

Pietro Malara

Il microspettrometro in una goccia

A Fourier transform microspectrometer in a droplet

CNR - UNO

The logo for 'Il Colle di Galileo' features a circular, textured, light-colored emblem on a dark brown background. The text 'Il Colle di Galileo' is positioned to the right of the emblem, with 'Il Colle di' on the top line and 'Galileo' on the bottom line.

Sommario. Un esperimento svolto presso la sezione di Napoli dell'Istituto Nazionale di Ottica (INO) del CNR ha mostrato la possibilità di effettuare l'analisi spettrochimica di un materiale semplicemente sfruttando l'evaporazione di una goccia di liquido sulla punta di una fibra ottica. Corredato da una speciale procedura di analisi, questo semplice sistema optofluidico equivale ad uno spettrometro a trasformata di Fourier miniaturizzato, dal costo estremamente contenuto e capace di operare automaticamente in assenza di sorgenti di energia.

Parole chiave. Spettroscopia, spettrometro a trasformata di Fourier, optofluidica, fibra ottica.

La capacità di analizzare la distribuzione spettrale di una radiazione elettromagnetica e di rivelarne le modifiche causate dalla sua interazione con la materia è essenziale in tutte le discipline scientifiche. Attraverso lo spettro della radiazione trasmessa, riflessa o emessa da un campione è possibile infatti identificarne la natura o quantificare la presenza di specifiche specie chimiche. Negli ultimi anni, i progressi delle tecnologie di nanofabbricazione e dell'optoelettronica integrata hanno permesso di miniaturizzare i dispositivi per l'analisi spettrale fino alle dimensioni di un chip [1-3], permettendo all'analisi spettrochimica di uscire dai laboratori ed aprirsi al vastissimo campo delle applicazioni in situ.

Come per la loro controparte macroscopica, esistono due principali tecniche alla base dei microspettrometri: la prima consiste nell'utilizzare uno o più elementi dispersivi per dividere la radiazione in diversi canali spettrali e acquisire,

Abstract. An experiment at the National Institute of Optics (INO) of the CNR has shown the possibility of carrying out spectrochemical analysis of a material simply by exploiting the evaporation of a liquid drop on the tip of an optical fiber. Endowed with a proper data analysis procedure, this simple optofluidic system is equivalent to a miniaturized Fourier transform spectrometer, capable of operating automatically and at an extremely low production cost.

Keywords. Spectroscopy, spectrometer, optofluidics, optical fiber sensors.

The ability to analyze the spectral distribution of electromagnetic radiation and to measure its changes upon interaction with matter is essential in all scientific disciplines. Through the spectrum of radiation transmitted, reflected or emitted by a material sample, it is possible to identify its nature or to quantify the presence of specific chemical species. In recent years, advances in nanofabrication technologies and integrated optoelectronics have made it pos-

parallelamente o in successione, l'intensità di ogni canale. L'alternativa è rappresentata dagli spettrometri in trasformata di Fourier (FT). In questi ultimi, la radiazione da analizzare viene inviata ad un interferometro a bracci mobili, la cui scansione genera un segnale oscillante nel tempo (interferogramma). A differenza degli spettrometri dispersivi, nella tecnica FT non esiste una diretta corrispondenza tra segnale acquisito e spettro: ogni elemento dell'interferogramma contiene infatti una parziale informazione su tutta la distribuzione di lunghezze d'onda della radiazione incidente. Lo spettro completo della radiazione in esame può essere estratto solo dopo una scansione completa dell'interferometro, tramite un algoritmo di trasformata di Fourier [4].

È stato dimostrato che proprio questa "delocalizzazione" dell'informazione spettrale negli analizzatori FT genera un grosso vantaggio in termini di risoluzione e rapporto segnale rumore (noto come Felgett advantage [5]). Tuttavia, il prezzo da pagare per tale vantaggio è la necessità di parti meccaniche in movimento, che è al contempo uno dei principali limiti per la robustezza degli spettrometri FT ed un ostacolo non indifferente alla loro miniaturizzazione.

L'esperimento condotto al Cnr-Ino [6] dimostra che l'analisi spettrale con la tecnica FT può essere realizzata dal più semplice dei sistemi microoptofluidici: una goccia poggiata all'estremità di una fibra ottica. La radiazione da investigare, inviata attraverso la fibra ottica, viene parzialmente riflessa prima dall'estremità della fibra e poi dalla superficie della goccia. La sovrapposizione dei due campi retroriflessi all'interno della fibra genera così un segnale di interferenza. Poiché la superficie della goccia recede durante l'evaporazione del

sible to miniaturize the traditionally bulky spectrometers down to the chip size [1-3], allowing spectrochemical analysis to exit laboratories and opening the way to their applications in field.

As with their macroscopic counterpart, there are two main techniques underlying microspectrometers: the first is to use one or more dispersive elements to divide the radiation into different spectral channels and acquire the intensity of each channel in parallel or sequentially. The alternative is represented by Fourier transform (FT) spectrometers. In the latter, the radiation to be analyzed is sent to an interferometer with movable arms, whose scan generates an oscillating signal over time (interferogram). Unlike with dispersive spectrometers, in the FT technique there is no direct correspondence between the acquired signal and the output spectrum: each element of the interferogram in fact contains partial information on the entire distribution of wavelengths of the incident radiation. The full spectrum of the radiation under examination can be extracted only after a complete scan of the interferometer, using a Fourier transform algorithm [4].

It has been shown that this "delocalization" of the spectral information in FT analyzers generates great advantages in terms of resolution and signal to noise ratio (known as the Felgett advantage [5]). However, the price to pay for this benefit is the need for mechanical moving parts, which limit the robustness of FT spectrometers and represent a significant obstacle to their miniaturization.

The experiment conducted at CNR-INO [6] shows that Fourier transform spectral analysis can be performed by the simplest microoptofluidic system, namely a droplet evaporating on the end facet of an optical fiber. The radiation to be investigated, sent through the optical fiber, is

liquido, la differenza di fase tra i campi interferenti varia nel tempo. L'intensità totale retroriflessa nella fibra genera quindi un segnale equivalente a quello di un interferometro in scansione.

Nell'interferogramma retroriflesso è dunque codificata un'informazione spettrale sulla radiazione iniettata nella fibra, estraibile matematicamente con una trasformata di Fourier. Tuttavia, poiché la forma di una goccia e la sua dinamica di evaporazione sono difficilmente controllabili o riproducibili, spettri acquisiti in istanti diversi utilizzando gocce diverse potrebbero non essere consistenti. Ciò renderebbe lo spettrometro inutilizzabile, poiché anche per una semplice misura di trasmissione di un campione materiale, è sempre necessario normalizzare lo spettro della radiazione trasmessa per lo spettro della radiazione incidente, precedentemente acquisito.

Nell'esperimento condotto all'Ino, il problema dell'irriproducibilità della dinamica evaporativa delle gocce è stato affrontato agendo sia sul piano sperimentale che su quello matematico. Un interferogramma "di riferimento" relativo ad una singola lunghezza d'onda, viene registrato in maniera sincrona all'interferogramma della radiazione da analizzare. Confrontando le informazioni contenute nei due interferogrammi è possibile normalizzare con ottima approssimazione tutti i parametri del segnale che dipendono dalla forma istantanea della goccia e dalla sua velocità di evaporazione.

Le caratteristiche degli spettri ottenuti tramite questa tecnica optofluidica dipendono in gran parte dal liquido utilizzato: la sua volatilità determina infatti il tempo di scansione dell'interferogramma, mentre tensione superficiale e adesio-

partially reflected first by the fiber end facet and then by the curved surface of the droplet. The superposition of these two retro-reflected fields inside the fiber generates an interference signal. Since the droplet surface recedes continuously during the evaporation process, the phase difference between the interfering fields varies over time. The total intensity back-reflected in the fiber therefore generates a signal equivalent to that of a scanning interferometer.

The spectral information on the radiation injected into the fiber is therefore encoded in the retroreflected interferogram, and can be extracted mathematically with a Fourier transform algorithm. However, since the droplet shape and its evaporation dynamics are difficult to control or reproduce, the spectra acquired at different times using different droplets may not be consistent. This would make the spectrometer unusable, since even for a simple transmission measurement of a material sample it is always necessary to normalize the spectrum of the transmitted radiation to the previously acquired spectrum of the incident radiation.

In the experiment conducted at INO, the problem of the non-reproducibility of the evaporative dynamics of the droplet was tackled by acting both on experimental and mathematical levels. A "reference" interferogram produced by a single wavelength was recorded synchronously to the main signal to be analyzed. By comparing the information contained in these two interferograms it was possible to normalize all the parameters that depend on the instantaneous droplet shape and its evaporation rate, with excellent approximation.

The characteristics of the spectra obtained by this optofluidic technique largely depend on the liquid used: its volatility determines the scanning time of the interferogram, while its

ne alla superficie della fibra determinano dimensione e forma della goccia, che sono collegati alla risoluzione spettrale.

Gli esperimenti condotti hanno per esempio dimostrato che con una sola goccia di alcool isopropilico è possibile analizzare lo spettro di qualunque radiazione con una risoluzione di 2.6 nm in meno di 100s. Utilizzando l'acqua invece, che grazie alla sua maggiore tensione superficiale forma gocce molto meno schiacciate sulla superficie della fibra, si raggiungono risoluzioni subnanometriche. Tuttavia, poiché una goccia di acqua evapora molto più lentamente, l'acquisizione dell'interferogramma richiede diversi minuti. La finestra spettrale di operatività dello spettrometro optofluidico invece è unicamente limitata dalla componentistica in fibra ottica e dai detector utilizzati. Nell'esperimento dimostrativo condotto all'INO è stata analizzata la trasmissione di dell'acetilene nel range 1400-1650 nm, ma in principio non esistono limitazioni alla finestra spettrale, che può essere estesa o traslata nel medio infrarosso utilizzando fibre ottiche e materiali opportunamente selezionati.

Il principio di rivelazione ottica dimostrato all'INO dimostra dunque la possibilità di realizzare una nuova classe di microanalizzatori di spettro in trasformata di Fourier, in cui l'evaporazione o le forze di capillarità che agiscono spontaneamente su un liquido sono il motore della scansione di un interferometro. La semplicità del meccanismo optofluidico rende tali dispositivi estremamente economici e, grazie all'assenza di parti meccaniche in movimento, capaci di operare automaticamente anche in assenza di sorgenti di energia.

surface tension and adhesion to the fiber surface determine the size of the droplet, which sets the spectral resolution. Experiments have in fact shown that with a single drop of isopropyl alcohol it is possible to analyze the spectrum of any radiation with a resolution of 2.6 nm in less than 100s. On the other hand, when water is used, which thanks to its higher surface tension forms larger drops on the fiber end facet, subnanometric resolutions are achieved. However, since a water droplet evaporates much more slowly, the scan takes several minutes. The operating spectral window of the optofluidic spectrometer is only limited by the optical fiber components and the detectors used. In the demonstration experiment conducted at INO, the transmission of acetylene in the range 1400-1650 nm was analyzed, but in principle there are no limitations to the spectrometer's bandwidth, which can be extended or translated into the mid-infrared using suitably selected materials.

The principle of optical detection demonstrated at INO therefore demonstrates the possibility of creating a new class of Fourier transform spectrum microanalyzers, where evaporation or capillary forces acting spontaneously on the liquid drive the interferometer scan. The simplicity of the optofluidic mechanism makes these devices extremely economical; thanks to the absence of moving mechanical parts, they are also robust and capable of operating automatically even in the absence of energy sources.

Bibliografia

1. Antila, J. et al. MEMS- and MOEMS-based near-infrared spectrometers. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (ed. R.A. Meyers) (2014).
2. Zheng, S. N. et al. Microring resonator-assisted Fourier transform spectrometer with enhanced resolution and large bandwidth in single chip solution. *Nat. Commun.* **10**, 2349 (2019).
3. Le Coarer, E. et al. Wavelength-scale stationary-wave integrated Fourier transform spectrometry. *Nat. Photonics* **1**, 473–478 (2007).
4. Bell, R. *Introductory Fourier Transform Spectroscopy* (Elsevier, 2012).
5. Fellgett, P. B. On the ultimate sensitivity and practical performance of radiation detectors. *J. Opt. Soc. Am.* **39**, 970–976 (1949).
6. Malara, P., Giorgini, A., Avino, S. et al. A self-operating broadband spectrometer on a droplet. *Nat Commun* **11**, 2263 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41467-020-16206-8>

Pietro Malara si è laureato in Fisica all'Università "Federico II" di Napoli e ha conseguito il dottorato di ricerca in metodologie fisiche per l'Ecologia presso l'Università "Vanvitelli". Dal 2012 è ricercatore presso il CNR-Istituto Nazionale di Ottica (INO), sezione di Napoli. Le sue attività di ricerca riguardano principalmente la spettroscopia laser ad alta sensibilità, lo sviluppo di tecniche di interrogazione ad alte prestazioni di sensori in fibra ottica e lo studio delle proprietà e le applicazioni di risonatori ottici solidi e liquidi (pietro.malara@ino.cnr.it)

Bibliography

1. Antila, J. et al. MEMS- and MOEMS-based near-infrared spectrometers. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (ed. R.A. Meyers) (2014).
2. Zheng, S. N. et al. Microring resonator-assisted Fourier transform spectrometer with enhanced resolution and large bandwidth in single chip solution. *Nat. Commun.* **10**, 2349 (2019).
3. Le Coarer, E. et al. Wavelength-scale stationary-wave integrated Fourier transform spectrometry. *Nat. Photonics* **1**, 473–478 (2007).
4. Bell, R. *Introductory Fourier Transform Spectroscopy* (Elsevier, 2012).
5. Fellgett, P. B. On the ultimate sensitivity and practical performance of radiation detectors. *J. Opt. Soc. Am.* **39**, 970–976 (1949).
6. Malara, P., Giorgini, A., Avino, S. et al. A self-operating broadband spectrometer on a droplet. *Nat Commun* **11**, 2263 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41467-020-16206-8>

Pietro Malara graduated in Physics from "Federico II" University of Naples (Italy) and obtained a PhD in physical methodologies for Ecology at "Vanvitelli" University (Caserta, Italy). After a 3-year post-doc focused on the design of quantum cascade lasers (Harvard University, MA) he got a research position at the CNR-National Institute of Optics (INO) in Italy. Since then, his research activities mainly concern high-sensitivity laser spectroscopy, optical sensors, and the study of the properties and applications of optical resonators (pietro.malara@ino.cnr.it)