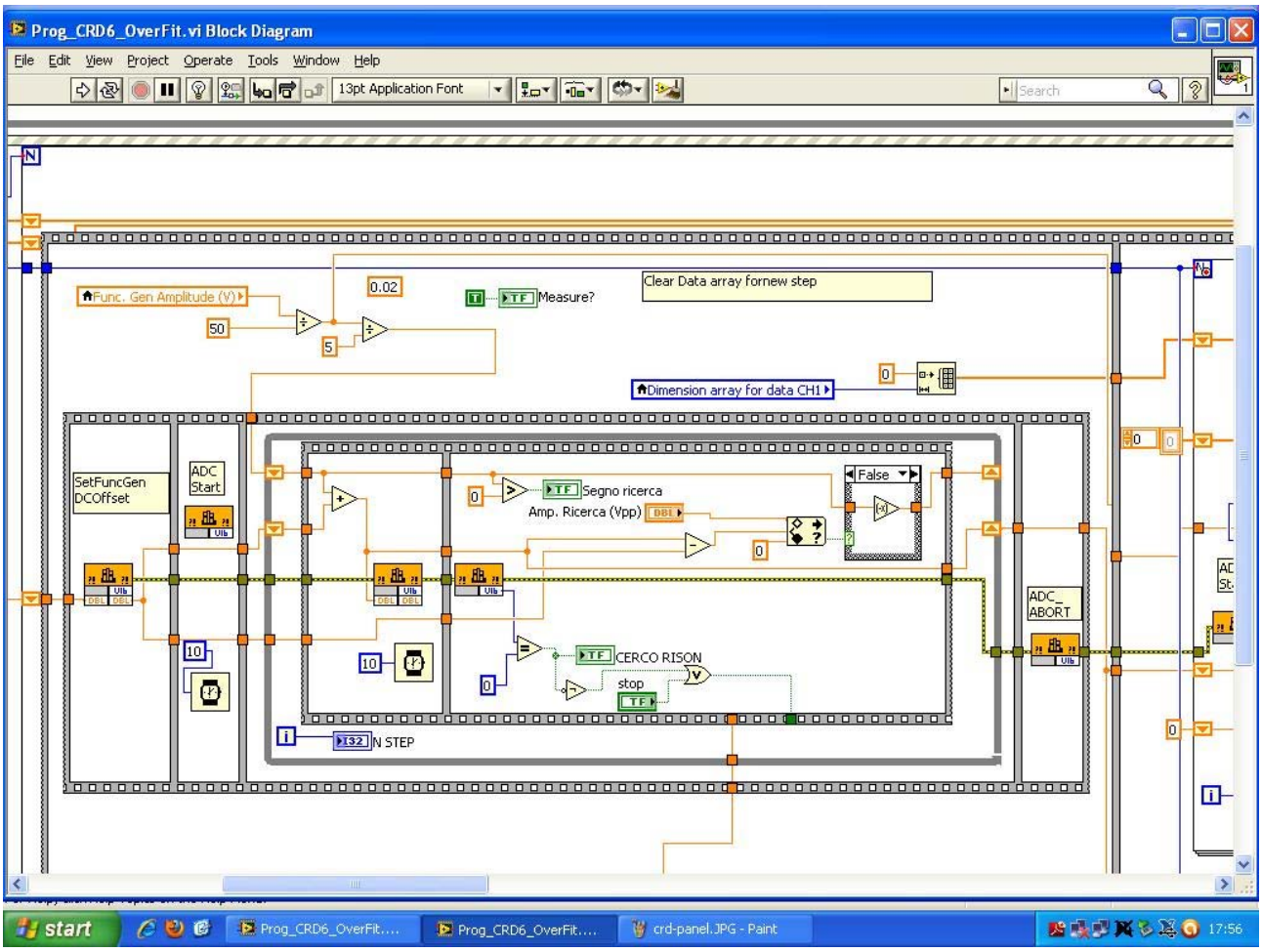


Figura 3-6: Parte del programma di gestione dell'acquisizione dati.

La fase 4 è essenzialmente quella della misura vera e propria. L'algoritmo controlla contemporaneamente il generatore di funzione e l'oscilloscopio in modo da realizzare in maniere automatica la misura. Questa parte del software è sicuramente la più articolata e complessa.
La misura viene effettuata in questo modo: per effettuare la scansione della cavità si è scelto di modificare la corrente fornendo una rampa al laser. Per tale operazione si utilizza un generatore di funzione Agilent 33120A che attualmente è impostato manualmente ma è controllabile in remoto via GPIB o RS232.
Non appena la cavità è sufficientemente piena di luce il segnale del fotodiodo supera una soglia prestabilita, e la frequenza del laser è spostata di un valore predeterminato. Questa operazione viene effettuata in maniera analogica, da un circuito costituito in prima approssimazione da un relè e da un fet posto in parallelo al laser. In pratica questo circuito sottrae parte della corrente al laser, riducendone la lunghezza d'onda emessa. Tale circuito fornisce anche un segnale di trigger che viene mandato all'ingresso "trigger digitale" dell'Handyscope. A questo punto l'oscilloscopio acquisisce il segnale di ring-down. Tale operazione viene ripetuta un numero opportuno di volte, nel caso in cui sia richiesta una misura mediata (nella prassi almeno un centinaio di volte).
Il programma è inoltre provvisto di un algoritmo che mantiene in risonanza la cavità con il laser. Di fatto è applicata una piccola modulazione al laser in modo tale che oscilli intorno alla frequenza di risonanza. Tutte le volte che si ha un segnale di trigger, il programma legge, sul secondo canale dell'oscilloscopio, il valore di tensione a cui è la modulazione, ed applica una opportuna correzione per riportare a zero questo valore, in modo tale che la frequenza di risonanza si trovi sempre nel centro della modulazione.

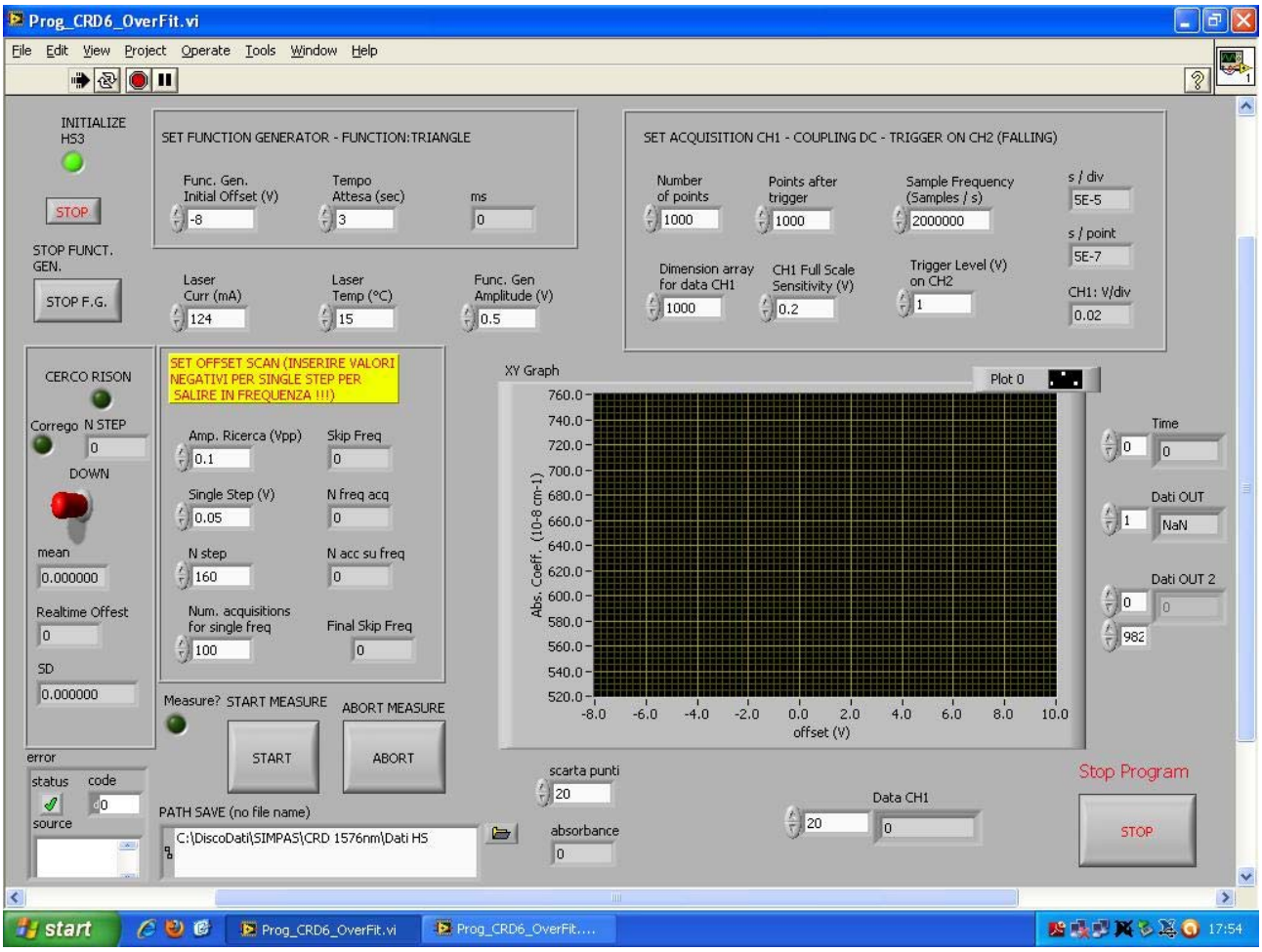


Figura 3-7: Interfaccia utente del programma di gestione delle misure del CRD

Questo algoritmo è importante per non perdere la risonanza laser-cavità a causa di drift termici e poter mediare per parecchi eventi su una singola frequenza. Una volta fatte le N medie si deve passare alla frequenza successiva mediante un sistema di ricerca della risonanza.
Per passare alla frequenza successiva il programma, dopo che sono state fatte le N medie, aggiunge un offset calibrato alla rampa generata dall'oscilloscopio, in modo tale da fare un salto di solo mezzo free spectral range della cavità; successivamente aggiunge piccoli valori pari a un decimo della modulazione fino a che non si ha di nuovo un segnale di trigger e la misura ricomincia. Questo algoritmo è stato ben calibrato per evitare che il salto di frequenza sia doppio, in questo modo si garantisce l'equidistanza in frequenza (pari a un free spectral range della cavità) fra una media e l'altra.
Una volta ritrovata la risonanza ed effettuata la misura come descritto in precedenza si passa allo step successivo e così via fino al completamento della scansione del profilo della riga in esame.
Nella fase 5 sul segnale acquisito vengono effettuate delle operazioni matematiche al fine di eliminare eventuali quelle tracce in cui siano emersi dei problemi durante l'acquisizione e vengono effettuate le medie e i fit dei dati acquisiti.
Nella fase 6 i dati acquisiti nella fase 4 e quelli processati nella fase 5 vengono visualizzati all'interno dell'interfaccia grafica o sotto forma di numero oppure in forma grafica in modo da poter controllare sommariamente l'andamento della misura durante la stessa e poter intervenire qualora fosse necessario.
Nell'ultima fase, al termine della singola misura, i dati acquisiti e processati vengono salvati su disco. Questo avviene passo passo, in modo tale che, in caso di blocco della macchina, i dati della

misura effettuata fino a quel momento non siano persi, e per non saturare la memoria RAM della macchina. L'interfaccia utente di questo programma è mostrata nella Figura 3-7.

3.1.6 Programma per l'analisi dati del segnale CRD e calcolo del Mixing Ratio di H_2S

E' stato implementato un programma in Matlab per analizzare il segnale di CRD acquisito dall'oscilloscopio e per calcolare il Mixing Ratio relativo alla concentrazione di H_2S presente nel campione sotto esame.
Il programma esegue i seguenti comandi:

1) Acquisisce il file, precedentemente salvato dal programma in LabVIEW, che contiene i vari segnali di CRD registrati spostando ogni volta la frequenza del laser di un Free Spectral Range della cavità.
2) Per ogni segnale di CRD viene fatto un fit secondo la funzione esponenziale *F(x)*:

$$F(x) = B \cdot \ Exp\left(-\frac{x}{\tau}\right) + Off$$

con *B*, τ e *Off* parametri del fit. Il parametro τ (espresso in secondi) rappresenta il tempo di vita media del fotone in cavità
3) Per ogni segnale di CRD viene calcolato il coefficiente di assorbimento α:

$$\alpha = 1/(c \cdot \ \tau)$$

espresso come 10^{-8} cm^{-1} (dove *c* è la velocità della luce).
4)Viene definita una scala relativa di frequenza (in GHz) in cui la differenza fra ogni punto è uguale al Free Spectral Range della cavità e il numero di punti è pari al numero di segnali di CRD acquisiti

5) Viene salvato e plottato α al variare della frequenza *x*: *α(x)*.

6) Viene fatto il fit del segnale *α(x)* secondo la funzione *G(x)* data dalla somma di tre termini:

$$G(x) = (P1 \cdot \ x + P2) + \left[A_{fr} \ \cdot Sin\left(2\pi \frac{x - \varphi_{fr}}{T_{fr}}\right)\right] + \left[\frac{A}{\pi \cdot \gamma}\left(\frac{1}{1 + \frac{x - x_c}{\gamma}}\right)^2\right]$$

dove:
- il primo termine (con parametri del fit *P1* e *P2*) simula un'eventuale crescita lineare del segnale (dovuta all'aumento della potenza del laser al variare della corrente di pompaggio e quindi della frequenza) ;
- il secondo termine simula una frangia ottica di ampiezza A_{fr}, fase φ_{fr} e periodo T_{fr};
-il terzo termine simula un'assorbimento lorentziano con area *A*, frequenza centrale x_c e semi-larghezza a metà altezza γ;
7) Vengono sottratti dai dati sperimentali *α(x)*, sia l'andamento lineare sia la frangia (calcolati secondo i parametri del fit):

$$sig(x) = \alpha(x) - G(x, A = 0) = \alpha(x) - (P1 \cdot \ x + P2) - \left[A_{fr} \ \cdot Sin\left(2\pi \frac{x - \varphi_{fr}}{T_{fr}}\right)\right]$$

8) Viene fatto nuovamente il fit del segnale *sig(x)* con una Lorentziana semplice:

$$L(x) = \frac{A}{\pi \cdot \gamma}\left(\frac{1}{1 + \frac{x - x_c}{\gamma}}\right)^2$$

I parametri *A*, γ e x_c risultano compatibili con quelli ottenuti al punto 6, ma l'errore sul parametro risulta ridotto

9) In base al parametro *A* (corrispondente all'area dell'assorbimento) viene calcolata la concentrazione *N* di H_2S come:

$$N = \frac{A}{S \cdot c}$$

dove c è la velocità della luce e S è l'intensità della riga sotto esame (tabulata nei database molecolari che si trovano in letteratura). Nel nostro caso, per la riga di H_2S a 6344.0 cm^{-1}, abbiamo: S=17.12 $10^{-23} cm^{-1}/(mol\ cm^{-2})$.

10) Viene calcolato il Mixing Ratio *MR* legato alla concentrazione di H_2S:

$$MR = \frac{N}{N_0}\frac{T}{T_0}\frac{P_0}{P}$$

dove N_0 =2.479 1019 cm^{-3} (Numero di Loschmidt), T_0= 296 K e P_0 = 1 atm. *T* e *P* sono i valori di temperatura e pressione del campione sotto esame e *N* è il valore di concentrazione.

3.1.7 Test dei laser ed accoppiamento alla cavità

Per far risuonare un fascio laser all'interno di una cavità (come richiesto nelle tecniche di CRD) è necessario fare in modo che le caratteristiche ottiche del fascio laser si adattino alle caratteristiche ottiche della cavità. Questa procedura è nota come "mode-matching".
La radiazione emessa da una sorgente laser può essere approssimata da un fascio gaussiano, ovvero da un fascio il cui profilo di intensità su un piano perpendicolare alla direzione di propagazione segue una distribuzione gaussiana. Per un fascio gaussiano, a lunghezza d'onda λ, l'andamento della dimensione del fascio in funzione della posizione "z" lungo l'asse di propagazione è descritta da:

$$\boldsymbol{w(z) = w_0\left[1 + \left(\frac{z\lambda}{\pi w_0^2}\right)^2\right]} \qquad \textbf{3-1}$$

dove $2 \cdot w(z)$ rappresenta la dimensione del fascio lungo una direzione perpendicolare alla propagazione ("spot size"). Per $z = 0$ il fascio ha la sua dimensione minima w_0, nota come "waist".
Per lo stesso fascio gaussiano l'andamento del raggio di curvature del fronte d'onda a variare di *z* è dato da:

$$\boldsymbol{R(z) = z\left[1 + \left(\frac{\pi w_0^2}{z\lambda}\right)^2\right]} \qquad 3\text{-}2$$

La procedura di mode-matching consiste nel modificare le proprietà ottiche del fascio gaussiano che entra in cavità, ovvero raggio di curvatura e waist, in modo da farle coincidere con le proprietà ottiche di un fascio che può risuonare all'interno della cavità, e che dipendono dalle caratteristiche della cavità stessa.
Nel nostro caso particolare, in entrambe le tecniche di CRD a 1575 nm e 2640 nm, la cavità ottica è costituita da due specchi piano-concavi con raggio di curvatura R_c pari a 1 m, posti a una distanza *L* di 0.5 m (R_c=1 m, *L*=0.5 m). Per risuonare in cavità un fascio deve avere il waist posizionato nel centro della cavità e il raggio di curvatura per $z = \pm L/2$ uguale al raggio di curvatura degli specchi.
Risolvendo l'equazione

$$\boldsymbol{R\left(z = \frac{L}{2}\right) = R_c} \qquad 3\text{-}3$$

è possibile ricavare il waist w_{0c}, associatoalla cavità, in funzione di *Rc*, *L* e λ. Secondo questa equazione otteniamo che i fasci che risuonano in cavità devono avere un waist circolare di raggio 466 μm (per il CRD a 1575 nm) e 603 μm (per il CRD a 2640 nm).
Nel nostro caso dobbiamo anche tener conto del fatto che la presenza di specchi piano-concavi ha, sul fascio in ingresso, l'effetto di una lente divergente con focale negativa. Quando un fascio gaussiano attraversa una lente di focale *f*, il suo raggio di curvatura R_{in} viene modificato secondo la legge:

$$\boldsymbol{R_{out} = \frac{R_{in} f}{f - R_{in}}} \qquad 3\text{-}4$$

Dobbiamo quindi calcolare come deve essere il fascio entrante in cavità, perché una volta attraversato lo specchio piano-concavo (assimilabile ad una lente divergente), il fascio abbia un waist nel centro della cavità e con le dimensioni calcolate precedentemente.
Nella Tabella 3-1 riassumiamo, per entrambe le tecniche di CRD, quali debbano essere le caratteristiche ottiche di un fascio laser per risuonare nelle nostre cavità.
Per effettuare la procedura di mode-matching deve essere analizzato il fascio laser di ogni set-up di CRD e deve essere implementato un programma che trovi il miglior sistema di lenti in grado di trasformare il fascio laser in un fascio che risuoni in cavità, cioè in un fascio con waist pari a w_{fin}, posizionato a distanza *d1* dallo specchio di ingresso della cavità. Ovviamente tale programma deve tenere conto del tipo di lenti a disposizione e deve cercare anche di minimizzare le distanze in gioco, per rendere l'apparato il più compatto possibile.

Mode matching per CRD a 1575 nm

Nel caso del CRD a 1575 nm la sorgente laser è in fibra e quindi il fascio uscente è circolare. Da un'analisi del fascio risulta che il waist ha un raggio di 460 μm e si trova all'interno della fibra a 465 mm dall'uscita del collimatore.

Tabella 3-1: Parametri ottimali del fascio

CRD @ 1575 nm	
lunghezza d'onda λ	1575 nm
lunghezza cavità *L*	500 mm
raggio di curvatura specchi R_c	1 m
focale (effetto lente divergente dovuta alla presenza di uno specchio piano-concavo in SiO_2)	-2270 mm
waist della cavità w_{0c}	466 μm
waist del fascio entrante in cavità w_{fin}	414 μm
posizione del waist del fascio entrante in cavità – distanza dallo specchio di ingresso d_1	284 mm
CRD @ 2640 nm	
lunghezza d'onda λ	2640 nm
lunghezza cavità *L*	500 mm
raggio di curvatura specchi R_c	1 m
focale (effetto lente divergente dovuta alla presenza di uno specchio piano-concavo in ZnSe)	-694 mm
waist della cavità w_{0c}	603 μm
waist del fascio entrante in cavità w_{fin}	403 μm
posizione del waist del fascio entrante in cavità – distanza dallo specchio di ingresso d_1	272 mm

Il mode matching si ottiene utilizzando due lenti di BK7 nella seguente configurazione: prima lente di focale f_1=750 mm posta a 660 mm dal waist del fascio laser; seconda lente di focale f_2= 1000 posta a 40 mm dalla prima lente. In uscita da un tale sistema di lenti avremo un fascio con un waist di raggio $w_{0(LASER)}$ = 413 μm, posto ad una distanza d_{LASER} = 603 mm dalla seconda lente. Confrontando tale risultato con i dati riportati nella tabella precedente, prima di tutto si osserva un ottimo accordo (entro 1 μm) fra $w_{0\ LASER}$ = 413 μm e w_{fin} = 414 μm. Inoltre si ottiene un'informazione riguardo al posizionamento della cavità per CRD, in quanto lo specchio di ingresso dovrà essere posto a 319 mm ($d_{LASER} - d_1$) dalla seconda lente.

Mode matching per CRD a 2640 nm

Nel caso del CRD a 2640 nm la sorgente è un laser DFB non in fibra. In questo caso la geometria non simmetrica della faccia di emissione del laser fa sì che il fascio di uscita abbia forma ellittica e presenti astigmatismo. Questo significa che, definite due direzioni "x" e "y" perpendicolari fra loro e perpendicolari alla direzione di propagazione z (ad esempio i due assi della forma ellittica del fascio), la propagazione del fascio gaussiano lungo questi assi è diversa. Quindi, per ogni *z*, avremo differenti spot-size lungo i due assi *x* e *y* ($w_x(z)$ e $w_y(z)$) e differenti raggi di curvatura ($R_x(z)$*e* $R_y(z)$).
Usualmente in questi casi, per ottenere un buon mode-matching, si ricorre all'utilizzo di lenti cilindriche che hanno focali diverse lungo le direzioni *x* e *y*. Tuttavia risulta molto difficile ed estremamente costoso reperire delle lenti cilindriche alla lunghezza d'onda di 2 μm. Per questo motivo è stato deciso di realizzare il mode-matching fra fascio laser e fascio che risuona in cavità, confrontando non tanto la forma del waist ma piuttosto l'area del waist. In questo modo possiamo utilizzare lenti non cilindriche, purchè siano tali da creare un waist del fascio laser per cui $(w_{0(LASER\ X)} \cdot w_{0(LASER\ Y)})^{1/2}$ sia confrontabile con w_{fin}.
Il collimatore all'uscita del laser viene sistemato in modo da avere il waist del fascio posizionato vicino all'uscita di tale collimatore e di dimensioni (semi-assi dell'ellisse) pari a 1.07 mm lungo *x* (direzione parallela al tavolo ottico di lavoro) e 1.86 mm lungo *y* (direzione perpendicolare al tavolo ottico di lavoro).
Il mode matching si ottiene utilizzando una sola lente di CaF_2 di focale f = 750 mm, posta a 100 mm dall'uscita del collimatore. In uscita dalla lente avremo un fascio con un waist lungo *x* di dimensioni $w_{0(LASER\ X)}$ = 532 μm, posto ad una distanza d_{LASERX} = 590 mm dalla lente; e con un waist lungo *y* di dimensioni $w_{0(LASERY)}$ = 335 μm, posto ad una distanza d_{LASERY} = 729 mm dalla lente. In prima approssimazione possiamo considerare il fascio uscente dalla lente come un fascio circolare con un waist di raggio $w_{0(LASER)} = (w_{0(LASER\ X)} \cdot w_{0(LASER\ Y)})^{1/2}$ = 422 μm, posto a distanza $d_{LASER} = (d_{LASERX} + d_{LASERY})/2$ = 659 mm dalla lente. Confrontando tale risultato con i dati riportati nella tabella precedente, si può osservare un accordo entro 20 μm fra $w_{0\ LASER}$ = 422 μm e w_{fin} = 403 μm. Inoltre lo specchio di ingresso della cavità per CRD dovrà essere posto a 387 mm ($d_{LASER} - d_1$) dalla lente.

3.2 Oscillatore parametrico nel medio infrarosso

Nei paragrafi seguenti verrà descritta la realizzazione e caratterizzazione di un oscillatore parametrico ottico (OPO) in grado di emettere in un ampio intervallo nella regione medio infrarosso dello spettro elettromagnetico, dove sono presenti alcune tra le bande rotovibrazionali fondamentali della molecola H_2S. Tali bande sono tra le più intense e quindi più favorevoli per raggiungere una elevata sensibilità di rivelazione di concentrazione, tuttavia ad oggi ci sono ancora poche sorgenti laser che emettono in questa regione spettrale. La sorgente sviluppata presso i nostri laboratori è particolarmente innovativa per diversi aspetti. Essa è in grado di emettere in continua oltre 1 Watt di potenza da circa 2.6 a 4.2 μm, coprendo un intervallo spettrale di estremo interesse anche per altre specie molecolari, poiché in tale regione sono presenti numerose bande fondamentali relative a modi vibrazionali dei gruppi CH, NH e OH.

Sono stati implementati due diversi schemi per ottenere una emissione di alta qualità spettrale, sia in termini di larghezza di riga, sia in termini di stabilità assoluta di frequenza. Queste ultime caratteristiche sono di fondamentale importanza per l'implementazione di una tecnica di rivelazione ad alta sensibilità come il CRDS, poiché l'elevata densità spettrale della sorgente permette di ottimizzare l'accoppiamento della radiazione in una cavità ad alta *finesse*. Inoltre, la stabilizzazione in frequenza permette di realizzare serie di misure lunghe che possano essere mediate per la riduzione statistica del rumore di misura, contribuendo così all'aumento della sensibilità di rivelazione. Per quanto riguarda l'implementazione della tecnica di CRDS è stata progettata una cella-cavità che può essere allineata con alta precisione e permette di cambiare facilmente la coppia di specchi che ne costituiscono la cavità, poiché, in generale, l'intervallo spettrale di funzionamento degli specchi, circa 100-200 nm dipendenti dal particolare strato riflettente, è ben inferiore all'intervallo di accordabilità dell'OPO, e pertanto più coppie di specchi sono necessarie per l'utilizzo della tecnica CRDS sull'intero intervallo di emissione dell'OPO.
La realizzazione della nuova sorgente è stata notevolmente rallentata da due diverse rotture dell'amplificatore laser, necessario per raggiungere le potenze di pompaggio necessarie al funzionamento dell'OPO. Questi imprevisti hanno portato ad un rallentamento sensibile dell'attività per un totale di circa sette mesi in diverse fasi. Un ulteriore rallentamento è stato causato dalla difficoltà a reperire sul mercato un modulatore acusto-ottico operante nell'intervallo di funzionamento dell'OPO, necessario per l'implementazione della tecnica CRDS. Il ritardo accumulato ha impedito di effettuare un test di laboratorio direttamente su campioni di H_2S e nella configurazione progettata. Tuttavia è stato possibile effettuare dei test spettroscopici, usando CH_3I come molecola test, di notevole utilità per la caratterizzazione della sorgente.
La seguente descrizione dettagliata dell'apparato sperimentale e dei primi risultati sulla stabilizzazione in frequenza e sulle applicazioni spettroscopiche mira ad evidenziare le caratteristiche peculiari della nuova sorgente sviluppata. Essa si presenta come una sorgente innovativa, adatta per caratteristiche spettrali, di potenza e accordabilità a spettroscopia di elevata risoluzione.
L'oscillatore parametrico ottico (OPO) sviluppato all'interno del progetto SIMPAS è una sorgente di radiazione altamente coerente con emissione nell'intervallo da 2.6 μm a 4.2 μm. Tale sorgente presenta caratteristiche di novità rispetto alle sorgenti esistenti con emissione nel medio infrarosso, quali elevata purezza spettrale, ampio intervallo di accordabilità, alta potenza in uscita, e si pone pertanto come valida alternativa per spettroscopia ad elevata risoluzione.
Un OPO è un dispositivo che consente la conversione in frequenza di una sorgente laser, nota come *pump*, in due onde coerenti a frequenza più bassa, tradizionalmente denominate *signal* e *idler*. Esso è costituito da una cavità ottica all'interno della quale viene posto un mezzo con risposta in frequenza non lineare. Il principio fisico alla base dell'oscillazione parametrica è l'amplificazione parametrica: nella sua forma più semplice tale processo consente il trasferimento di energia da una sorgente di pompa a frequenza ω_p a due onde di frequenza ω_i e ω_s, tali che $\omega_p = \omega_i + \omega_s$. L'energia viene quindi trasferita dall'onda a frequenza più alta a quelle a frequenza più bassa, all'interno di una cristallo non lineare, rispettando il principio di conservazione. Quando il cristallo non lineare viene posto all'interno di una cavità ottica si può ottenere l'oscillazione del solo signal, o anche dell'idler nella versione a doppia risonanza, per potenze della pompa superiori a un cosiddetto valore di soglia, in corrispondenza del quale il guadagno dell'amplificazione parametrica bilancia le perdite legate all'oscillazione delle onde in cavità.
La potenza in eccesso rispetto alla potenza di soglia viene direttamente trasferita al signal e all'idler: tale possibilità di convertire l'uscita di una sorgente laser in due onde coerenti a frequenze più basse, trasferendo parte della potenza della pompa, rappresenta una delle caratteristiche fondamentali, insieme con: alta efficienza di conversione della pompa, copertura di un intervallo spettrale dal vicino infrarosso (0.7 μm) fino al medio infrarosso (5 μm); alta potenza in uscita (fino a diversi W), ampiezza di riga in uscita molto stretta (dipendente dalla pompa e dalla stabilità della cavità ottica utilizzata), eccellente profilo del fascio in uscita.

3.2.1 L'oscillatore parametrico ottico

L’oscillatore parametrico sviluppato all’interno del progetto è un OPO a singola risonanza. Tale configurazione prevede la risonanza di una singola frequenza generata (nel caso particolare il signal) all’interno della cavità ottica e risulta quindi più semplice da implementare, se paragonata ad oscillatori doppio o triplo risonanti. I vantaggi di un OPO singolo risonante, sono principalmente legati ad una più agevole implementazione e gestione dell’apparato, alla più semplice accordabilità in frequenza, ed alla possibilità di un *tuning* in frequenza molto ampio senza sostituire componenti ottiche, poiché l’intervallo spettrale ricoperto dalle due frequenze generate dipende solo dal coating degli specchi ad alta riflettività per la frequenza risonante. La semplicità della configurazione prescelta è a spese della potenza di soglia, che risulta essere più alta rispetto alle altre configurazioni (1-3 W, rispetto a 100 mW o meno per le configurazioni doppio o triplo risonanti) e quindi richiede un laser di pompa in grado di fornire diversi W di potenza.

In base a dati presenti in letteratura transizioni significativamente intense dell’H_2S, appartenenti alle bande ν_1, ν_3, $2\nu_2$, ricadono nell’intervallo tra 3.53 μm e 4.54 μm. La Fig. Figura 3-8 mostra la curva di assorbimento dell’H_2S nell’intervallo tra 2000 e 4500 cm^{-1} in base ai dati Hitran e, per confronto, l’intervallo di emissione dell’OPO. Come possiamo notare l’OPO, in base alle suddette peculiari caratteristiche, si propone quindi come una sorgente innovativa per spettroscopia ad elevata risoluzione su bande rotovibrazionali di molecole nel medio infrarosso ed in particolare sull’H_2S.

Ricordiamo, comunque, che, accanto alle transizioni dell'H_2S, sono presenti assorbimenti dell'acqua e dell’anidride carbonica.

L’oscillatore OPO (Figura 3-9a e Figura **3-9**b) viene pompato da un laser in fibra drogata con Yb (Koheras Boostik) di elevata purezza spettrale (riga < 40 kHz (FWHM) a 1 s) ad emissione continua a 1064 nm, amplificato fino a 10 W tramite un amplificatore in fibra drogata con Yb. La frequenza del laser può essere accordata in maniera fine su di un intervallo di pochi GHz agendo su di un attuatore piezoelettrico che cambia la lunghezza della cavità in fibra, mentre un’accordabilità più ampia può essere ottenuta variando la temperatura della cavità.

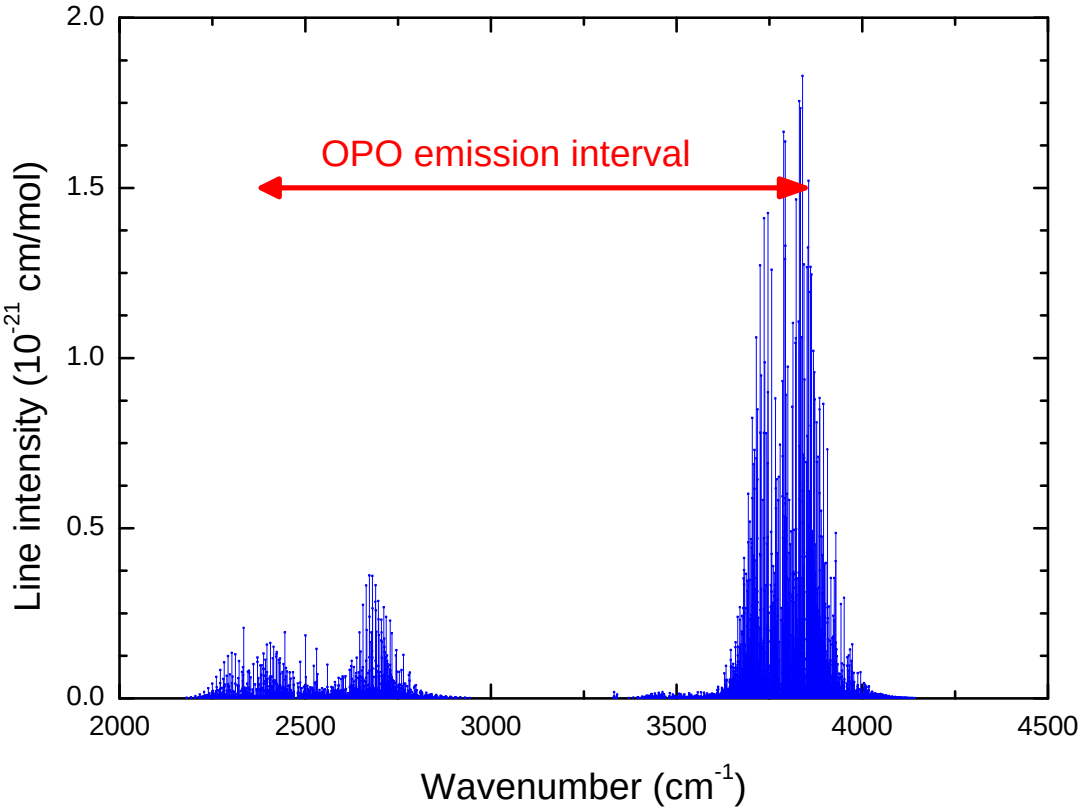


Figura 3-8: Curva di assorbimento dell'H_2S nell'intervallo tra 2000 e 4500 cm^{-1} (i dati sono ricavati dal database Hitran). L'intervallo di emissione dell'OPO è mostrato per confronto.

Pochi mW del laser sono inviati separatamente ad un wavemeter calibrato con una risoluzione di 50 MHz e ad un modulatore elettro-ottico in fibra che aggiunge alla frequenza laser portante ν_p due bande laterali alle frequenze $\nu_p \pm f_{\mathrm{EOM}}$. Circa 70 mW della radiazione a 1064 nm sono inviati attraverso una fibra ottica all'amplificatore che pompa l'OPO. Un sistema di isolamento ottico a due stadi viene utilizzato prima e dopo l'amplificatore, per evitare il *feedback* ottico.

La cavità dell'OPO è una cavità ad onda viaggiante a singola risonanza sul signal, nella configurazione a *bow-tie*, costituita da quattro specchi, di cui due piani e due curvi, con raggio di curvatura pari a 100 mm. La lunghezza effettiva della cavità di 695 mm determina una separazione tra i modi longitudinali, *free spectral range* (FSR), pari a 430 MHz. La distanza tra i due specchi curvi è pari a 140 mm. La cavità così dimensionata produce un *beam waist* tra gli specchi curvi di 53 µm a 1400 nm e di 60 µm a 1800 nm. Tutti gli specchi della cavità presentano un coating ad alta riflettività (R > 99.9%) nell'intervallo di lunghezze d'onda da 1400 a 1800 nm, in modo da garantire la risonanza del signal. Gli specchi curvi presentano un coating ad alta trasmittività (R < 2%) per la pompa e l'idler (R < 5%). Il cristallo nonlineare è un campione di niobato di litio drogato con MgO al 5% (MgO:$LiNbO_3$), di lunghezza pari a 50 mm e spessore pari a 1 mm. Tale cristallo presenta sette diversi canali, con periodi di poling da 28.5 µm a 31.5 µm.

Le facce del cristallo hanno un coating antiriflesso (R < 3%) per la pompa e il signal (R < 2%) e ad alta trasmittività per l'idler (R < 10% nell'intervallo tra 2500 e 4000 nm). Il cristallo è montato all'interno di un fornetto, che ne controlla la temperatura con una stabilità di 0.1° C, e quindi posizionato al centro tra i due specchi curvi in corrispondenza del waist più stretto.

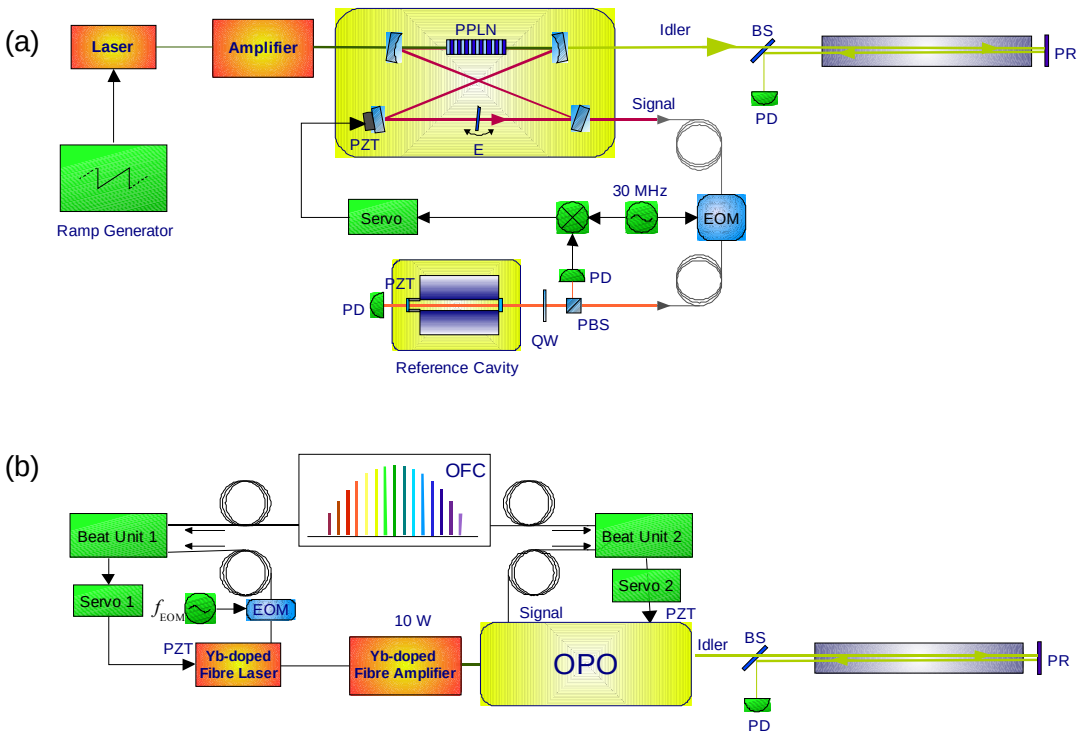


Figura 3-9: (a) Schema sperimentale della cavità OPO ad anello, dell'apparato per la spettroscopia in saturazione e per l'aggancio della cavità OPO alla cavità di riferimento. (b) Set-up per l'aggancio in fase della pompa e del signal al comb. PPLN: cristallo di niobato di litio periodicamente polato; E: etalon di YAG; PZT: attuatore piezoelettrico; BS: beam splitter al 98 % di trasmissione; PD: fotodiodo; PR: specchio parzialmente riflettente; PBS:beam splitter polarizzatore ; QW: lamina a quarto d'onda; OFC: Optical Frequency Comb ; EOM: modulatore elettro-ottico.

La radiazione di pompa viene accoppiata alla cavità attraverso uno degli specchi curvi e focalizzata tramite due lenti di focale pari a 25 mm e 150 mm al centro del cristallo con un beam waist w_p di 48 µm, con un parametro confocale approssimativamente uguale a quello del signal in cavità. Un etalon di YAG, privo di coating e dello spessore di 400 µm, viene posto tra gli specchi piani della cavità al fine di evitare salti di modo, cioè l'oscillazione su una coppia signal/idler differente, assicurando la stabilità di emissione della sorgente. La radiazione del signal trasmessa dalla cavità viene accoppiata in fibra per misure di lunghezza d'onda. Infine un filtro al Germanio separa la radiazione dell'idler nel medio infrarosso in uscita dall'OPO dalla radiazione di pompa nel vicino infrarosso e da altre componenti derivanti da processi nonlineari secondari.
La cavità dell'OPO e tutte le ottiche necessarie all'iniezione del fascio in cavità sono montate su una breadboard posta su supporti in gomma e racchiusa da una copertura in plexiglass al fine di migliorare l'isolamento da disturbi meccanici e ambientali.
Test preliminari sull'OPO hanno riguardato la caratterizzazione della radiazione in uscita in termini di potenza e accordabilità in frequenza. A tale scopo la radiazione di pompa, con lunghezza d'onda fissata a 1064 nm, è stata focalizzata volta per volta nei canali del cristallo con i differenti periodi di poling. Dopo aver allineato la pompa in ciascun canale la temperatura del cristallo è stata variata da 30° C fino a 200°C ad intervalli di 10°C: in corrispondenza di ogni valore della temperatura sono state misurate la potenza dell'idler tramite un power meter termico e la lunghezza d'onda del signal tramite un wavemeter (misuratore di lunghezza d'onda) calibrato con una risoluzione di 50 MHz. La lunghezza d'onda dell'idler viene ricavata dalla relazione $1 / \lambda_i = 1 / \lambda_p - 1 / \lambda_s$. In Figura 3-10a sono mostrate le lunghezze d'onda dell'idler e del signal in funzione della temperatura per i vari canali del cristallo: le curve di accordabilità ricavate teoricamente sono mostrate per confronto. In Figura 3-10b è mostrato un tipico andamento della potenza dell'idler in funzione della potenza di pompa, alla lunghezza d'onda di 2.93 µm e alla temperatura di 30°C. Dal fit su tali dati sperimentali si è ricavata la potenza di soglia, pari a 3.1 W. La scansione in frequenza della radiazione idler

generata su un interevallo di pochi GHz avviene agendo sul PZT della sorgente di pompa. Una scansione più ampia può essere effettuata variando la temperatura del laser o del cristallo nonlineare. La radiazione emessa dall'OPO è priva di salti di modo su scale temporali tipiche di trenta minuti: questa performance può essere migliorata tramite una progettazione mirata ad una maggiore stabilità dei montaggi meccanici e ad un migliore isolamento dai rumori ambientali.

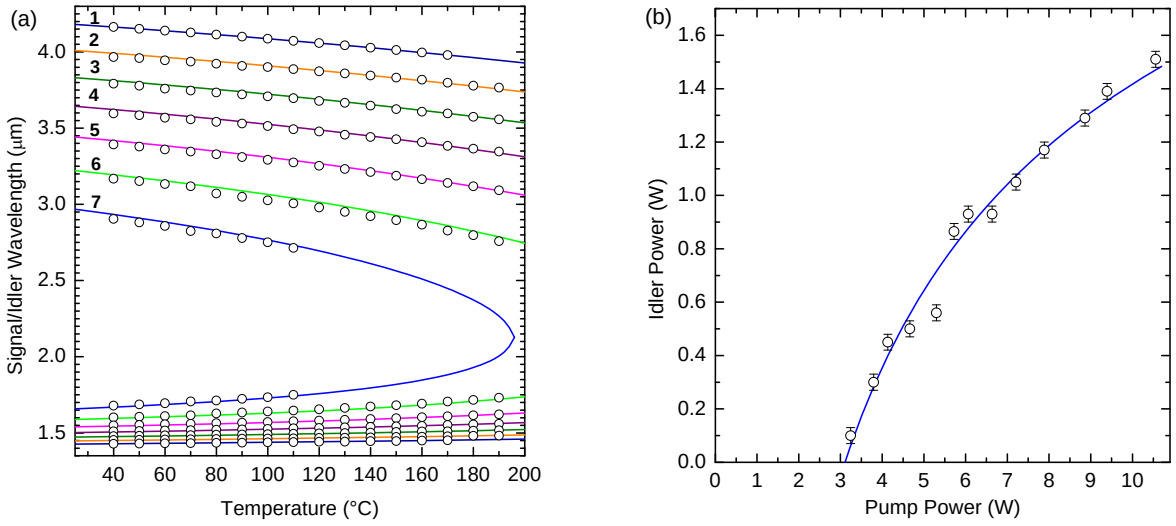


Figura 3-10: (a) Lunghezze d'onda sperimentali del signal (parte inferiore) e dell'idler (parte superiore) in funzione delle temperatura, in corrispondenza dei diversi canali del cristallo. I numeri indicano valori crescenti del periodo di poling. (b) Potenza dell'idler misurata in funzione della potenza di pompa, per il canale con periodo di poling pari a 31.5 μm, alla temperatura di 30°C, corrispondenti ad una lunghezza d'onda di emissione di 2.93 μm.

3.2.2 Stabilizzazione in frequenza della radiazione nel medio infrarosso

Al fine di rendere l'oscillatore parametrico una sorgente adatta e affidabile per misure spettroscopiche ad elevata sensibilità è necessario stabilizzare la frequenza della radiazione *idler* in uscita. La riga di emissione dell'idler è determinata dalla somma della riga del laser di pompa e della riga del signal, soggetta alle fluttuazioni in frequenza della cavità dell'OPO.
La stabilizzazione mira quindi a ridurre il più possibile la riga di emissione, in particolare in vista dell'utilizzo della sorgente per misure spettroscopiche che utilizzino la tecnica del *cavity ring down*. Tale tecnica prevede che la cella contenente il campione da analizzare sia una cavità ad alta finesse, con riga dell'ordine delle decine di kHz: l'OPO deve quindi essere stabilizzato al fine di rendere la sua riga paragonabile o minore di quella della cavità, in modo da accoppiare, nel caso ottimale, tutta la radiazione incidente nella cella di assorbimento.
La stabilizzazione in frequenza è stata realizzata utilizzando due differenti configurazioni sperimentali. La prima configurazione (Figura 3-9a) prevede l'aggancio della cavità OPO ad una cavità Fabry-Pèrot ad elevata *finesse* e permette di ridurre la riga finale della radiazione nel medio infrarosso. La seconda configurazione (Figura 3-9b) prevede l'aggancio in fase della pompa e del signal al pettine di frequenze ottiche (Optical Frequency Comb, OFC) di una sorgente laser *mode-locked* al fs, riferito tramite una catena di oscillatori allo standard primario al cesio. Tale configurazione consente di effettuare misure di frequenza su scala assoluta.
La prima tecnica di stabilizzazione utilizzata per stabilizzare la radiazione nel medio infrarosso è consistita nell'aggancio della cavità dell'OPO, e di conseguenza della frequenza del signal, ad una cavità di riferimento ad alta *finesse*. Tale cavità è costituita da due specchi curvi (R.O.C. = 1 m), con un coating ad alta riflettività tale da ottenere una *finesse* ≥ 4000 sull'intero intervallo di

emissione del signal. Gli specchi della cavità sono incollati ad un blocco (distanziatore) di invar, fissato ad una sospensione meccanica e posto in una camera da vuoto per l'isolamento sismico ed acustico. La temperatura della camera da vuoto è stabilizzata mediante un controllo attivo (< 0.1° C) per ridurre le fluttuazioni in lunghezza. Uno degli specchi della cavità è montato su di un attuatore piezoelettrico per il controllo fine della lunghezza della cavità.
L'aggancio dell'OPO alla cavità di riferimento si realizza tramite la tecnica del Pound-Drever-Hall (PDH). A tal fine il signal trasmesso dalla cavità viene accoppiato in fibra ed inviato ad un modulatore elettro-ottico, pilotato alla frequenza di 30 MHz, che aggiunge due bande laterali alla frequenza portante. Il fascio in uscita dal modulatore è accoppiato tramite due lenti al beam waist della cavità di riferimento, mentre il fascio riflesso dalla cavità viene deviato tramite un circolatore ottico (beam splitter polarizzatore e lamina quarto d'onda) ad un fotodiodo InGaAs. Il segnale in AC proveniente dal fotodiodo viene inviato ad un mixer insieme con il segnale che pilota il modulatore elettro-ottico e filtrato mediante un passa basso. Il segnale di errore così ottenuto è processato mediante un servomeccanismo elettronico, che genera il segnale di correzione, inviato al PZT della cavità.
Una volta agganciata la cavità dell'OPO, le densità spettrali di rumore (PSD) dei segnali di errore e correzione (Figura 3-11) sono state acquisite con un oscilloscopio dotato di una routine per la calcolare la FFT. Lo spettro del segnale di correzione, nella banda del circuito di aggancio, rappresenta il rumore in frequenza dell'OPO in assenza di controllo retroattivo (*free-running*), mentre il rumore residuo in frequenza è fornito dallo spettro del segnale di errore. Lo spettro del segnale di errore fuori risonanza stabilisce il limite alla stabilità di frequenza posto dalla catena di rivelazione.
La banda del servocontrollo di 4 kHz risulta tecnicamente limitata dalle risonanze del piezo della cavità dell'OPO. Alle basse frequenze (≈ 100 Hz) il rumore viene ridotto al limite di rivelazione, mentre fino a 2 kHz sono visibili delle strutture dovute a risonanze meccaniche, soprattutto della cavità dell'OPO. Dalla PSD abbiamo stimato per la frequenza del signal una riga di circa 70 kHz a 1ms (FWHM).

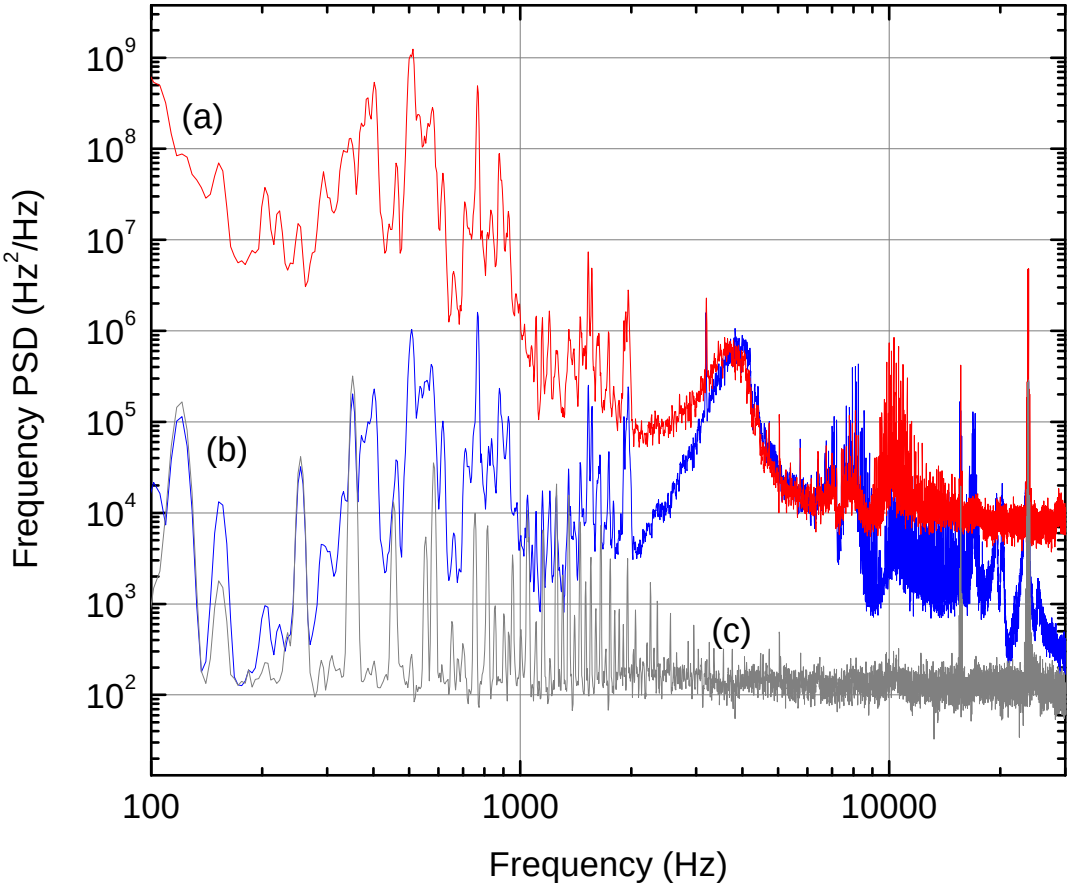


Figura 3-11: Densità spettrali di potenza riguardo la stabilizzazione del signal rispetto alla cavità di riferimento. (a) PSD del segnale di correzione, corrispondente al rumore del signal dell'OPO free running. (b) PSD del segnale di errore, corrispondente al rumore residuo all'interno del loop. (c) Limite di rivelazione.

Questo valore, sommato in quadratura alla riga del laser, fornisce una stima finale di 80 kHz per la riga dell'idler. In realtà il rumore ottenuto dal segnale di errore rappresenta il rumore relativo tra la frequenza del signal e la risonanza della cavità di riferimento: cavità di invar simili a quella utilizzata mostrano una stabilità in frequenza intrinseca di 2×10^{-2} Hz/Hz$^{1/2}$ a 1 kHz, mentre, per tempi superiori a 1 s, è stato osservato un drift in frequenza pari a circa 1 MHz/s, dovuto principalmente al rilassamento del piezo della cavità di riferimento. Quindi, su scala temporale superiore a pochi ms, la PSD pone un limite inferiore al rumore in frequenza del signal, mentre per tempi inferiori può essere assunta come il reale rumore in frequenza.
Una volta agganciata la cavità dell'OPO alla cavità di riferimento la scansione in frequenza della radiazione idler avviene agendo sul PZT della sorgente di pompa.
Purtroppo test preliminari hanno rivelato che il drift della cavità di riferimento limita la possibilità di mantenere un'elevata risoluzione spettrale durante scansioni in frequenza sulle righe. Infatti, quando si adotta una rivelazione lock-in per aumentare la sensibilità delle misure, il tempo di integrazione dello strumento pone dei limiti sulla durata minima delle acquisizioni, rendendo significativa l'influenza del drift in frequenza.

3.2.3 Aggancio al pettine di frequenze

Una seconda tecnica di stabilizzazione dell'OPO consiste nell'aggancio in fase delle frequenze della pompa e del signal ad un OFC autoriferito. Tale tecnica ha consentito di effettuare misure spettroscopiche ad elevata sensibilità. L'OFC in questione è basato su un laser in fibra mode-locked

drogato con Er e amplificato, seguito da una fibra a cristallo fotonico che genera un pettine di frequenze tra 1 e 2 μm, con una frequenza di ripetizione f_{r} pari a 250 MHz. La frequenza di offset f_{ceo} della portante dell'inviluppo è misurata tramite un interferometro $f-2f$. La frequenza del modo *N*-esimo del pettine può essere espressa come $\nu_N = f_{\mathrm{ceo}} + N\, f_{\mathrm{r}}$. La frequenza di ripetizione e la frequenza di offset sono stabilizzate su un oscillatore al quarzo BVA (Boîter à Vieillissement Amélioré, contenitore ad invecchiamento migliorato) a 10 MHz, agganciato ad un orologio al rubidio, riferito attraverso il GPS (global positioning system) allo standard primario di tempo basato sul cesio.
L'implementazione del phase lock richiede l'acquisizione dei segnali di battimento f_{b1} (f_{b2}) tra il dente del comb più prossimo in frequenza alla pompa (signal) e la pompa stessa (signal). A tale scopo la radiazione proveniente dal comb è accoppiata in due fibre ottiche e combinata al loro interno con la radiazione di pompa e quella del signal, rispettivamente. La nota di battimento f_{b1} (f_{b2}) viene rivelata tramite un fotodiodo veloce PIN-InGaAs, ed inviata ad un mixer insieme ad un oscillatore locale alla frequenza f_{LO1} = 12 MHz (f_{LO2} = 12 MHz). L'uscita del mixer, che rappresenta il segnale di errore, viene processata tramite un servo, il segnale di correzione così ottenuto viene inviato all'attuatore piezoelettrico del laser (dell'OPO). Le note di battimento sono filtrate tramite un passabanda da 9 a15 MHz, per minimizzare il contributo al rumore derivante dagli altri denti del comb, e successivamente amplificate.
I due servomeccanismi presentano una banda di ~ 100 Hz in corrispondenza del guadagno unitario. Tale banda non permette di agganciare efficacemente la fase dell'oscillatore (sia esso la pompa o il signal) a quella dell'oscillatore locale, tuttavia è sufficiente per mantenere stabile la frequenza di ciascun oscillatore, eliminando le derive di frequenza su tempi lunghi (≥ 1 s) e riducendo le fluttuazioni su tempi brevi.
Analizziamo in seguito in dettaglio l'aggancio in fase della pompa al fine di chiarire come avviene la scansione in frequenza sulle righe di assorbimento. Sappiamo che una piccola parte del laser di pompa viene modulata in fase tramite un modulatore elettro-ottico che aggiunge alla frequenza laser portante ν_p due bande laterali alle frequenze $\nu_p \pm f_{\mathrm{EOM}}$. Quindi l'OPO viene pompato alla frequenza ν_p, mentre la frequenza di una delle due bande laterali viene agganciata al comb: in questo modo, variando la frequenza di modulazione f_{EOM} è possibile effettuare scansioni della frequenza dell'idler su un intervallo di circa 100 MHz.
I contatori di frequenza utilizzati per misurare f_{b1}, f_{b2}, f_{r} e i sintetizzatori che generano f_{LO1}, f_{LO2}, f_{EOM} sono tutti riferiti alla base dei tempi definita dall'oscillatore BVA. Le frequenze di pompa e del signal possono essere espresse come: $\nu_p = f_{\mathrm{ceo}} + N_p f_{\mathrm{r}} + f_{\mathrm{b1}} + f_{\mathrm{EOM}}$ e $\nu_s = f_{\mathrm{ceo}} + N_s f_{\mathrm{r}} + f_{\mathrm{b2}}$.
Una volta agganciate le frequenze, le lunghezze d'onda della pompa e del signal sono misurate tramite un wavemeter, al fine di determinare N_p ed N_s. La frequenza dell'idler si ricava infine da:

$$\nu_i = \nu_p - \nu_s = \left(N_p - N_s\right) f_{\mathrm{r}} + f_{\mathrm{b1}} - f_{\mathrm{b2}} + f_{\mathrm{EOM}}.$$

3.2.4 Test sperimentali: spettroscopia in saturazione sub-Doppler

I primi test sperimentali sulle caratteristiche spettrali dell'oscillatore parametrico ottico hanno riguardato misure spettroscopiche in assorbimento diretto su transizioni rotovibrazionali dello ioduro di metile (CH_3I) intorno ai 3.38 μm. Il CH_3I a temperatura ambiente è un liquido altamente volatile (tensione di vapore di circa 400 torr) e può essere introdotto in una cella sotto forma di vapore a partire da un campione liquido, non è inquinante per la cella di assorbimento e presenta transizioni con intensità di riga paragonabile a quelle dell'H_2S come verificato sperimentalmente. Esso ha inoltre una struttura spettroscopica iperfine che lo rende un banco di prova interessante per la caratterizzazione spettrale della sorgente.
Le misure sono state effettuate inviando il fascio idler in uscita dall'OPO attraverso una cella lunga 500 mm riempita con CH_3I a pressioni tipiche tra 30 e 80 mTorr. La cella presenta due finestre di

CaF_2, prive di coating. La cella è collegata ad una pompa da vuoto per l'emissione del gas e ad un serbatoio di CH_3I per il ricambio; la pressione all'interno della cella è misurata tramite un misuratore capacitivo con un fondo scala di 1 Torr.
Sono state inoltre realizzate misure in saturazione sub-Doppler (Figura 3-9a). In tal caso il set-up sperimentale è stato modificato ponendo dopo la cella uno specchio parzialmente riflettente: il fascio idler di ritorno attenuato si propaga nella cella collineare al fascio di andata e viene poi rivelato attraverso un fotorivelatore MCT (Mercurio-Cadmio-Tellurio) raffreddato termo-elettricamente.
La scansione sul profilo di riga Doppler viene effettuata accordando la frequenza del laser di pompa; la calibrazione relativa della frequenza avviene inviando pochi mW della sorgente di pompa ad un Fabry-Pèrot con un FSR pari 1 GHz, la cui trasmissione è acquisita simultaneamente al profilo durante la scansione. Per acquisire profili sub-Doppler è stata utilizzata la tecnica di rivelazione in fase al fine di aumentare la sensibilità: è stata quindi aggiunta una modulazione di frequenza a 15 kHz al PZT del laser ed il segnale del rivelatore è inviato ad un amplificatore lock-in per la demodulazione rispetto alla prima armonica ($1f$).
Come esempio mostriamo in Figura **3-12**a il profilo di trasmissione in assorbimento diretto di due righe di transizione, P(19,0) e P(19,1), appartenenti alla banda rotovibrazionale ν_1. I profili acquisiti sono stati interpolati con delle forme di riga di tipo Voigt, sommate ad un profilo parabolico: l'introduzione del profilo parabolico tiene conto del fondo irregolare dei profili acquisiti, dovuto alla presenza di frange di interferenza, causate dell'assenza del coating AR sulle finestre della cella.
La Figura 3-12b mostra l'assorbanza integrata in funzione della pressione all'interno della cella, per la riga P(19,1). Dal fit lineare abbiamo ottenuto le seguenti stime per le intensità di riga:

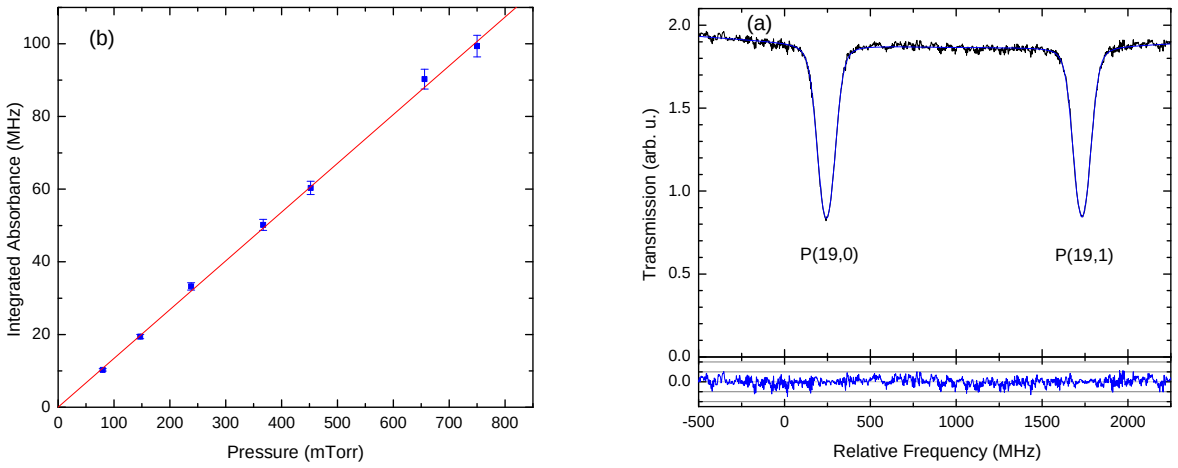


Figura 3-12: (a) Profilo di assorbimento delle transizioni P(19,0) e P(19.1) a 2961.6592 e 2961.7000 cm^{-1} rispettivamente, a 750 mTorr. Nella parte inferiore è mostrato l'ingrandimento del residuo del fit: le righe orizzontali sono spaziate di 0.04. (b) Assorbanza integrata della riga P(19,0) in funzione della pressione,e corrispondente fit lineare $y = ax$.

$S_{P(19,0)} = (2.74 \pm 0.04) \times 10^{-21}$ cm/mol e $S_{P(19,1)} = (2.76 \pm 0.04) \times 10^{-21}$ cm/mol.

La Figura 3-13a mostra il profilo della transizione (18,3) in condizioni di saturazione: possiamo infatti notare il piccolo dip di saturazione al centro del profilo limitato dall'allargamento Doppler. Nell'inserto viene invece mostrato il corrispondente segnale di demodulazione ($1f$). Tale segnale è in realtà la risulatante della sovrapposizione di sei componenti iperfini con spaziature irregolari, come spiegato di seguito.

Il CH_3I rappresenta quindi un eccellente banco di prova per le prestazioni dell'oscillatore parametrico in quanto presenta una struttura iperfine. Ogni livello rotovibrazionale, identificato dai numeri quantici J e K, viene scomposto, dall'interazione di quadrupolo elettrico con il nucleo di iodio (spin nucleare $I = 5/2$), in sottolivelli iperfini, identificati dal momento angolare totale F = J+I. Questi sottolivelli iperfini soddisfano la regola di selezione: $\Delta F = \Delta J$.
La tecnica di aggancio in fase della pompa e del signal al frequency comb ha garantito una stabilità in frequenza ed una purezza spettrale tale da risolvere la suddetta struttura iperfine, mostrata in Figura 3-13b. Il profilo acquisito è stato fittato con sei derivate di profili lorenziani di uguale larghezza ed intensità. Le frequenze delle transizioni iperfini sono state quindi determinate in maniera assoluta.
Dal fit abbiamo ricavato un'ampiezza di riga FWHM pari a 1640 ± 60 kHz. Abbiamo inoltre stimato i seguenti contributi all'allargamento di riga: allargamento collisionale, pari a 640 kHz a 30 mTorr, allargamento per tempo di volo, pari a 100 kHz, allargamento per modulazione pari a 260 kHz e allargamento di 440 kHz per potenza.
Dai suddetti dati abbiamo infine stimato un limite superiore per la riga dell'idler pari a 200 kHz. Il contributo maggiore alla larghezza di riga è legato alle fluttuazioni in frequenza del signal, indotte dal rumore meccanico residuo della cavità.

3.2.5 Progettazione e realizzazione della cella per spettroscopia in *cavity ring down*

Le misure descritte nella presente relazione sono state effettuate con una cella di prova per spettroscopia in assorbimento diretto e in saturazione. E' stata inoltre progettata e realizzata una cella per misure spettroscopiche in cavity ring down.

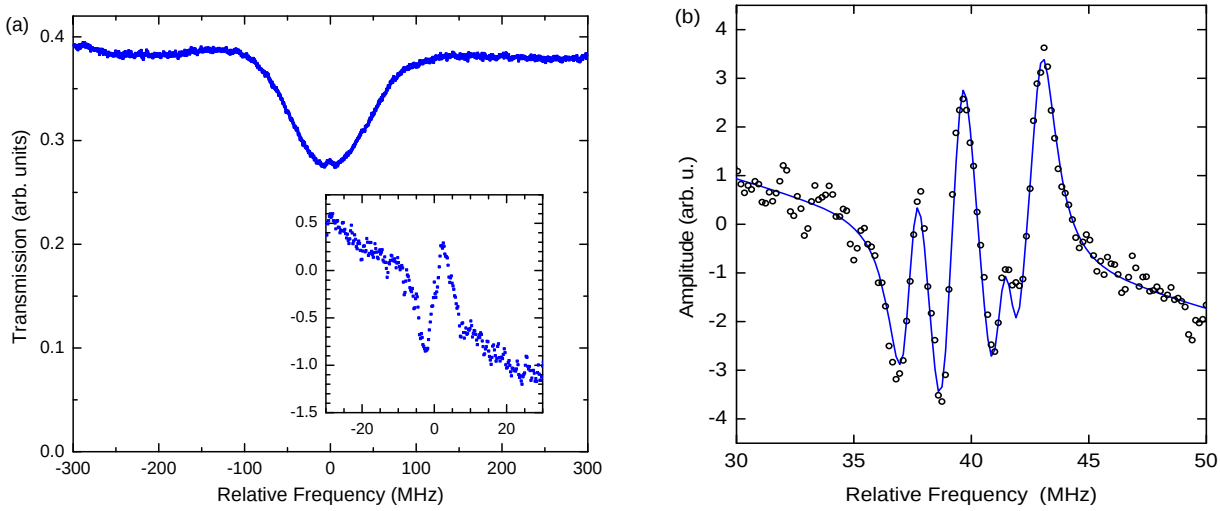


Figura 3-13: (a) Profilo di assorbimento della riga (18,3) e corrispondente segnale lock-in nell'inserto. (b) Struttura iperfine risolta della transizione P(18,3) nella banda rotovibrazionale ν_1, a 30 mTorr di pressione e con 630 mW di potenza di saturazione. La curva blu rappresenta il fit sui dati sperimentali (cerchi).

Tale cella è costituita da un corpo cilindrico di acciaio inossidabile della lunghezza di 480 mm e diametro interno di 18 mm, all'interno del quale è contenuta la cavità, costituita da due specchi ad altra riflettività. Gli specchi sono fissati su posizionatori regolabili attraverso tre viti a passo ultrafine (FineAdjustment), per l'allineamento della cavità ottica, inoltre, una volta effettuato l'allineamento, i montaggi possono essere resi stabili attraverso quattro viti di fissaggio. Uno dei due specchi può essere finemente regolato durante le operazioni di misura attraverso un attuatore piezoelettrico anulare, collegato verso l'esterno attraverso un passante elettrico a tenuta di vuoto.

L'accesso ottico (ingresso e uscita) per la radiazione incidente avviene attraverso una coppia di finestre di CaF_2 montate su dei coperchi di chiusura. Il mantenimento del vuoto, tra le finestre e i coperchi e tra i coperchi e il corpo della cella, è assicurata da o-ring di Viton. L'ingresso e l'uscita del campione da analizzare avviene attraverso adattatori fissati sul corpo della cella. Tale configurazione permette di cambiare e allineare agevolmente le coppie di specchi, senza danneggiarli, in funzione dell'intervallo di frequenza che si intende investigare. I montaggi permettono inoltre una regolazione fine e un allineamento stabile e accurato degli specchi stessi.

3.3 Implementazione pratica

Una volta preparati i vari componenti, siamo passati alla fase operativa. Come descritto nel Par. 3.2, la sorgente OPO non è stata utilizzata nelle misure con il CRD.
Per quanto riguarda gli altri due laser, una scelta obbligata è stata necessaria a causa dell'immissione della luce nelle cavità ottiche.
Come lasciavano intendere le simulazioni del Par. 3.1.7, potevamo aspettarci, alla lunghezza d'onda di 2640 nm, dei problemi per far entrare la luce in cavità con i parametri di fascio corretti. Ribadiamo che non basta che la lunghezza della cavità sia un numero semiintero di lunghezze d'onda, occorre anche che la distribuzione spaziale della luce in cavità coincida (o ameno si avvicini molto) ad uno dei modi di risonanza. Ricordiamo che i modi di risonanza sono quelle distribuzioni spaziali della radiazione che, dopo un percorso chiuso in cavità, ritornano uguali a se stessi, a meno di una costante moltiplicativa. Effettivamente, si è verificato proprio questo: la qualità del fascio di uscita del laser a 2640 nm obbliga la radiazione a sparpagliarsi su più modi della cavità, ciascuno con costanti di tempo diverse (ogni modo ha le sue perdite), così che, malgrado i nostri tentativi e la sensibilità del rivelatore, il segnale in uscita non è mai stato sufficiente ad effettuare misure. Per questo motivo tutta la discussione seguente riguarda solo le misure a 1575.5 nm.

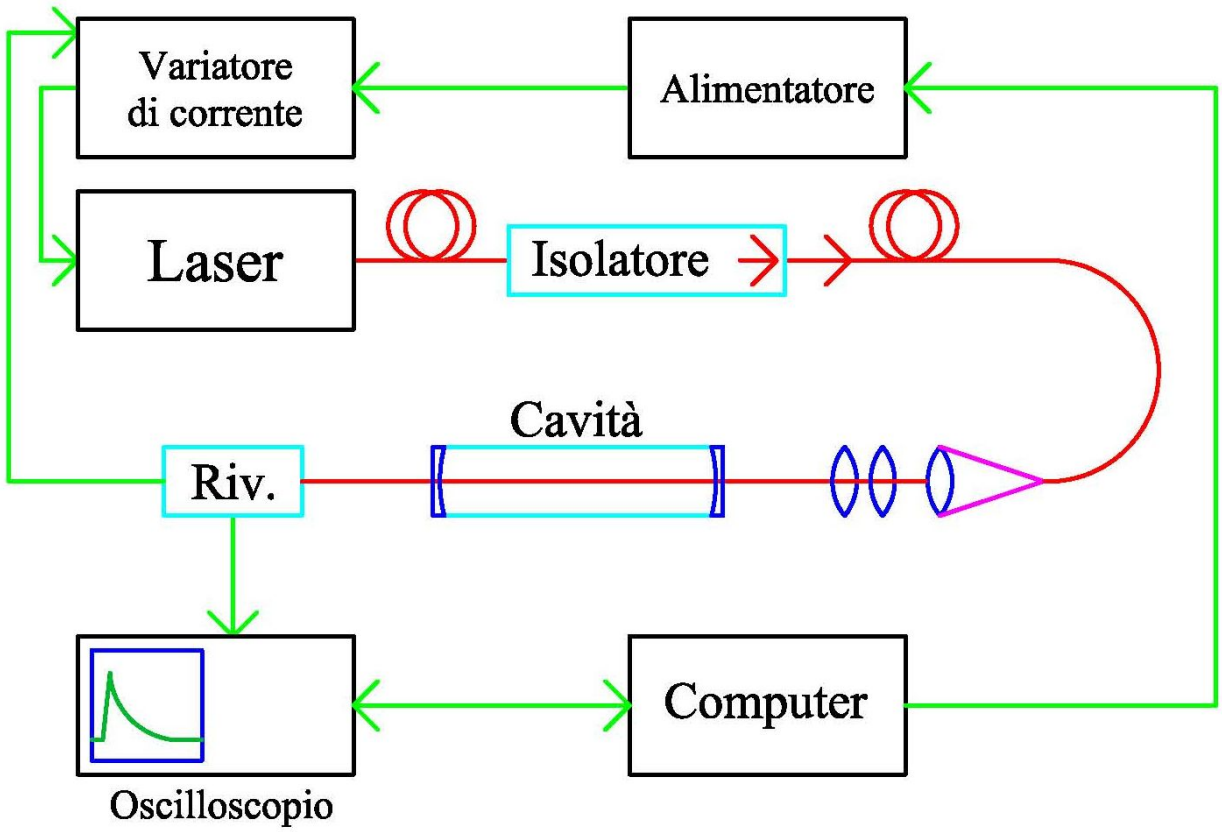


Figura 3-14: Schema iniziale dell'apparato per il CRD

Lo schema dell'apparato è descritto nella Figura 3-14. Rispetto a quanto discusso in precedenza (Cap. 3), il blocco "variatore di corrente" è nuovo. Si tratta di un circuito che, quando il segnale del rivelatore supera una soglia fissata, diminuisce la corrente del laser di una quantità tale da spostare la frequenza di 150 MHz, ovvero metà del FSR della cavità. Ciò viene realizzato semplicemente mettendo in parallelo al laser una resistenza di valore adeguato, ed abilitandola con un interruttore elettronico. In questo modo la luce non risuona più in cavità, e si ha il decadimento esponenziale della radiazione.
Il primo problema affrontato è stato quello dell'allineamento. Prima di tutto il fascio è stato condizionato con le lenti di adattamento, quindi è stato inviato in cavità.
L'allineamento migliore si ha quando i due specchi hanno gli assi coincidenti con il fascio in ingresso. Per questo motivo al fascio infrarosso è stato sovrapposto il fascio rosso di un laser ad HeNe (non mostrato in figura per semplicità). Quindi i due fasci sono stati allineati al centro della cavità, è stato montato lo specchio di uscita, ed il suo ritorno è stato sovrapposto al fascio di andata. Giova ricordare che lo specchio di uscita ha il fuoco all'ingresso della cavità. Successivamente è stato posto in sede lo specchio di ingresso. Per l'allineamento iniziale è sufficiente rimandare la riflessione della faccia esterna (piana) nel collimatore della fibra. Per facilitare questa operazione l'apparato è stato modificato come in Figura 3-15. Abbiamo aggiunto una lamina λ/2, un Beam Splitter Polarizzatore ed una lamina λ/4. Questo montaggio è uno standard per l'applicazione che descriveremo. In questo modo, la luce del laser, che è polarizzata linearmente, quando viene riflessa dalla faccia esterna dello specchio di ingresso torna con il piano di polarizzazione ruotato di 90°. Il BSP la riflette verso il rivelatore.

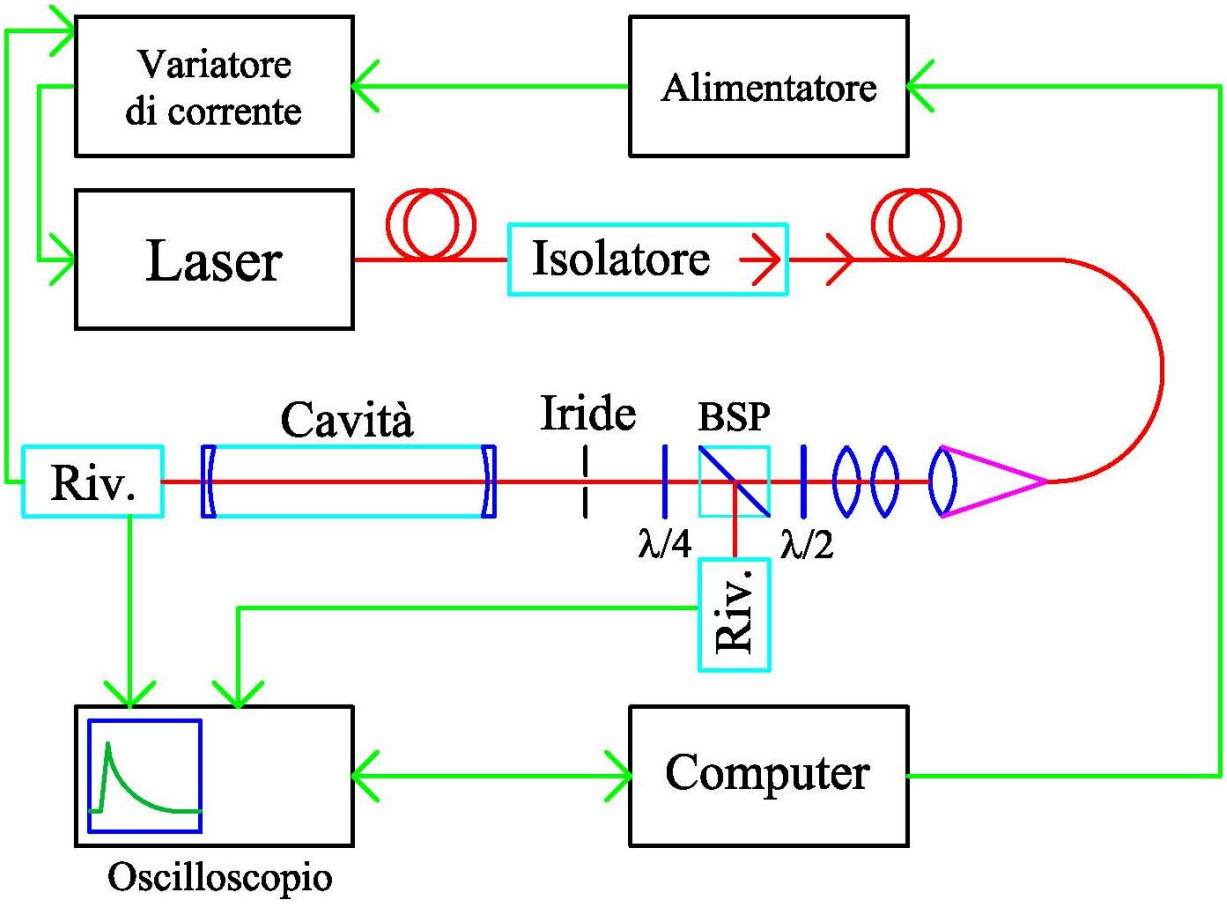


Figura 3-15: Apparato con elementi ottici aggiuntivi per l'allineamento (vedi testo).

Massimizzando il segnale del rivelatore otteniamo la migliore orientazione dello specchio di ingresso. Un'iride, posta lungo il fascio, garantisce che la direzione del ritorno sia coincidente con quella dell'andata.
I test, effettuati a questo punto, hanno evidenziato una irregolarità della emissione con il laser al variare della frequenza. Ciò può dipendere dal rientro nel laser di una frazione (anche una parte su 10.000) della radiazione emessa. Nel nostro caso, quando la luce non entra nella cavità, perché la frequenza istantanea non corrisponde a quella di uno dei modi di risonanza, essa ritorna indietro.
Avendo ottimizzato l'allineamento, il ritorno indietro è esattamente nella direzione di provenienza. Per quanto le due lamine ed il BSP mandino una frazione molto vicina ad uno della luce verso il rivelatore di allineamento, e successivamente l'isolatore effettui un ulteriore filtro, parte della luce può rientrare davvero nel laser, disturbando l'emisione. Per ovviare, abbiamo aggiunto un ulteriore isolatore lungo la fibra ottica, come mostrato nella Figura 3-16. Il problema è stato così risolto.

Procedendo a raffinare l'allineamento, abbiamo verificato un aspetto imprevisto. In una cavità possono risuonare modi "longitudinali", la cui frequenza è uguale ad un multiplo intero di $c/2L$, dove c è la velocità della luce e L è la lunghezza della cavità. Possono risuonare anche modi "trasversi", la cui frequenza dipende anche dalla forma degli specchi. Nella nostra cavità, la combinazione di distanza e raggio di curvatura degli specchi porta ad una sovrapposizione di modi longitudinali e trasversi, che risultano tutti spaziati di 300 MHz (essendo la lunghezza della cavità 50 cm).
Una cavità senza questa coincidenza, prima di ottimizzare l'allineamento, presenta un andamento della trasmissione, in funzione della frequenza, come in Figura 3-17 sin. Ad allineamento avvenuto, i modi trasversi spariscono, e il profilo è come nella Figura 3-17 destra.

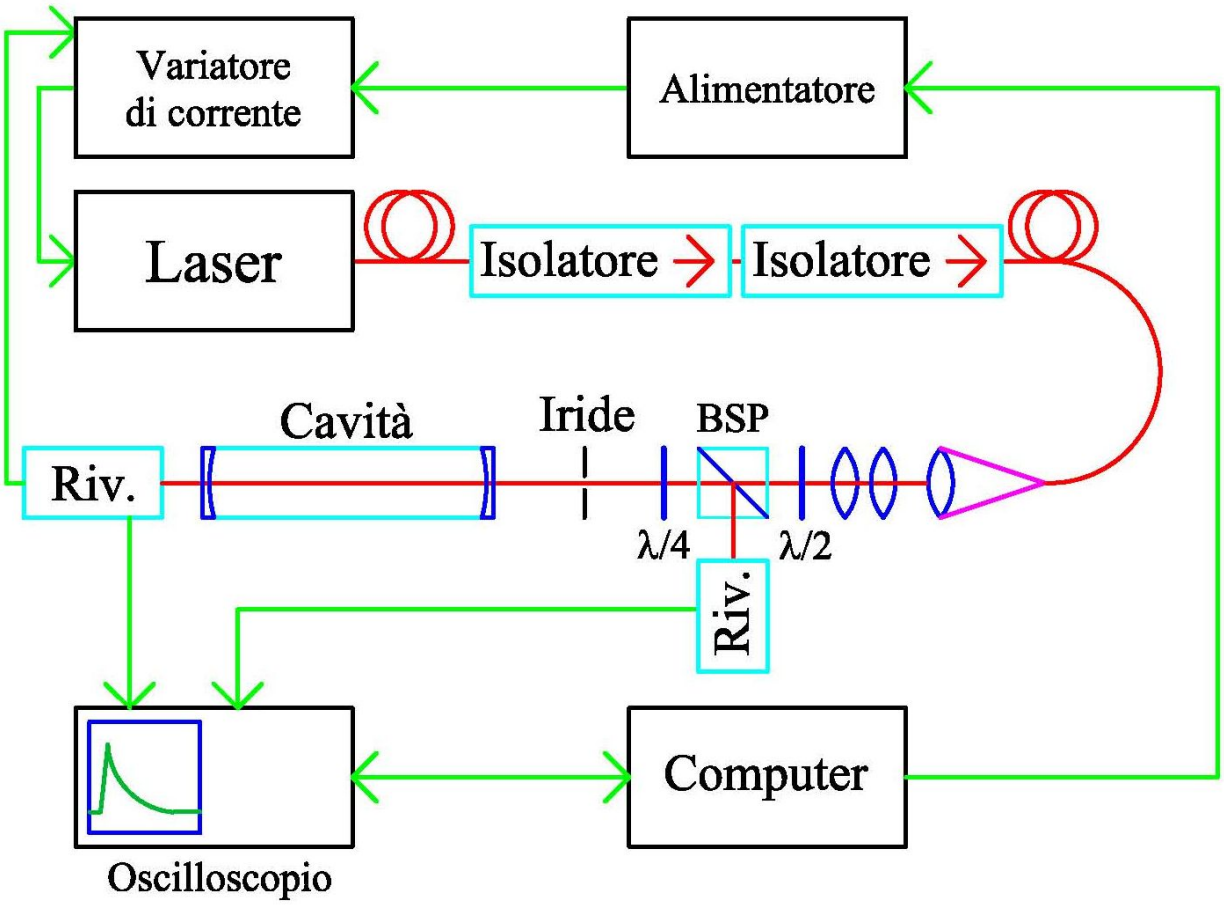


Figura 3-16: Apparato con due isolatori ottici.

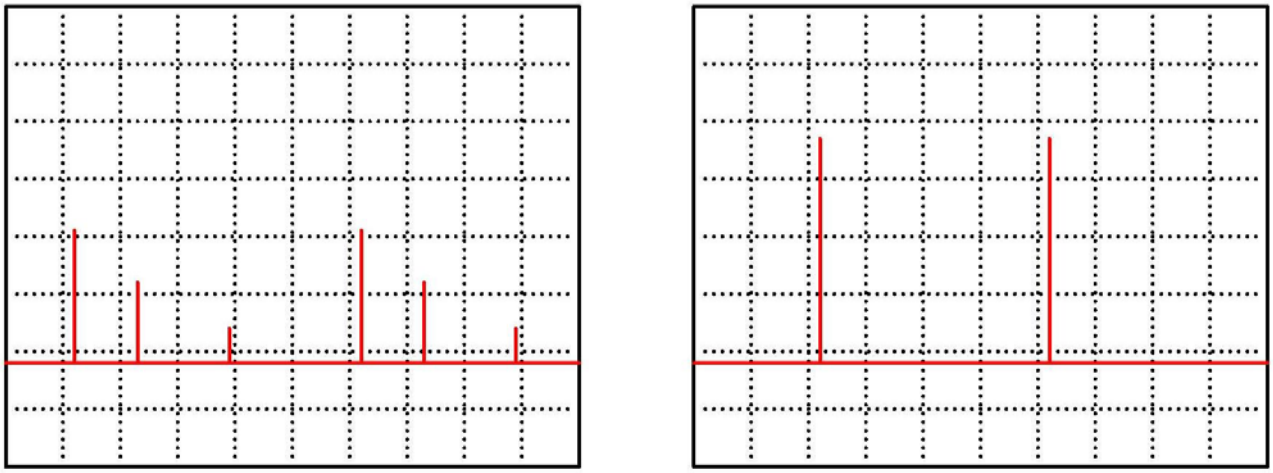


Figura 3-17: Profilo simulato di trasmissione della cavità prima dell'ottimizzazione dell'allineamento (sin.) e dopo (destra).

Nella nostra cavità, invece, il profilo è sempre come in Figura 3-17 destra, cambia solo l'altezza del segnale.
A questo punto, abbiamo esaminato il profilo di decadimento della luce in cavità. Questa procedura ci ha permesso di ottimizzare il livello di segnale, al quale fare scattare lo spostamento di frequenza del laser. Infatti, una volta accertato il livello massimo di segnale di trasmissione, se si sceglie di aspettare ogni volta il massimo riempimento della cavità, la misura potrebbe essere molto rallentata. Il fatto è che la cavità non si riempie sempre nello stesso modo. Ciò dipende dalla stabilità in frequenza del laser. Non abbiamo implementato un aggancio in frequenza tra il laser e la cavità. Ciò porterebbe ed una emissione del laser più stratta in frequenza, ed ad un miglior riempimento della cavità, ma al prezzo di una complicazione severa dell'elettronica.
Riducendo il livello di segnale a cui il riempimento viene interrotto, la misura, sia pure con un segnale leggermente più basso (e quindi con un rumore di digitalizzazione conseguentemente più alto) risulta velocizzata.
Abbiamo verificato che talvolta il profilo di decadimento della cavità risultava perturbato. La spiegazione può essere questa: il laser, malgrado sia stato spostato ad una frequenza non risonante (anzi, a metà tra due frequenze risonanti), a causa della sua instabilità, unita a quella del suo alimentatore/stabilizzatore di temperatura, e a quella della cavità stessa, può ritrovarsi, anche per tempi brevi e con la coda della sua distribuzione spettrale, di nuovo in risonanza con la cavità.
Il processo di decadimento risulta così interrotto, finchè l'instabilità riporta il sistema fuori risonanza. Evidentemente, il calcolo del tempo di decadimento ne viene falsato.
Esistono almeno due modi per eliminare del tutto la luce in ingresso. Si può agire ancora sul laser, spegnendolo del tutto. Abbiamo fatto questa prova, con la stessa elettronica, solo sottraendo alla corrente del laser una parte tale da portarlo sotto soglia. Il sistema funziona ma, alla riaccensione, sia pure dopo solo poche centinaia di μs, la frequenza del laser oscilla in maniera tale da pregiudicare la misura successiva.
Un sistema del tutto alternativo è quello di bloccare il passaggio della luce lungo la fibra. Ciò può essere realizzato con un Modulatore Acusto-Ottico (AOM). In questo caso, il circuito di variazione della frequenza viene rimosso, ed il segnale del rivelatore viene mandato all'elettronica di pilotaggio dell'AOM (Figura 3-18).
L'AOM è un componente più complesso (perché richiede un generatore di radiofrequenza) e costoso, ma risolve definitamente il problema del rientro in cavità, annullando completamente le perturbazioni sul laser.

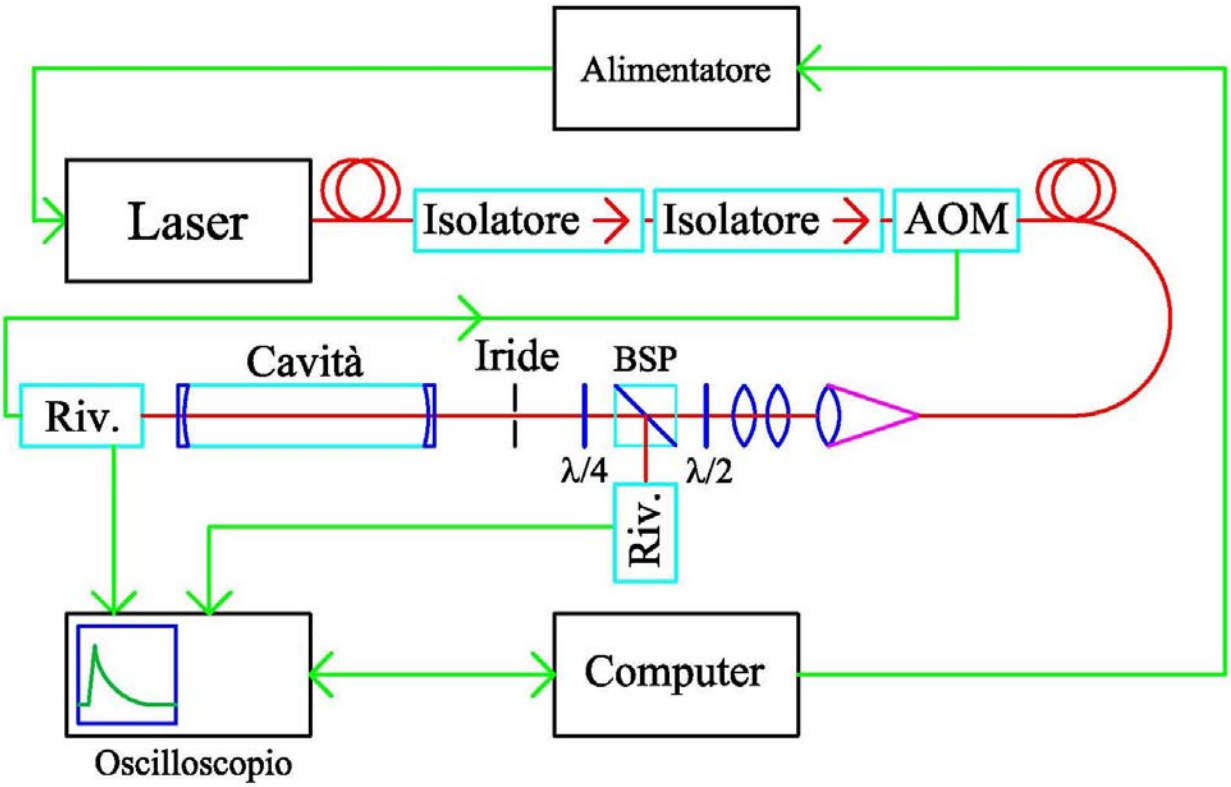


Figura 3-18: Schema dell'apparato con il Modulatore Acusto-Ottico

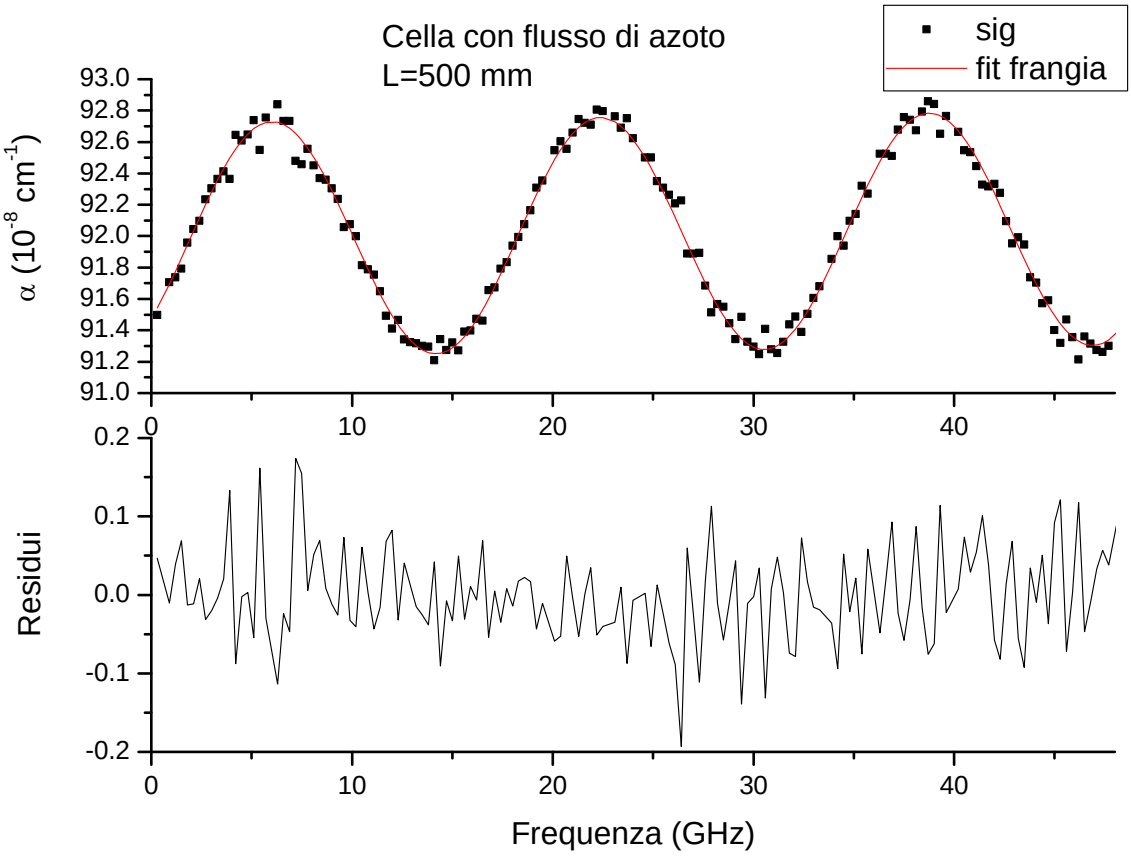


Figura 3-19: Profilo di assorbimento con azoto.

Superate queste verifiche sull'apparato, e completata la prima versione del software di acquisizione, è stato possibile procedere alle misure.
Sono state effettuate varie misure, con la cavità riempita di azoto (o aria sintetica) (Figura 3-19), o di aria ambiente, o di miscela commerciale alla concentrazione di 500 ppb, per finire con le sacche prelevate nei dintorni di Piancastagnaio (vedi il rapporto sull'O.O. 6).
Appena passati alle scansioni in frequenza del laser, è emersa la presenza, sul segnale, di un profilo periodico, tipico dell'interferenza tra superfici riflettenti. Il periodo di questa oscillazione è compatibile con lo spessore degli specchi della cavità. Nel punto in cui la luce attraversa lo specchio sia la superficie piana, che il piano tangente a quella sferica, sono paralleli tra loro. La superficie piana è trattata antiriflesso alla frequenza del laser, ma esiste sempre una minima frazione della luce (~ 1‰) che viene riflessa. L'altra faccia è quella trattata in modo da avere una riflettività prossima all'unità.
Ci sono almeno due modi per risolvere il problema. Uno è a monte, e prevede che le finestre abbiano la faccia piana angolata rispetto al fascio Figura 3-20 destra.

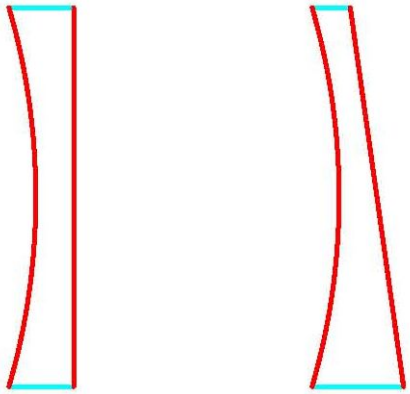


Figura 3-20: Forma attuale degli specchi (sin.) e possibile alternativa (destra).

In alternativa, la cella può essere disassata, rispetto al fascio in ingresso, in modo che la faccia piana e il piano tangente a quella sferica non siano paralleli (Figura 3-21).

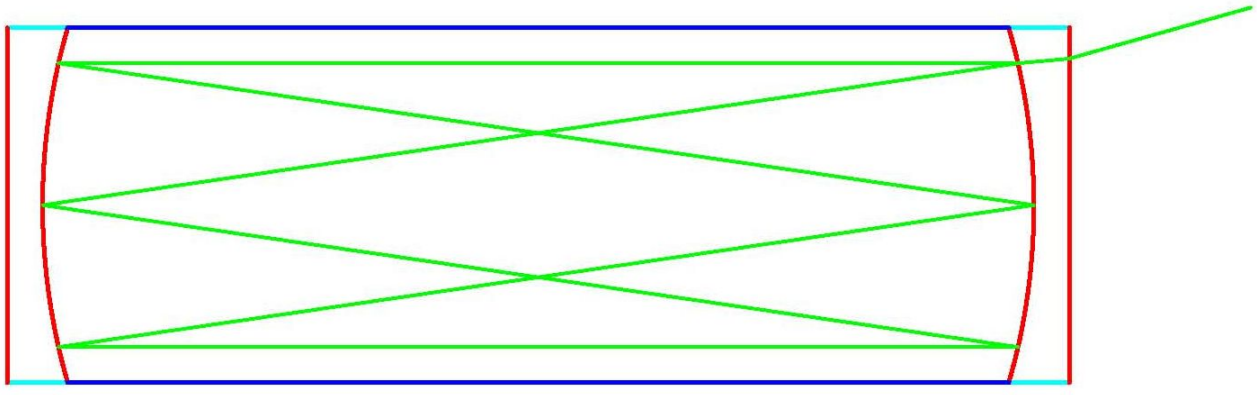


Figura 3-21: Cella disassata.

Entrambe le soluzioni hanno lo svantaggio di complicare le procedure di allineamento. Infatti, il fascio di ingresso deve essere angolato, rispetto all'asse della cavità. La seconda soluzione ha anche altri effetti. Il modo di risonanza della cavità, investito dalla radiazione, non è lo stesso di prima. La spaziatura in frequenza è *c/6L*, e ci sono 6 punti di uscita dalla cavità, invece che 2. Perciò, sul singolo punto di uscita, ci aspettiamo una potenza ridotta ad 1/3. Il test delle finestre "storte" richiederebbe un nuovo ordine di finestre, con tempi e costi considerevoli (il coating ad altissima riflettività costa 7300 USD, indipendentemente dal numero di finestre (fino ad alcune decine).

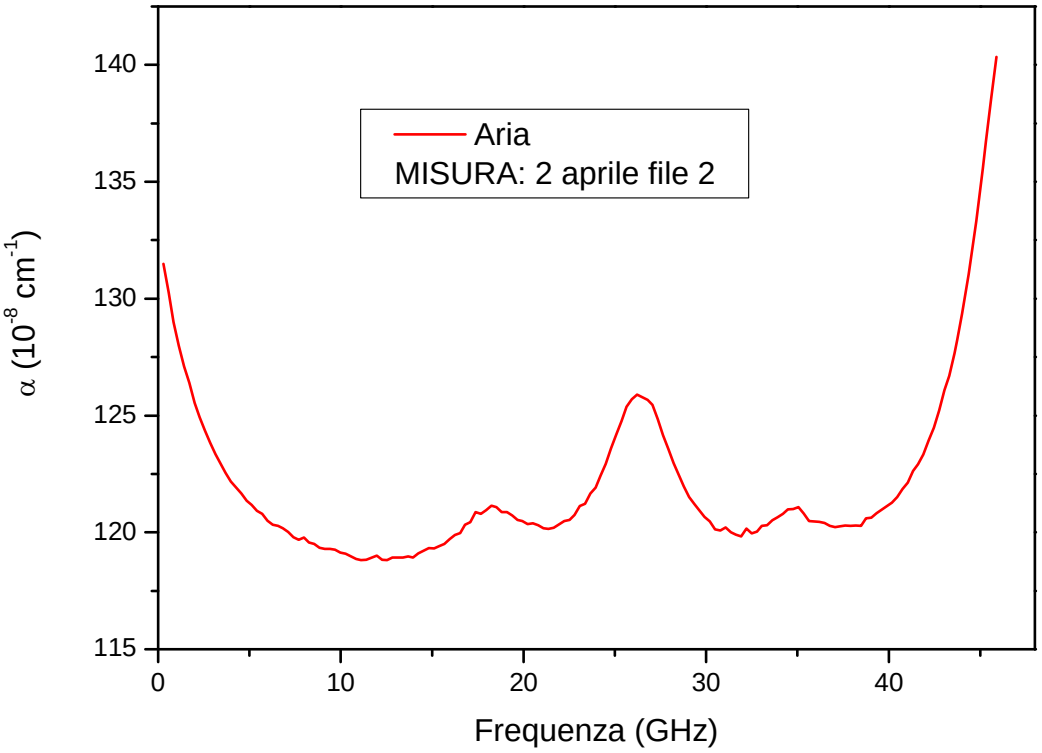


Figura 3-22: Profilo di assorbimento con aria.

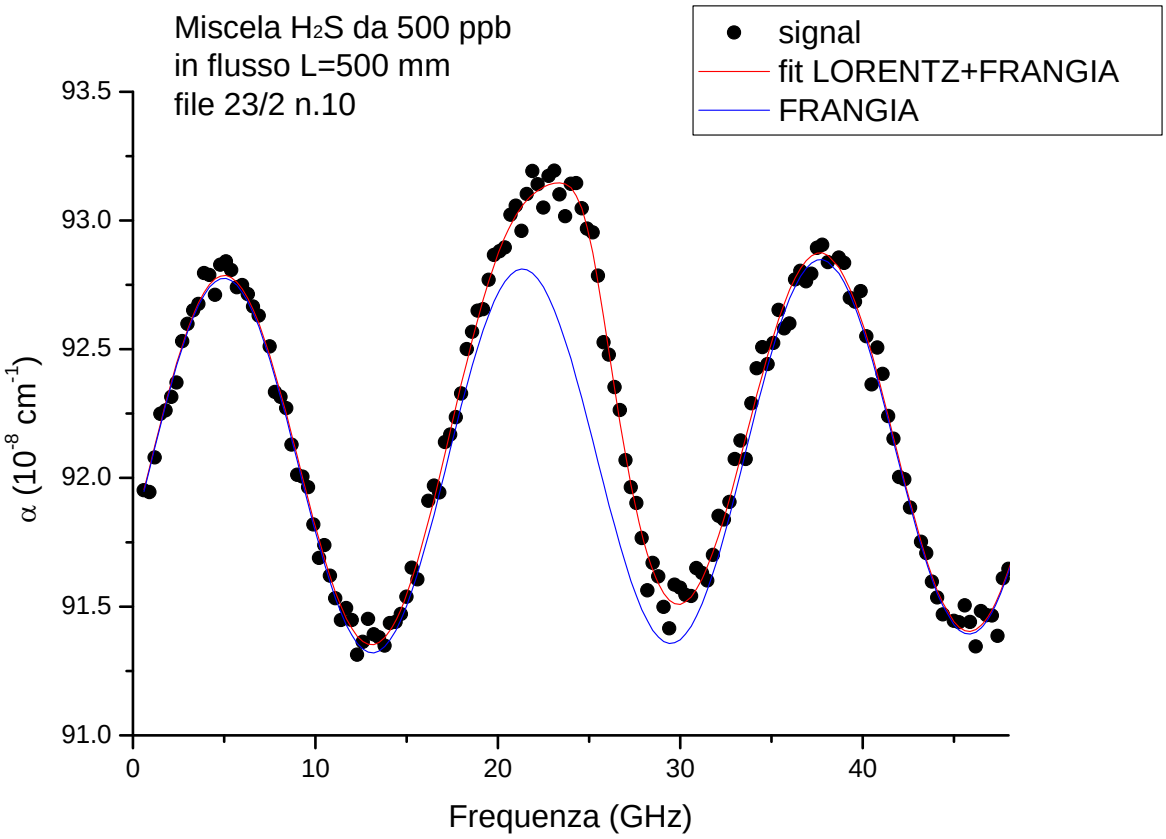


Figura 3-23: Profilo di assorbimento con miscela di 500 ppb in aria sintetica.

Abbiamo verificato la seconda alternativa. Il risultato è stato che la riduzione di potenza è stata di più di un fattore tre, e l'allineamento si è dimostrato molto più complesso. Non avendo ottenuto

vantaggi significativi, siamo ritornati all'allineamento standard.
Non avendo rimosso la frangia di interferenza, abbiamo modificato il software di analisi dei dati, in modo da includerla. In pratica, la frangia è inserita nella curva che approssima i punti sperimentali. Ovviamente, per assorbimenti di un certo livello (concentrazioni maggiori di 1 ppm), il problema dovuto alla presenza della frangia è trascurabile.
L'attività successiva è stata finalizzata all'ottimizzazione del rapporto segnale/rumore delle misure, in modo da stabilire il limite minimo di rivelazione per l'H_2S.
Le Figure 3-19, 3-22 e 3-23 mostrano altrettanti segnali, ottenuti con la stessa spazzata in frequenza del laser, ma con diversi riempimenti della cella.
La Figura 3-24 mostra il fit del solo assorbimento, una volta sottratta la frangia.

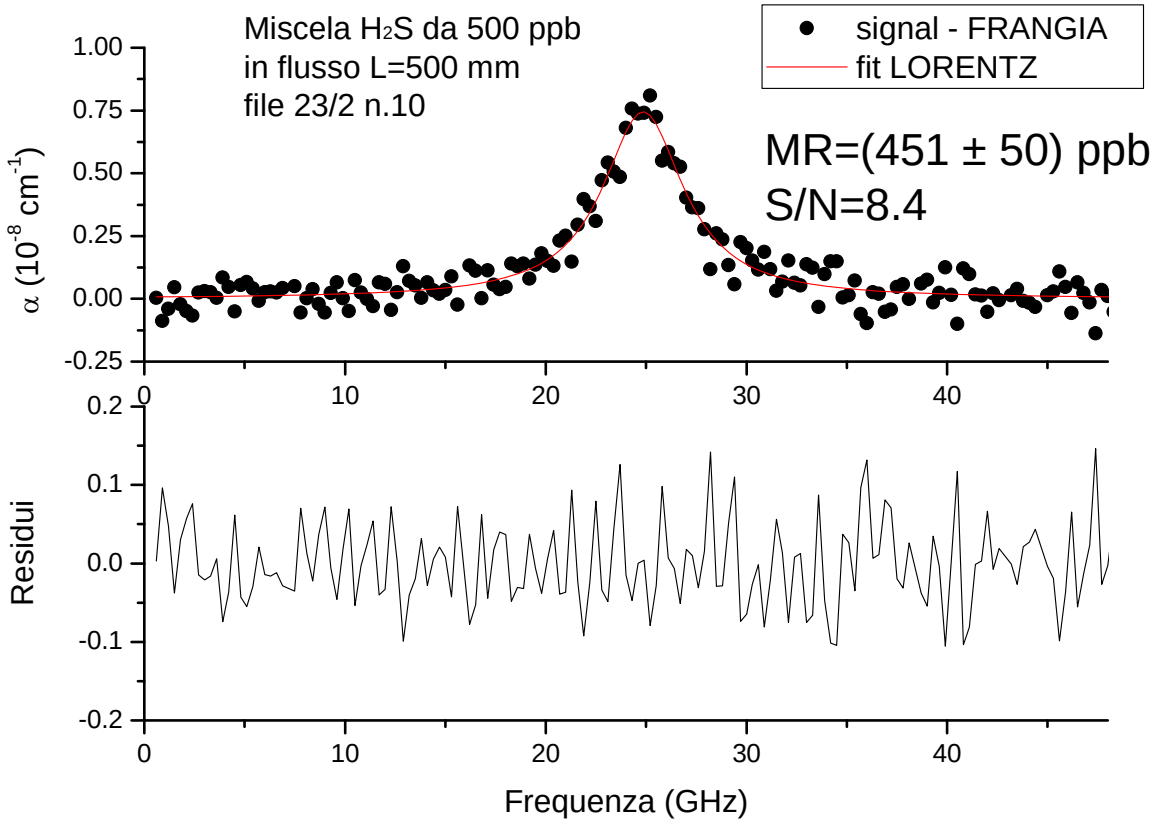


Figura 3-24: Fit del solo assorbimento, sottratta la frangia, nella Figura 3-23 con il residuo

Una cosa che si nota nei grafici è la fluttuazione dei punti sperimentali intorno alla curva. Ricordiamo che nei grafici c'è in ordinata una quantità legata direttamente al tempo di decadimento, che si ottiene utilizzando tutti i punti disponibili del profilo di decadimento, e non al rumore sul singolo punto.
Ci sono in pratica alcune possibili cause. Una è proprio la variazione casuale del tempo di decadimento della luce in cavità, che può essere causata, ad esempio, da fluttuazioni nella posizione del fascio del laser rispetto all'asse della cavità. Per quanto piccole possano essere queste fluttuazioni, la porzione di specchi investita dalla radiazione è leggermente diversa. Bastano una micro irregolarità della superficie, o un granello di polvere, a cambiare leggermente le perdite, e quindi il tempo di decadimento.
Un'altra possibilità è invece legata ai processi di generazione del segnale. I rivelatori, insieme con i preamplificatori, hanno un tempo di salita dell'ordine del µs. Quindi il transiente legato all'interruzione del riempimento della cavità viene distorto su una scala di tempi analoga. Poiché questi punti sono quelli a segnale maggiore, nel fit dei dati pesano più di quelli successivi.

Una terza possibilità è stata verificata sperimentalmente, osservando i singoli decadimenti che venivano mediati prima di procedere al fit. Abbiamo notato che alcuni segnali erano in realtà costituiti da rumore. Poiché il software non faceva una scelta, essi venivano mediati con gli altri. Essendo in numero casuale, rispetto al totale della media, il loro contributo pesava più o meno su ciascun fit. Questo problema è stato rimosso, intervenendo sul software. In pratica, il software compie un fit di bassa precisione su *ciascun* decadimento, e accetta il dato solo se il valore del tempo di decadimento è compatibile con gli altri.

3.4 Il compromesso

Terminate tutte le prove e le ottimizzazioni descritte in precedenza, abbiamo fissato il compromesso che ci eravamo prefissi di raggiungere. Rispetto al miglior apparato possibile (1) abbiamo rimosso tutti gli agganci in frequenza, con l'elettronica corrispondente (incluso un laser di tipo "comb"). Abbiamo inserito il doppio isolatore ottico, e l'AOM per interrompere il riempimento della cavità. Questo ha comportato una elettronica molto più snella e l'eliminazione di componenti di alto costo. Per contro, la larghezza in frequenza del laser resta grande, rispetto alla larghezza delle trasmissioni della cavità, e la stabilità del laser, rispetto alle frequenze alle quali la cavità trasmette, sono peggiorate. Questo si traduce in segnali in uscita più bassi, e maggior tempo per riempire la cavità. Riteniamo tuttavia che i vantaggi controbilancino adeguatamente gli svantaggi, come provano i risultati ottenuti.

4 Laser a cascata quantica nel lontano infrarosso

In linea di principio la spettroscopia THz presenta, per la rivelazione di tracce di H_2S in atmosfera, alcuni sostanziali vantaggi rispetto a quella nel medio Infrarosso (midIR). Fra questi il principale è senza dubbio che la *linestrength* delle transizioni rotazionali nel THz è molto maggiore di quella delle transizioni rotovibrazionali nel midIR.

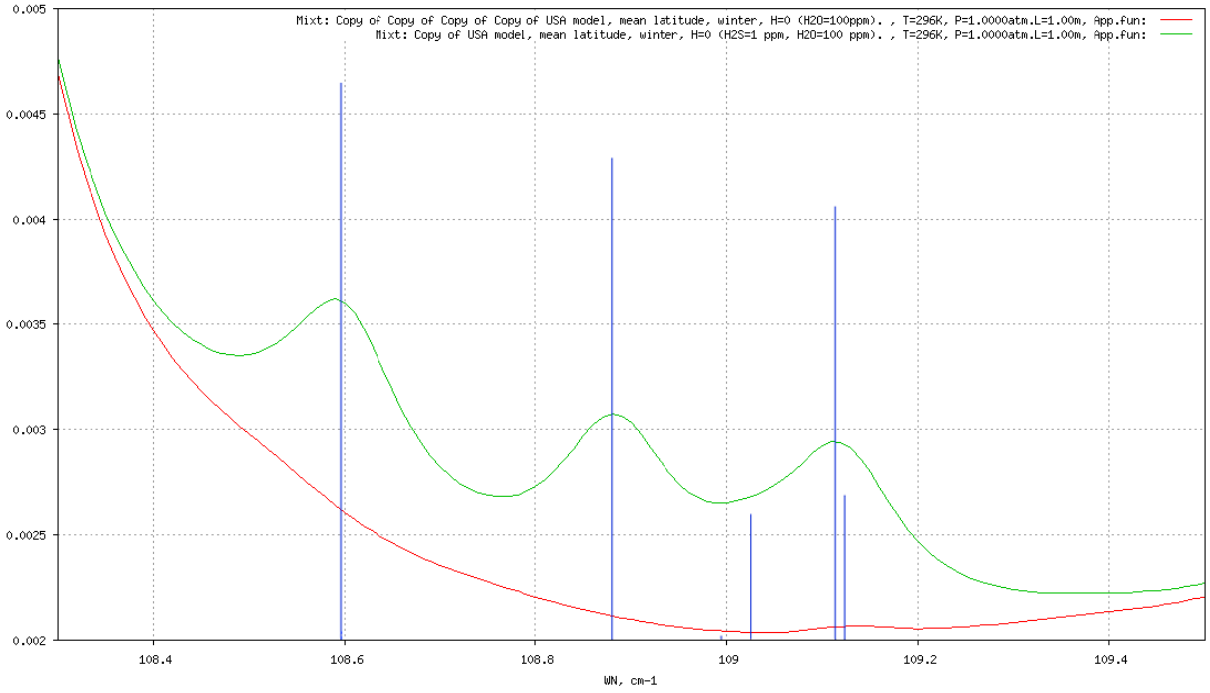


Figura 4-1: Righe di assorbimento dell' H_2S nel lontano infrarosso.

Nonostante questo, una delle condizioni essenziali per l'effettivo utilizzo della radiazione nel lontano infrarosso, è trovare una finestra di trasparenza in cui le transizioni del gas in esame non siano eccessivamente disturbate dalla presenza di bande di assorbimento delle righe molecolari dell'acqua, che ha in questa regione spettrale degli assorbimenti molto fitti e intensi.
A questo scopo è stata eseguita una attenta ricerca su database specializzati nella catalogazione di righe molecolari, come HITRAN, grazie ai quali è stato possibile individuare un tripletto di righe dell'H_2S con una forza di riga sufficientemente alta, e in una regione quasi assente da assorbimenti del vapore acqueo.
La Figura 4-1 mostra, in blu, il tripletto di assorbimenti selezionato, che si trova a circa 109 cm^{-1}. La traccia rossa, invece, simula l'assorbimento a pressione atmosferica di 100 ppm di vapore acqueo. Come si vede la zona di nostro interesse si trova sulla coda di un grosso assorbimento, che non ne pregiudica la scelta. Infine la traccia verde mostra, a pressione atmosferica, l'assorbimento di 100 ppm di vapore acqueo e 1 ppm di H_2S.
La regione THz è attualmente al centro di un grande interesse scientifico, poiché è una delle regioni dello spettro elettromagnetico fino ad adesso considerate poco accessibili. Una grande svolta è avvenuta solo recentemente, grazie ad una nuova generazione di dispositivi, i Laser a Cascata Quantica (QCL). Questi laser hanno permesso di ottenere radiazione coerente di una certa intensità (fino a qualche decina di mW), ma sono ancora, rispetto ad altri QCL, ad esempio nel vicino o medio IR, tecnologicamente poco evoluti. Questo divario è testimoniato, ad esempio, dalla necessità di fare lavorare i THz QCL a temperature criogeniche, con tutti i problemi di dissipazione che ne conseguono e che, come vedremo, possono avere un ruolo fondamentale.

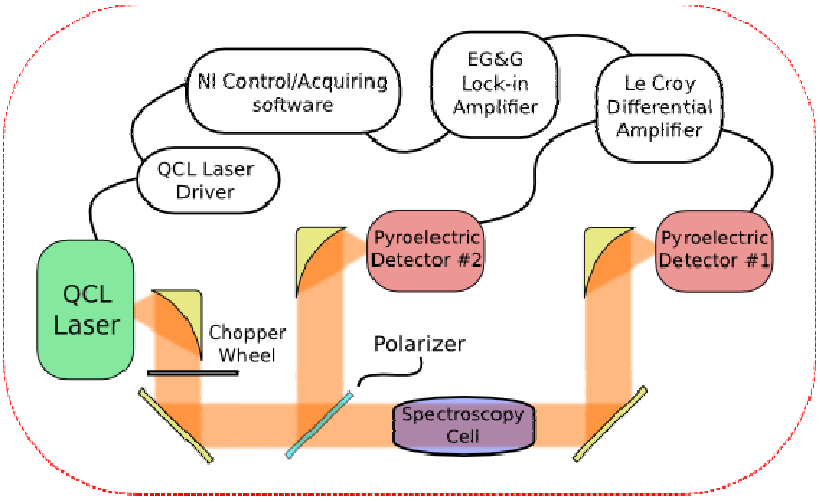


Figura 4-2: Schema dell'apparato sperimentale per le misure nel lontano infrarosso.

Il Set-up sperimentale realizzato nel nostro laboratorio e utilizzato per le misure spettroscopiche è riportato in Figura 4-2: il laser QCL, montato su un criostato a flusso di elio, viene pilotato con un driver di corrente a basso rumore. La radiazione viene raccolta e collimata da uno specchio parabolico, e viene inviata verso la cella di spettroscopia, contenente il gas che si vuole esaminare. Prima della cella una porzione di fascio viene prelevata attreverso l'utilizzo di un Polarizzatore a fili metallici; poiché infatti, cambiando la corrente di funzionamento del laser, può cambiare notevolmente l'intensità della radiazione emessa, questo consente di eseguire una spettroscopia differenziale (il cui segnale è privo di offset), semplicemente facendo la differenza tra l'intensità di questa prima porzione di fascio, e quella che interagisce con il campione molecolare.
I rivelatori utilizzati sono due rivelatori piroelettrici SPH-62 THz della Gentec Inc., che, pur non essendo molto veloci, hanno una responsività estremamente alta. Il driver del QCL supporta, oltre ad una scansione lenta della corrente, anche una ulteriore modulazione più veloce, in modo che il

segnale, mentre attraversa le transizioni molecolari, può essere demodulato da un amplificatore Lock-in, ottenendo un segnale dispersivo dipico della *Frequency Modulation Spectroscopy*. Questo fornisce al sistema una elevata sensibilità, capace di rivelare, per alcune specie molecolari, concentrazioni fino a poche ppb.
Infine la cella può essere facilmente sostituita all'interno del set-up, in modo da poter essere progettata e realizzata *ad hoc* per ogni specie molecolare che si vuole investigare. In particolare per l'H_2S è stata progettata e realizzata una cella interamente in Teflon, con finestre in TPX (un polimero trasparente nel lontano infrarosso), inerte agli attacchi di questo acido.

Nel corso della campagna di misure volta a rilevare tracce di H_2S in specifici campioni a concentrazione variabile, contenuti nella cella di spettroscopia, sono però sopravvenuti problemi di natura tecnologica. Come già accennato infatti i THz QCL lavorano a temperature criogeniche, e solo grazie a criostati in grado di dissipare in modo abbastanza efficiente il calore prodotto per effetto Joule all'interno dell'eterostruttura, che è maggiore di 15 W per il funzionamento in modo continuo. Nel nostro caso il criostato utilizzato si è rivelato non all'altezza, e quindi non è stato possibile eseguire le misure programmate. Durante alcuni test, l'eccessivo riscaldamento locale della zona attiva del laser ha provocato addirittura la distruzione del dispositivo stesso.

5 La tecnica Constant Intensity Direct Absorption Spectroscopy (CIDAS)

L'assorbimento diretto è la tecnica di rivelazione più semplice ed immediata. Una volta nota l'intensità dell'assorbimento, la calibrazione con miscele a titolo noto non è necessaria, se non per controlli *a posteriori*. Il suo principale svantaggio è il rumore del laser, che si traduce in rumore sul rivelatore, ed il fatto di dover spesso discriminare piccole variazioni su un fondo grande.
Fino alla fine del secolo scorso le sole sorgenti di uso pratico, ben adatte per applicazioni in campo, erano i diodi a temperatura ambiente nel vicino IR. Queste sono le frequenze alle quali assorbono le bande "overtones" delle molecole, che tipicamente sono almeno due ordini di grandezza meno intense delle bande fondamentali. Inoltre, i componenti elettronici di acquisizione e processamento non avevano ancora raggiunto l'attuale rapporto qualità/prezzo.
Per questa ragione, sono stati compiuti grandi sforzi per sviluppare tecniche di rivelazione che innalzassero il rapporto S/R (3-9). Per tutte queste tecniche, tranne il CRD, non è possibile una calibrazione assoluta. È possibile modellizzare l'accoppiamento della modulazione nel laser, ed il suo effetto sulle forme di riga, ma tutto ciò dipende tipicamente dal particolare laser in uso. Inoltre, spesso questi dati sono fortemente influenzati dalla pressione di misura.
Lo sviluppo di laser a cascata quantica nel medio IR, e la disponibilità di componenti elettronici ad alte prestazioni e di computer "embedded" (ovvero di piccole dimensioni) con alte prestazioni hanno fortemente ridotto la necessità di particolari tecniche di rivelazione. La maggior parte dei moderni analizzatori utilizza come tecnica proprio l'assorbimento diretto, traendo vantaggio dal trattamento dei dati semplice e, soprattutto, dalla semplicità di calibrazione. Tutto ciò rende questi dispositivi molto robusti nelle applicazioni in campo.
Recentemente, al fine di incrementare il rapporto S/R, sono stati compiuti molti sforzi per allungare il cammino ottico di interazione: celle multipasso standard, celle multipasso ad altissima riflettività in varie configurazioni, cammino libero in atmosfera.
Tuttavia, la necessità di risolvere piccole variazioni del segnale resta il maggior problema dell'assorbimento diretto. In particolare, ciò pone seri vincoli sulla risoluzione del digitalizzatore che deve campionare il segnale. Inoltre, occorre tenere conto della variazione di potenza dei laser associata alla variazione di frequenza, dovuta al cambio della corrente di iniezione. Se fosse possibile tenere costante la potenza del laser durante una escursione in frequenza, si potrebbero adottare delle soluzioni vantaggiose. Per esempio, una tensione costante potrebbe essere sottratta analogicamente dal segnale in uscita dal rivelatore, e il residuo potrebbe essere amplificato ad un

valore accettabile per la digitalizzazione. Sapendo il valore sottratto, ed il guadagno dell'amplificatore finale, sarebbe possibile risalire a tutti i parametri dell'assorbimento.

Un sistema per tenere la potenza del laser costante è di mandare il fascio del laser in un modulatore acustoottico, che deflette una certa frazione del fascio stesso, in funzione della potenza della radiofrequenza in ingresso.
Un circuito di stabilizzazione controlla il livello di potenza ottica in uscita, e fissa il livello di segnale all'ingresso dell'AOM. In letteratura c'è qualche esempio di questa tecnica (10), ottenuto con il laser in propagazione libera. Questa configurazione richiede un allineamento accurato, e soffre delle perturbazioni indotte dall'AOM nel profilo spaziale del fascio laser.
Questo problema può essere superato utilizzando componenti in fibra ottica. Ciò si traduce in una alta qualità del fascio del laser, e non richiede alcun allineamento. Inoltre, un sistema di questo tipo è intrinsecamente robusto, e può essere utilizzato in ambienti ostili, come furgoni o piattaforme aerotrasportate.

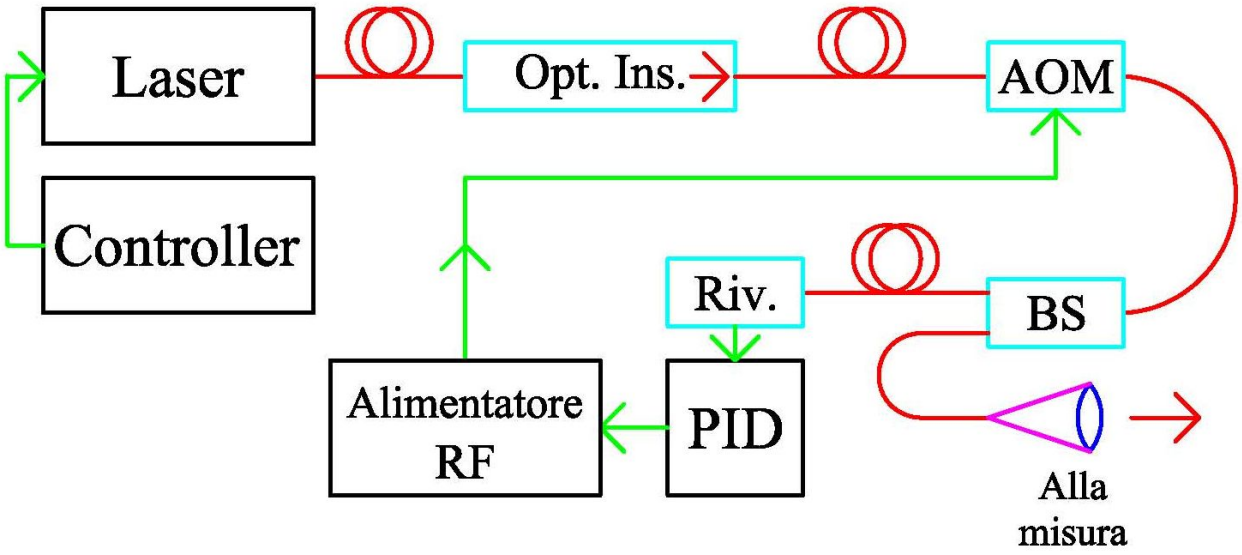


Figura 5-1: schema dell'apparato CIDAS

L'apparato sperimentale è mostrato nella Figura 5-1. Un laser accoppiato in fibra (Laser Components DFB Specdilas-D-1575.5-MTE-BTF o Specdilas-D-1651-MTE-BTF) viene inviato prima in un isolatore ottico, e poi in un modulatore acustoottico (Gooch & Housego 26035-2-1.65-LTDFO-FC/APC). Quindi il fascio entra in un BS. Ad una delle uscite c'è un rivelatore (Thorlabs DET01CFC/M InGaAs), il cui segnale è utilizzato dall'elettronica di stabilizzazione (PID nella Figura 5-1). All'altra uscita c'è un collimatore (Thorlabs F240APC-C-1550), che invia il fascio verso il percorso di misura. Sia l'elettronica di stabilizzzione che l'alimentatore RF dell'AOM sono stati realizzati nell'officina elettronica del LENS.
L'elettronica di stabilizzazione è standard per questo tipo di applicazioni (PID, Proporzionale/Integrale/Differenziale)
Prima di tutto, il punto di lavoro dell'AOM è stato scelto in modo che la frazione deflessa abbia un andamento lineare con il livello di RF in ingresso.
Quindi, I parametri del PID sono stati ottimizzati, in modo di avere un andamento della potenza rispetto alla frequenza il più orizzontale possibile, e di ridurne al massimo le fluttuazioni.
I primi test sono stati effettuati con il laser a 1575.5 nm.
Il fascio del laser è stato inviato in una cella sigillata, con 180 mBar di CO_2 in aria. Il confronto tra un segnale in assorbimento diretto e quello con la tecnica CIDAS è mostrato nella Figura 5-2, per la riga a 1577.8 nm.
Quindi è stata misurata l'aria del laboratorio, in una cella multipasso aperta, con cammino ottico

25.9 m (Figura 5-3).

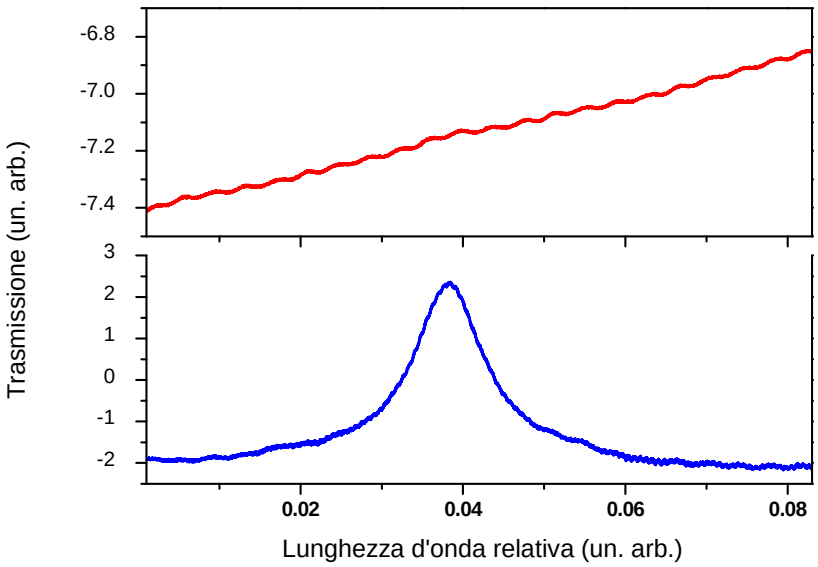


Figura 5-2: confronto dell'assorbimento della CO_2 in assorbimento diretto (alto) o con la tecnica CIDAS (basso)

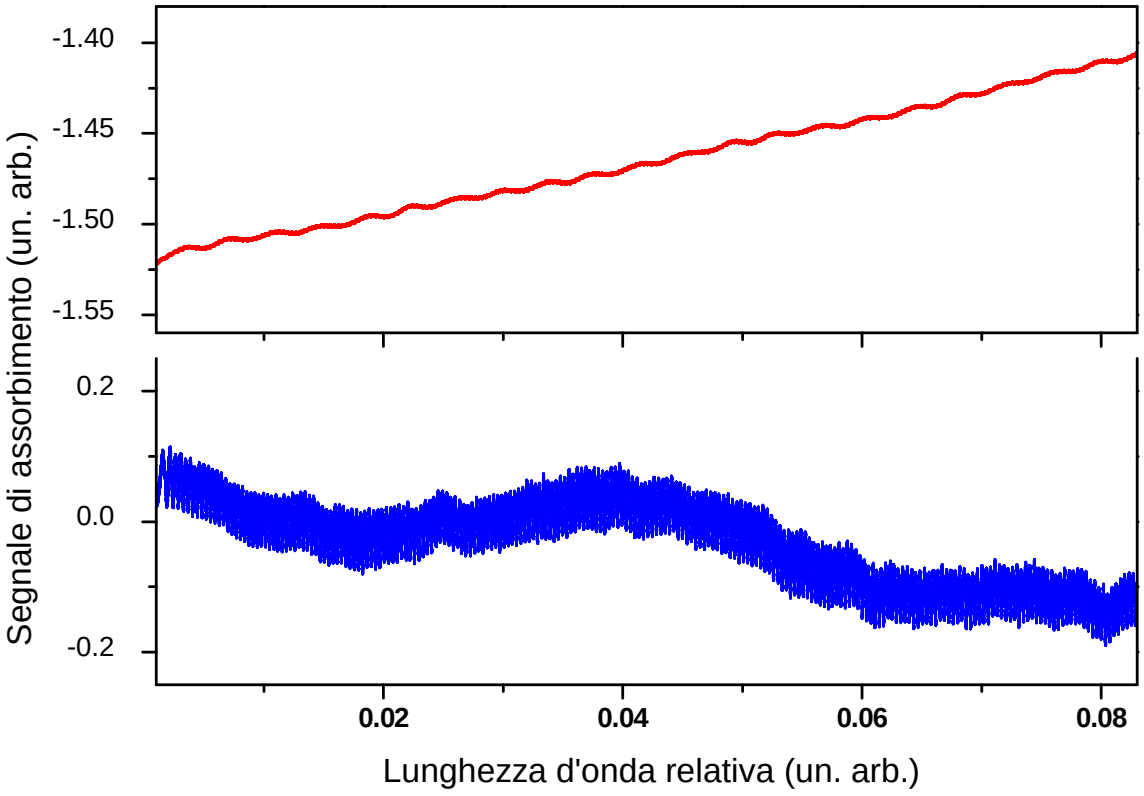


Figura 5-3: assorbimento della CO_2 atmosferica su un cammino di 25.9 m

Con lo stesso laser, abbiamo testato la tecnica con H_2S puro, alla pressione di 5.7 mBar, in una cella di 5 cm di lunghezza. Lo spettro in Figura 5-4 è stato ottenuto moltiplicando per 100 il segnale in uscita dal rivelatore, una volta sottratto un valore costante di 4.36 V. In entrambi i casi, l'assorbanza minima rivelabile è minore di 10^{-3}. Dato che il laser è lo stesso del CRD, con quest'ultimo test

abbiamo potuto calibrare l'alimentatore/stabilizzatore di temperatura, per poter poi utilizzare queste impostazioni nell'apparato CRD.

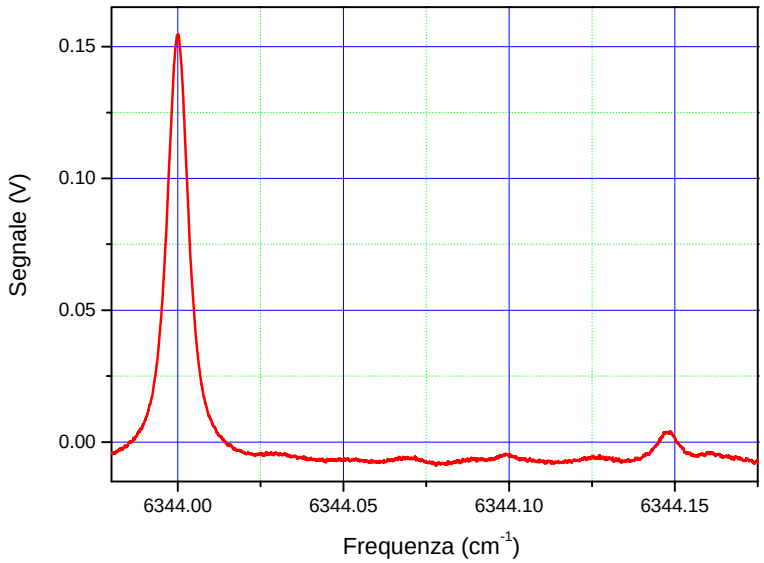


Figura 5-4: spettro dell'H_2S con la tecnica CIDAS

6 Conclusioni

Riteniamo che lo scopo dell'O.O. 4 sia stato raggiunto. Abbiamo sviluppato più tecniche di rivelazione, con più sorgenti diverse, alcune delle quali oggetto esse stesse di innovazione.
Abbiamo effettuato misure sì in laboratorio, ma su campioni sia sintetici che reali.
Lo strumento realizzato è suscettibile di utilizzo in campo, perché

- è completamente automatizzabile: il software può facilmente essere modificato in modo da compiere automaticamente tutte le operazioni richieste.
- i componenti a più alto costo della tecnica migliore disponibile sono stati eliminati, ed anche alcuni strumenti che non abbiamo utilizzato possono essere sostituiti da dispositivi, o semplici circuiti elettronici, di più basso ingombro e di ancor più basso costo.

Le misure verranno discusse in dettaglio nel rapporto relativo all'O.O. 6.

7 Bibliografia

1) G. Giusfredi, S. Bartalini, S. Borri, P. Cancio, I. Galli, D. Mazzotti, and P. De Natale, Phys. Rev. Lett. 104, p. 110801 (2010).
2) I. Galli, S. Bartalini, S. Borri, P. Cancio, D. Mazzotti, P. De Natale, and G. Giusfredi, Phys. Rev. Lett. 107, p. 270802 (2011).
3) P. Werle, F. Slemr, M. Gehrtz, C Bräuchle, Appl. Phys. B. 49, p. 99-108 (1989).
4) F. D'Amato, M. De Rosa, Opt. & Las. in Eng. 37, p. 533-551 (2002).
5) J.A. Silver, Appl. Opt. 31, p. 707-717 (1992).
6) A. Miklos, M. Feher, IR Phys. & Technol. 37, p. 21-27 (1996).
7) A O'Keefe, D. Deacon, Rev. Sci. Instr. 59, p. 2544-2551 (1988).
8) P. Werle, C. Dyroff, A. Zahn, P. Mazzinghi, F. D'Amato, Isotopes in Environ. and Health Studies. 41, p. 323-333 (2005).

9) F.M. Schmidt, A. Foltynowicz, W.G. Ma, O. Axner, J. of the Opt. Soc. of Am. B - Opt. Phys. 24, p. 1392-1405 (2007).
10) E. De Tommasi, G. Casa, L. Gianfrani, IEEE Trans. on Instrum. and Meas. 56, p. 309-312 (2007).