UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA DELL'INFORMAZIONE

Corso di laurea specialistica in ingegneria elettronica

TESI DI LAUREA

UTILIZZO DEI LASER DFB PER LA RIVELAZIONE DI OSSIGENO GASSOSO

Laureando: Davide Gazzola Relatore: Dr. Luca Poletto Correlatori: Prof. Giuseppe Tondello; Ing. Lorenzo Cocola

A.A. 2009/2010

Contenuti

Sommario	5
Introduzione	7
1. Spettroscopia laser di assorbimento per la rivelazione di gas	9
1.1 Spettro di assorbimento molecolare	11
1.2 Allargamento della riga di assorbimento	13
1.2.1 Larghezza naturale di riga	13
1.2.2 Allargamento Doppler	14
1.2.3 Allargamento collisionale	15
1.2.4 Allargamento combinato	15
1.3 Legge di Beer-Lambert	16
1.4 Tunable diode laser spectroscopy (TDLAS)	18
1.4.1 Wavelength modulation spectroscopy (WMS)	19
1.5 Monitoraggio dei gas nel food packaging	24
Bibliografia	27
2. Fonti di disturbo nella spettroscopia laser di assorbimento	29
2.1 Sorgenti di rumore	
2.1.1 Thermal noise	
2.1.2 Shot noise	31
2.1.3 Photon noise	
2.1.4 Laser excess noise	
2.2 Interferenza	
2.2.1 Etalon	

2.2.2 Self-mixing	
2.3 Deriva	
Bibliografia	41

3. Digital wavelength modulation spectroscopy (dWMS)	43
3.1 Strumentazione	45
3.1.1 Sistema di misura	45
3.1.2 Componenti	47
3.1.2.1 Laser DFB	47
3.1.2.2 Fotodiodo	49
3.1.2.3 Scheda PCI DAQ	50
3.2 Elaborazione dei segnali	51
Bibliografia	54

4. Misure sperimentali	55
4.1 Impostazione dei parametri	57
4.1.1 Punto di lavoro del laser	57
4.1.2 Parametri del software	
4.2 Misure differenziali	64
4.2.1 Misure differenziali con fotodiodo di riferimento interno	64
4.2.2 Misure differenziali con fotodiodo di riferimento esterno	66
4.3 Misure con vibrazione meccanica	71

Conclusioni

Appendice A	
Appendice B	

Sommario

Nell'industria alimentare il monitoraggio della concentrazione di ossigeno è di grande importanza per il trattamento, la conservazione ed il confezionamento dei cibi. Tradizionalmente si sono utilizzate tecniche di misura intrusive, che comportano perdita dei campioni analizzati e velocità di misurazione spesso lente.

La spettroscopia di assorbimento eseguita con diodi laser accordabili in lunghezza d'onda (TDLAS – *Tunable diode laser absorption spectroscopy*) fornisce uno strumento efficace per eseguire delle misure di concentrazione di gas in modo non invasivo. Per far fronte alle deboli righe di assorbimento dell'ossigeno ed alle condizioni che ci troviamo ad affrontare, che prevedono spesso percorsi ottici brevi e con una concentrazione di ossigeno inferiore al 21%, la TDLAS deve essere implementata in una versione, chiamata WMS (*wavelength modulation spectroscopy*), che consente di raggiungere sensibilità più elevate di due ordini di grandezza rispetto alla versione tradizionale, grazie alla modulazione della lunghezza d'onda di emissione del laser. Nel nostro lavoro la WMS è stata realizzata in una configurazione completamente digitale denominata dWMS (*digital wavelength modulation spectroscopy*), che permette un'elaborazione dei segnali rivelati successiva alla loro acquisizione.

Il metodo di misura che sembra essere più adatto per le confezioni alimentari è quello che va a rivelare la luce diffusa dalla superfici; si rende quindi necessario l'uso di laser accordabili che forniscano una discreta potenza ottica in uscita. I laser DFB sono in grado di fornire la potenza ottica di cui abbiamo bisogno, ma le loro caratteristiche costruttive li rendono particolarmente sensibili al feedback ottico, causa questo di un disturbo che può diventare preponderante sul debole segnale utile da rivelare.

Abbiamo quindi indagato su delle possibili tecniche capaci di ridurre il disturbo da interferenza ottica, che fossero efficaci e al tempo stesso adatte ad essere utilizzate in un futuro strumento di misura.

Introduzione

Nel primo capitolo si è innanzitutto introdotto il fenomeno su cui si basa la spettroscopia da noi usata, che è l'assorbimento molecolare, per poi passare ad elencare le cause che sono alla base dell'allargamento della riga di assorbimento. Si è data poi una descrizione generale della spettroscopia di assorbimento realizzata con diodi laser accordabili (TDLAS – *Tunable diode laser absorption spectroscopy*) e della sua versione con modulazione della lunghezza d'onda di emissione (WMS - *wavelength modulation spectroscopy*), con riferimento all'utilizzo della tecnica *lock-in*. Nella parte finale del capitolo è presente un compendio sulle attuali tecniche di conservazione dei cibi, in cui si mette in luce l'importanza del monitoraggio dei gas ed in particolare dell'ossigeno.

Nel secondo capitolo si va ad indagare sulle possibili fonti di disturbo che possono occorrere in una misura di spettroscopia di assorbimento laser, quali le sorgenti di rumore proprie dei componenti optoelettronici e i fenomeni di interferenza, sempre presenti in un sistema ottico, ma particolarmente importanti se si utilizzano dei laser DFB a causa dei problemi legati al *self-mixing*. Si è infine descritto il problema della cosiddetta deriva, che limita l'efficacia dell'operazione di media stabilendone un tempo critico.

Nel terzo capitolo si entra più in dettaglio nella descrizione della tecnica di misura utilizzata, la TDLAS con dWMS (*digital wavelength modulation spectroscopy*), specificando la configurazione adottata, le caratteristiche tecniche dei componenti utilizzati ed esplicitando l'elaborazione dei segnali che viene eseguita dopo la loro acquisizione.

Il quarto capitolo è dedicato alla raccolta dei risultati che si sono ottenuti nella parte sperimentale di questo lavoro, sia con i tentativi fatti eseguendo delle misure differenziali, con fotodiodo interno ed esterno di riferimento, sia con le prove realizzate applicando la vibrazione meccanica.

L'ultima parte è riservata ad un commento sui risultati ottenuti e ad un breve sguardo su possibili miglioramenti futuri che si potranno introdurre nel sistema di misura.

Capitolo 1

Spettroscopia laser di assorbimento per la rivelazione di gas

1.1 Spettro di assorbimento molecolare

La spettroscopia laser di assorbimento si basa sull'eccitazione delle molecole della specie rivelata da un livello energetico inferiore a uno superiore, per cui durante questa transizione l'energia fotonica, che può essere espressa in termini di numeri d'onda $v = 1/\lambda$ $= f/c^{-1}$, è assorbita dalla molecola con conseguente variazione della sua energia rotazionale, vibrazionale o elettronica. A causa delle proprietà uniche (distribuzione di massa e forza del legame atomico) delle diverse molecole, lo spettro di assorbimento ha una forma che è caratteristica di ciascuna molecola e ne costituisce la sua "impronta digitale". Questa peculiarità può essere usata per identificare un gas incognito o per quantificarne la concentrazione in una miscela. Una unità di misura spesso utilizzata in questo contesto è il volume-mixing ratio, che è comunemente dato in parti per milione su volume (ppmv).

In questo lavoro di tesi in particolare si considererà l'analisi spettrale dell'ossigeno (O_2) nel NIR (near-infrared), dove vengono stimolate le sue transizioni di assorbimento rotovibrazionali.

L'energia rotazionale di una molecola dipende dalla sua distribuzione di massa, cioè dalla massa degli atomi che la compongono e dalla loro distanza dal centro di gravità, ed è espressa come il momento d'inerzia di massa della molecola. Se la molecola ruota, essa possiede un momento angolare J. Basandosi sulla soluzione delle equazioni di Schrödinger, J risulta quantizzato, cioè la molecola ruota soltanto a frequenze angolari distinte, che portano a stati di energia rotazionale discreti. Questi stati energetici sono espressi in termini di J, e la regola di selezione associata alle transizioni vibrazionali delle molecole poliatomiche pone $\Delta J = 0, \pm 1$.

L'energia rotazionale delle molecole è generalmente molto più piccola dell'energia termica $(E_{termica} = k_B T)^2$ e a temperatura ambiente, dove $E_{termica} = 0.026$ eV, le molecole si trovano sempre in stati rotazionali eccitati. Il numero di stati rotazionali dipende dalla complessità della molecola. Per esempio la molecola triatomica dell'acqua, riportata in fig. 1.1(b), ha tre diversi momenti d'inerzia, sui tre assi ortogonali di rotazione. Siccome la molecola può ruotare su ognuno di questi assi, esistono numerosi stati rotazionali combinati.

¹ La velocità della luce nel vuoto è c = 2.997925 m/s. ² La costante di Boltzmann è $k_B = 1.3806504 \times 10^{-23}$ J/K.



Fig. 1.1: Esempio: (a) modi fondamentali di vibrazione della molecola d'acqua. (b) Gradi di libertà rotazionale della molecola d'acqua e rispettivi assi di rotazione. (c) Diagramma energetico degli stati vibrazionali $v_I = 0,1$ e rotazionali J = 0,1,2,3.

Al contrario, una molecola diatomica ha solo un momento di inerzia non nullo, e quindi un minor numero di stati di energia rotazionale.

Oltre a ruotare, la molecola può anche vibrare. Una molecola poliatomica lineare con m atomi ha 3m-5 gradi di libertà, e una molecola poliatomica non lineare ha 3m-6 gradi di libertà. Quando vibrano, le molecole possono essere descritte come oscillatori armonici, in cui la frequenza di oscillazione dipende dall'energia di legame della molecole. Anche la frequenza di vibrazione è quantizzata, e sono permessi solo stati vibrazionali v discreti. L'acqua per esempio ha tre stati vibrazionali fondamentali come mostrato in fig. 1.1(a). Siccome le vibrazioni fondamentali sono indipendenti, l'energia totale di vibrazione della molecola può essere considerata la somma delle componenti individuali. Come conseguenza, può accadere di osservare non solo le transizioni tra stati energetici vibrazionali fondamentali, ma anche le transizioni dovute alla combinazione di transizioni vibrazionali e le transizioni *overtone*. Un esempio del primo caso è la transizione da un livello energetico rotazionale dello stato vibrazionale superiore di v_2 . Le transizioni *overtone*,

dall'altro lato, sono transizioni in cui $\Delta v = \pm 2, \pm 3, ...$ In generale le transizioni *overtone* presentano una probabilità di transizione sensibilmente più bassa di quelle con $\Delta v = \pm 1$.

L'energia richiesta per eccitare le transizioni vibrazionali è generalmente molto più elevata dell'energia termica $E_{termica}$ a temperatura ambiente, e fondamentalmente tutte le molecole si trovano quindi nel loro stato vibrazionale inferiore.

La fig. 1.1(c) rappresenta un esempio di diagramma energetico, in cui lo stato vibrazionale inferiore è $v_I = 0$ e il primo stato superiore è $v_I = 1$. A questi stati vibrazionali sono sovrapposti gli stati rotazionali, descritti dal loro numero quantico *J*. Per le transizioni di assorbimento rappresentate, le transizioni con $\Delta J = +1$ sono denotate come *R*-branch, quelle con $\Delta J = -1$ sono indicate come *P*-branch e infine le transizioni con $\Delta J = 0$ sono denotate come *Q*-branch.

Dato che le molecole poliatomiche possono ruotare su tre assi mutualmente perpendicolari e hanno almeno due gradi di libertà vibrazionali, i loro spettri di assorbimento sono generalmente molto complessi, con una moltitudine di righe.

1.2 Allargamento della riga di assorbimento

I meccanismi responsabili dell'allargamento della riga di assorbimento di una componente gassosa sono l'allargamento Doppler e l'allargamento collisionale. Il primo meccanismo è dovuto al movimento indotto da agitazione termica delle molecole assorbenti, mentre il secondo è originato dagli urti tra le molecole. La larghezza naturale di riga è rilevante soltanto a pressione e a temperatura del gas molto bassa, ma viene di seguito descritta per ragioni di completezza.

1.2.1 Larghezza naturale di riga

Il principio di indeterminazione di Heisenberg mette in relazione l'indeterminazione degli stati energetici (o livelli energetici) alla loro durata di vita, cosicché la differenza dei numeri d'onda associati al fotone diventa:

$$\gamma_N = \frac{1}{2\pi c} \left(\frac{1}{\tau'} + \frac{1}{\tau''} \right) \tag{1.1}$$

dove τ e τ indicano la durata di vita rispettivamente dello stato energetico inferiore e di quello superiore ³. Come conseguenza la transizione di assorbimento è allargata. La sua HWHM (*half width at half maximum*) corrisponde a γ_N , e la forma di riga normalizzata è una funzione lorentziana (con area pari a 1) come la seguente:

$$\Gamma_N(\nu) = \frac{1}{\gamma_N \pi} \frac{\gamma_N^2}{(\nu_0 - \nu)^2 + \gamma_N^2}$$
(1.2)

La quantità v_0 rappresenta il numero d'onda (in cm⁻¹) al centro della transizione di assorbimento, cioè in corrispondenza del massimo della forma di riga lorentziana.

In aggiunta all'allargamento naturale di riga, le righe di assorbimento sono soggette dall'allargamento Doppler e a pressioni più elevate del gas dall'allargamento collisionale.

1.2.2 Allargamento Doppler

Se una molecola ha una componente di velocità lungo la direzione di propagazione del raggio di luce, la frequenza alla quale la molecole assorbe la radiazione elettromagnetica è spostata a causa dell'effetto Doppler. La velocità della molecola dipende dalla temperatura *T*. Siccome le componenti di velocità delle molecole nella direzione della luce sono casuali e indipendenti, la forma di riga normalizzata è una funzione gaussiana:

$$\Gamma_D(\nu) = \frac{1}{\gamma_D} \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} exp\left\{-\ln(2)\left(\frac{\nu-\nu_0}{\gamma_D}\right)^2\right\}$$
(1.3)

dove:

³ Certe transizioni di assorbimento hanno uno stato inferiore eccitato, come uno stato rotazionale o vibrazionale termicamente eccitato, il cui tempo di vita τ'' è finito.

$$\gamma_D = \frac{\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2ln(2)k_BT}{M}}$$
(1.4)

è la HWHM della forma di riga gaussiana. M è il peso molecolare della specie analizzata.

1.2.3 Allargamento collisionale

L'urto di due molecole può portare alla riduzione del tempo di vita dei loro stati energetici, e in accordo con il principio di indeterminazione di Heisenberg (eq. 1.1) a un incremento della larghezza di riga. Dato che la probabilità di collisione aumenta con il crescere della pressione, l'allargamento collisionale domina alle elevate pressioni (tipicamente p > 100 hPa). La forma di riga normalizzata è una funzione lorentziana:

$$\Gamma_{C}(\nu) = \frac{1}{\gamma_{C}\pi} \frac{\gamma_{C}^{2}}{(\nu - \nu_{0})^{2} + \gamma_{C}^{2}}$$
(1.5)

con

$$\gamma_C = \gamma_C^0 p \sqrt{\frac{T}{T_0}}$$
(1.6)

in cui γ_C è la HWHM, γ_C^0 è il coefficiente di allargamento da pressione (in cm⁻¹/bar), *p* è la pressione del gas (in bar) e *T* è la temperatura del gas (in K).

1.2.4 Allargamento combinato

Nei casi limite di pressione molto bassa e di pressione molto alta il profilo di assorbimento può essere approssimato rispettivamente con una forma di riga gaussiana e

con una lorentziana. Nel caso intermedio ($\gamma_C \approx \gamma_D$), dove né l'allargamento Doppler né quello collisionale risulta il meccanismo dominante, il profilo di assorbimento prende la forma di un profilo di Voigt, che è la convoluzione di una forma di riga gaussiana e di una lorentziana. Una espressione per il profilo di Voigt normalizzato è data da:

$$\Gamma_{V}(\nu) = \frac{\gamma_{C}}{\pi^{\frac{3}{2}}\gamma_{D}^{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{exp^{-\gamma^{2}}}{\left(\frac{\nu-\nu_{0}}{\gamma_{D}}-y\right)^{2} + \left(\frac{\gamma_{C}}{\gamma_{D}}\right)^{2}} dy$$
(1.7)

La HWHM del profilo di Voigt è pari a:

$$\gamma_V = 0.534\gamma_C + \sqrt{0.2166\gamma_C^2 + \gamma_D^2}$$
(1.8)

Si osservi che la conoscenza analitica delle funzioni di forma di riga e del fenomeno dell'allargamento è necessaria soltanto quando si voglia dedurre l'informazione quantitativa (concentrazione del gas) impiegando la legge di Beer-Lambert (paragrafo 1.3). In questo caso la concentrazione del gas può essere determinata con un'operazione di *best-fit* tra lo spettro misurato e un'appropriata funzione di forma di riga. L'accuratezza in queste misure dipende dalla conoscenza della forma di riga di assorbimento, dei coefficienti di allargamento e dell'intensità di riga integrata.

La tecnica di misura della concentrazione dell'ossigeno adottata in questo lavoro di tesi utilizza invece la calibrazione, cosicché la conoscenza analitica della funzione di forma di riga non è richiesta per tale scopo.

1.3 Legge di Beer-Lambert

La spettroscopia di assorbimento è basata generalmente sulla legge di Beer-Lambert, che descrive il decadimento esponenziale dell'intensità elettromagnetica I trasmessa lungo un certo cammino x attraverso un mezzo assorbente con *cross-section* di assorbimento

 $\alpha(v, N)$. La *cross-section* di assorbimento ⁴ è determinata dall'intensità di riga integrata S_{ij} (integrata su v) relativa ad una particolare transizione di assorbimento dallo stato energetico inferiore *i* allo stato superiore *j*, dall'appropriata funzione di forma di riga $\Gamma(v)$ (in cm) e dalla concentrazione delle molecole assorbenti *N* (in molecole/cm³):

$$\alpha(\nu, N) = S_{ij} \Gamma(\nu) N \tag{1.9}$$

Trascurando la diffusione relativa alle particelle la trasmissione T è espressa da:

$$T(x, v, N) = \frac{I(x, v, N)}{I_0} = exp\{-S_{ij}\Gamma(v)Nx\}$$
(1.10)

L'intensità di riga integrata dipende dalla popolazione del livello energetico inferiore E'', che è proporzionale a $exp(-E''/k_BT)$ e dalla temperatura T del gas come dato dalla distribuzione di Boltzmann. La quantità combinata $\alpha(v)x$ è detta assorbanza o OD (*optical density*):

$$OD = -ln\left[\frac{I(x, v, N)}{I_0}\right]$$
(1.11)

e costituisce quindi l'esponente della legge di Beer-Lambert. Per basse assorbanze $\alpha(v)x$ << 1, la legge di Beer-Lambert può essere approssimata da:

$$T(x, \nu, N) \approx \left[1 - S_{ij} \Gamma(\nu) N x\right]$$
(1.12)

dove l'intensità trasmessa è linearmente dipendente dalla concentrazione molecolare N.

Parametri importanti che definiscono la riga di assorbimento, come l'intensità di riga integrata e il coefficiente di allargamento, possono essere trovati per molte molecole in un vasto database dedicato all'assorbimento molecolare chiamato HITRAN (*high-resolution transmission*). Questi parametri assieme con l'appropriata funzione di riga possono essere

⁴ La *cross-section* di assorbimento rappresenta l'area efficace associata a ciascuna molecola $[cm^2/(cm molecola)]$. Dà un'indicazione di quanto efficacemente la molecola è in grado di assorbire un fotone per una data transizione tra i due livelli energetici *i* e *j*.

utilizzati per calcolare lo spettro di assorbimento di una singola specie di gas o per miscele di diverse specie gassose.

1.4 Tunable diode laser spectroscopy (TDLAS)

Nella *tunable-diode-laser spectroscopy*, la sorgente di luce è un diodo laser, il quale emette un raggio praticamente monocromatico. La frequenza di emissione del laser viene accordata per scandire la riga di assorbimento che si vuole analizzare variando la corrente applicata al diodo o variando la sua temperatura.

La TDLAS fu inizialmente sviluppata usando laser MIR (*middle-infrared*) per analizzare forti righe di assorbimento di tipo roto-vibrazionale, ma la necessità di detector raffreddati e talvolta di laser raffreddati creò difficoltà in certe applicazioni. In seguito, il basso costo e le elevate prestazioni dei laser DFB (*distribuited-feedback*) per il NIR e dei fotodiodi al InGaAs, sviluppati per le telecomunicazioni, fecero del NIR la scelta più attrattiva per molti utilizzi. Per quanto riguarda le prestazioni, infatti, nonostante nel NIR i gas target abbiano righe di assorbimento più deboli di uno o due ordini di grandezza, l'elevata psd (*power–spectral density*) delle sorgenti accoppiata con una rivelazione a rumore ridotto risultano in sensibilità simili a quelle nel mid-IR. Inoltre i laser e i detector sviluppati per le telecomunicazioni compatibili con le fibre ottiche a modo singolo, permettendo l'esecuzione di misurazioni remote.

Nella TDLAS diretta, si rivela la funzione di trasmissione corrispondente ad una particolare riga di assorbimento roto-vibrazionale. L'intensità di riga e la sua larghezza possono essere usate per misurare sia la concentrazione che la pressione (a temperatura nota) o per compensare variazioni di pressione nell'analisi.

La TDLAS con WMS (*wavelength-modulation spectroscopy*) permette una rivelazione più sensibile di uno o due ordini di grandezza rispetto alla TDLAS diretta. Le tecniche di modulazione infatti sono state sviluppate come mezzo per incrementare il SNR (*signalto-noise-ratio*) di una data misura, attraverso la riduzione del contributo del rumore. Queste tecniche generalmente hanno un principio in comune: il segnale che deve essere misurato è trasformato in un segnale periodico attraverso la modulazione di un certo parametro.

1.4.1 Wavelength modulation spectroscopy (WMS)

Nella TDLAS con WMS, il laser è sintonizzato termicamente in una posizione vicina, ma non sovrapposta, alla riga di assorbimento e poi modulato da una rampa di corrente e da un'onda sinusoidale sovrapposta di frequenza ω_{mod} molto più alta della frequenza della rampa ω_{scan} . La rampa di corrente spazzola in modo lento e ripetutamente una ampiezza spettrale maggiore della larghezza piena della riga di assorbimento, mentre l'onda sinusoidale fa variare la frequenza di emissione di una piccola quantità definita dalla profondità di modulazione *a*. L'interazione della luce modulata con la riga di assorbimento porta alla generazione di segnali a diverse armoniche della frequenza di modulazione. Il segnale ad una certa armonica può essere misurato con la tecnica *lock-in* (vedi sezione successiva) e risulta direttamente proporzionale all'assorbimento. Il segnale di assorbimento, che è oscurato dal rumore, è quindi trasformato in un segnale periodico grazie alla modulazione.

Un esempio per uno spettro di assorbimento arbitrario è rappresentato in fig. 1.3(a), mentre il caso specifico di una forma di riga lorentziana è mostrato in fig. 1.2(a). La frequenza di emissione v della sorgente laser è modulata attorno al punto di lavoro \bar{v} con un segnale $\Delta v = a \cos(\omega_{mod}t)$; la frequenza di scansione dell'emissione laser è assunta essere $\omega_{scan} \ll \omega_{mod}$. Il segnale di assorbimento risultante $A(\bar{v} + \Delta v)$ dipende da \bar{v} e dalla modulazione di v e può essere espanso in una serie di Taylor attorno a \bar{v} :

$$A(\bar{\nu} + \Delta \nu) = A(\bar{\nu}) + \frac{dA(\bar{\nu})}{d\nu} \Delta \nu + \frac{1}{2} \frac{dA(\bar{\nu})}{d\nu^2} \Delta \nu^2 + \cdots$$
(1.13)

Ponendo $\Delta v = a \cos(\omega_{mod}t)$ ed effettuando minori riarrangiamenti ⁵ la serie di Taylor diventa:

⁵ Usando la relazione $\cos(2\alpha) = \cos^2(\alpha) - \sin^2(\alpha) e \ 1 = \cos^2(\alpha) + \sin^2(\alpha)$.

$$A(\bar{\nu} + \Delta \nu) = A(\bar{\nu}) + \frac{dA(\bar{\nu})}{d\nu} acos(\omega_{mod}t) + \frac{1}{2} \frac{d^2 A(\bar{\nu})}{d\nu^2} \frac{1}{2} a^2 [1 + cos(2\omega_{mod}t)] + \cdots$$

$$(1.14)$$

La modulazione di *v* quindi produce un segnale $A(\bar{v} + \Delta v)$ che ha componenti che sono periodiche secondo la frequenza di modulazione ω_{mod} e le sue armoniche superiori ($2\omega_{mod}$, $3\omega_{mod, \dots}$).

La demodulazione tramite la tecnica *lock-in* del segnale $A(\bar{\nu} + \Delta \nu)$ alla frequenza di modulazione ω_{mod} individua un segnale proporzionale alla derivata prima di $A(\bar{\nu})$. La demodulazione alla frequenza doppia della frequenza di modulazione ($2\omega_{mod}$) porta ad un segnale proporzionale alla derivata seconda di $A(\bar{\nu})$ (fig. 1.2(b)). Per questa ragione la WMS è spesso chiamata anche *derivative TDLAS*.

Mentre per ampiezze di modulazione *a* piccole è valida l'espansione in serie di Taylor, per *a* grandi questa diverge. Si può passare allora all'espansione di Fourier che è valida per *a* arbitrarie. Siccome il termine dipendente dal tempo in $A(\bar{v} + \Delta v)$ è scelto per avere una funzione pari nel tempo, è valida una espressione di Fourier in coseni:

$$A(\bar{\nu} + \Delta \nu) = \frac{B_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} B_n(\bar{\nu}) cos(n\omega_{mod}t)$$
(1.15)

dove l' n^{mo} ($n = 0...\infty$) coefficiente di Fourier è calcolato come:

$$B_n(\bar{\nu}) = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} A(\bar{\nu} + \Delta \nu) \cos(n\omega_{mod}t) dt$$
(1.16)

La forma del segnale risultante è simile alla derivata n^{ma} del profilo di assorbimento, come può essere visto nella fig. A.1 in appendice A. Tuttavia, ad ampiezze di modulazione molto larghe (a > 3·HWHM), la derivata seconda della riga di assorbimento diventa significativamente allargata, e il segnale a centro riga è ridotto. L'appendice A.1 mostra la risultante derivata seconda di una forma di riga lorentziana e gaussiana per diverse ampiezze di modulazione. E' stato inoltre determinato che, per una modulazione sinusoidale di v, il valore massimo per la derivata seconda a centro riga è raggiunto aggiustando la profondità di modulazione a $a = 2.2\gamma$. Anche questo è mostrato in appendice A.1.

In aggiunta alla modulazione di frequenza del laser come discusso sopra, il segnale sinusoidale modula direttamente anche la potenza di uscita, e questa modulazione di intensità, spesso detta anche RAM (*residual amplitude modulation*), è un effetto non voluto che distorce il segnale e le sue armoniche superiori. Tuttavia quando le armoniche sono recuperate con una tecnica *lock-in* la distorsione prodotta dalla RAM non è significativa. In molte applicazioni l'armonica ad essere considerata è la seconda, poiché ha il vantaggio di essere affetta da minore distorsione rispetto alla prima.



Fig. 1.2: (a) Spettro di trasmissione diretta calcolato arbitrariamente (traccia nera) basato su una funzione di riga lorentziana. Per qualsiasi lunghezza d'onda all'interno dello spettro, la lunghezza d'onda del laser è modulata da una forma d'onda sinusoidale con una ampiezza corrispondente a 2.2 volte la HWHM della riga di assorbimento (traccia rossa). Questa modulazione di lunghezza d'onda comporta una modulazione di ampiezza, e il segnale risultante (traccia blu) contiene i contributi alla frequenza di modulazione (ω_{mod}) e alle sue armoniche superiori ($2\omega_{mod}$, $3\omega_{mod}$,). (b) Segnale di assorbimento contenente soltanto il contributo della seconda armonica ($2\omega_{mod}$). La forma di riga risultante è simile alla derivata seconda dello spettro di trasmissione diretto.

Tecnica lock-in

Con la tecnica *lock-in* si è in grado di rivelare segnali che sono modulati ad una specifica frequenza di modulazione ed alle sue armoniche superiori. Il LIA (*lock-in amplifier*) è fondamentalmente un moltiplicatore con un filtro passa-basso alla sua uscita, come mostrato in fig. 1.3(b). Il segnale proveniente dal detector di misura è moltiplicato per un segnale di riferimento e il segnale risultante è filtrato poi dal passa-basso.

Il principio funzionamento del LIA sarà descritto basandosi sulla demodulazione del segnale di misura al doppio della frequenza di modulazione $(2\omega_{mod})$. Si considerano le componenti del segnale di misura nella forma $V_{sig} \sin(2\omega_{mod}t + \phi_{sig})$, cioè con ampiezza V_{sig} , frequenza angolare $2\omega_{mod}$ e fase ϕ_{sig} . Il segnale di riferimento può essere rappresentato similmente da $V_{ref} \sin(2\omega_{mod}t + \phi_{ref})$. Il segnale del detector e il segnale del riferimento sono moltiplicati e il segnale risultante V_{LIA} diventa:

$$V_{LIA} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} V_{sig} V_{ref} sin(2\omega_{mod}t + \phi_{sig}) sin(2\omega_{mod}t + \phi_{ref}) dt$$

$$= \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \frac{1}{2} V_{sig} V_{ref} cos[(2\omega_{mod} - 2\omega_{mod})t + \phi_{sig} - \phi_{ref}] dt + (1.17)$$

$$- \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \frac{1}{2} V_{sig} V_{ref} cos[(2\omega_{mod} + 2\omega_{mod})t + \phi_{sig} + \phi_{ref}] dt$$

 V_{LIA} contiene quindi due componenti: un segnale alla frequenza di differenza (in banda base) e uno AC alla frequenza di somma ($4\omega_{mod}$). Il segnale V_{LIA} è filtrato da un passa basso con una larghezza di banda $\Delta f = 1/\tau \ll f_{mod}$. Di conseguenza, solo la componente in banda base passa attraverso il filtro (l'integrale alla terza riga dell'equazione diviene 0) e la V_{LIA} diventa:

$$V_{LIA} = \frac{1}{2} V_{sig} V_{ref} cos(\Delta \phi)$$
(1.18)

con

$$\Delta \phi = \phi_{sig} - \phi_{ref} \tag{1.19}$$



Fig. 1.3: (a) Un segnale arbitrario A(v) (traccia nera). v è modulata attorno a \underline{v} con una profondità di modulazione a ad una frequenza di modulazione ω_{mod} da $\Delta v(t) = a \cos(\omega_{mod} t)$ (traccia rossa). A causa della non linearità della curva A(v), il segnale risultante $A(\underline{v}+\Delta v)$ (traccia blu) ha componenti a ω_{mod} e alle sue armoniche $(2\omega_{mod}, 3\omega_{mod}, ...)$. (b) L'amplificatore *lock-in* è un moltiplicatore seguito da un filtro passa-basso. Un segnale è modulato a ω_{mod} . A causa di un processo non lineare (NLP) come quello in (a), il segnale risultante ha anche componenti al doppio della frequenza di modulazione ($2\omega_{mod}$). L'amplificatore *lock-in* è impostato a $2\omega_{mod}$ per rivelare questa componente di segnale. (c) La modulazione di frequenza è scelta in una zona a basso rumore nello spettro $A(\omega)$ del sistema di rivelazione. (d) La seconda armonica di modulazione è convertita in un segnale in banda base e il filtro passa-basso con larghezza di banda Δf è usato per eliminare il rumore ad alta frequenza. La larghezza di banda del filtro deve essere tale da includere le bande laterali presenti a $\pm m\omega_{scan}$, con *m* numero intero, attorno alla frequenza portante selezionata ($1\omega_{mod}$, $2\omega_{mod}$, $3\omega_{mod}$, ...).

Inoltre, a causa della dipendenza di V_{LIA} dalla differenza di fase nel termine $\cos(\Delta\phi)$, passano solo le componenti di segnale a $\Delta\phi = 0$. Questa differenza di fase $\Delta\phi$, che può essere aggiustata al LIA, può essere dovuta alla diversa lunghezza dei cavi del segnale di misura e segnale di riferimento, al percorso ottico all'interno del setup ma soprattutto alla risposta del laser e di tutta l'elettronica di controllo ed amplificazione alla frequenza di modulazione. Il LIA rappresenta quindi un filtro passa-banda, centrato alla frequenza di modulazione ω_{mod} , o in caso della rivelazione della seconda armonica, a $2\omega_{mod}$. La frequenza di modulazione può essere scelta in modo tale che sia all'interno di una regione a basso rumore dello spettro del sistema di rivelazione, come mostrato in fig. 1.3(c).

E' importante notare che il segnale di seconda armonica può essere isolato usando anche un filtro passa-banda passivo. I filtri passivi possono muoversi mentre il LIA è sempre bloccato alla frequenza di attivazione. In questo lavoro di tesi in particolare si è utilizzata la dWMS (*digital wavelength-modulation spectroscopy*), in cui per implementare la tecnica *lock-in* si abbandona il tradizionale uso di filtro analogici per passare ad una realizzazione completamente digitale. Si parlerà più dettagliatamente della TDLAS con dWMS nel capitolo 3.

La WMS con rivelazione della seconda armonica offre alcune possibilità uniche per la riduzione del rumore. Qualsiasi componente di rumore presente a frequenze che non giacciono all'interno della larghezza di banda del filtro Δf attorno alla frequenza di modulazione è filtrata dal filtro passa-basso. La larghezza di banda del filtro deve essere tale da includere tutte le componenti spettrali del segnale attorno all'armonica selezionata (fig. 1.3(d)).

1.5 Monitoraggio dei gas nel food packaging

Il trattamento, la conservazione e il confezionamento del cibo è un importante aspetto nell'industria alimentare e di grande interesse pubblico. La presenza naturale dell'ossigeno nei prodotti alimentari e negli ambienti di confezionamento accelera la decomposizione dei cibi e il danno batterico arrecato. La degradazione del cibo infatti è il risultato da un lato dei processi ossidativi, dall'altro dell'azione batterica. I metodi tradizionali di confezionamento sono stati largamente sostituiti da tecniche più moderne, identificate con gli acronimi MAP (*modified-atmosphere packaging*) o CAP (*controlled-atmosphere packaging*). Questi metodi rimpiazzano il contenuto naturale di ossigeno all'interno della confezione con altri gas, quali l'anidride carbonica (CO_2) e l'azoto (N_2).

I cibi sono spesso confezionati con pellicole di plastica, fatte di PE (polietilene), PET (polietilene tereftalato), PVC (polivinilcloruro), PP (polipropilene) o loro miscele e possono essere a tenuta o semi-permeabili. Può inoltre stabilirsi un equilibrio tra le concentrazioni di gas in seguito alle interazioni tra il prodotto e i gas contenuti nella confezione. Frequentemente, la composizione del gas è cambiata in modo attivo al momento del confezionamento, o flussando gas durante questo processo o sottoponendo prima il prodotto al vuoto seguito dall'iniezione della miscela di gas desiderata.

L'ossigeno è un gas molto attivo ed è quindi molto importante controllarne la concentrazione. Generalmente è desiderabile diminuirne la concentrazione dalla percentuale ambiente (21%) a pochi percento, riducendo i processi ossidativi ed estendendo in tal modo la scadenza del prodotto. Una ulteriore riduzione della concentrazione dell'ossigeno può tuttavia portare all'attivazione della fermentazione, che è un effetto non desiderato ad esempio nell'immagazzinamento della frutta. Altri prodotti tuttavia, come ad esempio il pollame o i prodotti di panetteria, possono essere immagazzinati con successo in atmosfera priva di ossigeno. C'è un caso in cui è applicabile una concentrazione dell'ossigeno maggiore di quella ambiente (addirittura fino all'80%): è il caso del trattamento della carne per preservarne il pigmento rosso della mioglobina. La mioglobina infatti viene ridotta a deossiemoglobina in ambienti anossici, per cui la carne assume un colore marrone o grigiognolo.

L'anidride carbonica è un efficace rimpiazzo all'ossigeno come gas antimicrobiologico. Alte concentrazioni di questo gas prevengono la crescita di batteri aerobici. In aggiunta, basse temperature sono ideali per prevenire tali proliferazioni, anche perché acqua e lipidi dissolvono la CO_2 molto meglio alle basse temperature.

L'azoto si comporta come un gas inerte nel confezionamento alimentare. Non dissolve bene in acqua o nei lipidi e questo assicura che una confezione sembri ben riempita e che la pellicola superiore non stia collassando. La pasta è spesso confezionata in un'atmosfera al 100% di azoto.

Frequentemente in MAP è usata una combinazione di anidride carbonica e azoto, ad esempio per il confezionamento di formaggi e di carne affumicata.

Risulta di grande importanza saper valutare lo stato del cibo confezionato per assicurarne qualità ed adeguatezza per il consumo. Sono state sviluppate molte tecniche di rivelazione. La gas-cromatografia e altre tecniche di campionamento richiedono la foratura dell'involucro per l'estrazione del gas. Le tecniche di misura tuttavia dovrebbero essere non intrusive, in modo da mantenere l'integrità della confezione e da ridurre la perdita dei campioni. Una tecnica molto comunemente usata consiste nell'utilizzo di dischetti sensibili preparati con colorante al platino o al rutenio, la cui fluorescenza è estinta dalla presenza dell'ossigeno. In questo caso non c'è foratura ma c'è intrusione, in quanto i dischetti devono essere introdotti nella confezione al momento della sigillatura. Di conseguenza ci sono dei problemi di costo e di sicurezza legati alla necessità di assicurarsi che il reagente attivo non influenzi il prodotto o il consumatore.

La TDLAS applicata in una regione spettrale dove il materiale della confezione alimentare è trasparente è di particolare interesse per assicurare misure non intrusive e a tempo reale. Lo scopo di questa tesi sarà proprio valutare l'applicabilità della TDLAS con dWMS realizzata con laser DFB per la rivelazione dell'ossigeno nel *food packaging*.

BIBLIOGRAFIA

- Christoph Dyroff, Universität Karlsruhe Institute of high-frequency and quantum-electronics, Karlsruhe, Germany, *Tunable diode-laser absorption spectroscopy for trace gas measurements with high sensitivity and low drift*, Karlsruhe series in photonics and communications, vol. 5, 2008.
- M. Lewander, Z.G. Guan, L. Persson, A. Olsson and S. Svanberg, Lund University - Division of atomic physics, Lund, Sweden, *Food monitoring based on diode laser gas spectroscopy*, Applied physics B, no. 93, 2008.
- Kevin Duffin, Andrew James McGettrick, Walter Johnstone, George Stewart and David G. Moodie, University of Strathclyde - Electronic and electrical engineering department, Glasgow, UK, *Tunable diode-laser spectroscopy with wavelength modulation: a calibration-free approach to the recovery of absolute gas absorption line shapes*, Journal of lightwave technology, vol. 25, no. 10, 2007.
- Boris Reiss, York University, Toronto, Ontario, Development of a two-tone frequency modulation tunable diode laser absorption spectrometer for measuring methane fluxes, National library of Canada, 2000.

Capitolo 2

Fonti di disturbo nella spettroscopia laser di assorbimento

2.1 Sorgenti di rumore

Nella rivelazione della luce il rumore gioca un ruolo molto importante in quanto influisce sul minimo segnale ottico che può essere misurato da un certo sistema di misura. La sensibilità, o limite di rivelazione, di uno spettrometro è determinata dal SNR con il quale i segnali di interesse sono misurati.

Uno spettrometro laser di assorbimento nel caso più semplice comprende un laser, un detector e un preamplificatore. Questi componenti introducono del rumore che è sovrapposto al segnale, e che determina il SNR. Il SNR è definito come:

$$SNR = \frac{\bar{x}}{\sigma_x}, \quad \sigma_x = \sqrt{(x - \bar{x})^2}$$
 (2.1)

dove \bar{x} è la media e σ_x è la *standard deviation* del segnale aleatorio x.

Le varie sorgenti di rumore che possono essere presenti in uno spettrometro laser sono descritte qui di seguito.

2.1.1 Thermal noise

Il *thermal noise*, o *Johnson noise*, è dovuto all'agitazione termica dei portatori di carica discreti, come ad esempio gli elettroni in un resistore. Per una resistenza R alla temperatura T (in K), la varianza della tensione di rumore termico misurata all'interno della larghezza di banda di rivelazione Δf è pari a:

$$\overline{|U_{thermal}|^2} = 4k_B T R \Delta f \tag{2.2}$$

2.1.2 Shot noise

Lo *shot noise* è associato al passaggio di una corrente elettrica attraverso una barriera di potenziale, come quella della giunzione pn di un fotodiodo. Gli elettroni attraversano la

barriera di potenziale ad istanti casuali, secondo una distribuzione statistica di Poisson, per cui la varianza del numero di elettroni che passano è proporzionale al loro numero medio. La varianza del *shot noise* di una fotocorrente *i* misurata all'interno della larghezza di banda di rivelazione Δf è data da:

$$\overline{|I_{shot}|^2} = 2e\bar{\iota}\Delta f \tag{2.3}$$

dove $e = 1.602 \cdot 10^{-19}$ C indica la carica elettrica di un elettrone e $\bar{\iota}$ è il valore medio della fotocorrente. La corrente di *shot noise* è relazionata alla tensione di rumore all'uscita del preamplificatore dalla resistenza di feedback R_F :

$$\overline{|U_{shot}|^2} = R_F^2 \overline{|I_{shot}|^2}$$
(2.4)

Utilizzando la *responsivity S* del fotorivelatore (in A/W) e trascurando il rumore termico di R_F , la tensione di *shot noise* può essere legata alla potenza ottica media $\overline{P_{opt}}$ incidente il rivelatore:

$$\overline{|U_{shot}|^2} = R_F^2 2e\bar{\iota}\Delta f = R_F^2 2e\overline{P_{opt}}S\Delta f$$
(2.5)

La varianza $\overline{|U_{shot}|^2}$ è quindi proporzionale alla potenza ottica media in ingresso.

Sia per il rumore termico che per il *shot noise*, la varianza corrispondente è proporzionale alla larghezza di banda di rivelazione $(\overline{|U_{noise}|^2} \propto \Delta f)$.

2.1.3 Photon noise

La luce può essere descritta come un flusso di fotoni. Ciascun fotone possiede un'energia $E = hf = h/c\lambda$, dove *f* è la frequenza e λ è la lunghezza d'onda dell'onda elettromagnetica associata. Anche se la luce classica è stabile sia in ampiezza che in fase, la rivelazione presenterà del rumore perché il numero di fotoni per unità di tempo fluttuano attorno ad un valor medio \overline{n} .

Generalmente la rivelazione dei fotoni segue una distribuzione statistica del tipo Bose-Einstein. Per la luce naturale (termica) a livelli tipici di potenza, il numero medio di fotoni \bar{n} è molto più piccolo del numero di modi *z* del campo elettromagnetico ($\bar{n} \ll z, n$ $\ll z$). In questo caso, la distribuzione di Bose-Einstein può essere approssimata con la distribuzione di Poisson:

$$P(n) = \frac{\bar{n}^n}{n!} exp^{-\bar{n}}$$
(2.6)

in cui P(n) indica la probabilità di rivelare *n* fotoni quando il numero medio di fotoni è \bar{n} . La fluttuazione è quantificata dalla sua varianza, e per una distribuzione di Poisson questa varianza è uguale alla media:

$$\sigma^2 = \bar{n} \tag{2.7}$$

La distribuzione di Poisson è valida anche per la luce laser ideale, per la quale, al contrario di quanto avviene per la luce naturale, $\bar{n} \gg z$. L'eq. 2.7 è di fondamentale importanza nella rivelazione della luce. Essa indica che la deviazione standard σ , e quindi il SNR, incrementerà con la radice quadrata del numero di fotoni ($\sigma = \sqrt{\bar{n}}$). Questo fatto è duale a quanto riscontrato nel caso del *shot noise* (eq. 2.3), in cui la rms della corrente di rumore è direttamente proporzionale alla radice quadrata della fotocorrente media $\bar{\iota}$.

Il *shot noise* e il *photon noise* sono inevitabili in un sistema di misura spettroscopico e indistinguibili al momento della rivelazione.

2.1.4 Laser excess noise

I laser non sono dei dispositivi ideali, ed in aggiunta all'emissione stimolata ci sarà sempre una parte di emissione spontanea. Ciascun fotone emesso spontaneamente aggiunge una piccola componente al campo coerente dell'emissione stimolata, e questo effetto può essere amplificato all'interno del risonatore del laser. Siccome la fase dell'emissione spontanea è casuale, questo causa piccole fluttuazioni sia in ampiezza che

in fase dell'emissione stimolata. Il contributo di rumore dato dall'emissione spontanea viene chiamato *excess noise*.

I laser con modi multipli di emissione longitudinale mostrano anche un *excess noise* dovuto alla competizione dei modi, perché tra questi modi la lunghezza d'onda di emissione del laser cambia casualmente. Questo processo porta ad una addizionale modulazione di ampiezza della potenza di uscita del laser, che può ridurre il limite di rivelazione di un dato sistema di misura.

2.2 Interferenza

I fenomeni di interferenza costituiscono in pratica la maggiore limitazione per le misure spettroscopiche e si manifestano in due forme: l'*etalon* e il *self-mixing*. Il *self-mixing* è per ragioni costruttive un fenomeno particolarmente importante nei laser DFB, del tipo cioè di quello utilizzato in questa tesi.

Sono state introdotte diverse tecniche per ridurre l'influenza delle frange di interferenza ottica. Esempi specifici includono l'operazione di media dei segnali acquisiti, la vibrazione meccanica (come esempio vedi fig. 2.1) e la rivelazione differenziale.

2.2.1 Etalon

L'*etalon* è una struttura a frange, periodica nel dominio della frequenza, che si sovrappone allo spettro del segnale da misurare. Tali strutture sono create dall'interferenza della radiazione laser all'interno delle cavità ottiche, che possono essere formate ad esempio da due elementi ottici trasmissivi posti lungo il percorso del raggio, a causa dei quali una parte della radiazione laser è retroriflessa per riflessione di Fresnel. Anche se le superfici hanno un rivestimento anti-riflesso o sono inclinate, possono facilmente permanere delle variazioni residue di intensità nella scala delle parti per mille. Chiaramente questo non è d'interesse per segnali di assorbimento forti, ma può divenire



Fig. 2.1: Segnali alla seconda armonica (parte immaginaria) normalizzati rivelati con bersaglio a 50 mm e percorso ottico in aria di 80 mm. (a) segnale ottenuto senza vibrazione meccanica del bersaglio, con disturbo di interferenza sinusoidale che quasi raggiunge l'ampiezza dei picchi di assorbimento. (b) riduzione dell'interferenza per mezzo della vibrazione.

invece critico nel caso di assorbimenti molto deboli, per il quale le tecniche di modulazione come la WMS sono state sviluppate.

Il FSR (*free spectral range*) della frangia, cioè il suo periodo nel dominio della lunghezza d'onda, dipende dalla lunghezza ottica effettiva *nd* della cavità, in cui *d* indica la sua lunghezza e *n* l'indice di rifrazione del mezzo di trasmissione. Se *d* cambia, ad esempio a causa di una leggera deriva della temperatura, la frangia si muove sullo spettro, cioè cambia la sua fase. Queste frange possono distorcere o oscurare la forma e l'intensità del debole segnale di assorbimento se il FSR della frangia è dello stesso ordine della larghezza di riga del segnale di assorbimento, poiché nel caso di risonanze a basse *finesse* F^{6} il disturbo assume un andamento sinusoidale al variare della lunghezza d'onda. A seconda dell'ampiezza, la frangia dà un certo contributo al segnale di assorbimento misurato, che è a sua volta dipendente dal tempo. Considerando in prima battuta che la frangia cambi la sua fase costantemente, questo risulta in un segnale periodico nel tempo sovrapposto alle serie di concentrazione misurate. Inoltre, spesso non esiste una singola frangia, ma piuttosto una sovrapposizione di frange a diverse frequenze, fasi a ampiezze.

⁶ $F = I_{max}/I_{min} = ((1+R)/(1-R))^2 \approx 1.2$ per R = 4% (valore tipico), con R coefficiente di riflessione di intensità.

L'*etalon* con bassa *finesse* generato all'interno del cammino ottico origina una modulazione di intensità che prende la seguente forma:

$$I = I_0 [1 + K \cos(\delta)] \tag{2.8}$$

dove I_0 è l'intensità media di luce trasmessa, λ è la lunghezza d'onda, K è una costante il cui valore si trova tra zero e uno e δ è la fase ottica della cavità di lunghezza d, con $\delta = 4\pi d/\lambda$ per un percorso di andata e ritorno nella cavità. Il valore di K è proporzionale a $(r_1r_2)^{1/2}$, dove r_1 e r_2 sono le riflettività delle due superfici che formano l'*etalon*. Se le riflettività delle due superfici sono uguali ($r_1 = r_2 = r$) K varia in modo direttamente proporzionale a r. La posizione spettrale dei picchi delle frange può essere espressa come:

$$f_p = \frac{mc_0}{2nd}$$
, $m = 1,2,3,...$ (2.9)

dove c_0 è la velocità della luce nel vuoto. La distanza spettrale tra i picchi è quindi data da:

$$\Delta f_p = \frac{c_0}{2nd} \tag{2.10}$$

È importante precisare che in caso di *etalon* la modulazione della luce avviene al di fuori della cavità del laser, e il laser non è affetto dal fenomeno.

2.2.2 Self-mixing

In un diodo laser l'interferenza da *self-mixing* (anche detta interferenza da *optical feedback*) è dovuta ad una piccola frazione della luce retroriflessa o retrodiffusa da una superficie, che può essere ad esempio il bersaglio sul quale è puntato il raggio. Il feedback ottico genera una modulazione sia dell'ampiezza che della frequenza del campo di emissione, a causa dell'accoppiamento di fase tra i modi all'interno della cavità laser e quelli all'interno della cavità formata tra il bersaglio e il laser.
La potenza emessa dal diodo laser è modulata da una forma d'onda $F(\phi)$ che è una funzione periodica di $\phi = 4\pi d/\lambda$. A livelli bassi di feedback ottico, $F(\phi)$ è la familiare funzione $cos(\phi)$, mentre a livelli più alti diventa progressivamente distorta.

La potenza emessa dal laser in presenza di feedback può essere scritta come:

$$P(\phi) = P_0[1 + MF(\phi)]$$
(2.11)

dove P_0 è la potenza emessa dal laser in assenza di feedback e M è l'indice di modulazione. L'indice di modulazione M (che non deve essere confuso con l'indice di modulazione della TDLAS) e la forma della funzione $F(\phi)$ dipendono dal cosiddetto parametro di feedback C:

$$C = \frac{d}{\sqrt{A_{opt}}} \frac{\varepsilon \sqrt{1 + \alpha^2}}{L_{las} n_{las}} \frac{1 - R_2}{\sqrt{R_2}}$$
(2.12)

dove $A_{opt} > 1$ è l'attenuazione di potenza per l'andata e ritorno nella cavità esterna, α (tipicamente $\alpha = 3$) è il *linewidth enhancement factor*, $\varepsilon \leq 1$ (tipicamente $\varepsilon = 0.5$) tiene conto dell'accoppiamento tra i modi riflessi e i modi del laser, L_{las} è la lunghezza della cavità del laser, n_{las} è l'indice di rifrazione della cavità e R_2 è la riflettività di potenza della faccetta di uscita del laser. Il valore di *C* dipende sia dal livello del feedback ottico sia dalla distanza del target *d*.

Il parametro *C* è di grande importanza, perché discrimina tra diversi regimi di feedback. Per *C* << 1 (feedback molto debole) l'indice di modulazione *M* è direttamente proporzionale a $1/A_{opt}^{1/2}$, e la funzione $F(\phi)$ è un coseno, proprio come nell'interferometria convenzionale. Quando *C* si avvicina all'unità, la funzione $F(\phi)$ assomiglia ad un coseno distorto. Per *C* > 1 (regime di feedback moderato) la funzione $F(\phi)$ diventa del tipo a dente di sega ed esibisce isteresi.

Questa forma di modulazione di intensità che è osservata al fotorivelatore è quindi indistinguibile da quella data da eq. 2.8, ma gli effetti differiscono da quelli dell'interferenza *etalon* in due modi. In primo luogo, il risultato è una modulazione dell'intensità di uscita del diodo laser piuttosto che dell'intensità della luce trasmessa o riflessa dalla cavità interferente. In secondo luogo, in questo caso il laser stesso è decisivo nel sorgere del fenomeno, in quanto forma parte della cavità interferente.

L'interferenza da *self-mixing* ha origine nelle retroriflessioni ma anche e soprattutto nelle retrodiffusioni. Per un diffusore ideale lambertiano, l'intensità della luce di ritorno I all'interno di un piccolo angolo solido $\delta \Omega$ è dato da:

$$r = \frac{\delta I}{I_0} = \frac{3}{4\pi} F(1 + \cos 2\theta) \delta\Omega \tag{2.13}$$

dove *F* è la frazione della luce retrodiffusa in totale dal diffusore, e θ è l'angolo che l'asse di raccolta forma con la normale alla superficie.

2.3 Deriva

I segnali spettroscopici rivelati in una serie di misure possono essere considerati come segnali statisticamente indipendenti. Si può inoltre assumere che il processo che porta alla fluttuazione casuale del segnale sia ergodico. Questo significa che le proprietà statistiche (valore medio e varianza) di una singola misura sono rappresentativi di un insieme di N misure dello stesso tipo. In questo caso, la media di N misure porterà ad una riduzione della varianza come indicato nell'equazione seguente:

$$\sigma_N^2 = \frac{1}{N} \sigma_x^2 \tag{2.14}$$

Siccome il processo è considerato ergodico, la media dell'insieme della misure è equivalente alla media nel tempo, e conseguentemente la varianza è ridotta in proporzione all'intervallo di media τ :

$$\sigma_{\tau}^2 = \frac{1}{\tau} \sigma_x^2 \tag{2.15}$$

Tuttavia il tempo di media è spesso limitato a circa 30-60 s a causa delle possibili derive presenti nello strumento: ad esempio lente fluttuazioni nella temperatura e/o nella

corrente operative del laser portano ad un scorrimento dello spettro del segnale da misurare inducendo quindi dei cambiamenti nella concentrazione misurata di gas. Questa cosiddetta deriva limita l'efficacia dell'operazione di media nel tempo.

Risulta perciò importante quantificare il massimo intervallo di tempo nel quale l'operazione di media è in grado di migliorare il limite di rivelazione. Questo può essere fatto analizzando la serie di dati nel dominio del tempo per mezzo del metodo della varianza di Allan.



Fig. 2.2: Esempio: (a) Serie simulata di *volume mixing ratio*. Per simulare una deriva sistematica è stata aggiunta una curva con pendenza costante (linea tratteggiata). (b) Varianza di Allan della serie di dati in (a). Per tempi di integrazione piccoli, la varianza di Allan decresce proporzionalmente al tempo di integrazione. Dopo un tempo di integrazione di circa 20 s, denotato dal tempo di stabilità τ_{ot} , la varianza incrementa a causa della deriva sistematica.

Si consideri una serie di misure di *volume mixing-ratio*, come quella presente in fig. 2.2(a). Le misure sono ripetute ogni intervallo $\Delta t = 1$ s. La fluttuazione casuale dei dati è dovuta al SNR finito del processo di rivelazione, e per questa simulazione è stato scelto un $\sigma^2 = 1$ (ppmv)². La deriva dei dati è stata simulata aggiungendo una curva con pendenza costante ⁷, come indicato dalla linea tratteggiata in fig. 2.2(a).

L'insieme di dati misurato può essere quindi diviso in *m* sottogruppi di durata τ , per cui ciascun sottogruppo ha $N = \tau/\Delta t$ elementi. Il valor medio di ciascun sottogruppo è $A_s(\tau)$. La varianza di Allan σ_{Allan}^2 è poi definita come la *mean squared deviation* delle medie adiacenti, con tempo di integrazione τ :

$$\sigma_{Allan}^2(\tau) = \frac{1}{2m} \sum_{s=1}^m [A_{s+1}(\tau) - A_s(\tau)]^2$$
(2.16)

Generalmente la varianza di Allan sul tempo di integrazione è rappresentata su grafici con scale logaritmiche. Per la serie simulata la varianza di Allan corrispondente è data in fig. 2.2(b).

Per tempi di integrazione τ piccoli, σ_{Allan}^2 decresce proporzionalmente con il tempo di integrazione fino a che si raggiunge un minimo. Il tempo di integrazione corrispondente a questo minimo è indicato come il tempo ottimo di integrazione o tempo di stabilità τ_{ot} . Nell'esempio, il tempo di stabilità è $\tau_{ot} \approx 20$ s. Per tempi di integrazione più lunghi di τ_{ot} , la deriva domina il sistema e la varianza aumenta. In questo modo si ha anche un mezzo per determinare il limite di rivelazione di un sistema per una dato intervallo di media, dove il limite di rivelazione più basso (sensibilità più alta) è raggiunto in corrispondenza di τ_{ot} .

⁷ Una pendenza costante è spesso una buona approssimazione per una deriva all'interno di un tempo di osservazione di alcuni minuti.

BIBLIOGRAFIA

- D. Masiyano, J. Hodgkinson, S. Schilt and R.P. Tatam, Cranfield University -Engineering photonics group, Cranfield, UK, *Self-mixing interference effects in tunable diode laser absorption spectroscopy*, Applied physics B, no. 96, 2009.
- Christoph Dyroff, Universität Karlsruhe Institute of high-frequency and quantum-electronics, Karlsruhe, Germany, *Tunable diode-laser absorption spectroscopy for trace gas measurements with high sensitivity and low drift*, Karlsruhe series in photonics and communications, vol. 5, 2008.
- M. Fukuda , S. Ooyama, A. Utsumi, Y. Kondo , T. Kurosaki , T. Masuda, Toyohashi University of Technology, Toyohashi, Japan, *Effect of optical feedback noise on tunable diode laser spectroscopy*, Applied Physics B, no. 90, 2008.
- L. Persson, F. Andersson, M. Andersson, S. Svanberg, Lund University Division of atomic physics, Lund, Sweden, *Approach to optical interference fringes reduction in diode laser absorption spectroscopy*, Applied physics B, no.87, 2007.
- Guido Giuliani, Simone Bozzi-Pietra and Silvano Donati, Università di Pavia -Dipartimento di elettronica, Pavia, Italia, *Self-mixing laser diode vibrometer*, Measurement Science and Technology, no. 14, 2003.

Capitolo 3

digital Wavelength Modulation Spectroscopy (dWMS)

3.1 Strumentazione

La TDLAS con WMS, già descritta in termini generali nel primo capitolo, tradizionalmente ha fatto affidamento a generatori di funzioni analogici per la modulazione del laser, ad amplificatori *lock-in* per la rivelazione del segnale alle diverse armoniche e ad oscilloscopi per l'acquisizione dati. Sincronizzando però la generazione delle forme d'onda per la modulazione del laser con l'acquisizione dati e rispettando i criteri del campionamento coerente, è possibile registrare simultaneamente differenti armoniche WMS, senza l'utilizzo di amplificatori *lock-in* analogici. Il sistema WMS può essere poi ulteriormente semplificato impiegando una singola scheda PCI DAQ con uscite ed ingressi sincronizzati, rispettivamente per la modulazione del laser e per l'acquisizione dati. Questo tipo di approccio viene chiamato dWMS (*digital wavelength-modulation spectroscopy*) e permette, successivamente all'acquisizione dei segnali grezzi, una loro completa elaborazione nel dominio del tempo o della frequenza, per la demodulazione all'armonica desiderata.

Nel campionamento coerente, un *master clock* è usato per creare le funzioni per la modulazione e per controllare il processo di campionamento dei segnali rivelati. Il campionamento coerente richiede che nella serie di dati acquisiti ci sia un numero intero di forme d'onda e che il rapporto tra la frequenza di campionamento f_{samp} e le frequenze di modulazione (sia la frequenza di modulazione sinusoidale $f_{mod} = \omega_{mod}/2\pi$ che la frequenza di scansione $f_{scan} = \omega_{scan}/2\pi$) sia un intero.

Con questa tecnica il rumore periodico, come ad esempio quello dovuto alle fluttuazioni della potenza di alimentazione, che non soddisfa ai requisiti precedentemente elencati, è filtrato via dall'operazione di media fra diverse scansioni (il campionamento coerente agisce come un *comb filter*) assieme al rumore non periodico.

3.1.1 Sistema di misura

Una rappresentazione schematica della strumentazione di base è data in figura 3.1:



Fig. 3.1: Schema della strumentazione di base. Una scheda PCI DAQ con uscite analogiche (AO) e ingressi analogici (AI) sincronizzati gestisce sia la modulazione laser che l'acquisizione dati. In modo da utilizzare l'intera dinamica dell'uscita della scheda, è usato un divisore di tensione (VD) per ridurre il livello del segnale prima che i segnali di modulazione raggiungano il driver del laser. Il laser DFB lavora attorno ad una lunghezza d'onda di emissione di 760 nm. La luce diffusa dal bersaglio viene rivelata dal fotodiodo, la cui corrente viene amplificata e convertita da un amplificatore di transimpedenza (TIA). Il segnale di tensione risultante u(t) è campionato coerentemente e successivamente elaborato.

La sorgente di luce utilizzata è un laser DFB (*distributed feedback*) (EYP-DFB-0760-00040-1500-TOC03-0000, EagleYard Photonics) con lunghezza centrale di emissione λ_C = 760 nm; il fascio di luce emesso è poi collimato da un'apposita lente (C340TM-B, Thorlabs), con focale F = 4.03 mm e apertura numerica NA = 0.62. La modulazione del laser e l'acquisizione dati sono gestite da una scheda PCI DAQ (NI USB-6251, National Instruments) con uscite ed ingressi sincronizzati. Il segnale di modulazione è inviato al driver di corrente (LDC 200, Thorlabs), mentre un controllore di temperatura (TED 200, Thorlabs) mantiene la temperatura del chip laser stabile. Per la rivelazione della luce diffusa sono stati utilizzati dei fotodiodi amplificati (PDA36A, Thorlabs). I risultanti segnali di tensione sono campionati coerentemente dalla scheda e immagazzinati sul disco per la successiva elaborazione.

Con l'utilizzo di un bersaglio diffondente si vuole simulare la misura fatta su una vaschetta alimentare per frutta o per carne, la cui parte superiore è tipicamente sigillata da una pellicola sottile e trasparente. In questa applicazione si pensa infatti di puntare il laser verso il fondo della confezione in modo che il fascio attraversi la pellicola per poi andare a rivelare la luce diffusa dal fondo con un fotodiodo posto in prossimità del laser. Il segnale così rivelato conterrà l'informazione necessaria per risalire alla concentrazione di ossigeno all'interno della confezione alimentare.

Il programma che comanda la scheda è stato scritto in C ed è lanciato dal prompt dei comandi del pc collegato alla scheda tramite USB. Prima di eseguire la misura si possono impostare alcuni parametri, come ad esempio il numero di scansioni da effettuare, le frequenze di modulazione, la profondità di modulazione e la frequenza di campionamento (dettagli in paragrafo 4.1). La scelta deve essere fatta in modo che le frequenze di modulazione e il numero di scansioni effettuate soddisfino i criteri del campionamento coerente. Sono stati attivati due canali analogici di ingresso, per poter eseguire anche la misura differenziale (vedi paragrafo 4.2).

Terminata una misura viene lanciato automaticamente un altro programma scritto in C (listato in appendice B.1) che compie alcune elaborazioni sul segnale acquisito, come ad esempio l'estrazione del segnale ad una certa armonica. Alternativamente le elaborazioni possono essere eseguite in Matlab a partire dal segnale grezzo.

3.1.2 Componenti

Le specifiche tecniche dei componenti utilizzati sono elencate qui di seguito, per il laser DFB, per il fotodiodo e per la scheda PCI DAQ.

Tab. 3.1: specifiche tecniche del laser DFB a $T_{LD} = 25^{\circ}$						
Parametro	simbolo	unità di misura	minimo	tipico	massimo	
Temperatura di lavoro del chip laser ⁸	T_{LD}	°C	15		40	
Corrente di alimentazione	I_F	mA			100	
Potenza ottica di uscita	Popt	mW	10		40	
Lunghezza d'onda di emissione centrale	λ_C	nm	759	760	761	
Larghezza spettrale (FWHM)	Δv	MHz		2		
Coefficiente lunghezza d'onda - temperatura	dλ∕dT	nm/K		0.06		

3.1.2.1 Laser DFB

⁸ Misurata dal termistore integrato.

Coefficiente lunghezza d'onda - corrente	dλ∕dI	nm/mA		0.003	
Slope efficiency ⁹	S	W/A	0.6	0.8	1.0
Rapporto di soppressione dei modi laterali	SMSR	dB	30	45	
Modo spaziale (trasversale) ¹⁰				TEM ₀₀	

Output Power vs. Current



Fig. 3.2: Laser DFB: potenza ottica di uscita Popt (traccia blu), tensione di uscita (traccia nera) e corrente del fotodiodo interno (traccia rossa) in funzione della corrente di alimentazione I_F (a sinistra). Spettro di emissione con indicati la lunghezza d'onda centrale λ_c , la FWHM (full width at half maximum) $\Delta \lambda$ e il SMSR (sidemode suppression- ratio) (a destra).

La sorgente di luce utilizzata è diodo laser al GaAs di tipo DFB dotato di un fotodiodo interno per il monitoraggio della potenza, di un TEC (thermoelectric cooler) per il controllo della temperatura del chip laser e di un termistore per la sua rivelazione. L'andamento della potenza ottica di uscita Popt in funzione della corrente di alimentazione I_F e lo spettro di emissione sono dati in fig. 3.2. Le caratteristiche del laser sono raccolte nella tabella 3.1.

⁹ È la pendenza della curva della potenza ottica di uscita P_{opt} in funzione della corrente di alimentazione I_F . ¹⁰ Il campo elettrico E è parallelo all'asse maggiore dell'alloggiamento.

3.1.2.2 Fotodiodo

Il PDA36A è un rivelatore al silicio amplificato e con guadagno modificabile, con area attiva di 13 mm², adatto per la rivelazione di segnali con lunghezza d'onda compresa tra 350 nm e 1100 nm. Il guadagno può essere modificato ruotando un interruttore su 8 posizioni, a passi di 10 dB, tra 0 e 70 dB. È importante notare che la larghezza di banda diminuisce all'aumentare del guadagno. La *responsivity* ¹¹ del fotodiodo è rappresentata in figura 3.3, mentre le sue caratteristiche tecniche sono elencate in tabella 3.2. Le prestazioni per diverse impostazioni di guadagno sono invece riassunte in tabella 3.3.



Fig. 3.3: *Responsivity* del fotodiodo in funzione della lunghezza d'onda del segnale rivelato. La lunghezza d'onda di interesse è attorno ai 760 nm.

Tab. 3.2: specifiche tecniche del fotodiodo					
Parametro	simbolo	unità di misura	minimo	tipico	massimo
Lunghezza d'onda segnale rivelato	λ	nm	350		1100
Lunghezza d'onda di picco	λ_p	nm		970	
<i>Responsivity</i> di picco (a λ_p)	R_p	A/W		0.65	
Tensione di uscita	Vout	V	0		10
Corrente di uscita	Iout	mA			100

¹¹ La *responsivity* misura la corrente elettrica in uscita su potenza ottica in ingresso [A/W].

Tab. 3.3: prestazioni del fotodiodo per le diverse impostazioni del guadagno							
Impostazione del guadagno	guadagno [V/A]	bandwidth [kHz]	rumore (rms ¹²) [μV]	$NEP^{13} (a \lambda_p) [W/Hz^{1/2}]$			
0 dB	$1.51 \cdot 10^{3}$	$17.0 \cdot 10^3$	530	$7.7 \cdot 10^{-11}$			
10 dB	$4.75 \cdot 10^3$	$12.5 \cdot 10^3$	300	$1.4 \cdot 10^{-11}$			
20 dB	$1.50 \cdot 10^4$	$2.1 \cdot 10^3$	300	3.0.10-11			
30 dB	$4.75 \cdot 10^4$	785	270	$1.7 \cdot 10^{-12}$			
40 dB	$1.51 \cdot 10^5$	320	300	1.9.10 ⁻¹²			
50 dB	$4.75 \cdot 10^5$	100	480	$2.2 \cdot 10^{-12}$			
60 dB	$1.50 \cdot 10^{6}$	37.5	840	$1.7 \cdot 10^{-12}$			
70 dB	$4.75 \cdot 10^{6}$	12.5	$1.41 \cdot 10^{3}$	$2.1 \cdot 10^{-12}$			

3.1.2.3 Scheda PCI DAQ

Questa scheda è dotata di 16 ingressi analogici, di 2 uscite analogiche e di 24 ingressi/uscite digitali. In questo lavoro sono stati utilizzati una uscita analogica per inviare il segnale di modulazione al driver di corrente e sono stati attivati due ingressi analogici, uno per il canale di misura e uno, se necessario, per il canale di riferimento. Le principali caratteristiche tecniche sono riportate in tabella 3.4.

Tab. 3.4: specifiche tecniche della scheda PCI DAQ					
Parametro	unità di misura	ingressi analogici	uscite analogiche		
Numero di canali		16	2		
Frequenza di campionamento/aggiornamento	MS/s	1.25	2.86		
Risoluzione	bits	16	16		
Tensioni massime	V	-10/+10	-10/+10		
Tensioni minime	V	-0.05/+0.05	-5/+5		

¹² root mean squared
¹³ La NEP (noise-equivalent power) è una misura della sensibilità del fotodiodo. È definita come la minima potenza di segnale rivelabile su radice quadrata di larghezza di banda.

3.2 Elaborazione dei segnali

Come descritto nel paragrafo precedente, il sistema acquisisce una versione amplificata dell'uscita del fotodiodo. A differenza della WMS tradizionale, dove un amplificatore *lock-in* è usato per monitorare un singolo canale di frequenza, con la dWMS i dati acquisiti contengono informazioni su tutte le armoniche.

Un esempio di segnale grezzo acquisito u(t) con il suo spettro di Fourier corrispondente è mostrato rispettivamente in figura 3.4(a) e 3.4(b). I passi di elaborazione iniziali sono fatti nel dominio di Fourier:

$$U(\omega) = \mathcal{F}\{u(t)\} \tag{3.1}$$

Come può essere visto in figura 3.2(b), armoniche della frequenza di modulazione ω_{mod} appaiono nello spettro di Fourier come picchi separati. Per studiare una specifica armonica *n* della frequenza di modulazione ω_n , il segnale ha bisogno semplicemente di essere filtrato con un passa-banda. Questo filtraggio è eseguito nel dominio della frequenza usando un filtro super-Gaussiano centrato a $+\omega_n$ con larghezza $\delta\omega$. Questa operazione è descritta nell'eq. 3.2 e il segnale risultante è indicato come $U_{nf}(\omega)$:

$$U_{nf}(\omega) = U(\omega) \cdot exp\left(-\left(\frac{\omega - n \cdot \omega_n}{\delta\omega}\right)^8\right)$$
(3.2)

Per studiare il contenuto in frequenza attorno a ω_n , si trasla U_{nf} in banda base:

$$V_{nf}(\omega) = U_{nf}(\omega + n \cdot \omega_n)$$
(3.3)

e si esegue una trasformata di Fourier inversa:

$$v_{nf}^{*}(t) = \mathcal{F}^{-1}\{V_{nf}(\omega)\}$$
 (3.4)

Il segnale risultante dipendente dal tempo $v_{nf}^*(t)$ è complesso e può essere studiato nel piano di Gauss: Come esempio in figura 3.4(c) sulla parte sinistra sono riportati i segnali



alle prime tre armoniche nel piano complesso mentre sulla parte destra sono rappresentate le relative componenti immaginarie in funzione del tempo.

Fig. 3.4: (a) Segnale grezzo in uscita dal fotodiodo (media di 100 scansioni consecutive) per una misura su un cammino di circa 1 m in aria senza bersaglio interposto. La frequenza di campionamento è $f_{samp} = 500$ kS/s, la $f_{scan} = 20$ Hz e la $f_{mod} = 20$ kHz. La RAM è chiaramente visibile come segnale sinusoidale sovrapposto all'onda triangolare. La conca presente a metà rampa è dovuta all'attraversamento della riga di assorbimento. (b) il modulo dello spettro del segnale, che mostra le prime tre armoniche 1*f*-3*f* (traccia blu) e filtro super-gaussiano sintonizzato alla seconda armonica (traccia rossa). Si noti che la componente 1*f* è dominata dalla RAM (c) rappresentazione del segnale alla prima armonica 1*f*, alla seconda armonica 2*f* e alla terza armonica 3*f* nel piano di Gauss (colonna a sinistra). Rappresentazione della componente immaginaria del segnale alla prima armonica 1*f*, alla seconda armonica 2*f* e alla terza armonica 3*f* in funzione del tempo (colonna a destra).

Nel piano di Gauss, un segnale puramente sinusoidale apparirebbe come un singolo punto. L'ampiezza del segnale è data dalla distanza dall'origine, e la sua fase è data dall'angolo rispetto, ad esempio, all'asse reale. Nel caso ideale (caratteristiche di accordabilità lineare), il grafico fase-ampiezza mostrerà quindi valori lungo una linea (pure variazioni di ampiezza e salti di 180° nella fase).

Per la prima armonica 1*f*, la linea avrà un offset significativo dovuto alla RAM del laser (la modulazione di frequenza del laser è accompagnata dalla modulazione di potenza). Per le armoniche superiori non è visibile la RAM, e quindi la WMS è idealmente libera da offset e la linea attraverserà l'origine.

E' importante realizzare che un grafico sul piano complesso con valori lungo una linea non garantisce un buon rapporto segnale-interferenza. La ragione è che tutti i profili di trasmissione, non soltanto di assorbimento del gas, danno origine a grafici fase-ampiezza su una linea (incluse le frange di *etalon* e altri effetti di interferenza che limitano tipicamente la TDLAS).

Siccome nei calcoli è usata la DFT (*discrete Fourier transform*), è importante campionare un numero intero di periodi di modulazione, questo perché l'algoritmo DFT prevede in ingresso un segnale periodico. In altre parole, l'algoritmo espande il segnale in ingresso in una sovrapposizione lineare di funzioni seno e coseno ortonormali, che sono periodiche con l'intervallo di campionamento. Se l'algoritmo viene alimentato con un numero frazionale di periodi di modulazione, la frequenza di modulazione e le sue armoniche non saranno proiettate sulle funzioni sinusoidali e i canali delle armoniche non potranno essere separati chiaramente. Questo requisito sarà soddisfatto per tutte le frequenze sorgenti, incluse le bande laterali, solo se sono campionati periodi completi di scansione e se la frequenza di campionamento è ancora un multiplo esatto della frequenza di scansione.

BIBLIOGRAFIA

- Märta Lewander, Zuguang Guan, Katarina Svanberg, Sune Svanberg and Tomas Svensson, Lund University - Department of physics and Department of oncology, Lund, Sweden, *Clinical system for non-invasive in situ monitoring of gases in the human paranasal sinuses*, Optics express, vol. 17, no. 13, 2009.
- Mats Andersson, Linda Persson, Tomas Svensson and Sune Svanberg, Lund University - Atomic physics division, Lund, Sweden, *Flexible lock-in detection* system based on synchronized computer plug-in boards applied in sensitive gas spectroscopy, Review of scientific instruments, no. 78, 2007.
- T. Fernholz, H. Teichert, V. Ebert, Universität Heidelberg Physikalisch-Chemisches Institut, Heidelberg, Germany, *Digital, phase-sensitive detection for in situ diode-laser spectroscopy under rapidly changing transmission conditions*, Applied physics B, no. 75, 2002.

Capitolo 4

Misure sperimentali

4.1 Impostazione dei parametri

L'impostazione dei parametri consiste nella scelta del punto di lavoro del laser e dei parametri del software che gestisce la misura.

In aggiunta a questo bisogna precisare che deve essere verificato il livello di segnale rivelato al fotodiodo, in modo da ottimizzarne l'utilizzo della dinamica (0-10 V) ed evitarne la saturazione. Per fare ciò si può andare ad agire sul guadagno regolabile o, se possibile, sulla distanza dal bersaglio diffondente.

4.1.1 Punto di lavoro del laser

Per quanto riguarda il laser due sono i parametri che devono essere impostati prima di iniziare una misura: il valore di corrente media di alimentazione ed il valore della temperatura del chip laser.

(a) Corrente media di alimentazione

Il valore di corrente media di alimentazione del laser è impostato sul driver di corrente, e attorno a questo valore andrà poi a sovrapporsi la triangolare della WMS generata dalla scheda. Il laser si accende a 40 mA e la corrente massima è stata limitata a 100 mA, come indicato dal manuale, mentre abbiamo valutato che la triangolare della WMS usata ha una ampiezza picco-picco in corrente di $I_{pp} = 36$ mA. In questa tesi si è sempre utilizzato un valore di corrente media di $I_{Lm} = 75$ mA, in modo da rimanere dentro l'intervallo di operatività del laser ma anche in modo da essere sufficientemente lontani dal valore della corrente di accensione, poiché il laser ha una risposta marcatamente non lineare vicino alla soglia che andrebbe a distorcere il segnale rivelato.

(b) Temperatura del chip laser

La lunghezza d'onda di emissione del laser può essere modificata, oltre che tramite la variazione della corrente di alimentazione, anche tramite la variazione della sua temperatura. Siccome la frequenza di emissione è modificabile più efficacemente in corrente che in temperatura la sua scansione viene normalmente fatta, come già detto, in

corrente. Tuttavia, dopo aver scelto il valore medio di corrente, può essere effettuata una ottimizzazione della temperatura di lavoro, in modo da andare a coprire con la scansione la più intensa riga di assorbimento dell'ossigeno che sia raggiungibile.

La temperatura del chip laser è controllata dal TEC collegato al driver di temperatura, sul quale viene impostato un valore di resistenza (in $k\Omega$) legato alla temperatura (in °C) dalla seguente relazione:

$$R = \frac{10}{exp\left[3892\left(\frac{1}{298} - \frac{1}{(T+273)}\right)\right]} \tag{4.1}$$

Mantenendo la corrente media fissa a $I_{Lm} = 75$ mA e variando la temperatura tra 17°C e 40°C si sono attraversate undici diverse righe di assorbimento (vedi figura 4.1, da destra a sinistra quella segnata è la sesta). La nostra scelta si è focalizzata ovviamente su una delle due righe più intense, in particolare su quella corrispondente ad una temperatura maggiore (pari a 27.2 °C o a 9.08 k Ω) per cui si auspica un guadagno minore del laser e quindi una minore influenza del feedback ottico.



Fig. 4.1: Spettro di assorbimento Hitran dell'ossigeno tra una lunghezza d'onda di 759.3 nm e 762.2 nm. Nel rettangolo rosso è evidenziata la riga di assorbimento utilizzata in questa lavoro di tesi, che si trova attorno a 760.9 nm, individuata con una corrente media $I_{Lm} = 75$ mA e una temperatura di 27.2 °C.

I segnali alla seconda armonica (parte immaginaria) rivelati in corrispondenza delle undici righe di assorbimento sono riportati invece in figura 4.2. Si noti che temperature relativamente troppo basse o troppo alte portano il laser ad operare su zone non lineari della sua caratteristica, producendo distorsioni sulla sommità della triangolare (parte centrale della curva) per le basse temperature e distorsioni sulla base della triangolare (parti laterali della curva) per le alte temperature.

Inoltre, per portare il controllo della temperatura a regime ed evitare che le prime scansioni di una misura diano dei risultati marcatamente diversi dalle successive, il codice prevede l'esecuzione di cinque scansioni a vuoto prima di iniziare l'acquisizione dati.



Fig. 4.2: Segnali alla seconda armonica (parte immaginaria) normalizzati dati dalla media di 100 scansioni per un percorso ottico di circa 2 m in aria senza bersaglio interposto, con una I_{Lm} = 75 mA e temperature tra 17°C e 40°C. Le frequenze impiegate sono: f_{samp} = 500 kS/s, f_{scan} = 20 Hz e f_{mod} = 20 kHz.

4.1.2 Parametri del sofware

La lista dei parametri da impostare nel software prima di iniziare una misura è riportato qui di seguito:

(a) Frequenza di scansione/modulazione e larghezza del filtro

La scansione periodica della riga di assorbimento con la triangolare alla frequenza f_{scan} produce delle bande laterali a $\pm m f_{scan}$, con *m* numero intero, attorno a ciascuna frequenza armonica nf_{mod} , con *n* anch'esso numero intero. La larghezza di banda del filtro deve essere tale da coprire completamente le bande laterali di una specifica portante, altrimenti la caratteristica di assorbimento verrà distorta o soppressa. Di conseguenza è necessario tenere la frequenza di scansione molto bassa per ottenere un SNR elevato usando una larghezza di banda stretta.

La scelta della frequenza di scansione va inoltre ad influenzare la simmetria tra il segnale di assorbimento rivelato con la parte sinistra e quello rivelato con la parte destra della triangolare. Infatti, se la triangolare è troppo veloce il TEC non è in grado di far fronte efficacemente alle repentine variazioni di potenza e quindi di temperatura del laser, per cui alla sommità della triangolare il laser è più caldo che alla base e l'emissione sul fronte di discesa slitta a lunghezze d'onda maggiori rispetto al fronte di salita, provocando un'asimmetria tra il profilo di assorbimento sinistro e destro. L'asimmetria è trascurabile a $f_{scan} = 2$ Hz, mentre diventa evidente a $f_{scan} = 20$ Hz.

La frequenza di modulazione deve essere alta per ridurre il *pink noise* del sistema, che ha una densità spettrale di potenza con andamento secondo 1/*f*. Tuttavia ci sono dei fattori limitanti in questa scelta, quali la larghezza di banda del fotodiodo, che diminuisce all'aumentare del guadagno, e che deve avere un'ampiezza tale da poter contenere il segnale alla seconda armonica, e la frequenza massima di modulazione sostenuta dal laser.

Inoltre, per soddisfare i requisiti del campionamento coerente, la frequenza di modulazione deve essere un multiplo intero della frequenza di scansione, e in questa tesi si è sempre scelto un fattore 1000, con coppia $f_{scan} = 2$ Hz $- f_{mod} = 2$ kHz, per cui è necessario un filtro con larghezza di banda $\Delta f = 150$ Hz o coppia $f_{scan} = 20$ Hz $- f_{mod} = 20$ kHz, per la quale si rende necessario invece un filtro con $\Delta f = 1500$ Hz.

(b) Ampiezza della triangolare e profondità di modulazione

Come già accennato, in questa tesi si è sempre usata una triangolare con una I_{pp} = 36 mA, ampiamente sufficiente per effettuare una scansione completa della riga di assorbimento scelta.

La triangolare di tensione in uscita dalla scheda, la cui ampiezza è decisa con un parametro software, prima di entrare nel driver per essere trasformata in una triangolare di corrente (di ampiezza appunto pari a 36 mA), viene attenuata da un partitore resistivo. Nella prima parte del lavoro di tesi il partitore era stato progettato per ricevere in ingresso una triangolare di tensione con ampiezza picco-picco $V_{pp} = 8$ V, mentre in seguito, per sfruttare maggiormente la dinamica del convertitore D/A (che lavora a ± 10 V) e quindi ridurre l'errore di quantizzazione, il partitore è stato modificato per avere in ingresso una triangolare con $V_{pp} = 16$ V. In questo passaggio ovviamente anche la profondità di modulazione usata deve essere raddoppiata.



Fig. 4.3: Segnali alla seconda armonica (parte immaginaria) normalizzati dati dalla somma di 100 scansioni per un percorso ottico di circa 100 mm in aria con bersaglio interposto a 50 mm, al quale è stata applicata vibrazione meccanica, ottenuti variando la profondità di modulazione *a* tra 0.1 V e 1.5 V. Le frequenze impiegate sono: $f_{samp} = 1$ MS/s, $f_{scan} = 20$ Hz e $f_{mod} = 20$ kHz.

La scelta della profondità di modulazione *a* deve essere fatta in modo da ottenere una buona ampiezza del segnale di assorbimento e al tempo stesso in modo da non provocare una eccessiva distorsione del profilo rivelato. La distorsione è dovuta alla non linearità della caratteristica del laser e si manifesta con due effetti: la presenza di un offset e la comparsa di una curvatura del fondo, che incrementano all'aumentare della profondità di modulazione poiché si va ad utilizzare un intervallo più ampio della curva caratteristica del laser. All'aumentare della profondità di modulazione l'ampiezza picco-picco del segnale di assorbimento incrementa inizialmente per poi calare di nuovo se si va oltre un certo limite.

È stata effettuata una prova per diverse profondità di modulazione, da a = 0.1 V a a = 1.5 V nella prima configurazione del partitore (vedi figura 4.3). Si è scelto di usare una a = 1.6 V per avere un buon compromesso tra ampiezza del segnale di assorbimento e contenimento del contributo di distorsione, anche se non è detto che profondità maggiori

non possano dare prestazioni migliori, dato che le nostre misure non sono interessate al rivelamento pressione e si basano sulla sola misura del valore picco-picco dell'assorbimento.

(c) Frequenza di campionamento

La frequenza di campionamento è un altro parametro che deve essere inserito nel software prima di lanciare la misura. Tipicamente abbiamo usato delle frequenze di campionamento pari a $f_{samp} = 50$ kS/s, 500 kS/s e, raramente, a $f_{samp} = 1$ MS/s.

L'influenza della frequenza di campionamento si è fatta sentire soprattutto quando abbiamo eseguito le misure differenziali, per le quali si rende necessario l'utilizzo di due canali di acquisizione. In questo caso infatti abbiamo notato che il convertitore A/D, che è unico e utilizzato alternativamente dal canale di misura e da quello di riferimento, introduce uno sfasamento temporale tra i due segnali in ingresso. Nella nostra esperienza, si ha che questo sfasamento è maggiore a $f_{samp} = 50$ kS/s che a $f_{samp} = 500$ kS/s ed inoltre la correzione che si può applicare, consistente in uno shift dei vettori dei segnali acquisiti di un opportuno numero di campioni o sottocampioni o analogamente nella moltiplicazione del segnale già demodulato per una costante complessa, è meno efficace nel primo che nel secondo caso a causa di un *jitter* residuo.



Fig. 4.4: Esperimento con T: segnali normalizzati (blu misura, rosso riferimento) dati dalla somma di 10 scansioni per un percorso ottico di 80 mm in aria con bersaglio interposto a 50 mm. Le frequenze impiegate sono: $f_{samp} = 50$ kS/s, $f_{scan} = 2$ Hz e $f_{mod} = 2$ kHz. (a) Segnali alla seconda armonica prima della correzione. (b) Segnali alla seconda armonica dopo la correzione applicata al segnale con traccia rossa (shift di 1 campione sulla matrice di partenza o moltiplicazione del segnale demodulato per una esponenziale complessa con argomento -0.50 rad = -28.80°). (c) Segnali alla seconda armonica (parte immaginaria) prima della correzione. (d) Segnali alla seconda armonica dopo la correzione.

In figura 4.4 è riportato un esperimento in cui si è acquisito con il canale di misura (traccia blu) e con quello di riferimento (traccia rossa) lo stesso segnale, in uscita da un collegamento a T posto sul fotodiodo, per una $f_{samp} = 50$ kS/s. A sinistra ci sono i due segnali senza correzione, a destra invece dopo la correzione (scelta in modo da minimizzare il residuo tra le due tracce) applicata al segnale di riferimento.

La figura 4.5 è relativa allo stesso esperimento ma con una $f_{samp} = 500$ kS/s. Rispetto al caso precedente, si può notare la minore differenza di fase iniziale tra i due segnali e la loro maggiore corrispondenza in seguito alla correzione.



Fig. 4.5: Esperimento con T: segnali normalizzati (blu misura, rosso riferimento) dati dalla somma di 10 scansioni per un percorso ottico di 80 mm in aria con bersaglio interposto a 50 mm. Le frequenze impiegate sono: $f_{samp} = 500 \text{ kS/s}$, $f_{scan} = 2 \text{ Hz}$ e $f_{mod} = 2 \text{ kHz}$. (a) Segnali alla seconda armonica prima della correzione. (b) Segnali alla seconda armonica dopo la correzione applicata al segnale con traccia rossa (shift di ½ campione sulla matrice di partenza o moltiplicazione del segnale demodulato per una esponenziale complessa con argomento -0.025 rad = -1.44°). (c) Segnali alla seconda armonica (parte immaginaria) prima della correzione. (d) Segnali alla seconda armonica dopo la correzione.

(d) Numero di scansioni da mediare

Quando si lancia una misura, il programma acquisisce e somma un certo numero di scansioni consecutive, e questo valore è impostabile sul software. Ci siamo interessati di misure della durata di 5 s oppure di 50 s, che corrispondono rispettivamente a 10 e a 100 scansioni se $f_{scan} = 2$ Hz e rispettivamente a 100 e a 1000 scansioni se $f_{scan} = 20$ Hz.

4.2 Misure differenziali

I fenomeni di interferenza, quali l'*etalon* e soprattutto il *self-mixing*, comportano un disturbo sinusoidale sovrapposto al segnale utile che diventa preponderante se siamo in presenza di percorsi ottici corti con poco ossigeno (vedi fig. 2.1), quali quelli presenti nelle confezioni alimentari. Per la riduzione del disturbo interferenziale si sono utilizzate due tecniche: le misure differenziali, descritte qui di seguito, e la vibrazione meccanica (vedi paragrafo 4.3).

La distanza del bersaglio diffondente dal laser ed il materiale di cui è costituito possono far variare ampiamente l'entità del disturbo da *self-mixing*. Per le nostre misure, cercando di simulare la condizione applicativa più sfavorevole, abbiamo sempre usato come bersaglio un foglio di carta da fotocopie bianco, posto ad una distanza di circa 50 mm dal laser.

4.2.1 Misure differenziali con fotodiodo di riferimento interno

Nel caso ideale il fotodiodo interno di monitoraggio dovrebbe essere sensibile alle sole variazioni di potenza del laser dovute al pilotaggio e, se presente, alla stimolazione da *self-mixing*. Questo lo renderebbe adatto per essere utilizzato come riferimento in una misura differenziale: al segnale di misura proveniente dal fotodiodo esterno che contiene l'informazione sull'assorbimento e sulla modulazione di potenza e affetto da disturbo di interferenza andrebbe sottratto, con le dovute correzioni, il segnale rivelato dal fotodiodo interno, che non contiene l'informazione sull'assorbimento ma soltanto l'informazione sulla modulazione di potenza e sul disturbo indotto da *self-mixing*.

Siccome le risposte dei due fotodiodi sono diverse, come messo in luce dal grafico in fig. 4.6, è stato necessario eseguire un'operazione di fit per riportare i due segnali rivelati sulla stessa curva.

Abbiamo notato inoltre che ad alte frequenze di scansione (es. $f_{scan} = 20$ Hz), oltre ad esserci un'asimmetria tra la lunghezza d'onda di emissione del laser tra rampa ascendente e discendente della triangolare, dovuta ad un ritardo nel controllo della temperatura, c'è un'asimmetria anche nella risposta del fotodiodo, che data la sua vicinanza al chip laser

risente anch'esso della variazione di temperatura che si verifica all'interno di una scansione. L'effetto di questa asimmetria nella risposta si fa vedere nel grafico corrente fotodiodo interno-corrente fotodiodo esterno sotto forma di isteresi, che può però essere sostanzialmente eliminata passando a frequenze di scansione minori (es. $f_{scan} = 2$ Hz).

Il fotodiodo interno infine si è dimostrato sensibile alla luce esterna, probabilmente a causa del suo posizionamento inclinato dietro alla faccetta posteriore del laser.



Fig. 4.6: Risposta del fotodiodo esterno (traccia blu) e di quello interno (traccia rossa) per correnti medie di alimentazione del laser tra 40 mA e 95 mA. Si noti la maggiore non linearità del fotodiodo interno rispetto a quello esterno attorno al punto di lavoro (75 mA).

CONCLUSIONI

Con l'utilizzo del fotodiodo interno si ha che l'asimmetria residua della risposta, la necessità di un fit di correzione e soprattutto la dipendenza dalla luce esterna non permettono di raggiungere il grado di sensibilità di cui abbiamo bisogno nelle nostre misure. Abbiamo quindi deciso di abbandonare questa strada e tentare delle misure differenziali con un fotodiodo esterno come riferimento.

4.2.1 Misure differenziali con fotodiodo di riferimento esterno

Il percorso ottico relativo al fotodiodo esterno di riferimento dovrebbe essere privo di ossigeno, in modo da rivelare un segnale che contenga informazione soltanto sulla componente di disturbo da *self-mixing* del segnale inviato al fotodiodo di misura. Le nostre misure tuttavia sono state eseguite sempre in aria, per avere un'idea iniziale dell'efficacia di questo metodo prima di passare a delle configurazioni più complesse, che possono comprendere l'utilizzo di azoto o di gel trasparente all'emissione laser.

La configurazione adottata (totalmente in aria) è riportata nello schema in fig.4.7:



Fig. 4.7: Schema della configurazione per misure differenziali con fotodiodo di riferimento esterno. I due fotodiodi usati sono identici. Come quello di misura anche il fotodiodo di riferimento ha interposto un diffusore di carta bianca.

Anche il fotodiodo di riferimento è stato dotato di un diffusore di carta interposto, questo con il vantaggio da un lato di avere sull'elemento sensibile una distribuzione uniforme della luce da rivelare e dall'altro lato di poter regolare il livello del segnale in uscita dal fotodiodo variando la distanza del diffusore. Il contributo di *optical feedback* nel laser dato da questo diffusore è trascurabile, poiché il *beam splitter* riflette poche parti percentuali della luce trasmessa ed inoltre per raggiungere il laser la luce retrodiffusa deve essere riflessa di nuovo dal *beam splitter* con un'ulteriore riduzione di intensità.

Come *beam splitter* inizialmente avevamo usato un vetrino da microscopio con spessore 100 µm, ma questo aveva dato problemi di interferenza sul fascio riflesso diretto al fotodiodo di riferimento. Andando a variare l'inclinazione del vetrino (e quindi il suo spessore utile) la manifestazione dell'*etalon* era visibile ad occhio nudo sotto forma di variazione d'intensità dello spot luminoso riflesso. Successivamente si era passati ad un *wedge*, ma anche questo non aveva dato dei buoni risultati, poiché data la scarsa inclinazione delle facce non si riusciva a separare bene i vari fasci riflessi. Alla fine si è scelto di usare una *pellicle* con spessore 2 μ m, che grazie ad un *free spectral range* maggiore e ad una *finesse* minore di quella del vetrino risulta meno sensibile alle variazioni di spessore per diverse inclinazioni e soprattutto meno sensibile alle variazioni di lunghezza d'onda di emissione che si hanno durante una scansione.

Un altro problema che abbiamo sospettato ci possa essere è quello legato all'angolo di inclinazione del *beam splitter*. Siccome il *self mixing* stimola delle variazioni di potenza nel modo principale di emissione e anche nei modi laterali, si vuole che il fascio riflesso raccolga tutte queste variazioni, per avere perfetta corrispondenza tra disturbo nel segnale di misura e disturbo nel segnale di riferimento. La riflessione avviene però in modo diverso a seconda della direzione di polarizzazione del campo elettrico rispetto al piano di incidenza, come riportato in fig. 4.8, e questo significa che dobbiamo tenere l'angolo di inclinazione del *beam splitter* quanto più vicino possibile a zero, cioè quanto più perpendicolare al raggio del laser, in modo che tutti i modi vengano riflessi nella stessa proporzione indipendentemente dalla loro polarizzazione.

 $n_1 = 1.0, n_2 = 2.0$ Brewster's angle R_s R_p Reflection coefficient (%) Angle of incidence θ_i (°)

Fig. 4.8: Esempio coefficienti di riflessione: R_p relativo alla componente del campo elettromagnetico perpendicolare al piano di incidenza e R_s relativo alla componente sul piano di incidenza. L'angolo di Brewster in questo caso è a 64°. La luce viaggia da n_1 a n_2 .

Per il caso della luce all'interfaccia aria-vetro ($n_1 = 1$, $n_2 = 1.5$) l'angolo di Brewster è circa 56°, per cui abbiamo cercato di inclinare la *pellicle* di un angolo inferiore ai 20°, utilizzando uno specchio per deviare il raggio riflesso, che altrimenti sarebbe andato a finire sul bordo del supporto del laser.

Inoltre, per avere che il modo principale venisse ripartito in parti uguali tra la sua componente parallela e quella perpendicolare, il laser è stato ruotato in modo che la direzione di polarizzazione del campo elettromagnetico (che è parallela all'asse maggiore dell'*housing*) formasse un angolo di 45° rispetto al piano di incidenza.

<u>RISULTATI</u>

Il procedimento di misura che abbiamo adottato per andare poi a valutare l'efficacia di questa tecnica consiste nell'esecuzione di serie di quattro prove, ciascuna delle quali è composta da dodici misure lanciate consecutivamente, e ognuna di queste dodici misure a sua volta è data dalla somma di un certo numero di scansioni, impostabile via software. Per ogni misura si ottengono quattro valori di ampiezza picco-picco dell'assorbimento, due per il profilo di assorbimento sulla parte ascendente della rampa e due per quello sulla parte discendente; questi quattro valori vengono poi mediati tra di loro per ottenere un unico valore di assorbimento per ciascuna misura. Per ogni serie si hanno quindi dodici valori di assorbimento sui quali si vanno a calcolare media e deviazione standard, per avere quindi una misura del disturbo presente nei nostri dati.

Nel caso di misure differenziali si hanno valori di media e di deviazione standard per il canale di misura, per quello di riferimento e per il segnale differenziale ottenuto.

Il segnale differenziale può essere ricavato in due modi equivalenti: o andando a demodulare il segnale dato dalla divisione tra il segnale grezzo di misura e quello di riferimento prima della loro normalizzazione oppure andando a sottrarre al segnale demodulato di misura quello demodulato di riferimento, ricavati dopo l'operazione di normalizzazione. In entrambi i casi al segnale grezzo di riferimento viene applicata la correzione di fase indicata nel par. 4.1.2(c); la normalizzazione viene fatta sottraendo al segnale grezzo il suo valore medio e successivamente dividendolo per il valore rms.

Sono state eseguite diverse misurazioni che hanno portato a risultati concordanti. Nelle tabelle qui di seguito sono riportati i risultati di una di queste, nel caso di misure di durata 5 s (10 scansioni) e 50 s (100 scansioni), senza vibrazione e con vibrazione del bersaglio.

Il bersaglio è posto a 48 mm, mentre le lunghezze del percorso ottico di misura e di riferimento sono rispettivamente 79 mm e 116 mm, per cui il percorso ottico associato al segnale differenziale è di 37 mm. Le frequenze in gioco sono: $f_{scan} = 2$ Hz, $f_{mod} = 2$ kHz, $f_{samp} = 50$ kS/s. La configurazione del partitore è ancora quella iniziale (vedi par. 1.4.2(b)) ed il guadagno di entrambi i fotodiodi è impostato a 40 dB. La lente di collimazione è diversa da quella specificata nel par. 3.1.1: si è infatti utilizzata una lente C570TM-B, Thorlabs, con focale F = 2.84 mm e apertura numerica NA = 0.67.

Tab. 4.1: Ripetibilità: serie senza vibrazione del bersaglio e misure da 5 s (10 scansioni)					
	Prova 1	Prova 2	Prova 3	Prova 4	Media
$\sigma_{\rm M} [{ m mm}]$	4.58	5.66	7.46	1.21	4.73
σ _R [mm]	4.07	2.74	2.45	3.28	3.14
σ _D [mm]	2.45	4.61	4.82	3.57	3.86

Tab. 4.2: Ripetibilità: serie senza vibrazione del bersaglio e misure da 50 s (100 scansioni)					
	Prova 1	Prova 2	Prova 3	Prova 4	Media
σ _M [mm]	5.87	4.45	4.51	5.48	5.08
σ_{R} [mm]	1.83	0.99	3.71	2.51	2.26
σ _D [mm]	4.99	3.85	5.34	5.00	4.79

Tab. 4.3: Ripetibilità: serie con vibrazione del bersaglio e misure da 5 s (10 scansioni)					
	Prova 1	Prova 2	Prova 3	Prova 4	Media
$\sigma_{\rm M} [{ m mm}]$	1.19	1.25	1.33	1.24	1.25
σ_{R} [mm]	0.63	1.48	0.79	1.95	1.21
σ _D [mm]	0.66	1.23	1.23	1.32	1.11

Tab. 4.4: Ripetibilità: serie con vibrazione del bersaglio e misure da 50 s (100 scansioni)					
	Prova 1	Prova 2	Prova 3	Prova 4	Media
$\sigma_{\rm M} [{ m mm}]$	0.57	0.72	0.74	0.67	0.68
σ_{R} [mm]	0.85	1.10	1.34	0.76	1.02
σ _D [mm]	0.48	1.09	1.28	0.70	0.89

CONCLUSIONI

Come si può vedere i benefici ottenuti con il differenziale sono inferiori rispetto a quelli ottenuti con la vibrazione. La minore efficacia del differenziale rispetto alla vibrazione è dovuta al fatto che il differenziale va ad eliminare quanto c'è di uguale tra il canale di misura e quello di riferimento ma amplifica quanto c'è di diverso. Le differenze che ci sono tra i due canali possono essere imputabili alla presenza del *beam splitter* e all'elettronica dei due fotodiodi e della scheda. In fig. 4.9(a) è riportato un esempio di misura, nel quale è visibile lo scostamento tipico che si riscontra tra segnale di misura e di riferimento nelle condizioni sperimentali sopra descritte.

In definitiva, questa tecnica non risulta adatta per essere utilizzata all'interno di uno strumento di misura, poiché il costo e soprattutto la difficoltà di realizzazione di un buon canale di riferimento non ne giustificano il modesto miglioramento apportato.



Fig. 4.9: Esempio di misura: somma di 100 scansioni, bersaglio interposto a 48 mm senza vibrazione. Le frequenze impiegate sono: $f_{samp} = 50$ kS/s, $f_{scan} = 2$ Hz e $f_{mod} = 2$ kHz. (a) Segnale di misura (traccia blu) per percorso ottico in aria di 79 mm e segnale di riferimento (traccia rossa) per un percorso di 116 mm. Si noti lo scostamento nel disturbo tra le due tracce. (b) Segnale differenziale risultante, associato ad un percorso di 37 mm.

4.3 Misure con vibrazione meccanica

Per ridurre il percorso ottico in aria da rivelare senza però far scendere la distanza del bersaglio dal laser al di sotto di 50 mm, si è pensato di interporre tra i due un cilindro di plexiglass, della lunghezza di 42 mm e del diametro di 30 mm, a cui è stata applicata la vibrazione meccanica. Una faccia del pezzo di plexiglass è stata tagliata perpendicolarmente al suo asse longitudinale mentre l'altra è stata tagliata con un'inclinazione di 4°, questo per non indurre fenomeni di *etalon*. Inoltre nei vari esperimenti il pezzo è stato inclinato rispetto alla direzione del raggio laser, in modo da evitare di avere una retroriflessione diretta dalla faccia perpendicolare. Sulle facce levigate sono stati incollati dei vetrini da microscopio al fine di limitare la diffusione dovuta alle irregolarità rimaste dopo la levigazione. Lo schema di questa configurazione è riportato in fig. 4.10.

Con la vibrazione meccanica applicata al cilindro di plexiglass si va a variare la lunghezza della cavità ottica tra laser e plexiglass e tra plexiglass e fotodiodo di misura in modo casuale, trasformando così il fenomeno di interferenza da ripetibile a non correlato nel tempo, e il disturbo interferenziale viene poi livellato dall'operazione di media.



Fig. 4.10: Schema della configurazione per misure con vibrazione meccanica applicata ad un pezzo di plexiglass interposto tra laser e bersaglio, usato per ridurre il percorso ottico in aria.

La vibrazione meccanica è ottenuta grazie ad un comune motorino da lettore cd per computer fissi al quale è stato aggiunto un volano piatto di ottone cilindrico eccentrico. Il motorino è stato montato sul supporto del plexiglass o, negli esperimenti al paragrafo 4.2.1, sul supporto del bersaglio. Per ottenere una vibrazione efficace senza aumentare troppo la velocità di rotazione del motorino, abbiamo pensato di aggiungere una guarnizione di gomma tra il pilastro verticale del supporto e quello orizzontale fissato sul banco. In questo modo tutta la vibrazione è accoppiata al plexiglass.

RISULTATI

(a) Prove di ripetibilità con $d_0 = 28.3$ mm

Posizionando il bersaglio a 60 mm dal laser, con un percorso ottico in aria $d_0 = 28.3$ mm, guadagno del fotodiodo impostato a 20 dB e utilizzando le frequenze $f_{scan} = 20$ Hz, $f_{mod} = 20$ kHz, $f_{samp} = 500$ kS/s (usate anche in tutti gli esperimenti successivi) si è eseguita una prova di 80 misure consecutive ciascuna della durata di 5 s (100 scansioni) e poi una prova di 80 misure consecutive ognuna con durata 50 s (1000 scansioni). Per ciascuna misura si sono ottenuti quattro valori picco-picco di assorbimento, da cui si è ricavato un valore medio e si è quindi calcolata la varianza, per ogni prova, prima su 80 valori medi, poi su 40 (mediando a gruppi di 2 valori medi consecutivi) ed infine su 20 (mediando a gruppi di 4 valori medi consecutivi). Le deviazioni standard ottenute sono riportate in tab. 4.5:

Tabella 4.5					
	$\sigma_{100} [mm] \qquad \qquad \sigma_{1000} [mm]$				
80 valori medi	1.33	0.27			
40 valori medi	0.90	0.21			
20 valori medi	0.72	0.18			

Come si può vedere, il miglioramento sulla deviazione standard tende a diminuire con l'aumento della durata di una misura, che è il significato del passaggio a 40 e poi a 20 valori medi. Questo vuol dire che con 50 s siamo vicini al tempo critico di media.

Il grafico in fig. 4.11 ci mostra la persistenza di un disturbo di fondo, identificato dalle righe di color rosso nella parte centrale e laterale, dovuto probabilmente all'interferenza residua non ancora eliminata dalla vibrazione. Un certo contributo al disturbo è sicuramente dovuto all'errore di quantizzazione sul convertitore D/A, poiché in questo
esperimento si doveva ancora passare alla seconda versione del partitore (vedi par. 1.4.2(b)) che ne riduce l'influenza.

L'intera prova, della durata circa 67 min, ha sofferto inoltre della variazione della temperatura ambiente (raffreddamento), come si può vedere dallo spostamento dei profili di assorbimento verso la parte alta della triangolare.



Fig. 4.11: Prova da 80 misure successive ciascuna della durata di 50 s (1000 scansioni), con $d_0 = 28.3$ mm e bersaglio a 60 mm dal laser. Le righe rosse al centro e nelle parti laterali della scansione indicano la presenza di una interferenza residua non eliminata dalla vibrazione e un certo errore di quantizzazione sul convertitore D/A.

(b) Prova di linearità con $d_0 = 28.3$ mm

Queste prove sono state fatte montando il bersaglio, solidale al fotodiodo di misura, su un carrellino dotato di vite micrometrica. Partendo da una distanza di 60 mm dal laser il bersaglio è stato poi allontanato a passi di 2 mm fino a 14 mm dalla posizione iniziale. Per ciascuna posizione è stata fatta una prova da 12 misure, da cui si sono ricavati i valori di deviazione standard riportati in tab. 4.6, con il metodo già usato.

Tabella 4.6									
	0 mm	2 mm	4 mm	6 mm	8 mm	10 mm	12 mm	14 mm	Media
σ ₁₀₀ [mm]	1.04	1.27	1.68	1.77	0.86	2.16	1.68	0.66	1.39
σ ₁₀₀₀ [mm]	0.21	0.42	0.66	0.35	0.33	0.45	0.55	0.68	0.46

Il guadagno del fotodiodo è stato impostato a 20 dB, e si è usata ancora la prima configurazione del partitore di tensione. I valori medi degli assorbimenti picco-picco di ciascuna misura e le rispettive varianze sono stati poi riportati nel grafico in fig. 4.12. Il percorso ottico iniziale stimato sull'intercetta a zero è $d_0 = 28.3$ mm.



Fig. 4.12: Prove da 12 misure successive ciascuna della durata di 50 s (1000 scansioni) fatte spostando il bersaglio, solidale al fotodiodo, a passi di 2 mm a partire da una distanza iniziale di 60 mm dal laser. Il percorso ottico iniziale in aria è d_0 .

(c) Prova di linearità con $d_0 = 14.6$ mm

Queste prove sono le stesse del punto (b), ma con distanza del bersaglio ridotta a 50 mm e percorso ottico iniziale $d_0 = 14.6$ mm. Il guadagno è stato impostato a 10 dB mentre la configurazione del partitore è la seconda, che è quella usata in tutti gli esperimenti seguenti.

Tabella 4.7									
	0 mm	2 mm	4 mm	6 mm	8 mm	10 mm	12 mm	14 mm	Media
σ ₁₀₀ [mm]	0.84	1.19	1.21	0.97	1.23	1.21	2.57	1.38	1.33
σ ₁₀₀₀ [mm]	0.10	0.23	0.28	0.23	0.28	0.23	0.52	0.42	0.28

In tab. 4.7 e nel grafico in fig. 4.13 ci sono i risultati relativi a questo esperimento, mentre in tab. 4.8 e nel grafico in fig. 4.14 ci sono i risultati relativi allo stesso esperimento eseguito però partendo da una posizione iniziale più lontana di 1 mm. I risultati combinati dei due esperimenti sono riportati nel grafico in fig. 4.15.



Fig. 4.13: Prove da 12 misure successive ciascuna della durata di 50 s (1000 scansioni) fatte spostando il bersaglio, solidale al fotodiodo, a passi di 2 mm a partire da una distanza iniziale di 50 mm dal laser. Il percorso ottico iniziale in aria è d_0 .

Tabella 4.8									
	1 mm	3 mm	5 mm	7 mm	9 mm	11 mm	13 mm	15 mm	Media
σ ₁₀₀ [mm]	0.65	1.24	0.95	1.31	1.58	1.52	1.17	1.39	1.23
σ ₁₀₀₀ [mm]	0.19	0.16	0.15	0.10	0.19	0.20	0.28	0.69	0.24



Fig. 4.14: Prove da 12 misure successive ciascuna della durata di 50 s (1000 scansioni) fatte spostando il bersaglio, solidale al fotodiodo, a passi di 2 mm a partire da una distanza iniziale aumentata di 1 mm rispetto all'esperimento precedente. Il percorso ottico iniziale in aria è d_0 .



Fig. 4.15: Combinazione dei risultati ottenuti negli esperimenti riportati in fig. 4.13 e in fig. 4.14.

(d) Prova di linearità con $d_{\theta} = 8.0 \text{ mm}$

In questo esperimento, per raggiungere valori minori di percorso ottico iniziale, abbiamo utilizzato un pezzo di plexiglass diverso, della lunghezza di 50 mm e del diametro di 12 mm. Le facce sono state tagliate come il pezzo più grande già usato, ma mentre ad una faccia è stato incollato un vetrino da microscopio, all'altra è stata incollata direttamente della carta bianca, che funge come usuale da bersaglio diffondente. La modalità di esecuzione delle prove è la stessa degli esperimenti descritti al punto (b) e (c), ma in questo caso è necessario accomodare il guadagno del fotodiodo (da 0 dB a 30 dB) a mano a mano che viene allontanato dal bersaglio. Con questo esperimento si va quindi a verificare anche l'efficacia dell'operazione di normalizzazione. I risultati ottenuti sono riportati in tab. 4.9 e nel grafico in fig. 4.16.

Tabella 4.9										
	0 mm	2 mm	4 mm	6 mm	8 mm	10 mm	12 mm	Media		
σ ₁₀₀₀ [mm]	0.11	0.12	0.17	0.13	0.22	0.23	0.26	0.18		



Fig. 4.16: Prove da 12 misure successive ciascuna della durata di 50 s (1000 scansioni) fatte spostando il fotodiodo a passi di 2 mm con percorso ottico iniziale d_0 . Il bersaglio è fisso e posto a 50 mm dal laser.

(e) Prova di sensibilità con $d_0 = 14.6$ mm

L'esperimento è duale al primo descritto al punto (c), con la sola differenza che lo spostamento qui viene fatto a passi di 200 μ m fino ad arrivare a 1.4 mm dalla posizione iniziale. I risultati ottenuti sono riportati in tab. 4.10 e nel grafico in fig. 4.17.

Tabella 4.10									
	0 mm	0.2 mm	0.4 mm	0.6 mm	0.8 mm	1.0 mm	1.2 mm	1.4 mm	Media
σ ₁₀₀₀ [mm]	0.14	0.10	0.12	0.17	0.27	0.15	0.08	0.16	0.15



Fig. 4.17: Prove da 12 misure successive ciascuna della durata di 50 s (1000 scansioni) fatte spostando il bersaglio, solidale al fotodiodo, a passi di 200 μ m a partire da una distanza iniziale di 50 mm dal laser. Il percorso ottico iniziale in aria è $d_0 = 14.6$ mm.

CONCLUSIONI

Gli esperimenti fatti con la vibrazione meccanica hanno portato a dei risultati molto buoni con maggiore semplicità di realizzazione rispetto alle misure differenziali, rendendo questa tecnica adatta all'applicazione in uno strumento di misura, anche se l'efficienza della vibrazione deve essere meglio investigata, dato che in certe misure all'interno di alcune prove sembra agire con meno efficacia. Il disturbo presente nelle misure inoltre sembra risultare relativo alla lunghezza del percorso ottico, invece che essere una grandezza assoluta indipendente dalla lunghezza. Una possibile ragione potrebbe essere dovuta al fatto che in percorsi brevi la fluttuazione di densità dell'aria contribuisce al disturbo in misura minore.

Conclusioni

I vantaggi apportati dalla realizzazione digitale della TDLAS con WMS sono evidenti nella semplicità di impostazione della misura, effettuata via software, e nella possibilità di effettuare una completa elaborazione dei segnali dopo la loro acquisizione, benefici questi che non era possibile ottenere tramite la tradizionale tecnica *lock-in* realizzata con filtri analogici.

Abbiamo visto che il disturbo di interferenza dovuto all'*etalon* e soprattutto al *selfmixing* per distanze del bersaglio attorno ai 50 mm diventa preponderante sul segnale utile, specialmente se si effettua la misura su percorsi ottici brevi.

Le misure differenziali hanno provato di poter funzionare nella riduzione del disturbo, anche se hanno dimostrato di non essere adatte per l'applicazione ad uno strumento di misura a causa dei miglioramenti modesti apportati a fronte di una difficoltà di realizzazione non indifferente.

La vibrazione meccanica si è rivelata invece uno strumento molto efficace per la riduzione del disturbo interferenziale e al tempo stesso di facile realizzazione, proponendosi come una soluzione ideale per l'utilizzo in un futuro strumento di misura.

Un primo miglioramento del sistema di misura che si potrebbe pensare riguarda l'azione della vibrazione, che dovrebbe essere ottimizzata con lo studio di una configurazione meccanica che ne massimizzi l'effetto.

Inoltre, il convertitore D/A ora come ora non sfrutta bene tutta la sua dinamica, poiché riceve in ingresso l'intera triangolare del segnale, mentre l'informazione che a noi interessa è contenuta nella sola componente sinusoidale. Sarebbe quindi opportuno aggiungere uno stadio amplificatore passa alto prima dell'entrata del segnale nella scheda in modo da filtrare via la triangolare e utilizzare tutta la dinamica del D/A per la sola sinusoidale con relative armoniche.

Infine, un'ulteriore indagine dovrebbe essere condotta sulla profondità di modulazione, per andare ad adottare quella che, nonostante la possibile introduzione di maggiori distorsioni, produca comunque i migliori risultati per il nostro tipo di misura. Correlato a questo aspetto, abbiamo che l'ampiezza della rampa utilizzata nei nostri esperimenti è sovradimensionata, per cui si potrebbe ridurla e andare a vedere i miglioramenti apportati dall'utilizzo di una rampa meno ampia. Rimanendo infatti per un tempo maggiore con la scansione sulla riga di assorbimento si avrebbe anche un aumento della frazione di tempo di integrazione effettivamente utile alla misura.

Appendice A

A.1 WMS per forme di riga gaussiana e lorentziana

Le funzioni di forma di riga gaussiane e lorentziane normalizzate sono state introdotte nella sezione 1.2. La fig. A.1(a) mostra una forma d'onda gaussiana (traccia rossa) e una lorentziana (traccia blu) con HWHM uguali ($\gamma = 0.05$).

Nella WMS, la frequenza di emissione del laser v è modulata da $\Delta v = a \cos(\omega_{mod}t)$. La frequenza di modulazione angolare è $\omega_{mod} = 2\pi f_{mod}$, e la profondità di modulazione è a. Si definisce $\beta = a/\gamma$ indice adimensionale di modulazione, dove γ è la HWHM della funzione di forma di riga. Con la modulazione di v, la forma di riga gaussiana normalizzata diventa:

$$\Gamma_D(\nu, t) = \frac{1}{\gamma_D} \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} exp\left\{-\ln(2) \left(\frac{\nu - \nu_0 - \beta \gamma_D cos(\omega_{mod} t)}{\gamma_D}\right)^2\right\}$$
(A.1)

dove la HWHM è pari a:

$$\gamma_D = \frac{\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2ln(2)kT}{M}}$$
(A.2)

T è la temperatura del gas, *M* è il peso molecolare, v_0 è la frequenza a centro riga, e k_B è la costante di Boltzmann.

La funzione di forma di riga lorentziana normalizzata invece diventa:

$$\Gamma_{C}(\nu,t) = \frac{1}{\gamma_{C}\pi} \frac{\gamma_{C}^{2}}{[\nu - \nu_{0} - \beta\gamma_{L}cos(\omega_{mod}t)]^{2} + \gamma_{C}^{2}}$$
(A.3)

con HWHM pari a:

$$\gamma_C = \gamma_C^0 p \sqrt{\frac{T}{T_0}} \tag{A.4}$$

dove γ_c^0 è il coefficiente di allargamento da pressione (in cm⁻¹/bar), *p* è la pressione del gas (in bar), T_0 èe *T* è la temperatura del gas (in K).

Per indici di modulazione β arbitrari la funzione di forma di riga con modulazione [$\Gamma(v,t)$] si espande in una serie di Fourier di coseni attorno al punto di lavoro \bar{v} :

$$\Gamma(\bar{\nu},t) = \frac{B_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} B_n(\bar{\nu}) cos(n\omega_{mod}t)$$
(A.5)

I termini seno della serie di Fourier possono essere trascurati perché $\Gamma(\bar{\nu},t)$ è una funzione pari del tempo. Sostituendo $\omega_{mod}t = \phi$, il coefficiente di Fourier n^{mo} (n = 0....) è calcolato come:

$$B_n(\bar{\nu}) = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \Gamma(\bar{\nu}, t) \cos(n\phi) d\phi$$
(A.6)

Demodulando il segnale $A(\bar{\nu},t)$ alla seconda armonica ($2\omega_{mod}$), il segnale ottenuto è proporzionale al secondo coefficiente di Fourier $B_2(\bar{\nu})$. Per una funzione di forma di riga gaussiana questo coefficiente è determinato calcolando l'integrale:

$$B_2^G(\bar{\nu}) = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \Gamma_D(\bar{\nu}, t) \cos(2\phi) d\phi$$
 (A.7)

per qualsiasi v della forma di riga. Per una lorentziana l'integrale è:

$$B_{2}^{L}(\bar{\nu}) = \frac{1}{\pi} \int_{0}^{2\pi} \Gamma_{C}(\bar{\nu}, t) \cos(2\phi) d\phi$$
 (A.8)

Per un indice di modulazione $\beta \ll 1$ il segnale è simile alla derivata n^{ma} . Per indici di modulazione $\beta \gg 1$ il segnale risultante è sostanzialmente allargato. In fig. A.1(b) e A.1(c) è mostrata la derivata seconda dello spettro delle funzioni di forma di riga in fig. A.1(a) per diversi indici di modulazione β . Inoltre in fig. A.1(d) è disegnato il valore del segnale a centro riga (v_0) per la derivata seconda come funzione dell'indice di modulazione β . Si può notare che il massimo segnale a centro riga è raggiunto per un indice di modulazione $\beta = 2.2$, indipendentemente dalla funzione di forma di riga.



Fig. A.1: (a) Funzioni di forma di riga gaussiana (traccia rossa) e lorentziana (traccia blu). (b) Derivata seconda dello spettro di una forma di riga gaussiana simulata per diversi indici di modulazione β . (c) Derivata seconda dello spettro di una forma di riga lorentziana simulata per diversi indici di modulazione β . (d) Derivata seconda delle forme di riga gaussiana (traccia rossa) e lorentziana (traccia blu) a centro riga. Il massimo della derivata seconda a centro riga è raggiunta per entrambe le forme di riga con un indice di modulazione di $\beta = 2.2$, il che è dimostrato dall'attraversamento a zero delle derivate d $B_2(v_0)/d\beta$ (tracce tratteggiate).

Appendice B

B.1 Listato del programma per l'elaborazione dei segnali

```
/*
*
   WMSprocess.c
 *
 * Created on: 29-apr-2009
 * Author: Lorenzo Cocola
 */
#include <cxcore.h>
#include <stdio.h>
#include <math.h>
#include "WMSprocess.h"
#include <time.h>
void tf(double datare[], int size, double fc, double bw, int debugmode,
char outfile[], double sampfreq)
{
      long int start,end;
      double dif;
      IplImage* img;
      IplImage* tmp;
      CvScalar s;
      int i;
      double uf;
      double f;
      double cs;
      double bwc;
      CvScalar std, std20;
      CvScalar mean, mean20;
      CvRect rect;
      double min1,min2,max1,max2;
      CvPoint pmin1,pmin2,pmax1,pmax2;
      FILE *ofp;
      double g;
      start=clock();
      uf=sampfreq/size;
      printf("WMS demodulation...\n");
      img=cvCreateImage(cvSize(size,1),IPL_DEPTH_64F,2);
      tmp=cvCreateImage(cvSize(size,1),IPL_DEPTH_64F,1);
```

```
for(i=0; i<size; i++)</pre>
      ł
         s.val[0]=datare[i];
         s.val[1]=0;
         cvSet1D(img,i,s); // set the (i,j) pixel value
      }
      printf("Calculating normalization parameters.\n");
      cvSetImageCOI(img, 1);
      cvCopy(img, tmp, NULL);
      cvAvgSdv(tmp, &mean, &std, NULL);
      cvSetImageCOI(img, 0);
      printf("Calculting FFT.\n");
      cvDFT( img, img, CV_DXT_FORWARD, size );
      if (debugmode==1)
      ł
         ofp = fopen("filtrasf.txt", "w");
      }
      printf("Filtering.\n");
      printf("Frequency unit: %lf Hz\n",uf);
      printf("Bandwidth: %lf Hz\n",bw);
      for(i=0; i<size; i++)</pre>
      {
         s=cvGet1D(img,i);
         f=exp(-pow((((i*uf)-fc)/bw),8));
         g=i*uf;
         if (debugmode==1)
            fprintf(ofp, "%f %f %f\n",
20*log10(sqrt(s.val[0]*s.val[0]+s.val[1]*s.val[1])),f,g);
         }
         s.val[0]=s.val[0]*f;
         s.val[1]=s.val[1]*f;
         cvSet1D(img,i,s);
      }
      if (debugmode==1)
      {
         fclose(ofp);
      }
      cs=fc/uf;
      bwc=bw/uf;
      printf("uf:%lf\n",uf);
      printf("size:%d\n",size);
      printf("cs:%lf\n",cs);
      printf("bwc:%lf\n",bwc);
      for(i=cs; i<cs+(2*bwc); i++)</pre>
      ł
         s=cvGet1D(img,i);
         cvSet1D(img,i-cs,s);
      }
```

```
for(i=cs-(2*bwc); i<cs; i++)</pre>
         s=cvGet1D(img,i);
         cvSet1D(img,size+(i-cs),s);
      }
      s.val[0]=0;
      s.val[1]=0;
      for(i=2*bwc; i<size-(2*bwc); i++)</pre>
      {
         cvSet1D(img,i,s);
      }
      cvDFT( img, img, CV_DXT_INVERSE, size );
      printf("Detecting absorption signal.\n");
      cvConvertScale(img, img, 1/std.val[0],0);
      cvSetImageCOI(img, 2);
      cvCopy(img, tmp, NULL);
      cvAvgSdv(tmp, &mean2o, &std2o, NULL);
printf("alc\n");
      rect.x=0;
      rect.y=0;
      rect.width=size/2;
      rect.height=1;
      cvSetImageROI( tmp, rect );
      cvMinMaxLoc(tmp, &min1, &max1, &pmin1, &pmax1, NULL);
printf("a2c\n");
      rect.x=size/2;
      rect.y=0;
      rect.width=size/2;
      rect.height=1;
      cvSetImageROI( tmp, rect );
      cvMinMaxLoc(tmp, &min2, &max2, &pmin2, &pmax2, NULL);
      printf("%f %f\n",max1-min1, max2-min2);
      printf("%d %d %d %d\n", pmin1.x, pmax1.x, pmin2.x, pmax2.x);
      printf("Segnale: %f\n",std.val[0]);
      printf("Misura (p/p): %f\n",(max1-min1)+(max2-min2));
      printf("Misura (rms): %f\n",std2o.val[0]);
      end=clock();
      dif = end-start;
      printf ("It took %lf seconds to demodulate.\n", dif/CLOCKS_PER_SEC
);
      if (debugmode==1)
      ł
         ofp = fopen(outfile, "w");
         for(i=0; i<size; i++)</pre>
            s=cvGet1D(img,i);
            fprintf(ofp, "%f %f\n", s.val[0],s.val[1]);
         }
         fclose(ofp);
      }
      ofp = fopen("measure.txt", "a");
      fprintf(ofp, "%f\n", (max1-min1)+(max2-min2));
      fclose(ofp);
```

```
ofp = fopen("strength.txt", "a");
fprintf(ofp, "%f\n", std.val[0]);
fclose(ofp);
ofp = fopen("rms.txt", "a");
fprintf(ofp, "%f\n", std2o.val[0]);
fclose(ofp);
```

}