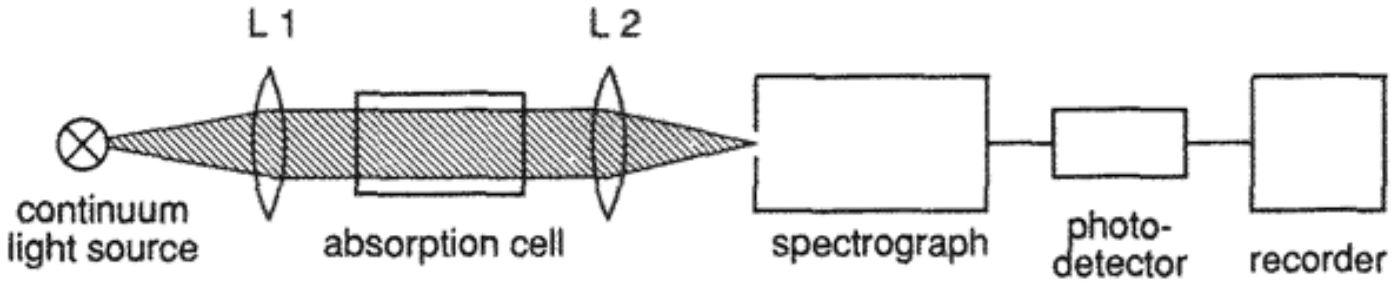
CAPITOLO 5

TECNICHE SPETTROSCOPICHE LASER

5.1 VANTAGGI DELLA SPETTROSCOPIA LASER

Nella spettroscopia classica in assorbimento, le sorgenti di radiazione hanno un'emissione continua spettralmente larga. Le sorgenti tipicamente utilizzate erano lampade.

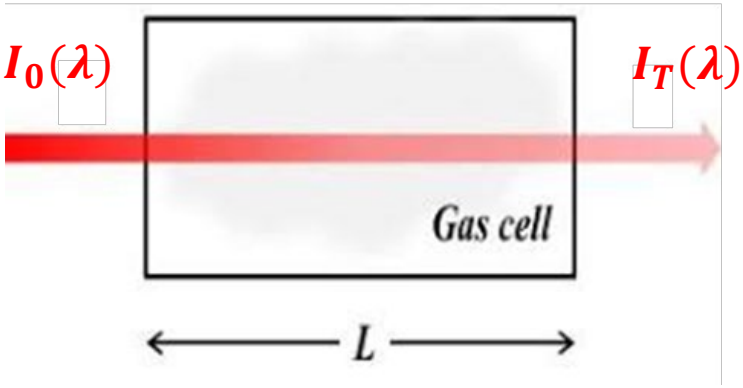


La radiazione emessa dalla sorgente è collimata da una lente L_1 per attraversare una cella contenente il gas assorbente.

La luce in uscita dalla cella di assorbimento viene focalizzata da una lente L_2 su uno strumento disperdente (spettrometro o interferometro) per selezionare le diverse componenti cromatiche. In questo modo, l'intensità $I_T(\lambda)$ della luce trasmessa è misurata in funzione della lunghezza d'onda λ.

5.1 VANTAGGI DELLA SPETTROSCOPIA LASER

Confrontando $I_T(\lambda)$ con il fascio di riferimento $I_0(\lambda)$ che può essere acquisito, ad esempio, rimuovendo la cella di assorbimento, lo spettro di assorbimento può essere ricavato:



$$I_A(\lambda) = a[I_0(\lambda) - I_T(\lambda)\,]$$

dove la costanti a è introdotta per tener in conto delle perdite non dipendenti dalla lunghezza l'onda di I_0 e I_T.

La **risoluzione spettrale** è limitata dal potere risolvente dello spettrometro utilizzato. Solo utilizzando strumenti costosi e ingombranti (ad esempio spettrometri di Fourier) il limite Doppler può essere raggiunto.

La **sensibilità di rivelazione** è governata dalla potenza minima assorbita che può essere rivelata. In molti casi, questa è limitata dal livello di rumore del rivelatore ottico e dalle fluttuazioni in intensità della sorgente di rivelazione. Tipicamente, il limite di assorbimento rivelabile che si riesce a raggiungere è $\frac{\Delta I}{I} \geq 10^{-4} - 10^{-5}$.

5.1 VANTAGGI DELLA SPETTROSCOPIA LASER

Nella spettroscopia, le sorgenti di radiazione con larga emissione spettrale possono essere sostituite con **sorgenti laser**, offrendo larghezze di riga spettralmente strette e con densità di potenza spettrale che può eccedere quelle delle sorgenti incoerenti di diversi ordini di grandezza.

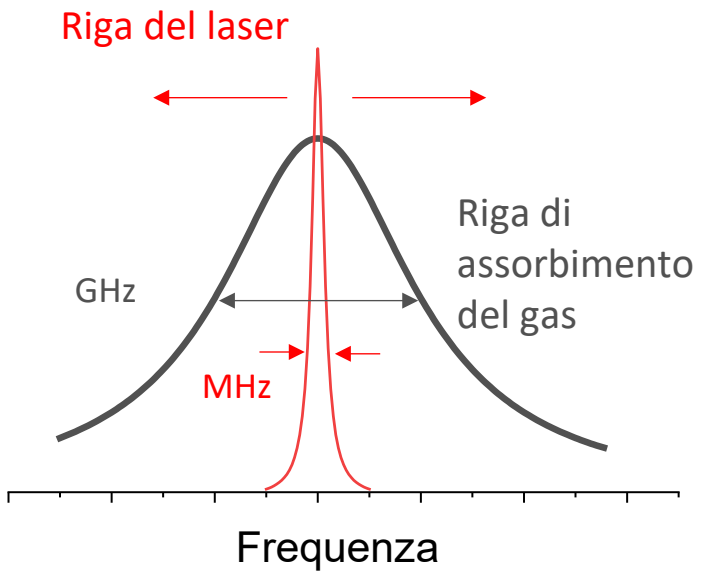
I principali vantaggi della spettroscopia laser sono:

- Non è necessario utilizzare monocromatori
- Poiché la densità della potenza spettrale di un laser è alta, il segnale misurato è molto più grande del rumore del detector, rendendolo tipicamente trascurabile.
- Grazie all'ottima collimazione del fascio raggiungibile con le sorgenti laser, si possono realizzare lunghi cammini ottici, anche mediante riflessioni multiple su spazi piccoli (celle di assorbimento multipasso). Incrementare il cammino ottico permette di misurare transizioni ottiche anche con piccoli coefficienti di assorbimento.
    - L'allargamento Doppler di una transizione molecolare è il meccanismo di allargamento spettrale dominante e a temperatura ambiente e alla pressione atmosferica può raggiungere il valore di qualche decina di GHz. La larghezza di riga di un'emissione laser è tipicamente di qualche decina di MHz.

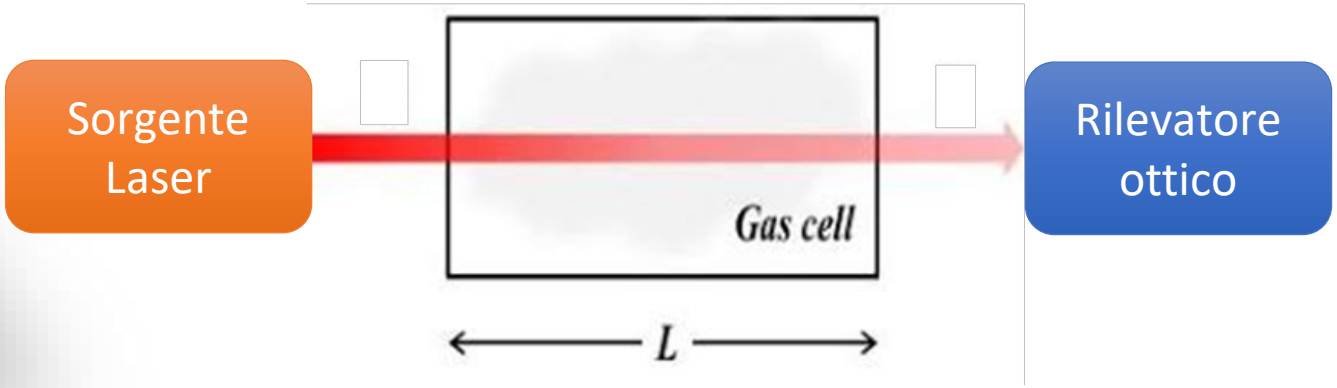
5.1 VANTAGGI DELLA SPETTROSCOPIA LASER

Questo vuole dire che variando la lunghezza d'onda di emissione del laser (ottenibile variando la corrente di polarizzazione nei laser a semiconduttore) è possibile ricostruire il profilo della riga di assorbimento della transizione ottica con un campionamento estremamente fine.

Una schematizzazione non in scala dell'idea di campionamento spettrale di una riga di assorbimento di un gas con un'emissione laser spettralmente molto stretta è mostrata in Figura.



Un apparato di spettroscopia laser per ricostruire la riga di assorbimento di una specie gassosa sarà quindi semplicemente composto da:



5.2 ASSORBIMENTO DIRETTO

Il metodo più semplice per misurare lo spettro di assorbimento consiste nel determinare il coefficiente di assorbimento $\alpha(\omega)$ utilizzando la **legge di Lambert-Beer**:

$$I_T(\omega) = I_0 e^{-\alpha(\omega)x}$$

che permette di calcolare la radiazione trasmessa I_T dopo che aver attraversato un cammino ottico di lunghezza x.

Nell'approssimazione di piccoli assorbimenti $\alpha(\omega)x \ll 1$, utilizzando l'approssimazione $e^{-\alpha(\omega)x} \ll 1 - \alpha(\omega)x$, la legge di Lambert-Beer può essere ridotta a:

$$I_T(\omega) \simeq I_0[1 - \alpha(\omega)x]$$

Misurando l'intensità I_0, il coefficiente di assorbimento può essere misurato come:

$$\alpha(\omega) = \frac{I_0 - I_T(\omega)}{xI_0} = \frac{\Delta I}{xI_0} \qquad \text{con } \Delta I = I_0 - I_T(\omega)$$

Il coefficiente di assorbimento $\alpha_{ik}(\omega)$ della transizione $|i\rangle \rightarrow |k\rangle$ con sezione d'urto di assorbimento $\sigma_{ik}(\omega)$ è determinato dalla densità N_i delle molecole assorbenti:

$$\alpha_{ik}(\omega) = \left[N_i - \left(\frac{g_i}{g_k}\right)N_k\right]\sigma_{ik}(\omega) = \Delta N \sigma_{ik}(\omega)$$

5.2 ASSORBIMENTO DIRETTO

$$\alpha_{ik}(\omega) = \left[N_i - \left(\frac{g_i}{g_k}\right) N_k\right] \sigma_{ik}(\omega) = \Delta N \sigma_{ik}(\omega)$$

Se la popolazione N_k è molto più piccola di N_i, è possibile calcolare la densità minima rivelabile di assorbitori N_i su un cammino ottico di assorbimento $x = L$:

$$N_i \geq \frac{\Delta I}{I_0 L \sigma_{ik}(\omega)}$$

$$\alpha(\omega) = \frac{\Delta I}{x I_0}$$

La densità minima rivelabile di assorbitori dipende direttamente da:

- la sezione d'urto di assorbimento σ_{ik}
- la lunghezza del cammino ottico L
- la variazione minima di intensità rivelabile $\Delta I / I_0$ causata dall'assorbimento.

Per raggiungere alte sensibilità di rivelazione, $L\sigma_{ik}$ deve essere più grande possibile e il valore minimo rivelabile $\Delta I / I_0$ il più piccolo possibile.

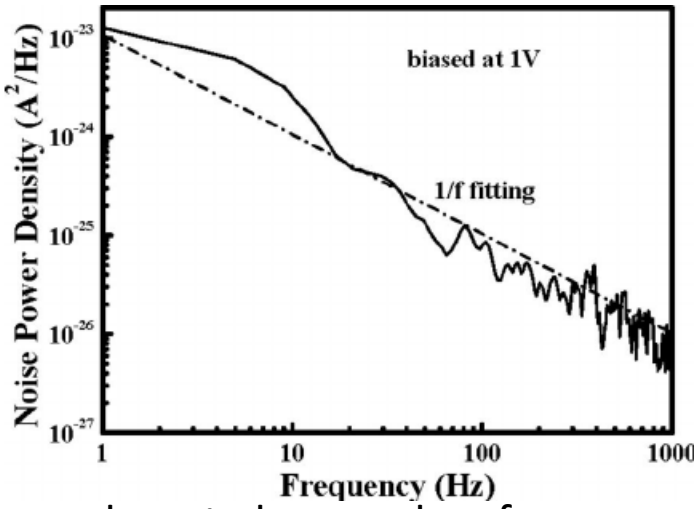
Nel caso di piccoli assorbimenti, misurare $\Delta I / I_0$ comporta stimare piccole differenze $I_0 - I_T$ di due grandi quantità I_0 e I_T.

Ne segue che il principale contributo che influisce negativamente sull'accuratezza della stima di $\Delta I / I_0$ è Il livello di rumore del fotorivelatore

5.3 TECNICHE DI MODULAZIONE

5.3.1 Modulazione in ampiezza

Poiché il livello di rumore di un fotorivelatore inficia la sensibilità ultima di rivelazione, analizziamo lo spettro di rumore tipico di un fotorivelatore, ovvero il livello di rumore in funzione della frequenza. Lo spettro tipico di un rivelatore è rappresentato in Figura.



Osserviamo che il livello di rumore diminuisce considerevolmente lavorando a frequenze più alte: nel dettaglio si riduce di diversi ordini di grandezza se passiamo da frequenze dell'ordine dell'Hz fino a frequenze dell'ordine del kHz, seguendo indicativamente un andamento Flicker noise $1/f$.

Come si ripercuote questo sulla misura di potenza ottica?

Se la sorgente laser lavora in continua (***continuous-wave operation***), ovvero il laser emette un fascio di luce continuo e costante nel tempo, il rumore del rivelatore conterrà tutte le componenti in frequenza.

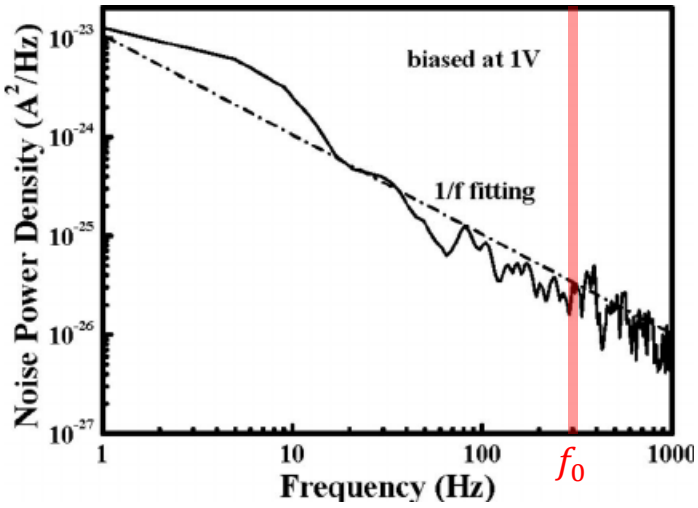
In altre parole, il rumore associato al segnale sarà proporzionale all'integrale nel campo delle frequenze della densità spettrale di rumore, dove il contributo più rilevante darà dato dalle basse frequenze.

5.3 TECNICHE DI MODULAZIONE

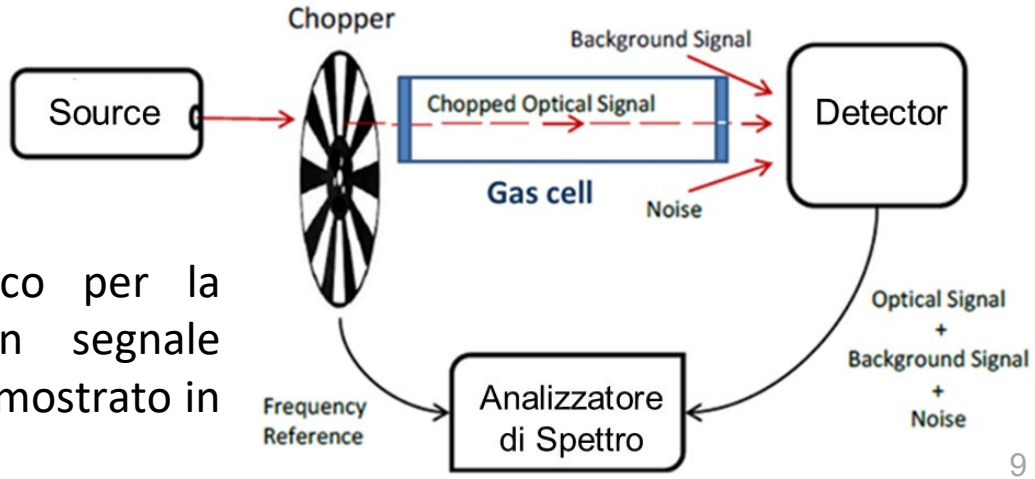
5.3.1 Modulazione in ampiezza

Questo suggerisce che, piuttosto che lavorare con un fascio laser con emissione in continua, è più conveniente modulare l'intensità luminosa ad una certa frequenza f_0 per poi filtrare il segnale dal fotorivelatore per estrarre solo la componente spettrale relativa alla frequenza di lavoro (segnale demodulato).

In questo modo, il contributo di rumore del segnale demodulato è dominato solo dal rumore alla frequenza di lavoro f_0 perché tutti gli altri contributi spettrali sono stati filtrati.



Questo approccio prende il nome di **Spettroscopia in modulazione di ampiezza**.

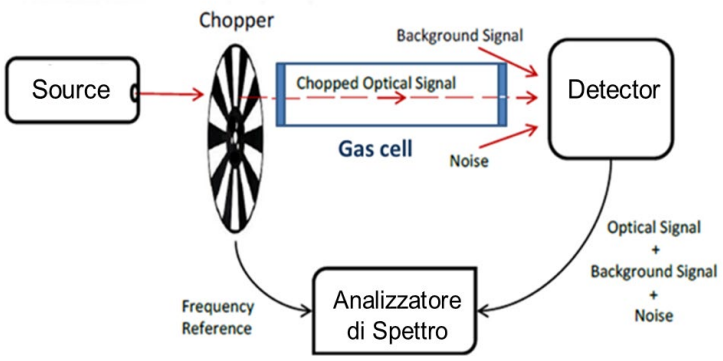


Un apparato tipico per la rivelazione di un segnale ottico modulato è mostrato in Figura.

5.3 TECNICHE DI MODULAZIONE

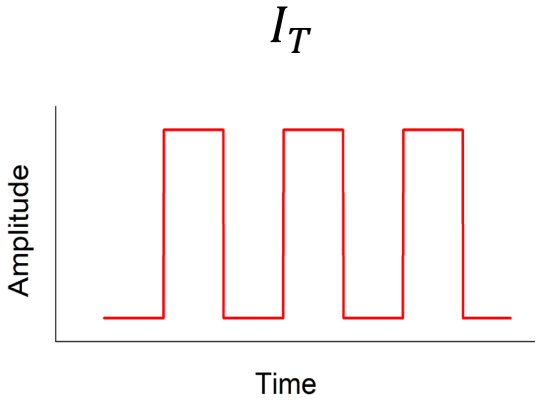
5.3.1 Modulazione in ampiezza

Nella Spettroscopia in modulazione di ampiezza, il fascio laser con emissione continua viene modulato in intensità mediante l'utilizzo di un modulatore meccanico (chopper) con un duty-cycle, tipicamente, del 50 %. La luce trasmessa dalla cella contenente il campione gassoso assorbente viene inviata su un fotorivelatore.



Il segnale del fotorivelatore viene mandato ad un analizzatore di spettro che ne estrae la componente spettrale alla frequenza di modulazione del fascio mediante Trasformata di Fourier. Facciamo un esempio.

Detta Ω la frequenza di modulazione, l'intensità luminosa incidente I_0 alla **frequenza di assorbimento ω_0** sul campione gassoso può essere rappresentato come un'onda quadra di frequenza Ω.



Dopo aver attraversato il campione gassoso, per piccoli assorbimenti, I_T è un'onda quadra.

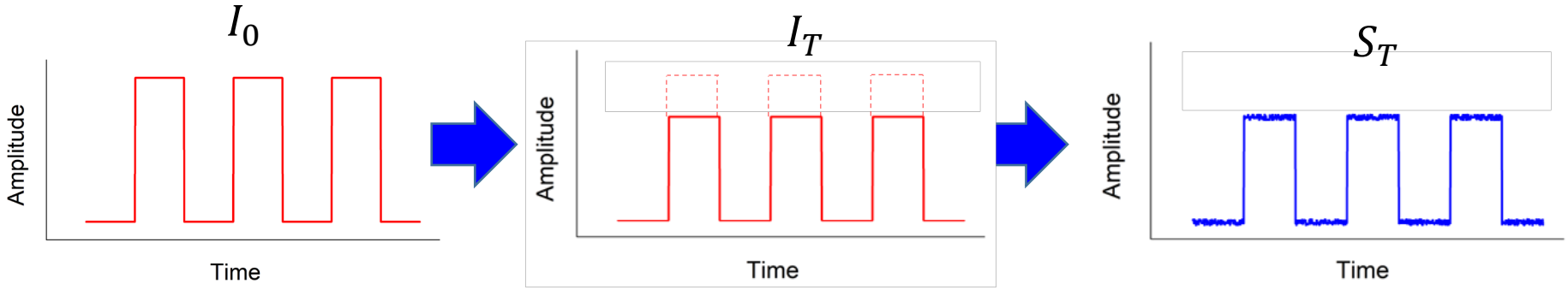
$$I_T(\omega_0) = I_0[1 - \alpha(\omega_0)x]$$

5.3 TECNICHE DI MODULAZIONE

5.3.1 Modulazione in ampiezza

Supponendo che il fotorivelatore segua l'intensità luminosa nel tempo, il segnale elettrico S_T generato dal fotorivelatore sarà anch'esso un'onda quadra.

$$I_T(\omega) = I_0[1 - \alpha(\omega)x]$$



Il segnale S_T viene inviato ad un analizzatore di spettro per estrarre la componente alla sola frequenza Ω, ovvero la frequenza di modulazione dell'intensità laser. Vediamo come opera un analizzatore di spettro nell'estrarre solo la componente Ω.

Nel dominio delle frequenze, le onde quadre aventi duty cycle pari al 50%, possono essere espresse usando lo sviluppo in serie di Fourier, come:

$$\psi_{quadra} = \frac{4}{\pi}\sum_{k=1}^{\infty}\frac{sen[(2k-1)\Omega t]}{(2k-1)}$$

$$= \frac{4}{\pi}\left[sen(\Omega t) + \frac{1}{3}sen(3\Omega t) + \frac{1}{5}sen(5\Omega t) + \cdots\right]$$

5.3 TECNICHE DI MODULAZIONE

5.3.1 Modulazione in ampiezza

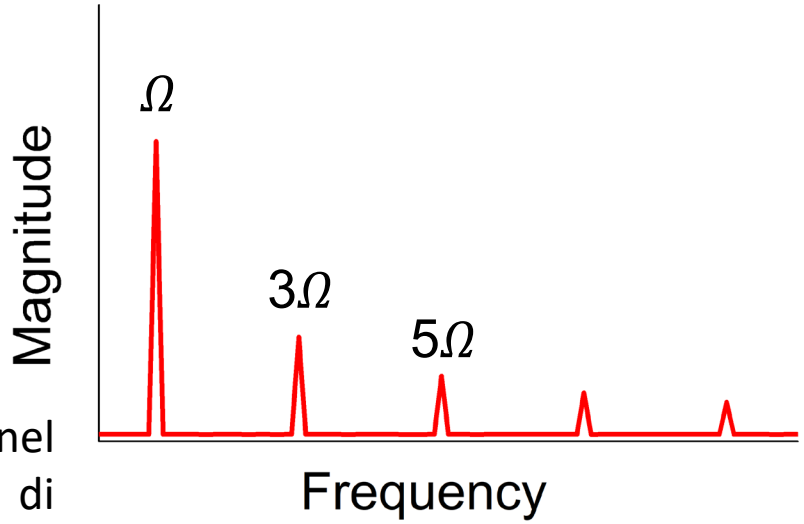
$$\psi_{quadra} = \frac{4}{\pi}\left[sen(\Omega t) + \frac{1}{3}sen(3\Omega t) + \frac{1}{5}sen(5\Omega t) + \cdots\right]$$

Sono presenti infatti esclusivamente le armoniche dispari.

Quindi, oltre ad un contributo alla frequenza fondamentale Ω ($\frac{4}{\pi}sen(\Omega t)$), ci sarà

- un contributo $\frac{4}{3\pi}sen(3\Omega t)$ alla terza armonica 3Ω con ampiezza pari a un terzo della fondamentale
- un contributo $\frac{4}{5\pi}sen(5\Omega t)$ alla quinta armonica 5Ω con ampiezza pari ad un quinto della fondamentale, e così via.

Eseguendo la trasformata di Fourier di ψ_{quadra} , si osserverà, nello spettro in frequenza, solo i contributi delle armoniche dispari, come mostrato in Figura

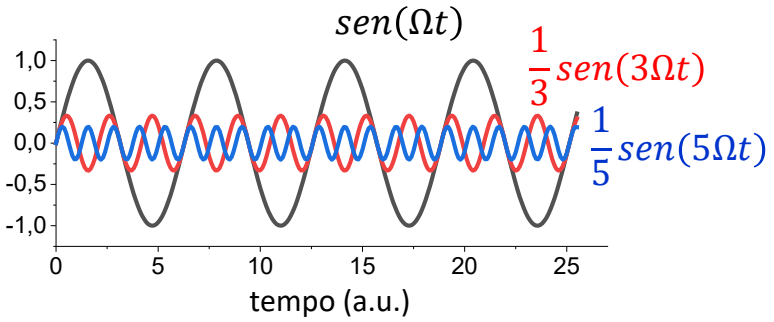


L'onda quadra sarà rappresentata nel dominio del tempo da una somma di armoniche dispari.

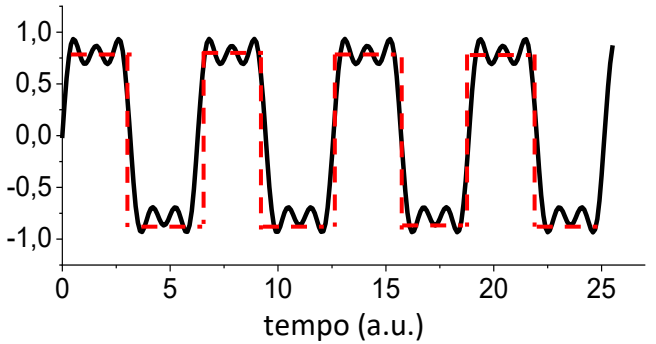
5.3 TECNICHE DI MODULAZIONE

5.3.1 Modulazione in ampiezza

$$\psi_{quadra} = \frac{4}{\pi}\left[sen(\Omega t) + \frac{1}{3}sen(3\Omega t) + \frac{1}{5}sen(5\Omega t) + \cdots\right]$$



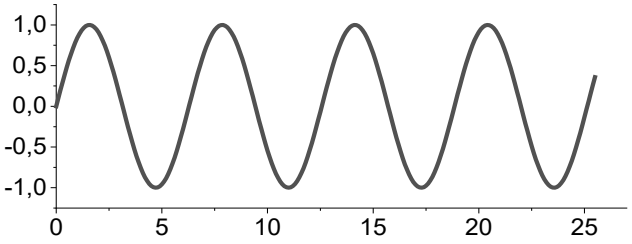
Somma



Cosa vuol dire estrarre solo la componente Ω?

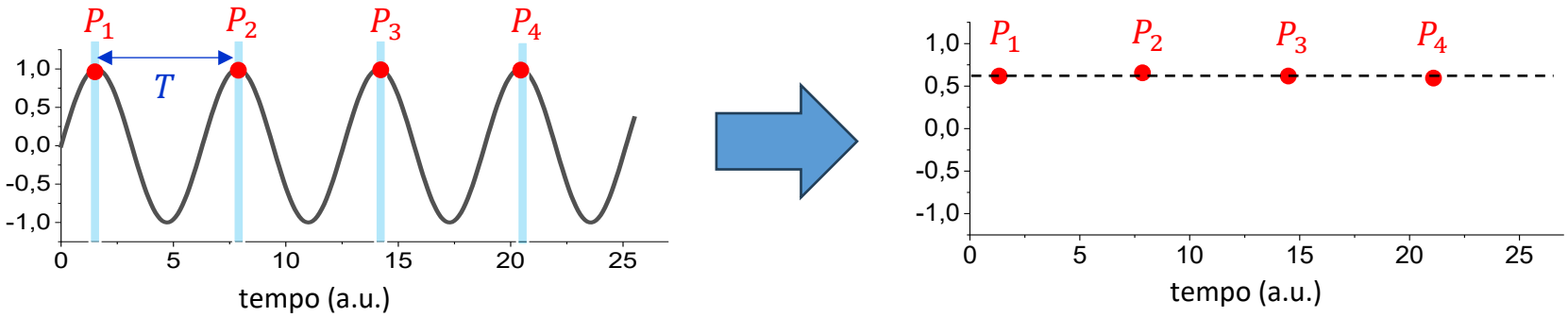
Vuol dire filtrare tutte le componenti armoniche diverse da Ω in modo che sopravviva solo la frequenza fondamentale. Il risultato sarà una sinusoide alla frequenza Ω.

Poiché non si è interessati a ricostruire la sinusoide nel tempo ma solo ad estrarre i valori di picco della sinusoide (rappresentativi dell'assorbimento), l'analizzatore di spettro opera in modo da aprire un clock temporale di lettura alla frequenza Ω, ovvero ogni $\boldsymbol{T} = \frac{1}{\Omega}$.



5.3 TECNICHE DI MODULAZIONE

5.3.1 Modulazione in ampiezza

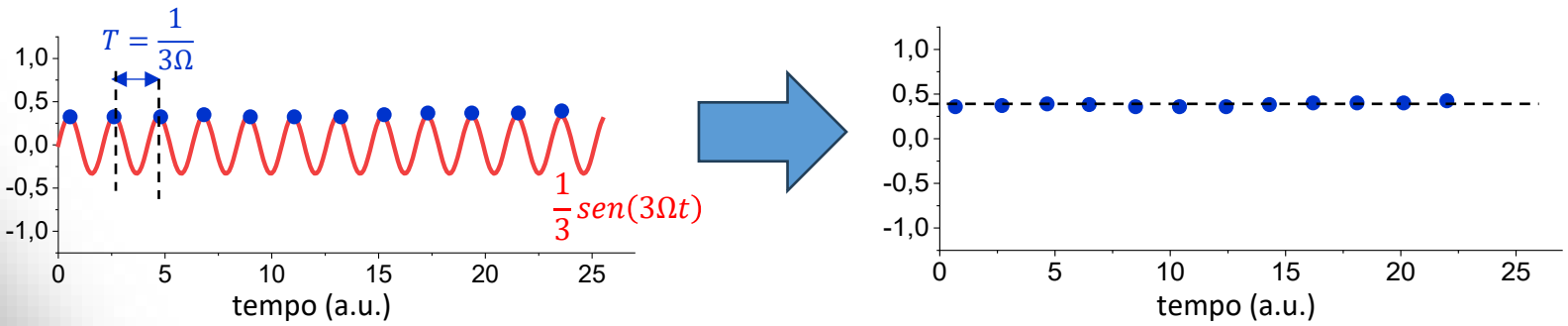


I valori estratti vengono poi plottati in funzione del tempo.

Il segnale campionato alla frequenza Ω diventa un segnale DC.

Un discorso analogo si può fare per estrarre la componente del segnale alla terza armonica.

L'analizzatore di spettro filtra tutte le componenti in frequenza diverse da 3Ω.

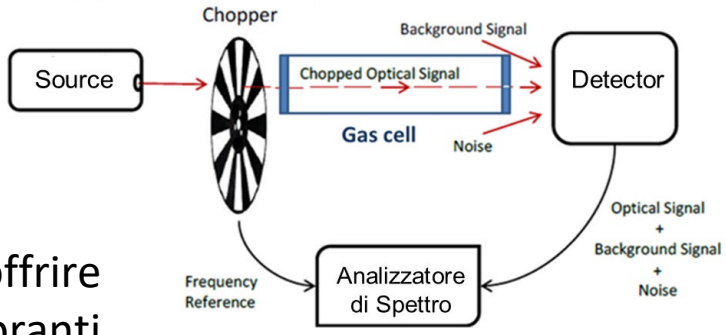


Il segnale avrà le stesse caratteristiche dell'assorbimento diretto con il vantaggio di un livello di rumore del fotorivelatore più basso.

5.3 TECNICHE DI MODULAZIONE

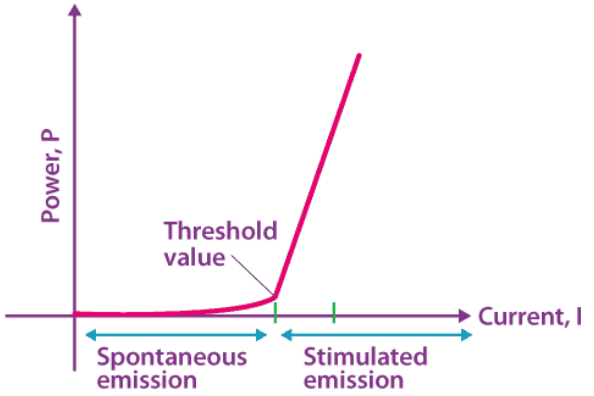
5.3.2 Modulazione in frequenza

La modulazione in ampiezza comporta l'utilizzo di un modulatore meccanico che difficilmente permette di raggiungere frequenze di modulazione > 5 KHz.

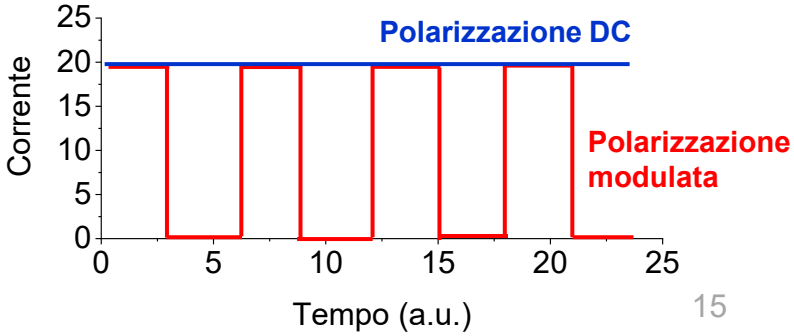


A tali frequenze, i chopper meccanici tendono a soffrire delle instabilità in frequenza. In aggiunta, sono ingombranti e rumorosi.

Quando si utilizzano laser a semiconduttore, l'alternativa è modulare la corrente del laser per avere una modulazione della potenza ottica, sfruttando la linearità ben nota nei laser a semiconduttore tra corrente iniettata e potenza ottica emessa.



Se la corrente di iniezione viene modulata con un'ampiezza tale da alternare ad una frequenza Ω la condizione di laser acceso con quella di laser spento (curva rossa in Figura), il risultato sarà identico a quello di un chopper meccanico.



5.3 TECNICHE DI MODULAZIONE

5.3.2 Modulazione in frequenza

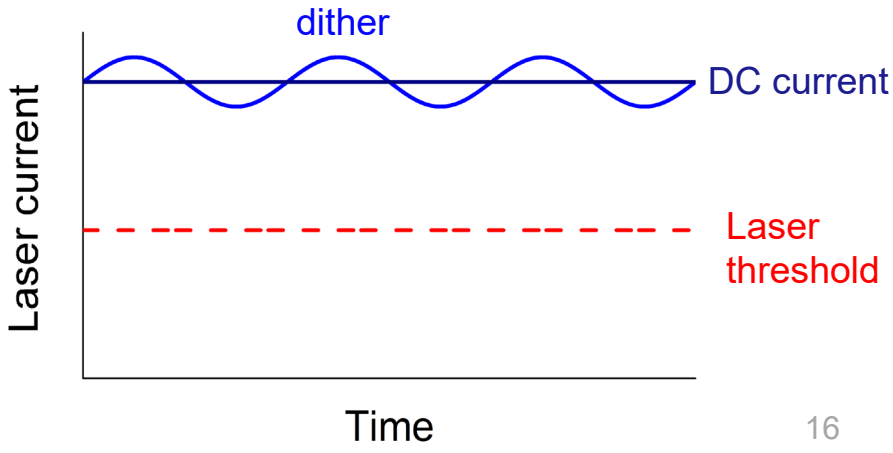
Tuttavia questa condizione non è consigliabile in quanto brusche variazioni della corrente iniettata a così alte frequenze può comportare instabilità della sorgente generate dall'alternanza di accumulo di calore e successiva dissipazione.

Per ovviare a questo problema, si preferisce polarizzare il laser con una corrente continua DC sopra la soglia, ed aggiungere una modulazione con un'ampiezza tale che il laser sia sempre sopra soglia. Questa condizione è nota in letteratura come **dithering**.

Quando si applica un dither, l'onda quadra non è la soluzione migliore in quanto abbiamo visto che ci saranno contributi non voluti anche alle armoniche superiori.

Per questo motivo, si preferisce applicare un dither sinusoidale alla frequenza Ω voluta, in modo da avere un solo contributo in frequenza, senza distorsioni dovute alle armoniche superiori.

Il risultato è che la corrente del laser (e quindi la potenza ottica) oscillerà attorno ad un valore di DC diverso da zero, in modo che durante l'oscillazione il laser sia sempre sopra soglia.

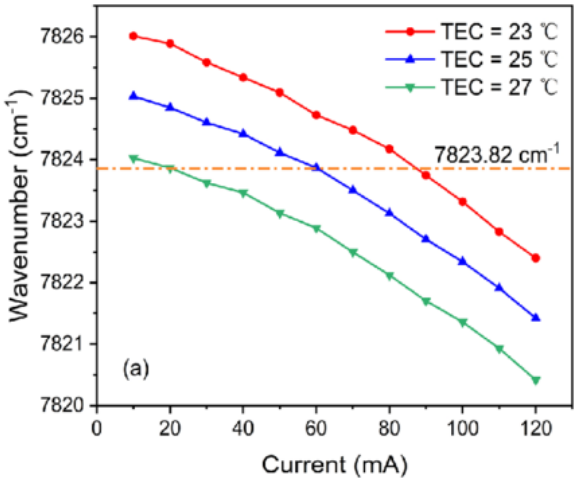


5.3 TECNICHE DI MODULAZIONE

5.3.2 Modulazione in frequenza

Se l'intensità del laser varia linearmente con la corrente elettrica, ad un dither sinusoidale applicato alla corrente corrisponderà una modulazione della corrente alla stessa frequenza, senza distorsioni. Questo è il caso dei diodi laser, in cui sopra la soglia di funzionamento, l'intensità di luce emessa varia linearmente con la corrente iniettata.

Sfortunatamente, per i diodi laser anche la lunghezza d'onda di emissione varia linearmente con la corrente elettrica, come conseguenza della dipendenza dell'indice di rifrazione dalla temperatura del mezzo attivo.

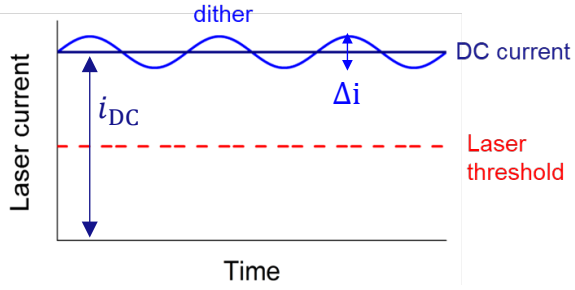


Se applichiamo un dither di ampiezza Δi e frequenza Ω alla corrente continua i_{DC}, con $\Delta i \ll i_{DC}$, la corrente istantanea sarà (trascuriamo ogni tipo di sfasamento):

$$i(t) = i_{\mathrm{DC}} + \Delta \mathrm{i} \cos(\Omega t)$$

e l'intensità in uscita dal laser varierà nel tempo come:

$$I_0(t) = I_{\mathrm{DC}} + \Delta \mathrm{I} \cos(\Omega t)$$



e anche la frequenza di emissione oscillerà alla stessa frequenza Ω:

$$\omega(t) = \omega_0 + \Delta\omega \cos(\Omega t)$$

5.3 TECNICHE DI MODULAZIONE

5.3.2 Modulazione in frequenza

Questa tecnica è nota come Modulazione in frequenza. In letteratura, si suole denominarla **Frequency Modulation** se Ω è nell'intervallo del MHz, mentre è nota come **Wavelength Modulation** se Ω< 100 kHz.
Consideriamo il caso di piccoli assorbimenti.

$$\omega(t) = \omega_0 + \Delta\omega\cos(\Omega t)$$

$$I_0(t) = I_{DC} + \Delta I\cos(\Omega t)$$

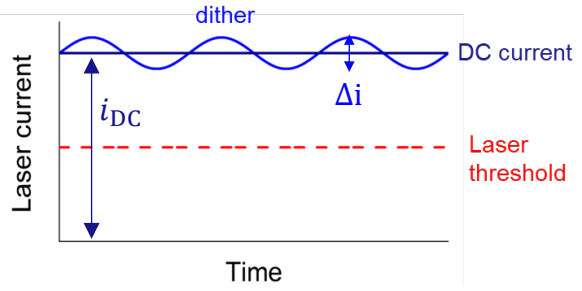
Supponiamo di fissare il valore di corrente in DC. In questa maniera sia I_{DC} che ω_0 sono costanti nel tempo.

$$I_T[\omega(t)] = I_0(t)[1 - \alpha[\omega(t)]L]$$

Ne seguirà che sia $I_0(t)$ che $\alpha[\omega(t)]$ saranno due funzioni oscillanti nel tempo alla frequenza Ω.

$$\alpha[\omega(t)] \propto \frac{\left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}{[\omega(t) - \omega_0]^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}$$

Nell'ipotesi che $\frac{\Delta\omega}{\omega_0} \ll 1$, possiamo eseguire uno sviluppo in serie di Taylor attorno alla frequenza centrale ω_0, aggiungendo un contributo α_0 che non dipende, o dipende debolmente, dalla frequenza del laser (per esempio, assorbimento da superfici ottiche) tale da poterlo considerare costante.



5.3 TECNICHE DI MODULAZIONE

5.3.2 Modulazione in frequenza

$$\alpha[\omega(t)] = \alpha_0 + \left.\frac{\partial\alpha}{\partial\omega}\right|_{\omega=\omega_0} \Delta\omega\cos(\Omega t) + \frac{1}{2}\left.\frac{\partial^2\alpha}{\partial\omega^2}\right|_{\omega=\omega_0} (\Delta\omega)^2\cos^2(\Omega t)+\dots$$

$$\omega(t) = \omega_0 + \Delta\omega\cos(\Omega t)$$

$$I_T[\omega(t)] = I_0(t)[1 - \alpha[\omega(t)]L]$$

$$I_0(t) = I_{DC} + \Delta I\cos(\Omega t)$$

Inserendo $I_0(t)$ e l'espansione in serie di Taylor di $\alpha[\omega(t)]$ nella legge di Lambert-Beer per piccoli assorbimenti, si ottiene:

$$I_t(t) = [I_{DC} + \Delta I\cos(\Omega t)]\left[1 - L\left(\alpha_0 + \left.\frac{\partial\alpha}{\partial\omega}\right|_{\omega=\omega_0} \Delta\omega\cos(\Omega t) + \frac{1}{2}\left.\frac{\partial^2\alpha}{\partial\omega^2}\right|_{\omega=\omega_0} (\Delta\omega)^2\cos^2(\Omega t)+\dots\right)\right]$$

Sviluppando il prodotto si ottiene:

$$\begin{aligned} I_t(t) &= I_{DC} - LI_{DC}\alpha_0 - LI_{DC}\left.\frac{\partial\alpha}{\partial\omega}\right|_{\omega=\omega_0} \Delta\omega\cos(\Omega t) \\ &- LI_{DC}\frac{1}{2}\left.\frac{\partial^2\alpha}{\partial\omega^2}\right|_{\omega=\omega_0} (\Delta\omega)^2\cos^2(\Omega t) + \Delta I\cos(\Omega t) \\ &- L\alpha_0\Delta I\cos(\Omega t) - L\Delta I\Delta\omega\left.\frac{\partial\alpha}{\partial\omega}\right|_{\omega=\omega_0} \cos^2(\Omega t) + \dots \end{aligned}$$

Ci sono tre tipi di contributi:

- quelli costanti,
- quelli $\propto \cos(\Omega t)$
- quelli $\propto \cos^2(\Omega t)$

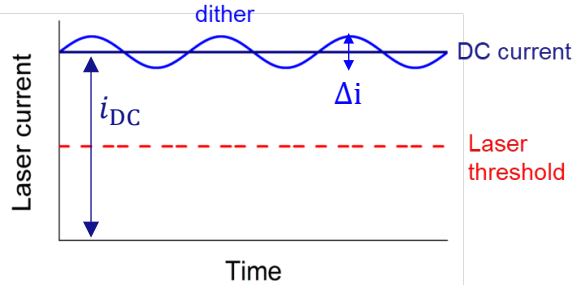
5.3 TECNICHE DI MODULAZIONE

5.3.2 Modulazione in frequenza

$$I_t(t) = I_{DC} - LI_{DC}\alpha_0 - LI_{DC}\left.\frac{\partial\alpha}{\partial\omega}\right|_{\omega=\omega_0}\Delta\omega\cos(\Omega t) - LI_{DC}\frac{1}{2}\left.\frac{\partial^2\alpha}{\partial\omega^2}\right|_{\omega=\omega_0}(\Delta\omega)^2\cos^2(\Omega t) + \Delta I\cos(\Omega t) - L\alpha_0\Delta I\cos(\Omega t) - L\Delta I\Delta\omega\left.\frac{\partial\alpha}{\partial\omega}\right|_{\omega=\omega_0}\cos^2(\Omega t)$$

Se acquisiamo la sola componente spettrale alla frequenza Ω del segnale $I_t(t)$ e supponiamo di filtrare tutte le altre, avremo che il segnale demodulato sarà una DC pari a:

$$I_t(t)\Big|_{cos\Omega t} = \Delta I(1-L)\alpha_0 - LI_{DC}\Delta\omega\left.\frac{\partial\alpha}{\partial\omega}\right|_{\omega=\omega_0}$$



Variando linearmente i_{DC} in modo da variare linearmente ω_0, posso ricostruire la riga spettrale di assorbimento.

Così facendo, avremo che $I_t(t)|_{cos\Omega t}$ avrà due contributi:

- uno costante, $\Delta I(1-L)\alpha_0$, ovvero indipendente dalla forma della riga di assorbimento,
- uno proporzionale alla derivata prima $\left.\frac{\partial\alpha}{\partial\omega}\right|_{\omega=\omega_0}$ della riga di assorbimento.

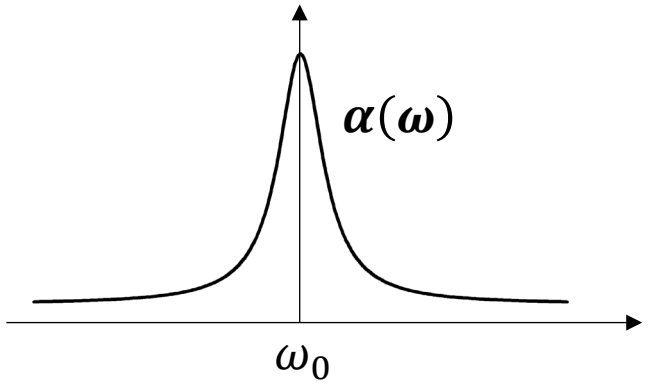
Questa tecnica è nota come **wavelength modulation and 1f detection (WM-1f)**, in quanto si acquisisce il segnale alla stessa frequenza a cui lo si modula.

5.3 TECNICHE DI MODULAZIONE

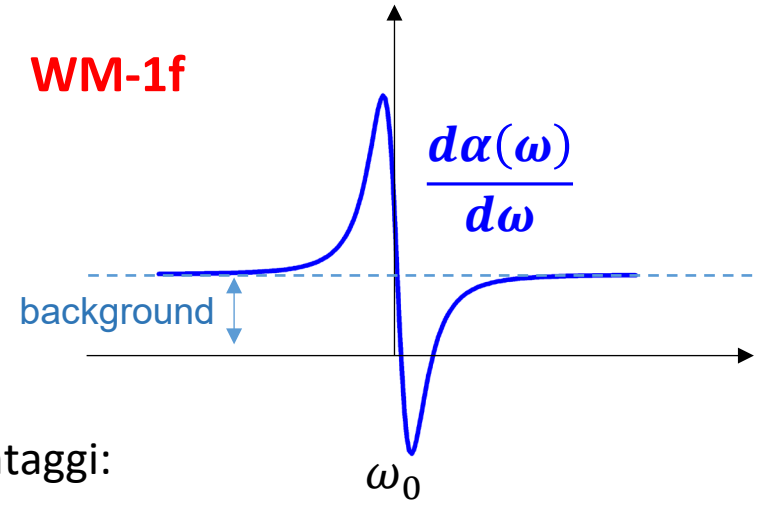
5.3.2 Modulazione in frequenza

Supponendo che la forma di riga sia Lorentziana, $I_t(t)|_{cos\Omega t}$ si presenterà:

$$I_t(t)\Big|_{cos\Omega t} = \Delta I(1-L)\alpha_0 - LI_{DC}\Delta\omega\frac{\partial\alpha}{\partial\omega}\Big|_{\omega=\omega_0}$$



WM-1f



Lavorare in queste condizioni comporta tre grossi svantaggi:

1. La forma di riga acquisita è pesantemente distorta.
2. Non è background-free, il che comporta che bisogna adottare delle tecniche successive all'acquisizione (post-processing) per la rimozione del contributo dovuto al background.
3. Una volta rimosso il contributo del background, $I_t(t)|_{cos\Omega t} = 0$ in corrispondenza del massimo di assorbimento. Questo non è particolarmente utile per estrarre informazioni sulla concentrazione del gas assorbente.

5.3 TECNICHE DI MODULAZIONE

5.3.2 Modulazione in frequenza

$$I_t(t) = I_{DC} - LI_{DC}\alpha_0 - LI_{DC}\frac{\partial\alpha}{\partial\omega}\bigg|_{\omega=\omega_0}\Delta\omega\cos(\Omega t) - LI_{DC}\frac{1}{2}\frac{\partial^2\alpha}{\partial\omega^2}\bigg|_{\omega=\omega_0}(\Delta\omega)^2\cos^2(\Omega t) + \Delta I\cos(\Omega t) - L\alpha_0\Delta I\cos(\Omega t) - L\Delta I\Delta\omega\frac{\partial\alpha}{\partial\omega}\bigg|_{\omega=\omega_0}\cos^2(\Omega t)$$

$I_t(t)$ ha anche componenti proporzionali a $\cos^2(\Omega t)$.

Dalla trigonometria sappiamo che $cos^2(\Omega t) = \frac{1+\cos(2\Omega t)}{2}$, quindi quelle componenti sono proporzionali alla prima armonica.

In altre parole, se moduliamo la corrente di un diodo laser alla frequenza Ω, $I_t(t)$ avrà delle componenti alla fondamentale e componenti alla seconda armonica.

Se acquisiamo solo le componenti alla seconda armonica, andando a filtrare quelle fondamentali, avremo un segnale in DC nella forma:

$$I_t(t)\big|_{cos2\Omega t} = -L\Delta I\Delta\omega\frac{\partial\alpha}{\partial\omega}\bigg|_{\omega=\omega_0} - LI_{DC}(\Delta\omega)^2\frac{1}{2}\frac{\partial^2\alpha}{\partial\omega^2}\bigg|_{\omega=\omega_0}$$

Scansionando la riga di assorbimento del gas assorbente variando linearmente ω_0 come nel caso precedente, $I_t(t)|_{cos2\Omega t}$ avrà due contributi: uno proporzionale alla derivata prima della forma di riga ed uno alla derivata seconda.

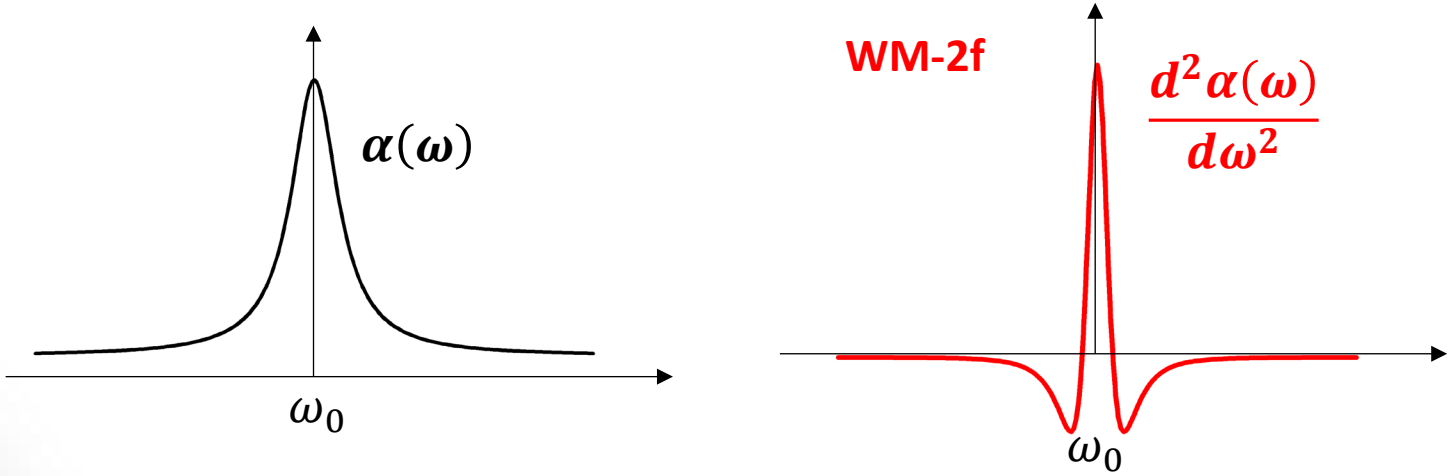
5.3 TECNICHE DI MODULAZIONE

5.3.2 Modulazione in frequenza

$$I_t(t)\Big|_{cos2\Omega t} = -L\Delta I\Delta\omega \frac{\partial\alpha}{\partial\omega}\Big|_{\omega=\omega_0} - LI_{DC}(\Delta\omega)^2 \frac{1}{2}\frac{\partial^2\alpha}{\partial\omega^2}\Big|_{\omega=\omega_0}$$

Questa tecnica è nota come **wavelength modulation and 2f detection (WM-2f)**: il laser viene modulato ad una frequenza ed il segnale acquisito alla seconda armonica.

Supponendo che la forma di riga di assorbimento sia Lorentziana, la derivata seconda avrà la forma:



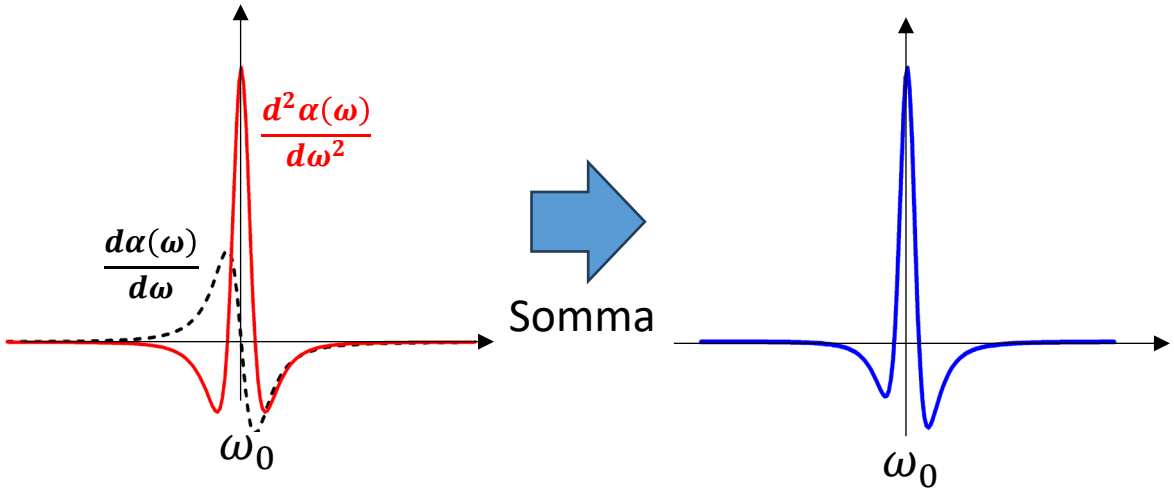
Il picco centrale è in corrispondenza del massimo di assorbimento. Ai suoi lati ci sono due lobi simmetrici di segno opposto rispetto al picco centrale.

5.3 TECNICHE DI MODULAZIONE

5.3.2 Modulazione in frequenza

Aggiungendo il contributo dovuto alla derivata prima, è facile verificare che l'effetto risultante sarà quello di rendere i due lobi laterali asimmetrici, senza alterare l'intensità del picco centrale in quanto la derivata prima di una Lorentziana è nulla in corrispondenza del massimo di assorbimento, e cambia segno a seconda del lato.

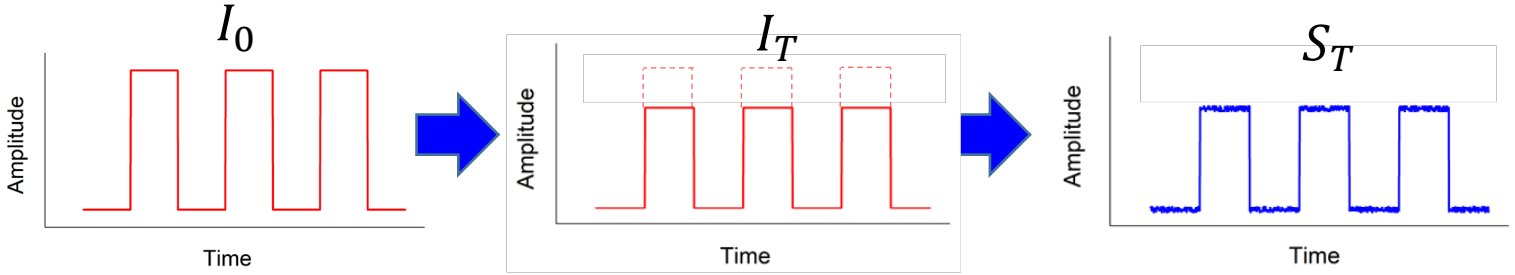
$$I_t(t)\Big|_{cos2\Omega t} = -L\Delta I\Delta\omega \frac{\partial\alpha}{\partial\omega}\Big|_{\omega=\omega_0} - LI_{DC}(\Delta\omega)^2 \frac{1}{2}\frac{\partial^2\alpha}{\partial\omega^2}\Big|_{\omega=\omega_0}$$

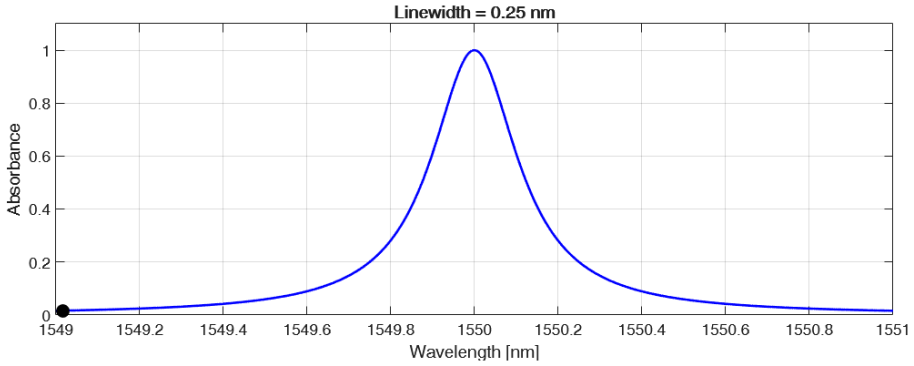


Per questo motivo il contributo dovuto alla derivata prima è noto come Residual Amplitude Modulation (RAM). In conclusione, lavorare in *WM-2f* altera la forma della riga di assorbimento, ma il massimo del segnale è comunque in corrispondenza del massimo di assorbimento. Il grande vantaggio risiede nel fatto che la tecnica è background-free, eliminando tutti gli sconvenienti introdotti post-acquisizione per rimuovere il contributo di fondo dal segnale.

5.3 TECNICHE DI MODULAZIONE

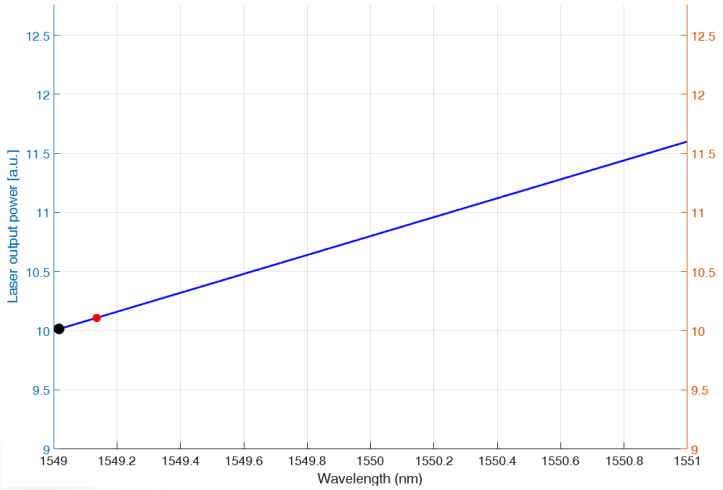
5.3.2 Modulazione in frequenza

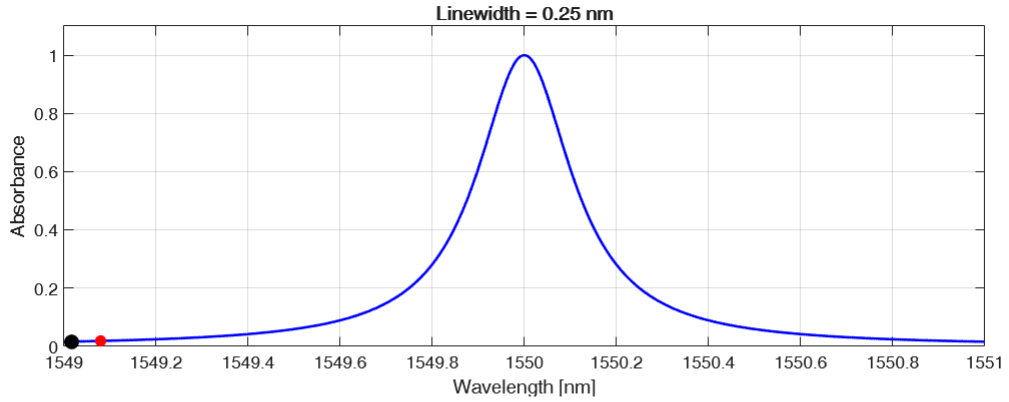


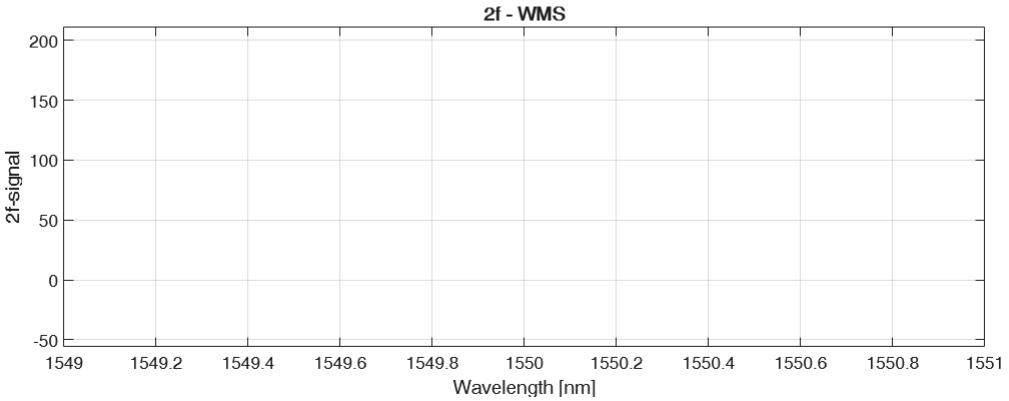


5.3 TECNICHE DI MODULAZIONE

5.3.2 Modulazione in frequenza







5.3 TECNICHE DI MODULAZIONE

5.3.3 Rilevazione lock-in

Lavorare in modulazione di ampiezza o di frequenza comporta che il segnale acquisito dal fotorivelatore sia inviato ad un analizzatore di spettro per estrarre la componente desiderata (fondamentale o seconda armonica).

Gli analizzatori di spettro sono costosi e richiedono elaborazioni di calcolo complesse, basate sulla trasformata di Fourier. Le stesse funzioni di filtraggio di una singola componente da un segnale analogico possono essere eseguite utilizzando un **amplificatore lock-in**.

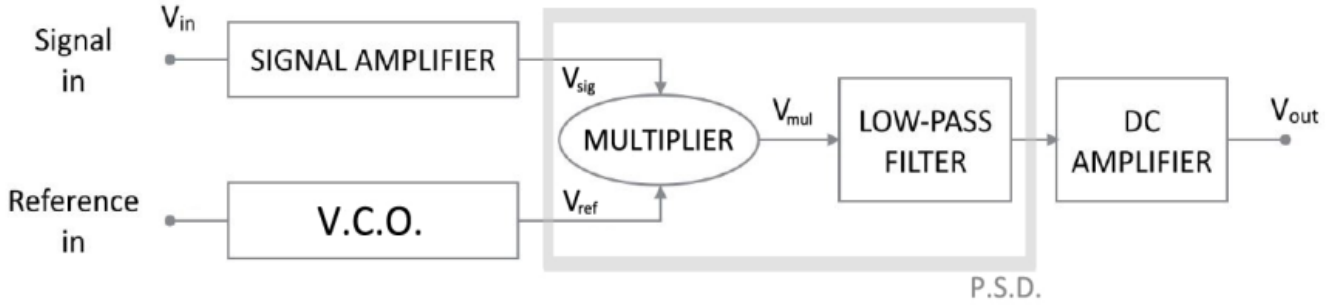
Un amplificatore lock-in è uno strumento utilizzato per l'analisi di segnali AC di debole intensità, fino al nV o caratterizzati da un elevato rumore di fondo, il quale può essere talvolta perfino superiore all'intensità del segnale stesso.

Il principio di funzionamento si basa sull'estrarre dal segnale in ingresso, tipicamente rumoroso, solo la componente con frequenza e fase desiderata, andando a filtrare le restanti componenti, il cui contributo di rumore viene quindi annullato. La tecnica è pertanto detta di Phase-Sensitive Detection (PSD) e permette di misurare l'ampiezza della sola componente desiderata.

5.3 TECNICHE DI MODULAZIONE

5.3.3 Rilevazione lock-in

In Figura è riportato lo schema a blocchi di un tipico amplificatore lock-in.



La struttura è composta da:

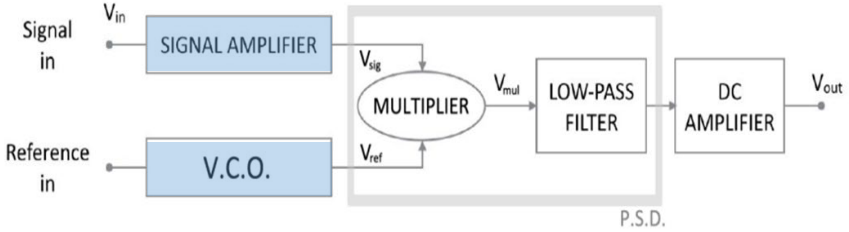
- **Voltage Controlled Oscillator (V.C.O.)**: tipicamente un oscillatore, o un generatore di forme d'onda, regolabile indipendentemente in frequenza e fase utilizzato per generare il segnale di riferimento. (negli amplificatori commerciali è solitamente integrato)
- **Phase-Sensitive Detector (P.S.D.)**: composto dal moltiplicatore di segnali elettrici (Multiplier) e dal filtro passa-basso con soglia regolabile;
- **DC amplifier**: amplificatore di segnali DC utilizzato per amplificare in modo controllato il segnale in uscita dal PSD.

5.3 TECNICHE DI MODULAZIONE

5.3.3 Rilevazione lock-in

Per valutare il funzionamento del PSD, cuore della tecnica lock-in, si consideri il segnale di riferimento V_{ref} come un segnale periodico rappresentabile come un'onda sinusoidale di frequenza Ω_{ref},

$$V_{ref} = A_{ref} cos(\Omega_{ref} t + \varphi_{ref})$$



e il segnale da misurare V_{sign}

$$V_{sig} = A_{sig} cos(\Omega_{sig} t + \varphi_{sig}) + \sum_{\Omega_{noise}} A_{noise} cos(\Omega_{noise} t + \varphi_{noise})$$

rappresentabile utilizzando il teorema di Fourier come la sovrapposizione di un segnale sinusoidale alla frequenza Ω_{sig}, da estrarre, con tutte le altre componenti spettrali che costituiscono il rumore di fondo da sottrare, ovvero tutte le componenti in frequenza che non si vuole estrarre dal segnale.

5.3 TECNICHE DI MODULAZIONE

5.3.3 Rilevazione lock-in

I segnali V_{ref} e V_{sig} vengono quindi moltiplicati fra loro, ed in uscita dal moltiplicatore si ottiene:

$$V_{ref} = A_{ref}\cos(\Omega_{ref}t + \varphi_{ref})$$

$$V_{sig} = A_{sig}\cos(\Omega_{sig}t + \varphi_{sig}) + \sum_{\Omega_{noise}} A_{noise}\cos(\Omega_{noise}t + \varphi_{noise})$$

$$\begin{aligned} &V_{ref} \times V_{sig} \\ &= A_{ref}A_{sig}\cos(\Omega_{ref}t + \varphi_{ref})\cos(\Omega_{sig}t + \varphi_{sig}) \\ &+ A_{ref}\cos(\Omega_{ref}t + \varphi_{ref}) \sum_{\omega_{noise}} A_{noise}\cos(\Omega_{noise}t + \varphi_{noise}) \end{aligned}$$

Utilizzando la relazione trigonometrica:

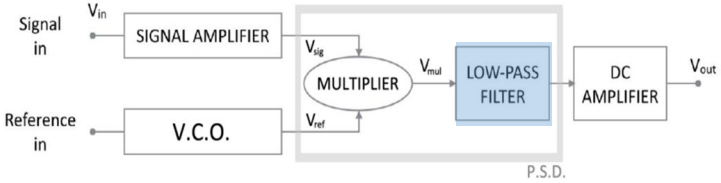
$$\cos\alpha \cdot \cos\beta = \frac{1}{2}[\cos(\alpha+\beta) + \cos(\alpha-\beta)]$$

$$\begin{aligned} &V_{ref} \times V_{sig} \\ &= \frac{1}{2}A_{ref}A_{sig}\{\cos[(\Omega_{sig} + \Omega_{ref})t + (\varphi_{sig} + \varphi_{ref})] \\ &+ \cos[(\Omega_{sig} - \Omega_{ref})t + (\varphi_{sig} - \varphi_{ref})]\} \\ &+ \frac{1}{2}A_{ref}\left\{\sum_{\omega_{noise}} A_{noise}\left[\cos[(\Omega_{ref} + \Omega_{noise})t + (\varphi_{ref} + \varphi_{noise})]\right.\right. \\ &\left.\left. + \cos[(\Omega_{ref} - \Omega_{noise})t + (\varphi_{ref} - \varphi_{noise})]\right]\right\} \end{aligned}$$

5.3 TECNICHE DI MODULAZIONE

5.3.3 Rilevazione lock-in

Il segnale in uscita dal moltiplicatore viene portato in ingresso al filtro passa-basso, il quale viene impostato su una frequenza di taglio tale da lasciar passare esclusivamente la componente continua del segnale:



Dalla relazione ottenuta si osserva che vengono ad annullarsi tutti i termini, fatta eccezione per il caso in cui le frequenze dei due segnali coincidano, ovvero $\Omega_{ref} = \Omega_{sig}$, ed analogamente per il contributo di rumore, $\Omega_{ref} = \Omega_{noise}$.

$$V_{ref} \times V_{sig}$$
$$= \frac{1}{2} A_{ref} A_{sig} \{\cos[(\Omega_{sig} + \Omega_{ref})t + (\varphi_{sig} + \varphi_{ref})] + \cos[(\Omega_{sig} - \Omega_{ref})t + (\varphi_{sig} - \varphi_{ref})]\}$$
$$+ \frac{1}{2} A_{ref} \left\{ \sum_{\omega_{noise}} A_{noise} \left[\cos[(\Omega_{ref} + \Omega_{noise})t + (\varphi_{ref} + \varphi_{noise})]\right.\right.$$
$$\left.\left. + cos[(\Omega_{ref} - \Omega_{noise})t + (\varphi_{ref} - \varphi_{noise})]\right]\right\}$$

Il risultato finale all'uscita del filtro passa-basso sarà quindi:

$$V_{PSD} = \frac{1}{2} A_{ref} A_{sig} \cos(\varphi_{sig} - \varphi_{ref}) + \frac{1}{2} A_{ref} A_{noise} \cos(\varphi_{ref} - \varphi_{noise})$$

5.3 TECNICHE DI MODULAZIONE

5.3.3 Rilevazione lock-in

$$V_{PSD} = \frac{1}{2} A_{ref} A_{sig} \cos(\varphi_{sig} - \varphi_{ref}) + \frac{1}{2} A_{ref} A_{noise} \cos(\varphi_{ref} - \varphi_{noise})$$

Dall'espressione ottenuta si comprende quindi come il sistema risulti essere sensibile alla differenza di fase fra il segnale da misurare ed il segnale di riferimento, ed inoltre appare chiaro come il segnale prodotto sia affetto solo dalla componente di rumore alla frequenza di riferimento, permettendo di analizzare anche segnali che in origine erano sommersi nel rumore bianco.

Nota l'ampiezza A_{ref} del segnale di riferimento è possibile risalire alla misura di A_{sig} ed è possibile determinare la fase del segnale rispetto al riferimento.

$$V_{ref} = A_{ref} cos(\Omega_{ref} t + \varphi_{ref})$$

$$V_{sig} = A_{sig} cos(\Omega_{sig} t + \varphi_{sig}) + \sum_{\Omega_{noise}} A_{noise} cos(\Omega_{noise} t + \varphi_{noise})$$

L'output dell'amplificatore lock-in, nell'ipotesi che $A_{noise} \ll A_{sig}$ sarà pertanto:

$$V_{PSD} \propto A_{sig} \cos\varphi$$

dove $\varphi = \varphi_{sig} - \varphi_{ref}$

L'output dell'amplificatore lock-in sarà quindi proporzionale all'ampiezza della componente Ω_{sig} del segnale V_{sig} :

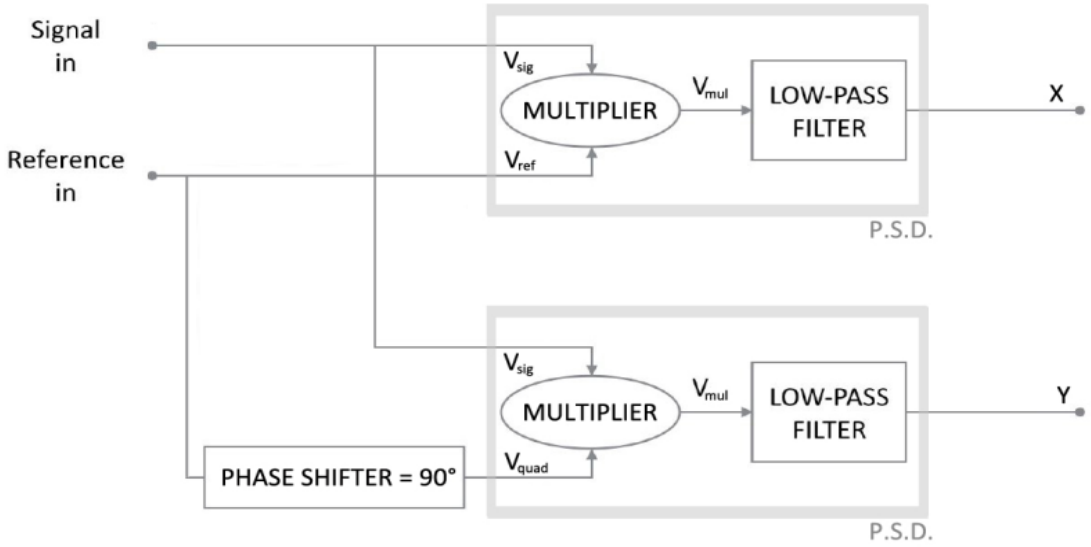
5.3 TECNICHE DI MODULAZIONE

5.3.3 Rilevazione lock-in

$$V_{PSD} \propto A_{sig} \cos\varphi$$

Questa dipendenza dalla differenza di fase fra i due segnali può essere eliminata andando ad utilizzare un **amplificatore lock-in a doppia fase**.

In Figura è riportato lo schema a blocchi di un amplificatore lock-in a doppia fase.



Un lock-in a doppia fase è dotato di un ulteriore PSD che misura la componente in quadratura, ovvero la componente del segnale a 90° rispetto a quella misurata dal primo canale.

5.3 TECNICHE DI MODULAZIONE

5.3.3 Rilevazione lock-in

In questa maniera è possibile la misura simultanea dell'ampiezza e della fase del segnale.

Supponendo quindi che il segnale in quadratura si presenti come V_{ref} shiftato di 90° :

$$V_{quad} = A_{quad} cos\left(\Omega_{ref} t + \varphi_{ref} + \frac{\pi}{2}\right)$$

$$V_{ref} = A_{ref} cos(\Omega_{ref} t + \varphi_{ref})$$

Ripetendo gli stessi passaggi fatti precedentemente, il segnale in uscita dal secondo PSD, dopo il filtro passa-basso sarà:

$$V_{sig} = A_{sig} cos(\Omega_{sig} t + \varphi_{sig}) + \sum_{\Omega_{noise}} A_{noise} cos(\Omega_{noise} t + \varphi_{noise})$$

$$V_{quad} \times V_{sig}$$
$$= \frac{1}{2} A_{sig} A_{quad} \left\{\cos\left[\left(\varphi_{sig} - \varphi_{ref} + \frac{\pi}{2}\right)\right]\right\}$$
$$+ \frac{1}{2} A_{quad} A_{noise} \left\{\cos\left(\varphi_{ref} - \varphi_{noise} + \frac{\pi}{2}\right)\right\}$$

$$V_{quad} = A_{quad} cos\left(\Omega_{ref} t + \varphi_{ref} + \frac{\pi}{2}\right)$$

ovvero, utilizzando la formula trigonometrica:

$$cos\left(\frac{\pi}{2} + x\right) = -senx$$

$$V_{quad} \times V_{sig} = \frac{1}{2} A_{sig} A_{quad} \{\text{sen}(\varphi_{sig} - \varphi_{ref})\} + \frac{1}{2} A_{quad} A_{noise} \{\text{sen}(\varphi_{ref} - \varphi_{noise})\}$$

dove il segno meno può essere omesso con un'opportuna scelta del sistema dei fasori.

5.3 TECNICHE DI MODULAZIONE

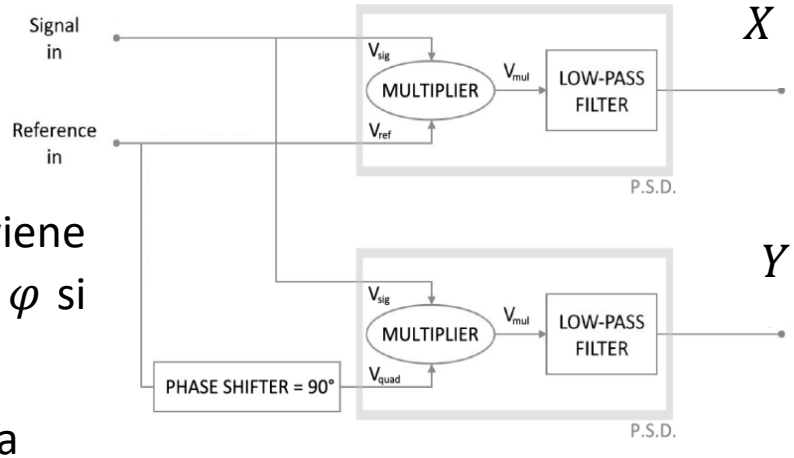
5.3.3 Rilevazione lock-in

$$V_{PSD2} = \frac{1}{2} A_{quad} A_{sig} \operatorname{sen}(\varphi) + \frac{1}{2} A_{quad} A_{noise} \operatorname{sen}(\varphi_{ref} - \varphi_{noise})$$

$$\varphi = \varphi_{sig} - \varphi_{ref}$$

Complessivamente un amplificatore lock-in a doppia fase, ha due uscite che indichiamo con X e Y :

$$V_{PSD} = X \propto A_{sig} \cos\varphi$$
$$V_{PSD2} = Y \propto A_{sig} \operatorname{sen}\varphi$$



- X è detto segnale in fase, poiché viene massimizzato quando la differenza di fase φ si annulla
- Y rappresenta la componente in quadratura

Da questi si calcolano rispettivamente i parametri di ampiezza R, indipendente dalla fase, e la fase stessa φ, usando le relazioni:

$$R = \sqrt{X^2 + Y^2} \propto A_{sig} \qquad \varphi = arctg\left(\frac{Y}{X}\right)$$

R è proporzionale all'ampiezza della componente Ω_{sig} del segnale acquisito.

5.4 SPETTROSCOPIA CON CELLE MULTIPASSO

Le tecniche di modulazione in ampiezza o in frequenza riguardano principalmente la sorgente laser (che viene modulata) e il segnale del fotorivelatore (che viene demodulato) e consentono di aumentare le sensibilità di rivelazione abbattendo il rumore del fotorivelatore stesso.

Le tecniche di modulazione non sono quindi strettamente correlate con l'interazione gas-radiazione.

Ecco perché le tecniche di modulazione possono essere accoppiate con le altre tecniche di spettroscopia che sono orientate ad aumentare il cammino ottico.

$$N_i \geq \frac{\Delta I}{I_0 L \sigma_{ik}(\omega)}$$

La legge di Lambert-Beer esprime chiaramente la dipendenza dell'intensità trasmessa dal cammino ottico.
Consentire alla radiazione di percorrere tragitti più lunghi comporta la possibilità di rilevare concentrazioni di molecole assorbenti più piccole e quindi aumentare la sensibilità ultima di rivelazione.

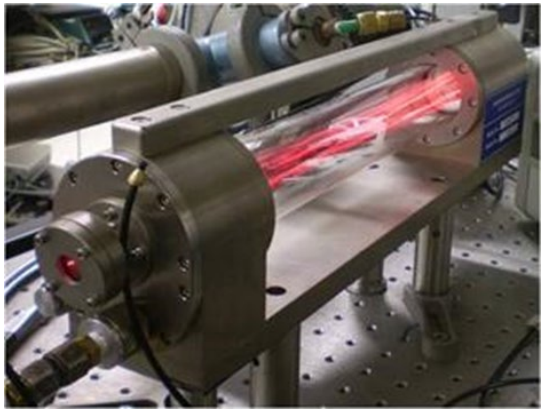
Ovviamente è impensabile costruire celle di gas con lunghezze di svariati metri.

L'approccio corretto è quello che **aumentare il cammino ottico totale costringendo la radiazione a rimanere intrappolata all'interno di volume piccolo e costante**.

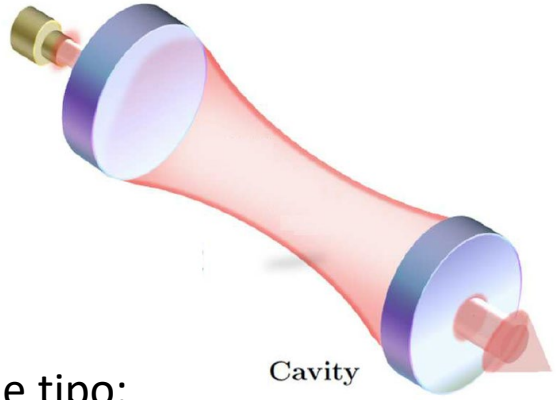
5.4 SPETTROSCOPIA CON CELLE MULTIPASSO

Questo può essere realizzato in due modi:

- Mediante riflessioni multiple tra due grandi specchi convessi posizionati uno di fronte l'altro, in modo che ad ogni riflessione su uno specchio il fascio percorra un cammino ottico diverso per raggiungere l'altro specchio. Celle di questo tipo prendono il nome di **celle multipasso**.



- Mediante **cavità ottiche**. Il fascio laser introdotto in cavità percorre sempre lo stesso cammino ottico mediante riflessioni multiple su specchi altamente riflettenti, fino a formare un'onda stazionaria al suo interno.



Le celle multipasso più utilizzate sono di due tipo:

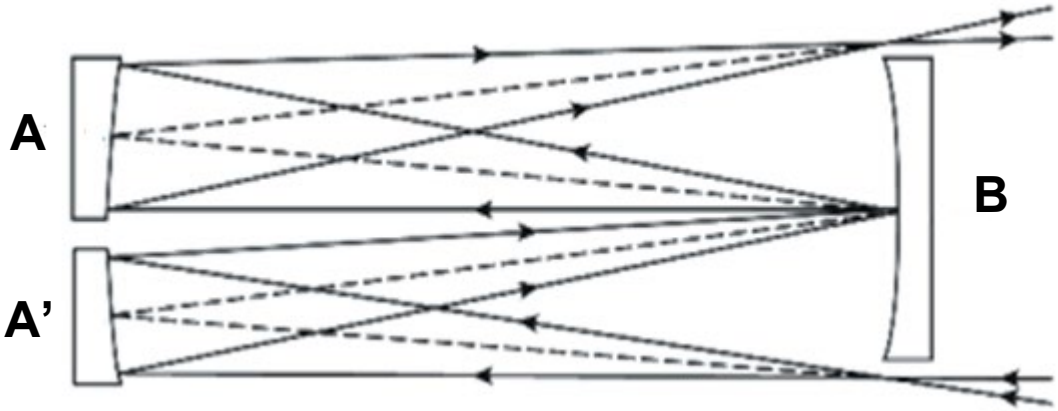
- cella multipasso di **White**
- cella multipasso di **Herriott**

5.4 SPETTROSCOPIA CON CELLE MULTIPASSO

5.4.1 Cella Multipasso di White

La **cella multipasso di White** è costituita da tre specchi sferici e concavi, aventi tutti e tre lo stesso raggio di curvatura.

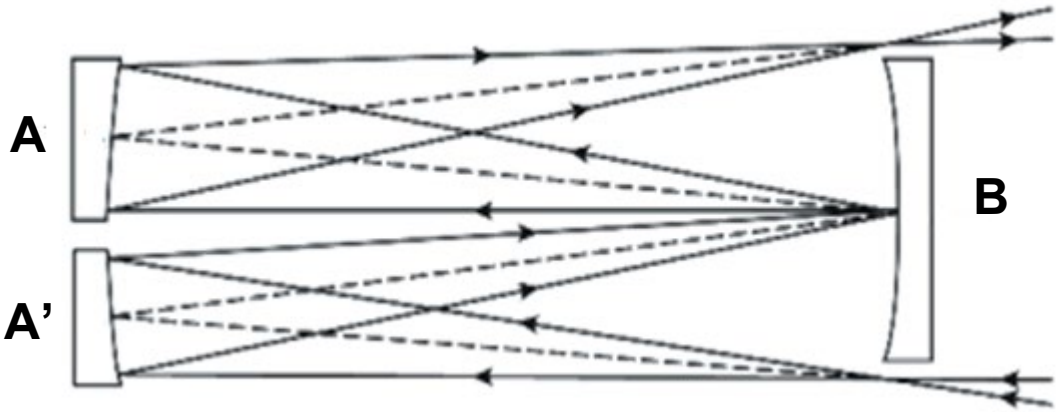
La dimostrazione di come una configurazione del genere possa garantire un sistema a multi-passaggi di un fascio di luce è ottenibile mediante l'utilizzo dell'ottica geometrica.



Due specchi A e A' sono uno accanto all'altro e costituiscono un'estremità della cella di assorbimento; lo specchio B è posto all'altra estremità della cella. I centri di curvatura di A e A' giacciono sulla superficie di B e il centro di curvatura di B è tra lo specchio A e A'.

5.4 SPETTROSCOPIA CON CELLE MULTIPASSO

5.4.1 Cella Multipasso di White



Questa disposizione crea un sistema di punti coniugati sulle superfici riflettenti degli specchi, secondo il quale tutta la luce che abbandona in qualunque punto A è focalizzata da B al punto corrispondente su A', e tutta la luce che abbandona A' da questo punto è focalizzata all'indietro sul punto originale di A.

Stabilite queste regole, vediamo come è possibile utilizzare una cella multipasso per ottenere lunghi cammini ottici.

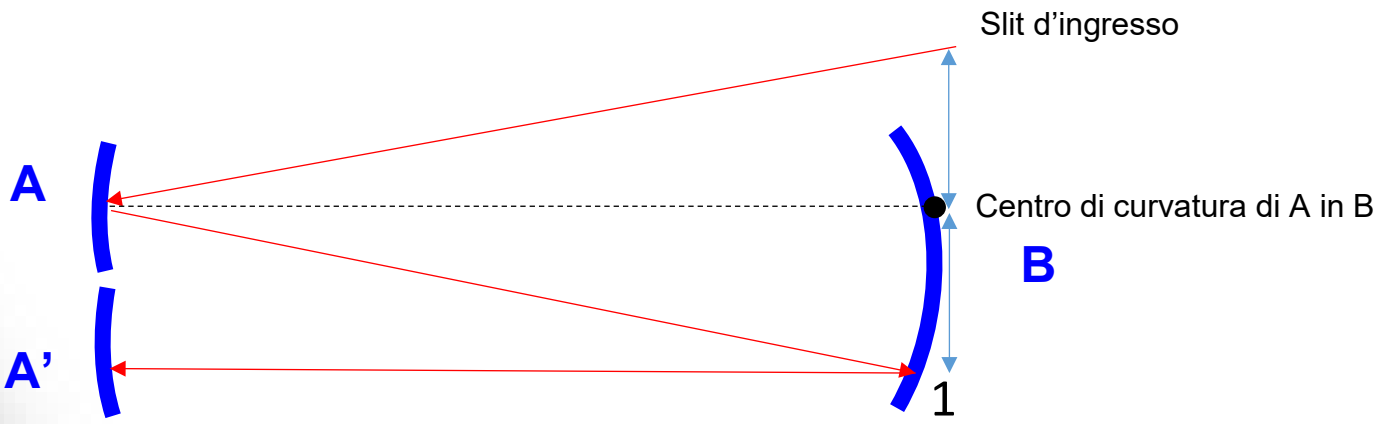
5.4 SPETTROSCOPIA CON CELLE MULTIPASSO

5.4.1 Cella Multipasso di White

Le posizioni delle immagini successive possono essere tutte individuate dalla regola che i punti dell'oggetto e dell'immagine vicino al centro di curvatura di uno specchio sferico si trovano sempre su una linea retta il cui punto medio cade sul centro di curvatura.

Quindi, lo specchio A forma un'immagine 1 della slit di ingresso sulla superficie di B distante dal centro di curvatura di A, tanto quanto la slit di ingresso è distante è distante dal centro di curvatura di A.

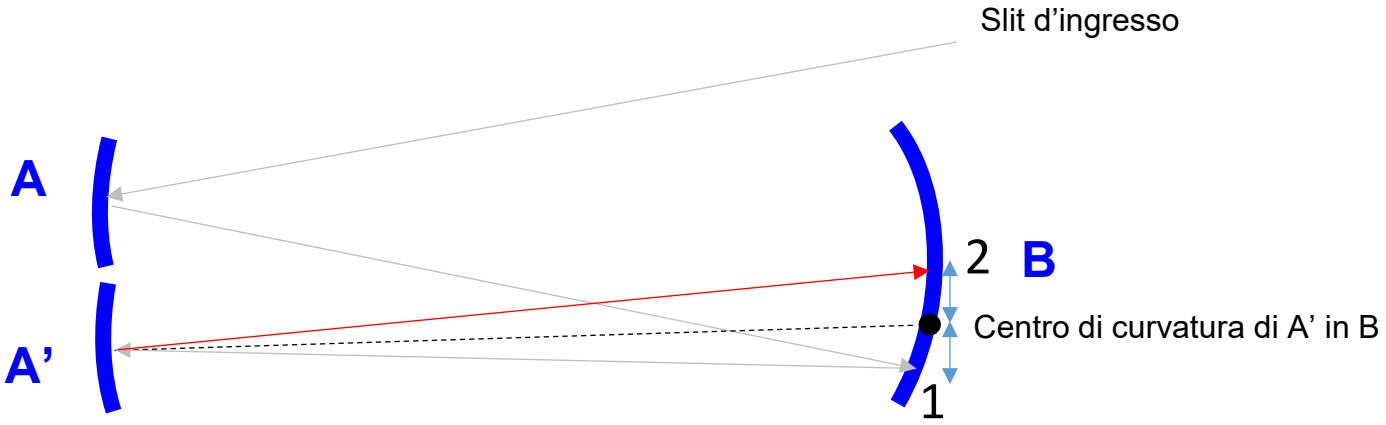
Poi, siccome il centro di curvatura di B è a tra A e A', B forma un'immagine di A in A'.



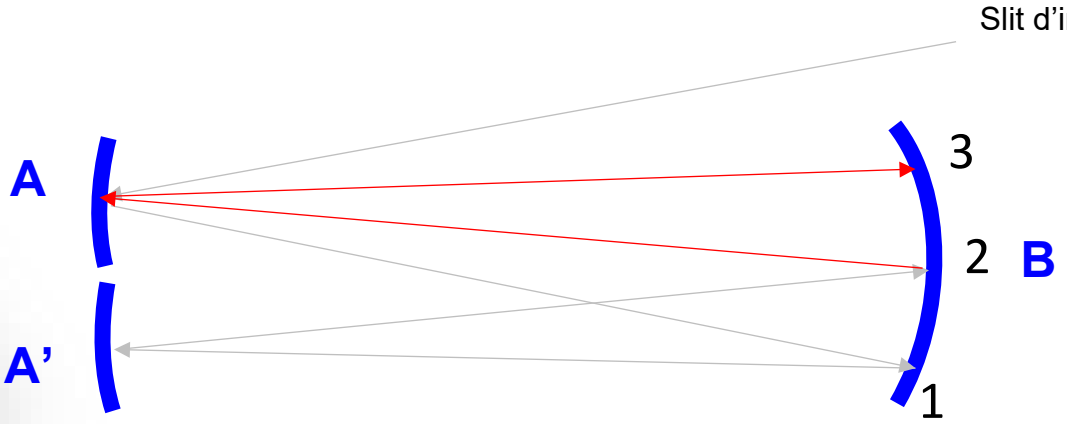
5.4 SPETTROSCOPIA CON CELLE MULTIPASSO

5.4.1 Cella Multipasso di White

A seguire, lo specchio A' forma in B una seconda immagine 2 della slit d'ingresso, la cui posizione è determinata dalla distanza tra 1 e il raggio di curvatura di A'.



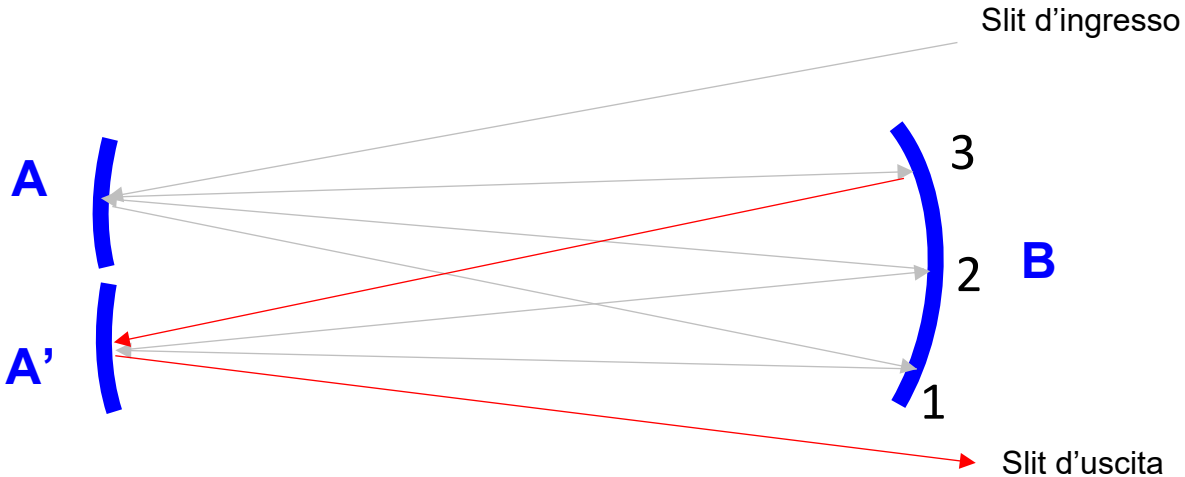
Lo specchio B formerà un'immagine di A' in A e poi a formerà un'immagine 3 della slit in B



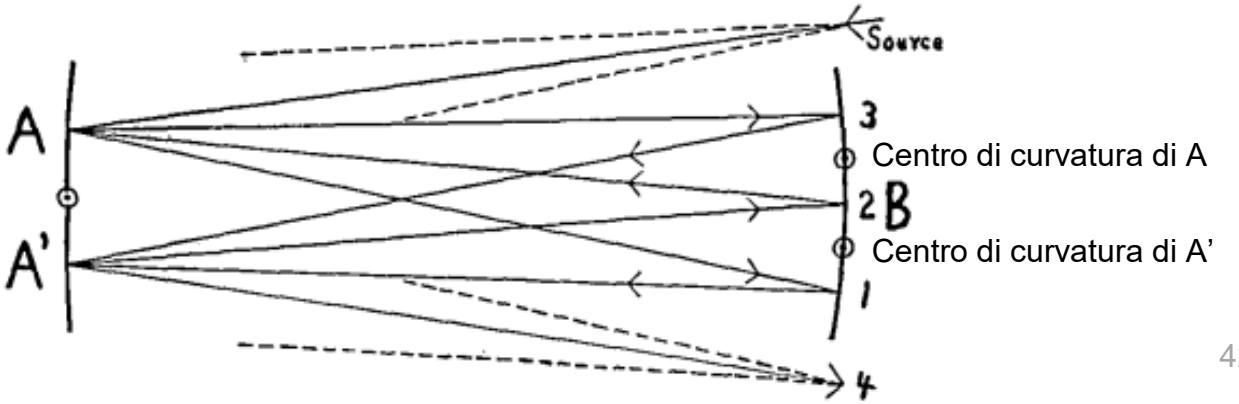
5.4 SPETTROSCOPIA CON CELLE MULTIPASSO

5.4.1 Cella Multipasso di White

L'immagine 3 sarà rispedita in A' per uscire dalla coppia di specchi.

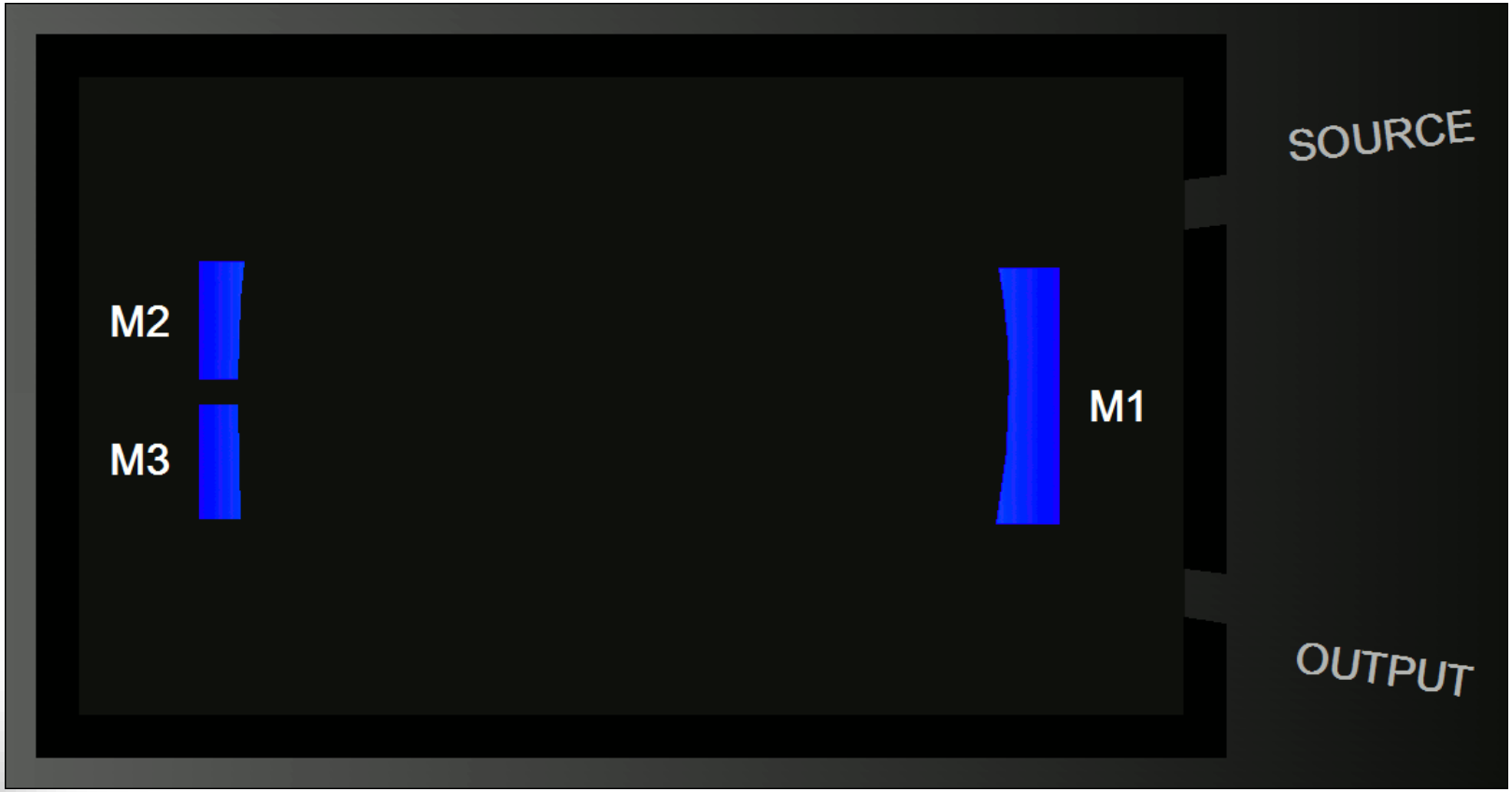


Il cammino ottico risultante è quello determinato in Figura.



5.4 SPETTROSCOPIA CON CELLE MULTIPASSO

5.4.1 Cella Multipasso di White



5.4 SPETTROSCOPIA CON CELLE MULTIPASSO

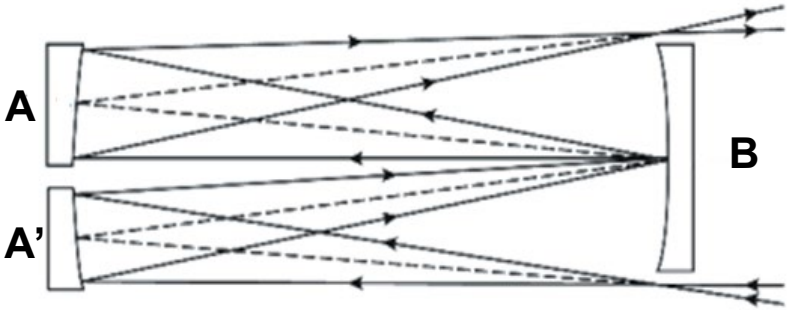
5.4.1 Cella Multipasso di White

La luce viene iniettata in cella fuori dall'asse ottico del sistema (in letteratura, *off-axis*).

E' facile verificare che un sistema come questo permette l'utilizzo di fasci con larghe aperture angolari, a patto di non perdere luce in prossimità dei bordi dello specchio.

L'allineamento ottico del sistema non è critico: può essere fatto manualmente, senza ricorrere a movimentazioni micrometriche.

Il punto più critico è la separazione dei centri di curvatura degli specchi A e A' su B: se A e A' sono aggiustate simmetricamente rispetto a B e al suo centro di curvatura, ogni immagine su B è separata da quelle più vicine esattamente della distanza tra i centri di curvatura di A e A'.



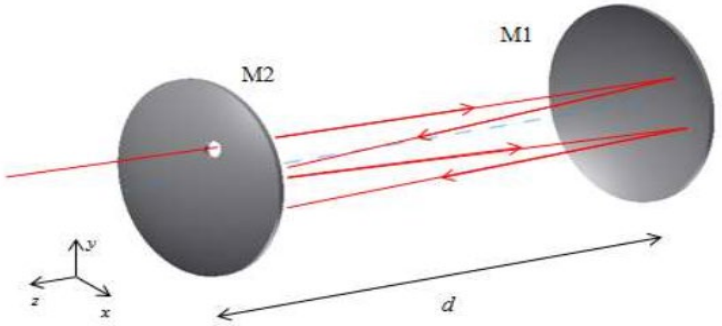
Il rapporto tra la lunghezza di B e questa separazione determina il numero di volte che la luce passa attraverso la cella. Queste possono essere 4 se si forma una sola immagine su B, 8 nel caso di tre immagini, 12 nel caso di 5 immagini, 14 per 7 immagini e via dicendo. Numeri intermedi non sono possibili.

5.4 SPETTROSCOPIA CON CELLE MULTIPASSO

5.4.2 Cella Multipasso di Herriott

Una **cella multipasso di Herriott** consiste di un specchi sferici ($M1$ e $M2$) posizionati uno di fronte l'altro, sullo stesso asse ottico.

Il fascio laser entra nella cella mediante un'apertura creata appositamente su uno dei due specchi e fuoriesce o dalla stessa apertura, oppure da un'apertura creata sullo specchio $M1$.



Quando il fascio laser è introdotto all'interno della cella in una direzione non parallela all'asse ottico, le riflessioni sugli specchi formano un pattern di spot che si dispongono in modo da formare un'ellisse.

Le condizioni a cui deve sottostare la costruzione di una cella multipasso:

1) Non sovrapposizione della radiazione, per evitare effetti di interferenza;
2) Condizione di rientro, ovvero, dopo una serie di n riflessioni il sistema si deve riportare nelle condizioni iniziali.

Per trattare il problema è possibile ricorrere all'ottica geometrica, in approssimazione parassiale. In particolare, per la descrizione matematica del sistema si può ricorrere ad una trattazione matriciale semplice, mediante matrici ABCD.

5.4 SPETTROSCOPIA CON CELLE MULTIPASSO

5.4.2 Cella Multipasso di Herriott

Il formalismo delle matrici ABCD dell'ottica gaussiana prevede l'introduzione del **raggio di curvatura complesso $q(z)$**, dove z è la direzione di propagazione dell'onda, che contiene informazioni sia sul raggio di curvatura reale $R(z)$ che sul diametro del fascio $w(z)$ mediante la relazione:

$$\frac{1}{q(z)} = \frac{1}{R(z)} - i\frac{\lambda}{\pi w^2(z)}$$

dove λ è la lunghezza d'onda.

Il formalismo delle matrici ABCD permette di calcolare come evolve il raggio di curvatura complesso mentre l'onda si propaga.

Ad ogni interazione del fascio con un elemento ottico (specchio, lente…) o ad una propagazione è possibile associare una matrice di trasformazione $\begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix}$ che permette di stimare l'evoluzione di $q(z)$ nello spazio.

In particolare, noto q_1 in un certo punto dello spazio, q_2 sarà esprimibile come:

$$q_2 = \frac{Aq_1 + B}{Cq_1 + D}$$

5.4 SPETTROSCOPIA CON CELLE MULTIPASSO

5.4.2 Cella Multipasso di Herriott

Se l'onda si è semplicemente propagata per un tratto d, la matrice di trasformazione per il raggio di curvatura complesso sarà:

$$\begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & d \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Se l'onda ha subito una riflessione ad uno specchio convesso con raggio di curvatura R:

$$\begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{2}{R} & 1 \end{pmatrix}$$

Se l'onda attraversa una lente convergente di focale f:

$$\begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{f} & 1 \end{pmatrix}$$

Nel caso in cui l'onda attraversa in successione più situazioni, la matrice di trasformazione totale sarà il prodotto righe per colonne delle singole matrici di trasformazione.

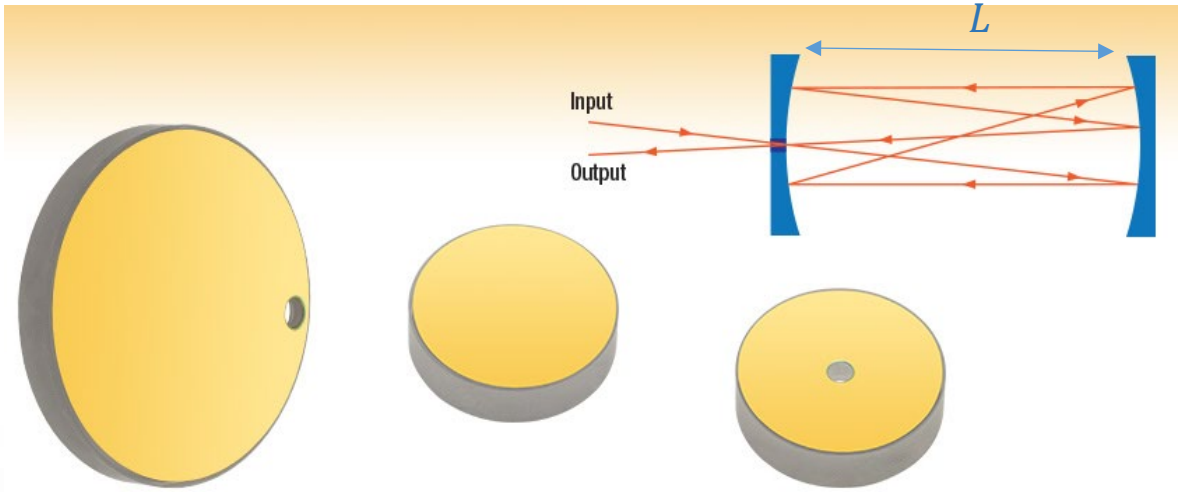
5.4 SPETTROSCOPIA CON CELLE MULTIPASSO

5.4.2 Cella Multipasso di Herriott

Il fenomeno della riflessione all'interno della cella può essere scomposto in due punti distinti: una propagazione libera nello spazio che separa i due specchi ed una riflessione sullo specchio sferico.

Considerando una cavità in cui i due specchi sono a distanza L e hanno un raggio di curvatura R, la matrice ABCD del sistema, in approssimazione parassiale, risulta essere:

$$\begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{2}{R} & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & L \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

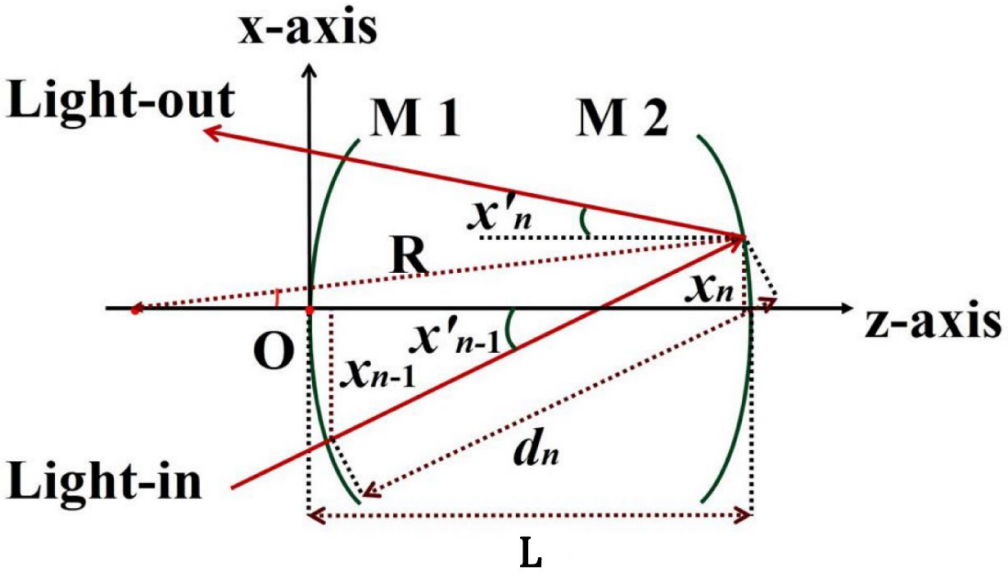


5.4 SPETTROSCOPIA CON CELLE MULTIPASSO

5.4.2 Cella Multipasso di Herriott

Individuato il piano XY come il piano ortogonale all'asse ottico della cella, si indica con x_n e y_n le posizioni sul piano XY dello spot del fascio nel punto in cui viene riflesso dallo specchio, al n-esimo passaggio.

Con x'_n e y'_n si indicano gli angoli di riflessione formati.



Il cammino ottico effettivo nella cella, al passaggio n-esimo sarà quindi indicato con d_n.

In approssimazione parassiale, $L \approx d_n$.

5.4 SPETTROSCOPIA CON CELLE MULTIPASSO

5.4.2 Cella Multipasso di Herriott

Per calcolare le posizioni in cui si vanno a riflettere i raggi all'interno della cella, e quindi il relativo pattern, bisogna risolvere i sistemi:

$$\begin{pmatrix} x_{n+1} \\ x_{n+1}' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_n \\ x_n' \end{pmatrix}$$
$$\begin{pmatrix} y_{n+1} \\ y_{n+1}' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} \begin{pmatrix} y_n \\ y_n' \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{2}{R} & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & L \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Sostituendo la matrice ABCD scritta precedentemente si trova:

$$\begin{cases} x_{n+1} = x_n + L\, x_n' \\ x'_{n+1} = {}^{-2}/_{R}\; x_n + ({}^{-2D}/_{R} + 1)\, x_n' \end{cases}$$

Analogamente per y_{n+1} e y'_{n+1}.

L'approccio al problema può essere o analitico andando a risolvere il problema considerando che la matrice ABCD viene moltiplicata m volte per sé stessa, o iterativo.

5.4 SPETTROSCOPIA CON CELLE MULTIPASSO

5.4.2 Cella Multipasso di Herriott

Nell' approccio analitico, occorre risolvere il sistema matriciale:

$$\begin{pmatrix} x_{n+1} \\ x'_{n+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix}^n \begin{pmatrix} x_n \\ x'_n \end{pmatrix}$$

Dopo n riflessioni, le coordinate x_{n+1} e x'_{n+1} saranno:

$$\begin{cases} x_{n+1} = Ax_n + Bx'_n \\ x'_{n+1} = Cx_n + Dx'_n \end{cases}$$

Determiniamo l'equazione che governa la dinamica delle posizioni x_{n+1} rimuovendo la dipendenza esplicita dall'angolo.

Dalla prima equazione si ricava:

$$x'_n = \frac{x_{n+1} - Ax_n}{B}$$

Sostituiamo a quest'ultima $n \rightarrow n+1$:

$$x'_{n+1} = \frac{x_{n+2} - Ax_{n+1}}{B}$$

5.4 SPETTROSCOPIA CON CELLE MULTIPASSO

5.4.2 Cella Multipasso di Herriott

Sostituiamo:

$$x'_n = \frac{x_{n+1} - Ax_n}{B}$$

$$x'_{n+1} = \frac{x_{n+2} - Ax_{n+1}}{B}$$

in: $x'_{n+1} = Cx_n + Dx'_n$

E si ottiene:

$$x_{n+2} = (A + D)x_{n+1} + (\mathrm{BC} - \mathrm{AD})x_n$$

Introduciamo: $b = \frac{A + D}{2}$

$$\boldsymbol{M} = \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix}$$

e notiamo che $\mathrm{AD} - BC$ è proprio il determinante della matrice ABCD:

Quindi:

$$x_{n+2} = 2bx_{n+1} - F^2 x_n$$

con:

$$F^2 = \det[\boldsymbol{M}]$$

5.4 SPETTROSCOPIA CON CELLE MULTIPASSO

5.4.2 Cella Multipasso di Herriott

$$x_{n+2} = 2bx_{n+1} - F^2 x_n$$

Occorre ora determinare una soluzione periodica dell'equazione.

Dimostriamo che la soluzione geometrica:

$$x_n = x_0 h^n$$

con h costante soddisfa la richiesta.

Imponendola come soluzione:

$$x_0 h^{n+2} = 2bx_0 h^{n+1} - F^2 x_0 h^n$$

si ottiene la condizione per h :

$$h^2 - 2bh + F^2 = 0$$

che risolta nella variabile h restituisce:

$$h = b \pm i\sqrt{F^2 - b^2}$$

5.4 SPETTROSCOPIA CON CELLE MULTIPASSO

5.4.2 Cella Multipasso di Herriott

$$h = b \pm i\sqrt{F^2 - b^2}$$

Questa può essere riscritta in una forma più elegante introducendo la variabile:

$$\varphi = cos^{-1}\left(\frac{b}{F}\right)$$

cosicché:

$$b = Fcos\varphi$$

$$\sqrt{F^2 - b^2} = \sqrt{F^2 - F^2cos^2\varphi} = Fsen\varphi$$

Sostituendo nella soluzione trovata:

$$h = F(cos\varphi \pm isen\varphi)$$

E la soluzione sarà:

$$x_n = x_0 F^n e^{\pm im\varphi}$$

$x_n = x_0 h^n$

5.4 SPETTROSCOPIA CON CELLE MULTIPASSO

5.4.2 Cella Multipasso di Herriott

La condizione da imporre affinché l'espressione trovata sia soluzione è che:

$$\frac{b}{F} \leq 1$$

$$\varphi = cos^{-1}\left(\frac{b}{F}\right)$$

Ricordando che $F^2 = \det[\boldsymbol{M}]$ si ottiene subito che:

$$\det[\boldsymbol{M}] = det\begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} = det\left[\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{2}{R} & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & L \\ 0 & 1 \end{pmatrix}\right] = det\begin{bmatrix} 1 & L \\ -\frac{2}{R} & -\frac{2}{R}L + 1 \end{bmatrix}$$

$$= -\frac{2}{R}L + 1 - -\frac{2}{R}L = 1$$

Quindi la condizione da imporre si riduce a:

$$b \leq 1$$

$$b = \frac{A + D}{2}$$

ovvero:

$$\frac{1}{2}|A + D| \leq 1 \rightarrow \left|1 - {}^{L}/_{R}\right| \leq 1 \quad \Rightarrow \quad L \leq 2R$$

5.4 SPETTROSCOPIA CON CELLE MULTIPASSO

5.4.2 Cella Multipasso di Herriott

Utilizzando un approccio iterativo è possibile visualizzare in maniera più rapida l'evoluzione del pattern, sempre tenendo conto che il sistema per funzionare deve essere periodico.

Il file Excel allegato simula un approccio iterativo, determinando le coordinate successive (x_n, x'_n, y_n e y'_n) a partire dai valori iniziali (x_0, x'_0, y_0 e y'_0) usando il sistema:

$$\begin{cases} x_{n+1} = x_n + L\, x_n' \\ x'_{n+1} = {}^{-2}/_{R}\; x_n + ({}^{-2D}/_{R} + 1)\, x_n' \end{cases}$$

Da un punto di vista pratico, tale condizione di periodicità dev'essere raffrontata con le dimensioni dei fori di ingresso ed uscita della cavità.

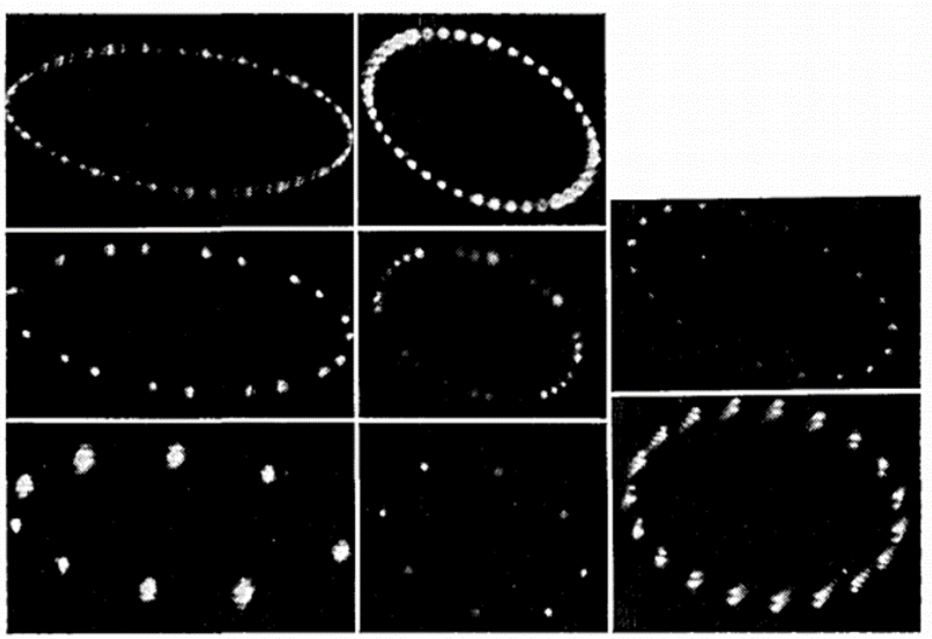
L'ultima riflessione "utile" è quindi quella che precede lo spot che si va a ricollocare nel punto di ingresso, entro le dimensioni del foro.

In questo genere di approssimazioni vengono ignorate le dimensioni effettive dello spot, che è quindi supposto puntiforme.

5.4 SPETTROSCOPIA CON CELLE MULTIPASSO

5.4.2 Cella Multipasso di Herriott

Se il numero totale di riflessioni è pari a $2m$ prima di uscire dal foro di ingresso, il cammino ottico totale sarà pari a $2mL$.



Vantaggi della cella multipasso di Herriott:

- Il cammino ottico totale dipende solo dalla distanza tra i due specchi
- La cella è semplice, costituita da due specchi posizionati sullo stesso asse ottico
- La stabilità opto-meccanica è molto buona.

Svantaggi:

- Non accetta fasci con grandi aperture numeriche
- La maggior parte della superficie dello specchio non è utilizzata
- Per realizzare lunghi cammini ottici occorrono specchi di grandi dimensioni.

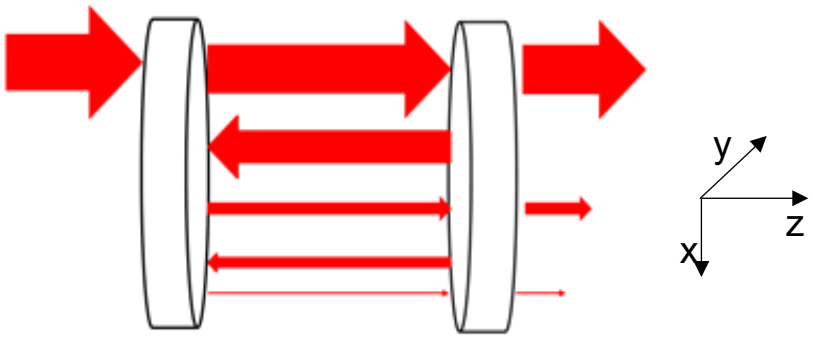
5.5 SPETTROSCOPIA CON CAVITA' RISONANTI

5.5.1 Modi longitudinali di cavità

Un modo differente per incrementare il cammino ottico è quello di posizionare il campione gassoso all'interno di una cavità ottica risonante. La luce trasmessa dalla cavità sarà legata alle perdite in cavità. Le perdite in cavità saranno dovute all'assorbimento ottico che possono essere stimate analizzando la luce trasmessa.

Da un punto di vista classico, le onde stazionarie create all'interno della cavità possono essere viste come sovrapposizione di onde che viaggiano avanti e indietro a seguito della riflessione agli specchi, quindi il cammino ottico finale è un multiplo della lunghezza fisica della cavità. L'effetto risultante è un aumento della potenza ottica all'interno della cavità dovuta alla sovrapposizione costruttiva di onde che si propagano avanti e indietro.

Consideriamo il caso semplice di una cavità lineare composta da due specchi. La quantità di luce riflessa e trasmessa dalla cavità dipende prevalentemente della frequenza del fascio incidente e dalla riflettività e trasmittività dei due specchi.



5.5 SPETTROSCOPIA CON CAVITA' RISONANTI

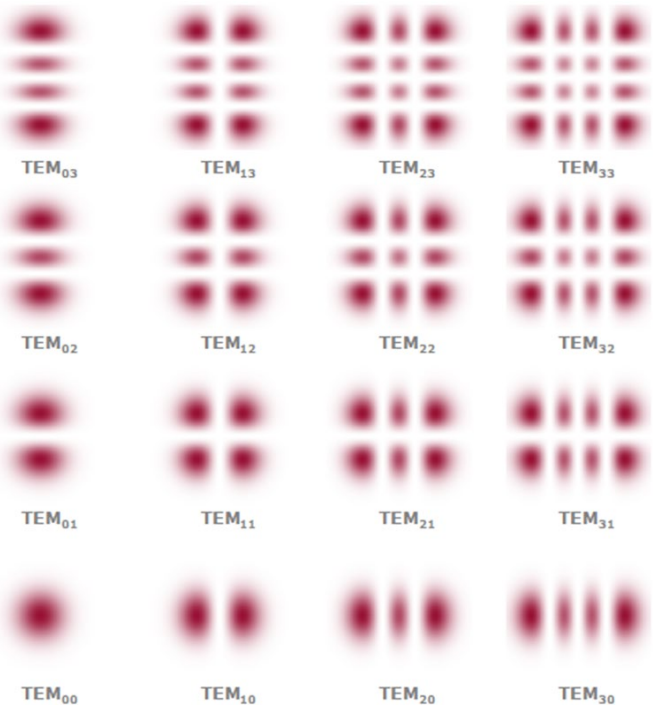
5.5.1 Modi longitudinali di cavità

Consideriamo per semplicità le risonanze di cavità associate ai modi di cavità TEM_{nm}, modi detti longitudinali perché il vettore d'onda di propagazione dell'onda si mantiene parallelo all'asse ottico della cavità (asse z) durante le riflessioni, con campo elettrico e magnetico nel piano trasversale alla direzione di propagazione.

Per i modi TEM_{nm}, la distribuzione del campo elettrico può essere descritta come prodotto di due polinomi di Hermite di ordine n e m (numeri interi non negativi, corrispondenti alle direzioni x e y) e due funzioni Gaussiane. Ne segue che la distribuzione di intensità di questi modi ha n nodi nella direzione x e m nodi nella direzione y.

$$E_{nm}(x,y,z) \propto H_n(x)H_m(y)e^{-\frac{x^2}{w^2(z)}}e^{-\frac{y^2}{w^2(z)}}$$

dove $H_n(x)$ e $H_m(y)$ sono i polinomi di Hermite e $w(z)$ è il beam waist del fascio all'interno della cavità



5.5 SPETTROSCOPIA CON CAVITA' RISONANTI

5.5.1 Modi longitudinali di cavità

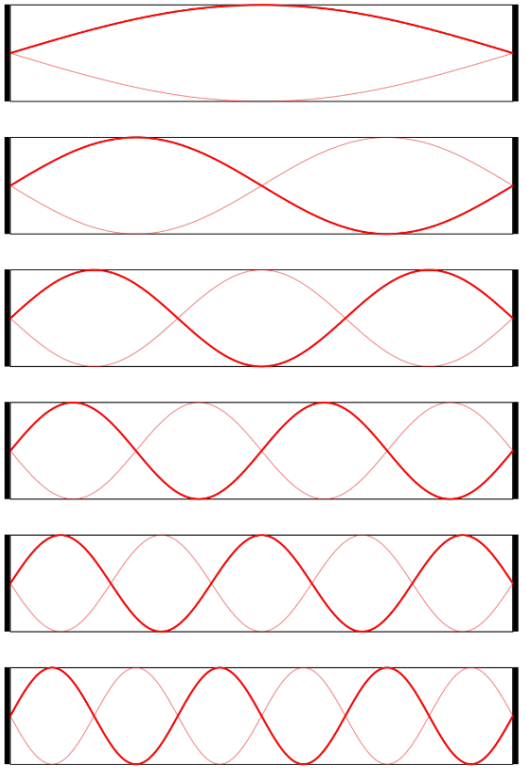
Il modo $n = m = 0$ è noto come modo fondamentale e la distribuzione del campo di radiazione intro-cavità ricalca una distribuzione Gaussiana. Gli altri modi sono chiamati modi di ordine superiore. Per semplicità, considereremo d'ora in avanti solo il modo TEM_{00} all'interno della cavità.



Per quanto riguarda la selettività in frequenza, questa può essere ricavata considerando la cavità come un risonatore Fabry-Perot: le onde che possono propagarsi all'interno della cavità sono quelle che hanno perdite minime alla riflessione sugli specchi, ovvero tutte le onde la cui lunghezza d'onda soddisfa la condizione:

$$\lambda_n = \frac{2n_r L}{n}$$

dove $2L$ è la lunghezza di un percorso avanti e indietro in cavità (round trip) e n_r è l'indice di rifrazione del mezzo in cavità.



5.5 SPETTROSCOPIA CON CAVITA' RISONANTI

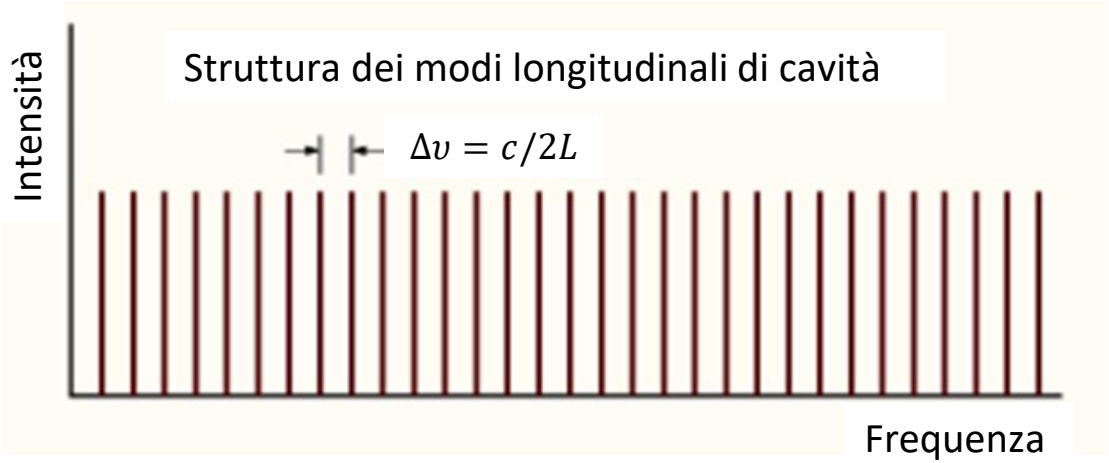
5.5.1 Modi longitudinali di cavità

Trasformando questa relazione nel dominio delle frequenze:

$$\upsilon_n = \frac{nc}{2n_r L}$$

$$\lambda_n = \frac{2n_r L}{n}$$

dove c è la velocità della luce.



La differenza spettrale tra due modi consecutivi ($n\ e\ n+1$) sarà proprio il Free Spectral Range (FSR) della cavità:

$$FSR = \frac{c}{2n_r L}$$

5.5 SPETTROSCOPIA CON CAVITA' RISONANTI

5.5.2 Finesse e banda spettrale

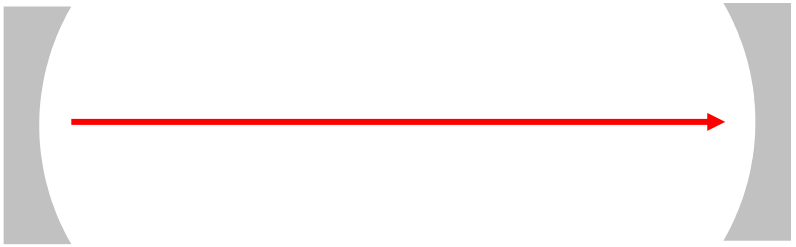
Determiniamo adesso le caratteristiche della radiazione in cavità. Supponiamo un'onda monocromatica con profilo Gaussiano nelle direzioni trasverse x e y, incidente lungo l'asse ottico z:

$$E_{in}(x,y,z,t) = E_0(x,y)e^{i(\omega t - kz)}$$



Supponiamo che i due specchi siano identici, quindi hanno la stessa riflettività R e stessa trasmittività T. Il fascio è trasmesso dal primo specchio e quando raggiunge il secondo specchio, il campo sarà:

$$E_0(x,y)\sqrt{T}e^{i(\omega t - kz)}e^{-i\omega\frac{L}{c}}$$



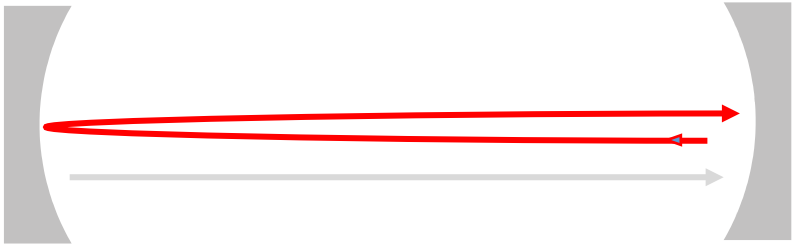
5.5 SPETTROSCOPIA CON CAVITA' RISONANTI

5.5.2 Finesse e banda spettrale

$$E_0(x,y)\sqrt{T}e^{i(\omega t-kz)}e^{-i\omega\frac{L}{c}}$$

L'onda viene riflessa dal secondo specchio, percorre la cavità per essere riflessa dal primo specchio, ripercorre la cavità per poi raggiungere di nuovo il secondo specchio. L'onda ha effettuato il primo round trip e il campo sarà la somma tra:

$$E_0(x,y)\sqrt{T}e^{i(\omega t-kz)}e^{-i\omega\frac{L}{c}}\left(1+Re^{-i\omega 2\frac{L}{c}}\right)$$



Quindi, dopo aver percorso p round trip, il campo all'interno della cavità sarà:

$$E_0(x,y)\sqrt{T}e^{i(\omega t-kz)}e^{-i\omega\frac{L}{c}}\sum_{p}\left(Re^{-i\omega 2\frac{L}{c}}\right)^p$$

Nell'ipotesi di un numero alto di round-trip, possiamo far tendere $p \to \infty$, e quindi:

$$E_0(x,y)\sqrt{T}e^{i(\omega t-kz)}e^{-i\omega\frac{L}{c}}\sum_{p=0}^{\infty}\left(Re^{-i\omega 2\frac{L}{c}}\right)^p$$

5.5 SPETTROSCOPIA CON CAVITA' RISONANTI

5.5.2 Finesse e banda spettrale

$$E_0(x,y)\sqrt{T}e^{i(\omega t-kz)}e^{-i\omega\frac{L}{c}}\sum_{p=0}^{\infty}\left(Re^{-i\omega 2\frac{L}{c}}\right)^p$$

Se il campo viene trasmesso dal secondo specchio dopo un numero infinito di round trip esterni:

$$E_{out} = E_0(x,y)Te^{i(\omega t-kz)}e^{-i\omega\frac{L}{c}}\sum_{p=0}^{\infty}\left(Re^{-i\omega 2\frac{L}{c}}\right)^p$$

Ricordando che la serie è convergente perché $|R| < 1$ e quindi per $p \to \infty$:

$$\sum_{p=0}^{\infty}\left(Re^{-i\omega 2\frac{L}{c}}\right)^p = \frac{1}{1-Re^{-i\omega 2\frac{L}{c}}}$$

Sostituendo:

$$E_{out} = E_0(x,y)e^{i(\omega t-kz)}\frac{Te^{-i\omega\frac{L}{c}}}{1-Re^{-i\omega 2\frac{L}{c}}} = E_{in}(x,y,z,t)\frac{Te^{-i\omega\frac{L}{c}}}{1-Re^{-i\omega 2\frac{L}{c}}}$$

5.5 SPETTROSCOPIA CON CAVITA' RISONANTI

5.5.2 Finesse e banda spettrale

$$E_{out} = E_{in}(x,y,z,t)\frac{Te^{-i\omega\frac{L}{c}}}{1-Re^{-i\omega 2\frac{L}{c}}}$$

L'intensità del campo è pari a:

$$I_{out} = \frac{1}{2}c\varepsilon_0 E_{out}{E_{out}}^*$$

e quindi ponendo $\tau = 2\frac{L}{c}$ si ha:

$$I_{out} = \frac{1}{2}c\varepsilon_0 T^2|E_{in}|^2 \frac{e^{-i\omega\frac{\tau}{2}}}{1-Re^{-i\omega\tau}}\cdot\frac{e^{i\omega\frac{\tau}{2}}}{1-Re^{i\omega\tau}}$$
$$= \frac{1}{2}c\varepsilon_0 T^2|E_{in}|^2 \frac{1}{1-Re^{-i\omega\tau}-Re^{i\omega\tau}+R^2} = \frac{1}{2}c\varepsilon_0 T^2|E_{in}|^2 \frac{1}{1+R^2-2Rcos\omega\tau}$$

Aggiungiamo e sottraiamo $2R$ al denominatore dell'ultima espressione trovata:

$$I_{out} = \frac{1}{2}c\varepsilon_0 T^2|E_{in}|^2 \frac{1}{1+R^2-2R+2R-2Rcos\omega\tau}$$
$$= \frac{1}{2}c\varepsilon_0 T^2|E_{in}|^2 \frac{1}{(1-R)^2+2R(1-cos\omega\tau)}$$

5.5 SPETTROSCOPIA CON CAVITA' RISONANTI

5.5.2 Finesse e banda spettrale

$$I_{out} = \frac{1}{2} c\varepsilon_0 T^4 |E_{in}|^2 \frac{1}{(1-R^2)^2 + 2R^2(1-cos\omega\tau)}$$

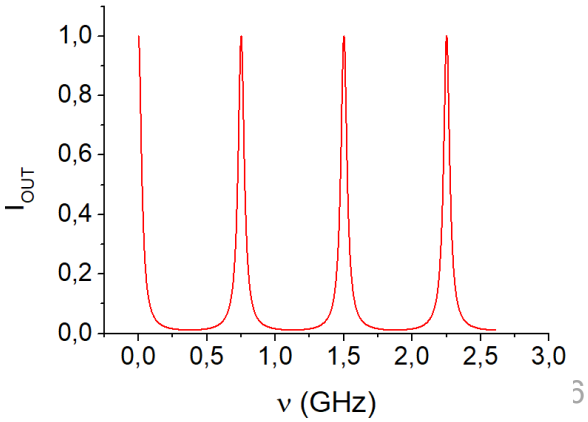
Ponendo $I_{in} = \frac{1}{2} c\varepsilon_0 |A_0|^2$ e usando la formula trigonometrica: $sen^2\left(\frac{\phi}{2}\right) = \frac{1-cos\phi}{2}$, possiamo riscrivere l'intensità dell'onda riflessa come:

$$I_{out} = I_{in} \frac{T^2}{(1-R)^2 + 4Rsen^2\left(\frac{\omega\tau}{2}\right)} = I_{in} \frac{T^2}{(1-R)^2} \frac{1}{1 + \left(\frac{2\sqrt{R}}{1-R}\right)^2 sen^2\left(\frac{\omega\tau}{2}\right)}$$

In assenza di perdite per assorbimento agli specchi, $T = 1 - R$ e l'espressione si semplifica:

$$I_{out} = I_{in} \frac{1}{1 + \left(\frac{2\sqrt{R}}{1-R}\right)^2 sen^2\left(\frac{\omega\tau}{2}\right)}$$

In Figura è rappresentato l'andamento della funzione I_{out} al variare della frequenza angolare ω



5.5 SPETTROSCOPIA CON CAVITA' RISONANTI

5.5.2 Finesse e banda spettrale

Osserviamo che la trasmissione della cavità ad un'onda monocromatica incidente è una successione di picchi, ciascuno di ampiezza $I_{out} = I_{in}$

La full-width half-maximum $\Delta\omega = \left|\frac{\omega_1\tau}{2} - \frac{\omega_2\tau}{2}\right|$ a cui $I_{out}\left(\frac{\omega_1\tau}{2}\right) = I_{out}\left(\frac{\omega_2\tau}{2}\right) = \frac{I_{in}}{2}$ di uno dei picchi di trasmissione della cavità può essere calcolata:

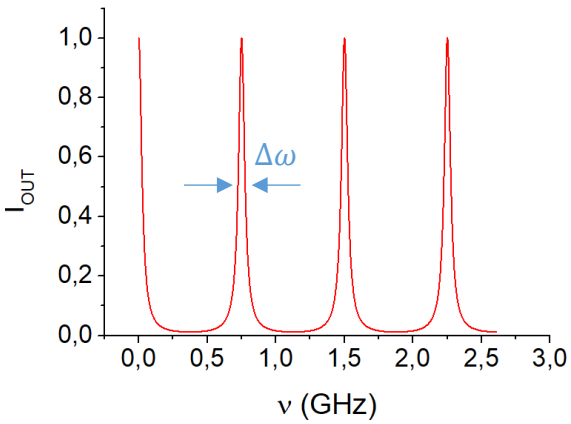
$$\frac{I_{in}}{2} = I_{in}\frac{1}{1+\left(\frac{2\sqrt{R}}{1-R}\right)^2 sen^2\left(\frac{\omega_1\tau}{2}\right)}$$

che equivale ad imporre che:

$$\left(\frac{2\sqrt{R}}{1-R}\right)^2 sen^2\left(\frac{\omega_1\tau}{2}\right) = 1$$

ovvero:

$$sen^2\left(\frac{\omega_1\tau}{2}\right) = \left(\frac{1-R}{2\sqrt{R}}\right)^2$$



$$I_{out} = I_{in}\frac{1}{1+\left(\frac{2\sqrt{R}}{1-R}\right)^2 sen^2\left(\frac{\omega\tau}{2}\right)}$$

5.5 SPETTROSCOPIA CON CAVITA' RISONANTI

5.5.2 Finesse e banda spettrale

e quindi:

$$\omega_1 = \frac{2}{\tau} arcsen\left(\frac{1-R}{2\sqrt{R}}\right)$$

$$sen^2\left(\frac{\omega_1 \tau}{2}\right) = \left(\frac{1-R}{2\sqrt{R}}\right)^2$$

La FWHM sarà:

$$\Delta\omega = \frac{4}{\tau} arcsen\left(\frac{1-R}{2\sqrt{R}}\right)$$

Se supponiamo che $R \approx 1$, allora $(1-R^2) \ll R$ e quindi:

$$\Delta\omega \approx \frac{4}{\tau}\left(\frac{1-R}{2\sqrt{R}}\right) = \frac{2}{\tau}\left(\frac{1-R}{2\sqrt{R}}\right)$$

In unità di frequenza:

$$\Delta\upsilon = \frac{\Delta\omega}{2\pi} = \frac{1}{\pi\tau}\left(\frac{1-R}{\sqrt{R}}\right)$$

$$FSR = \frac{c}{2L}$$

Possiamo quindi esprimere la finesse della cavità $F^* = \frac{FSR}{\Delta\upsilon}$ come:

$$\tau = 2\frac{L}{c} = \frac{1}{FSR}$$

$$F^* = \pi \frac{\sqrt{R}}{1-R}$$

5.5 SPETTROSCOPIA CON CAVITA' RISONANTI

5.5.2 Finesse e banda spettrale

Poiché la finesse può essere intesa come una stima del numero di onde che si sovrappongono costruttivamente in cavità, la potenza intro-cavità sarà proporzionale alla potenza ottica in ingresso per la finesse della cavità.

Quindi, per avere grandi guadagni di potenza in cavità, il parametro da ottimizzare è la riflettività degli specchi.

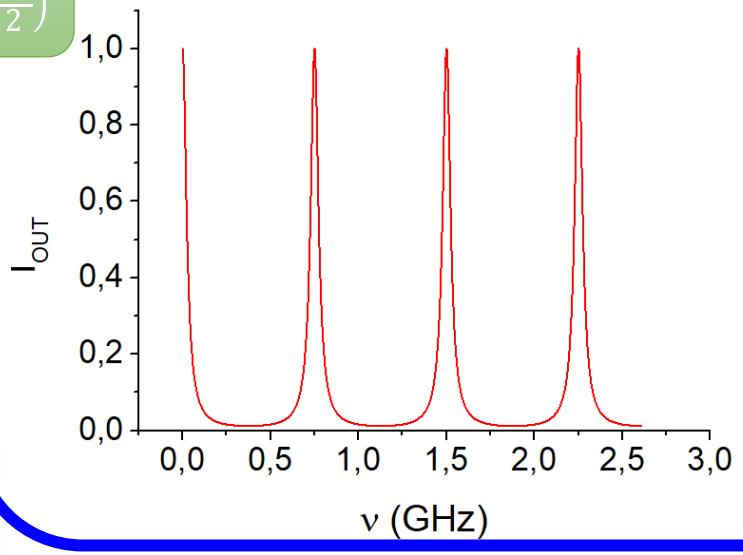
$$F^* = \pi \frac{\sqrt{R}}{1-R}$$

Ma quanto alta deve essere la riflettività degli specchi al fine di ottenere un aumento sostanziale del cammino ottico? Consideriamo una cavità lunga $L = 20\ cm$

$$I_{out} = I_{in} \frac{1}{1 + \left(\frac{2\sqrt{R}}{1-R}\right)^2 sen^2\left(\frac{\omega\tau}{2}\right)}$$

$$\Delta\upsilon = \frac{1}{\pi\tau}\left(\frac{1-R}{\sqrt{R}}\right)$$

R = 0.8



$$FSR = \frac{c}{2L} = 0.75\ GHz$$

$$\tau_r = \frac{1}{FSR} = 1.3\ ns$$

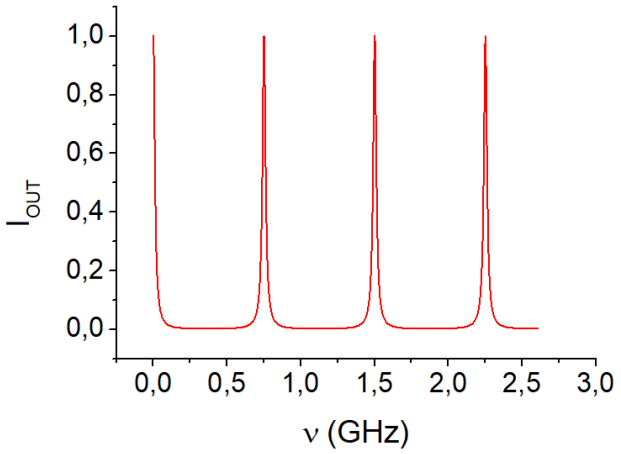
$$\Delta\upsilon = 53.41\ MHz$$

$$F^* = \frac{FSR}{\Delta\upsilon} = \frac{750\ MHz}{53.41\ MHz} = 14$$

5.5 SPETTROSCOPIA CON CAVITA' RISONANTI

5.5.2 Finesse e banda spettrale

R = 0.9



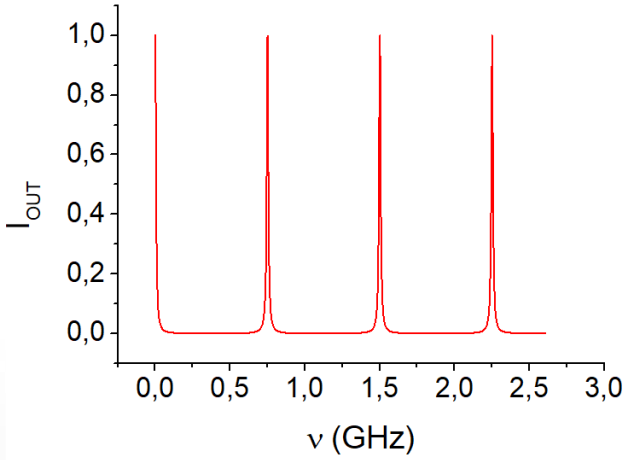
$$FSR = \frac{c}{2L} = 0.75\ GHz$$

$$\tau_r = \frac{1}{FSR} = 1.3\ ns$$

$$\Delta\upsilon = 25.17\ MHz$$

$$F^* = 29.8$$

R = 0.95



$$FSR = \frac{c}{2L} = 0.75\ GHz$$

$$\tau_r = \frac{1}{FSR} = 1.3\ ns$$

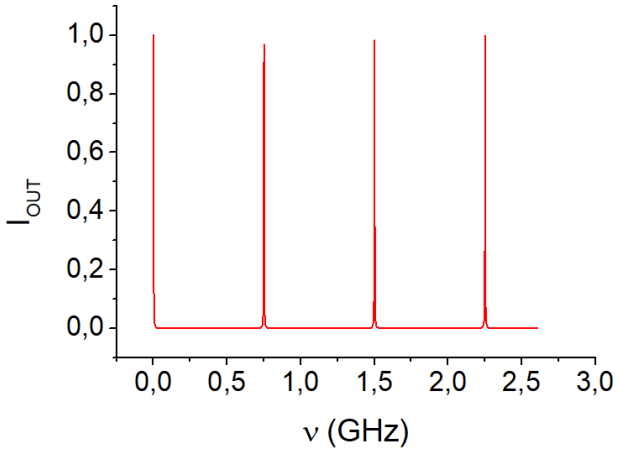
$$\Delta\upsilon = 12.25\ MHz$$

$$F^* = 61$$

5.5 SPETTROSCOPIA CON CAVITA' RISONANTI

5.5.2 Finesse e banda spettrale

R = 0.99



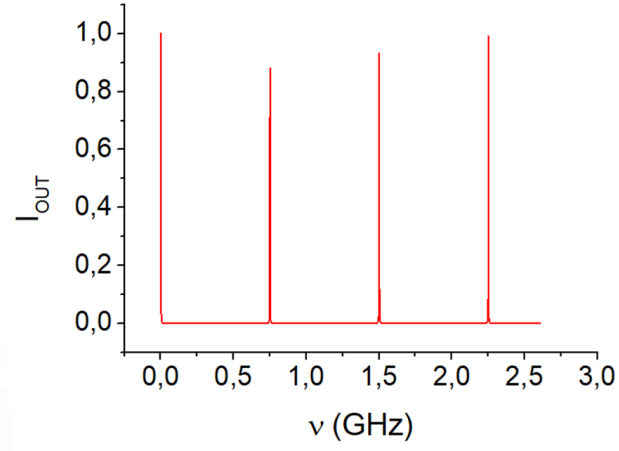
$$FSR = \frac{c}{2L} = 0.75\ GHz$$

$$\tau_r = \frac{1}{FSR} = 1.3\ ns$$

$$\Delta\upsilon = 2.4\ MHz$$

$$F^* = 312$$

R = 0.995



$$FSR = \frac{c}{2L} = 0.75\ GHz$$

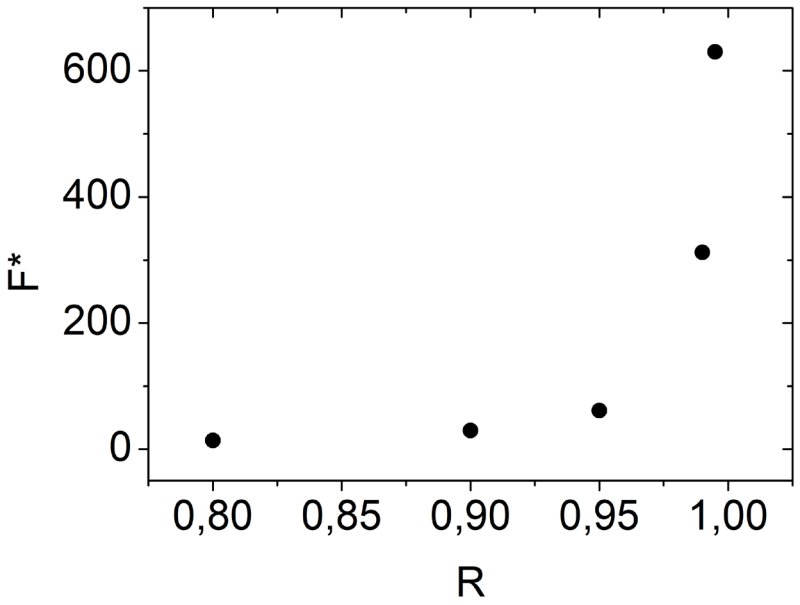
$$\tau_r = \frac{1}{FSR} = 1.3\ ns$$

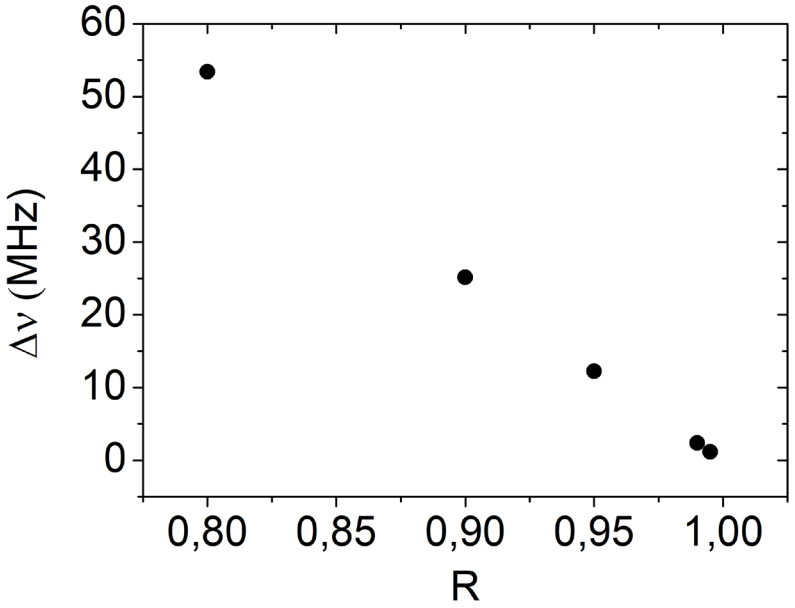
$$\Delta\upsilon = 1.19\ MHz$$

$$F^* = 630$$

5.5 SPETTROSCOPIA CON CAVITA' RISONANTI

5.5.2 Finesse e banda spettrale





$$F^* = \pi \frac{\sqrt{R}}{1-R}$$

$$\Delta\upsilon = \frac{1}{\pi\tau}\left(\frac{1-R}{\sqrt{R}}\right)$$

Per $R > 0.99$ la finesse (e quindi l'aumento di potenza in cavità) assume valori considerevoli, a discapito della larghezza del modo di cavità che diventa sempre più stretto. Cosa comporta questo?

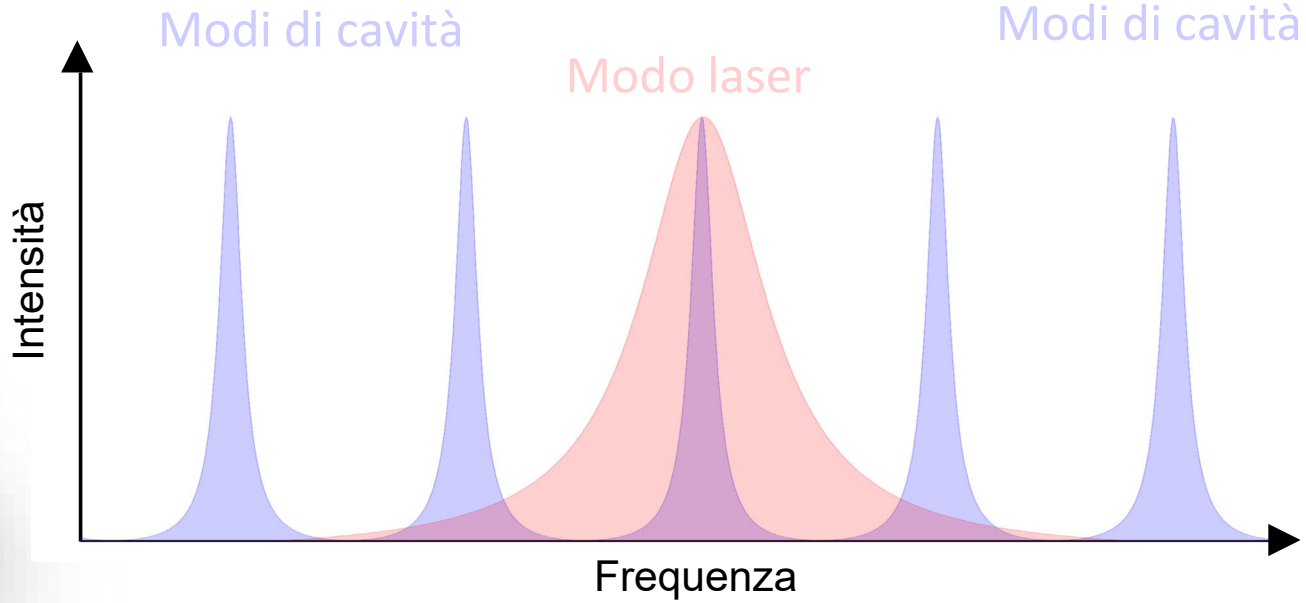
5.5 SPETTROSCOPIA CON CAVITA' RISONANTI

5.5.2 Finesse e banda spettrale

La larghezza di riga di emissione di un laser non può essere intesa come strettamente monocromatica.

Nei diodi laser, il suo allargamento è principalmente determinato dalle fluttuazioni in corrente del generatore di corrente, che si ripercuotono in fluttuazioni in lunghezza d'onda. Tipicamente, utilizzando generatori di corrente standard, la larghezza spettrale della riga di emissione di un laser è intorno ai 50 MHz.

Quando viene accoppiata in cavità con larghezza dei modi < 50 MHz, tutta la potenza laser distribuita spettralmente al di fuori del modo di cavità non viene accoppiata in cavità e quindi riflessa all'indietro dallo specchio di ingresso.



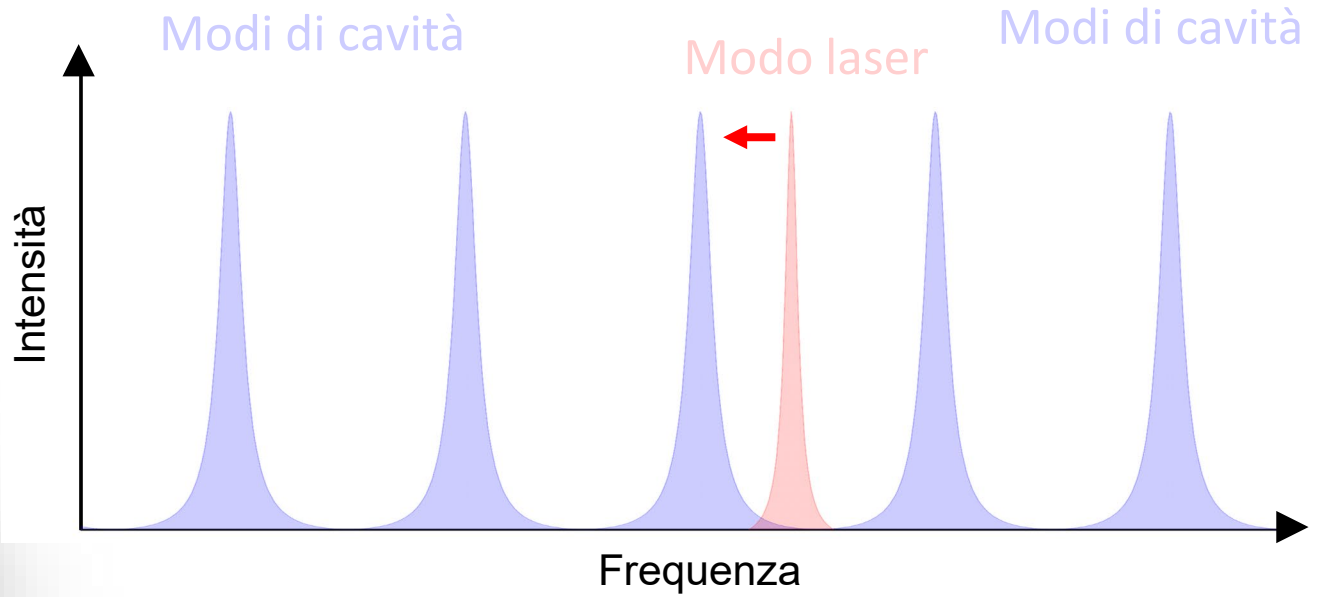
5.5 SPETTROSCOPIA CON CAVITA' RISONANTI

5.5.2 Finesse e banda spettrale

Per alte finesse $F^* \sim 300$, $\Delta\upsilon \sim 2\ MHz$ (corrispondente a $R \sim 0.99$). Quindi per garantire un ottimo accoppiamento, è necessario che la larghezza del modo di emissione laser sia inferiore al MHz.

Per i laser a semiconduttore, questo può essere ottenuto utilizzando generatori di corrente a bassissimo rumore, in grado di ridurre la larghezza di riga anche al di sotto del MHz.

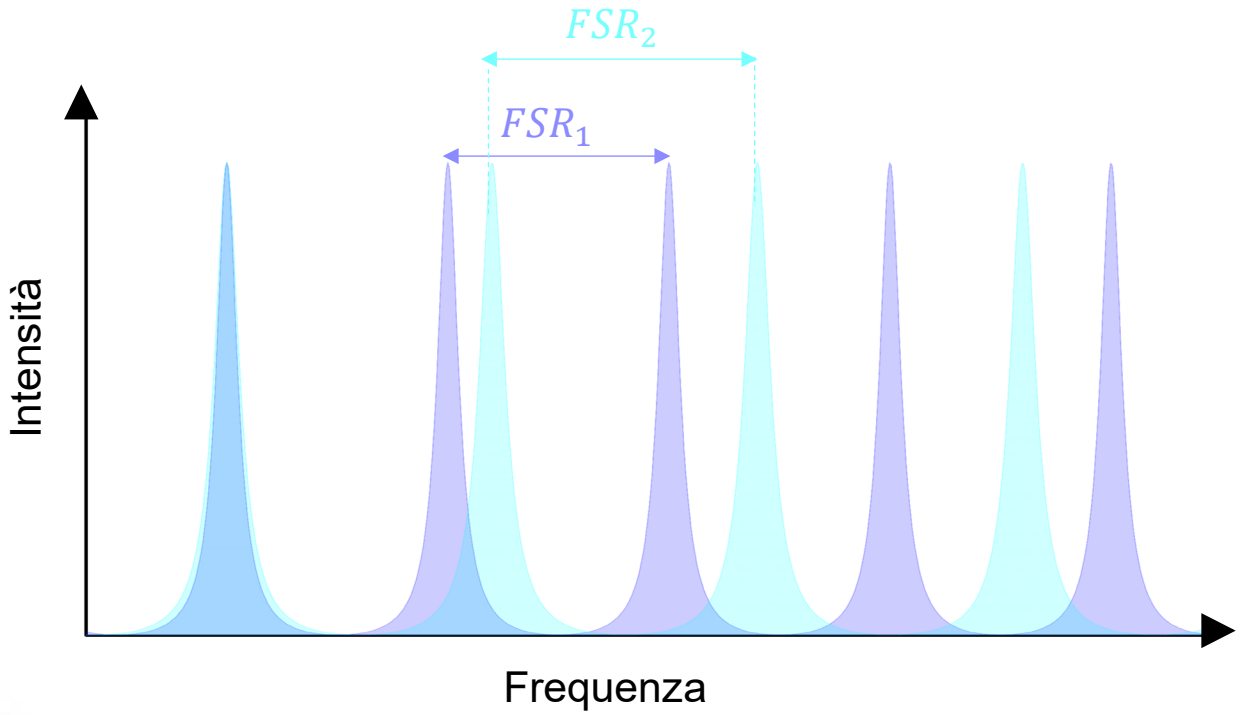
Supponiamo di essere riusciti a ridurre la larghezza di riga del laser. Il prossimo passo è sovrapporre spettralmente il modo laser con uno dei modi di cavità.



5.5 SPETTROSCOPIA CON CAVITA' RISONANTI

5.5.2 Finesse e banda spettrale

Mantenendo fissa la lunghezza d'onda del laser, la sovrapposizione può essere ottenuta variando la lunghezza della cavità che produce una variazione del $FSR = \frac{c}{2L}$.



Variare il FSR equivale a cambiare la posizione dei picchi di cavità, senza alterare la larghezza del modo e la finesse che dipendono sono dalla riflettività degli specchi.

5.5 SPETTROSCOPIA CON CAVITA' RISONANTI

5.5.2 Finesse e banda spettrale

Se supponiamo che sia i modi di cavità che il modo laser hanno un larghezza di riga di 1 MHz, per avere un'accurata sovrapposizione spettrale occorre cambiare il FSR con una precisione al di sotto di 1 MHz, in modo da avere la possibilità che il picco del modo laser coincida il più possibile con uno dei picchi di cavità.

Se si richiede la possibilità di cambiare il FSR con una precisione di $\partial FSR = 0.1\,MHz$, quali variazioni della lunghezza L della cavità sono richieste?

Sapendo che $FSR = \frac{c}{2L}$, derivando rispetto a L:

$$\partial FSR = \left|\frac{c}{2L^2}\right| \partial L$$

da cui:

$$\partial L = \partial FSR \left|\frac{2L^2}{c}\right|$$

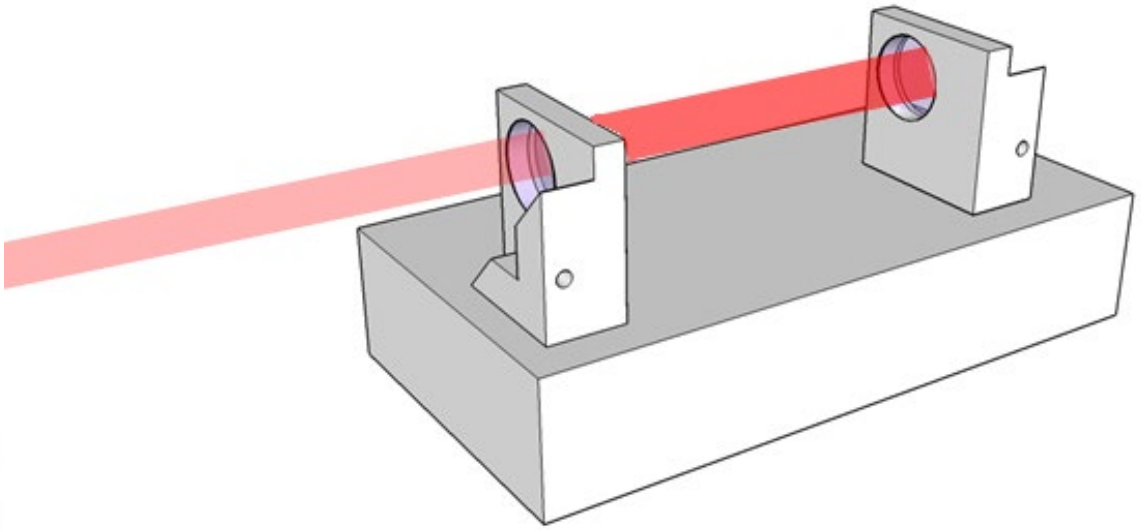
Per $L = 15\,\text{cm}$, sapendo che $c = 30\,cm \cdot GHz$, si ottiene che occorre cambiare la lunghezza della cavità con una precisione di $\partial L = 15\,\mu m$. Tali precisioni possono essere raggiunte solo se uno dei due specchi è montato su un motorino piezoelettrico (piezo-attuatori).

5.5 SPETTROSCOPIA CON CAVITA' RISONANTI

5.5.3 Accoppiamento ottico di un fascio laser in cavità

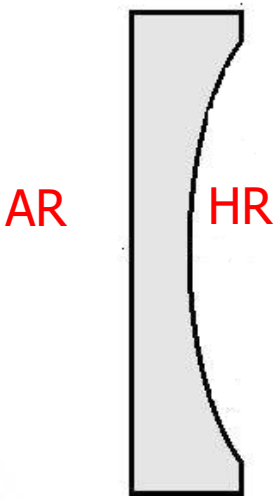
Supponiamo di aver realizzato una cavità lineare con due specchi piano-convessi identici posti ad una distanza pari al doppio della lunghezza focale dei due specchi.
Come possiamo immettere luce in cavità al fine di avere amplificazione? Il metodo più utilizzato è quello di utilizzare direttamente uno dei due specchi come specchio di ingresso.

Al fine di ottimizzare la quantità di luce in cavità, la superficie piana dello specchio viene ricoperta con un rivestimento antiriflesso (anti-reflection coating, AR) in modo da minimizzare le perdite in riflessione del fascio in ingresso, mentre la parte convessa con un rivestimento altamente riflettente.

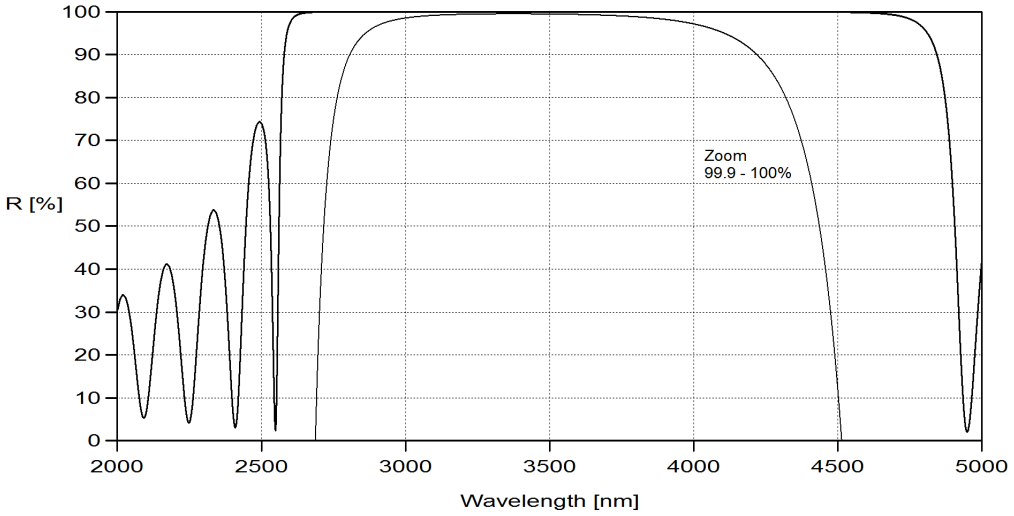


5.5 SPETTROSCOPIA CON CAVITA' RISONANTI

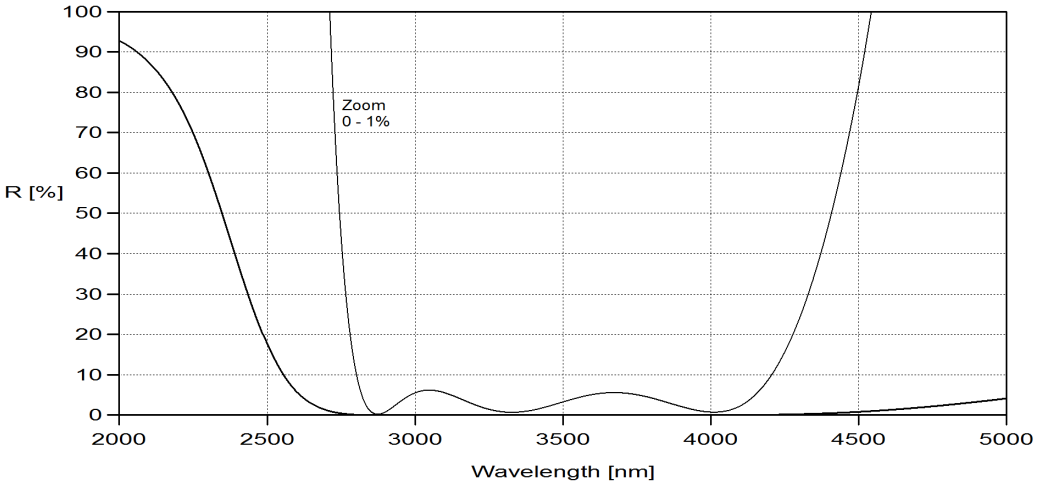
5.5.3 Accoppiamento ottico di un fascio laser in cavità



Caratteristiche spettrali di un rivestimento altamente riflettente



Caratteristiche spettrali di un rivestimento antiriflesso



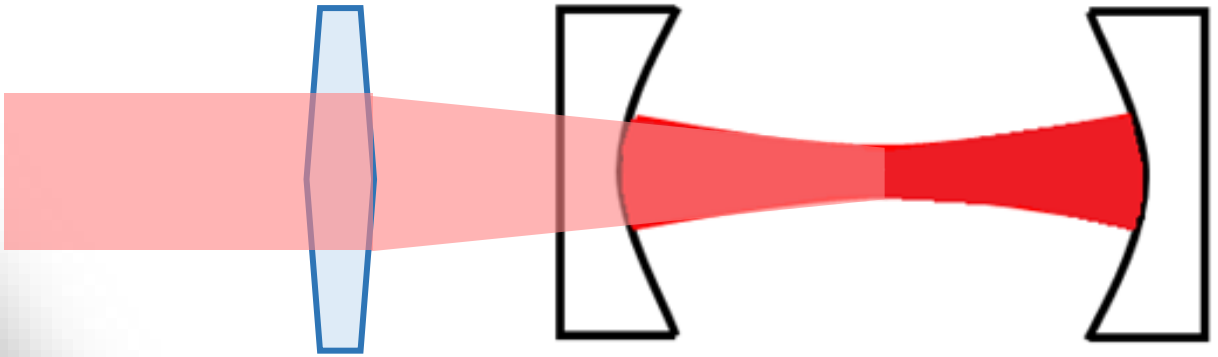
5.5 SPETTROSCOPIA CON CAVITA' RISONANTI

5.5.3 Accoppiamento ottico di un fascio laser in cavità

Quali caratteristiche deve aver il fascio laser in ingresso per essere accoppiato spazialmente con la cavità?

Supponendo che in cavità ci sia solo il modo longitudinale fondamentale con distribuzione d'intensità Gaussiana, il campo di radiazione intro-cavità raggiunge le sue dimensioni più piccole (beam waist) in corrispondenza del centro della cavità.

L'accoppiamento ottico di un fascio laser in una cavità prende il nome di mode-matching. Si parla di mode-matching perfetto quando il raggio di curvatura e il fronte d'onda del fascio in ingresso si sovrappongono perfettamente con quelli del modo longitudinale TEM_{00} della cavità. Se il fascio laser è perfettamente collimato, questa condizione può essere ottenuta utilizzando una lente focalizzante.

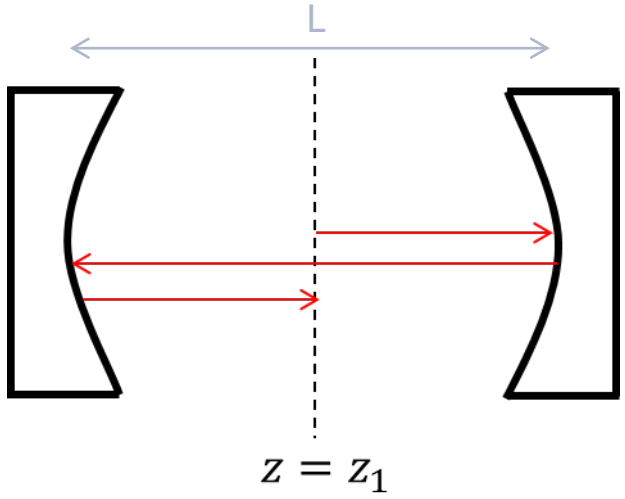


5.5 SPETTROSCOPIA CON CAVITA' RISONANTI

5.5.3 Accoppiamento ottico di un fascio laser in cavità

Per decidere quale lente utilizzare occorre conoscere il beam waist della cavità.

Utilizziamo le matrici ABCD per stimare le dimensioni del fascio al centro di una cavità formata da due specchi identici di raggio di curvatura R posti a distanza L. Partendo dal centro della cavità, detto $q(z_1)$ il raggio di curvatura complesso, la matrice di trasformazione dopo un round-trip in cavità sarà:



$$\begin{pmatrix} \boldsymbol{A} & \boldsymbol{B} \\ \boldsymbol{C} & \boldsymbol{D} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & \frac{L}{2} \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{2}{R} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & L \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{2}{R} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & \frac{L}{2} \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

5.5 SPETTROSCOPIA CON CAVITA' RISONANTI

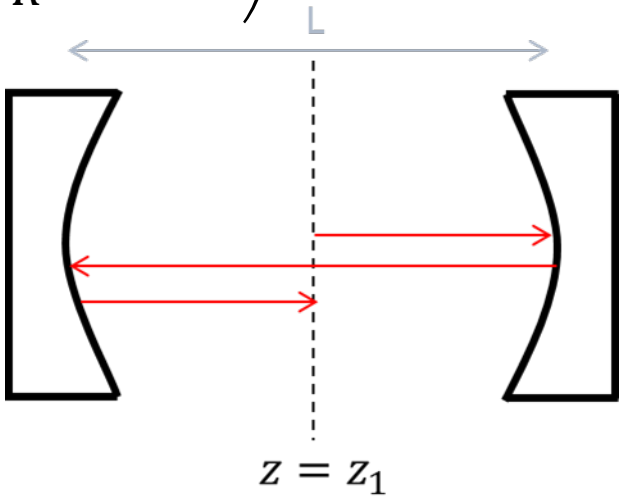
5.5.3 Accoppiamento ottico di un fascio laser in cavità

Sviluppando il prodotto matriciale riga per colonna, si ottiene:

$$\begin{pmatrix} \boldsymbol{A} & \boldsymbol{B} \\ \boldsymbol{C} & \boldsymbol{D} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \dfrac{2L^2 - 4LR + R^2}{R^2} & \dfrac{L(L^2 - 3LR + 2R^2)}{R^2} \\ \dfrac{4(L-R)}{R^2} & \dfrac{2L^2 - 4LR + R^2}{R^2} \end{pmatrix}$$

Dopo un round-trip il fascio al centro della cavità deve avere gli stessi parametri di quello di partenza, e questo equivale a dire che:

$$q(z_1 + round\ trip) = q(z_1)$$



che con la matrice di trasformazione appena determinata comporta:

$$q(z_1) = \frac{Aq(z_1) + B}{Cq(z_1) + D}$$

5.5 SPETTROSCOPIA CON CAVITA' RISONANTI

5.5.3 Accoppiamento ottico di un fascio laser in cavità

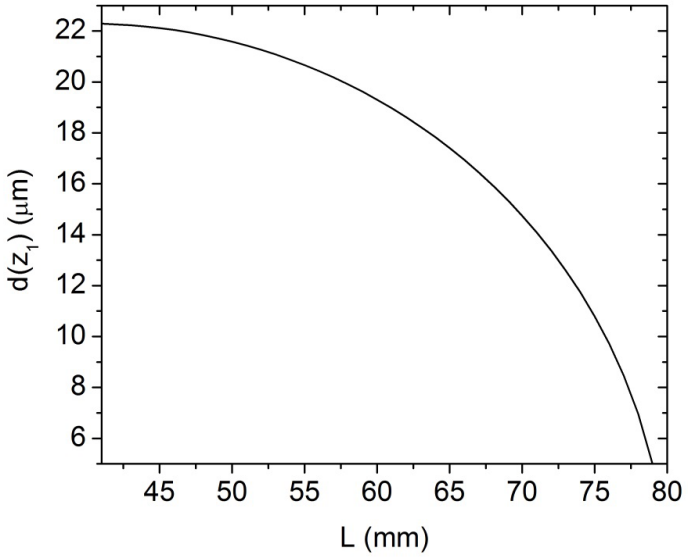
Poiché al punto di beam waist il raggio di curvatura reale è infinito $R(z_1) = \infty$,

$$\frac{1}{q(z_1)} = -i\frac{\lambda}{\pi w^2(z_1)}$$

Dovendo essere reale:

$$w(z_1) = \sqrt{\frac{q(z_1)\lambda}{\pi}}$$

Calcolato $q(z_1)$, le dimensioni del fascio al beam waist sono facilmente determinabili.



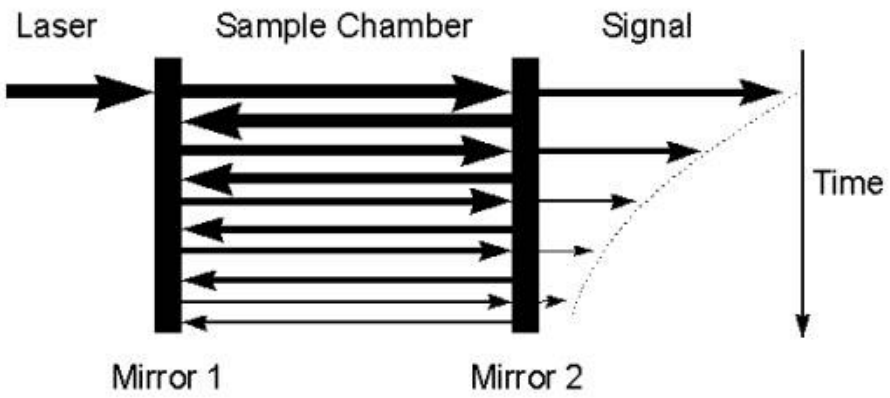
$$q(z_1) = \frac{Aq(z_1) + B}{Cq(z_1) + D}$$

$R = 40\ mm$
$\lambda = 3.5\ \mu m$

5.5 SPETTROSCOPIA CON CAVITA' RISONANTI

5.5.4 Spettroscopia a cavity-ring down

La spettroscopia a cavity ring-down (**cavity ring-down spectroscopy, CRDS**) si basa sul misurare il tempo di decadimento di un risonatore ottico quando viene riempito con una specie assorbente.



Consideriamo un impulso laser breve con potenza di ingresso P_0 che viene inviato all'interno di una cavità lineare composta da due specchi altamente riflettenti (riflettività $R_1 = R_2 = R$) e trasmittività $T = 1 - R - A \ll 1$, dove A include tutte le perdite in cavità, perdite per assorbimento sugli specchi, per scattering, per diffrazione, tranne le perdite introdotte dall'assorbimento del campione.

L'impulso verrà riflesso avanti e dietro dagli specchi e per ogni round-trip una piccola frazione della luce verrà trasmessa dallo specchio di uscita per raggiungere il rivelatore ottico.

5.5 SPETTROSCOPIA CON CAVITA' RISONANTI

5.5.4 Spettroscopia a cavity-ring down

Se in cavità inseriamo una target assorbente, la potenza trasmessa del primo impulso di uscita sarà:

$$P_1 = T^2 e^{-\alpha L} P_0$$

dove α è il coefficiente di assorbimento della specie gassosa all'interno del risonatore di lunghezza L. Per ogni round-trip, la potenza dell'impulso decresce di un fattore $R^2 e^{-2\alpha L}$.

Dopo n round-trip, la potenza dell'impulso trasmesso è diminuita di:

$$P_n = (R e^{-\alpha L})^{2n} P_1$$

che può essere riscritta come (usando l'artificio $R = e^{lnR}$):

$$P_n = P_1 e^{-2n(\alpha L - lnR)}$$

D'altronde la riflettività R è legata all'assorbimento A e alla trasmittività T :

$$\mathrm{R} = 1 - T - A$$

Poiché $\mathrm{R} \gg T + A$, allora facendo il logaritmo ad ambo i membri:

$$\ln \mathrm{R} = \ln[1 + (-T - A)] \approx -T - A$$

$\ln(1 + x) \approx \mathrm{x}$ per $x \to 0$

5.5 SPETTROSCOPIA CON CAVITA' RISONANTI

5.5.4 Spettroscopia a cavity-ring down

Quindi $P_n = P_1 e^{-2n(\alpha L - lnR)} = P_1 e^{-2n(T+A+\alpha L)}$

Il tempo di ritardo tra due impulsi trasmessi dalla cavità sarà pari al tempo di round-trip della cavità, ovvero $\tau_R = \frac{2L}{c}$. Quindi, l' n-esimo impulso verrà rivelato al tempo $t = \frac{2nL}{c}$.

La discretizzazione nella variabile n possiamo ricondurla alla variabile continua temporale t, sostituendo $2n = \frac{ct}{L}$ in $P_n = P_1 e^{-2n(T+A+\alpha L)}$.

Si ottiene che i segnali rivelati saranno distribuiti nel tempo secondo la funzione esponenziale:

$$P(t) = P_1 e^{-\frac{ct}{L}(T+A+\alpha L)}$$

Introducendo un tempo di decadimento: $\tau_1 = \dfrac{\frac{L}{c}}{T + A + \alpha L}$

Si ha: $P(t) = P_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}}$

Senza il campione assorbente in cavità ($\alpha = 0$), il tempo di decadimento di risonatore sarà:

$$\tau_2 = \frac{\frac{L}{c}}{T + A}$$

5.5 SPETTROSCOPIA CON CAVITA' RISONANTI

5.5.4 Spettroscopia a cavity-ring down

La differenza $\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1$ sarà:

$$\tau_1 = \frac{\frac{L}{c}}{T + A + \alpha L} \qquad \tau_2 = \frac{\frac{L}{c}}{T + A}$$

$$\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1 = \frac{\alpha\frac{L}{c}}{(T + A)(T + A + \alpha L)} = \frac{\alpha\frac{L^2}{c}}{(1 - R)(T + A + \alpha L)}$$

da cui possiamo esprimere il prodotto αL come:

$$\alpha L = (1 - R)\frac{\Delta\tau}{\tau_1}$$

L'assorbimento minimo rivelabile $\alpha_{min}L$ è limitata dalla riflettività R degli specchi della cavità e dell'accuratezza con cui si misurano i tempi di decadimento.

Così come nella spettroscopia di assorbimento in cavità, nella CRDS il cammino ottico effettivo è pari a $L_{eff} = L/(1 - R)$ perché l'impulso laser attraversa il campione $1/(1 - R)$ volte.

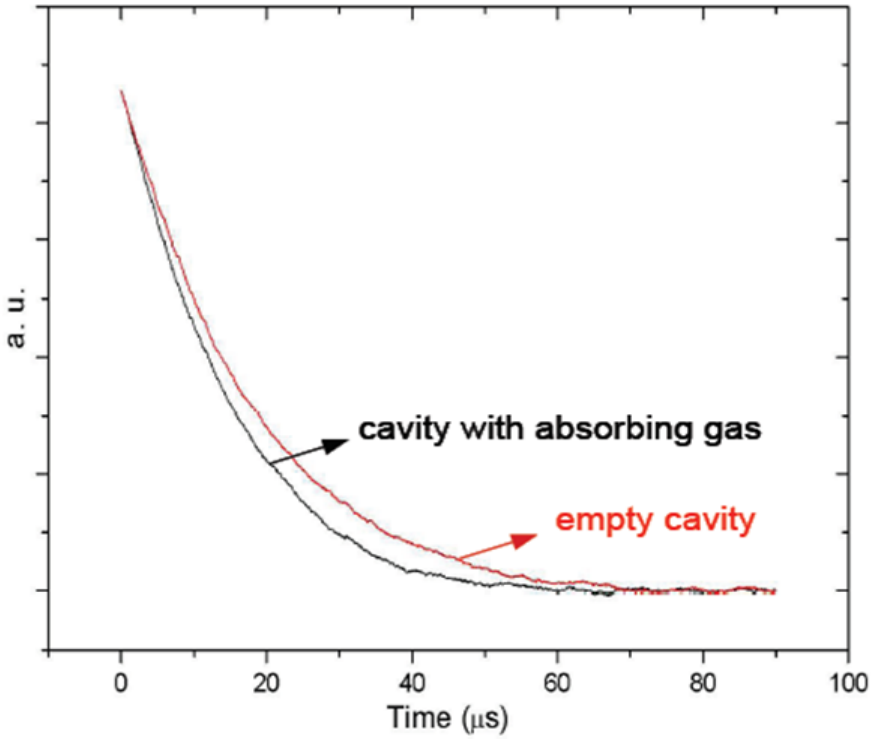
5.5 SPETTROSCOPIA CON CAVITA' RISONANTI

5.5.4 Spettroscopia a cavity-ring down

VANTAGGI:

- E' indipendente dalla potenza laser perché l'assorbimento del gas viene stimato a partire dall'esponente dell'andamento esponenziale. Quindi, il sistema non risente delle fluttuazioni in potenza della sorgente.

- Sfrutta le riflessioni multiple in cavità, aumentando la lunghezza effettiva di interazione luce-gas.



SVANTAGGI:

- Occorre misurare il tempo di decadimento quando non c'è gas assorbente (segnale di riferimento di fondo)
- La misura della concentrazione non può avvenire in tempo reale, ma è necessario un'analisi a posteriori.

5.6 SPETTROSCOPIA FOTOACUSTICA

Le tecniche di assorbimento analizzate finora sono dette **tecniche di assorbimento diretto** perché misurano l'assorbimento a partire dalla luce trasmessa dal campione.

Tecniche di assorbimento indiretto misurano l'effetto che produce un assorbimento ottico all'interno di un campione.

Una tecnica di assorbimento indiretto è la tecnica di fotoacustica, che si basa sull'effetto fotoacustico.

L'**effetto fotoacustico**, anche noto come optoacustico, fu osservato da Bell più di un secolo fa (1880) in modo del tutto accidentale mentre lavorava al perfezionamento del fotofono.

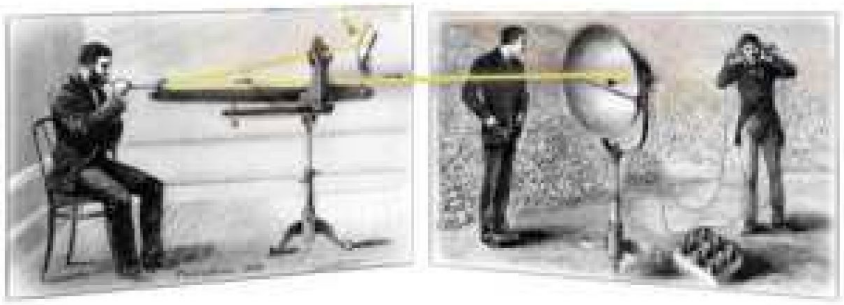


Fig. 1.2: Schema del fotofono di Bell.

Bell si accorse che se un fascio di luce solare veniva ritmicamente 'interrotto' da un disco rotante forato e, successivamente, focalizzato su uno strato di materiale sottile, come un diaframma in collegamento con un cornetto acustico, questo produceva un debole suono intermittente.

5.6 SPETTROSCOPIA FOTOACUSTICA

Scoprì, inoltre, che il segnale acustico prodotto aumentava di intensità se la sostanza esposta al fascio era di colore scuro e se, ancora, questa era contenuta all'interno di una piccola camera chiusa in contatto col cornetto. Ben presto Bell comprese come l'effetto fosse intrinsecamente legato all'assorbimento di luce da parte della sostanza in esame.

Presto fu dimostrato che l'effetto fotoacustico avveniva in tutti i materiali (solidi, liquidi e gas), e questo portò anche altri scienziati a studiare questo nuovo fenomeno e le sue possibili applicazioni.

Tuttavia, per la mancanza di appropriata strumentazione (come sorgenti luminose, microfoni), l'effetto fotoacustico fu completamente dimenticato per più di mezzo secolo.

L'effetto fotoacustico può essere diviso in tre processi principali analizzabili separatamente:

- produzione di calore nel gas in seguito ad assorbimento della radiazione ottica modulata
- generazione dell'onda acustica
- rilevazione dell'onda acustica.

5.6 SPETTROSCOPIA FOTOACUSTICA

5.6.1 Assorbimento di luce e generazione di calore

Il primo processo da analizzare è rappresentato dall'assorbimento della radiazione ottica da parte delle molecole del campione di gas e dal riscaldamento di quest'ultimo in seguito ad un trasferimento di energia dalle molecole eccitate otticamente a quelle circostanti mediante processi di collisione.

Quando una molecola in fase gassosa assorbe un fotone, essa passa dal suo stato fondamentale di energia E_0 ad uno stato eccitato di energia E_1, essendo $E_1 - E_0 = h\upsilon$ l'energia del fotone assorbito e υ la sua frequenza.

La molecola può perdere tale energia e tornare al suo stato fondamentale mediante diversi processi di decadimento:

- può irradiare un fotone – diseccitazione radiativa;
- può dare il via ad un processo fotochimico;
- può collidere con un'altra molecola della stessa specie, che si trova nello stato fondamentale E_0 ed eccitarla allo stato E_1;
- può collidere con qualsiasi altra molecola nel gas e trasferire l'energia ottica assorbita in energia traslazionale o cinetica tramite collisioni – diseccitazione non radiativa. Questo processo genera un incremento della temperatura del gas.

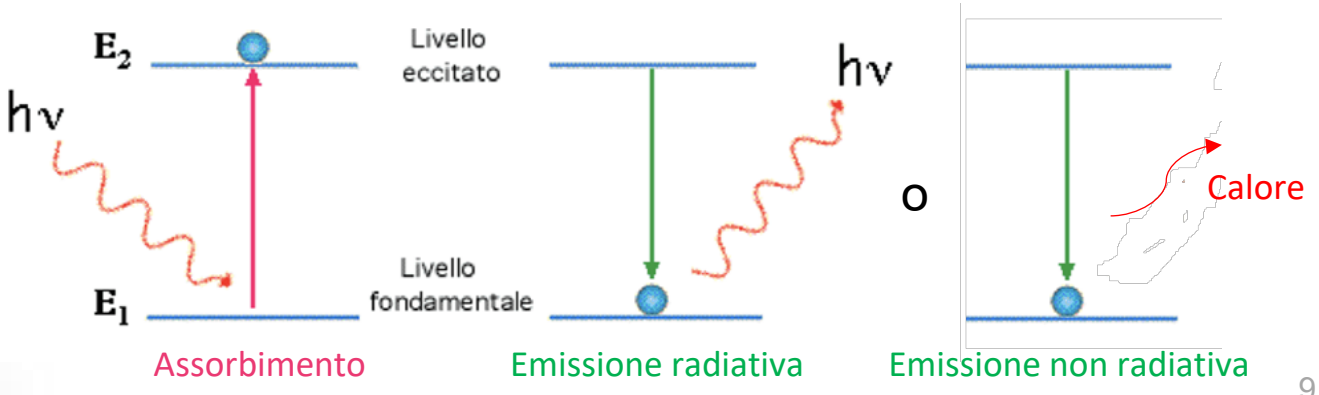
5.6 SPETTROSCOPIA FOTOACUSTICA

5.6.1 Assorbimento di luce e generazione di calore

Se l'eccitazione ottica avviene nell'intervallo dell'infrarosso, gli stati energetici coinvolti sono roto-vibrazionali.

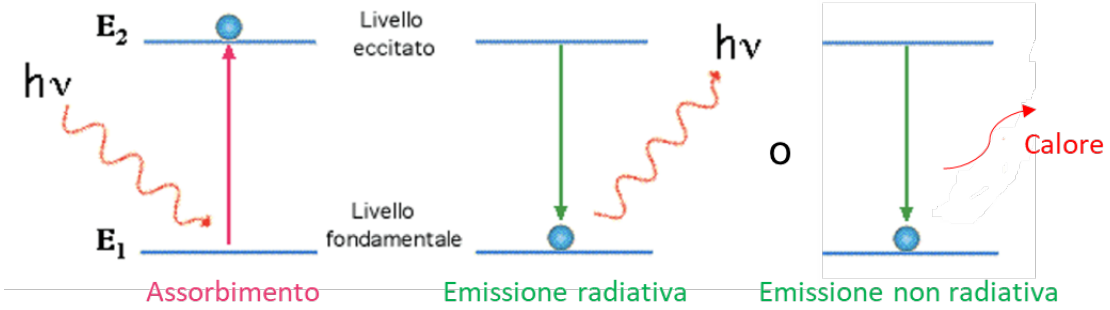
Il tempo di decadimento non radiativo, alle pressioni utilizzate nelle applicazioni di spettroscopia infrarossa (< 1bar), è dell'ordine di $10^{-6} - 10^{-9}\, s$, mentre il tempo di decadimento radiativo varia tra $10^{-1} - 10^{-3}\, s$ s. Inoltre, a queste lunghezze d'onda, l'energia dei fotoni è troppo piccola per indurre reazioni chimiche e questo fa sì che l'energia ottica assorbita venga rilasciata quasi completamente come calore, in seguito all'aumento dell'energia cinetica delle molecole.

Supponiamo che il processo di assorbimento in un gas possa essere schematizzato con un sistema a due livelli:



5.6 SPETTROSCOPIA FOTOACUSTICA

5.6.1 Assorbimento di luce e generazione di calore



E_0 ed E_1 rappresentano le energie dello stato fondamentale e di quello eccitato aventi densità di popolazione (numero di molecole per unità di volume) rispettivamente $N_0(\vec{r},t)$ e $N_1(\vec{r},t)$.

Definendo:

ρ_ν la densità di energia della radiazione a $\upsilon = \frac{E_1 - E_0}{h}$

B_{ij} il coefficiente di Einstein per l'assorbimento radiativo

τ il tempo di vita medio totale del livello eccitato, dove τ^{-1} può essere espresso come somma dei reciproci dei tempi di rilassamento radiativo τ_r e non radiativo τ_{nr}

la rate di spopolamento della popolazione N_1 del livello E_1 può essere espressa, nell'ipotesi di gas debolmente assorbente $N_1 \ll N_0$, come:

$$\frac{dN_1}{dt} = \rho_\nu B_{10} N_0 - \frac{N_1}{\tau}$$

5.6 SPETTROSCOPIA FOTOACUSTICA

5.6.1 Assorbimento di luce e generazione di calore

$\rho_\nu B_{10}$ rappresenta il tasso di assorbimento ottico, esprimibile come flusso di fotoni incidenti F per la sezione d'urto del processo di assorbimento σ:

$$\rho_\nu B_{10} = F\sigma$$

$$\frac{dN_1}{dt} = \rho_\nu B_{10} N_0 - \frac{N_1}{\tau}$$

Si assuma il flusso di fotoni incidenti modulato ad una frequenza ω la cui dipendenza dalla posizione $\vec{r}$ e dal tempo t sia data da:

$$F(\vec{r}, t) = F_0(\vec{r})\left(1 + \delta e^{i\omega t}\right)$$

Se $\delta \ll 1$, allora siamo nelle condizioni in cui la luce laser è polarizzata continuamente, con un dither sinusoidale di piccola ampiezza applicato sulla continua.

Sostituendo queste due relazioni nell'espressione per $\frac{dN_1}{dt}$, si ottiene:

$$\frac{dN_1}{dt} = \left[\sigma F_0(\vec{r}) + \sigma F_0(\vec{r})\delta e^{i\omega t}\right] N_0 - \frac{N_1}{\tau}$$

Trascurando il termine indipendente dal tempo, questa rappresenta un'equazione differenziale del primo ordine completa nella variabile t, la cui soluzione, che descrive come cambia nel tempo la densità di popolazione dello stato eccitato per effetto dell'assorbimento della radiazione luminosa modulata, è data da:

5.6 SPETTROSCOPIA FOTOACUSTICA

5.6.1 Assorbimento di luce e generazione di calore

$$\frac{dN_1}{dt} = \left[\sigma F_0(\vec{r}) + \sigma F_0(\vec{r})\delta e^{i\omega t}\right]N_0 - \frac{N_1}{\tau}$$

$$N_1(\vec{r},t) = \frac{N_0\sigma F_0(\vec{r})\delta}{\sqrt{1+\omega^2\tau^2}}\tau e^{i(\omega t-\vartheta)}$$

con $\vartheta = arct(\omega\tau)$ che indica lo sfasamento tra la modulazione della densità N_1 e quella del flusso di fotoni F.

Il tasso di energia termica prodotta $H(\vec{r},t)$ può essere legato a $N_1(\vec{r},t)$ mediante la relazione:

$$H(\vec{r},t) = \frac{N_1(\vec{r},t)\cdot E'}{\tau_{nr}}$$

dove E' è l'energia termica media rilasciata da una molecola in seguito al processo di diseccitazione non radiativa dello stato eccitato.

Generalmente durante tale processo la molecola si porta dallo stato eccitato a quello fondamentale, quindi E' corrisponde all'energia $h\nu$ del fotone assorbito.

5.6 SPETTROSCOPIA FOTOACUSTICA

5.6.1 Assorbimento di luce e generazione di calore

Nell'ipotesi di trascurare il diseccitamento radiativo e quindi inserendo $\tau = \tau_{nr}$ nella relazione di $N_1(\vec{r}, t)$, il tasso di energia termica prodotta è esprimibile come:

$$H(\vec{r}, t) = \frac{N_0 \sigma F_0(\vec{r}) \delta h\upsilon}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}} e^{i(\omega\tau - \vartheta)} = H_0(\vec{r}) \delta e^{i(\omega\tau - \vartheta)}$$

$$N_1(\vec{r}, t) = \frac{N_0 \sigma F_0(\vec{r}) \delta}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}} \tau e^{i(\omega\tau - \vartheta)}$$

$$H(\vec{r}, t) = \frac{N_1(\vec{r}, t) \cdot E'}{\tau_{nr}}$$

$$E' = h\upsilon$$

dove si è posto $H_0(\vec{r}) = \frac{N_0 \sigma F_0(\vec{r}) h\upsilon}{\sqrt{1+\omega^2\tau^2}}$

Considerando che il flusso di fotoni moltiplicato per l'energia del singolo fotone coincide proprio con l'intensità del campo di radiazione, ovvero:

$$I_0(\vec{r}) = F_0(\vec{r}) h\upsilon$$

allora $H_0(\vec{r})$ può essere espressa come:

$$H_0(\vec{r}) = \frac{N_0 \sigma I_0(\vec{r})}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}}$$

5.6 SPETTROSCOPIA FOTOACUSTICA

5.6.1 Assorbimento di luce e generazione di calore

Per valori $\omega\tau \ll 1$, ovvero $\omega \ll 10^6$ rad/s

$$H_0(\vec{r}) = N_0 \sigma I_0(\vec{r})$$

$$H_0(\vec{r}) = \frac{N_0 \sigma I_0(\vec{r})}{\sqrt{1+\omega^2\tau^2}}$$

$$H(\vec{r},t) = H_0(\vec{r})\delta e^{i(\omega t - \vartheta)}$$

e il tasso di energia termica assume la relazione:

$$H(\vec{r},t) = H_0(\vec{r})\delta e^{i(\omega t-\vartheta)} = N_0\sigma I_0(\vec{r})\delta e^{i(\omega t-\vartheta)} = \alpha I_0(\vec{r})\delta e^{i(\omega t-\vartheta)}$$

dove α rappresenta il coefficiente di assorbimento ottico del gas in esame.

Se la specie assorbente è contenuta in tracce all'interno di un gas portante (gas carrier o matrice), detto N_{TOT} il numero totale di molecole per unità di volume, si ha:

$$\alpha = N_0\sigma = \frac{N_0}{N_{TOT}} N_{TOT}\sigma = cN_{TOT}\sigma$$

dove N_0 identifica la densità numerica totale della specie assorbente e c la concentrazione relativa.

5.6 SPETTROSCOPIA FOTOACUSTICA

5.6.1 Assorbimento di luce e generazione di calore

Quando lo sfasamento θ si annulla la modulazione di $H(\vec{r},t)$, segue direttamente la modulazione della radiazione incidente senza alcun ritardo di fase.

$$H(\vec{r},t) = H_0(\vec{r})\delta e^{i(\omega t - \vartheta)}$$

Questo modello costituisce l'essenza degli studi di rivelazione di tracce gassose mediante spettroscopia fotoacustica. Tali equazioni sono valide nelle ipotesi che:

- $F\sigma$ è mantenuta piccola per non saturare la transizione, cosicché la densità di popolazione dello stato eccitato è piccola ($N_1 \ll N_0$), e l'emissione stimolata da questo stato può essere trascurata;
- Basse frequenze di modulazione della luce: $\omega << \tau^{-1}$.

Le ipotesi suddette sono entrambe generalmente soddisfatte sperimentalmente nelle applicazioni della spettroscopia fotoacustica per rivelazione di tracce gassose. La prima è verificata poiché i gas assorbenti sono, nella maggior parte dei casi, presenti solo a basse concentrazioni (in tracce). La seconda ipotesi, invece, è verificata per frequenze di modulazione più piccole del MHz.

5.6 SPETTROSCOPIA FOTOACUSTICA

5.6.2 Generazione onda acustica

Il secondo processo da considerare è la generazione dell'onda acustica legata alla variazione periodica della pressione, conseguenza del riscaldamento periodico del campione per via dei decadimenti non radiativi.

Un modello per la generazione di un'onda acustica nei gas si basa sulla combinazione tra le leggi della meccanica dei fluidi e della termodinamica.

Si considera il caso di un fluido ideale, uniforme e continuo nelle sue proprietà, perfettamente elastico e in quiete all'equilibrio termodinamico eccetto per il moto prodotto dall'onda di pressione, piccolo a sufficienza tale da trascurare effetti non lineari.

Si trascurerà anche l'effetto della forza gravitazionale così che la pressione all'equilibrio $P_0\ [N/m^3]$ e la densità all'equilibrio $\rho_0\ [kg/m^3]$ possano essere considerati costanti in tutto il fluido.

Anche i termini dissipativi dovuti alla viscosità e alla diffusione del calore non saranno considerati nella trattazione iniziale. Saranno introdotti successivamente come effetto perturbativo della soluzione.

La propagazione di un'onda acustica produce nel fluido variazioni di pressione, densità e temperatura, ciascun cambiamento è proporzionale all'ampiezza dell'onda acustica.

5.6 SPETTROSCOPIA FOTOACUSTICA

5.6.2 Generazione onda acustica

Per questo motivo il suono che si genera è solitamente descritto mediante una pressione acustica $p(\vec{r}, t)$ definita come la differenza tra la pressione istantanea P e la pressione all'equilibrio P_0 :

$$p = P - P_0$$

Le equazioni fisiche che governano la generazione nei gas dell'onda acustica sono:

- l'equazione di stato dei gas:

$$pV = nRT$$

che possiamo riscrivere in maniera differente. Il numero di moli n può essere espresso come rapporto tra la massa totale M_{TOT} e la massa molare M, $n = M_{TOT}/M$

$$\frac{p}{\frac{M_{TOT}}{V}} = R\frac{T}{M}$$

5.6 SPETTROSCOPIA FOTOACUSTICA

5.6.2 Generazione onda acustica

Per definizione $\rho = \frac{M_{TOT}}{V}$, e utilizzando la relazione di Mayer $C_P - C_V = R$, si ottiene

$$\frac{p}{\rho} = (\gamma - 1)\frac{C_V}{M}T$$

$$\frac{p}{\frac{M_{TOT}}{V}} = R\frac{T}{M}$$

dove $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ è il rapporto tra i calori specifici a pressione e volume costante.

- l'equazione di conservazione della massa $-\frac{1}{\rho}\frac{\partial \rho}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot \vec{v}$

  dove $\vec{v}(\vec{r}, t)$ è il campo vettore delle velocità

- l'equazione di conservazione del momento $\rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = -\vec{\nabla} p$

- l'equazione di conservazione dell'energia $\rho \frac{C_V}{M}\frac{\partial T}{\partial t} + p\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = \frac{\partial Q}{\partial t}$

dove Q il calore prodotto in seguito ai decadimenti non radiativi di molecole gassose dopo l'assorbimento di luce modulata.

5.6 SPETTROSCOPIA FOTOACUSTICA

5.6.2 Generazione onda acustica

E' possibile accoppiare le equazioni per ottenere un'equazione differenziale nella sola variabile campo di pressione $p(\vec{r},t)$:

$$\nabla^2 p(\vec{r},t) - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 p(\vec{r},t)}{\partial t^2} = -\frac{\gamma-1}{c^2}\frac{\partial H}{\partial t}$$

dove $c = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}$ è la velocità del suono nel gas e $H = \frac{\partial Q}{\partial t}$ è la densità di energia termica prodotta nell'unità di tempo per assorbimento ottico.

$$\frac{p}{\rho} = (\gamma-1)\frac{C_V}{M}T$$

$$-\frac{1}{\rho}\frac{\partial \rho}{\partial t} = \vec{\nabla}\cdot\vec{v}$$

$$\rho\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = -\vec{\nabla}p$$

$$\rho\frac{C_V}{M}\frac{\partial T}{\partial t} + p\vec{\nabla}\cdot\vec{v} = \frac{\partial Q}{\partial t}$$

Abbiamo ottenuto che il campo di pressione $p(\vec{r},t)$ si propaga secondo l'equazione di D'Alembert, ovvero sottoforma di onda.

Per una modulazione sinusoidale della radiazione incidente è comodo riscrivere l'equazione differenziale nel dominio delle frequenze, facendo la trasformata di Fourier di ambo i membri:

$$\left(\nabla^2 + \frac{\omega^2}{c^2}\right)p(\vec{r},\omega) = \frac{\gamma-1}{c^2}i\omega H(\vec{r},\omega)$$

5.6 SPETTROSCOPIA FOTOACUSTICA

5.6.2 Generazione onda acustica

Ovviamente, come conseguenza del teorema di Fourier, esiste la relazione tra il dominio delle frequenze e quello dei tempi dato da:

$$p(\vec{r},t) = \int_{-\infty}^{+\infty} p(\vec{r},\omega) e^{-i\omega} d\omega$$

$$H(\vec{r},t) = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\vec{r},\omega) e^{-i\omega} d\omega$$

$$\nabla^2 p(\vec{r},t) - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 p(\vec{r},t)}{\partial t^2} = -\frac{\gamma-1}{c^2}\frac{\partial H}{\partial t}$$

$$\left(\nabla^2 + \frac{\omega^2}{c^2}\right) p(\vec{r},\omega) = \frac{\gamma-1}{c^2} i\omega H(\vec{r},\omega)$$

La soluzione $p(\vec{r},\omega)$ può essere espressa come una serie infinita di modi acustici $p_k(\vec{r})$:

$$p(\vec{r},\omega) = \sum_k A_k(\omega) p_k(\vec{r})$$

con $A_k(\omega)$ ampiezza del k-esimo modo.

$p_k(\vec{r})$ soluzione dell'equazione omogenea associata:

$$\left(\nabla^2 + \frac{{\omega_k}^2}{c^2}\right) p_k(\vec{r}) = 0$$

con ω_k pulsazione propria associata al modo normale $p_k(\vec{r})$.

5.6 SPETTROSCOPIA FOTOACUSTICA

5.6.3 Modo di diffusione termica

Le equazioni possono essere accoppiate per studiare la propagazione del gradiente termico eliminando la dipendenza dalla pressione.

Si ottiene l'equazione di diffusione termica:

$$\frac{\partial T}{\partial t} - D_T \nabla^2 T = \frac{H}{\rho C_P}$$

dove D_T è la diffusività termica, definito come: $D_T = \frac{\lambda}{\rho C_P}$

e λ conducibilità termica.

$$\frac{p}{\rho} = (\gamma - 1)\frac{C_V}{M}T$$

$$-\frac{1}{\rho}\frac{\partial \rho}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot \vec{v}$$

$$\rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = -\vec{\nabla} p$$

$$\rho \frac{C_V}{M}\frac{\partial T}{\partial t} + p\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = \frac{\partial Q}{\partial t}$$

Una soluzione dell'equazione di diffusione può essere ottenuta utilizzando la trasformata di Laplace. La perturbazione termica indotta da una sorgente puntuale $H(\vec{r}, t)$ per unità di energia sarà:

$$T(x, y, z, t) = \frac{1}{\rho C_P}\frac{1}{(4\pi D_T t)^{3/2}} e^{-\frac{x^2+y^2+z^2}{4D_T t}} \qquad t \geq 0$$

La quantità all'esponente $\tau_{diff} = \frac{l^2}{4D_T}$ prende il nome di **tempo di diffusione** e rappresenta il tempo necessario al calore di propagarsi per un tratto distante l dalla sorgente di calore.

5.6 SPETTROSCOPIA FOTOACUSTICA

5.6.3 Modo di diffusione termica

Lo studio della risposta idrodinamica di un riscaldamento fototermico localizzato identifica quindi una diffusione termica e una propagazione di un modo acustico all'interno del gas.

I due fenomeni non interferiscono tra loro. Questo può essere facilmente dimostrato comparando il tempo caratteristico necessario all'onda acustica e termica per propagarsi.

In aria, considerando $D_T = 1.06 \cdot 10^{-5}\, m^2/s$, il tempo richiesto dal calore per diffondersi fino ad una distanza di $l = 1\ cm$ è:

$$\tau_{diff} = \frac{l^2}{4D_T} \approx \frac{10^{-4} m^2}{4 \cdot 10^{-5}\, m^2/s} = 2.5\ s$$

$$\tau_{diff} = \frac{l^2}{4D_T}$$

La stessa distanza verrà ricoperta dall'onda acustica in un tempo pari a (velocità del suono $c = 343\ m/s$)

$$\tau_a = \frac{l}{c} \approx \frac{10^{-2} m}{343\ m/s} = 3 \cdot 10^{-5} s$$

I due fenomeni sono non interferenti a distanze più grandi del mm perché avvengono su scale temporali diverse.

5.6 SPETTROSCOPIA FOTOACUSTICA

5.6.3 Modo di diffusione termica

Come misuriamo le variazioni di temperatura?

$$T(x,y,z,t) = \frac{1}{\rho C_P}\frac{1}{(4\pi D_T t)^{3/2}} e^{-\frac{x^2+y^2+z^2}{4D_T t}}$$

L'approccio più immediato è quello di misurare la variazioni di indice di rifrazione indotte dagli effetti termici. Tale tecnica è nota come **spettroscopia fototermica**.

L'indice di rifrazione di un gas dipende dalla temperatura. Pertanto variazioni infinitesime della temperatura δT e si ripercuotono in variazioni dell'indice di rifrazione:

$$\delta n(T,\rho) = \left(\frac{dn}{dT}\right)\delta T$$

Nell'approssimazione di Clausius-Mossotti:

$$\frac{dn}{dT} = -\frac{n_0^2 - 1}{2T_0}$$

dove T_0 è la temperatura assoluta e n_0 l'indice di rifrazione del gas imperturbato.

Poiché $n_0 \approx 1$, l'equazione diventa:

$$\delta n = -\frac{(n_0 - 1)(n_0 + 1)}{2T_0}\delta T \approx -\frac{(n_0 - 1)}{T_0}\delta T$$

5.6 SPETTROSCOPIA FOTOACUSTICA

5.6.3 Modo di diffusione termica

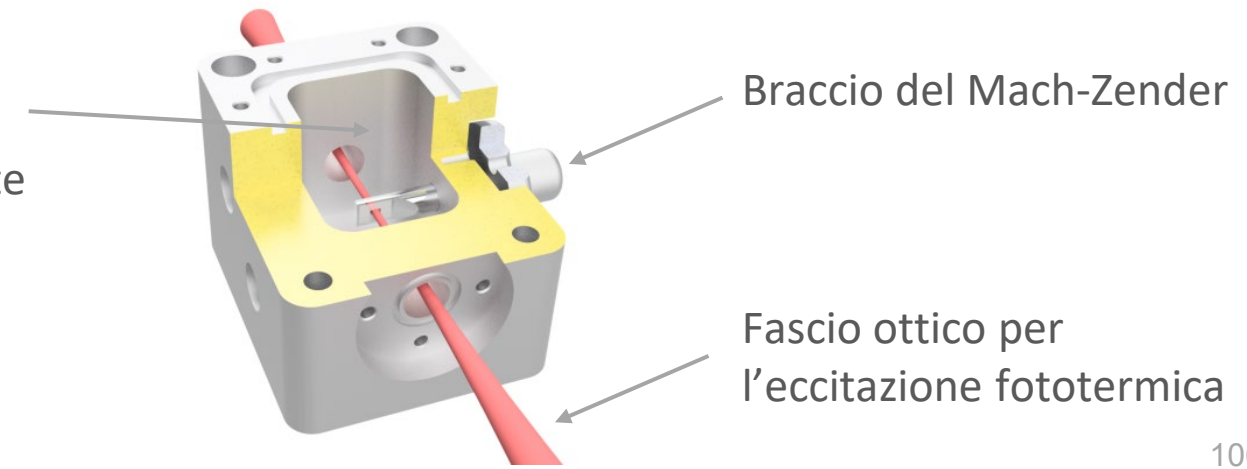
La forma più efficiente per monitorare le variazioni di indice di rifrazione è utilizzare un interferometro ottico, monitorando la variazione di fase relativa della luce che attraversa il campione di gas.

La relazione tra lo sfasamento $\delta\phi$ del fascio alla lunghezza d'onda λ indotto su un cammino ottico L da una variazione dell'indice di rifrazione e la temperatura sarà:

$$\delta\phi = \frac{2\pi L}{\lambda}\delta n = -\frac{2\pi L}{\lambda}\frac{(n_0 - 1)}{T_0}\delta T$$

$$\delta n = \frac{(n_0 - 1)}{T_0}\delta T$$

L'interferometro più utilizzato è quello di Mach-Zender.

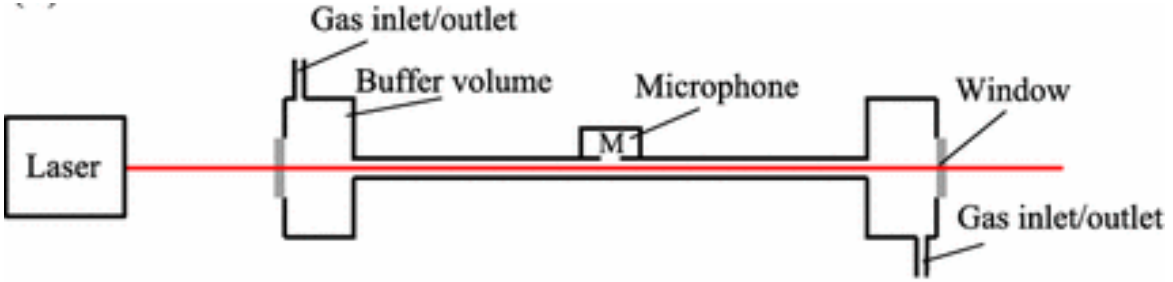


5.6 SPETTROSCOPIA FOTOACUSTICA

5.6.4 Rivelazione onda acustica

La rivelazione dell'onda acustica avviene principalmente mediante l'utilizzo di microfoni.

Nella **spettroscopia fotoacustica** il gas viene racchiuso all'interno di una cella acustica in cui avviene anche l'assorbimento ottico. La cella acustica funge da risonatore acustico, ovvero amplifica determinate frequenze acustiche corrispondenti ai modi acustici della cella.



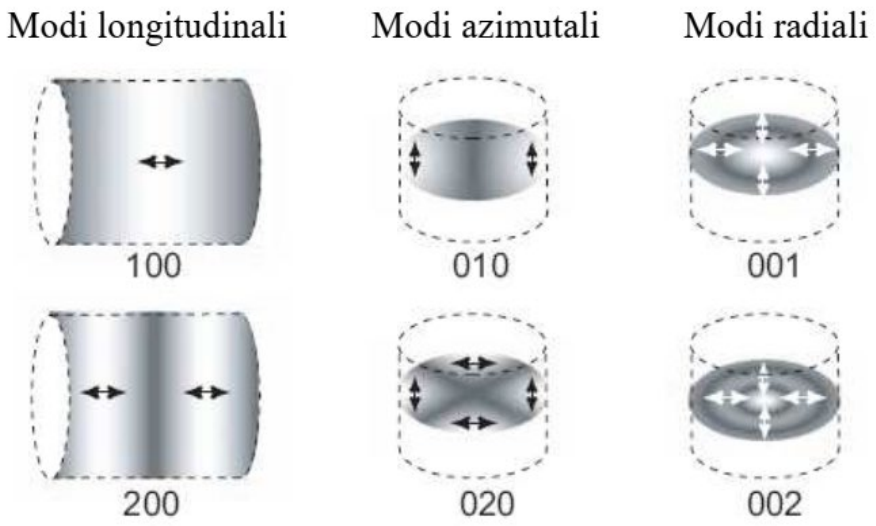
- La sorgente laser viene modulata alla frequenza del modo acustico fondamentale della cella acustica.
  - Un microfono è posizionato all'interno della cella acustica in corrispondenza dell'antinodo del campo acustico, in modo da rilevare il massimo d'intensità del campo.
    - La cella acustica ha una finestra di ingresso e una d'uscita per far entrare ed uscire la radiazione.
      - La geometria e le dimensioni della cella determinano le sue proprietà di risonanza.

5.6 SPETTROSCOPIA FOTOACUSTICA

5.6.4 Rivelazione onda acustica

Il calcolo dei modi acustici normali viene determinato imponendo le giuste condizioni al contorno, quindi è fortemente dipendente dalla geometria della cella acustica.

Sebbene diversi modelli teorici consentono di calcolare con ottima precisione le frequenze dei modi di cavità, si preferisce comunque misurarla. Il metodo più utilizzato consiste nell'inviare nella cella acustica un suono bianco nello spettro dell'udibile ($20\,Hz \div 20\,KHz$) e registrare la risposta della cavità con il microfono.



Nella modalità risonante che si ottiene quando la frequenza di modulazione è uguale ad una delle frequenze dei modi di cavità $\omega = \omega_k$, l'energia di molti cicli si accumula in un'onda stazionaria e il sistema lavora come un amplificatore acustico.

5.6 SPETTROSCOPIA FOTOACUSTICA

5.6.4 Rivelazione onda acustica

L'amplificazione finale del segnale è determinata dalle perdite totali del risonatore.

Si definisce **fattore di qualità** Q_k di un modo di risonanza è definito come:

$$Q_k = 2\pi \frac{energia\ immagazzinata}{energia\ persa\ per\ ciclo}$$

Operativamente, Q_k è calcolato come il rapporto tra la frequenza di risonanza ω_k del modo e la larghezza spettrale a mezza altezza $\Delta\omega_k$ del modo stesso:

$$Q_k = \frac{\omega_k}{\Delta\omega_k}$$

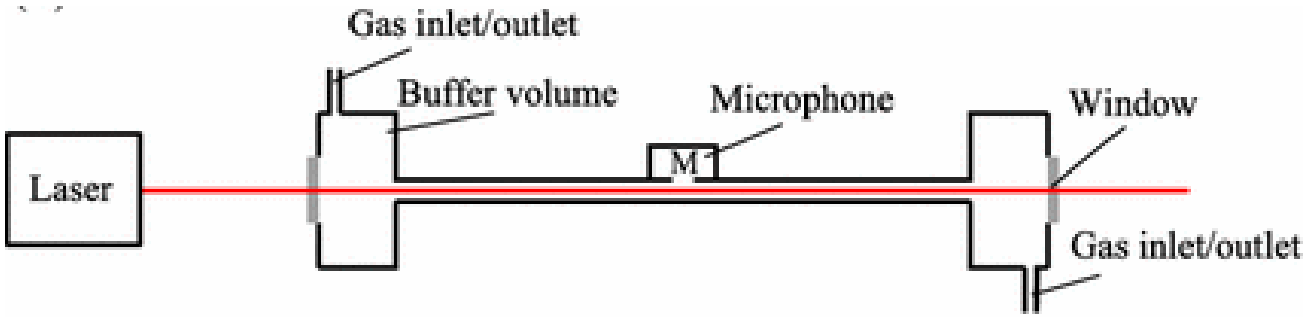
L'ampiezza del k-esimo modo p_k alla frequenza di risonanza ω_k è proporzionale a:

$$A_k(\omega_k) = \frac{(\gamma - 1)\alpha P L Q_k}{\omega_k V_0}$$

Quindi, il segnale fotoacustico è proporzionale al coefficiente di assorbimento α, alla potenza ottica incidente P e alla lunghezza di interazione L ed è inversamente proporzionale alla frequenza di modulazione ω e al volume della cella V_0.

5.7 SPETTROSCOPIA FOTOACUSTICA A DIAPASON DI QUARZO

Nella spettroscopia fotoacustica tradizionale, l'approccio comune per rivelare il segnale acustico generato da radiazione laser modulata in un gas assorbente utilizza un risonatore acustico riempito con lo stesso gas e un microfono come rivelatore.



Le sensibilità ultime di rivelazione sono fortemente influenzate:

- dalla capacità di costruire celle acustiche che siano ottimi risonatori. Le frequenze di risonanza tipicamente sono comprese nell'intervallo tra 1 e 4 kHz e il fattore di qualità a pressione atmosferica non supera qualche centinaio;
- dalle caratteristiche del microfono, ovvero nella minima intensità di onda sonora rivelabile e dal suo grado di isolamento rispetto all'ambiente circostante, che può generare rumore nella sua banda di rivelazione.

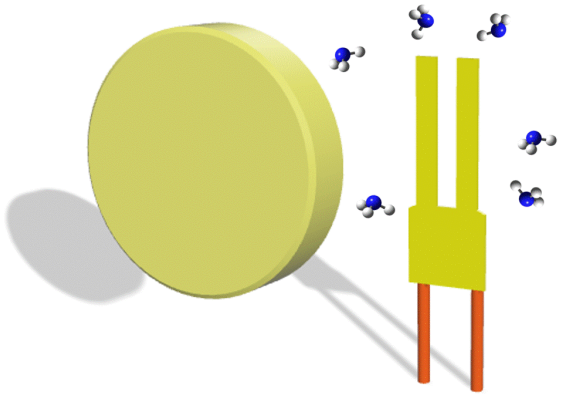
5.7 SPETTROSCOPIA FOTOACUSTICA A DIAPASON DI QUARZO

Un approccio completamente alternativo per la rivelazione fotoacustica di tracce di gas è di quello di usare un diapason di quarzo come trasduttore acustico.

Supponiamo di focalizzare un fascio collimato all'interno di una cella contenente il gas.

La densità di energia è elevata in corrispondenza del beam waist del fascio e quindi ha senso assumere che l'onda acustica ha come sorgente il beam waist del fascio.

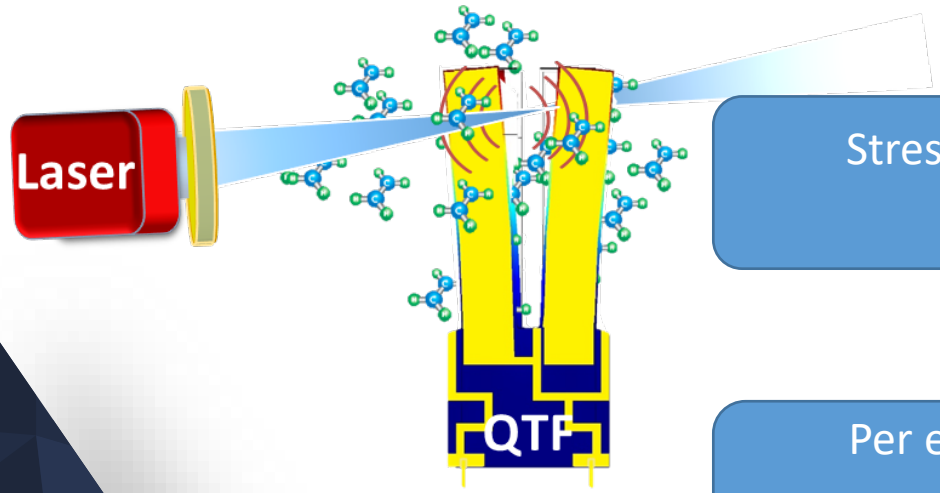
Se posizioniamo il diapason in modo che il beam waist sia tra i rebbi del diapason, l'onda acustica defletterà i due rebbi mettendoli in oscillazione.



Questa variante della spettroscopia fotoacustica è nota come **spettroscopia fotoacustica a diapason di quarzo**.
(in letteratura, quartz-enhanced photoacustic spectroscopy, QEPAS)

5.7 SPETTROSCOPIA FOTOACUSTICA A DIAPASON DI QUARZO

Come si origina il segnale del diapason?



L'onda acustica genera un campo di forze all'estremità del diapason, uno stress meccanico T_{ij}

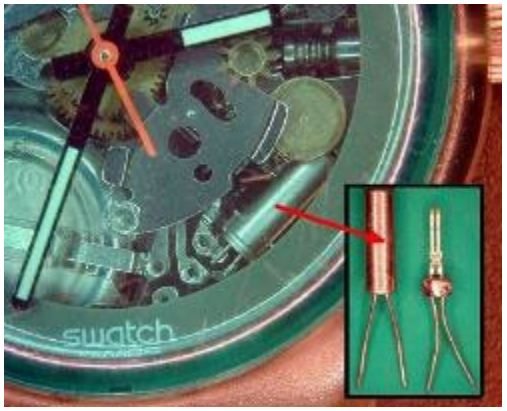
Stress meccanico T_{ij} genera uno strain S_{ij}.
$T_i = Y_{ij}^E S_j$

Per effetto piezoelettrico, si genera carica di polarizzazione
$D_i = d_{ij} S_j$

Le cariche sono dunque raccolte da sottili strati di oro o argento depositati sulla superficie di quarzo e possono essere misurate come tensione o come corrente, a seconda del circuito elettronico impiegato.

5.7 SPETTROSCOPIA FOTOACUSTICA A DIAPASON DI QUARZO

Fino al 2013, i diapason utilizzati per la spettroscopia fotoacustica a diapason di quarzo sono diapason tipicamente utilizzati negli orologi e negli smartphone.





La frequenza del modo flessurale fondamentale antisimmetrico è $f_0 = 32768\ \text{Hz}$ (2^{15} Hz)

e fattore di qualità di circa Q_0 =13000-15000 a pressione atmosferica ma che raggiunge i 100000 nel vuoto.

Il segnale fotoacustico per la spettroscopia a diapason di quarzo seguirà le stesse dipendenze trovate per la spettroscopia fotoacustica: la differenza sostanziale è che il diapason stesso funge sia da risonatore acustico che da trasduttore.

$$S_{QEPAS} \propto \frac{\alpha P Q_0}{f_0}$$

$$A_k(\omega_k) = \frac{(\gamma - 1)\alpha P L Q_k}{\omega_k V_0}$$

Per poter incrementare le prestazioni della tecnica QEPAS, si dovrebbe diminuire la frequenza di risonanza del diapason, mantenendo alto il fattore di qualità della risonanza.

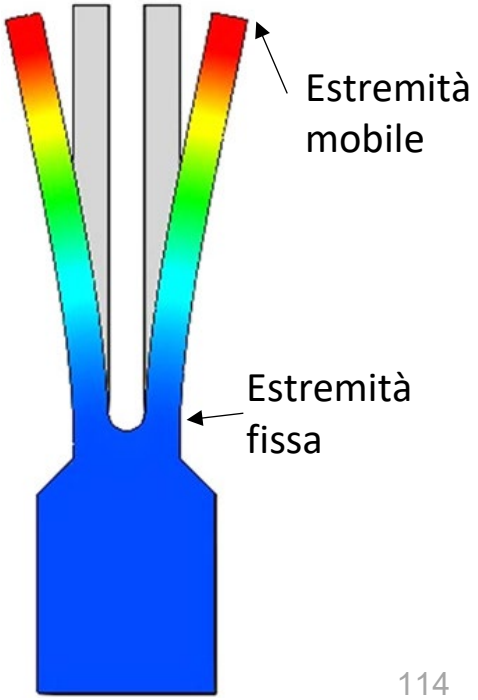
5.7 SPETTROSCOPIA FOTOACUSTICA

5.7.1 Diapason di quarzo: modi flessurali

Per poter studiare la dipendenza della geometria e del materiale del diapason dalla frequenza del modo flessurale antisimmetrico, occorre introdurre un modello meccanico per le oscillazioni flessurali.

Le ipotesi principali sulle quali si basa il modello meccanico per le oscillazioni flessurali, prevedono che:

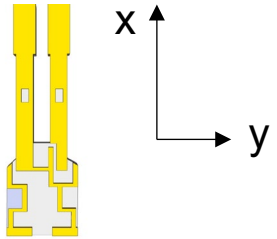
- ogni rebbio del diapason sia bloccato ad una estremità e sia libero di muoversi all'altra
- il centro di massa di ogni singolo rebbio non subisca spostamenti sensibili.
- nonostante messi in vibrazione simultaneamente, le vibrazioni dei due rebbi sono indipendenti l'una dall'altra, ovvero una non influisca sull'altra.



5.7 SPETTROSCOPIA FOTOACUSTICA

5.7.1 Diapason di quarzo: modi flessurali

Alla luce di queste ipotesi, chiamando E il modulo di Young (monodimensionale) del quarzo e ρ la sua densità volumetrica, I il momento di inerzia e A l'area della sezione del, la descrizione del moto di ciascun rebbio è data dall'equazione differenziale al quarto ordine dalla teoria classica di **Eulero-Bernoulli**:



$$EI\frac{\partial^4 y(x,t)}{\partial x^4}+\rho A\frac{\partial^2 y(x,t)}{\partial t^2}=0$$

L'equazione di Eulero-Bernoulli può essere risolta assumendo che lo spostamento può essere a sua volta separato in due contributi, uno dipendente dalla posizione e l'altro dal tempo (metodo di separazione delle variabili):

$$y(x,t)=X(x)f(t)$$

Sostituendo:

$$\frac{EI}{\rho AX(x)}\frac{\partial^4 X(x)}{\partial x^4}=-\frac{1}{f(t)}\frac{\partial^2 f(t)}{\partial t^2}$$

Poiché il membro di sinistra non cambia al variare di t, il membro di destra deve essere costante. Stesso discorso per il membro di destra.

5.7 SPETTROSCOPIA FOTOACUSTICA

5.7.1 Diapason di quarzo: modi flessurali

Se denotiamo con ω_n^2 questa costante, avremo che:

$$\frac{EI}{\rho A X(x)}\frac{\partial^4 X(x)}{\partial x^4} = \omega_n^2$$

$$\frac{EI}{\rho A X(x)}\frac{\partial^4 X(x)}{\partial x^4} = -\frac{1}{f(t)}\frac{\partial^2 f(t)}{\partial t^2}$$

Quindi, possiamo riscriverla come:

$$\frac{\partial^4 X(x)}{\partial x^4} - k_n^4 X(x) = 0$$

con $k_n^4 = \frac{\omega_n^2 \rho A}{EI}$

Si può dimostrare che la soluzione generale è una combinazione lineare di funzioni trigonometriche:

$$\begin{aligned} &X(x) \\ &= C_1[\cos(k_n x) + \cosh(k_n x)] + C_2[\cos(k_n x) - \cosh(k_n x)] \\ &+ C_3[\text{sen}(k_n x) + \text{senh}(k_n x)] + C_4[\text{sen}(k_n x) - \text{senh}(k_n x)] \end{aligned}$$

5.7 SPETTROSCOPIA FOTOACUSTICA

5.7.1 Diapason di quarzo: modi flessurali

Per determinare le 4 costanti C_i imponiamo le giuste condizioni al contorno.

Imponiamo che l'estremo fisso del rebbio (quello collegato al supporto) deve avere spostamento e velocità nulli, mentre l'estremo mobile non può essere soggetto ad un momento flettente o ad una forza di taglio, ovvero è libero di oscillare.

Queste condizioni al contorno sono note in letteratura come *clamped-free boundary conditions*.

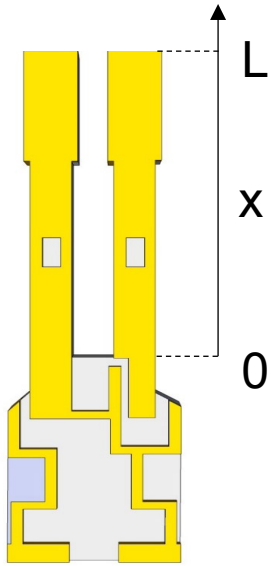
Fissando a $x = 0$ l'estremo del rebbio ancorato al supporto, $x = L$ identificherà l'estremo libero del rebbio lungo L, le condizioni al contorno diventano:

$$X(0) = 0$$

$$\frac{\partial X(0)}{\partial x} = 0$$

$$\frac{\partial^2 X(L)}{\partial x^2} = 0$$

$$\frac{\partial^3 X(L)}{\partial x^3} = 0$$



5.7 SPETTROSCOPIA FOTOACUSTICA

5.7.1 Diapason di quarzo: modi flessurali

- Usando la prima condizione, si ottiene (ricordando che $\text{senh}\,0 = 0$ e $\cosh 0 = 1$):

$$X(0) = 0 = 2C_1$$

$$X(x) = C_1[\cos(k_n x) + \cosh(k_n x)] + C_2[\cos(k_n x) - \cosh(k_n x)] + C_3[\text{sen}(k_n x) + \text{senh}(k_n x)] + C_4[\text{sen}(k_n x) - \text{senh}(k_n x)]$$

ovvero $C_1 = 0$

- Usando la seconda condizione, derivando rispetto a x (ricordando che $\frac{\partial senhx}{\partial x} = coshx$ e che $\frac{\partial coshx}{\partial x} = senhx$):

$$\frac{\partial X(x)}{\partial x} = C_2[-\text{sen}(k_n x) - \text{senh}(k_n x)] + C_3[\cos(k_n x) + \cosh(k_n x)] + C_4[\cos(k_n x) - \cosh(k_n x)]$$

Imponendo:

$$\frac{\partial X(0)}{\partial x} = 0 = 2C_3$$

ovvero $C_3 = 0$

5.7 SPETTROSCOPIA FOTOACUSTICA

5.7.1 Diapason di quarzo: modi flessurali

Con $C_1 = C_3 = 0$, la soluzione generale si riduce a:

$$X(x) = C_2[\cos(k_n x) - \cosh(k_n x)] + C_4[\mathrm{sen}(k_n x) - \mathrm{senh}(k_n x)]$$

- Imponiamo la terza condizione: $\dfrac{\partial X(x)}{\partial x} = C_2[-\mathrm{sen}(k_n x) - \mathrm{senh}(k_n x)] + C_4[\cos(k_n x) - \cosh(k_n x)]$

$$\frac{\partial^2 X(L)}{\partial x^2} = C_2[-\cos(k_n L) - \cosh(k_n L)] + C_4[-\mathrm{sen}(k_n L) - \mathrm{senh}(k_n L)] = 0$$

da cui:

$$C_4 = C_2 \frac{-\cos(k_n L) - \cosh(k_n L)}{\mathrm{sen}(k_n L) + \mathrm{senh}(k_n L)}$$

Quindi la soluzione di $X(x)$ con le condizioni imposte diventa:

$$X_n(x) = C_2 \left\{ [\cos(k_n x) - \cosh(k_n x)] + \left[\frac{-\cos(k_n L) - \cosh(k_n L)}{\mathrm{sen}(k_n L) + \mathrm{senh}(k_n L)} \right] [\mathrm{sen}(k_n x) - \mathrm{senh}(k_n x)] \right\}$$

5.7 SPETTROSCOPIA FOTOACUSTICA

5.7.1 Diapason di quarzo: modi flessurali

- La quarta condizione al contorno la usiamo per determinare le autofrequenze:

$$\frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} = C_2[-\cos(k_n x) - \cosh(k_n x)] + C_4[-\text{sen}(k_n x) - \text{senh}(k_n x)]$$

$$C_4 = C_2 \frac{-\cos(k_n L) - \cosh(k_n L)}{\text{sen}(k_n L) + \text{senh}(k_n L)}$$

$$\frac{\partial^3 X(L)}{\partial x^3} = C_2[\text{sen}(k_n L) - \text{senh}(k_n L)] + C_2 \left[\frac{-\cos(k_n L) - \cosh(k_n L)}{\text{sen}(k_n L) + \text{senh}(k_n L)}\right][-\cos(k_n L) - \cosh(k_n L)] = 0$$

ovvero:

$$\text{sen}(k_n L) - \text{senh}(k_n L) = -\left[\frac{\cos(k_n L) + \cosh(k_n L)}{\text{sen}(k_n L) + \text{senh}(k_n L)}\right][\cos(k_n L) + \cosh(k_n L)]$$

da cui:

$$\text{sen}^2(k_n L) - \text{senh}^2(k_n L) = -[\cos(k_n L) + \cosh(k_n L)]^2$$

sviluppando il quadrato:

$$\text{sen}^2(k_n L) - \text{senh}^2(k_n L) = -\cos^2(k_n L) - \cosh^2(k_n L) - 2\cos(k_n L)\cosh(k_n L)$$

5.7 SPETTROSCOPIA FOTOACUSTICA

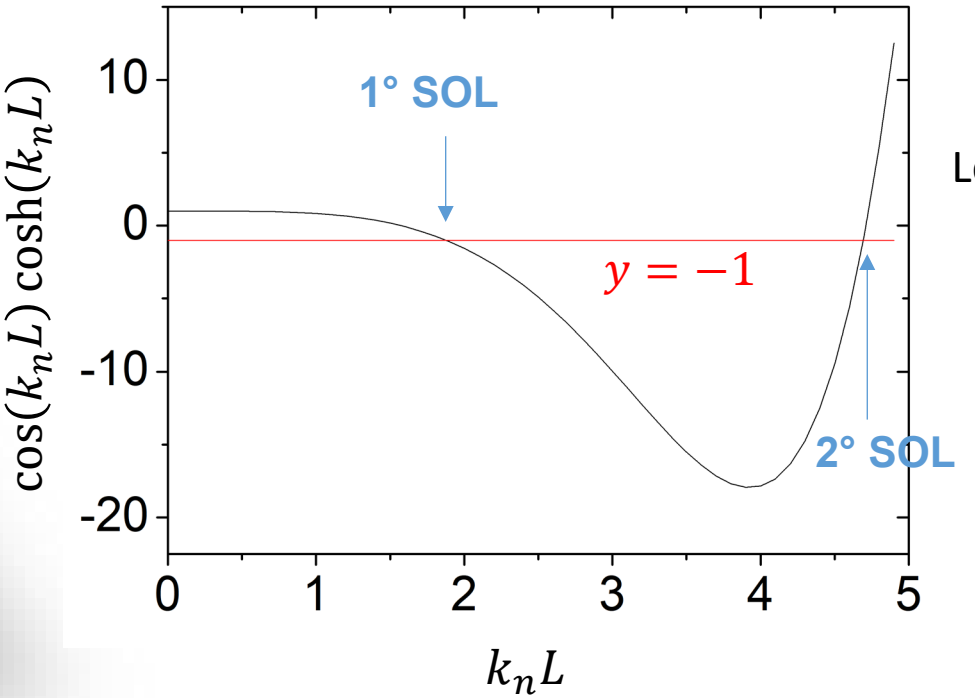
5.7.1 Diapason di quarzo: modi flessurali

$$\text{sen}^2(k_nL) - \text{senh}^2(k_nL) = -\cos^2(k_nL) - \cosh^2(k_nL) - 2\cos(k_nL)\cosh(k_nL)$$

Ricordando che $\text{sen}^2 x + \cos^2 x = 1$ e che $\cosh^2 x - \text{senh}^2 x = 1$ si ottiene che:

$$\cos(k_nL)\cosh(k_nL) = -1$$

Quest'equazione può essere risolta graficamente nella variabile k_nL.



Le prime tre soluzioni sono:

n	k_nL
1	1.875
2	4.694
3	7.855

5.7 SPETTROSCOPIA FOTOACUSTICA

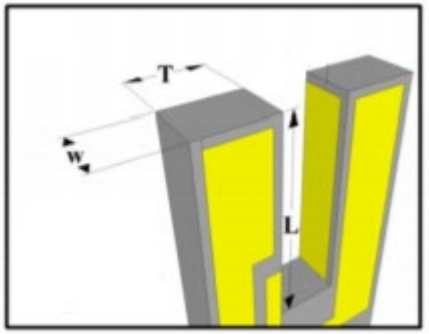
5.7.1 Diapason di quarzo: modi flessurali

Ricordando l'assunzione fatta:

$$k_n^4 = \frac{\omega_n^2 \rho A}{EI}$$

Possiamo determinare direttamente le autofrequenze dei primi tre modi flessurali antisimmetrici di ciascun rebbio:

$$f_n = \frac{\omega_n}{2\pi} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{EI}{\rho A}}k_n^2$$



Per una sbarra a sezione rettangolare, si può dimostrare che $\sqrt{\frac{I}{A}} = \sqrt{\frac{1}{12}}T$, dove T è lo spessore del rebbio.

Usando i valori riportati in tabella, poniamo $(k_n L)^2 = v^2$ e abbiamo che le autofrequenze sono pari a:

$$f_n = \frac{1}{2\sqrt{12}\pi}\sqrt{\frac{E}{\rho}}\frac{T}{L^2}v^2$$

n	$k_n L$
1	1.875
2	4.694
3	7.855

5.7 SPETTROSCOPIA FOTOACUSTICA

5.7.1 Diapason di quarzo: modi flessurali

$$f_n = \frac{1}{2\sqrt{12}\pi}\sqrt{\frac{E}{\rho}}\frac{T}{L^2}\upsilon^2$$

dove $\upsilon = 1.875$ identifica il modo flessurale fondamentale

$\upsilon = 4.694$ il primo modo di overtono flessurale

$\upsilon = 7.855$ il secondo modo di overtono flessurale,

e via per le armoniche superiori.

È facile verificare che il primo modo di overtono ($n = 1$) a una frequenza 6.26 volte maggiore del fondamentale (f_n):

$$\frac{f_1}{f_0} = \frac{4.694^2}{1.875^2} \approx 6.26$$

È interessante notare che la frequenza f_n dei modi flessurali dipende:

- dal tipo di materiale (modulo di Young e densità)

5.7 SPETTROSCOPIA FOTOACUSTICA

5.7.1 Diapason di quarzo: modi flessurali

$$f_n = \frac{1}{2\sqrt{12}\pi}\sqrt{\frac{E}{\rho}}\frac{T}{L^2}v^2$$

- dipende dalla geometria del rebbio secondo la proporzione $\frac{T}{L^2}$
- non dipende dallo spessore w del cristallo. Questo discende dal fatto che tutto il modello è stato costruito assumendo solo moti nel piano del diapason, e quindi trascurando lo spessore. Questo ci permette di dire che nell'approssimazione in cui sia w che L sono più grandi di w, il modello è applicabile.

In definitiva, possiamo cambiare il pettine dei modi flessurali di un diapason di quarzo agendo esclusivamente sulle dimensioni del singolo rebbio.

Usando l'espressione trovata per

$$X_n(x) = C_2\left\{[\cos(k_n x) - \cosh(k_n x)] + \left[\frac{-\cos(k_n L) - \cosh(k_n L)}{\text{sen}(k_n L) + \text{senh}(k_n L)}\right][\text{sen}(k_n x) - \text{senh}(k_n x)]\right\}$$

per rappresentare graficamente lo spostamento massimo del rebbio quando è deflesso, per il primo modo fondamentale e per il primo modo di overtono.

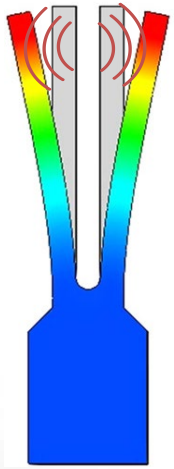
5.7 SPETTROSCOPIA FOTOACUSTICA

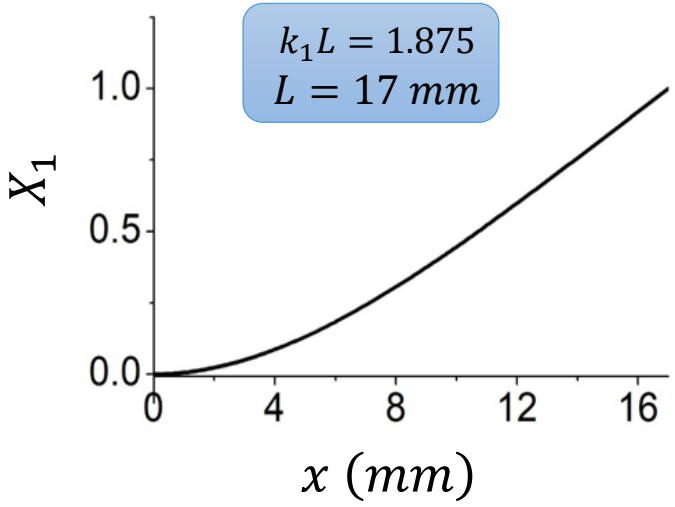
5.7.1 Diapason di quarzo: modi flessurali

$$X_n(x) = C_2\left\{[\cos(k_n x) - \cosh(k_n x)] + \left[\frac{-\cos(k_n L) - \cosh(k_n L)}{\text{sen}(k_n L) + \text{senh}(k_n L)}\right][\text{sen}(k_n x) - \text{senh}(k_n x)]\right\}$$

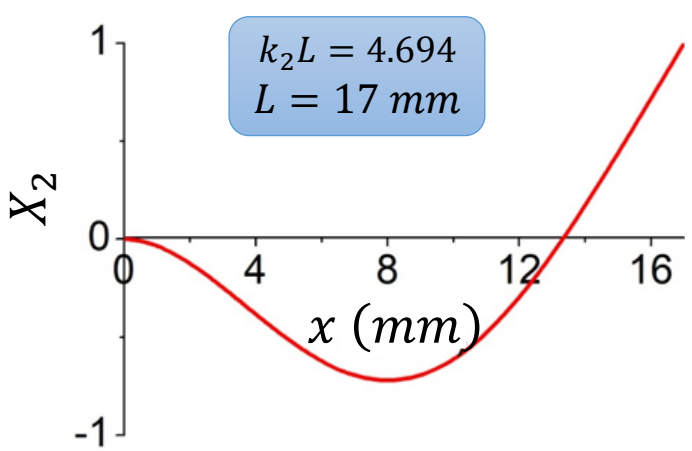
n	$k_n L$
1	1.875
2	4.694

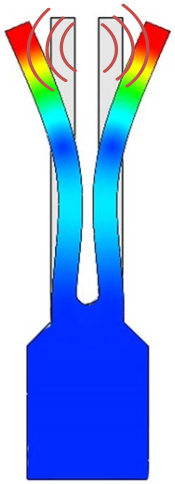
Modo Fondamentale





Primo Modo di Overtono





Il modo fondamentale ha un punto di nodo (in corrispondenza della base del rebbio) e un punto di antinodo (in corrispondenza dell'estremità libera)

Il primo modo di overtono ha due punti di nodo e due punti di antinodo (uno in corrispondenza dell'estremità libera e l'altro quasi a metà lunghezza del rebbio)

5.7 SPETTROSCOPIA FOTOACUSTICA

5.7.2 Effetti di smorzamento dovuti alla pressione

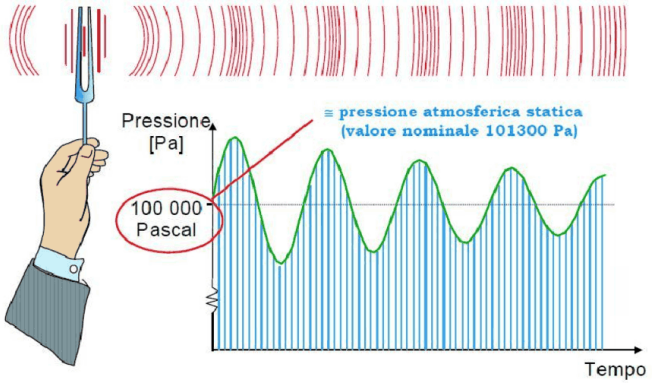
Le considerazioni sul fattore di qualità sono più complesse e difficile da ricondurre ad una trattazione analitica.

Il fattore di qualità è legato alle perdite del sistema mentre è sottoposto a vibrazione.

I fattori di che contribuiscono alle perdite sono:

- Interazione con l'aria (*air damping*)
- Interazione del rebbio con il supporto (*support losses*)
- Perdite termoelastiche

E' difficile determinare un modello analitico che consenta di tener conto di questo tre meccanismi di perdite. Come ipotesi possiamo considerare che il meccanismo di perdite più rilevante sia l'interazione con l'aria e trascurare gli altri due.



5.7 SPETTROSCOPIA FOTOACUSTICA

5.7.2 Effetti di smorzamento dovuti alla pressione

Nel QEPAS il diapason è immerso nel gas da rilevare.

Cosa accade alle proprietà di risonanza del diapason (la frequenza e il fattore di qualità) se cambiano le proprietà termodinamiche del gas?

Se supponiamo che ci sia sempre l'equilibrio termico, lo studio si riduce ad analizzare la dipendenza dalla pressione del gas.

In approssimazione di piccole oscillazioni armoniche di piccola ampiezza, l'oscillazione del corpo solido induce un moto collettivo delle molecole del gas circostante disperdendo energia, e il gas circostante di ricambio fornisce un'inerzia ulteriore al moto oscillatorio del corpo solido, venendo a generare:

- un aumento virtuale della massa oscillante che nell'equazione di Eulero-Bernoulli viene esplicitato da un termine di massa additiva
- un attrito viscoso proporzionale alla velocità

L' equazione di Eulero-Bernoulli viene a modificarsi :

$$EI\frac{\partial^4 y(x,t)}{\partial x^4} + \rho A\frac{\partial^2 y(x,t)}{\partial t^2} = 0$$

$$EI\frac{\partial^4 y(x,t)}{\partial x^4} + C_d\frac{\partial y(x,t)}{\partial t} + (\rho A + u)\frac{\partial^2 y(x,t)}{\partial t^2} = 0$$

dove C_d è il parametro di smorzamento e u la massa addizionale per unità di lunghezza.

5.7 SPETTROSCOPIA FOTOACUSTICA

5.7.2 Effetti di smorzamento dovuti alla pressione

Supponiamo che le frequenze naturali non risentono dello smorzamento viscoso, ma sono influenzate prevalentemente dalla massa addizionale (ipotesi lecita se consideriamo che le frequenze di risonanza dipendono dalla geometria del diapason

In questa approssimazione, le frequenze di risonanza si modificheranno:

$$f'_n = \frac{1}{2\sqrt{12}\pi}\sqrt{\frac{EI}{(\rho A + u)}}k_n^2$$

$$f_n = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{EI}{\rho A}}k_n^2$$

Possiamo stimare la variazione di frequenza Δf dovuta alla presenza di un gas rispetto al caso in cui il diapason oscilli nel vuoto:

$$\Delta f = \frac{f_n - f'_n}{f_n} = \frac{\frac{1}{\sqrt{\rho A}} - \frac{1}{\sqrt{(\rho A + u)}}}{\frac{1}{\sqrt{\rho A}}} = 1 - \sqrt{\frac{\rho A}{\rho A + u}} = 1 - \sqrt{\frac{1}{1 + \frac{u}{\rho A}}}$$

5.7 SPETTROSCOPIA FOTOACUSTICA

5.7.2 Effetti di smorzamento dovuti alla pressione

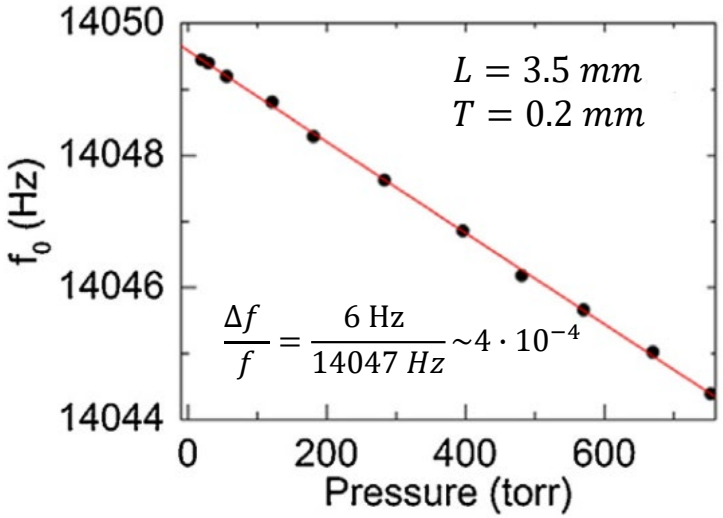
Nell'ipotesi che $u \ll \rho A$, $\frac{u}{\rho A} \ll 1$ e ricordando l'approssimazione: $\sqrt{\frac{1}{1+x}} \approx 1 - \frac{x}{2}$ per $x \ll 1$, si ottiene che:

$$\Delta f = -\frac{1}{2}\frac{u}{\rho A}$$

$$\Delta f = 1 - \sqrt{\frac{1}{1+\frac{u}{\rho A}}}$$

La frequenza del diapason diminuisce linearmente all'aumentare della pressione.

La derivazione rigorosa della massa addizionale u è un problema di non immediata risoluzione anche per semplici strutture o geometrie; per un rebbio in oscillazione stazionaria lungo la direzione normale al suo asse principale, la massa addizionale è proporzionale alla densità ρ_0 del gas circostante.



Poiché la relazione tra la pressione e la densità per un gas è di semplice proporzionalità: $P \propto \rho_0$, si si può facilmente concludere che Δf varia linearmente con la pressione del gas.

5.7 SPETTROSCOPIA FOTOACUSTICA

5.7.2 Effetti di smorzamento dovuti alla pressione

Tuttavia, lo smorzamento del moto da parte del gas influenza comunque negativamente il fattore di qualità: infatti la forza di reazione al moto di vibrazione dovuta alla frequenza del gas provoca dissipazione di energia.

Supponendo che la forza di trascinamento viscoso del gas sia la sola fonte di smorzamento, il che è verosimile considerando un risonatore isolato da altri oggetti e modellato come prescritto dalla teoria di Eulero-Bernoulli, il parametro di smorzamento del gas è proporzionale a $C_d \propto \sqrt{\rho_0}$

Usando la legge di stato dei gas perfetti, $C_d = a\sqrt{P}$, con a costante di proporzionalità.

L'influenza dello smorzamento sul fattore di qualità Q può essere espresso in termini di dissipazione dell'energia $1/Q(P)$ alla pressione del gas P, quindi:

$$C_d = \frac{1}{Q(P)} - \frac{1}{Q_0}$$

dove Q_0 è il fattore Q del diapason nel vuoto che dipende esclusivamente da perdite interne (perdite al supporto e perdite termoelastiche).

5.7 SPETTROSCOPIA FOTOACUSTICA

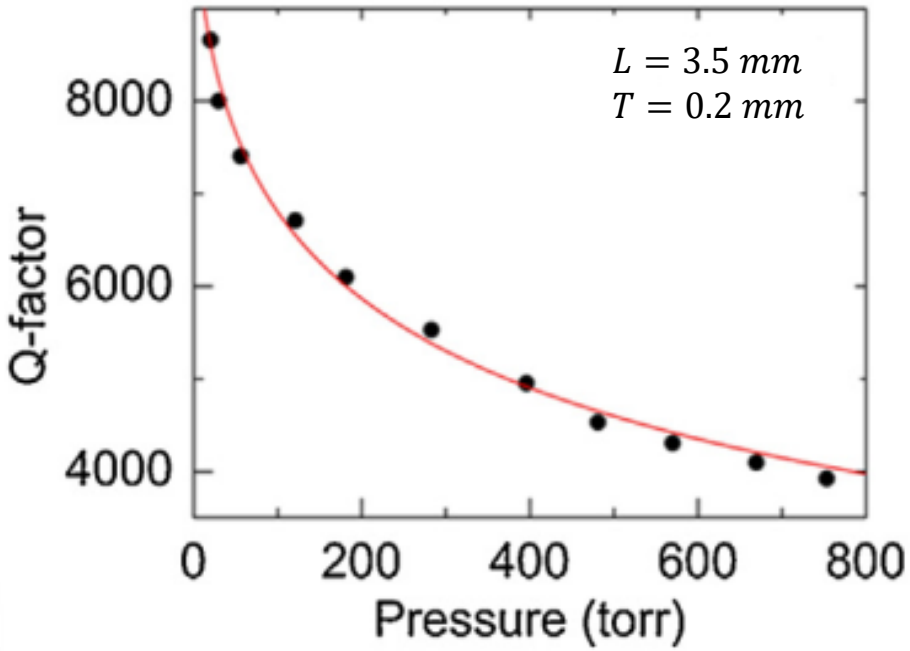
5.7.2 Effetti di smorzamento dovuti alla pressione

Inserendo $C_d = a\sqrt{P}$, ricaviamo la dipendenza del fattore di qualità dalla pressione:

$$Q(P) = \frac{Q_0}{1 + Q_0 a\sqrt{P}}$$

$$C_d = \frac{1}{Q(P)} - \frac{1}{Q_0}$$

La sensibilità QEPAS nel rivelare la concentrazione della componente gassosa di interesse in una miscela di gas campione è dunque funzione della pressione del campione stesso.



5.7 SPETTROSCOPIA FOTOACUSTICA

5.7.2 Effetti di smorzamento dovuti alla pressione

Cosa accade al segnale QEPAS se cambia la pressione del gas?

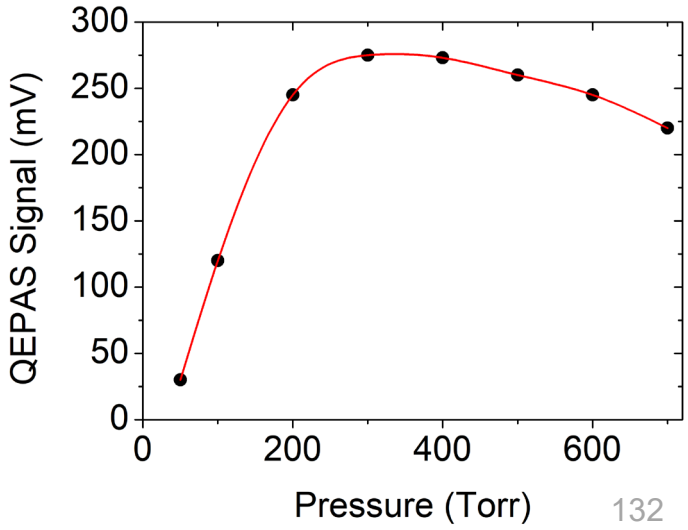
$$S_{QEPAS} \propto \frac{\alpha P_L Q(P)}{f(P)}$$

Le variazioni in frequenza dovute alla pressione sono trascurabili, quindi solo il $Q(P)$ farà sentire il suo contributo.

Al variare della pressione, ci sono due andamenti da considerare in parallelo:

- il fattore Q diminuisce all'aumentare della pressione
- il trasferimento di energia nei processi di rilassamento non radiativo è più veloce a pressione più alta (perché ogni molecola può contare su più centri diffusori primi vicini) e ciò determina una generazione dell'onda sonora più efficienti.

Poiché questi due andamenti sono in contrapposizione tra loro, questo suggerisce che nel QEPAS la pressione ottimale di lavoro a cui corrisponde la risposta migliore è da ricercare in un trade-off tra questi due andamenti.



5.8 COMPARARE DIVERSE TECNICHE SPETTROSCOPICHE

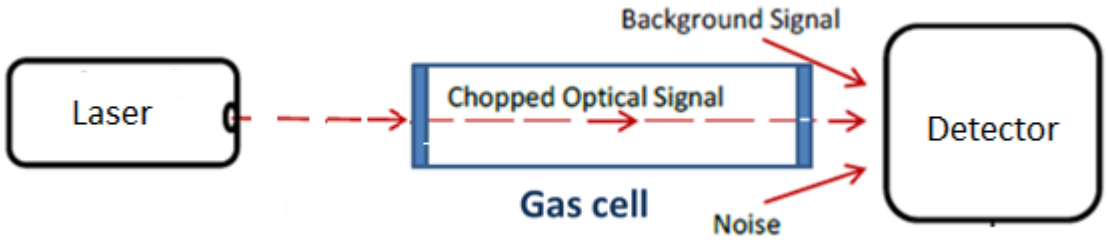
Comparare diverse tecniche spettroscopiche è una questione abbastanza complicata.

L'obiettivo è trovare una figura di merito che possa essere utilizzata per tutte le tecniche spettroscopiche. Tale figura di merito deve essere poi *normalizzata* rispetto a parametri di lavoro che influiscono sulle performance finali, ma non sulla tecnica in di per sé.

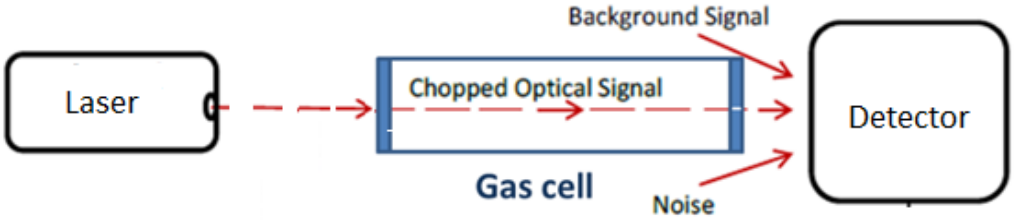
Il punto di partenza è determinare il **limite di rivelazione di un sensore**. Questo è usualmente espresso in termini di concentrazione equivalente al rumore (NEC, Noise Equivalent Concentration) ed è rigorosamente definito come la concentrazione del gas da rilevare il cui segnale eguaglia il livello di rumore. In altri termini, il NEC lo si stima in corrispondenza di un rapporto segnale-rumore (SNR, signal-to-noise ratio) pari a 1.

Il livello di rumore è calcolato come la deviazione standard (1σ) della risposta del sensore quando l'assorbimento ottico è nullo.

Operativamente, la stima viene fatta nel modo seguente. Consideriamo un generico sensore di gas:



5.8 COMPARARE DIVERSE TECNICHE SPETTROSCOPICHE



La condizione di assorbimento ottico nullo si può realizzare in due condizioni:

- **Rimuovendo la concentrazione di gas target dalla cella di assorbimento**

Questa condizione potrebbe essere realizzata svuotando completamente la cella di assorbimento.

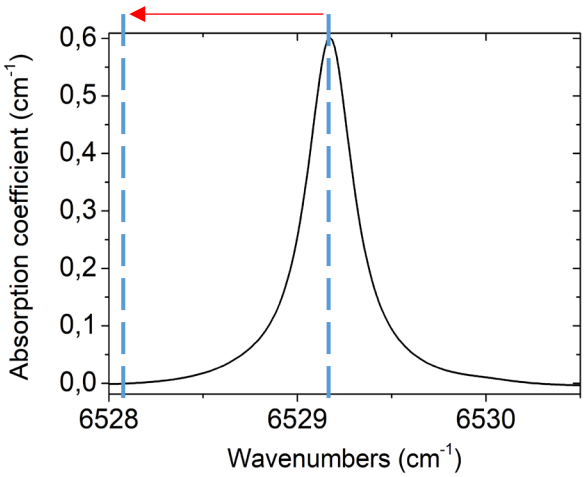
In realtà non si procede mai in questa maniera perché la condizione sperimentale che si realizzerebbe per la misura di rumore è sostanzialmente diversa dalla condizione in cui c'è il gas in cella.

Per preservare il più possibile le condizioni sperimentali si cerca di riempire la cella con la stessa matrice gassosa, ma senza il gas target.

Se ad esempio il sensore rileva anidride carbonica (concentrazione 400 parti per milione) in aria, la misura di rumore può essere fatta riempendo la cella con azoto puro (N_2) alla pressione atmosferica, essendo l'aria composta da circa il 78% di azoto.

5.8 COMPARARE DIVERSE TECNICHE SPETTROSCOPICHE

- **Accordando il laser ad una lunghezza d'onda fuori dalla curva di assorbimento della specie gassosa**



Ovviamente, le due condizioni possono essere realizzate anche simultaneamente.

Si procede poi ad acquisire il segnale del rivelatore con un campionamento Δt per un tempo totale T.

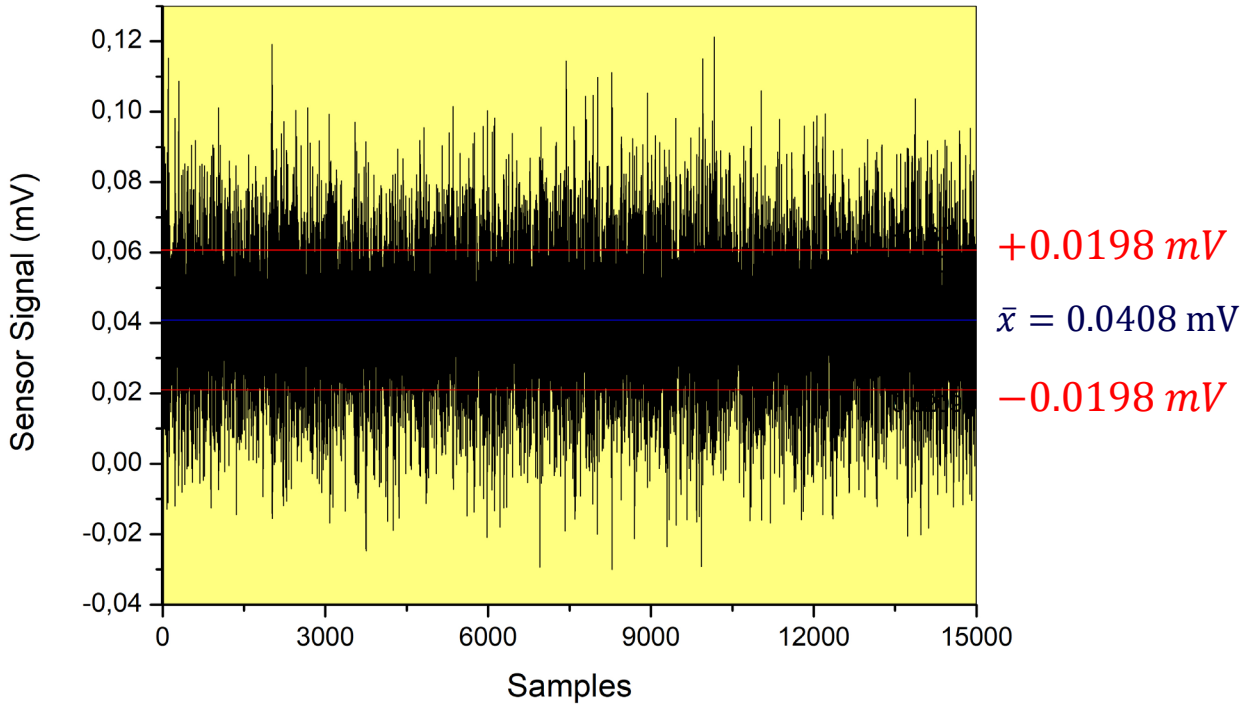
Sugli $N = \frac{T}{\Delta t}$ campioni acquisiti si esegue un'analisi statica per determinare la deviazione standard ad 1σ

$$1\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^{N} \frac{(x_i - \bar{x})^2}{N}} \qquad \text{con} \qquad \bar{x} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} x_i$$

dove N è il numero di campioni x_i acquisiti un tempo totale T

5.8 COMPARARE DIVERSE TECNICHE SPETTROSCOPICHE

$N = 15000$ campioni acquisiti ogni $\Delta t = 0.1\ s$ per un tempo totale di $T = 25\ minuti$



Il valore medio di $\bar{x} = 0.0408\ \mathrm{mV}$ rappresenta il segnale in assenza di assorbimento. E' tipicamente indicato come offset e si sottrae in fase di analisi dal segnale misurato in presenta di assorbimento.

Il livello di rumore misurato ad 1σ (1σ-noise level) è pari a $\pm 0.0198\ mV$

5.8 COMPARARE DIVERSE TECNICHE SPETTROSCOPICHE

5.8.1 Coefficiente di assorbimento minimo

Il coefficiente di assorbimento minimo α_{min} rappresenta il coefficiente di assorbimento stimato in corrispondenza della concentrazione minima rivelabile, ovvero il NEC.

Partiamo dall'espressione del coefficiente di assorbimento per una generica transizione ottica $|i\rangle \rightarrow |k\rangle$:

$$\alpha_{ik}(\omega) = N_i \sigma_{ik}(\omega)$$

con N_i densità delle molecole assorbenti, $\sigma_{ik}(\omega)$ sezione d'urto del processo.

La sezione d'urto del processo possiamo esprimerla come il prodotto tra la linestrength S della transizione e il suo profilo di linea Lorentziano normalizzato:

$$\sigma_{ik}(\omega) = SI(\omega - \omega_0) = \frac{S}{\pi} \frac{\gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2}$$

dove ω_0 è frequenza a cui corrisponde il massimo di assorbimento e γ la FWHM

La sezione d'urto in corrispondenza del picco di assorbimento ($\omega = \omega_0$) sarà:

$$\sigma_{ik}(\omega_0) = \frac{S}{\gamma \pi}$$

5.8 COMPARARE DIVERSE TECNICHE SPETTROSCOPICHE

5.8.1 Coefficiente di assorbimento minimo

Il coefficiente di assorbimento minimo α_{min} in corrispondenza del picco di assorbimento (ovvero con il laser accordato a $\omega = \omega_0$) sarà:

$$\alpha_{min} = N_i \sigma = N_i \frac{S}{\gamma \pi}$$

$$\alpha_{ik}(\omega) = N_i \sigma_{ik}(\omega)$$
$$\sigma_{ik}(\omega_0) = \frac{S}{\gamma \pi}$$

La densità N_i delle molecole assorbenti possiamo esprimerla come la densità molecolare totale del gas N_{TOT} per la concentrazione minima rivelabile c_{min} della specie gassosa target, ovvero

$$N_i = c_{min} N_{TOT}$$

Consideriamo l'equazione di stato dei gas perfetti:

$$PV = nRT$$

dove P è la pressione del gas, V il volume, T la temperatura, n il numero di moli e R la costante di stato dei gas perfetti.

Il numero di moli è pari al numero totale di molecole n_{TOT} diviso il numero di Avogadro N_A:

$$n = \frac{n_{TOT}}{N_A}$$

5.8 COMPARARE DIVERSE TECNICHE SPETTROSCOPICHE

5.8.1 Coefficiente di assorbimento minimo

L'equazione di stato dei gas perfetti diventa:

$$PV = \frac{n_{TOT}}{N_A} RT$$

$$PV = nRT$$
$$n = \frac{n_{TOT}}{N_A}$$

Considerando che la densità totale di molecole è pari a:

$$N_{TOT} = \frac{n_{TOT}}{V}$$

dall'equazione di stato si ottiene:

$$N_{TOT} = \frac{PN_A}{RT}$$

da cui il coefficiente di assorbimento minimo α_{min} è esprimibile come:

$$\alpha_{min} = N_i\sigma = c_{min}\frac{PN_A}{RT}\frac{S}{\gamma\pi}$$

$$\alpha_{min} = N_i\sigma = N_i\frac{S}{\gamma\pi}$$
$$N_i = c_{min}N_{TOT}$$

in termini di grandezze termodinamiche e di concentrazione minima, ovvero il NEC

5.8 COMPARARE DIVERSE TECNICHE SPETTROSCOPICHE

5.8.1 Coefficiente di assorbimento minimo

La concentrazione di una specie gassosa è definita quindi come la percentuale (frazione) di molecole assorbenti rispetto alle molecole totali del campione gassoso.

E' quindi una grandezza adimensionale e viene sempre riferita rispetto all'unità utilizzando la seguente nomenclatura in inglese.

Nell'ultima colonna è riportata la corretta trasposizione nella lingua italiana.

Frazione	Nomenclatura	Simbolo	Corrispettivo in italiano
$1:100$	Percent	%	Parti per percento
$1:10^3$	Part-per-thousand	‰	Parti per mille
$1:10^6$	Part-per-million	ppm	Parti per milione
$1:10^9$	Part-per-billion	ppb	Parti per miliardo
$1:10^{12}$	Part-per-trillion	ppt	Parti per bilione
$1:10^{15}$	Part-per-quadrillion	ppq	Parti per biliardo

5.8 COMPARARE DIVERSE TECNICHE SPETTROSCOPICHE

5.8.2 Normalized Noise Equivalent Absorption (NNEA)

Il coefficiente di assorbimento minimo α_{min} stima l'assorbimento minimo rivelabile.

Esso però è un parametro che dipende esclusivamente dalla riga di assorbimento scelta, dalle condizioni termodinamiche del campione gassoso e dal livello di rumore del rivelatore utilizzato.

Non tiene conto di due parametri di lavoro fondamentali:

- La potenza del laser utilizzato. Confrontando due sensori, a parità di α_{min} stimato, il sensore che utilizza meno potenza laser è da ritenersi più efficiente.
- Il tempo di integrazione del segnale di rivelatore. Confrontando due sensori, a parità di α_{min} stimato, il sensore che utilizza tempi di integrazioni più bassi (e quindi risposte temporali più rapide) è da ritenersi più efficiente.

Per far fronte a queste due evidenze, si introduce come figura di merito il **Normalized Noise Equivalent Absorption** (**NNEA**) definito come α_{min} normalizzato rispetto alla potenza del laser P_L e la banda passante del rivelatore Δf:

$$NNEA = \frac{P \cdot \alpha_{min}}{\sqrt{\Delta f}}$$

5.8 COMPARARE DIVERSE TECNICHE SPETTROSCOPICHE

5.8.2 Normalized Noise Equivalent Absorption (NNEA)

$$NNEA = \frac{P \cdot \alpha_{min}}{\sqrt{\Delta f}}$$

dove la banda passante di un rivelatore è legato al tempo di integrazione τ del segnale:

$$\tau \propto \frac{1}{2\pi\Delta f}$$

L'unità di misura del $NNEA$ è:

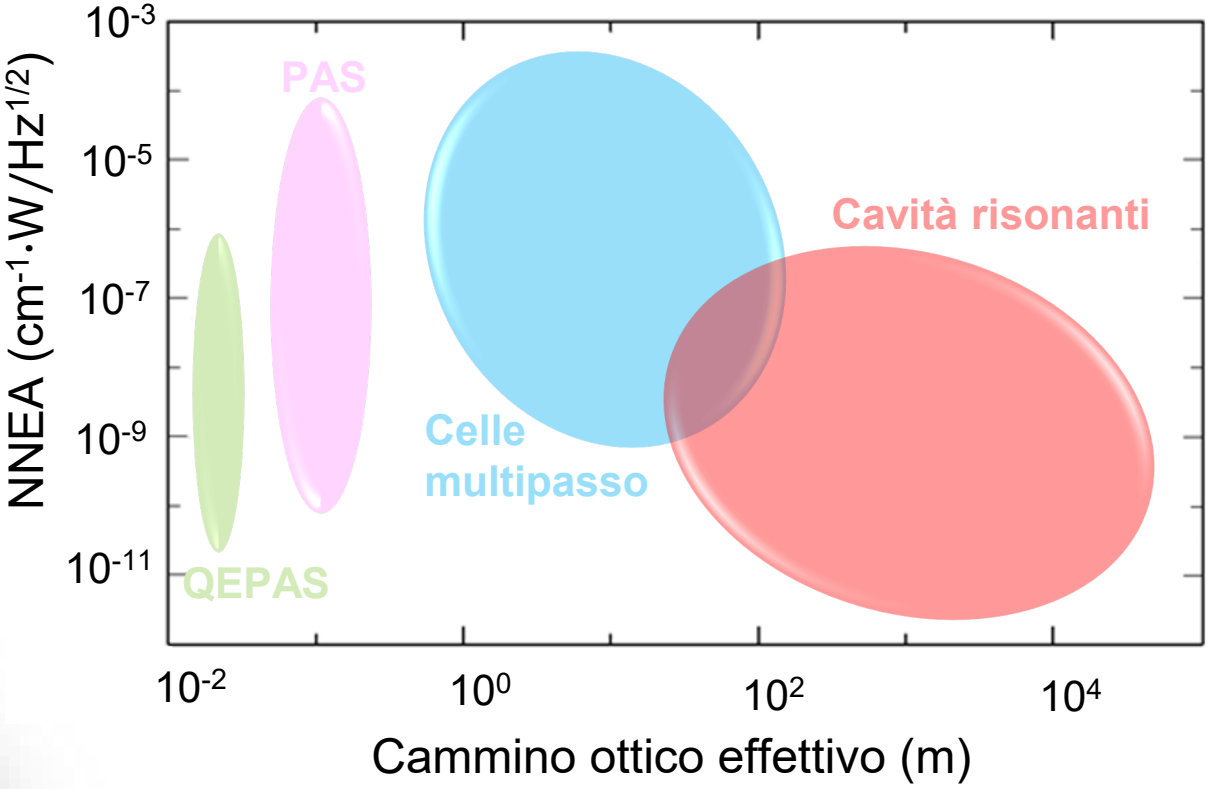
$$NNEA \left[\frac{Wcm^{-1}}{Hz^{1/2}}\right]$$

Per come è stato definito, confrontando diversi sensori tra di loro, il sensore che mostra $NNEA$ più bassi è da ritenersi più performante.

5.8 COMPARARE DIVERSE TECNICHE SPETTROSCOPICHE

5.8.2 Normalized Noise Equivalent Absorption (NNEA)

Il $NNEA$ è stato utilizzato per comparare le diverse tecniche ottiche. Nel grafico sono rappresentati i $NNEA$ raggiunti dalle varie tecniche in funzione del cammino ottico effettivo.



ESERCIZIO 1

ESERCIZIO 1

Un sensore ottico per anidride solforosa (SO_2) utilizza una cella multipasso ed un laser a cascata quantica accordato con una riga di assorbimento dell' SO_2 centrata a $1350.82\ cm^{-1}$ con linestrength pari a $S = 4.85 \cdot 10^{-20}\ \frac{cm}{molecole}$ e allargamento di riga pari a $0.0051\ cm^{-1}$ ad una pressione di lavoro $P = 50\ torr$. In corrispondenza di una concentrazione di SO_2 in N_2 pari a 20 ppm si registra un segnale sul fotorivelatore pari a $158\ \mu V$ con fluttuazioni aventi una deviazione standard (1σ) pari a $2.2\ \mu V$ quando il tempo di acquisizione del segnale è $\tau = 100\ ms$. Sapendo che la potenza del laser incidente sulla cella multipasso è pari a $P_L = 5\ mW$, determinare il $NNEA$ del sensore di anidride solforosa.

Per determinare il NNEA del sensore, occorre stimare dapprima il coefficiente di assorbimento minimo α_{min}:

$$\alpha_{min} = N_{min}\sigma$$

con N_{min} densità minima rivelabile delle molecole di SO_2 e σ sezione d'urto.

ESERCIZIO 1

La sezione d'urto sarà pari a:

$$\sigma = \frac{S}{\gamma\pi} = \frac{4.85 \cdot 10^{-20}\ \frac{cm}{molecole}}{0.0051\ cm^{-1} \cdot 3.14} = 3.03 \cdot 10^{-18}\ \frac{cm^2}{molecole}$$

Utilizzando la legge di stato dei gas perfetti, abbiamo visto che la densità di molecole N_{min} è esprimibile in termini della concentrazione minima di molecole:

$$N_{min} = c_{min}\frac{PN_A}{RT}$$

dove $P = 50\ torr = 0.0658\ atm$ è la pressione della miscela gassosa, $R = 82.1\ \frac{cm^3 \cdot atm}{molecole \cdot K}$ è la costante di stato dei gas perfetti, $T = 295\ K$ è la temperatura $N_A = 6 \cdot 10^{23}\ \frac{molecole}{moli}$ è il numero di Avogadro.

c_{min} è la concentrazione minima rivelabile, ovvero quella in corrispondenza di un rapporto segnale rumore pari a 1:

$$c_{min} = \frac{Rumore\ (1\sigma)}{Segnale} \cdot 20\ ppm = \frac{2.2\ \mu V}{158\ \mu V} \cdot 20\ ppm = 278\ ppb$$

ESERCIZIO 1

$$N_{min} = c_{min}\frac{PN_A}{RT} = 278 \cdot 10^{-9}\frac{0.0658\ atm \cdot 6 \cdot 10^{23}\frac{molecole}{moli}}{82.1\frac{cm^3 \cdot atm}{moli \cdot K} \cdot 295K} = 4.53 \cdot 10^{11}\frac{molecole}{cm^3}$$

Quindi il coefficiente di assorbimento minimo sarà:

$$\alpha_{min} = N_{min}\sigma = 4.53 \cdot 10^{11}\frac{molecole}{cm^3} \cdot 3.03 \cdot 10^{-18}\frac{cm^2}{molecole} = 1.37 \cdot 10^{-6}cm^{-1}$$

A questo punto il $NNEA$ sarà:

$$NNEA = \frac{P_L \cdot \alpha_{min}}{\sqrt{\Delta f}}$$

Per $\tau = 100\ ms$ la banda passante del fotorivelatore sarà:

$$\Delta f \propto \frac{1}{2\pi\tau} = 1.59\ Hz$$

e quindi:

$$NNEA = \frac{P_L \cdot \alpha_{min}}{\sqrt{\Delta f}} = \frac{0.005\ W \cdot 1.37 \cdot 10^{-6}cm^{-1}}{\sqrt{1.59\ Hz}} = 5.43 \cdot 10^{-9}\frac{W cm^{-1}}{\sqrt{Hz}}$$