



Marco Ravarò, Luigi Consolino, Saverio Bartalini

# Spettroscopia e metrologia delle frequenze con la radiazione terahertz

*Spectroscopy and frequency metrology with terahertz radiation*

Istituto Nazionale di Ottica, INO-CNR, Sesto Fiorentino

Laboratorio Europeo di Spettroscopia non Lineare, LENS, Sesto Fiorentino

**Sommario.** È stata sviluppata una tecnica di spettroscopia nella gamma terahertz con un'altissima risoluzione in frequenza, che ha permesso di misurare la frequenza di transizioni molecolari con un'accuratezza di  $10^{-9}$ . Tale sistema si presta inoltre alla realizzazione di misure spettroscopiche in regime di saturazione, con un ulteriore guadagno di due ordini di grandezza in termini di accuratezza.

**Parole chiave.** Laser a cascata quantica terahertz, metrologia delle frequenze, spettroscopia molecolare

La radiazione terahertz copre l'intervallo di frequenze dello spettro elettromagnetico che convenzionalmente va da 0.1 THz a 10 THz, ovvero da 3 mm a 30  $\mu\text{m}$  in termini di lunghezza d'onda, ed è quindi racchiuso tra le regioni delle microonde e dell'infrarosso. Essendo a metà strada tra due gamme spettrali ben distinte, nelle quali la risposta alla radiazione è in genere radicalmente differente, in

Abstract. A spectroscopic technique in the terahertz range with a very high frequency resolution has been developed that makes it possible to measure the frequency of molecular transitions with an accuracy of  $10^{-9}$ . This system can also be employed to perform spectroscopic measurements in saturation regime, with a further gain of two orders of magnitude in terms of accuracy.

Keywords: Terahertz Quantum Cascade Laser, Frequency Metrology, Molecular Spectroscopy

Terahertz radiation covers the frequency range of the electromagnetic spectrum conventionally included between 0.1 THz and 10 THz, that is from 3 mm to 30  $\mu\text{m}$  in terms of wavelength, and is hence comprised between the microwave and infrared regions. Being half-way between two quite distinct spectral ranges, in which the response to radiation is generally different, especially in solid state media, terahertz fields possess specific qualities for a multitude of experimental analytic techniques. Conversely, for the same reason, over the last 30 years

particolare nei mezzi allo stato solido, i campi a frequenza terahertz possiedono delle proprietà peculiari per una moltitudine di tecniche analitiche sperimentali. Per lo stesso motivo, d'altro canto, la generazione e la rivelazione di radiazione terahertz ha richiesto lo sviluppo, negli ultimi 30 anni, di dispositivi e metodologie originali, la cui efficienza è a tutt'oggi ancora lontana da quelle di sorgenti e rivelatori di microonde e di radiazione infrarossa.

L'Istituto Nazionale di Ottica si inserisce in questo contesto con un'attività di ricerca sullo sviluppo di nuovi sistemi di analisi basati sulla radiazione terahertz, dimostrandone l'interesse sia a livello di ricerca fondamentale nel campo della fisica, sia a livello applicativo-industriale in altri campi quali, ad esempio quello biomedico.

In un recente lavoro sperimentale<sup>1</sup>, in collaborazione con il LENS di Sesto Fiorentino e il NEST di Pisa, abbiamo dimostrato il funzionamento di un innovativo sistema per la spettroscopia molecolare nello spettro terahertz, con una risoluzione in frequenza senza precedenti. Le misure spettroscopiche sono tra le applicazioni più promettenti della radiazione nello spettro terahertz, nel quale vengono a cadere famiglie di transizioni molto intense, caratteristiche di molte molecole più o meno complesse. Il sistema che abbiamo sviluppato si basa su un diodo laser a cascata

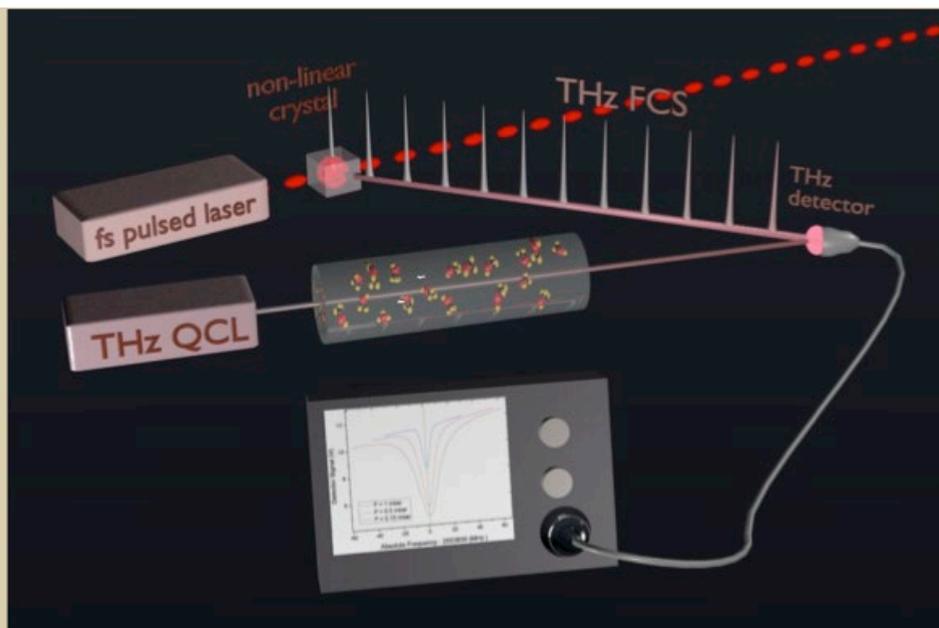


Figura 1. Schema concettuale della misura della frequenza assoluta di una transizione molecolare basata su un laser a cascata quantica (QCL) riferito a un sintetizzatore ottico di frequenze (FCS), entrambi operanti nella regione spettrale del THz.

Figure 1. Conceptual diagram of the measurement of the absolute frequency of a molecular transition based on a quantum cascade laser (QCL) combined with a frequency-comb synthesiser (FCS), both operating in the THz spectral region.

quantica, una delle sorgenti terahertz attualmente più promettenti, che combina compattezza e alta potenza emessa, e su un pettine di frequenze terahertz, ovvero un fascio di radiazione impulsata il cui spettro è composto da righe strette e perfettamente equispaziate che, alla stregua di un righello, permette la misura delle frequenze con estrema accuratezza. Il laser a cascata quantica, alla frequenza di 2.5 THz, grazie all'assistenza del suddetto pettine di frequenze, ci ha consentito di misurare alcune righe di assorbimento del metanolo ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) in fase gassosa con un'accuratezza relativa dell'ordine di  $10^{-9}$ , ovvero di pochi kHz, migliore rispetto a qualsiasi misura preesistente. È da notare che tale accuratezza non è limitata dalle caratteristiche intrinseche del nostro sistema di misura, ma piuttosto da quelle delle transizioni misurate, che ai livelli di pressione del gas utilizzate per la misura, presentano larghezze spettrali di diversi MHz, a causa dell'effetto Doppler. Tuttavia, l'elevata potenza dei laser a cascata quantica, che può raggiungere anche i 100 mW, dà potenzialmente accesso a un insieme di tecniche dette di spettroscopia in saturazione, che permetteranno nel prossimo futuro di superare questa limitazione. Come già dimostrato in altri gamme spettrali, ad esempio nel medio infrarosso, questo approccio sperimentale consente di evidenziare, all'interno di una transizione molecolare, strutture molto più fini e di incrementare sensibilmente, grazie a queste, l'accuratezza nella misura della frequenza della transizione stessa. Attualmente stiamo mettendo a punto degli apparati sperimentali volti a una più semplice implementazione di tali tecniche di misura, e abbiamo di recente dimostrato di poter accedere al regime di saturazione di una transizione del metanolo per mezzo di laser a cascata quantica<sup>2</sup>. L'uso di questi ultimi, combinato a quello

the generation and detection of terahertz radiation has called for original devices and methods the efficiency of which is, to date, still lagging far behind that of microwave and infrared radiation sources and detectors.

The activity of the National Institute of Optics in this context is focused on the development of new systems of analysis based on terahertz radiation, demonstrating their interest for both fundamental research in the field of physics and industrial applications in other fields, including for example the biomedical field.

In a recent experimental study<sup>1</sup>, carried out in collaboration with the LENS of Sesto Fiorentino and the NEST of Pisa, we demonstrated the operation of an innovative system for molecular spectroscopy in the terahertz spectrum, with an unprecedented frequency resolution. Spectroscopic measurements are among the most promising applications of radiation in the terahertz spectrum, which includes families of extremely intense transitions characteristic of many more or less complex molecules. The system we developed is based on a quantum cascade laser, one of the most promising terahertz sources, which combines compactness with high emission power, and a terahertz frequency comb, i.e. a beam of pulsed radiation with a spectrum composed of narrow and evenly-spaced lines which, like a ruler, permits extremely accurate frequency measurements. With the assistance of this frequency comb, a 2.5 THz frequency quantum cascade laser allowed the measurement of a few absorption lines of methanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) in gaseous phase with a relative accuracy of the order of  $10^{-9}$ , i.e. just a few kHz, better than any previous measurement. It should be noted that this accuracy is not lim-

dei pettini di frequenze e di cavità ottiche<sup>3</sup>, sta rivoluzionando la metrologia delle frequenze e la spettroscopia ad alta risoluzione nello spettro terahertz, dando così nuovi mezzi e ulteriore impulso allo studio della struttura delle molecole.

Marco Ravaro. Ricercatore presso l'INO-CNR dal 2012, si occupa di sistemi di generazione, rivelazione, spettroscopia e acquisizione di immagini nello spettro terahertz. La sua attività di ricerca riguarda inoltre il campo dell'ottica non lineare, dell'ottica integrata e della fisica dei semiconduttori.

Luigi Consolino. Ricercatore presso l'INO-CNR dal 2009. Dal 2011 si dedica alla ricerca fondamentale su dispositivi fotonici THz, sviluppando tecniche di spettroscopia THz e di rivelazione di singole specie molecolari, basate su laser a cascata quantica nel THz e sorgenti comb.

Saverio Bartalini. Ricercatore presso l'INO-CNR dal 2006. La sua attività recente ha riguardato principalmente lo studio e la caratterizzazione di laser a cascata quantica nel medio e lontano infrarosso, e lo sviluppo di tecniche di spettroscopia molecolare basate su tali sorgenti. Ha competenze anche nel campo degli atomi freddi, dell'ottica non-lineare e della spettroscopia atomica.

## Note

<sup>1</sup> S. Bartalini, L. Consolino, P. Cancio, P. De Natale, P. Bartolini, A. Taschin, M. De Pas, H. Beere, D. Ritchie, M. Vitiello, and others, "Frequency-Comb-Assisted Terahertz Quantum Cascade Laser Spectroscopy", *Phys. Rev. X* 4, 021006 (2014).

<sup>2</sup> L. Consolino, A. Campa, M. Ravaro, D. Mazzotti, M. Vitiello, S. Bartalini, and P. De Natale,

ited by the intrinsic features of our measurement system, but rather by those of the transitions measured, which at the gas pressure range used for the measurements exhibit spectral widths of several MHz, due to the Doppler effect. Nevertheless, the noteworthy power of quantum cascade lasers, which can be as high as 100 mW, potentially provides access to a set of techniques, such as saturation spectroscopy, which will allow to overcome this limitation in the near future. As already demonstrated in other spectral ranges, for example in the mid-infrared, this experimental approach makes it possible to detect much narrower features within a molecular transition, and consequently to significantly increase the accuracy of the measurement of the transition frequency. We are currently developing experimental apparatus designed for a simpler implementation of these measurement techniques, and we have recently demonstrated that it is possible to access the saturation regime of a methanol transition using a quantum cascade laser<sup>2</sup>. The use of such lasers, combined with that of frequency combs and optical cavities<sup>3</sup>, is revolutionising frequency metrology and high-resolution spectroscopy in the terahertz spectrum, thus providing new means and ulterior input to the study of molecular structure.

Marco Ravaro. Researcher at the INO-CNR since 2012. His interests mainly focus on the generation and the detection of terahertz radiation, as well as on terahertz spectroscopy and imaging. His research activity also relates to the field of non-linear optics, integrated optics and semiconductor physics.

Luigi Consolino. Researcher at the INO-CNR since 2009. Since 2011 he has been carrying out fundamental research on THz photonic devices, developing techniques of THz spectroscopy.

“Saturated Absorption in a Rotational Molecular Transition at 2.5 THz Using a Quantum Cascade Laser”, *Appl. Phys. Lett.* 106, 021108 (2015).

<sup>3</sup> A. Campa, L. Consolino, M. Ravaro, D. Mazzotti, M. Vitiello, S. Bartalini, and P. De Natale, “High-Q Resonant Cavities for Terahertz Quantum Cascade Lasers”, *Opt. Express* 23, 3751 (2015).

copy and for the detection of individual molecular species based on quantum cascade lasers in the THz and comb sources.

Saverio Bartalini. Researcher at the INO-CNR since 2006. His recent activity mainly concerns the study and characterisation of quantum cascade lasers in the mid and far infrared and the development of molecular spectroscopy techniques based on these sources. He also has extensive experience in the field of cold atoms, non-linear optics and atomic spectroscopy.

## Notes

<sup>1</sup> S. Bartalini, L. Consolino, P. Cancio, P. De Natale, P. Bartolini, A. Taschin, M. De Pas, H. Beere, D. Ritchie, M. Vitiello, and others, “Frequency-Comb-Assisted Terahertz Quantum Cascade Laser Spectroscopy”, *Phys. Rev. X* 4, 021006 (2014).

<sup>2</sup> L. Consolino, A. Campa, M. Ravaro, D. Mazzotti, M. Vitiello, S. Bartalini, and P. De Natale, “Saturated Absorption in a Rotational Molecular Transition at 2.5 THz Using a Quantum Cascade Laser”, *Appl. Phys. Lett.* 106, 021108 (2015).

<sup>3</sup> A. Campa, L. Consolino, M. Ravaro, D. Mazzotti, M. Vitiello, S. Bartalini, and P. De Natale, “High-Q Resonant Cavities for Terahertz Quantum Cascade Lasers”, *Opt. Express* 23, 3751 (2015).