

Dottorato di ricerca in Fisica XXXIII ciclo

Dottoranda: Arianna Elefante

Titolo progetto di ricerca: **SVILUPPO DI SENSORI OTTICI INNOVATIVI PER APPLICAZIONI INDUSTRIALI E BIOMEDICALI**

Tutor: Prof. Vincenzo Spagnolo

## **Relazione finale del primo anno**

### **Attività di ricerca**

L'attività di ricerca svolta durante il primo anno di dottorato è stata incentrata sullo sviluppo di due sensori di gas basati sulla tecnica di spettroscopia fotoacustica a diapason di quarzo (Quartz Enhanced PhotoAcoustic Spectroscopy QEPAS). I punti di forza dei sensori QEPAS, quali elevata sensibilità e selettività, rapidi tempi di risposta, compattezza, permettono il monitoraggio in situ e in tempo reale di tracce gassose per le applicazioni industriale e biomedicali obiettivi del mio progetto di ricerca.

In particolare nel primo anno sono stati studiati, progettati e realizzati due sensori:

- Sensore per il rilevamento di etilene;
- Sensore per il rilevamento simultaneo di due gas, nello specifico metano/vapore d'acqua e ossido nitroso/vapore d'acqua.

Entrambi i sensori utilizzano diapason di quarzo innovativi con geometrie ottimizzate, rispetto ai diapason commerciali, per applicazioni spettroscopiche.

### **Sensore per rivelamento di etilene**

È stato progettato e sviluppato un sensore per il rivelamento di etilene. Le motivazioni per lo sviluppo del sensore sono duplici:

- L'etilene è un gas di interesse per applicazioni in diversi campi che spaziano dal monitoraggio della qualità dell'aria all'industria petrolchimica, includendo anche il monitoraggio del trasporto di cibo per l'industria alimentare. Inoltre, è un composto organico volatile (VOC) presente nell'esperto umano e un bio-marcatore per le patologie infiammatorie. Pertanto la realizzazione e lo studio del sensore rientra a pieno nell'obiettivo proposto nel progetto di ricerca riguardo lo sviluppo di un sensore QEPAS per l'analisi del respiro.
- Con lo scopo di ottenere le performance di rilevazioni migliori, il sensore è stato realizzato a partire da diapason di quarzo, appartenenti a due diverse generazioni di diapason ottimizzate per scopi spettroscopici, accoppiati acusticamente con tubi metallici che fungono da micro-risonatori acustici.

L'apparato sperimentale realizzato è mostrato in Fig. 1.

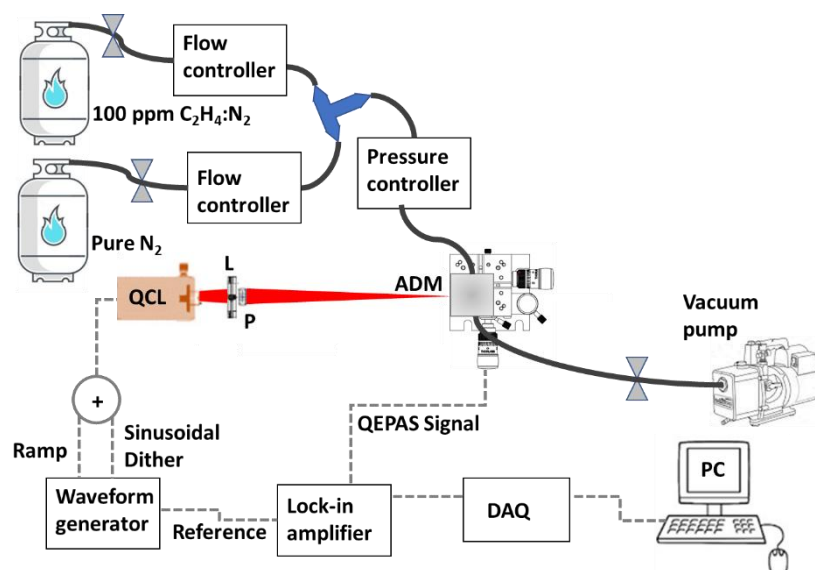


Figura 1: Apparato sperimentale del sensore QEPAS per la rivelazione di etilene

La sorgente laser è un laser a cascata quantica con emissione a  $10.337 \mu\text{m}$ , che permette di rivelare la linea di assorbimento di etilene a  $966.38 \text{ cm}^{-1}$  con forza di oscillatore pari  $2.2 \cdot 10^{-20} \text{ cm/mol}$ . Il fascio è stato focalizzato nel modulo di rivelazione acustica (ADM), una cella contenente il gas al cui interno è posto il diapason di quarzo (QTF-S08-T) e i tubi micro-risonatori aventi lunghezza pari  $12.4 \text{ mm}$  e diametro interno di  $1.59 \text{ mm}$ , che forniscono un aumento del rapporto segnale-rumore di un fattore 60 rispetto alle performance del diapason senza tubi, valore record per il rilevamento QEPAS nel medio infrarosso. Un generatore di forme d'onda è stato utilizzato per modulare la corrente del laser ad una frequenza pari a  $f/2$ , dove  $f = 12462.02 \text{ Hz}$  è la frequenza di risonanza del diapason misurata a  $120 \text{ Torr}$ . L'interazione della radiazione modulata del laser con il gas all'interno dell'ADM causa la generazione di un'onda di pressione che deflette i due rebbi del diapason. La deformazione meccanica genera un segnale di corrente, per effetto piezoelettrico, che viene convertito in un segnale di tensione e demodulato alla frequenza  $f$  utilizzando un amplificatore lock-in, per poi essere acquisito su un PC usando una scheda di acquisizione.

Il sensore è stato calibrato acquisendo il segnale QEPAS in corrispondenza di diverse concentrazioni di etilene; le miscele sono state realizzate partendo da una concentrazione certificata di 100 parti-per-milione (ppm) di etilene ed effettuando diluizioni in  $\text{N}_2$ , ottenendo i risultati mostrati in Fig. 2.

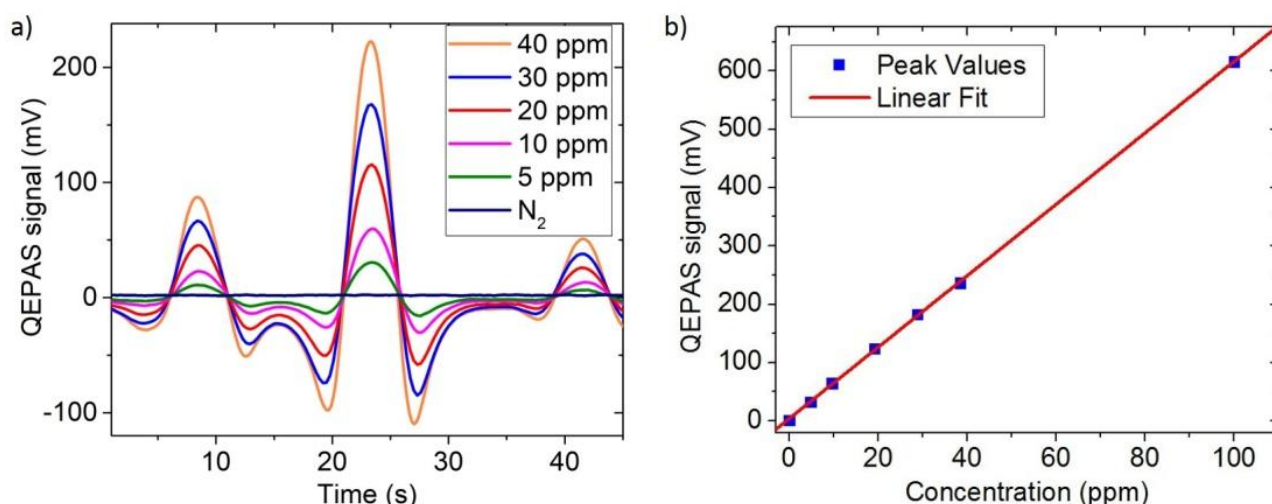


Figura 2. (a) Scansioni spettrali per le diverse concentrazioni di etilene. (b) Valori di picco per ogni concentrazione di etilene e corrispondente fit lineare.

Per ogni diluizione è stato estratto il valore di picco del segnale QEPAS ed è stata ottenuta la curva di calibrazione del sensore mediante un'interpolazione lineare dei valori di picco in funzione della concentrazione di etilene. La curva mostrata in figura 2(b) conferma la linearità del segnale QEPAS, mostrando un  $R^2$  pari a 0.999. Il rapporto segnale-rumore valutato per la concentrazione di 100 ppm con tempo di integrazione di 100 ms è pari a 3420; il limite minimo di rivelazione, corrispondente alla concentrazione di gas che darebbe un rapporto segnale-rumore pari a 1, è di 29 parti-per-miliardo. Infine è stata effettuata un'analisi della varianza di Allan per studiare la stabilità del sensore e le fluttuazioni del livello di rumore al variare del tempo di integrazione del segnale. In Fig. 3 è mostrato il risultato dell'analisi, effettuata sviluppando un programma in ambiente LabView: per un tempo di integrazione di 10 s si è raggiunto un limite ultimo di rivelazione di 10 parti-per-miliardo.

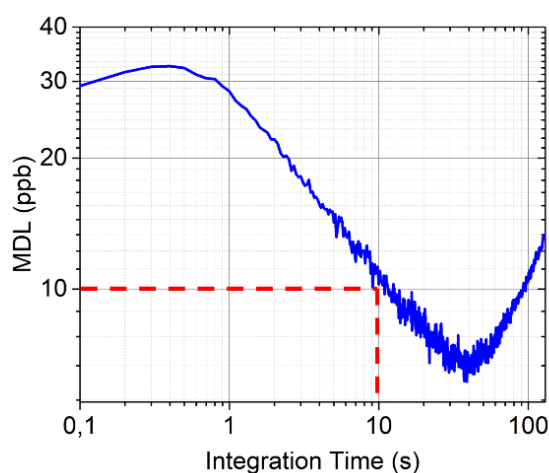


Figura 3: Analisi di varianza di Allan del segnale QEPAS. Per un tempo di integrazione di 10 è stato raggiunto un limite minimo di rivelazione di 10 ppb.

Il sensore descritto è stato progettato in università e realizzato e calibrato presso la MASMEC S.p.A.

## Dual gas-detection

Il rivelamento e la quantificazione di diverse tracce gassose che compongono una miscela è di grande interesse per molteplici applicazioni: monitoraggio ambientale di gas serra, valutazione del rapporto istantaneo della concentrazione di isotopi in una miscela gassosa, e può essere utilizzato nell'analisi del respiro per monitorare diversi bio-marcatori simultaneamente.

Durante il primo anno di dottorato, è stato sviluppato un sensore QEPAS per la rivelazione simultanea di metano/vapore d'acqua e ossido nitroso/vapore d'acqua. Il sensore sfrutta la capacità di diapason innovativi, la cui geometria ha permesso di ridurre la frequenza di risonanza del modo fondamentale ( $f_0$ ) fino a qualche kHz, rendendo accessibile il primo modo overtono ( $f_1$ ) per i sensori QEPAS (dal modello di Eulero-Bernoulli per la predizione delle frequenze dei modi flessurali,  $f_1 \sim 6.2 f_0$ ). E' stato possibile quindi eccitare i due modi flessurali utilizzando due diverse sorgenti laser focalizzate tra i rebbi della QTF, la prima in prossimità dell'unico punto di antinodo del modo vibrazionale fondamentale (vicino all'estremità superiore dei rebbi della QTF) e la seconda nel secondo punto di antinodo del primo modo di overtono (9 mm al di sotto dell'estremità superiore dei rebbi). Le due sorgenti laser utilizzate sono:

- Un laser a cascata quantica (QCL) nel medio-infrarosso con emissione a 7730 nm per rivelare metano e ossido nitroso.
- Un diodo laser nel vicino-infrarosso che emette a 1392 nm per il monitoraggio del vapore d'acqua.

L'apparato sperimentale utilizzato in laboratorio è mostrato in Fig. 4.

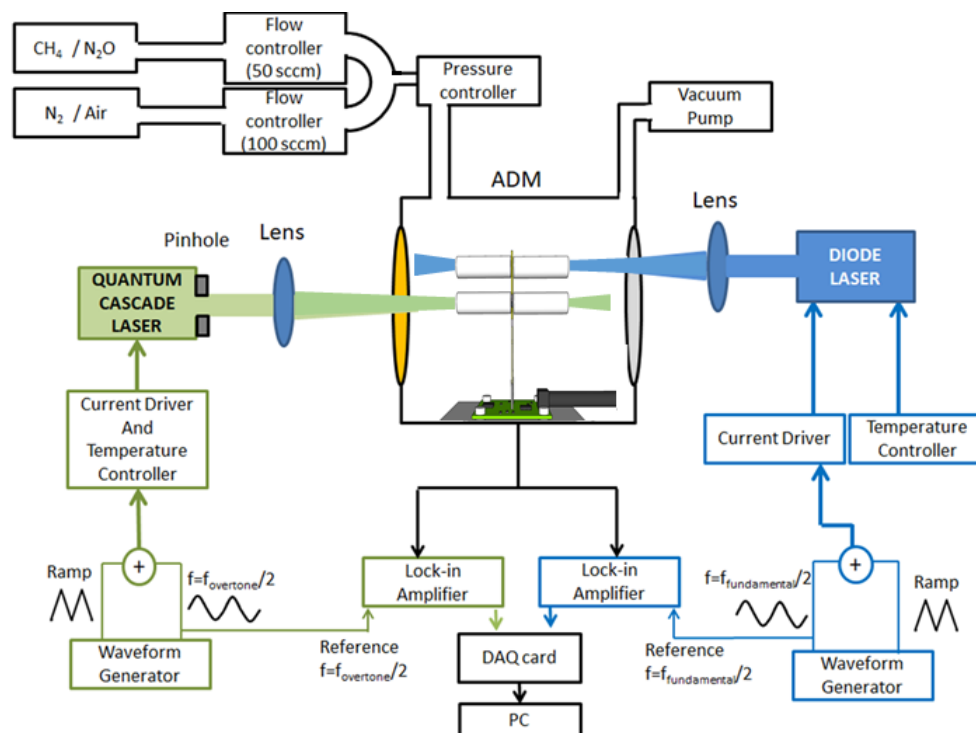


Figura 4: Apparato sperimentale utilizzato per il sensore QEPAS per la rivelazione di  $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{N}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$

del modo fondamentale a  $f_0 = 2871.5$  Hz, rispettivamente. I due laser sono modulati indipendentemente utilizzando due generatori di forma d'onda e il segnale di risposta del diapason viene demodolato simultaneamente a  $f_0$  e  $f_1$  usando due amplificatori lock-in.

E' stato condotto uno studio preliminare per verificare se l'eccitazione simultanea dei due modi vibrazionali avesse effetto sul segnale QEPAS, rispetto al caso in cui solo un modo è eccitato. A tal fine i due laser sono stati modulati in modo da rivelare due righe di assorbimento dell'acqua a  $7181.16\text{ cm}^{-1}$  per il diodo laser e  $1297.18\text{ cm}^{-1}$  per il QCL. In Fig. 5(a) è mostrato il segnale QEPAS demodolato ad  $f_0$  quando solo il modo fondamentale è eccitato (cerchi blu) e quando i due laser eccitano contemporaneamente il modo fondamentale e quello di overtone del diapason. Allo stesso modo, la Fig. 5(b) mostra il segnale demodolato ad  $f_1$  quando solo il modo di overtone è eccitato (cerchi blu) e quando entrambi i modi sono eccitati (quadrati rossi).

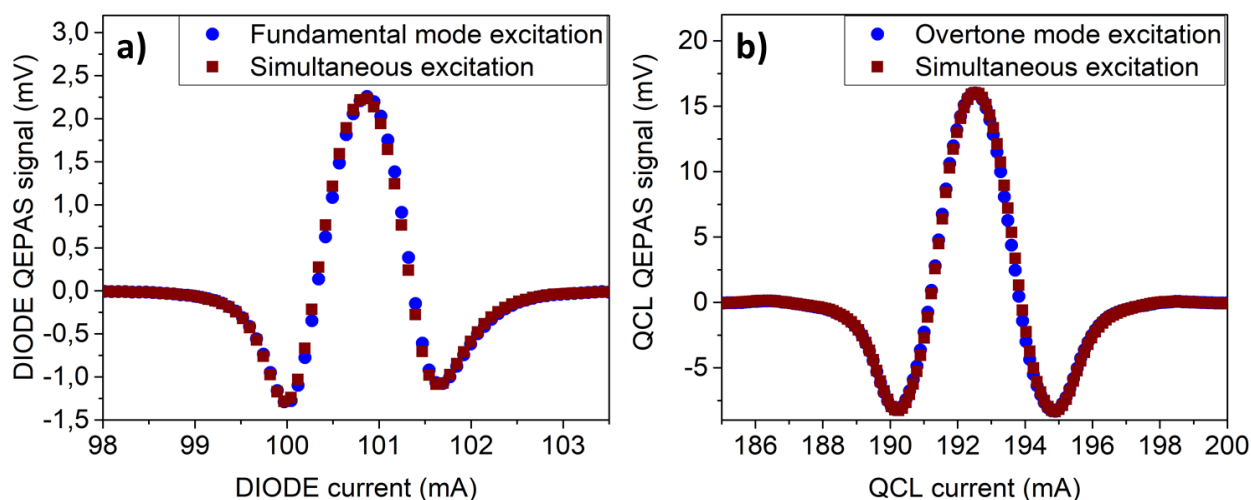


Figura 5: a) Scansione spettrale della linea di assorbimento di vapore d'acqua a  $7181.16\text{ cm}^{-1}$  misurata quando solo il modo fondamentale è eccitato (cerchi blu), e quando entrambi i modi fondamentale e primo overtone sono eccitati (quadrati rossi). (b) Scansione spettrale della linea di assorbimento dell'acqua a  $1297.18\text{ cm}^{-1}$  misurata quando solo il primo modo overtone è eccitato (cerchi blu) e quando entrambi i modi fondamentale e primo overtone sono eccitati (quadrati rossi).

La sovrapposizione delle curve nelle due figure dimostra chiaramente che non c'è effetto di interferenza tra i due modi vibrazionali del diapason. Su questa base, abbiamo potuto eccitare il primo modo di overtone per rivelare  $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O}$  e il modo fondamentale per monitorare il vapore d'acqua. Le linee di assorbimento selezionate del metano e dell'ossido nitroso hanno il picco a  $1297.47\text{ cm}^{-1}$  e  $1297.05\text{ cm}^{-1}$  e ampiezze di linea  $3.9 \cdot 10^{-20}\text{ cm/mol}$  e  $1.7 \cdot 10^{-19}\text{ cm/mol}$ , rispettivamente. Il sensore è stato calibrato diluendo la miscela di 1000 ppm  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  in  $\text{N}_2$ , realizzando miscele con concentrazioni di  $\text{CH}_4$  nel range 50-750 ppm. La pressione ottimale di lavoro è 200 Torr. Allo stesso modo, sono state realizzate miscele di  $\text{N}_2\text{O}$  nell'intervallo di concentrazioni 300-800 ppm, partendo da una miscela certificata di 10000 ppm di  $\text{N}_2\text{O}$  in  $\text{N}_2$ . Le curve di calibrazione in Fig. 6 mostrano il valore di picco, estratto per ogni scansione spettrale della riga di assorbimento, in funzione della concentrazione del gas nella miscela. I risultati confermano la linearità del segnale QEPAS in funzione della concentrazione di gas sia per il metano ( $R^2=0.999$ ) che per l'ossido nitroso ( $R^2=0.998$ ).

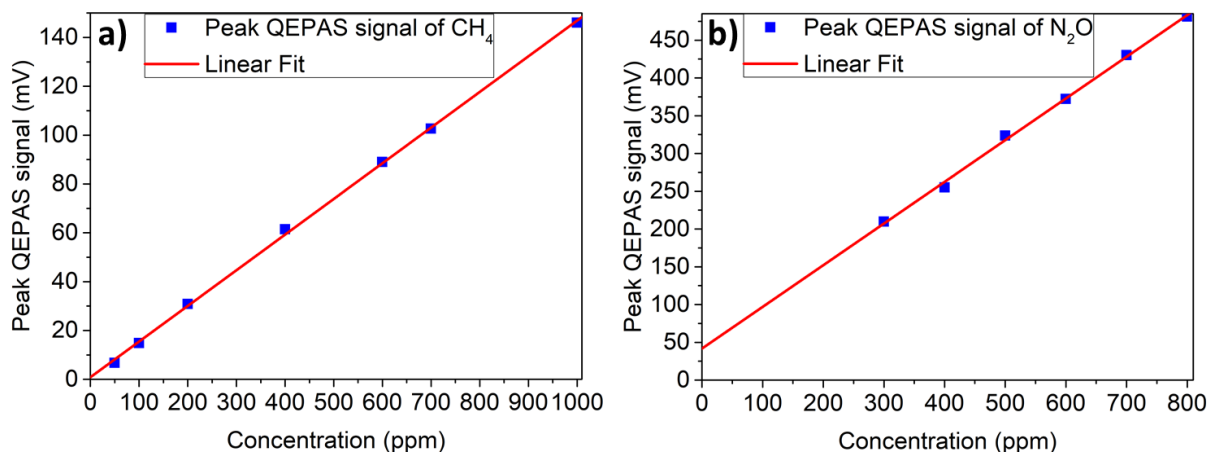


Figura 6: Picco del segnale QEPAS (quadrati blu) in funzione della concentrazione di CH<sub>4</sub>. (b) Picco del segnale QEPAS (quadrati blu) in funzione della concentrazione di N<sub>2</sub>O. Le linee solide rosse sono i fit lineari dei dati sperimentali.

Infine il sensore è stato utilizzato per rivelare simultaneamente CH<sub>4</sub> /H<sub>2</sub>O e N<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O, modulando il QCL per eccitare il primo modo di overtone e rivelare metano o ossido nitroso e il diodo laser per eccitare il modo fondamentale e monitorare la concentrazione di vapore d'acqua. Le miscele di CH<sub>4</sub>:N<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O:N<sub>2</sub> sono state diluite con aria umida per aggiungere vapore acqueo. Le ampiezze di modulazione da applicare alla corrente del diodo laser sono state ottimizzate in modo da massimizzare il segnale QEPAS dell'acqua e al QCL per massimizzare il segnale di metano e ossido nitroso; i valori trovati sono 12mV, 35 mV e 130 mV per H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O rispettivamente. Le scansioni spettrali relative alla rivelazione simultanea di metano/acqua e di ossido nitroso/acqua sono mostrate nelle Figs. 7 e 8, rispettivamente.

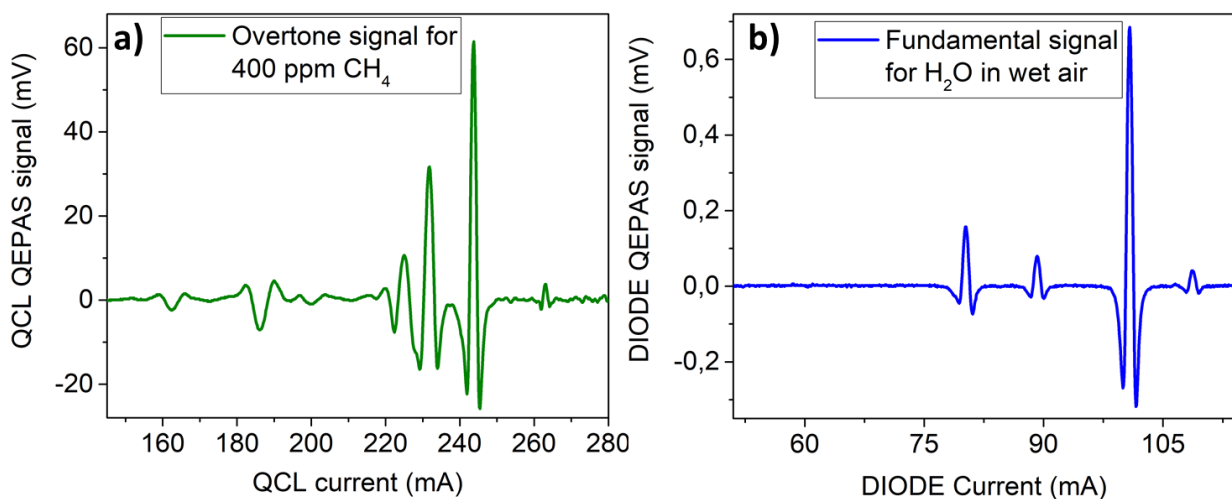


Figura 7: Scansione spettrale QEPAS simultanea per una miscela di 400 ppm di CH<sub>4</sub> in aria umida, a 200 Torr. (a) Segnale del metano rivelato eccitando la QTF al primo modo overtone usando il QCL (b) Segnale del vapore d'acqua rivelato eccitando la QTF al modo fondamentale usando il diodo laser.

La linea di assorbimento del metano selezionata è quella corrispondente ad una corrente del QCL di  $I_{QCL} = 243.7$  mA, a cui corrisponde un segnale QEPAS di picco pari a  $V_{picco} = 61.4$  mV.

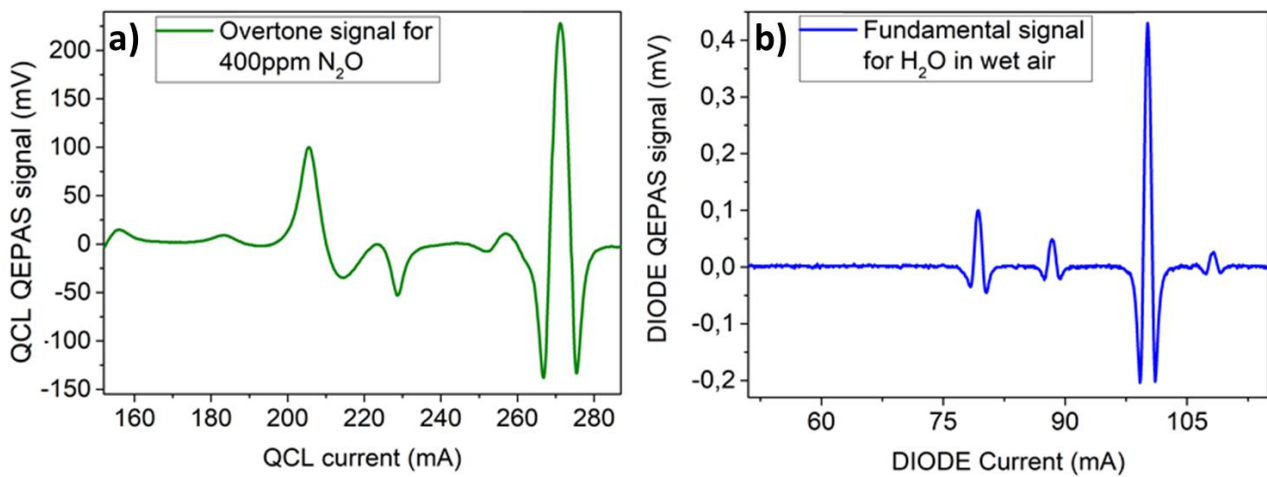


Figura 8: Scansione spettrale QEPAS simultanea per una miscela di 400 ppm di  $N_2O$  in aria umida, a 200 Torr. (a) Segnale dell'  $N_2O$  rivelato eccitando la QTF al primo modo overtone usando il QCL (b) Segnale del vapore d'acqua rivelato eccitando la QTF al modo fondamentale usando il diodo laser.

La linea di assorbimento di ossido nitroso selezionata corrisponde alla corrente di 271.1 mA e mostra un valore di picco di  $V_{picco} = 227$  mV. Dalla stima dei rapporti segnale-rumore, è stato calcolato un limite minimo di rivelazione di 18 parti-per-miliardo e 4.5 parti-per-miliardo per il metano e l'ossido nitroso, rispettivamente, con un tempo di integrazione di 100 ms.

### Percorso formativo

Durante il primo anno ho seguito i seguenti 8 corsi di dottorato:

- 1) Management and knowledge of European research model and promotion of research results;
- 2) Preparing a scientific presentation in English;
- 3) Python;
- 4) Fundamentals in advanced programming using C++ programming language;
- 5) Green Photonics;
- 6) Differential equations and physical phenomena;
- 7) Atom-photon interactions;
- 8) Optical sensors and spectroscopic techniques.

### Obiettivi per il secondo anno di dottorato

A partire dal 1 Marzo 2019 svolgerò l'attività di ricerca presso il centro Thorlabs di Dachau per la durata di un anno, come previsto nel progetto di dottorato industriale. Il principale obiettivo sarà la realizzazione di un sensore QEPAS di  $SF_6$  compatto per rivelare perdite in sistemi mecatronici.

## Pubblicazioni

- M. Giglio, G. Menduni, P. Patimisco, A. Sampaolo, **A. Elefante**, V. M. N. Passaro, and V. Spagnolo, *Damping Mechanisms of Piezoelectric Quartz Tuning Forks Employed in Photoacoustic Spectroscopy for Trace Gas Sensing*, **Phys. Status Solidi A**, 216, 1800552 (2019).
- M. Giglio, **A. Elefante**, P. Patimisco, A. Sampaolo, F. Sgobba, H. Rossmadl, V. Mackowiak, H. W., F. K. Tittel, L. Dong, and V. Spagnolo, Quartz-enhanced photoacoustic sensor for ethylene detection implementing an optimized custom tuning fork-based spectrophone, **Optics Express**, *in press*.

## Proceedings di conferenze

- P. Patimisco, A. Sampaolo, M. Giglio, S. dello Russo, **A. Elefante**, G. Menduni, V. M. N. Passaro, H. Rossmadl, V. Mackowiak, Bruno Gross, Alex Cable, F. K. Tittel, and V. Spagnolo, New generation of tuning forks for quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy, *SPIE OPTO, San Francisco, 2019*.
- G. Menduni, A. Sampaolo, S. Csutak, P. Patimisco, M. Giglio, **A. Elefante**, V. M. N. Passaro, F. K. Tittel, M. Deffenbaugh and V. Spagnolo, Quartz Enhanced Photoacoustic sensors for detection of multiple hydrocarbon and methane isotopes, *SPIE OPTO, San Francisco, 2019*.
- M. Giglio, P. Patimisco, A. Sampaolo, A. Zifarelli, G. Menduni, **A. Elefante**, R. Blanchard, C. Pfluegl, M.F. Witinski, D. Vakhshoori, V. Passaro, F.K. Tittel, and V. Spagnolo, Quartz enhanced photoacoustic spectroscopy employing a distributed feedback quantum cascade laser array for nitrous oxide and methane broadband detection, *SPIE OPTO, San Francisco, 2019*.

## Poster

- **A. Elefante**, A. Sampaolo, P. Patimisco, M. Giglio, G. Menduni, V. Passaro, F.K. Tittel, and V. Spagnolo, Simultaneous dual gas QEPAS sensing of water and methane/nitrous oxide, *SPIE OPTO, San Francisco, 2019*.