UNIVERSITÀ
POLITECNICA
DELLE MARCHE

Facoltà di Ingegneria
Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Elettronica

Analisi e caratterizzazione della efficienza di diffrazione dinamica di un reticolo olografico nanometrico per la rilevazione di molecole di gas

Analysis and characterization of the dynamic diffraction efficiency of a nanometric holographic grating for gas molecule detection

Relatore:
Prof. Andrea Di Donato

Tesi di Laurea di:
Matteo Foria

Correlatori:
Riccardo Castagna
Prof. Daniele Eugenio Lucchetta

Anno Accademico 2025–2026

Indice

1 Introduzione **1**

1.1 Obiettivi della tesi 4
1.2 Composti organici volatili e importanza del loro rilevamento 6
1.3 Sensori ottici per il rilevamento dei VOC 8
1.4 Reticoli olografici per il rilevamento dei VOC e risposta dinamica del sensore 11
1.5 Studi precedenti: parametri cinetici, phasor plot e distribuzioni di tempi di rilassamento 15
1.6 Riferimenti alla spettroscopia a fluorescenza 20

2 Sistema sperimentale e descrizione dei dati **24**

2.1 Principio di funzionamento del sensore basato su reticolo olografico . 24
2.2 Setup sperimentale di misura e acquisizione del segnale 26
2.3 Modello fisico dual-kinetic della risposta del sensore 28
2.4 Motivazione dell'analisi del tratto di rilassamento 32
2.5 Descrizione del dataset sperimentale 34
2.6 Preprocessing dei segnali e selezione della finestra di decadimento . . 36

3 Metodologie di analisi dei decadimenti **40**

3.1 Riepilogo e motivazione delle operazioni di preprocessing in vista dell'applicazione dei metodi di discriminazione dei gas 40
3.2 Fitting mediante somme di esponenziali 42
3.3 Analisi mediante phasor plot 46
3.4 Fitting mediante somme di funzioni di Becquerel 51
3.5 Valutazione della qualità del fitting e selezione del numero di componenti 56
3.6 Parametri estratti per la discriminazione dei gas 61

4 Risultati sperimentali e discussione **65**

4.1 Andamento temporale dell'efficienza di diffrazione per metanolo, etanolo e miscela 65
4.2 Risultati dell'analisi mediante phasor plot 67
4.3 Analisi geometrica del mix rispetto ai gas puri nel piano phasor . . . 73
4.4 Risultati del fitting mediante somme di esponenziali 74
4.5 Risultati del fitting mediante somme di funzioni di Becquerel 79
4.6 Discriminazione di metanolo, etanolo e miscela mediante parametri cinetici 83

4.7 Confronto tra spot piccolo e spot largo 88
4.8 Analisi qualitativa della scelta della finestra e conseguenze attese . . 90

5 Conclusioni **93**
5.1 Sintesi del lavoro svolto 93
5.2 Principali risultati ottenuti 94
5.3 Limiti dell'analisi e sviluppi futuri 96

Bibliografia **101**

Capitolo 1

Introduzione

I composti organici volatili, comunemente indicati con l'acronimo VOC, costituiscono una vasta classe di sostanze chimiche caratterizzate da un'elevata volatilità a temperatura ambiente. Essi sono presenti in numerosi contesti industriali, ambientali, domestici e biologici, e il loro monitoraggio riveste un ruolo di crescente importanza per la tutela della salute umana, della qualità dell'aria e della sicurezza degli ambienti di lavoro. La possibilità di rilevare e discriminare differenti specie volatili a basse concentrazioni rappresenta quindi un tema di notevole interesse scientifico e tecnologico, soprattutto in vista dello sviluppo di sistemi di sensing compatti, economici, rapidi e integrabili in dispositivi portatili o in piattaforme di monitoraggio in tempo reale.
Le tecniche convenzionali per l'identificazione dei VOC, come la gascromatografia e la spettrometria di massa, offrono prestazioni elevate in termini di accuratezza e selettività, ma richiedono generalmente strumentazione complessa, costosa e poco adatta ad applicazioni distribuite o a basso costo. Per questo motivo, negli ultimi anni si è sviluppato un crescente interesse verso sensori alternativi basati su materiali polimerici, sistemi ottici, fibre, reticoli e strutture fotoniche sensibili alle variazioni dell'ambiente circostante [1]. Tra le diverse soluzioni proposte, i sensori ottici basati su reticoli olografici rappresentano una tecnologia particolarmente interessante, poiché consentono di trasformare piccole variazioni dell'indice di rifrazione in variazioni misurabili dell'efficienza di diffrazione. Il principio di funzionamento di questi sensori si basa sull'interazione tra le molecole di gas e la struttura polimerica del reticolo. Quando una sorgente di VOC viene posta in prossimità del grating, le molecole evaporate raggiungono la regione sensibile del sensore e modificano localmente le proprietà ottiche del sistema aria-polimero. In particolare, la diffusione delle molecole nel materiale e la loro presenza nella regione d'aria immediatamente vicina al reticolo producono una variazione dell'indice di rifrazione. Tale variazione si riflette sull'efficienza di diffrazione misurata dal sistema ottico. In questo lavoro il reticolo olografico viene studiato come elemento sensibile, con l'obiettivo di caratterizzarne la risposta temporale in presenza di differenti VOC e di valutarne le potenzialità in termini di selettività. A tale scopo, il grating viene sottoposto a un impulso di gas mediante un opportuno sistema di esposizione e viene analizzata la conseguente evoluzione temporale dell'efficienza di diffrazione. Particolare interesse è rivolto alla

dinamica di rilassamento successiva alla cessazione dell'impulso di gas, poiché essa contiene informazioni sui processi di diffusione, desorbimento e rilassamento delle molecole nel sistema aria-polimero. Il confronto delle risposte ottenute per differenti composti permette quindi di verificare se la dinamica temporale del grating presenti caratteristiche sufficientemente distintive da costituire una base per la discriminazione dei VOC. Tale caratterizzazione rappresenta un passaggio preliminare allo sviluppo di un sistema sensoriale completo.
Una discriminazione basata soltanto sull'ampiezza della risposta ottica può infatti risultare ambigua. Gas differenti possono generare variazioni simili dell'indice di rifrazione o dell'efficienza di diffrazione, soprattutto se presentano proprietà ottiche o concentrazioni comparabili. Inoltre, il valore assoluto del segnale può dipendere da diversi fattori sperimentali, tra cui la concentrazione del gas, la stabilità della sorgente laser, il punto di lavoro del reticolo, la geometria del sistema e le condizioni ambientali. Al contrario, la forma temporale del rilassamento è legata più direttamente ai tempi caratteristici dei processi fisici che governano l'interazione tra VOC e polimero. Per questo motivo, l'analisi dinamica del decadimento rappresenta uno strumento più robusto e informativo per distinguere specie chimiche differenti.
Gli studi su cui si basa questo lavoro mostrano che la risposta temporale di un reticolo olografico esposto a VOC può essere descritta attraverso un modello fisico a due popolazioni, associate rispettivamente alle molecole presenti nella regione d'aria vicina al reticolo e alle molecole diffuse nel polimero [1], [2]. Il sistema dinamico risultante può essere ricondotto a una risposta sovra-smorzata caratterizzata da costanti di tempo legate alla diffusione molecolare e alle perdite verso l'ambiente esterno. In questo quadro, il decadimento del segnale può essere analizzato mediante funzioni esponenziali, ottenendo parametri cinetici utili alla discriminazione dei gas. In particolare, per un gas puro il modello dual-kinetic giustifica l'utilizzo di due esponenziali, mentre nel caso di miscele la risposta può essere interpretata come combinazione dei contributi dinamici dei singoli componenti.
Accanto al fitting esponenziale, la tesi considera anche il metodo del phasor plot, originariamente sviluppato e ampiamente utilizzato nell'ambito della spettroscopia a fluorescenza. In tale rappresentazione, un decadimento temporale viene trasformato in un punto nel piano complesso attraverso il calcolo di due coordinate associate alla componente in fase e in quadratura del segnale. Il punto così ottenuto può essere interpretato come un vettore: la sua distanza dall'origine rappresenta il modulo, mentre la posizione nel piano dipende dalla dinamica temporale del decadimento. I decadimenti mono-esponenziali si collocano sul semicircolo universale, mentre decadimenti multi-componente o distribuiti cadono all'interno di esso [3], [4]. Questa proprietà rende il phasor plot particolarmente utile per visualizzare e confrontare segnali complessi senza dover necessariamente risolvere in modo esplicito tutti i contributi del fitting.
Nel caso analizzato in questa tesi, il phasor plot viene utilizzato per confrontare i decadimenti associati a metanolo, etanolo e alla loro miscela. Ogni misura produce

un punto nel piano phasor e la separazione tra i punti relativi ai gas puri può essere sfruttata per individuare una frequenza di lavoro opportuna. In particolare, la scelta della frequenza viene interpretata come una fase di calibrazione del metodo: si ricerca la frequenza alla quale la distanza vettoriale tra le coppie di punti corrispondenti a metanolo ed etanolo risulta massima. Una volta fissata tale frequenza, i punti relativi alla miscela possono essere studiati rispetto alle regioni occupate dai gas puri, verificando se il comportamento dinamico del mix risulta coerente con una combinazione dei contributi dei due componenti.
Oltre al fitting esponenziale e al phasor plot, viene considerato anche il modello basato sulle funzioni di Becquerel. Tale approccio consente di descrivere il decadimento non necessariamente come somma di un numero finito di tempi discreti, ma come effetto di una distribuzione continua di tempi di rilassamento [5]. Questo aspetto è particolarmente interessante nel caso di sistemi complessi, nei quali il decadimento osservato può derivare da una pluralità di processi non perfettamente separabili. Il modello di Becquerel permette quindi di ottenere distribuzioni di tempi caratteristici, rappresentabili statisticamente tramite curve a campana, che possono essere confrontate tra gas puri e miscele. In tale contesto, l'utilizzo di criteri informativi, come il BIC (Bayesian Information Criterion), risulta utile per selezionare il numero di funzioni di Becquerel necessarie a descrivere il decadimento, poiché per questo modello non esiste una teoria fisica assodata che stabilisca a priori il numero di componenti da utilizzare. Il presente lavoro di tesi si inserisce in questo quadro teorico e sperimentale, con l'obiettivo di analizzare i decadimenti temporali dell'efficienza di diffrazione relativi a metanolo, etanolo e alla loro miscela. L'analisi viene svolta mediante codici MATLAB sviluppati per il preprocessing dei segnali, la selezione della finestra di decadimento, la normalizzazione, il fitting mediante somme di esponenziali, il fitting mediante funzioni di Becquerel e la costruzione dei phasor plot. Particolare attenzione viene dedicata al confronto tra spot piccolo e spot largo, all'influenza della scelta della finestra temporale selezionata e all'interpretazione geometrica del mix nel piano phasor. La tesi non si propone di introdurre un nuovo modello fisico del sensore, ma di applicare e confrontare in modo sistematico differenti metodologie di analisi dei decadimenti temporali su dati sperimentali relativi a gas puri e miscele. In questo senso, il contributo principale del lavoro consiste nell'integrare strumenti modellistici, geometrici e statistici per valutare la capacità discriminante della risposta dinamica del sensore. L'analisi del tratto di rilassamento consente infatti di superare i limiti di una valutazione puramente statica del segnale, valorizzando le informazioni cinetiche contenute nella forma temporale del decadimento. Nel seguito verranno illustrati il principio di funzionamento del sensore, il modello fisico della risposta dinamica, le caratteristiche del dataset sperimentale, le procedure di pre-processing e le metodologie di analisi applicate. Successivamente, verranno discussi i risultati ottenuti per metanolo, etanolo e miscela, mettendo in evidenza il ruolo della dimensione dello spot, della finestra temporale di decadimento, del phasor plot e dei modelli di fitting nella discriminazione dei gas.

1.1 Obiettivi della tesi

L'obiettivo principale di questa tesi è analizzare la risposta dinamica di un sensore ottico basato su reticolo olografico per la discriminazione di composti organici volatili (VOC), con particolare riferimento a metanolo, etanolo e alla loro miscela. Il lavoro si concentra sull'elaborazione dei decadimenti temporali dell'efficienza di diffrazione misurata sperimentalmente, con lo scopo di verificare se la forma del tratto di rilassamento possa essere utilizzata come informazione caratteristica per distinguere gas puri e miscele. La caratterizzazione viene effettuata sottoponendo il reticolo olografico a una perturbazione temporale controllata dovuta alla presenza del VOC, assimilabile a un impulso di gas di durata finita applicato mediante il sistema di esposizione descritto nel Capitolo 2. In analogia con la caratterizzazione dinamica di un sistema mediante un ingresso temporale noto, viene osservata l'evoluzione della risposta del grating durante l'esposizione e, soprattutto, dopo la cessazione della perturbazione. Il tratto di rilassamento successivo alla rimozione della sorgente di gas contiene infatti informazioni sui processi di diffusione, desorbimento e rilassamento caratteristici dell'interazione tra VOC e reticolo. L'analisi di tale risposta temporale consente quindi di verificare se differenti composti producano dinamiche sufficientemente distinguibili da poter essere utilizzate ai fini della selettività. In questo senso, la tesi mira a estrarre l'informazione contenuta nella velocità di decadimento della risposta.

Per raggiungere questo obiettivo, sono stati sviluppati e utilizzati codici MATLAB dedicati all'analisi dei segnali sperimentali. Tali codici, organizzati in una cartella GitHub dedicata che verrà richiamata in bibliografia [6], eseguono le principali operazioni di preprocessing, tra cui la selezione della finestra di decadimento, la correzione della baseline, la normalizzazione dei segnali e la preparazione dei dati per le successive analisi. Particolare attenzione viene posta alla stabilità del segnale acquisito, considerando anche il contributo delle fluttuazioni della sorgente laser e la necessità di ridurre gli effetti del RIN noise attraverso un'opportuna normalizzazione o compensazione del segnale di misura. Oltre a questo, essi utilizzano i dati opportunamente pre-processati per applicare le diverse metodologie approfondite più in dettaglio nel corso della trattazione.

Un primo obiettivo specifico consiste nell'applicare ai decadimenti sperimentali un fitting mediante somme di esponenziali. Tale approccio è direttamente collegato al modello fisico dual-kinetic della risposta del sensore, secondo cui la dinamica del sistema può essere descritta attraverso modi di rilassamento associati alla diffusione delle molecole nel polimero e alle perdite nella regione d'aria vicina al reticolo. Per un gas puro, il modello giustifica l'utilizzo di due esponenziali, mentre nel caso della miscela metanolo-etanolo la risposta può essere interpretata, dal punto di vista fisico, come una combinazione dei contributi dinamici dei due gas puri. L'analisi esponenziale consente dunque di estrarre costanti di tempo o costanti inverse di tempo utili alla descrizione cinetica dei segnali.

Un secondo obiettivo consiste nell'applicare il metodo dei phasor plot ai decadimenti acquisiti. In questa rappresentazione, ogni decadimento viene trasformato in un punto nel piano complesso, le cui coordinate dipendono dalla forma temporale del segnale. Il punto phasor può essere interpretato come un vettore: la sua distanza dall'origine rappresenta il modulo, mentre la sua posizione nel piano è legata alla dinamica del decadimento. Nel lavoro svolto, il phasor plot viene utilizzato per confrontare i punti relativi a metanolo ed etanolo e per determinare una frequenza di lavoro opportuna, scelta in modo da massimizzare la distanza vettoriale tra i punti associati ai gas puri. Una volta definita tale frequenza, i punti relativi alla miscela vengono analizzati rispetto alle regioni occupate dai gas puri, al fine di verificare se il mix assuma una posizione coerente con una combinazione dei due contributi.
Un terzo obiettivo riguarda l'utilizzo delle funzioni di Becquerel per descrivere i decadimenti attraverso distribuzioni continue di tempi di rilassamento. A differenza del modello esponenziale, in cui si assume la presenza di un numero finito di tempi discreti, il modello di Becquerel permette di rappresentare il decadimento come il risultato di una distribuzione di tempi caratteristici. Questo approccio è particolarmente utile nei casi in cui la risposta del sistema non sia riconducibile in modo univoco a pochi contributi esponenziali separati. Nell'ambito della tesi, l'utilizzo del criterio BIC (Bayesian Information Criterion) viene considerato soprattutto per il modello di Becquerel, poiché per tale approccio non esiste una teoria fisica assodata che stabilisca a priori il numero di funzioni necessarie a descrivere un gas puro o una miscela, come invece avviene per il fitting esponenziale.
Un ulteriore obiettivo del lavoro è confrontare i risultati ottenuti con spot piccolo e spot largo. Tale confronto permette di valutare l'influenza della regione illuminata sulla capacità di discriminazione dei gas. La variazione della dimensione dello spot viene considerata come parte di uno studio di variazione parametrica. Per la finestra temporale viene invece svolta un'analisi qualitativa delle conseguenze attese della scelta degli estremi, senza applicare le tecniche di discriminazione a numerose configurazioni alternative. In questo modo è possibile discutere la possibile influenza dei parametri di acquisizione e pre-processing sulle conclusioni ottenute e individuare le condizioni considerate più appropriate per la separazione tra metanolo, etanolo e miscela.
In sintesi, la tesi si propone di costruire una procedura di analisi completa per lo studio dei decadimenti temporali misurati dal sensore, integrando tre approcci complementari: fitting esponenziale, phasor plot e fitting mediante funzioni di Becquerel. Il fitting esponenziale fornisce parametri cinetici direttamente interpretabili alla luce del modello fisico del sensore; il phasor plot consente una rappresentazione geometrica e vettoriale dei decadimenti; il modello di Becquerel permette invece di descrivere la risposta in termini di distribuzioni continue di tempi di rilassamento. Il confronto tra questi metodi ha lo scopo di valutare la loro efficacia nella discriminazione di metanolo, etanolo e miscela, evidenziando vantaggi, limiti e possibili sviluppi futuri dell'approccio proposto.

1.2 Composti organici volatili e importanza del loro rilevamento

I composti organici volatili, indicati comunemente con l'acronimo VOC, comprendono una vasta famiglia di sostanze organiche caratterizzate da una significativa tendenza a passare in fase vapore a temperatura ambiente. Questa proprietà è legata alla loro elevata volatilità e rende tali composti facilmente disperdibili nell'aria, anche quando sono presenti in forma liquida o come componenti di solventi, combustibili, prodotti industriali o materiali di uso quotidiano. Tra i VOC rientrano, ad esempio, alcoli, chetoni, aldeidi, idrocarburi aromatici e numerose altre molecole utilizzate in ambito chimico, industriale, ambientale e biologico. La presenza dei VOC è particolarmente rilevante in molti contesti applicativi. In ambito industriale, essi possono derivare da processi di produzione, verniciatura, pulizia, trattamento di materiali, uso di solventi o lavorazioni chimiche. In ambito domestico e indoor, possono essere emessi da detergenti, colle, vernici, arredi, materiali da costruzione, combustibili e prodotti per la cura personale. In ambito ambientale, invece, il loro monitoraggio è importante per valutare la qualità dell'aria e l'impatto delle emissioni antropiche o naturali. Alcuni VOC possono inoltre essere associati a processi biologici e metabolici, rendendo possibile il loro utilizzo come marcatori in applicazioni biomediche o diagnostiche.
L'importanza del rilevamento dei VOC deriva dal fatto che molti di questi composti possono avere effetti significativi sulla salute umana e sull'ambiente. L'esposizione a concentrazioni elevate, o anche a concentrazioni moderate per tempi prolungati, può causare irritazioni, effetti tossici, disturbi respiratori, alterazioni del sistema nervoso o altri problemi legati alla specifica natura chimica della molecola. Inoltre, alcuni composti organici volatili possono contribuire alla formazione di inquinanti secondari, come l'ozono troposferico, e partecipare a reazioni fotochimiche nell'atmosfera. Per questi motivi, il monitoraggio dei VOC rappresenta un aspetto centrale sia per la sicurezza degli ambienti di lavoro sia per il controllo della qualità dell'aria in spazi chiusi e aperti. Dal punto di vista tecnologico, il rilevamento dei VOC pone tuttavia alcune difficoltà. Molte molecole presentano strutture chimiche simili e possono generare risposte sensoriali comparabili, specialmente quando vengono misurate attraverso grandezze globali o statiche. Per affrontare questa criticità, può essere utile considerare non soltanto l'ampiezza statica della risposta, ma anche la sua evoluzione temporale. La dinamica del segnale può infatti fornire una sorta di impronta caratteristica della specie analizzata. Due VOC possono produrre risposte statiche comparabili, ma differire nei tempi caratteristici dei processi di interazione con il materiale sensibile, quali adsorbimento, diffusione, desorbimento e successivo ritorno verso la condizione iniziale. Tali differenze si manifestano nella forma del transitorio e del successivo rilassamento. Nel caso specifico dei reticoli olografici, discusso nei paragrafi successivi, questa informazione dinamica viene osservata attraverso la variazione temporale dell'efficienza di diffrazione.

Nel caso specifico di metanolo ed etanolo, la discriminazione risulta interessante proprio perché si tratta di due alcoli semplici, chimicamente simili, ma con proprietà fisiche e dinamiche differenti. Il metanolo presenta una struttura molecolare più piccola rispetto all'etanolo e può quindi interagire e diffondere nel sistema sensibile con tempi diversi. La miscela metanolo-etanolo rappresenta un caso ancora più complesso, poiché la risposta del sensore non è associata a una sola specie, ma alla combinazione dei comportamenti dinamici dei due gas puri.
Le tecniche tradizionali per il rilevamento e l'identificazione dei VOC, come la gascromatografia e la spettrometria di massa, consentono analisi accurate e selettive, ma richiedono strumentazione complessa, personale specializzato e tempi di analisi non sempre compatibili con applicazioni di monitoraggio rapido o distribuito. Questi sistemi sono quindi molto efficaci in laboratorio, ma risultano meno adatti quando si desidera realizzare sensori compatti, economici e integrabili in dispositivi portatili o in reti di monitoraggio continuo. La ricerca si è quindi orientata verso lo sviluppo di sensori alternativi, capaci di combinare sensibilità, semplicità di misura e possibilità di elaborazione automatica del segnale. Tra le soluzioni proposte, i sensori ottici rappresentano una classe particolarmente promettente. Essi presentano diversi vantaggi, tra cui la possibilità di operare senza contatto elettrico diretto con l'ambiente analizzato, l'elevata sensibilità alle variazioni dell'indice di rifrazione e la compatibilità con sistemi di acquisizione rapidi. Nel caso dei reticoli olografici, la presenza del VOC modifica le proprietà ottiche del sistema aria-polimero e produce una variazione dell'efficienza di diffrazione. Il segnale acquisito nel tempo può quindi essere utilizzato per ricavare informazioni sulla presenza del gas e sulla sua dinamica di interazione con il sensore.
L'aspetto centrale, ai fini di questa tesi, è che la risposta temporale del sensore non viene interpretata soltanto come una variazione di intensità, ma come una risposta dinamica. In altri termini, il segnale non viene ridotto al suo valore massimo, minimo o stazionario, ma viene analizzato nel suo andamento temporale, con particolare attenzione al tratto di rilassamento successivo alla rimozione della sorgente di gas. Questo approccio consente di sfruttare i tempi caratteristici della risposta come parametri discriminanti. Tali parametri sono legati ai processi di diffusione, desorbimento e rilassamento delle molecole, e possono quindi differire da un gas all'altro anche quando la variazione statica del segnale risulta simile.
Il rilevamento dei VOC, quindi, non riguarda soltanto la possibilità di stabilire se un gas sia presente o assente, ma anche la capacità di distinguerne la natura chimica e, nel caso di miscele, di interpretare il contributo dei diversi componenti. Questa esigenza richiede metodi di analisi capaci di valorizzare l'informazione contenuta nei decadimenti temporali. In questa prospettiva si inseriscono le metodologie considerate nel presente lavoro: il fitting mediante somme di esponenziali, il phasor plot e il fitting mediante funzioni di Becquerel. Tali strumenti permettono di descrivere la risposta del sensore da punti di vista complementari: parametrico, geometrico e statistico.

In sintesi, i VOC costituiscono una classe di composti di grande interesse per motivi ambientali, industriali e sanitari. La loro rilevazione richiede sensori sensibili e metodi di analisi capaci di distinguere specie chimicamente simili e miscele complesse. L'analisi del tratto di rilassamento della risposta di un sensore ottico a reticolo olografico rappresenta, in questo contesto, una strategia utile per estrarre informazioni dinamiche caratteristiche del gas analizzato, superando i limiti di una valutazione basata esclusivamente su grandezze statiche del segnale.

1.3 Sensori ottici per il rilevamento dei VOC

Il rilevamento dei composti organici volatili può essere effettuato mediante diverse classi di sensori, basate su principi fisici e chimici differenti. Tra queste, i sensori ottici rappresentano una soluzione particolarmente interessante, poiché consentono di trasformare l'interazione tra molecole gassose e materiale sensibile in una variazione misurabile di una grandezza ottica. A differenza di altre tecniche di misura, nelle quali il segnale è legato direttamente a fenomeni elettrici o chimici, nei sensori ottici l'informazione viene ricavata da variazioni di intensità, fase, lunghezza d'onda, indice di rifrazione, assorbimento, fluorescenza o efficienza di diffrazione. L'interesse verso i sensori ottici per VOC deriva da alcune caratteristiche favorevoli. Essi possono garantire elevata sensibilità, possibilità di misura in tempo reale, compattezza del sistema di acquisizione e compatibilità con materiali polimerici sensibili alle molecole volatili. In letteratura sono stati studiati diversi approcci ottici per il rilevamento di VOC, tra cui sensori basati su fibre ottiche, cristalli fotonici, materiali polimerici, strutture interferometriche, reticoli di diffrazione e reticoli olografici [1]. Nel caso dei sensori ottici basati su materiali polimerici, il principio generale consiste nello sfruttare la capacità del materiale sensibile di interagire fisicamente con le molecole del gas. Quando le molecole di VOC vengono assorbite e diffuse nel materiale, esse possono modificarne le proprietà ottiche. Una delle grandezze più rilevanti in questo contesto è l'indice di rifrazione. La presenza delle molecole nel polimero, o nella regione d'aria immediatamente prossima alla superficie sensibile, produce infatti una variazione locale dell'indice, che può essere rilevata mediante una configurazione ottica opportuna. In forma generale, la catena di misura può essere schematizzata come:

$$VOC \rightarrow \delta N(t) \rightarrow \delta n(t) \rightarrow \delta S(t) \tag{1}$$

dove $\delta N(t)$ rappresenta una variazione della densità o concentrazione molecolare, $\delta n(t)$ la conseguente variazione dell'indice di rifrazione e $\delta S(t)$ la variazione del segnale ottico misurato. Nel caso specifico analizzato in questa tesi, il segnale ottico è legato all'efficienza di diffrazione del reticolo olografico, ma lo stesso principio generale è comune a molte piattaforme di sensing ottico. Un aspetto importante dei sensori ottici è che il segnale misurato non dipende soltanto dalla presenza del gas,

ma anche dal modo in cui le molecole interagiscono dinamicamente con il materiale sensibile. In particolare, la diffusione del VOC nel polimero, la permanenza delle molecole nei siti liberi del materiale e la successiva fase di desorbimento influenzano l'andamento temporale del segnale. Per questo motivo, come già detto, un sensore ottico può essere utilizzato non solo per rilevare una variazione statica, ma anche per studiare la risposta dinamica del sistema. La possibilità di sfruttare la dinamica temporale è particolarmente importante nella discriminazione di gas chimicamente simili. Se si considera soltanto l'ampiezza della variazione ottica, due VOC diversi possono produrre risposte difficili da separare. Questo può accadere quando le variazioni di indice generate dai due gas sono confrontabili oppure quando la concentrazione del gas modifica il modulo del segnale più di quanto non cambi la natura della risposta. In questi casi, la misura statica può non essere sufficiente per distinguere in modo affidabile le specie analizzate. Al contrario, l'andamento temporale della risposta contiene informazioni sui processi di diffusione e rilassamento, che dipendono dalle proprietà fisiche della molecola, come dimensione, polarizzabilità, volatilità e affinità con il materiale sensibile.
Tra i diversi sensori ottici, i reticoli olografici costituiscono una piattaforma di particolare interesse per il rilevamento dei VOC. Un reticolo olografico è una struttura periodica capace di diffrangere la luce incidente in diversi ordini. Se le proprietà ottiche della struttura vengono modificate dalla presenza di un gas, anche la distribuzione dell'intensità diffratta cambia. In questo modo, piccole variazioni dell'indice di rifrazione possono essere convertite in variazioni misurabili dell'efficienza di diffrazione. Gli studi di riferimento mostrano che reticoli olografici sottili, realizzati in materiali polimerici, possono essere utilizzati per rilevare VOC a basse concentrazioni e per distinguere composti differenti mediante l'analisi della risposta temporale [1], [2]. Nel caso considerato, il reticolo presenta un profilo di fase sinusoidale e opera in un regime misto Bragg/Raman–Nath [1]. Per descrivere l'efficienza di diffrazione del primo ordine riflesso monitorato sperimentalmente, il reticolo viene approssimato come un reticolo sottile sinusoidale di fase operante in riflessione. Con il termine "sottile" si fa riferimento all'approssimazione utilizzata nel modello di diffrazione, per la quale l'efficienza dei diversi ordini può essere descritta mediante funzioni di Bessel. In tale approssimazione, l'efficienza di diffrazione del primo ordine è espressa come:

$$\eta = |J_1(\phi)|^2 \tag{2}$$

dove J_1 è la funzione di Bessel del primo ordine e ϕ rappresenta il ritardo di fase introdotto dal reticolo. Tale fase dipende dalla differenza di indice di rifrazione tra il polimero e il mezzo circostante, dalla geometria del reticolo e dalla lunghezza d'onda utilizzata per la misura:

$$\phi = \frac{2\pi\delta n(2h)}{\lambda} \tag{3}$$

dove δn è la differenza di indice di rifrazione, h è l'ampiezza picco-valle del profilo sinusoidale del reticolo e λ è la lunghezza d'onda del laser nel mezzo. Il fattore $2h$ tiene conto del doppio cammino ottico caratteristico della configurazione in riflessione [1]. Queste relazioni mostrano come una variazione anche piccola dell'indice di rifrazione possa modificare la fase ottica e quindi l'efficienza di diffrazione misurata. Il passo del reticolo considerato è dell'ordine di $\Lambda \simeq 1\,\mu$m, mentre la profondità del profilo è pari a circa $h \simeq 100\,$nm; il diametro della regione registrata è di circa 6 mm [1], [2]. La morfologia superficiale è stata caratterizzata mediante microscopia a forza atomica (AFM), confermando la periodicità e il profilo sinusoidale della struttura. Nel sistema di interrogazione viene utilizzato un laser CW a 632 nm, incidente normalmente sulla regione centrale del grating.

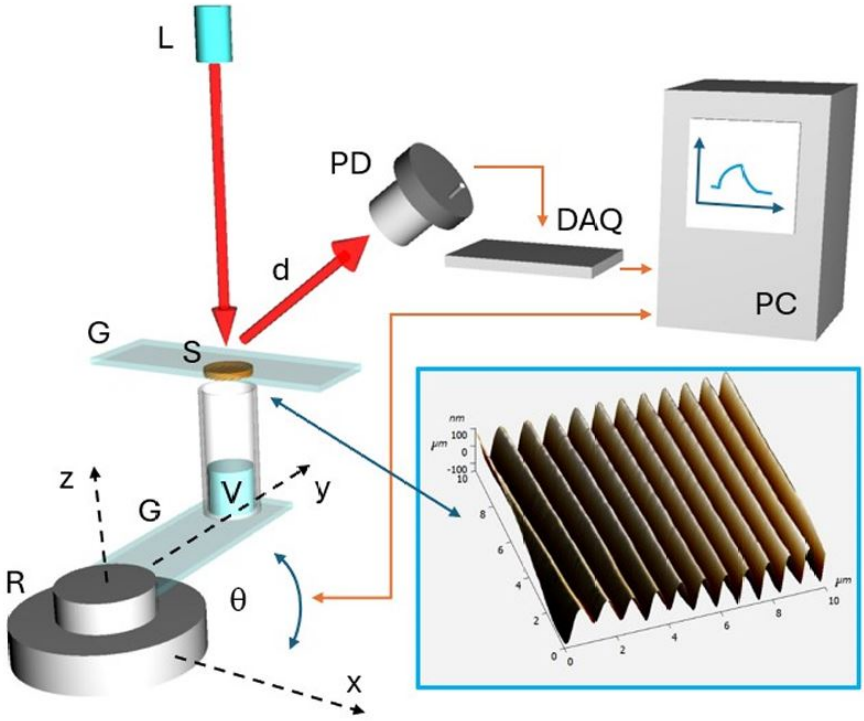

Figura 1.1: Schema del sistema sperimentale e topografia AFM tridimensionale di un reticolo olografico monodimensionale. La struttura presenta un profilo sinusoidale con periodo dell'ordine di 1 μm e profondità di circa 100 nm. Figura adattata da [2].

L'utilizzo di un reticolo olografico come sensore presenta quindi un vantaggio importante: la struttura periodica agisce come un amplificatore ottico della perturbazione indotta dal gas. La molecola non viene rilevata direttamente, ma attraverso l'effetto che produce sull'indice di rifrazione e, di conseguenza, sulla luce diffratta. Questo rende il sistema sensibile a variazioni molto piccole dell'ambiente circostante e adatto al monitoraggio di concentrazioni ridotte di VOC. Dal punto di vista spe-

rimentale, il sensore può essere interrogato mediante un laser continuo, mantenuto acceso durante l'intera misura. Il fascio incide sul reticolo e uno degli ordini diffratti viene acquisito mediante un fotodiodo. Per ridurre l'influenza delle fluttuazioni della sorgente laser, è utile misurare anche un segnale di riferimento, in modo da compensare le variazioni di potenza del laser. Questo aspetto è importante perché le fluttuazioni relative di intensità, spesso indicate come RIN noise, possono introdurre variazioni indesiderate nel segnale acquisito. Una corretta normalizzazione rispetto al riferimento consente quindi di isolare meglio le variazioni dovute alla presenza del gas.
Nel contesto di questa tesi, l'attenzione non è rivolta soltanto alla misurazione sperimentale delle curve di diffrazione, ma soprattutto all'elaborazione del segnale acquisito. La curva temporale dell'efficienza di diffrazione viene infatti analizzata nel suo tratto di rilassamento, successivo alla rimozione della boccetta contenente il VOC. Questa scelta è coerente con il principio secondo cui la risposta libera del sistema contiene le informazioni più significative sui tempi caratteristici di diffusione e desorbimento. In altri termini, il sensore ottico fornisce il segnale, ma la capacità di discriminazione dipende in modo rilevante dal metodo con cui tale segnale viene analizzato.
I sensori ottici per VOC possono quindi essere interpretati come sistemi nei quali materiale sensibile, configurazione ottica e analisi del segnale concorrono alla capacità di riconoscere differenti specie chimiche. Il materiale determina l'interazione con le molecole; la struttura ottica trasforma tale interazione in una variazione misurabile; l'elaborazione del segnale permette infine di estrarre parametri utili alla discriminazione. Nel caso dei reticoli olografici studiati in questa tesi, questi parametri non sono soltanto ampiezze statiche, ma grandezze dinamiche associate ai decadimenti temporali.
In conclusione, i sensori ottici costituiscono una soluzione promettente per il rilevamento dei VOC grazie alla loro sensibilità alle variazioni dell'indice di rifrazione e alla possibilità di eseguire misure rapide e non distruttive. Tra questi, i reticoli olografici sottili permettono di convertire l'interazione tra VOC e polimero in una variazione dell'efficienza di diffrazione, rendendo possibile l'acquisizione di curve temporali caratteristiche. L'analisi di tali curve, e in particolare del tratto di rilassamento, rappresenta il passaggio fondamentale per passare da una semplice misura di presenza del gas a una discriminazione basata sulla dinamica molecolare.

1.4 Reticoli olografici per il rilevamento dei VOC e risposta dinamica del sensore

Tra le diverse piattaforme ottiche impiegate per il rilevamento dei composti organici volatili, i reticoli olografici rappresentano una soluzione di particolare interesse, poiché permettono, come già detto nei paragrafi precedenti, di convertire variazioni

locali dell'indice di rifrazione in variazioni misurabili dell'efficienza di diffrazione. Nel caso analizzato in questa tesi, il reticolo olografico è una struttura periodica ottenuta mediante un processo di registrazione ottica, nel quale l'interferenza tra due fasci luminosi produce una modulazione spaziale delle proprietà del materiale. Nel caso dei sensori per VOC considerati in questa tesi, il reticolo è realizzato in un materiale polimerico sensibile alla presenza di molecole volatili. La sua funzione è quindi duplice: da un lato costituisce l'elemento ottico responsabile della diffrazione della luce, dall'altro agisce come regione sensibile in cui avviene l'interazione fisica con le molecole del gas.
Il principio di misura si basa sul fatto che l'efficienza di diffrazione del reticolo dipende dalle proprietà ottiche del sistema aria-polimero. Quando il sensore viene esposto a un composto volatile, le molecole del gas raggiungono la superficie del reticolo e diffondono parzialmente all'interno della matrice polimerica. Questo processo modifica localmente l'indice di rifrazione del materiale e della regione d'aria in prossimità del reticolo. Di conseguenza, cambia anche la differenza di indice tra polimero e ambiente circostante, con una variazione della fase ottica accumulata dalla luce incidente e quindi dell'intensità diffratta. Gli studi di riferimento mostrano che questo meccanismo consente di rilevare VOC a basse concentrazioni e di utilizzare la risposta temporale del sensore per distinguere specie chimiche diverse [1], [2]. Nel caso di un reticolo sottile sinusoidale, l'efficienza di diffrazione al primo ordine può essere descritta attraverso le relazioni (2) e (3) del paragrafo precedente. Esse evidenziano il legame diretto tra variazione dell'indice di rifrazione e variazione dell'efficienza di diffrazione. In particolare, una piccola variazione di δn, dovuta alla presenza del VOC, può produrre una variazione osservabile del segnale diffratto. La variazione dell'indice di rifrazione può essere collegata alla variazione della densità molecolare attraverso una relazione derivata dalla teoria di Clausius-Mossotti. Per piccole perturbazioni, si può scrivere:

$$\delta n = \frac{\partial n}{\partial N}\delta N \tag{4}$$

dove δN rappresenta la variazione della densità di molecole e $\frac{\partial n}{\partial N}$ descrive la sensibilità dell'indice di rifrazione rispetto alla concentrazione molecolare. In questo modo, la catena fisica alla base del sensore può essere sintetizzata dalla relazione (1). Il segnale misurato, quindi, non è una misura diretta della concentrazione del gas, ma una misura ottica della perturbazione che le molecole inducono nel sistema sensibile. Durante l'esperimento, il laser di misura rimane sempre acceso e il reticolo viene continuamente interrogato. La variazione temporale dell'efficienza di diffrazione è invece prodotta dalla presenza o dalla rimozione della sorgente di VOC. In una prima fase, sotto il reticolo viene posizionata una boccetta contenente un volume noto di composto volatile, ad esempio $20\,\mu L$ di gas puro o di miscela. Le molecole evaporano dalla boccetta e raggiungono la regione sensibile del sensore, producendo una progressiva variazione del segnale ottico. In questa fase la curva

dell'efficienza di diffrazione cresce, o comunque si allontana dal valore iniziale, perché il sistema aria-polimero viene perturbato dalla diffusione del VOC. Dopo un certo intervallo temporale, il sistema tende a raggiungere una condizione di equilibrio o quasi-equilibrio. In tale condizione, il numero di molecole che interagiscono con la regione sensibile del reticolo e la risposta ottica del sistema si stabilizzano intorno a un valore pressoché costante. Successivamente, la boccetta viene rimossa. Da questo momento il sensore non è più alimentato dal flusso di molecole proveniente dal liquido e inizia il tratto di rilassamento. Il segnale tende quindi progressivamente a ritornare verso la condizione iniziale, seguendo una dinamica che dipende dai processi di desorbimento e allontanamento delle molecole dalla regione sensibile. È importante sottolineare che il tratto di rilassamento non è dovuto alla rimozione dell'impulso laser o allo spegnimento della sorgente ottica. Il laser resta acceso durante tutta la misura. Ciò che viene rimosso è la sorgente di VOC, cioè la boccetta posta sotto il reticolo. Questa precisazione è fondamentale, perché consente di interpretare correttamente il decadimento osservato: esso rappresenta la risposta libera del sistema sensore-gas dopo la rimozione della forzante molecolare.

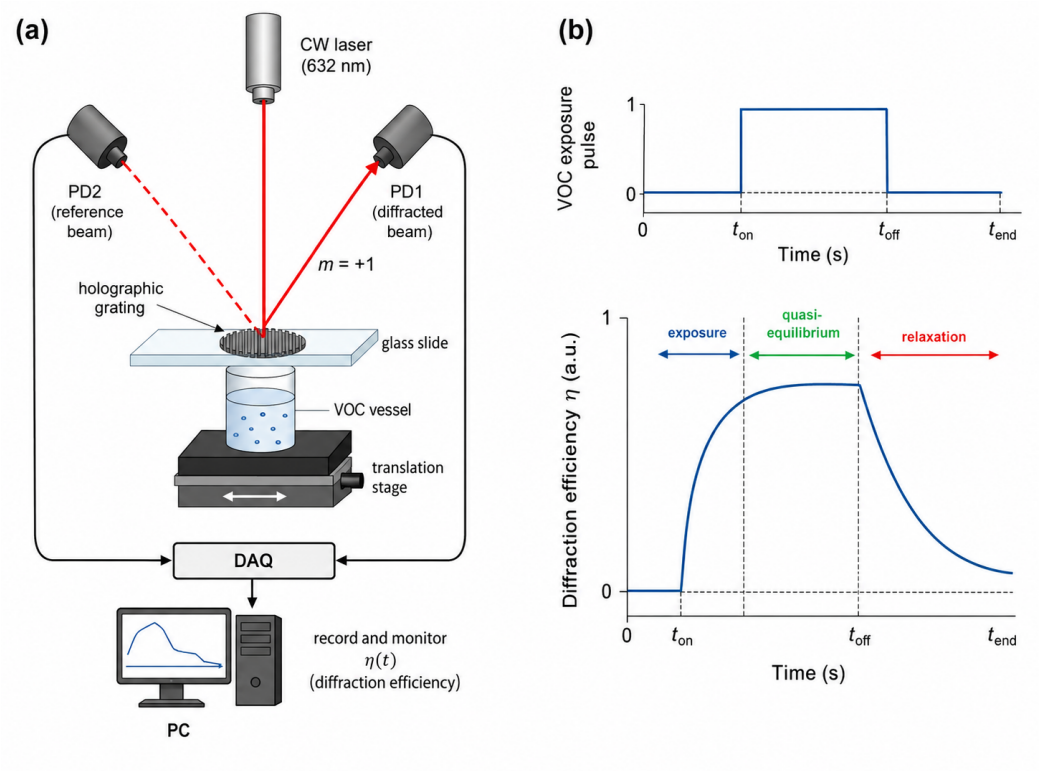

Figura 1.2: Schema concettuale del sistema di interrogazione ottica e della risposta temporale del reticolo a una perturbazione di VOC di durata finita. Il laser CW rimane acceso durante l'intera misura; la perturbazione è determinata dall'esposizione temporanea al VOC. Dopo la cessazione dell'esposizione, il sistema evolve nella fase di rilassamento analizzata nel presente lavoro.

La curva temporale dell'efficienza di diffrazione può quindi essere suddivisa concettualmente in tre regioni principali. La prima è la fase di esposizione, durante la quale il gas raggiunge il reticolo e il segnale varia progressivamente. La seconda è la fase di equilibrio, nella quale la risposta tende a stabilizzarsi. La terza è la fase di rilassamento, che inizia dopo la rimozione della boccetta e costituisce il tratto analizzato in questa tesi. Questa ultima regione è particolarmente importante perché contiene informazioni sulla dinamica propria del sistema, meno dipendenti dalla forma del flusso incidente e più legate alle caratteristiche fisiche della molecola e della sua interazione con il polimero. La risposta dinamica del sensore può essere interpretata mediante un modello fisico a due popolazioni [2]. La prima popolazione è costituita dalle molecole presenti nella regione d'aria vicina al reticolo, indicate con $C_a(t)$. La seconda popolazione è costituita dalle molecole diffuse all'interno del polimero, indicate con $N_p(t)$. Il segnale ottico dipende da entrambe, poiché sia le molecole presenti nell'aria sia quelle penetrate nel materiale contribuiscono alla variazione dell'indice di rifrazione. In forma semplificata, la variazione totale di indice può essere espressa come:

$$\delta n_g(t) = \alpha_1 N_p(t) - \alpha_2 C_a(t) \tag{5}$$

dove α_1 e α_2 sono coefficienti legati alle proprietà ottiche e alla polarizzabilità delle molecole nei due mezzi. Questa relazione evidenzia che il segnale misurato non dipende da una sola concentrazione, ma dalla combinazione dinamica di due contributi fisici distinti. Il modello dual-kinetic descrive l'evoluzione temporale delle due popolazioni mediante equazioni differenziali accoppiate. La densità di molecole nel polimero evolve verso un valore di equilibrio proporzionale alla concentrazione presente nell'aria:

$$\frac{dN_p(t)}{dt} = \frac{1}{\tau_p}\left[\gamma C_a(t) - N_p(t)\right] \tag{6}$$

dove τ_p è la costante di tempo associata alla diffusione nel polimero e γ è un coefficiente che rappresenta la frazione di molecole che interagisce con la matrice polimerica. La concentrazione nell'aria, invece, dipende dal flusso molecolare proveniente dalla sorgente, dall'interazione con il polimero e dalle perdite verso l'esterno:

$$\frac{dC_a(t)}{dt} = J_S(t) - \frac{dN_p(t)}{dt} - \frac{dC_{ext}(t)}{dt} \tag{7}$$

dove $J_S(t)$ rappresenta il flusso di molecole evaporate dalla superficie del liquido e $\frac{dC_{ext}(t)}{dt}$ descrive il contributo di perdita dovuto alla diffusione delle molecole fuori dalla regione di misura. Durante la fase di rilassamento, dopo la rimozione della boccetta, il termine di sorgente si annulla:

$$J_S(t) = 0 \tag{8}$$

In questa condizione il sistema evolve liberamente verso l'equilibrio iniziale. La soluzione del sistema dinamico, nella fase di rilassamento, può essere ricondotta a una combinazione di modi esponenziali. In forma generale, la variazione dell'indice di rifrazione può essere descritta come:

$$\delta n_g(t) = A_1 e^{-\lambda_1 t} + A_2 e^{-\lambda_2 t} \tag{9}$$

dove λ_1 e λ_2 sono le costanti inverse di tempo associate ai modi di rilassamento del sistema. Tali parametri dipendono dalla diffusione delle molecole nel polimero, dalle perdite verso l'ambiente esterno e dall'interazione tra molecole e reticolo. Per questo motivo essi possono essere interpretati come parametri cinetici caratteristici del gas analizzato. Nel caso di gas puri, il modello a due popolazioni fornisce una giustificazione fisica all'utilizzo di due esponenziali. Nel caso di una miscela, invece, la risposta può essere più complessa, poiché il segnale deriva dalla sovrapposizione dei contributi dinamici dei diversi componenti. Per una miscela binaria metanolo-etanolo, la descrizione fisica completa può quindi richiedere quattro contributi esponenziali, due associati al metanolo e due all'etanolo. Tuttavia, in alcuni casi un numero inferiore di componenti può fornire una descrizione approssimata del decadimento complessivo. In tale situazione, i parametri ottenuti devono essere interpretati come costanti di tempo efficaci, e non necessariamente come tempi elementari separati, associati a un determinato processo fisico. La risposta dinamica del sistema che è stata modellizzata, costituisce quindi una approssimazione della dinamica dei fenomeni reali. Il lavoro di tesi serve anche per verificarne l'accuratezza e l'applicabilità di tale modello. Il reticolo permette di trasformare l'interazione molecolare in una variazione ottica misurabile; il modello fisico consente di interpretare tale variazione in termini di processi dinamici; i metodi di elaborazione, come fitting esponenziale, phasor plot e funzioni di Becquerel, che descriveremo più in dettaglio successivamente, permettono infine di estrarre parametri utili alla discriminazione tra metanolo, etanolo e miscela.
In conclusione, i reticoli olografici offrono una piattaforma efficace per il rilevamento dei VOC perché combinano sensibilità ottica, semplicità di interrogazione e capacità di generare risposte temporali caratteristiche. La loro utilità non risiede soltanto nella misura di una variazione di efficienza di diffrazione, ma soprattutto nella possibilità di analizzare la dinamica di rilassamento del segnale. Tale dinamica rappresenta un'impronta identificativa del gas e costituisce la base delle analisi sviluppate nei capitoli successivi.

1.5 Studi precedenti: parametri cinetici, phasor plot e distribuzioni di tempi di rilassamento

Gli studi precedenti su cui si basa questa tesi possono essere suddivisi in tre linee principali. La prima riguarda l'utilizzo di reticoli olografici per il rilevamento di VOC

attraverso l'analisi della risposta temporale dell'efficienza di diffrazione. La seconda riguarda l'uso di rappresentazioni geometriche dei decadimenti, come il phasor plot, nate nell'ambito della spettroscopia a fluorescenza e successivamente applicate a segnali dinamici complessi. La terza riguarda l'utilizzo di modelli più generali per la descrizione di decadimenti non puramente esponenziali, come le funzioni di Becquerel e le distribuzioni continue di tempi di rilassamento.

Un primo riferimento fondamentale è rappresentato dagli studi sui reticoli olografici sottili impiegati come sensori per composti organici volatili. In tali lavori, il sensore è costituito da una struttura periodica polimerica in grado di modificare la propria risposta ottica in presenza di molecole gassose. Quando il VOC raggiunge la regione sensibile del reticolo, le molecole interagiscono con il materiale e producono una variazione locale dell'indice di rifrazione. Questa variazione si traduce in una modifica dell'efficienza di diffrazione, che viene acquisita nel tempo mediante un sistema ottico basato su laser e fotodiodi. Lo studio riportato in [1] mostra che, analizzando la risposta temporale dell'efficienza di diffrazione, è possibile distinguere differenti VOC a basse concentrazioni, sfruttando il legame tra transitorio del segnale e diffusione molecolare nella matrice polimerica. L'aspetto più importante di questi studi è il passaggio da una misura puramente statica a una misura dinamica. Il sensore, infatti, come già ribadito ampiamente nei paragrafi precedenti, non viene utilizzato soltanto per rilevare una variazione statica dell'efficienza di diffrazione, ma per analizzare il modo in cui tale variazione evolve nel tempo. Questo è particolarmente significativo perché l'ampiezza del segnale può dipendere da diversi fattori sperimentali, come concentrazione, punto di lavoro ottico e stabilità della sorgente laser, mentre la dinamica del decadimento fornisce informazioni più direttamente legate ai processi di diffusione e rilassamento del gas nel sistema sensibile. In questa prospettiva, la curva temporale del sensore diventa una sorgente di informazione cinetica.

Un secondo contributo essenziale è fornito dal modello dual-kinetic applicato alla discriminazione di VOC e miscele mediante reticoli olografici superficiali [2]. In questo modello, la risposta del sensore viene descritta considerando due popolazioni molecolari: le molecole presenti nella regione d'aria prossima al reticolo e le molecole diffuse all'interno del polimero. La variazione dell'indice di rifrazione, e quindi dell'efficienza di diffrazione, dipende dalla combinazione di questi due contributi. Il modello prevede che il rilassamento del segnale dopo la rimozione della sorgente di VOC possa essere descritto attraverso una combinazione di due modi esponenziali, legati ai processi fisici che governano il ritorno del sistema verso l'equilibrio, come la diffusione delle molecole nel polimero e la perdita delle molecole dalla regione d'aria vicina al reticolo. Questo consente di derivare dei parametri cinetici che possono essere interpretati come una sorta di impronta dinamica del gas. Nel caso di gas puri, il modello fornisce una giustificazione fisica all'utilizzo di due esponenziali. Nel caso di una miscela binaria, invece, la risposta risulta più complessa, poiché il segnale può essere interpretato come combinazione dei contributi dinamici dei due compo-

nenti. Per una miscela metanolo-etanolo, a rigore, una descrizione fisica completa può richiedere quattro esponenziali, cioè due contributi associati al metanolo e due contributi associati all'etanolo. Tuttavia, un fitting con un numero inferiore di componenti può comunque fornire parametri efficaci utili alla discriminazione, purché tali parametri non vengano interpretati come tempi fisici elementari separati.
Accanto all'analisi mediante parametri cinetici, un ruolo importante è svolto dal phasor plot. Questa rappresentazione nasce nell'ambito dell'analisi dei decadimenti di fluorescenza nel dominio della frequenza, ma il suo significato matematico è più generale. L'idea di base è trasformare un decadimento temporale in un punto del piano complesso. Tale punto può essere interpretato come un vettore, la cui posizione dipende dalla forma temporale del segnale analizzato. In questo modo, decadimenti differenti possono essere confrontati geometricamente senza dover necessariamente effettuare un fitting esplicito in termini di più componenti esponenziali. Nel formalismo classico nel dominio della frequenza, il decadimento è caratterizzato dalla demodulazione M e dallo sfasamento ϕ. Le corrispondenti coordinate cartesiane del phasor sono Q e P, rispettivamente componente in fase e componente in quadratura:

$$Q = M\cos(\phi) \tag{10}$$

$$P = M\sin(\phi) \tag{11}$$

Nel presente lavoro, tuttavia, M e ϕ non vengono misurati direttamente mediante una misura nel dominio della frequenza. Le coordinate del phasor vengono ricavate direttamente dal decadimento temporale normalizzato $y(u)$, proiettandolo sulle funzioni coseno e seno ad una determinata pulsazione ω. Le due formulazioni sono equivalenti dal punto di vista geometrico: dalle coordinate Q e P si ricavano infatti il modulo $M = \sqrt{Q^2 + P^2}$ e la fase $\phi = \text{atan2}(P, Q)$. La formulazione utilizzata operativamente sui dati sperimentali sarà descritta in dettaglio nel paragrafo 3.3. In questo modo, ogni curva di decadimento viene associata a un punto nel piano phasor. La distanza del punto dall'origine rappresenta il modulo del vettore, mentre la sua posizione angolare è legata alla dinamica temporale del segnale.
Redford e Clegg [3] mostrano che, per un decadimento mono-esponenziale, il punto phasor si colloca sul cosiddetto semicircolo universale. Invece, se il segnale contiene più contributi di decadimento o una distribuzione di tempi di rilassamento, il punto cade all'interno del semicircolo. Questa proprietà rende il phasor plot uno strumento particolarmente utile per riconoscere la complessità di un decadimento. Inoltre, nel caso di due componenti, il punto risultante si dispone lungo il segmento che collega i punti associati ai singoli contributi. In presenza di tre componenti, la regione ammissibile diventa un triangolo, mentre per un numero maggiore di componenti si può definire una regione poligonale. Questa interpretazione geometrica è particolarmente utile per lo studio delle miscele. Se due specie pure hanno decadimenti caratteristici e occupano regioni distinte nel piano phasor, una miscela dei

due contributi può essere analizzata osservando la sua posizione rispetto ai punti o alle regioni occupate dai gas puri. Nel presente lavoro, questa idea viene applicata al caso metanolo-etanolo, confrontando i punti phasor dei gas puri e della miscela. In particolare, la scelta della frequenza di lavoro viene interpretata come una fase di calibrazione del metodo: si ricerca la frequenza alla quale la distanza vettoriale tra i punti relativi a metanolo ed etanolo risulta massima. Tale distanza può essere espressa come:

$$d(\omega) = \sqrt{\left([Q_M(\omega) - Q_E(\omega)]^2 + [P_M(\omega) - P_E(\omega)]^2 \right)} \tag{12}$$

dove $(Q_M|P_M)$ e $(Q_E|P_E)$ rappresentano rispettivamente le coordinate phasor associate al metanolo e all'etanolo alla frequenza ω. La frequenza scelta è quindi quella che massimizza la separazione tra i due gas puri nel piano vettoriale. Una volta definita tale frequenza, la miscela può essere studiata rispetto alle regioni occupate dai gas puri.

Un'applicazione sperimentale significativa del phasor plot è riportata da Cao et al. [4], che utilizzano questa rappresentazione nell'ambito della citometria a flusso risolta nel tempo. In tale lavoro, ogni cellula o particella viene rappresentata da un punto nel phasor plot, ottenuto a partire da misure di fase e demodulazione. Gli autori mostrano che popolazioni caratterizzate da differenti lifetime di fluorescenza possono essere discriminate anche quando l'informazione di intensità o di spettro non è sufficiente. Questo aspetto è concettualmente vicino al problema affrontato in questa tesi: nel caso dei VOC, infatti, non si vuole basare la discriminazione soltanto sull'ampiezza della risposta ottica, ma anche sulla forma temporale del decadimento.

La terza linea di studi riguarda la descrizione dei decadimenti attraverso distribuzioni continue di tempi di rilassamento. L'analisi mediante somme di esponenziali assume che il segnale sia descrivibile mediante un numero finito di tempi caratteristici discreti. Tuttavia, in sistemi complessi, questa ipotesi può risultare limitante. Il decadimento osservato può infatti derivare da una distribuzione di processi di rilassamento non perfettamente separabili, dovuti ad esempio a eterogeneità del materiale, diverse profondità di diffusione nel polimero o differenti condizioni locali di interazione tra molecole e reticolo. In questo contesto si inserisce il modello basato sulle funzioni di Becquerel. Tale approccio permette di descrivere decadimenti non puramente esponenziali come effetto di una distribuzione continua di tempi di rilassamento [5]. Invece di associare il segnale a un solo tempo caratteristico o a un numero ridotto di tempi discreti, si introduce una distribuzione di lifetimes $f(\tau)$, che rappresenta il peso dei diversi tempi di rilassamento presenti nel decadimento. In forma generale, un decadimento distribuito può essere scritto come:

$$I(t) = \int_0^{+\infty} f(\tau) e^{-\frac{t}{\tau}} d\tau \tag{13}$$

dove $I(t)$ è il segnale temporale e $f(\tau)$ è la distribuzione dei tempi di rilassamento.

Questa formulazione mostra che il segnale osservato può essere interpretato come una sovrapposizione continua di decadimenti esponenziali elementari. La funzione di Becquerel rappresenta quindi uno strumento utile per descrivere decadimenti complessi senza imporre necessariamente un numero prefissato di componenti esponenziali, come invece prevedeva il modello dual-kinetic. Una singola funzione di Becquerel può essere scritta nella forma:

$$I(t) = (1 + \frac{ct}{\tau_0})^{-\frac{1}{c}} \tag{14}$$

dove τ_0 è un parametro temporale di scala e c controlla l'ampiezza della distribuzione dei tempi di rilassamento. Nel limite $c \to 0$, la funzione di Becquerel tende a un decadimento esponenziale semplice. Questo significa che il modello esponenziale può essere visto come un caso limite del modello di Becquerel, mentre per valori maggiori di c il decadimento assume un comportamento più distribuito. Nel presente lavoro, il modello di Becquerel viene utilizzato come metodo complementare al fitting esponenziale e al phasor plot. A differenza del caso esponenziale, nel quale il modello dual-kinetic fornisce una motivazione fisica per l'utilizzo di due esponenziali per un gas puro, nel caso delle funzioni di Becquerel non esiste una teoria fisica associata che stabilisca a priori quante funzioni siano necessarie per rappresentare un gas o una miscela. Per questo motivo, criteri informativi come il BIC risultano particolarmente utili per confrontare modelli con diverso numero di componenti e scegliere una descrizione compatibile con i dati senza introdurre complessità non giustificata. Gli studi precedenti descritti in questo paragrafo forniscono quindi il quadro teorico e metodologico su cui si basa questa trattazione. I lavori sui reticoli olografici mostrano che la risposta temporale dell'efficienza di diffrazione può essere utilizzata per discriminare VOC e miscele attraverso parametri cinetici. Gli studi sul phasor plot forniscono una rappresentazione geometrica dei decadimenti, utile per visualizzare la separazione tra specie diverse e interpretare le miscele come combinazioni vettoriali dei contributi puri. Infine, il modello di Becquerel permette di estendere l'analisi a decadimenti più complessi, descrivibili attraverso distribuzioni continue di tempi di rilassamento.
In conclusione, questa tesi si colloca all'intersezione tra questi tre approcci. Il decadimento temporale misurato dal sensore viene analizzato mediante parametri cinetici, rappresentazione phasor e distribuzioni di tempi, con l'obiettivo di valutare la capacità di discriminare metanolo, etanolo e la loro miscela. Il contributo del lavoro, come già detto, non consiste nell'introdurre un nuovo modello fisico del sensore, ma nell'applicare e confrontare in modo sistematico metodi diversi di analisi dei decadimenti, verificando quali informazioni ciascun metodo è in grado di fornire sulla risposta dinamica dei gas analizzati.

1.6 Riferimenti alla spettroscopia a fluorescenza

Sebbene il sensore analizzato in questa tesi non sia basato su fenomeni di fluorescenza, alcuni strumenti matematici utilizzati per l'elaborazione dei decadimenti temporali derivano direttamente dalla fluorescence life-time spectroscopy [3], [5]. In particolare, il metodo dei phasor plot e l'analisi delle distribuzioni di tempi di rilassamento trovano una delle loro applicazioni più consolidate nello studio dei decadimenti di fluorescenza. Per questo motivo, prima di applicare tali strumenti ai segnali di efficienza di diffrazione prodotti dal reticolo olografico, è utile richiamare brevemente il contesto da cui essi provengono. Nella spettroscopia a fluorescenza, una molecola fluorescente viene eccitata da una sorgente impulsata e, dopo l'eccitazione, ritorna allo stato fondamentale emettendo radiazione. Il decadimento temporale dell'intensità di fluorescenza può essere descritto, nel caso più semplice, mediante una funzione esponenziale:

$$I(t) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \tag{15}$$

dove $I(t)$ è l'intensità di fluorescenza al tempo t, I_0 è l'intensità iniziale e τ è il tempo di vita del fluoroforo. In sistemi più complessi, nei quali sono presenti più specie fluorescenti o più processi di decadimento, il segnale può essere descritto come somma di più contributi esponenziali:

$$I(t) = \sum_i a_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} \tag{16}$$

dove a_i rappresenta il peso del contributo associato al tempo caratteristico τ_i. Questa forma matematica è molto simile a quella utilizzata nello studio dei decadimenti del sensore a reticolo olografico, anche se il fenomeno fisico alla base è differente. Nel caso della fluorescenza, il decadimento è associato al ritorno radiativo o non radiativo delle molecole eccitate; nel caso dei VOC, invece, il decadimento è associato al rilassamento del sistema aria-polimero dopo la rimozione della sorgente di gas. L'analogia tra i due casi non riguarda quindi la natura fisica del segnale, ma la sua struttura temporale. In entrambi i casi si osserva una grandezza misurabile che diminuisce nel tempo secondo una dinamica di rilassamento. Questo consente di trasferire strumenti matematici sviluppati per la fluorescenza all'analisi dei decadimenti dell'efficienza di diffrazione. Nel presente lavoro, il segnale $I(t)$ non rappresenta una fluorescenza, ma il tratto di rilassamento della risposta ottica del reticolo. Tuttavia, una volta selezionato e normalizzato il decadimento, esso può essere trattato con tecniche analoghe a quelle impiegate per i decadimenti di fluorescenza. Una prima tecnica di riferimento è l'analisi in dominio di frequenza. In spettroscopia a fluorescenza, invece di eccitare il campione con impulsi molto brevi, si può utilizzare una sorgente a modulazione sinusoidale. L'emissione fluorescente risponde alla stessa frequenza, ma risulta sfasata e demodulata rispetto all'eccitazione. Il segnale di eccitazione può essere scritto come:

$$E(t) = E_0 + E_\omega cos\,(\omega t + \phi_E) \tag{17}$$

mentre il segnale emesso può essere espresso come:

$$S(t) = S_0 + S_\omega cos\,(\omega t + \phi_S) \tag{18}$$

La differenza tra le due fasi,

$$\phi = \phi_S - \phi_E \tag{19}$$

e la demodulazione del segnale contengono informazioni sul tempo caratteristico del decadimento. Per un decadimento mono-esponenziale, fase e demodulazione sono legate al lifetime da relazioni note, tra cui:

$$\tan(\phi) = \omega\tau \tag{20}$$

$$M = \frac{1}{\sqrt{1 + (\omega\tau)^2}} \tag{21}$$

dove M è la demodulazione e ω è la frequenza angolare di modulazione. Queste relazioni mostrano che, nel caso di un singolo tempo caratteristico, il comportamento del sistema può essere descritto in modo univoco a partire dalla risposta in fase e in ampiezza [3].
Il phasor plot nasce proprio dalla rappresentazione vettoriale di queste due informazioni. Si definiscono in questo modo le coordinate delle relazioni (10) e (11). In questo modo, ogni decadimento viene rappresentato da un punto nel piano complesso. Il punto può essere interpretato come un vettore, il cui modulo è pari alla demodulazione M e il cui angolo rispetto all'asse reale è pari allo sfasamento ϕ. Nel caso dei decadimenti mono-esponenziali, i punti ottenuti si dispongono su un semicircolo universale. Questa proprietà è particolarmente importante perché consente di interpretare geometricamente la complessità del decadimento. Un decadimento mono-esponenziale ideale si colloca sul semicircolo; un decadimento multi-componente o distribuito cade invece al suo interno [3]. Di conseguenza, la posizione del punto nel piano complesso fornisce una rappresentazione immediata della dinamica del segnale. Il vantaggio del phasor plot è che non richiede necessariamente un fitting esplicito del decadimento. In un fit multi-esponenziale, infatti, è necessario scegliere un modello, inizializzare i parametri e stabilire il numero di componenti. Questa procedura può diventare delicata quando il segnale è rumoroso oppure i tempi caratteristici sono vicini tra loro o quando il decadimento deriva da una distribuzione continua di processi. Il phasor plot, invece, fornisce una rappresentazione diretta del decadimento nel piano complesso, permettendo di confrontare segnali diversi in modo geometrico.

Un altro aspetto rilevante, introdotto negli studi sulla rappresentazione polar plot, riguarda l'interpretazione delle miscele. Se un segnale è composto da due contributi distinti, il punto phasor risultante si colloca lungo il segmento che congiunge i punti associati ai due contributi puri. Se i contributi sono tre, i punti possibili occupano una regione triangolare; con un numero maggiore di componenti, si ottiene più in generale una regione poligonale. I vertici delle varie figure geometriche rappresentano i contributi forniti dai gas puri che compongono la miscela studiata. Tale interpretazione geometrica è alla base dell'analisi condotta in questa tesi sul mix metanolo-etanolo. Nel presente lavoro, questa logica viene trasferita dal contesto della fluorescenza al contesto del sensing di VOC. Il decadimento analizzato non è quello dell'emissione fluorescente, ma quello dell'efficienza di diffrazione del reticolo olografico dopo la rimozione della boccetta contenente il gas. Tuttavia, una volta definita una finestra temporale di rilassamento e dopo aver normalizzato il segnale, è possibile calcolare coordinate analoghe a quelle del phasor plot. In particolare, le componenti del phasor vengono ottenute mediante la proiezione del decadimento sul piano complesso. Si tratta quindi di una trasformata di Fourier seno e trasformata di Fourier coseno. Questa rappresentazione è utile perché consente di confrontare metanolo, etanolo e miscela non solo in termini di ampiezza del segnale, ma in termini di dinamica. I punti relativi ai gas puri vengono interpretati come vettori nel piano complesso. La frequenza di lavoro viene scelta cercando la condizione in cui la distanza vettoriale tra metanolo ed etanolo è massima. Tale operazione costituisce una fase di calibrazione del metodo phasor. Successivamente, i punti relativi alla miscela vengono studiati rispetto alla regione delimitata dai gas puri, al fine di verificare se il comportamento del mix sia compatibile con una combinazione delle due risposte dinamiche. Oltre al phasor plot, anche il modello basato sulle funzioni di Becquerel presenta un legame con la spettroscopia di fluorescenza. Nei decadimenti complessi, infatti, non sempre è realistico assumere che il segnale sia costituito da un numero limitato di decadimenti discreti. In molti casi, la risposta può essere più correttamente descritta da una distribuzione continua di funzioni esponenziali, caratterizzate da costanti di tempo (life time). In forma generale, un decadimento distribuito può essere scritto come nella relazione (13). Il modello di Becquerel permette di ottenere decadimenti non puramente esponenziali e di associare al segnale una distribuzione di tempi di rilassamento [5]. Nel caso dei VOC, tale distribuzione non va interpretata come distribuzione di lifetimes fluorescenti, ma come rappresentazione dei tempi caratteristici associati ai processi di rilassamento del sistema sensore-gas.

Il riferimento alla spettroscopia a fluorescenza è quindi essenziale non perché il sensore utilizzato sia fluorescente, ma perché alcuni strumenti di analisi dei decadimenti sono stati sviluppati e consolidati in quel contesto. La tesi sfrutta questi strumenti: phasor plot e Becquerel vengono applicati a segnali ottici di natura diversa, sfruttando il fatto che la risposta temporale del sensore a reticolo olografico presenta una struttura di decadimento analizzabile con metodi analoghi. Questo consente

una analisi più accurata dei VOC con tecniche capaci di evidenziare componenti dinamiche, distribuzioni di tempi e relazioni geometriche tra gas puri e miscele.
In conclusione, la spettroscopia di fluorescenza fornisce un riferimento metodologico importante per l'analisi sviluppata in questa tesi. Il phasor plot offre una rappresentazione vettoriale e geometrica dei decadimenti, mentre le funzioni di Becquerel permettono di descrivere risposte distribuite in termini di tempi caratteristici. L'applicazione di questi strumenti al rilassamento dell'efficienza di diffrazione consente di interpretare il segnale del sensore non solo come variazione ottica, ma come risposta dinamica contenente informazioni utili alla discriminazione di metanolo, etanolo e miscela.

Capitolo 2

Sistema sperimentale e descrizione dei dati

In questo capitolo viene descritto il sistema sperimentale da cui provengono i dati analizzati nella tesi. L'attenzione è rivolta al principio di funzionamento del sensore ottico basato su reticolo olografico, al setup di misura utilizzato per acquisire la risposta temporale del sistema e alla struttura del dataset sperimentale. Nei paragrafi successivi verranno inoltre approfonditi più in dettaglio, rispetto a quanto detto fino ad ora, il modello fisico della risposta dinamica, la motivazione della scelta del tratto di rilassamento e le operazioni di pre-processing applicate ai segnali prima dell'analisi. Il sistema studiato consente di rilevare la presenza di composti organici volatili attraverso la misura della variazione dell'efficienza di diffrazione di un reticolo olografico. Tale variazione è causata dall'interazione tra le molecole del gas e la struttura polimerica del reticolo, che produce una modifica locale dell'indice di rifrazione. La curva temporale acquisita durante la misura contiene quindi informazioni non solo sull'intensità della perturbazione ottica prodotta dal VOC, ma anche sulla dinamica con cui il sistema raggiunge l'equilibrio e successivamente si rilassa dopo la rimozione della sorgente di gas. Nel presente lavoro vengono analizzati segnali relativi a metanolo, etanolo e alla loro miscela. L'obiettivo non è quello di progettare un nuovo sensore, ma di elaborare i dati sperimentali già acquisiti mediante differenti metodologie di analisi dei decadimenti. Per questo motivo, la descrizione del sistema sperimentale è finalizzata soprattutto a chiarire l'origine fisica dei segnali analizzati e il motivo per cui il tratto di rilassamento rappresenta la regione più significativa per la discriminazione dei gas.

2.1 Principio di funzionamento del sensore basato su reticolo olografico

Il sensore considerato in questa tesi è basato su un reticolo olografico sottile realizzato in materiale polimerico. Un reticolo olografico è una struttura periodica capace di diffrangere la luce incidente in più ordini di diffrazione. La sua risposta ottica dipende dalle proprietà geometriche della struttura, dalla lunghezza d'onda del fascio incidente e dalla differenza di indice di rifrazione tra il materiale del reticolo

e l'ambiente circostante. Quando tale differenza di indice viene modificata dalla presenza di molecole di VOC, anche l'efficienza di diffrazione subisce una variazione misurabile.
Nel caso analizzato, il reticolo svolge contemporaneamente il ruolo di elemento ottico e di regione sensibile. Da un lato, esso diffrange la luce laser incidente; dall'altro, interagisce con le molecole volatili presenti nella regione prossima alla sua superficie. Quando una boccetta contenente un volume noto di VOC viene posizionata sotto il grating, le molecole evaporano e raggiungono la zona sensibile. Una parte delle molecole rimane nella regione d'aria vicina al reticolo, mentre una parte può diffondere nella matrice polimerica. Entrambi i contributi modificano l'indice di rifrazione del sistema aria-polimero. La variazione dell'indice di rifrazione può essere descritta, in forma generale, come una perturbazione indotta dalla variazione di concentrazione o densità molecolare. La variazione temporale dell'indice di rifrazione e la variazione della densità di molecole che interagiscono con la regione sensibile sono indicate rispettivamente con $\delta n(t)$ e $\delta N(t)$. La presenza del gas viene dunque misurata non direttamente, ma attraverso l'effetto che le molecole producono sulle proprietà ottiche del reticolo. La variazione di indice modifica la fase ottica associata al reticolo, come mostrato dalle relazioni (2) e (3) dei paragrafi precedenti, per un reticolo sottile di fase: una variazione dell'indice di rifrazione, anche piccola, può produrre una variazione dell'efficienza di diffrazione misurata dal fotodiodo [1]. Il segnale sperimentale acquisito è dunque una curva temporale di efficienza di diffrazione, che varia in funzione dell'interazione tra VOC e reticolo. Tale curva presenta una fase iniziale in cui il segnale cambia a causa dell'esposizione al gas, una fase di equilibrio o quasi-equilibrio e una fase finale di rilassamento dopo la rimozione della boccetta. È importante sottolineare che durante l'intera misura il laser rimane acceso. Il rilassamento del segnale non è quindi dovuto allo spegnimento della sorgente ottica, ma alla rimozione della sorgente di VOC. Dopo aver raggiunto la condizione di equilibrio, la boccetta viene allontanata e il sistema tende progressivamente a ritornare alla condizione iniziale. Il tratto di decadimento che ne deriva rappresenta la risposta libera del sistema sensore-gas e contiene informazioni sui tempi caratteristici dei processi di diffusione, desorbimento e allontanamento delle molecole dalla regione sensibile. Questa dinamica è alla base della possibilità di discriminare gas differenti. Se si osservasse soltanto il valore massimo o stazionario dell'efficienza di diffrazione, l'informazione ottenuta sarebbe legata principalmente all'ampiezza della perturbazione ottica. Tale ampiezza può dipendere dalla concentrazione del gas, dalla quantità di molecole evaporate, dalla stabilità del laser e dalle condizioni sperimentali. La forma temporale del rilassamento, invece, dipende dal modo in cui le molecole interagiscono con il polimero e abbandonano la regione sensibile. Per questo motivo, i decadimenti temporali possono fornire una firma dinamica più significativa del gas analizzato. Il principio di funzionamento del sensore può quindi essere interpretato secondo tre livelli. Il primo livello è quello molecolare, legato alla diffusione del VOC nell'aria e nel polimero. Il secondo è quello ottico, in cui la

variazione di indice modifica l'efficienza di diffrazione del reticolo. Il terzo è quello dell'elaborazione del segnale, in cui la curva temporale acquisita viene analizzata per estrarre parametri utili alla discriminazione. In questa tesi, l'attenzione principale è posta proprio sul terzo livello: a partire dal segnale sperimentale, vengono applicati metodi di analisi dei decadimenti per discriminare in maniera efficace metanolo, etanolo e miscela.
In conclusione, il sensore basato su reticolo olografico permette di convertire l'interazione tra molecole di VOC e materiale polimerico in una variazione ottica misurabile. La risposta del sistema non si limita a un singolo valore di intensità, ma si sviluppa nel tempo secondo una dinamica caratteristica. L'analisi del tratto di rilassamento della curva di efficienza di diffrazione costituisce quindi il punto di partenza per le metodologie descritte nei capitoli successivi, basate su fitting esponenziale, funzioni di Becquerel e phasor plot.

2.2 Setup sperimentale di misura e acquisizione del segnale

Il sistema sperimentale utilizzato per l'acquisizione dei segnali è progettato per misurare nel tempo la variazione dell'efficienza di diffrazione del reticolo olografico quando esso viene esposto a vapori di composti organici volatili. Come discusso nel paragrafo precedente, il principio di misura si basa sulla sensibilità del reticolo alle variazioni dell'indice di rifrazione prodotte dall'interazione tra le molecole del gas e la struttura polimerica. Il setup sperimentale ha quindi lo scopo di interrogare otticamente il reticolo in modo continuo e di registrare la variazione del segnale diffratto durante le fasi di esposizione, equilibrio e successivo rilassamento. Il reticolo olografico viene illuminato mediante una sorgente laser continua, mantenuta accesa durante l'intera durata della misura. Il fascio laser incide sulla regione centrale del grating e genera diversi ordini di diffrazione. Tra questi, uno degli ordini diffratti viene raccolto da un fotodiodo, il quale converte la potenza ottica ricevuta in un segnale elettrico acquisibile dal sistema di misura. La grandezza di interesse è quindi l'andamento temporale dell'intensità del fascio diffratto indicata con $I(t)$, coerentemente con quanto detto sino ad ora.
Una rappresentazione schematica del sistema di acquisizione prevede quindi la presenza di una sorgente laser, del reticolo olografico, di una boccetta contenente il composto volatile e di uno o più fotodiodi per la misura del segnale ottico. La boccetta viene posizionata al di sotto del reticolo, in modo che le molecole evaporate raggiungano la regione sensibile del sensore. Nel caso dei segnali analizzati in questa tesi, la boccetta contiene un volume di $20\,\mu L$ di gas puro o di miscela, in particolare metanolo, etanolo o miscela dei due gas. Dopo alcuni secondi dalla introduzione del liquido nella boccetta, per garantire un flusso costante alla sua apertura, la boccetta viene posizionata sotto il reticolo e le molecole evaporano, diffondendo poi attraverso la superficie del reticolo, modificando progressivamente il segnale diffratto. Durante la prima fase della misura, il sensore è esposto al VOC e la curva dell'efficienza di

diffrazione si allontana dal valore iniziale. Questa variazione è dovuta alla modifica dell'indice di rifrazione del sistema aria-polimero indotta dalla presenza delle molecole volatili. Dopo un certo intervallo temporale, il sistema tende a raggiungere una condizione di equilibrio o quasi-equilibrio, nella quale la risposta ottica si stabilizza. Successivamente, la boccetta viene rimossa e il segnale inizia a rilassarsi verso la condizione iniziale. Il tratto di rilassamento così ottenuto costituisce la porzione di curva utilizzata nelle analisi successive. L'andamento della curva che è stato appena descritto, verrà mostrato successivamente. È importante ribadire che, durante tutta la misura, il laser non viene rimosso né spento. La variazione del segnale non è quindi causata da una variazione dell'eccitazione ottica, ma dalla presenza o dalla rimozione della sorgente di gas. Il laser ha il solo compito di interrogare continuamente il reticolo, mentre la dinamica osservata è dovuta ai processi di diffusione, interazione e successivo allontanamento delle molecole di VOC dalla regione sensibile. Questa distinzione è fondamentale per interpretare correttamente il tratto di decadimento come risposta libera del sistema sensore-gas. Nel sistema di misura è inoltre necessario tenere conto della stabilità della sorgente laser. Anche in assenza di variazioni dovute al gas, la potenza ottica emessa dal laser può presentare piccole fluttuazioni temporali. Queste fluttuazioni sono generalmente indicate come Relative Intensity Noise, o RIN noise, e possono introdurre componenti indesiderate nel segnale acquisito. Se non compensate, esse potrebbero essere erroneamente interpretate come variazioni dell'efficienza di diffrazione dovute al VOC. Per questo motivo, nei sistemi sperimentali di riferimento viene utilizzato un segnale ottico di riferimento, acquisito mediante un secondo fotodiodo, che consente di monitorare le variazioni della potenza laser incidente [1].
Indicando con $V_{diff}(t)$ il segnale elettrico associato all'ordine diffratto e con $V_{ref}(t)$ il segnale di riferimento legato alla potenza del laser, una possibile grandezza normalizzata può essere espressa come:

$$S_{norm}(t) = \frac{V_{ref}(t)}{V_{diff}(t)} \tag{22}$$

Questa normalizzazione consente di ridurre l'influenza delle fluttuazioni comuni dovute alla sorgente laser e di isolare maggiormente il contributo associato alla variazione del reticolo. In questo modo, il segnale analizzato risulta più rappresentativo dell'interazione tra VOC e sensore, piuttosto che delle instabilità della sorgente ottica. La compensazione del RIN noise costituisce quindi un passaggio importante per migliorare l'affidabilità delle successive analisi di decadimento.
Il segnale acquisito può essere schematizzato come una curva temporale costituita dai tre tratti principali descritti nei paragrafi precedenti e nel capitolo 1.
Nel dataset analizzato sono presenti misure relative a metanolo, etanolo e miscela metanolo-etanolo. Inoltre, le acquisizioni sono state effettuate considerando differenti condizioni sperimentali, tra cui la dimensione dello spot laser incidente sul reticolo. Il confronto tra spot piccolo e spot largo sarà discusso nei risultati come parte del-

lo studio di variazione parametrica. La dimensione dello spot, infatti, modifica la regione del reticolo effettivamente interrogata dal fascio laser e può influenzare la sensibilità del sistema alla dinamica locale di diffusione delle molecole. Per questo motivo, il confronto tra le due configurazioni costituisce un elemento importante per valutare la robustezza e la capacità discriminante delle analisi.
Il setup sperimentale spiega quindi come sono stati ottenuti i dati relativi ai gas, la parte di discriminazione dei differenti VOC verrà invece affrontata applicando i metodi di fitting e phasor plot. Prima dell'applicazione dei metodi di analisi, i segnali devono subire necessariamente alcune operazioni di pre-processing: è necessario individuare la porzione di rilassamento, correggere eventuali offset, normalizzare le curve e rendere confrontabili misure acquisite in condizioni differenti. Tali operazioni saranno descritte in dettaglio nel paragrafo 2.6 di questo capitolo, e anche all'interno del capitolo 3, poiché costituiscono il passaggio intermedio tra l'acquisizione sperimentale e l'estrazione dei parametri utili alla discriminazione.

2.3 Modello fisico dual-kinetic della risposta del sensore

Per interpretare correttamente la risposta temporale del sensore basato su reticolo olografico è necessario introdurre un modello fisico capace di collegare la variazione del segnale ottico ai processi di diffusione delle molecole di VOC nella regione sensibile. Come già ripetuto ampiamente, la presenza del gas modifica l'indice di rifrazione del sistema aria-polimero e tale variazione si traduce in una modifica dell'efficienza di diffrazione. Tuttavia, l'andamento temporale del segnale non dipende soltanto dalla quantità di molecole presenti, ma anche dal modo in cui esse raggiungono il reticolo, interagiscono con il polimero e successivamente si allontanano dalla regione di misura.
Il modello dual-kinetic nasce proprio dall'esigenza di descrivere questi processi dinamici. Esso considera due popolazioni molecolari distinte ma accoppiate: la prima è costituita dalle molecole di VOC presenti nella regione d'aria immediatamente vicina al reticolo, mentre la seconda è costituita dalle molecole diffuse o interagenti all'interno della matrice polimerica. La concentrazione delle molecole nell'aria viene indicata con $C_a(t)$, mentre la densità di molecole presenti nel polimero viene indicata con $N_p(t)$. Queste due grandezze evolvono nel tempo e contribuiscono entrambe alla variazione dell'indice di rifrazione misurata dal sistema ottico [1], [2]. La variazione totale dell'indice di rifrazione può quindi essere espressa, in forma semplificata, come combinazione dei due contributi all'interno della relazione (5), dove α_1 e α_2 sono coefficienti legati alle proprietà ottiche del polimero, dell'aria e delle molecole di gas, come la polarizzabilità e l'indice di rifrazione dei mezzi coinvolti. Il segno dei due termini tiene conto del fatto che le molecole presenti nel polimero e quelle presenti nell'aria modificano la differenza di indice aria-polimero in modo non necessariamente equivalente. L'efficienza di diffrazione del reticolo, dipendendo da tale

differenza di indice, risulta quindi influenzata dalla combinazione dinamica di $C_a(t)$ e $N_p(t)$.
La popolazione molecolare diffusa nel polimero viene descritta attraverso un'equazione di tipo pseudo-primo ordine. L'ipotesi alla base è che, a basse concentrazioni, il numero di molecole presenti nel polimero tenda verso un valore di equilibrio proporzionale alla concentrazione del gas nell'aria vicina al reticolo. Questo valore di equilibrio può essere scritto come:

$$N_p^{eq}(t) = \gamma C_a(t) \tag{23}$$

dove γ rappresenta un coefficiente di proporzionalità che tiene conto dell'interazione tra gas e materiale polimerico. La dinamica di $N_p(t)$ può quindi essere espressa come illustrato nella (6), dove τ_p è la costante di tempo associata alla diffusione o al rilassamento delle molecole nel polimero. Questa equazione indica che la velocità con cui $N_p(t)$ varia nel tempo è proporzionale alla differenza tra il valore di equilibrio $\gamma C_a(t)$ e il valore effettivamente presente nel polimero. Se $N_p(t)$ è minore del valore di equilibrio, le molecole tendono a entrare o a diffondere nel materiale; se invece è maggiore, il sistema tende a svuotarsi e a ritornare verso la condizione iniziale.
La seconda popolazione, $C_a(t)$, descrive invece le molecole presenti nella regione d'aria prossima al reticolo. La sua evoluzione dipende da tre contributi principali ed è mostrata dalla (7): il flusso di molecole proveniente dalla sorgente di VOC, lo scambio con il polimero e la perdita di molecole verso l'esterno della camera o della regione di misura. Il termine di perdita verso l'ambiente esterno è rappresentato da $\frac{dC_{ext}(t)}{dt}$. Quest'ultimo viene modellato assumendo che la velocità con cui le molecole abbandonano la regione sensibile sia proporzionale alla differenza tra la concentrazione interna e quella esterna:

$$\frac{dC_{ext}(t)}{dt} = \frac{1}{\tau_a}\left[C_a(t) - C_{air}(t)\right] \tag{24}$$

Nel caso in cui la concentrazione esterna possa essere considerata trascurabile rispetto a quella presente nella regione di misura, si assume:

$$C_{air}(t) \approx 0 \tag{25}$$

e quindi il termine di perdita diventa proporzionale a $C_a(t)$. Il parametro τ_a rappresenta la costante di tempo associata alla perdita o diffusione delle molecole verso l'esterno. Esso dipende dalla geometria della camera, dalla distanza tra sorgente e reticolo, dalle aperture laterali e dalle proprietà di diffusione del gas nell'aria. Il modello completo descrive dunque un sistema dinamico accoppiato: le molecole presenti nell'aria alimentano la diffusione nel polimero, mentre il polimero sottrae molecole alla regione d'aria e, allo stesso tempo, contribuisce alla variazione dell'indice di rifrazione. Inoltre, una parte delle molecole presenti nell'aria viene dispersa verso l'esterno. L'evoluzione complessiva del segnale è quindi determinata dall'interazione

tra questi processi. Il sistema non può essere descritto correttamente considerando una sola popolazione molecolare, perché la risposta ottica misurata è il risultato della dinamica combinata aria-polimero.
Durante la fase di esposizione, la boccetta contenente il VOC viene posta sotto il reticolo. In questa fase il termine di sorgente $J_S(t)$ è diverso da zero:

$$J_S(t) \neq 0 \tag{26}$$

Le molecole evaporano, raggiungono il grating e modificano progressivamente il segnale ottico. La curva dell'efficienza di diffrazione cresce, o comunque si allontana dal valore iniziale, fino a raggiungere una condizione di equilibrio o quasi-equilibrio. In tale situazione, il flusso di molecole proveniente dalla boccetta, la diffusione nel polimero e le perdite verso l'esterno si compensano approssimativamente, producendo un valore del segnale relativamente stabile.
Quando la boccetta viene rimossa, il termine di sorgente si annulla (8). Da questo istante, inizia il tratto di rilassamento. Il sistema non è più alimentato da nuove molecole provenienti dal liquido e tende progressivamente a tornare alla condizione iniziale. Le molecole presenti nel polimero diffondono verso l'esterno, mentre quelle presenti nella regione d'aria prossima al reticolo si disperdono. È proprio questa fase di risposta libera che viene analizzata nella tesi, poiché contiene informazioni sui tempi caratteristici del sistema sensore-gas. Dal punto di vista matematico, il sistema di equazioni accoppiate può essere ricondotto a un sistema dinamico del secondo ordine. La risposta risultante è sovra-smorzata, cioè non presenta oscillazioni, ma un ritorno monotono verso l'equilibrio. La soluzione del sistema omogeneo è quindi esprimibile come combinazione di due contributi esponenziali. Per un gas puro, il tratto di rilassamento può essere descritto nella forma:

$$s(t) = A_1 e^{-\lambda_1 t} + A_2 e^{-\lambda_2 t} \tag{27}$$

dove $s(t)$ rappresenta il segnale di decadimento, opportunamente corretto e normalizzato, mentre A_1 e A_2 sono i pesi dei due contributi con λ_1, λ_2 costanti inverse di tempo del sistema. A ciascuna costante inversa è associato un tempo caratteristico:

$$\tau_i = \frac{1}{\lambda_i} \quad i = 1, 2 \tag{28}$$

I parametri λ_1 e λ_2 rappresentano quindi i modi dinamici principali della risposta del sensore. Essi non devono essere interpretati come semplici parametri matematici del fit, ma come grandezze legate ai processi fisici di diffusione e rilassamento. In particolare, il loro valore dipende dai parametri del modello dual-kinetic, tra cui τ_p, τ_a e γ. Di conseguenza, gas diversi possono produrre decadimenti caratterizzati da valori diversi delle costanti inverse di tempo, anche quando la variazione statica dell'efficienza di diffrazione risulta simile. Questa proprietà è alla base della discriminazione mediante parametri cinetici. Considerando un gas puro, la coppia

di parametri (λ_1, λ_2) può essere interpretata come una firma dinamica della molecola analizzata. In uno spazio dei parametri, gas differenti possono occupare regioni diverse, consentendo la loro separazione. Nel caso del metanolo e dell'etanolo, ad esempio, le differenze di dimensione molecolare, volatilità, diffusività e interazione con il polimero possono riflettersi in differenti velocità di rilassamento del segnale. Il metanolo, essendo una molecola più piccola, può presentare una dinamica diversa rispetto all'etanolo; tale differenza può essere sfruttata per la discriminazione. Nel caso di una miscela binaria, come quella costituita da metanolo ed etanolo, la risposta del sistema può risultare più complessa. Dal punto di vista fisico, ciascun gas può contribuire con i propri modi dinamici. Poiché un singolo gas puro è descritto dal modello dual-kinetic mediante due esponenziali, una miscela di due gas deve essere rappresentata, a rigore, mediante quattro contributi esponenziali:

$$s_{mix}(t) = A_{M,1}e^{-\lambda_{M,1}t} + A_{M,2}e^{-\lambda_{M,2}t} + A_{E,1}e^{-\lambda_{E,1}t} + A_{E,2}e^{-\lambda_{E,2}t} \tag{29}$$

dove i pedici M ed E indicano rispettivamente metanolo ed etanolo. Questa espressione evidenzia che la miscela non è necessariamente descritta in modo completo da due soli tempi caratteristici, perché il segnale deriva dalla sovrapposizione dei contributi dinamici dei due componenti.
Tuttavia, da un punto di vista sperimentale e operativo, un fitting con due esponenziali può talvolta descrivere in modo soddisfacente l'andamento globale del decadimento della miscela. In questo caso, i parametri ottenuti non devono essere interpretati come i tempi fisici elementari dei singoli gas, ma come costanti di tempo efficaci, cioè parametri sintetici che riassumono il comportamento complessivo del mix:

$$s_{mix}(t) \approx A_1^{eff}e^{-\lambda_1^{eff}t} + A_2^{eff}e^{-\lambda_2^{eff}t} \tag{30}$$

Questa distinzione è importante per evitare un'interpretazione eccessivamente rigida del fitting. Il modello fisico suggerisce infatti una struttura più ricca per la miscela, mentre il fit ridotto può essere utile per ottenere una rappresentazione compatta e confrontabile con quella dei gas puri. La presenza di una miscela introduce quindi un duplice livello di analisi. Da un lato, il modello dual-kinetic fornisce una descrizione fisica dei contributi attesi. Dall'altro, i metodi di analisi applicati ai dati sperimentali possono restituire parametri efficaci, utili per la classificazione e il confronto tra segnali. Questa distinzione sarà ripresa nei capitoli successivi, in particolare nella discussione dei risultati del fitting esponenziale e nel confronto con il phasor plot e con il modello di Becquerel.
Il modello dual-kinetic rappresenta inoltre una giustificazione teorica della scelta di analizzare il tratto di rilassamento. Durante la fase di esposizione, infatti, la risposta del sensore dipende anche dalla forma temporale del flusso $J_S(t)$, dalla quantità di gas evaporata e dalle condizioni sperimentali con cui la boccetta viene posizionata sotto il reticolo. Durante il rilassamento, invece, il termine di sorgente è nullo,

come indicato nell'equazione (8), e il sistema evolve secondo la propria dinamica interna. Questo rende il decadimento più adatto all'estrazione di parametri cinetici caratteristici. Inoltre, la descrizione dinamica consente di comprendere perché una semplice misura dell'ampiezza del segnale non sia sufficiente per una discriminazione robusta. L'ampiezza della variazione di efficienza di diffrazione può essere influenzata dalla concentrazione del gas, dal volume di liquido evaporato, dal punto di lavoro ottico e da eventuali fluttuazioni della sorgente laser. Le costanti di tempo, invece, sono maggiormente legate ai processi di diffusione e rilassamento. Per questo motivo, l'analisi dei decadimenti rappresenta un'informazione più ricca rispetto alla sola variazione statica del segnale.
In sintesi, il modello fisico dual-kinetic descrive la risposta del sensore considerando l'accoppiamento tra molecole presenti nell'aria vicino al reticolo e molecole diffuse nel polimero. Tale accoppiamento produce una dinamica sovra-smorzata che, nel caso di un gas puro, può essere rappresentata mediante due contributi esponenziali. I parametri estratti dal decadimento costituiscono un'impronta cinetica del gas, utile alla discriminazione tra specie diverse. Nel caso della miscela metanolo-etanolo, la risposta fisica può essere interpretata come sovrapposizione dei modi dinamici dei due gas puri, con la possibilità di utilizzare anche parametri efficaci per una descrizione sintetica del comportamento sperimentale. Questo modello costituisce quindi il fondamento teorico delle analisi sviluppate nei capitoli successivi.

2.4 Motivazione dell'analisi del tratto di rilassamento

La scelta di concentrare l'analisi sul tratto di rilassamento deriva dalla volontà di caratterizzare la dinamica propria del sistema aria-polimero dopo la cessazione della perturbazione dovuta al VOC. Durante l'esposizione, infatti, la boccetta contenente il composto volatile viene posizionata sotto il reticolo e il sistema è continuamente alimentato dalle molecole che evaporano dal liquido. Nel modello dual-kinetic tale contributo è rappresentato dal termine di sorgente $J_S(t)$, che risulta diverso da zero durante l'esposizione. La risposta osservata in questa fase dipende quindi sia dalla dinamica interna del sistema sia dal flusso esterno di molecole.
Dopo la rimozione della boccetta, il termine di sorgente si annulla, $J_S(t) = 0$, e il sistema evolve liberamente verso la condizione iniziale. Le molecole presenti nella regione d'aria prossima al reticolo si disperdono verso l'esterno, mentre quelle che interagiscono con la matrice polimerica progressivamente desorbono o si ridistribuiscono. Il decadimento dell'efficienza di diffrazione osservato in questa fase rappresenta quindi la risposta libera del sistema ed è governato dai suoi tempi caratteristici di rilassamento.
È importante sottolineare che il decadimento non è dovuto allo spegnimento del laser. La sorgente ottica rimane accesa durante l'intera acquisizione e continua a interrogare il reticolo; ciò che viene rimosso è esclusivamente la sorgente di VOC. Operativamente, l'introduzione e la rimozione della boccetta avvengono in tempi

brevi rispetto ai tempi caratteristici della risposta, così che la perturbazione dovuta al VOC possa essere approssimata mediante un impulso rettangolare di durata finita. La relazione tra tale eccitazione e la risposta temporale del sistema è mostrata in Figura 2.1.

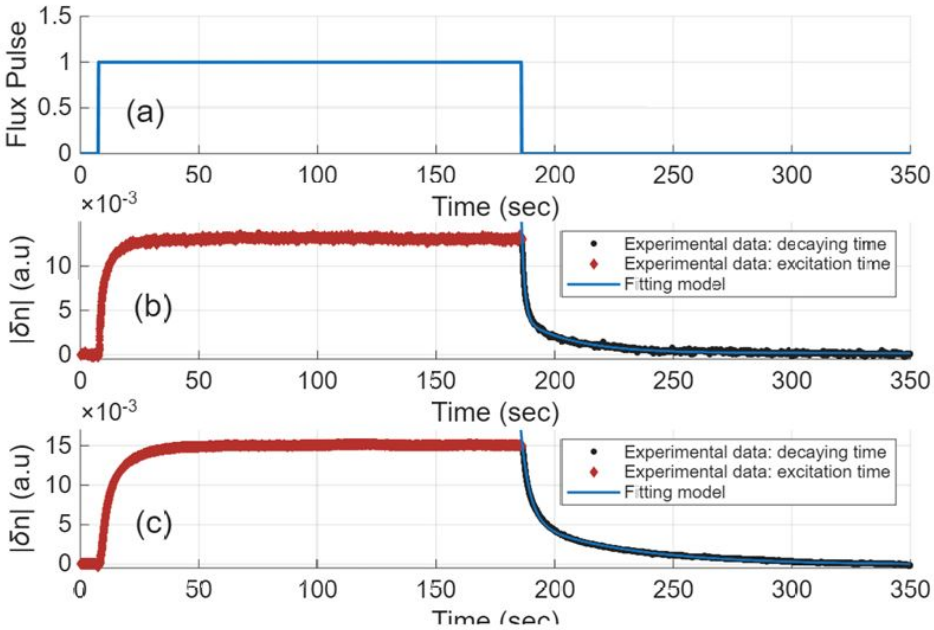

Figura 2.1: Schematizzazione dell'eccitazione temporale mediante VOC e della corrispondente risposta dinamica del sistema. Il flusso di molecole incidente sul reticolo viene approssimato come una funzione a gradino; dopo la rimozione della sorgente di VOC ha inizio la fase di rilassamento, utilizzata per l'analisi dei decadimenti. Figura adattata da [2].

L'analisi del rilassamento risulta inoltre più informativa rispetto a una valutazione basata esclusivamente su grandezze statiche, come il valore massimo o l'ampiezza complessiva della variazione di efficienza di diffrazione. Tali grandezze possono dipendere dalla concentrazione del VOC, dalla potenza del laser, dalla posizione della boccetta, dalla dimensione dello spot e dal punto di lavoro del reticolo. La forma temporale del decadimento, invece, contiene informazioni sui tempi caratteristici con cui il sistema ritorna verso l'equilibrio e può quindi evidenziare differenze dinamiche tra specie molecolari differenti.

Per questo motivo, nel presente lavoro le metodologie di analisi vengono applicate al tratto successivo alla rimozione della sorgente di VOC. La scelta precisa degli estremi della finestra temporale deve comunque evitare, da un lato, di includere porzioni ancora influenzate dalla fase di esposizione e, dall'altro, di estendersi eccessivamente nella coda finale dominata dal rumore o da variazioni di baseline. I criteri adottati per la selezione e il pre-processing della finestra di decadimento sono descritti nel paragrafo 2.6.

2.5 Descrizione del dataset sperimentale

Il dataset sperimentale analizzato in questa tesi è costituito da segnali temporali acquisiti mediante il sensore ottico basato su reticolo olografico descritto nei paragrafi precedenti. Ogni segnale rappresenta l'evoluzione nel tempo della risposta ottica del reticolo durante l'esposizione a un composto organico volatile e durante la successiva fase di rilassamento. La grandezza misurata è riconducibile alla variazione dell'efficienza di diffrazione del grating, misurata mediante fotodiodo. Le misure considerate riguardano tre condizioni principali: esposizione a metanolo, esposizione a etanolo ed esposizione a una miscela metanolo-etanolo. In questo modo, il dataset consente di confrontare la risposta del sensore nel caso di due gas puri e nel caso di una miscela binaria. Questa struttura è coerente con l'obiettivo della tesi, che non consiste soltanto nel rilevare la presenza di un VOC, ma nel verificare se la dinamica temporale del segnale possa essere utilizzata per discriminare specie chimiche differenti e interpretare il comportamento di una miscela rispetto ai gas puri. Per ciascuna classe di campione — metanolo, etanolo e miscela — sono disponibili più acquisizioni, effettuate a differenti concentrazioni del contenuto della boccetta. Nei file utilizzati, le diverse acquisizioni sono quindi identificate mediante nomi associati al composto analizzato, ad esempio metanolo, etanolo e miscela, con eventuali suffissi numerici per distinguere le concentrazioni della misura. Il volume di composto volatile utilizzato nelle prove è pari a $20\,\mu L$. Durante l'esperimento, tale quantità viene posta in una boccetta collocata sotto il reticolo, in modo che le molecole evaporate possano raggiungere la regione sensibile del sensore. I file sperimentali riportano quindi l'andamento temporale della risposta del grating all'interazione con il VOC. La sequenza fisica della misura è la stessa descritta nei paragrafi precedenti: posizionamento della boccetta, diffusione del gas verso il reticolo, crescita della risposta ottica, raggiungimento di una condizione di equilibrio o quasi-equilibrio, rimozione della boccetta e successivo rilassamento del segnale.

Oltre alla distinzione tra gas puri e miscela, il dataset comprende misure effettuate in configurazioni sperimentali differenti, in particolare variando la dimensione dello spot laser incidente sul reticolo. Nel lavoro vengono infatti confrontate acquisizioni con spot piccolo e spot largo. Questa distinzione è rilevante perché la dimensione dello spot determina la porzione del reticolo effettivamente interrogata dal fascio laser. Uno spot più piccolo può essere maggiormente sensibile a variazioni locali della risposta del materiale, mentre uno spot più largo media la risposta su una regione più estesa del grating. Il confronto tra le due configurazioni permette quindi di valutare l'effetto della regione illuminata sulla capacità di discriminazione dei gas. Ciascun file sperimentale contiene una sequenza temporale di campioni acquisiti durante l'intera prova. Dal punto di vista dell'elaborazione, le informazioni di maggiore interesse sono il vettore dei tempi e il vettore del segnale ottico misurato. Nei codici MATLAB sviluppati per questa tesi [6], il tempo viene estratto dalla colonna temporale del file, mentre il segnale analizzato corrisponde alla colonna contenente

la risposta ottica del sensore. A partire da questi dati grezzi, viene successivamente selezionata la porzione di curva corrispondente al decadimento, che costituisce l'ingresso delle analisi mediante fitting esponenziale, funzioni di Becquerel e phasor plot. La struttura tipica di un segnale sperimentale comprende una fase iniziale in cui il sensore si trova in condizioni di riferimento, una fase di esposizione al gas, una fase di stabilizzazione e una fase di rilassamento. Nella prima parte della curva, il segnale si trova vicino al valore di baseline. Dopo il posizionamento della boccetta, il VOC inizia a diffondere verso il reticolo e il segnale si modifica progressivamente. Quando la risposta tende a stabilizzarsi, si può individuare una regione di equilibrio o quasi-equilibrio. Dopo la rimozione della boccetta, invece, inizia il decadimento utilizzato per le analisi. Questa porzione della curva viene considerata particolarmente significativa perché, come discusso nel paragrafo 2.4, il sistema evolve senza il contributo diretto della sorgente di gas. Il dataset presenta dunque alcune caratteristiche che devono essere considerate in fase di elaborazione. In primo luogo, i segnali possono avere ampiezze diverse, anche quando si riferiscono allo stesso gas, a causa di variazioni sperimentali, differenze nella posizione della boccetta, fluttuazioni della sorgente ottica o condizioni locali del reticolo. Per questo motivo, prima del confronto tra decadimenti, è necessario applicare una procedura di normalizzazione. In secondo luogo, il decadimento può presentarsi con verso diverso a seconda della variazione del segnale rispetto alla baseline; in alcuni casi può quindi essere necessario invertire la curva per ottenere una forma di decadimento confrontabile tra le misure. Infine, la presenza di rumore richiede attenzione nella scelta della finestra temporale e nella stima della baseline finale. Un aspetto importante riguarda la miscela metanolo-etanolo. Il segnale relativo alla miscela non deve essere interpretato come appartenente a una nuova specie indipendente, ma come il risultato dell'interazione contemporanea dei due composti con il sensore. Dal punto di vista fisico, la risposta del mix può contenere contributi dinamici riconducibili a entrambi i gas puri. Per questo motivo, il dataset consente di studiare se la miscela occupi una posizione intermedia o comunque coerente rispetto a metanolo ed etanolo negli spazi di rappresentazione utilizzati, come il piano dei parametri cinetici o il piano phasor. La presenza di misure relative a concentrazioni differenti per ciascuna classe consente inoltre di costruire gruppi di segnali confrontabili. Questo aspetto è particolarmente utile nel phasor plot, dove ogni decadimento viene rappresentato da un punto nel piano vettoriale. I punti appartenenti allo stesso gas possono formare una regione o un raggruppamento, mentre la distanza tra i gruppi può essere utilizzata come indicatore della capacità discriminante del metodo. Analogamente, nel fitting esponenziale e nel fitting mediante Becquerel, i parametri estratti dalle diverse acquisizioni possono essere confrontati per valutare la coerenza delle stime. Nel lavoro di tesi, il dataset viene quindi utilizzato con una logica comparativa. I segnali di metanolo ed etanolo rappresentano i riferimenti dei gas puri; il segnale della miscela viene analizzato rispetto a tali riferimenti; le acquisizioni con spot piccolo e spot largo consentono di valutare l'effetto della configurazione ottica; la scelta della finestra

temporale viene discussa qualitativamente per evidenziarne la possibile influenza sui metodi di analisi. Questa organizzazione permette di collegare il dato sperimentale agli obiettivi metodologici della tesi.

2.6 Preprocessing dei segnali e selezione della finestra di decadimento

Prima di applicare le metodologie di analisi descritte nei capitoli successivi di questa tesi, i segnali sperimentali devono essere sottoposti a una fase di pre-processing. Tale passaggio è necessario perché le curve acquisite dal sistema ottico non sono direttamente confrontabili tra loro: possono presentare valori di baseline differenti, ampiezze diverse, rumore di misura, variazioni lente del segnale e, in alcuni casi, decadimenti orientati in verso opposto. Il pre-processing ha quindi lo scopo di estrarre dal segnale grezzo la porzione effettivamente utile all'analisi e di trasformarla in una forma normalizzata, adatta al fitting esponenziale, al phasor plot e al fitting mediante funzioni di Becquerel.
Il segnale acquisito durante ciascuna prova contiene l'intera evoluzione della risposta del sensore: una fase iniziale di riferimento, una fase di esposizione al VOC, una fase di equilibrio o quasi-equilibrio e una fase di rilassamento successiva alla rimozione della boccetta. Come discusso nel paragrafo 2.4, l'analisi viene concentrata su quest'ultima regione, poiché dopo la rimozione della sorgente di gas il sistema non è più forzato dal termine $J_S(t)$ e la curva osservata rappresenta in modo più diretto la dinamica libera del sistema sensore-gas. Nei file sperimentali utilizzati, il segnale è organizzato come una sequenza temporale di campioni. Ai fini dell'elaborazione vengono estratti il vettore dei tempi e il vettore della grandezza ottica misurata, proporzionale all'efficienza di diffrazione del reticolo. Indicando con t il vettore temporale e con $s_{raw}(t)$ il segnale grezzo acquisito, il primo passaggio consiste nell'individuare l'intervallo temporale corrispondente al decadimento:

$$t_{start} \leq t \leq t_{end} \tag{31}$$

dove t_{start} rappresenta l'istante iniziale della finestra di rilassamento e t_{end} l'istante finale considerato per l'analisi. La scelta di questi due estremi è un passaggio critico, perché influenza direttamente i parametri stimati dai modelli di fitting e la posizione dei punti nel piano phasor. L'istante t_{start} deve essere scelto in corrispondenza dell'inizio effettivo del decadimento, cioè subito dopo la rimozione della boccetta contenente il VOC. Se la finestra iniziasse troppo presto, includerebbe ancora parte della fase di equilibrio o della transizione dovuta alla rimozione della sorgente. In questo caso il segnale non rappresenterebbe soltanto la risposta libera del sistema, ma conterrebbe anche contributi legati alla fase di esposizione. Al contrario, se la finestra iniziasse troppo tardi, verrebbero escluse le componenti più rapide del rilassamento, che possono essere importanti per distinguere gas con dinamiche differenti. Anche la

scelta di t_{end} è rilevante: una finestra troppo breve potrebbe non includere la coda lenta del decadimento, portando a una stima incompleta dei tempi caratteristici; una finestra troppo lunga, invece, potrebbe includere porzioni del segnale dominate dal rumore, da variazioni lente della baseline o da fluttuazioni non legate alla dinamica del VOC. Per questo motivo, la finestra deve essere scelta in modo da contenere una parte sufficientemente rappresentativa del decadimento, evitando al tempo stesso di attribuire eccessivo peso a regioni poco informative. Una volta selezionata la finestra, viene definito un nuovo asse temporale locale, ponendo l'origine all'inizio del decadimento:

$$u = t - t_{start} \tag{32}$$

dove u rappresenta il tempo relativo utilizzato nelle analisi successive. Questa trasformazione consente di confrontare decadimenti acquisiti in istanti diversi della misura, rendendo tutti i segnali riferiti a una stessa origine temporale. Il segnale selezionato nella finestra viene quindi indicato come:

$$s(u) = s_{raw}\left(t_{start} + u\right) \tag{33}$$

Il passaggio successivo riguarda la correzione della baseline. Poiché il segnale di rilassamento tende progressivamente verso una condizione finale, è necessario stimare il valore di riferimento a cui il decadimento si avvicina. Tale valore può essere calcolato considerando una porzione finale della finestra selezionata, assumendo che in quella regione il segnale sia vicino alla baseline di rilassamento. Indicando con s_{base} il valore stimato, si ottiene il segnale corretto:

$$s_c(u) = s(u) - s_{base} \tag{34}$$

La sottrazione della baseline permette di centrare il decadimento rispetto al valore finale e di ridurre l'influenza di offset costanti presenti nel segnale acquisito. Questo passaggio è particolarmente importante nel fitting, perché un offset non corretto potrebbe essere interpretato erroneamente come una componente lenta del decadimento. In alcuni casi, a seconda del verso della variazione dell'efficienza di diffrazione, il tratto selezionato può presentarsi come una crescita verso la baseline invece che come un decadimento positivo. Per rendere confrontabili le diverse misure, il segnale viene eventualmente invertito in modo che la curva analizzata abbia sempre la stessa convenzione, cioè un valore iniziale positivo che tende progressivamente verso zero. Questa operazione può essere rappresentata come:

$$s_d(u) = \sigma s_c(u) \tag{35}$$

dove σ può assumere valore $+1$ o -1 a seconda del verso del decadimento. La scelta del segno viene effettuata in modo da ottenere:

$$s_d(0) > s_d\left(u_{end}\right) \tag{36}$$

In questo modo, tutti i decadimenti vengono riportati a una forma coerente, facilitando il confronto tra gas diversi e tra acquisizioni differenti. Dopo la correzione della baseline e l'eventuale inversione del segnale, viene applicata una normalizzazione in ampiezza. L'obiettivo è rendere confrontabili curve che possono avere ampiezze differenti a causa di variazioni sperimentali, come la quantità effettiva di molecole evaporate, la posizione della boccetta, la potenza ottica incidente o la regione del reticolo illuminata. Una normalizzazione semplice consiste nel dividere il segnale per il suo valore iniziale o per il massimo valore assoluto nella finestra:

$$y(u) = \frac{s_d(u)}{\max\left|s_d(u)\right|} \tag{37}$$

Il segnale normalizzato $y(u)$ rappresenta quindi il decadimento utilizzato nelle analisi successive. Dopo questa operazione, le curve non vengono più confrontate principalmente in termini di ampiezza assoluta, ma in termini di forma temporale. Questo è coerente con l'obiettivo della tesi, che consiste nell'estrarre informazioni cinetiche e dinamiche dalla risposta del sensore.

La normalizzazione è particolarmente importante perché l'ampiezza della risposta ottica non è necessariamente un indicatore robusto della natura del gas. Come ampiamente discusso nei paragrafi precedenti, l'intensità della variazione di efficienza di diffrazione può dipendere da fattori sperimentali e dalla concentrazione del VOC, mentre la forma del decadimento è maggiormente legata ai processi di diffusione e rilassamento. Normalizzare il segnale consente quindi di ridurre il peso delle differenze di ampiezza e di concentrare l'analisi sulle caratteristiche temporali della curva. Un ulteriore aspetto, anch'esso già evidenziato in precedenza, è la stabilità della sorgente laser. Le fluttuazioni di intensità del laser, indicate come RIN noise, possono introdurre variazioni indesiderate nel segnale acquisito. Quando è disponibile un canale di riferimento la risposta del fotodiodo associato all'ordine diffratto può essere normalizzata rispetto al segnale di riferimento del laser. Tale operazione, descritta dall'equazione (22), consente di ridurre il contributo delle fluttuazioni comuni della sorgente ottica e di isolare meglio le variazioni dovute all'interazione tra VOC e reticolo.

Nel pre-processing dei segnali sperimentali è quindi necessario distinguere tra due livelli di normalizzazione. Il primo livello riguarda la compensazione ottica del segnale acquisito, effettuata rispetto al riferimento laser per ridurre gli effetti del RIN noise. Il secondo livello riguarda la normalizzazione del decadimento selezionato, applicata dopo la scelta della finestra temporale, la correzione della baseline e l'eventuale inversione del segnale. Il primo passaggio migliora la qualità della misura; il secondo rende confrontabili i decadimenti ai fini dell'analisi matematica.

La selezione della finestra di decadimento deve essere mantenuta coerente tra le

diverse metodologie applicate. Se il fitting esponenziale, il phasor plot e il fitting mediante Becquerel venissero applicati a finestre temporali differenti, i risultati non sarebbero direttamente confrontabili. Per questo motivo, nel lavoro svolto si utilizza lo stesso criterio di selezione del tratto di rilassamento per tutte le analisi principali. In questo modo, eventuali differenze tra i metodi dipendono dal diverso modo di rappresentare il decadimento, e non da una diversa porzione di segnale utilizzata come ingresso.
Dal punto di vista operativo, la procedura di pre-processing può essere riassunta nei seguenti passaggi:

1. caricamento del file sperimentale;
2. estrazione del vettore temporale e del segnale ottico;
3. individuazione della regione di rilassamento;
4. selezione della finestra $[t_{start}|t_{end}]$;
5. ridefinizione del tempo locale $u = t - t_{start}$;
6. stima e sottrazione della baseline;
7. eventuale inversione del segnale;
8. normalizzazione in ampiezza;
9. applicazione dei metodi di analisi al decadimento normalizzato.

Questa sequenza è stata implementata nei codici MATLAB sviluppati per la tesi [6], in modo da rendere l'elaborazione ripetibile e applicabile a tutte le acquisizioni del dataset. La ripetibilità del pre-processing è un aspetto importante, perché consente di confrontare in modo sistematico metanolo, etanolo e miscela, evitando che differenze nei risultati siano dovute a scelte arbitrarie effettuate su singole curve. La scelta della finestra temporale rimane comunque un punto delicato dell'analisi. Per questo motivo, nei risultati viene discussa qualitativamente la possibile influenza della selezione degli estremi temporali sui parametri estratti. Una valutazione quantitativa della robustezza rispetto alla finestra richiederebbe invece di ripetere le analisi su più configurazioni temporali, aspetto non affrontato nel presente lavoro.

Capitolo 3

Metodologie di analisi dei decadimenti

Dopo aver descritto il principio di funzionamento del sensore, il setup sperimentale, il modello fisico dual-kinetic e la struttura del dataset, in questo capitolo viene presentata la teoria che sta alla base delle metodologie utilizzate per l'analisi dei decadimenti temporali. L'obiettivo è trasformare le curve sperimentali, opportunamente pre-processate, in grandezze quantitative utili alla discriminazione tra metanolo, etanolo e miscela metanolo-etanolo. Le tecniche considerate sono tre: il fitting mediante somme di esponenziali, l'analisi mediante phasor plot e il fitting mediante somme di funzioni di Becquerel. Questi approcci descrivono il decadimento da punti di vista differenti. Il fitting esponenziale permette di estrarre parametri cinetici interpretabili alla luce del modello dual-kinetic; il phasor plot fornisce una rappresentazione vettoriale e geometrica della risposta temporale; il modello di Becquerel consente invece di rappresentare decadimenti complessi mediante distribuzioni di tempi di rilassamento. Prima di applicare tali metodi, è necessario definire in modo preciso come i segnali vengono normalizzati e preparati per l'analisi. Questa fase è fondamentale perché tutti i risultati successivi dipendono dalla qualità del decadimento selezionato, dalla correzione della baseline e dalla coerenza della normalizzazione applicata alle diverse misure.

3.1 Riepilogo e motivazione delle operazioni di preprocessing in vista dell'applicazione dei metodi di discriminazione dei gas

Dal punto di vista discreto, i segnali acquisiti sono rappresentati da una sequenza di campioni. Indicando con u_n gli istanti temporali della finestra selezionata, e con y_n il valore normalizzato del decadimento, si ottiene:

$$y_n = y\,(u_n) \qquad n = 1, 2, \ldots, N_s \tag{38}$$

dove N_s è il numero di campioni contenuti nella finestra di decadimento. Questa rappresentazione discreta è quella effettivamente utilizzata nei codici MATLAB [6]. Le operazioni di fitting e di calcolo delle coordinate phasor vengono quindi applicate alla coppia di vettori:

$$\{u_n,\ y_n\} \qquad n = 1, 2, \ldots, N_s \tag{39}$$

La preparazione dei dati deve inoltre garantire che il vettore temporale sia coerente con il segnale analizzato. Nel caso in cui i dati siano acquisiti con campionamento uniforme, l'intervallo temporale tra due campioni consecutivi è costante. Se invece sono presenti piccole irregolarità nel vettore dei tempi, le operazioni basate su integrali numerici, come il calcolo delle coordinate phasor, devono tenerne conto. Per questo motivo, nei codici MATLAB vengono utilizzate formulazioni basate direttamente sul vettore temporale u, ad esempio mediante integrazione numerica, invece di assumere necessariamente un passo di campionamento ideale.
Un ulteriore punto riguarda la gestione del rumore. I decadimenti sperimentali possono contenere fluttuazioni dovute al rumore elettronico, alla stabilità della sorgente laser, al fotodiodo o a piccole perturbazioni ambientali. Tuttavia, l'analisi deve evitare di modificare artificialmente la dinamica del segnale. Un filtraggio eccessivo potrebbe infatti alterare le componenti rapide del decadimento o modificare la coda lenta della curva. Per questo motivo, la preparazione dei dati si concentra principalmente su operazioni conservative: selezione della finestra, correzione della baseline, eventuale inversione e normalizzazione. L'obiettivo non è forzare il segnale a seguire un modello ideale, ma renderlo confrontabile mantenendo il più possibile invariata la sua struttura temporale.
La normalizzazione svolge un ruolo diverso a seconda del metodo di analisi utilizzato. Nel fitting esponenziale, essa permette di stimare i tempi caratteristici indipendentemente dall'ampiezza assoluta del segnale. In questo caso, i coefficienti moltiplicativi delle esponenziali descrivono il peso relativo dei diversi contributi, mentre le costanti inverse di tempo rappresentano le grandezze di maggiore interesse per la discriminazione. Nel phasor plot, la normalizzazione evita che la posizione del punto sia dominata dall'intensità assoluta della misura e permette di confrontare decadimenti in base alla loro forma. Nel fitting mediante Becquerel, infine, la normalizzazione consente di interpretare la curva come decadimento relativo e di confrontare le distribuzioni di tempi associate ai diversi gas.
È importante osservare che la normalizzazione non elimina le differenze dinamiche tra i segnali. Al contrario, essa riduce le differenze di scala e rende più evidente il confronto tra le forme temporali. Due decadimenti normalizzati possono partire dallo stesso valore unitario, ma differire nella velocità con cui scendono verso zero, nella presenza di componenti rapide o lente e nella forma complessiva della coda. Sono proprio queste differenze a essere sfruttate nei paragrafi successivi per distinguere metanolo, etanolo e miscela. Nel caso della miscela, la preparazione dei dati assume un'importanza particolare. Il segnale del mix può contenere contributi dinamici riconducibili a entrambi i gas puri, ma tali contributi non sono necessariamente separabili in modo immediato nel dominio del tempo. Una normalizzazione coerente consente di confrontare la curva della miscela con quelle di metanolo ed etanolo senza

introdurre distorsioni dovute a differenze di ampiezza o di baseline. In questo modo, la posizione della miscela nel piano phasor o nello spazio dei parametri cinetici può essere interpretata con maggiore affidabilità.
Tutte le metodologie applicate nella tesi utilizzano quindi la stessa forma di segnale pre-processato. Questa scelta è fondamentale per garantire un confronto corretto tra i diversi approcci. Se, ad esempio, il fitting esponenziale fosse applicato a una finestra temporale diversa da quella utilizzata per il phasor plot, eventuali differenze nei risultati potrebbero dipendere non dal metodo, ma dalla diversa porzione di decadimento analizzata. Utilizzare lo stesso segnale $y(u)$ per tutte le analisi permette invece di confrontare direttamente le informazioni estratte dai diversi strumenti. La procedura complessiva di preparazione dei dati, illustrata all'interno del capitolo 2 e più in dettaglio in questo paragrafo, può essere sintetizzata nella seguente catena di elaborazione:

$$s_{raw}(t) \rightarrow s(u) \rightarrow s_c(u) \rightarrow s_d(u) \rightarrow y(u) \tag{40}$$

dove $s_{raw}(t)$ è il segnale grezzo, $s(u)$ è il decadimento selezionato, $s_c(u)$ è il segnale corretto rispetto alla baseline, $s_d(u)$ è il segnale eventualmente invertito e $y(u)$ è il decadimento finale normalizzato. Questa sequenza rappresenta il preprocessing comune ai metodi descritti nei paragrafi successivi.

3.2 Fitting mediante somme di esponenziali

Il fitting mediante somme di esponenziali rappresenta il primo metodo quantitativo utilizzato per analizzare i decadimenti temporali del sensore. Questo approccio è direttamente collegato al modello fisico dual-kinetic discusso nel paragrafo 2.3, secondo cui la risposta libera del sistema sensore-gas, dopo la rimozione della sorgente di VOC, può essere descritta come combinazione di modi di rilassamento esponenziali. In particolare, per un gas puro, il modello a due popolazioni giustifica la presenza di due contributi principali, associati alla dinamica delle molecole nella regione d'aria prossima al reticolo e alla dinamica delle molecole diffuse o interagenti con il polimero.
A partire dal decadimento normalizzato $y(u)$, ottenuto mediante la procedura di pre-processing ampiamente descritta nei paragrafi 2.6 e 3.1, si considera un modello esponenziale generale costituito da K componenti:

$$\widehat{y}(u) = \sum_{k=1}^{K} A_k e^{-\lambda_k u} \tag{41}$$

dove $\widehat{y}(u)$ è il segnale ricostruito dal modello, A_k è il peso della k-esima componente esponenziale e λ_k è la corrispondente costante inversa di tempo. Il tempo caratteristico associato a ciascuna componente coincide con la (28), ma viene riscritto perché in questo caso non stiamo considerando due soli contributi esponenziali:

$$\tau_k = \frac{1}{\lambda_k} \quad k = 1, 2, \ldots, K \tag{42}$$

In questa rappresentazione, valori elevati di λ_k corrispondono a componenti rapide del decadimento, mentre valori più piccoli corrispondono a componenti lente. In modo equivalente, tempi τ_k piccoli descrivono processi rapidi, mentre tempi τ_k grandi descrivono processi più lenti. Nel caso del sensore a reticolo olografico, i parametri λ_k e τ_k sono di particolare interesse perché possono essere messi in relazione con la cinetica del sistema. Essi non descrivono soltanto la forma matematica della curva, ma rappresentano grandezze legate ai processi di diffusione, desorbimento e rilassamento delle molecole di VOC nella regione sensibile. Per questo motivo, il fitting esponenziale consente di trasformare il decadimento temporale in un insieme di parametri cinetici utilizzabili per confrontare gas differenti. Per un gas puro, il modello dual-kinetic suggerisce l'utilizzo di due esponenziali. Il decadimento normalizzato può quindi essere approssimato come:

$$\widehat{y}(u) = A_1 e^{-\lambda_1 u} + A_2 e^{-\lambda_2 u} \tag{43}$$

dove il primo contributo può essere associato alla componente più rapida del rilassamento e il secondo alla componente più lenta. In generale, l'associazione diretta tra ciascuna esponenziale e un singolo processo fisico deve essere fatta con cautela, poiché i due modi derivano dall'accoppiamento tra le popolazioni molecolari considerate nel modello. Tuttavia, la coppia di parametri (λ_1, λ_2) oppure in modo equivalente (τ_1, τ_2), può essere utilizzata come descrizione sintetica della risposta dinamica.
Affinché il modello sia fisicamente coerente, le costanti inverse di tempo devono essere positive:

$$\lambda_k > 0 \tag{44}$$

Inoltre, nel caso di decadimenti normalizzati positivi, anche i coefficienti A_k vengono generalmente vincolati a valori non negativi:

$$A_k \geq 0 \tag{45}$$

Questi vincoli evitano soluzioni matematicamente possibili ma fisicamente poco significative, come componenti esponenziali crescenti o contributi negativi non giustificati dal tipo di segnale analizzato. In alcune applicazioni si può inoltre imporre che la somma dei pesi sia pari a uno:

$$\sum_{k=1}^{K} A_k = 1 \tag{46}$$

Questa condizione è coerente con il fatto che il segnale sia stato normalizzato in ampiezza. Tuttavia, in presenza di rumore sperimentale o di baseline non perfetta-

mente stimata, può essere utile lasciare una certa libertà ai coefficienti, valutando la qualità del fitting attraverso l'errore residuo.
La stima dei parametri viene effettuata confrontando il decadimento sperimentale $y(u)$ con il modello $\widehat{y}(u)$. Considerando la rappresentazione discreta introdotta nell'equazione (38), il residuo al campione n è definito come:

$$r_n = y_n - \widehat{y}(u_n) \tag{47}$$

L'obiettivo del fitting è trovare i parametri A_k e λ_k che minimizzano la somma dei quadrati dei residui:

$$\min_{\{A_k,\lambda_k\}} \sum_{n=1}^{N_s} \left[y_n - \sum_{k=1}^{K} A_k e^{-\lambda_k u_n} \right]^2 \tag{48}$$

Questo problema è non lineare rispetto alle costanti λ_k, mentre è lineare rispetto ai coefficienti A_k se i valori di λ_k sono fissati. Per questo motivo, nella pratica il fitting viene effettuato mediante procedure numeriche iterative, che cercano la combinazione di parametri capace di riprodurre nel modo migliore la curva sperimentale. La qualità del fitting dipende in modo rilevante dalla scelta delle condizioni iniziali e dei vincoli sui parametri. Le somme di esponenziali possono infatti presentare problemi di non unicità, soprattutto quando le componenti hanno tempi caratteristici simili o quando il segnale è rumoroso. Due diverse combinazioni di coefficienti e costanti di tempo possono produrre curve molto simili nella finestra osservata. Per questo motivo, i parametri stimati devono essere interpretati tenendo conto del modello fisico e della stabilità numerica del fitting. Un aspetto particolarmente importante riguarda l'ordine delle componenti. Poiché la somma di esponenziali è invariante rispetto allo scambio degli indici, il modello con due componenti non distingue automaticamente quale sia la componente "1" e quale la componente "2". Per rendere confrontabili i risultati, è utile ordinare i parametri in base alla velocità di decadimento, ad esempio imponendo:

$$\lambda_1 > \lambda_2 \tag{49}$$

In questo modo, λ_1 rappresenta la componente più rapida e λ_2 quella più lenta. Equivalentemente, poiché vale la (28), si ottiene:

$$\tau_1 < \tau_2 \tag{50}$$

Questa convenzione facilita il confronto tra metanolo, etanolo e miscela, perché permette di rappresentare tutti i decadimenti nello stesso spazio dei parametri. Nel caso dei gas puri, la scelta di due esponenziali è supportata dal modello dual-kinetic. Tuttavia, nel caso della miscela metanolo-etanolo, la situazione è più complessa. Poiché ciascun gas puro può essere descritto da due modi di rilassamento, una miscela binaria può richiedere, dal punto di vista fisico, quattro contributi esponenziali. Una

possibile descrizione della miscela è quindi quella della relazione (29), dove i pedici M ed E indicano rispettivamente i contributi associati al metanolo e all'etanolo. Questa espressione rappresenta la struttura fisicamente più coerente con l'idea che la miscela contenga entrambi i gas e che ciascuno contribuisca con la propria dinamica. Tuttavia, l'utilizzo di quattro esponenziali può risultare delicato dal punto di vista numerico. Aumentando il numero di componenti aumenta anche il numero di parametri da stimare, con il rischio di ottenere un fit apparentemente migliore ma meno robusto e meno interpretabile. In presenza di rumore o di un numero limitato di campioni informativi, il modello può adattarsi a dettagli sperimentali non realmente associati alla dinamica fisica del sistema. Per questo motivo, in alcuni casi può essere utile descrivere la miscela con un numero inferiore di componenti, ad esempio due esponenziali efficaci (30). In questo caso, però, i parametri λ_1^{eff} e λ_2^{eff} non devono essere interpretati come i tempi fisici elementari dei singoli gas. Essi rappresentano piuttosto una descrizione compatta del comportamento globale della miscela. Questa distinzione è fondamentale: il modello ridotto può essere utile per confrontare il mix con i gas puri nello stesso spazio di parametri, ma non fornisce necessariamente una separazione completa dei contributi di metanolo ed etanolo. Il fitting esponenziale può quindi essere utilizzato con due obiettivi diversi. Il primo è descrittivo: verificare se una somma di esponenziali è in grado di riprodurre correttamente la forma del decadimento sperimentale. Il secondo è discriminante: utilizzare i parametri estratti, in particolare le costanti inverse di tempo o i tempi caratteristici, per distinguere le diverse classi di segnali. In questa tesi, entrambi gli aspetti sono rilevanti, ma l'obiettivo principale è la discriminazione tra metanolo, etanolo e miscela.

Una volta stimati i parametri, ogni decadimento può essere rappresentato come un punto in uno spazio dei parametri cinetici. Nel caso del modello a due esponenziali, ad esempio, si può considerare il piano (λ_1, λ_2) oppure, in alternativa, il piano (τ_1, τ_2). La scelta tra costanti inverse di tempo e tempi caratteristici dipende dalla rappresentazione più utile per l'interpretazione dei risultati. Le costanti λ_k descrivono direttamente le velocità di rilassamento, mentre i tempi τ_k sono più immediati da interpretare in termini di durata dei processi. In entrambi i casi, gas differenti possono occupare regioni diverse dello spazio, consentendo una discriminazione basata sulla dinamica del decadimento. Oltre alle costanti di tempo, anche i coefficienti A_k possono fornire informazioni utili. Essi indicano il peso relativo delle componenti rapide e lente nel decadimento. Ad esempio, un gas potrebbe essere caratterizzato da una componente rapida dominante, mentre un altro potrebbe presentare una coda lenta più marcata. Tuttavia, i coefficienti sono generalmente più sensibili alla normalizzazione, alla scelta della finestra e alla stima della baseline. Per questo motivo, l'interpretazione principale viene spesso concentrata sui parametri temporali, mentre i pesi vengono utilizzati come informazioni complementari.

Il fitting mediante somme di esponenziali presenta alcuni vantaggi. È un metodo relativamente semplice, produce parametri facilmente interpretabili e possiede un

legame diretto con il modello fisico dual-kinetic. Inoltre, permette di confrontare i decadimenti mediante un numero ridotto di grandezze, facilitando la rappresentazione grafica dei risultati e la separazione tra classi. Questi aspetti lo rendono particolarmente adatto a una prima analisi quantitativa dei segnali sperimentali. Allo stesso tempo, il metodo presenta anche alcuni limiti. Il primo riguarda la sensibilità alla scelta della finestra temporale: includere o escludere le prime porzioni del decadimento può modificare la stima della componente rapida, mentre la scelta della parte finale della finestra può influenzare la componente lenta. Il secondo riguarda la possibile correlazione tra parametri, soprattutto quando le costanti di tempo sono vicine. Il terzo riguarda il numero di esponenziali da utilizzare, che deve essere scelto evitando sia modelli troppo semplici, incapaci di descrivere il segnale, sia modelli troppo complessi. Questi limiti non rendono il metodo meno utile, ma richiedono cautela nell'interpretazione. Per questo motivo, nella tesi il fitting esponenziale non viene considerato come unico strumento di analisi, ma viene affiancato al phasor plot e al fitting mediante funzioni di Becquerel. Il confronto tra i tre approcci consente di valutare se le informazioni ottenute sono coerenti e se la separazione tra gas puri e miscela emerge in modo robusto anche utilizzando rappresentazioni differenti.

3.3 Analisi mediante phasor plot

L'analisi mediante phasor plot rappresenta un metodo alternativo al fitting per descrivere e confrontare i decadimenti temporali. A differenza dei metodi di fitting parametrico, il phasor plot non richiede di assumere a priori un numero di componenti né di stimare direttamente costanti di tempo attraverso una procedura iterativa di ottimizzazione. Il metodo consiste invece nel trasformare ogni decadimento in un punto del piano complesso dei fasori, le cui coordinate dipendono dalla forma temporale del segnale. In questo modo, segnali diversi possono essere confrontati attraverso una rappresentazione geometrica e vettoriale. Come discusso nei paragrafi 1.5 e 1.6, il phasor plot nasce nell'ambito dell'analisi dei decadimenti di fluorescenza, ma il suo significato matematico è più generale. Esso può essere applicato a qualsiasi segnale di decadimento opportunamente normalizzato, purché la curva rappresenti una risposta temporale positiva e confrontabile. Nel presente lavoro, il segnale analizzato non è un decadimento di fluorescenza, ma il tratto di rilassamento dell'efficienza di diffrazione del reticolo olografico dopo la rimozione della boccetta contenente il VOC. L'analogia risiede quindi nella struttura temporale del segnale, non nella natura fisica del fenomeno. A partire dal decadimento normalizzato $y(u)$, introdotto nel paragrafo 3.1, si definiscono le coordinate phasor a una frequenza angolare ω. Le componenti sono le trasformate di Fourier seno e coseno nel dominio complesso. Indicando con D l'area del decadimento:

$$D = \int_0^T y(u)\, du \tag{51}$$

le coordinate del phasor sono definite come:

$$Q(\omega) = \frac{\int_0^T y(u)\cos(\omega u)\,du}{\int_0^T y(u)\,du} \tag{52}$$

$$P(\omega) = \frac{\int_0^T y(u)\sin(\omega u)\,du}{\int_0^T y(u)\,du} \tag{53}$$

dove T è la durata della finestra di decadimento selezionata. La coordinata Q rappresenta la componente in fase, mentre la coordinata P rappresenta la componente in quadratura. La normalizzazione rispetto all'area del segnale rende le coordinate indipendenti dall'ampiezza assoluta del decadimento e permette di confrontare curve diverse in base alla loro forma temporale.
Il phasor associato al decadimento può quindi essere scritto come un vettore nel piano:

$$p(\omega) = \begin{pmatrix} Q(\omega) \\ P(\omega) \end{pmatrix} \tag{54}$$

Il modulo del vettore è:

$$|p(\omega)| = \sqrt{Q^2(\omega) + P^2(\omega)} \tag{55}$$

mentre la sua posizione angolare dipende dal rapporto tra componente in quadratura e componente in fase. In questo modo, ogni curva temporale viene trasformata in un singolo punto del piano phasor. Due decadimenti con forma simile generano punti vicini, mentre decadimenti caratterizzati da dinamiche differenti tendono a occupare posizioni diverse. Nel caso dei dati sperimentali, le coordinate non vengono calcolate tramite integrali continui, ma mediante integrazione numerica sul vettore temporale discreto. Se il decadimento normalizzato è rappresentato dalla coppia di campioni $\{u_n, y_n\}_{n=1}^{N_s}$, le coordinate possono essere stimate con una regola di integrazione numerica, ad esempio mediante il metodo dei trapezi:

$$Q(\omega) \approx \frac{trapz\left[u_n,\, y_n \cos\left(\omega u_n\right)\right]}{trapz\left[u_n,\, y_n\right]} \tag{56}$$

$$P(\omega) \approx \frac{trapz\left[u_n,\, y_n \sin\left(\omega u_n\right)\right]}{trapz\left[u_n,\, y_n\right]} \tag{57}$$

Questa formulazione è particolarmente adatta ai dati sperimentali, perché utilizza direttamente il vettore temporale acquisito e non richiede che il campionamento sia perfettamente ideale. Nei codici MATLAB sviluppati per la tesi [6], il calcolo del phasor viene quindi effettuato a partire dal decadimento già pre-processato, normalizzato e riferito al tempo locale u. Per comprendere il significato geometrico del phasor plot, si può considerare il caso di un decadimento mono-esponenziale

ideale. In questo caso, considerando un intervallo sufficientemente lungo rispetto al tempo di decadimento, le coordinate del phasor assumono la forma:

$$Q(\omega) = \frac{1}{1 + \omega^2\tau^2} \tag{58}$$

$$P(\omega) = \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \tag{59}$$

Eliminando il parametro τ, si ottiene la relazione del semicircolo universale:

$$\left(Q - \frac{1}{2}\right)^2 + P^2 = \frac{1}{4} \tag{60}$$

Questa equazione mostra che tutti i decadimenti mono-esponenziali ideali, al variare del tempo caratteristico τ, si dispongono su un semicircolo nel piano phasor [1], [3]. Un decadimento molto rapido tende a collocarsi vicino al punto $(Q, P) = (1, 0)$, mentre un decadimento molto lento tende verso l'origine. I decadimenti multicomponente o distribuiti, invece, cadono all'interno del semicircolo. Questa proprietà consente di interpretare immediatamente la complessità del decadimento: un punto sul semicircolo è compatibile con un singolo tempo caratteristico, mentre un punto interno indica la presenza di più tempi o di una distribuzione di tempi di rilassamento. Nel caso di una somma di esponenziali, ad esempio, il phasor risultante può essere interpretato come media pesata dei phasor associati alle singole componenti. Considerando un decadimento della forma (41), il punto phasor complessivo può essere scritto come:

$$p(\omega) = \sum_{k=1}^{K} f_k p_k(\omega) \tag{61}$$

dove $p_k(\omega)$ è il phasor della k-esima componente e f_k è il peso frazionario associato a quella componente. Nel caso esponenziale, tali pesi dipendono non solo dai coefficienti A_k, ma anche dai tempi τ_k, poiché l'area di ciascun contributo è proporzionale al prodotto $A_k\tau_k$. I pesi possono quindi essere espressi come:

$$f_k = \frac{A_k\tau_k}{\sum_{j=1}^{K} A_j\tau_j} \tag{62}$$

Questa relazione è importante perché chiarisce che il phasor non rappresenta una semplice media dei coefficienti di ampiezza, ma una media pesata rispetto al contributo integrale delle diverse componenti del decadimento. Dal punto di vista geometrico, se il decadimento contiene due componenti, il punto phasor si colloca lungo il segmento che congiunge i phasor delle due componenti pure. Se le componenti sono tre, i punti possibili occupano la regione triangolare delimitata dai tre phasor. Più in generale, una combinazione di più contributi produce punti all'interno della regione convessa generata dai phasor delle componenti elementari. Questa proprietà rende il phasor plot particolarmente utile nello studio delle miscele, perché consente

di interpretare il punto associato al mix rispetto alle posizioni occupate dai gas puri. Nel presente lavoro, il phasor plot viene utilizzato per confrontare i decadimenti di metanolo, etanolo e miscela metanolo-etanolo. Per ciascuna acquisizione viene selezionata la stessa tipologia di finestra di decadimento descritta nel capitolo 2 e viene calcolato il punto phasor corrispondente. Le acquisizioni relative allo stesso gas generano quindi un insieme di punti nel piano. Se il metodo è efficace, i punti associati a metanolo ed etanolo tendono a occupare regioni differenti, mentre i punti della miscela possono essere studiati rispetto alla geometria definita dai gas puri.
Un aspetto fondamentale dell'analisi phasor riguarda la scelta della frequenza di lavoro. Le coordinate Q e P dipendono infatti dalla frequenza angolare ω, e quindi la separazione tra i punti dei diversi gas può cambiare al variare della frequenza. Per questo motivo, nel lavoro svolto la frequenza non viene scelta in modo arbitrario, ma attraverso una procedura di calibrazione basata sulla distanza tra i phasor dei gas puri. Indicando con:

$$p_M(\omega) = \begin{pmatrix} Q_M(\omega) \\ P_M(\omega) \end{pmatrix} \tag{63}$$

il phasor del metanolo, e con:

$$p_E(\omega) = \begin{pmatrix} Q_E(\omega) \\ P_E(\omega) \end{pmatrix} \tag{64}$$

il phasor dell'etanolo, la distanza vettoriale tra i due gas è:

$$d_{ME}(\omega) = \parallel p_M(\omega) - p_E(\omega) \parallel \tag{65}$$

Ovvero, come in (12):

$$d_{ME}(\omega) = \sqrt{[Q_M(\omega) - Q_E(\omega)]^2 + [P_M(\omega) - P_E(\omega)]^2} \tag{66}$$

La frequenza di lavoro viene quindi scelta come quella che massimizza la separazione tra metanolo ed etanolo:

$$\omega_0 = \arg\max_{\omega} d_{ME}(\omega) \tag{67}$$

Questa procedura può essere interpretata come una calibrazione del phasor plot sui gas puri. L'obiettivo è individuare la frequenza alla quale i due riferimenti, metanolo ed etanolo, risultano maggiormente separati nel piano vettoriale. Una volta fissata ω_0, la stessa frequenza viene utilizzata per calcolare i phasor della miscela e delle altre acquisizioni sperimentali. In questo modo, il confronto tra gas puri e mix avviene in un piano phasor definito in modo coerente. Nel caso siano disponibili più acquisizioni per ciascun gas puro, la distanza può essere calcolata considerando valori medi o coppie di misure corrispondenti. In forma generale, si può definire il phasor medio del metanolo:

$$\bar{p}_M(\omega) = \frac{1}{N_M} \sum_{i=1}^{N_M} p_{M,i}(\omega) \tag{68}$$

e il phasor medio dell'etanolo:

$$\bar{p}_E(\omega) = \frac{1}{N_E} \sum_{i=1}^{N_E} p_{E,i}(\omega) \tag{69}$$

dove N_M e N_E sono rispettivamente il numero di acquisizioni disponibili per metanolo ed etanolo. La distanza media tra i due gruppi può quindi essere espressa come:

$$\bar{d}_{ME}(\omega) = \parallel \bar{p}_M(\omega) - \bar{p}_E(\omega) \parallel \tag{70}$$

La frequenza ottimale può essere scelta massimizzando questa distanza media. Questa formulazione è utile quando si vuole ridurre l'influenza di singole misure rumorose e ottenere una calibrazione più rappresentativa dell'intero gruppo di acquisizioni. Dopo la scelta della frequenza, l'analisi procede rappresentando tutti i decadimenti nel piano phasor. La posizione dei punti relativi ai gas puri permette di valutare la separabilità tra metanolo ed etanolo. La posizione dei punti relativi alla miscela consente invece di studiare se il mix si colloca in una regione coerente con una combinazione delle risposte dei due gas puri. In particolare, se le misure dei gas puri individuano due regioni distinte, la miscela può essere interpretata osservando la sua posizione rispetto alla zona compresa tra tali regioni. Nel lavoro sperimentale, questa idea viene estesa considerando non solo due punti ideali, ma insiemi di punti associati alle diverse acquisizioni. I punti dei gas puri possono essere utilizzati per definire regioni di riferimento nel piano phasor. La miscela viene quindi confrontata con tali regioni per verificare se cada all'interno di una zona compatibile con una combinazione dei contributi di metanolo ed etanolo. Questa rappresentazione geometrica è particolarmente utile perché permette di visualizzare direttamente la relazione tra gas puri e mix. Il phasor plot presenta diversi vantaggi rispetto al fitting. Il primo è la riduzione della dipendenza da un modello parametrico specifico. Mentre il fitting esponenziale richiede di scegliere il numero di esponenziali e il fitting di Becquerel richiede di selezionare il numero di funzioni distribuite, il phasor plot calcola direttamente due coordinate a partire dal segnale. Il secondo vantaggio è la rappresentazione grafica immediata: ogni decadimento diventa un punto nel piano, e la separazione tra gas può essere osservata in modo diretto. Il terzo vantaggio è la possibilità di interpretare le miscele attraverso proprietà geometriche di media vettoriale. Tuttavia, anche il phasor plot presenta alcuni aspetti critici. La posizione del punto dipende dalla frequenza scelta, dalla finestra temporale selezionata, dalla correzione della baseline e dalla qualità della normalizzazione. Se la finestra di decadimento non è scelta correttamente, il phasor può rappresentare non solo la risposta libera del sistema, ma anche contributi legati alla fase di esposizione o a

variazioni di baseline. Inoltre, se il segnale presenta rumore significativo nella coda del decadimento, le coordinate possono essere influenzate dall'integrazione numerica su una regione poco informativa. Per questo motivo, il phasor plot deve essere applicato allo stesso segnale pre-processato utilizzato per gli altri metodi, in modo da garantire coerenza nel confronto. Un altro punto importante riguarda l'interpretazione quantitativa. Il phasor plot fornisce una rappresentazione sintetica della forma del decadimento, ma non restituisce direttamente le costanti di tempo del modello dual-kinetic. La posizione del punto nel piano è legata alla distribuzione complessiva dei tempi di rilassamento, ma non consente, da sola, di separare in modo univoco i singoli contributi dinamici. Per questo motivo, nella tesi il phasor plot viene utilizzato come metodo complementare al fitting esponenziale e al modello di Becquerel. Il suo ruolo principale è evidenziare la separazione geometrica tra gas e fornire una rappresentazione compatta dei decadimenti. Nel confronto tra spot piccolo e spot largo, il phasor plot assume un ruolo particolarmente utile. Rappresentando le misure nel piano, è possibile osservare se una configurazione produce gruppi di punti più separati rispetto all'altra. Uno spot piccolo, interrogando una regione più localizzata del reticolo, evidenzia meglio differenze dinamiche tra gas, mentre uno spot largo media risposte provenienti da regioni diverse della superficie sensibile. La separazione tra i cluster nel piano phasor diventa quindi un indicatore della capacità discriminante della configurazione sperimentale.

3.4 Fitting mediante somme di funzioni di Becquerel

Il fitting mediante funzioni di Becquerel rappresenta un approccio complementare a quello esponenziale descritto nel paragrafo precedente. Mentre il modello esponenziale descrive il decadimento come somma di un numero finito di tempi caratteristici discreti, il modello di Becquerel consente di interpretare la risposta temporale come effetto di una distribuzione continua di tempi di rilassamento. Questa impostazione è particolarmente utile quando il decadimento sperimentale non è riconducibile in modo univoco a pochi contributi esponenziali separati, ma presenta una forma più complessa, associabile alla sovrapposizione di molti processi dinamici.
Nel caso del sensore a reticolo olografico, una descrizione distribuita può essere significativa perché la risposta del sistema non dipende da un singolo processo elementare. Le molecole di VOC possono trovarsi in regioni diverse del sistema aria-polimero, possono diffondere a profondità differenti nella matrice polimerica e possono interagire con il materiale in condizioni locali non perfettamente identiche. Di conseguenza, il decadimento misurato può non essere rappresentato in modo completo da un numero ridotto di tempi discreti, ma può riflettere una distribuzione di tempi caratteristici.
In forma generale, un decadimento distribuito può essere espresso, analogamente alla (13), da una sovrapposizione continua di decadimenti esponenziali elementari:

$$y(u) = \int_0^{+\infty} f(\tau) e^{-\frac{u}{\tau}} d\tau \tag{71}$$

dove $y(u)$ è il decadimento normalizzato, u è il tempo locale introdotto nel paragrafo 3.1 e $f(\tau)$ rappresenta la distribuzione dei tempi di rilassamento. In questa rappresentazione, $f(\tau)$ non è un segnale temporale, ma una funzione che indica il peso con cui ciascun tempo caratteristico τ contribuisce al decadimento osservato. Se la distribuzione è molto stretta, il comportamento tende a quello di un singolo esponenziale; se invece la distribuzione è ampia, il decadimento assume una forma più marcatamente non esponenziale. La funzione di Becquerel fornisce una forma analitica compatta per descrivere decadimenti di questo tipo. Una singola funzione di Becquerel può essere scritta con un'espressione riconducibile alla (14):

$$B(u; \tau_0, c) = \left(1 + \frac{cu}{\tau_0}\right)^{-\frac{1}{c}} \tag{72}$$

dove τ_0 è un parametro temporale di scala e c è un parametro adimensionale che controlla la deviazione dal comportamento mono-esponenziale. Il parametro c è particolarmente importante dal punto di vista interpretativo: valori piccoli di c corrispondono a decadimenti vicini a un esponenziale semplice, mentre valori più elevati indicano una distribuzione più ampia di tempi di rilassamento. Il legame tra la funzione di Becquerel $B(u; \tau_0, c)$ e la rappresentazione generale del decadimento $y(u)$ introdotta nella (71) è dato dalla distribuzione dei tempi di rilassamento. In particolare, scegliendo per $f(\tau)$ la distribuzione associata alla funzione di Becquerel, riportata successivamente nella (80), l'integrale di sovrapposizione della (71) restituisce proprio la forma temporale di Becquerel definita nella (72). Pertanto, $B(u; \tau_0, c)$ rappresenta un caso particolare del decadimento distribuito $y(u)$, ottenuto quando i tempi di rilassamento seguono la corrispondente distribuzione inverse-gamma.
Il legame tra funzione di Becquerel ed esponenziale si osserva considerando il limite per c tendente a zero:

$$\lim_{c \to 0} \left(1 + \frac{cu}{\tau_0}\right)^{-\frac{1}{c}} = e^{-\frac{u}{\tau_0}} \tag{73}$$

Questa relazione mostra che il decadimento esponenziale rappresenta un caso limite del modello di Becquerel. In altri termini, la funzione di Becquerel generalizza l'esponenziale, introducendo un parametro aggiuntivo capace di descrivere decadimenti più distribuiti. Questo aspetto rende il modello adatto all'analisi di segnali sperimentali complessi, nei quali l'ipotesi di un singolo tempo caratteristico può essere troppo restrittiva. Per descrivere decadimenti ancora più complessi, è possibile utilizzare una somma di funzioni di Becquerel. Il modello generale impiegato per il fitting può essere scritto come:

$$\sum_{j=1}^{N_B} A_j \left(1 + \frac{c_j u}{\tau_{0,j}}\right)^{-\frac{1}{c_j}} \tag{74}$$

dove N_B è il numero di componenti di Becquerel, A_j è il peso della j-esima componente, $\tau_{0,j}$ è il relativo parametro temporale di scala e c_j controlla l'ampiezza della distribuzione associata a quella componente. Il modello permette quindi di rappresentare il decadimento come combinazione di contributi distribuiti, ciascuno caratterizzato da una propria scala temporale e da una propria larghezza. Nel caso di decadimenti normalizzati, i coefficienti A_j possono essere interpretati come pesi relativi delle diverse componenti. Per mantenere una descrizione fisicamente coerente, si impongono generalmente vincoli di positività:

$$A_j \geq 0 \tag{75}$$

$$\tau_{0,j} > 0 \tag{76}$$

$$c_j > 0 \tag{77}$$

Il vincolo su $\tau_{0,j}$ garantisce che le scale temporali siano positive, mentre il vincolo su c_j evita forme non coerenti con l'interpretazione distribuita del decadimento. In alcune implementazioni, il parametro c_j viene limitato a valori inferiori a $\frac{1}{2}$ quando si vuole garantire l'esistenza della varianza della distribuzione dei tempi. Tuttavia, dal punto di vista del fitting, la scelta dei limiti deve essere effettuata tenendo conto sia della stabilità numerica sia del significato fisico dei parametri ottenuti. L'interpretazione più rilevante del modello di Becquerel riguarda la distribuzione dei tempi di rilassamento. Introducendo:

$$s_j = \frac{1}{c_j} \tag{78}$$

e:

$$\alpha_j = \frac{\tau_{0,j}}{c_j} \tag{79}$$

la distribuzione normalizzata dei tempi associata alla j-esima componente può essere espressa nella forma:

$$f_j(\tau) = \frac{\alpha_j^{s_j}}{\Gamma(s_j)} \tau^{-(s_j+1)} e^{-\frac{\alpha_j}{\tau}} \tag{80}$$

dove $\Gamma(\cdot)$ è la funzione gamma. La distribuzione è di tipo inverse-gamma, e deriva dal formalismo utilizzato in letteratura per rappresentare, mediante funzioni di Becquerel, distribuzioni continue di lifetime nei decadimenti di fluorescenza [5]. Essa descrive il peso dei diversi tempi di rilassamento che, sommati in modo continuo,

generano la funzione di Becquerel nel dominio temporale. Nel presente lavoro, la stessa formulazione matematica viene adottata per descrivere i tempi di rilassamento del sistema grating–VOC.
La distribuzione complessiva associata a una somma di funzioni di Becquerel può quindi essere scritta come:

$$f(\tau) = \sum_{j=1}^{N_B} A_j f_j(\tau) \tag{81}$$

Questa relazione è particolarmente utile perché consente di passare dalla rappresentazione temporale del decadimento alla rappresentazione statistica dei tempi caratteristici. Invece di confrontare soltanto le curve $y(u)$, è possibile confrontare le distribuzioni $f(\tau)$ associate ai diversi gas. Metanolo, etanolo e miscela potrebbero quindi essere analizzati osservando la posizione, la larghezza e la forma delle distribuzioni di tempi di rilassamento. A partire dai parametri della distribuzione è possibile ricavare alcune grandezze sintetiche. Il valore medio dei tempi di rilassamento associato a una singola componente di Becquerel è:

$$\langle \tau \rangle_j = \frac{\tau_{0,j}}{1 - c_j} \tag{82}$$

mentre la deviazione standard, quando definita, è data da:

$$\sigma_{\tau,j} = \sqrt{\frac{c_j}{1 - 2c_j}} \langle \tau \rangle_j \tag{83}$$

Questa espressione è valida per:

$$0 < c_j < \frac{1}{2} \tag{84}$$

poiché per valori di c_j maggiori o uguali a $\frac{1}{2}$ la varianza della distribuzione non è finita. Questo aspetto conferma il ruolo del parametro c_j: all'aumentare di c_j, la distribuzione dei tempi si allarga e il decadimento diventa più distribuito.
Un'altra grandezza utile è il tempo corrispondente al massimo della distribuzione, cioè il valore di τ per cui $f_j(\tau)$ assume il valore più elevato. Tale tempo può essere espresso come:

$$\tau_{peak,j} = \frac{\tau_{0,j}}{1 + c_j} \tag{85}$$

Il parametro $\tau_{peak,j}$ fornisce una stima del tempo di rilassamento più probabile associato alla componente considerata [5]. Rispetto alla media, esso è meno influenzato dalla coda lunga della distribuzione e può quindi essere utile per confrontare la posizione principale delle distribuzioni ottenute per gas diversi. Dal punto di vista operativo, il fitting viene effettuato confrontando il decadimento sperimentale

normalizzato $y(u)$ con il modello $\widehat{y}(u)$ definito nell'equazione (74). Il residuo al campione n è:

$$r_n = y_n - \widehat{y}(u_n) \tag{86}$$

e i parametri del modello vengono stimati minimizzando la somma dei quadrati dei residui:

$$\min_{\{A_j,\tau_{0,j},c_j\}} \sum_{n=1}^{N_s} \left[y_n - \sum_{j=1}^{N_B} A_j \left(1 + \frac{c_j u_n}{\tau_{0,j}} \right)^{-\frac{1}{c_j}} \right]^2 \tag{87}$$

La procedura di ottimizzazione è non lineare, poiché il modello dipende in modo non lineare dai parametri $\tau_{0,j}$ e c_j. Come nel caso del fitting esponenziale, la scelta delle condizioni iniziali e dei vincoli sui parametri è importante per ottenere soluzioni stabili e fisicamente interpretabili. In particolare, l'ottimizzazione deve evitare valori non realistici dei parametri, componenti ridondanti o soluzioni in cui una componente si adatta esclusivamente al rumore. Rispetto alla somma di esponenziali, il modello di Becquerel ha il vantaggio di rappresentare in modo più naturale decadimenti non strettamente multi-esponenziali. Una singola componente di Becquerel può infatti descrivere una famiglia continua di tempi di rilassamento, mentre una singola esponenziale descrive un solo tempo discreto. Per questo motivo, il modello di Becquerel può fornire una descrizione più flessibile della forma del decadimento, soprattutto quando la curva sperimentale presenta una coda lenta o una transizione graduale tra componenti rapide e lente. Tuttavia, questa maggiore flessibilità richiede cautela nell'interpretazione. I parametri τ_0 e c non coincidono direttamente con le costanti di tempo del modello dual-kinetic. Mentre nel fitting esponenziale le costanti λ_1 e λ_2 possono essere collegate ai modi dinamici del sistema, nel fitting mediante Becquerel il significato principale è statistico. Il parametro τ_0 definisce una scala temporale, mentre c descrive quanto il decadimento si discosta da un comportamento esponenziale semplice e quanto ampia risulta la distribuzione dei tempi. Questa distinzione è importante nel confronto tra i metodi. Il fitting esponenziale è maggiormente legato al modello fisico dual-kinetic, soprattutto nel caso dei gas puri. Il modello di Becquerel, invece, non nasce da una descrizione specifica del sensore a reticolo olografico, ma da una rappresentazione generale dei decadimenti complessi. Esso viene quindi utilizzato in questa tesi come strumento matematico e interpretativo per descrivere la distribuzione dei tempi di rilassamento associata ai segnali sperimentali. Proprio per questo motivo, la scelta del numero di funzioni di Becquerel da utilizzare non può essere fissata a priori sulla base del modello fisico dual-kinetic. Nel caso esponenziale, come discusso nel paragrafo 3.2, due componenti sono giustificate per un gas puro, mentre una miscela binaria può richiedere una descrizione più articolata. Nel caso del modello di Becquerel, invece, non esiste una teoria fisica consolidata che stabilisca quanti contributi distribuiti siano necessari per rappresentare metanolo, etanolo o miscela. La scelta di N_B deve quindi essere

effettuata confrontando la qualità del fitting e la complessità del modello. Questa valutazione viene affrontata mediante criteri informativi, come il BIC, che saranno descritti nel paragrafo successivo. In questa sede è importante sottolineare che il BIC assume un ruolo particolarmente rilevante per il modello di Becquerel proprio perché il numero di componenti non è imposto dal modello fisico. L'obiettivo non è soltanto ottenere un errore di fitting basso, ma individuare una descrizione che sia sufficientemente accurata senza introdurre un numero eccessivo di parametri. Nel contesto della discriminazione dei VOC, le informazioni estratte dal fitting mediante Becquerel possono essere utilizzate in diversi modi. Un primo livello di analisi consiste nel confrontare direttamente i parametri stimati, come τ_0, c, $\langle\tau\rangle$ e τ_{peak}. Un secondo livello consiste nel confrontare le distribuzioni $f(\tau)$ associate ai diversi gas. Ad esempio, due gas possono presentare distribuzioni centrate su tempi differenti, oppure distribuzioni con larghezze diverse. Una miscela può invece mostrare una distribuzione più ampia o una forma intermedia rispetto a quelle dei gas puri. Questa rappresentazione distribuzionale è utile perché consente di visualizzare la complessità del decadimento in modo più diretto rispetto ai soli parametri numerici. Mentre una coppia di costanti di tempo fornisce una descrizione compatta, la distribuzione $f(\tau)$ mostra come il peso del decadimento sia distribuito lungo l'asse dei tempi. In questo modo è possibile osservare se la risposta di un gas è dominata da tempi brevi, da tempi lunghi o da una combinazione più ampia di processi. Nel caso del metanolo e dell'etanolo, il confronto delle distribuzioni può evidenziare differenze legate alla diversa dinamica di interazione con il polimero. La miscela metanolo-etanolo, invece, può essere analizzata verificando se la sua distribuzione presenta caratteristiche compatibili con una combinazione dei contributi dei due gas puri. Tale interpretazione deve comunque essere condotta con cautela, poiché il fitting mediante Becquerel fornisce una descrizione matematica del decadimento e non separa automaticamente i contributi fisici delle singole specie presenti nella miscela. In sintesi, il fitting mediante somme di funzioni di Becquerel permette di descrivere i decadimenti temporali del sensore attraverso distribuzioni continue di tempi di rilassamento. Questo approccio generalizza il modello esponenziale e fornisce uno strumento utile per analizzare segnali complessi, nei quali la risposta non è necessariamente riconducibile a pochi tempi discreti. Nel lavoro di tesi, il modello di Becquerel viene utilizzato per confrontare metanolo, etanolo e miscela da un punto di vista distribuzionale, affiancando l'analisi cinetica mediante esponenziali e la rappresentazione geometrica del phasor plot.

3.5 Valutazione della qualità del fitting e selezione del numero di componenti

La valutazione della qualità del fitting è un passaggio fondamentale per stabilire se il modello scelto descrive in modo adeguato il decadimento sperimentale. Nei paragrafi

precedenti sono stati introdotti due approcci differenti: il fitting mediante somme di esponenziali e il fitting mediante somme di funzioni di Becquerel. Entrambi i modelli possono essere resi progressivamente più flessibili aumentando il numero di componenti. Tuttavia, un modello più complesso non è necessariamente più significativo dal punto di vista fisico o più utile per la discriminazione dei gas. Per questo motivo, è necessario utilizzare criteri quantitativi che permettano di confrontare accuratezza del fitting e complessità del modello. Il primo indicatore della qualità del fitting è l'errore residuo, definito come differenza tra il decadimento sperimentale normalizzato e il decadimento ricostruito dal modello. Indicando con y_n il valore sperimentale al campione n e con $\widehat{y}_n$ il valore stimato dal modello, il residuo è dato dalla (86). A partire dai residui si può calcolare la somma dei quadrati degli errori, indicata come RSS:

$$RSS = \sum_{n=1}^{N_s} r_n^2 = \sum_{n=1}^{N_s} (y_n - \widehat{y}_n)^2 \tag{88}$$

dove N_s è il numero di campioni della finestra di decadimento. Il valore di RSS fornisce una misura globale dello scostamento tra modello e dati sperimentali. Un valore più basso indica, in generale, una migliore aderenza del modello alla curva misurata. Tuttavia, il solo valore di RSS non è sufficiente per scegliere il modello migliore, perché aumentando il numero di parametri il residuo tende quasi sempre a diminuire, anche quando il miglioramento è dovuto all'adattamento al rumore e non a una reale struttura fisica del segnale. Un indicatore più immediato dell'errore medio è il Root Mean Square Error, definito come:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N_s} \sum_{n=1}^{N_s} (y_n - \widehat{y}_n)^2} = \sqrt{\frac{RSS}{N_s}} \tag{89}$$

Il $RMSE$ ha la stessa unità del segnale analizzato e, nel caso di decadimenti normalizzati, esprime l'errore medio rispetto a una curva il cui valore massimo è pari a uno. Esso è quindi utile per confrontare rapidamente la qualità dei diversi fitting applicati allo stesso segnale. Anche in questo caso, però, un valore più basso non garantisce automaticamente che il modello sia preferibile, soprattutto quando il numero di parametri cresce. Per valutare in modo più corretto la qualità del fitting è necessario considerare il compromesso tra accuratezza e complessità. Un modello con molte componenti può riprodurre molto bene il segnale sperimentale, ma può perdere capacità interpretativa e robustezza. Questo fenomeno è noto come overfitting: il modello non descrive soltanto la dinamica del decadimento, ma si adatta anche al rumore, alle fluttuazioni sperimentali o a piccoli errori di pre-processing. Un modello troppo semplice, al contrario, può produrre underfitting, cioè una descrizione insufficiente della curva, con residui strutturati e incapacità di rappresentare le componenti rapide o lente del decadimento. Per distinguere tra questi casi si utilizzano criteri informativi, come l'Akaike Information Criterion, AIC, e il Bayesian Infor-

mation Criterion, BIC. Entrambi partono dall'errore di fitting, ma introducono una penalizzazione legata al numero di parametri del modello. Una forma comunemente utilizzata dell'AIC è:

$$AIC = N_s \ln\left(\frac{RSS}{N_s}\right) + 2p \tag{90}$$

dove p è il numero di parametri liberi del modello. Il primo termine valuta l'errore residuo, mentre il secondo penalizza la complessità. Un modello con errore più basso può quindi non essere preferibile se ottiene tale riduzione utilizzando un numero eccessivo di parametri. Il BIC introduce una penalizzazione della complessità generalmente più severa, soprattutto quando il numero di campioni è elevato:

$$BIC = N_s \ln\left(\frac{RSS}{N_s}\right) + p \ln\left(N_s\right) \tag{91}$$

Anche in questo caso, il modello preferibile è quello con valore più basso di BIC. La differenza rispetto all'AIC è che il termine $p \ln\left(N_s\right)$ penalizza maggiormente l'aumento del numero di parametri al crescere dei dati disponibili. Per questo motivo, il BIC tende a favorire modelli più parsimoniosi, cioè capaci di descrivere il segnale con il minor numero possibile di componenti compatibile con i dati.
Nel caso del fitting esponenziale, il numero di componenti non viene scelto soltanto sulla base di un criterio statistico. Come discusso nel paragrafo 2.3, il modello dual-kinetic fornisce una motivazione fisica all'utilizzo di due esponenziali per descrivere il rilassamento di un gas puro. Di conseguenza, per metanolo ed etanolo, il modello a due componenti non è soltanto una scelta numerica, ma deriva dalla descrizione fisica del sistema aria-polimero. Per una miscela binaria, invece, una descrizione fisica completa può richiedere quattro contributi esponenziali, due associati a ciascun gas puro. Questo punto è importante perché evita di interpretare il BIC come unico criterio assoluto per il fitting esponenziale. Se, ad esempio, nel caso della miscela un modello a due esponenziali producesse un valore di BIC più favorevole rispetto a un modello a quattro esponenziali, ciò non significherebbe necessariamente che la miscela possieda soltanto due modi fisici elementari. Potrebbe invece significare che, nella finestra temporale osservata e con il livello di rumore presente, due esponenziali efficaci descrivono in modo più stabile il comportamento globale del segnale. In questo caso, i parametri ottenuti devono essere interpretati come parametri efficaci, non come separazione completa dei contributi dinamici di metanolo ed etanolo.
Il ruolo del BIC è invece particolarmente rilevante nel fitting mediante funzioni di Becquerel. A differenza del modello esponenziale, infatti, in questo caso non viene assunto a priori un numero prefissato di componenti. Una possibile interpretazione intuitiva consiste nell'associare a ciascuna specie pura una distribuzione caratteristica dei tempi di rilassamento, descritta da un insieme di parametri quali il peso A, la scala temporale τ_0 e il parametro di forma c. Nel caso di una miscela, la risposta complessiva potrebbe quindi essere rappresentata come sovrapposizione di

più distribuzioni, ciascuna caratterizzata dal proprio insieme di parametri. Tale corrispondenza non viene tuttavia imposta a priori nel presente lavoro, poiché anche la risposta di un singolo gas può riflettere più processi dinamici e richiedere più di una componente di Becquerel per essere descritta adeguatamente. Il numero di componenti viene pertanto determinato sulla base dei dati mediante il criterio BIC, bilanciando accuratezza del fitting e complessità del modello. Tuttavia, l'aumento del numero di componenti comporta anche un aumento significativo dei parametri da stimare. Per una somma di N_B funzioni di Becquerel, ogni componente è caratterizzata da un peso A_j, da una scala temporale $\tau_{0,j}$ e da un parametro di distribuzione c_j. Se tutti i parametri sono liberi, il numero complessivo di parametri è:

$$p = 3N_B \tag{92}$$

Se invece si impone il vincolo di normalizzazione sui pesi, cioè:

$$\sum_{j=1}^{N_B} A_j = 1 \tag{93}$$

il numero di parametri liberi si riduce a:

$$p = 3N_B - 1 \tag{94}$$

Il valore di p utilizzato nel calcolo del BIC deve quindi essere coerente con i vincoli effettivamente imposti durante il fitting. Questo aspetto è essenziale perché una stima errata del numero di parametri porterebbe a una penalizzazione non corretta della complessità del modello. Nel caso delle somme di esponenziali, per un modello con K componenti, ogni componente è caratterizzata da un coefficiente A_k e da una costante inversa di tempo λ_k. Se tutti i coefficienti sono liberi, il numero di parametri è:

$$p = 2K \tag{95}$$

Se invece si impone il vincolo sulla somma dei pesi, il numero di parametri liberi diventa:

$$p = 2K - 1 \tag{96}$$

Anche in questo caso, il valore di p deve riflettere la struttura effettiva del modello utilizzato nel codice di fitting. Oltre ai criteri quantitativi, è importante analizzare anche la forma dei residui. Un buon fitting non deve semplicemente produrre un valore basso di $RMSE$, ma deve lasciare residui privi di una struttura evidente. Se i residui oscillano casualmente intorno allo zero, il modello descrive in modo adeguato la componente deterministica principale del decadimento. Se invece i residui mostrano un andamento sistematico, ad esempio una deviazione iniziale marcata, una

coda finale non descritta o una curvatura residua, allora il modello potrebbe essere troppo semplice o la finestra temporale potrebbe non essere stata scelta correttamente. L'analisi dei residui permette quindi di individuare situazioni di underfitting. Ad esempio, se un singolo esponenziale non riesce a descrivere contemporaneamente la parte rapida iniziale e la coda lenta del decadimento, i residui presenteranno una struttura regolare. In tal caso, l'aggiunta di una seconda componente può essere giustificata non solo dalla riduzione del RSS, ma anche dal miglioramento qualitativo della distribuzione dei residui. Al contrario, se l'aggiunta di ulteriori componenti riduce leggermente l'errore ma produce parametri instabili o fisicamente poco plausibili, il modello più complesso non deve essere considerato necessariamente migliore.
Un ulteriore criterio di valutazione riguarda la stabilità dei parametri stimati. Un modello utile per la discriminazione deve produrre parametri ripetibili su misure appartenenti alla stessa classe di gas. Se piccole variazioni della finestra temporale, del rumore o delle condizioni iniziali del fitting portano a valori molto diversi dei parametri, il modello può risultare poco robusto. Questa considerazione è importante per le somme di esponenziali con molte componenti e per le somme di Becquerel, nelle quali la correlazione tra parametri può essere significativa.
La plausibilità fisica dei parametri rappresenta un ulteriore livello di controllo. Nel fitting esponenziale, le costanti inverse di tempo devono essere positive e ordinabili in modo coerente tra componente rapida e componente lenta. Nel fitting mediante Becquerel, i parametri τ_0 e c devono assumere valori compatibili con l'interpretazione distribuzionale del decadimento. Inoltre, componenti con peso quasi nullo o con parametri estremamente simili ad altre componenti possono indicare ridondanza del modello. In questi casi, anche se il criterio numerico mostra un piccolo miglioramento, il modello più complesso può non aggiungere informazione reale.
La selezione del numero di componenti deve quindi seguire una logica combinata. In primo luogo si valuta l'errore di fitting mediante RSS e $RMSE$. In secondo luogo si confrontano modelli con diverso numero di componenti mediante AIC e BIC. In terzo luogo si osservano i residui per verificare l'assenza di strutture sistematiche. Infine, si controllano stabilità e plausibilità dei parametri. Solo considerando insieme questi aspetti è possibile scegliere un modello che sia accurato, parsimonioso e interpretabile. Nel lavoro di tesi, questa impostazione viene applicata con una differenza importante tra modello esponenziale e modello di Becquerel. Per il modello esponenziale, il numero di componenti viene interpretato alla luce del modello dual-kinetic: due esponenziali per i gas puri e, dal punto di vista fisico, fino a quattro contributi per una miscela binaria. I criteri informativi vengono utilizzati come supporto per valutare la qualità del fitting e l'eventuale utilità di modelli ridotti o più complessi, ma non sostituiscono la motivazione fisica del modello.
Per il modello di Becquerel, invece, il BIC assume un ruolo più centrale. Poiché non esiste un numero di componenti fissato a priori dalla teoria del sensore, il confronto tra una, due o più funzioni di Becquerel deve essere guidato dal compromesso tra errore residuo e complessità. In questo contesto, il modello scelto non deve neces-

sariamente essere quello con il minimo $RMSE$, ma quello che fornisce il valore più favorevole del BIC e, allo stesso tempo, parametri stabili e distribuzioni di tempi fisicamente interpretabili. Dal punto di vista della discriminazione dei gas, la valutazione del fitting non ha soltanto lo scopo di riprodurre bene le curve sperimentali. Il fine principale è estrarre parametri utili a separare metanolo, etanolo e miscela. Un modello molto accurato ma instabile può risultare poco utile, perché produrrebbe parametri difficili da confrontare tra misure diverse. Al contrario, un modello leggermente meno accurato ma più stabile e parsimonioso può essere preferibile, se consente una rappresentazione più robusta delle differenze dinamiche tra i gas.

3.6 Parametri estratti per la discriminazione dei gas

Dopo aver definito le metodologie di analisi dei decadimenti, è necessario chiarire quali grandezze vengono effettivamente estratte dai segnali e utilizzate per la discriminazione tra metanolo, etanolo e miscela metanolo-etanolo. Il decadimento normalizzato $y(u)$, ottenuto mediante la procedura di pre-processing descritta nei paragrafi precedenti, rappresenta infatti il punto di partenza comune a tutti i metodi, ma ciascuna tecnica produce una diversa rappresentazione quantitativa della risposta dinamica del sensore. L'obiettivo non è limitarsi a verificare se il modello riproduce correttamente la curva sperimentale, ma trasformare ogni decadimento in un insieme di parametri confrontabili. Tali parametri devono riassumere le caratteristiche temporali del segnale e rendere possibile il confronto tra acquisizioni appartenenti a classi diverse. In questo senso, ogni misura può essere vista come un punto in uno spazio delle caratteristiche, o feature space, nel quale i gas puri e la miscela possono eventualmente occupare regioni distinte.
In forma generale, si può indicare con:

$$z_i = [z_{i,1},\ z_{i,2},\ \ldots,\ z_{i,m}] \tag{97}$$

il vettore dei parametri estratti dalla i-esima acquisizione, dove m è il numero di grandezze considerate. Il contenuto del vettore z_i dipende dal metodo di analisi utilizzato. Nel caso del fitting esponenziale, i parametri sono associati alle costanti di tempo del decadimento; nel caso del phasor plot, sono le coordinate del punto nel piano vettoriale; nel caso del modello di Becquerel, sono le grandezze che descrivono la distribuzione dei tempi di rilassamento.
Il primo gruppo di parametri deriva dal fitting mediante somme di esponenziali. Come discusso nel paragrafo 3.2, per un gas puro il modello dual-kinetic giustifica l'utilizzo di due componenti esponenziali. In questo caso, ogni decadimento può essere descritto attraverso la coppia di costanti inverse di tempo (λ_1, λ_2), oppure attraverso la coppia equivalente di tempi caratteristici (τ_1, τ_2) dove essi rappresentano l'inverso delle velocità di decadimento associate a ciascun gas metanolo, etanolo, mix. Questi parametri rappresentano le grandezze principali per la discriminazione

cinetica. Valori diversi di λ_1 e λ_2, oppure di τ_1 e τ_2, indicano che i decadimenti si rilassano con velocità differenti. Poiché tali velocità sono legate ai processi di diffusione, desorbimento e ritorno all'equilibrio del sistema aria-polimero, esse possono costituire una firma dinamica del gas analizzato. Per rendere coerente il confronto tra acquisizioni diverse, le componenti esponenziali vengono ordinate secondo la convenzione introdotta nel paragrafo 3.2, in modo che λ_1 rappresenti la componente più rapida e λ_2 quella più lenta. Questa convenzione evita ambiguità nella rappresentazione dei risultati e consente di costruire grafici in cui ogni decadimento viene rappresentato come un punto nel piano dei parametri cinetici. In questi piani, le misure relative allo stesso gas possono formare raggruppamenti di punti, mentre gas differenti possono occupare regioni separate. La discriminazione è tanto più efficace quanto maggiore è la separazione tra i gruppi rispetto alla dispersione interna delle acquisizioni. Nel caso di metanolo ed etanolo, la separazione dei punti nel piano dei parametri cinetici può essere interpretata come effetto delle diverse dinamiche di interazione dei due alcoli con il reticolo polimerico. Oltre alle costanti di tempo, dal fitting esponenziale si ottengono anche i coefficienti A_1 e A_2. Questi parametri descrivono il peso relativo delle componenti rapida e lenta nel decadimento. Il rapporto tra i due contributi può essere utilizzato come informazione aggiuntiva. Un valore elevato indica una maggiore importanza della componente rapida, mentre un valore più basso indica una maggiore rilevanza della componente lenta. Tuttavia, i coefficienti di ampiezza sono generalmente più sensibili alla normalizzazione, alla stima della baseline e alla scelta della finestra temporale rispetto alle costanti di tempo. Per questo motivo, nella discriminazione vengono considerati soprattutto come parametri complementari. Nel caso della miscela metanolo-etanolo, i parametri esponenziali devono essere interpretati con attenzione. Se il decadimento viene descritto mediante due esponenziali efficaci, i parametri $\left(\lambda_1^{eff}, \lambda_2^{eff}\right)$ non rappresentano necessariamente i modi fisici elementari dei singoli gas, ma riassumono la dinamica complessiva del mix. Essi possono comunque essere utili per confrontare la miscela con metanolo ed etanolo nello stesso spazio dei parametri. Se invece si utilizza un modello a quattro componenti, la descrizione può essere più coerente con la sovrapposizione fisica dei contributi dei due gas, ma risulta anche più complessa e meno robusta dal punto di vista numerico.

Il secondo gruppo di parametri deriva dal fitting mediante funzioni di Becquerel. In questo caso, l'informazione principale non è rappresentata da un numero discreto di costanti di tempo, ma da una distribuzione continua di tempi di rilassamento. Per ogni componente di Becquerel si ottengono il peso A_j, la scala temporale $\tau_{0,j}$ e il parametro di distribuzione c_j. Il parametro $\tau_{0,j}$ definisce la scala temporale della componente, mentre c_j ne descrive il grado di distribuzione. Valori piccoli di c_j indicano un decadimento vicino al comportamento esponenziale, mentre valori più elevati indicano una distribuzione più ampia di tempi di rilassamento. A partire dai parametri di Becquerel si possono calcolare grandezze sintetiche particolarmente utili per il confronto tra gas. Una prima grandezza è il tempo medio della distri-

buzione (82). Tale parametro fornisce una misura del tempo medio associato alla componente distribuita. Un decadimento caratterizzato da valori più elevati di $\langle\tau\rangle$ presenta una risposta mediamente più lenta, mentre valori più bassi indicano una dinamica più rapida. Una seconda grandezza è il tempo corrispondente al massimo della distribuzione (85). Questo parametro rappresenta il tempo di rilassamento più probabile associato alla componente di Becquerel. Rispetto al valore medio, τ_{peak} è meno influenzato dalla coda lunga della distribuzione e permette quindi di individuare la posizione principale del contributo dinamico. Quando il parametro c_j soddisfa la condizione (84), è possibile calcolare anche la deviazione standard della distribuzione (83). La deviazione standard descrive la larghezza della distribuzione dei tempi di rilassamento. Questo parametro è particolarmente significativo perché permette di distinguere decadimenti caratterizzati da una dinamica concentrata intorno a un tempo dominante da decadimenti più distribuiti, nei quali contribuiscono tempi diversi. Nel caso di una somma di funzioni di Becquerel, ogni decadimento può quindi essere rappresentato mediante l'insieme di parametri appena descritto, oppure mediante la distribuzione complessiva $f(\tau)$, definita nel paragrafo 3.4 dalla relazione (81). Il confronto tra distribuzioni consente di analizzare non solo la posizione temporale dei rilassamenti, ma anche la loro ampiezza e forma. Per esempio, due gas possono presentare distribuzioni centrate su tempi differenti, oppure distribuzioni con larghezze diverse anche a parità di tempo medio.

Il terzo gruppo di parametri deriva dall'analisi mediante phasor plot. In questo caso, ogni decadimento viene trasformato in un punto nel piano QP, coordinate calcolate alla frequenza di lavoro selezionata. Queste rappresentano rispettivamente la componente in fase e la componente in quadratura del decadimento rispetto alla frequenza scelta. Il punto phasor può essere interpretato come un vettore, e dal vettore phasor si possono estrarre anche il modulo e la fase. Questi ultimi forniscono una rappresentazione alternativa delle stesse informazioni contenute nelle coordinate cartesiane. In particolare, il modulo descrive la distanza del punto dall'origine, mentre l'angolo indica la direzione del vettore nel piano phasor. Ai fini della discriminazione, tuttavia, la rappresentazione cartesiana risulta spesso più immediata, perché consente di visualizzare direttamente la separazione tra i gruppi di punti associati ai diversi gas. Per valutare la separazione tra due classi, ad esempio metanolo ed etanolo, si può utilizzare la distanza euclidea tra i rispettivi phasor medi. Indicando con $\bar{p}_M$ il phasor medio del metanolo e con $\bar{p}_E$ quello dell'etanolo, la distanza è data dall'equazione (70). Questa distanza rappresenta un indicatore quantitativo della separazione tra i due gas nel piano phasor. Come discusso nel paragrafo 3.3, essa può essere utilizzata anche nella fase di calibrazione della frequenza di lavoro, scegliendo la frequenza che massimizza la separazione tra i gas puri. Un buon metodo di discriminazione dovrebbe produrre una distanza elevata tra le classi. In altri termini, i punti appartenenti allo stesso gas dovrebbero risultare vicini tra loro, mentre i punti appartenenti a gas diversi dovrebbero essere separati. Nel caso della miscela, la discriminazione non consiste semplicemente nel verificare se il

punto appartiene alla classe del metanolo o dell'etanolo. Il problema è più generale: si vuole valutare se la miscela assume una posizione coerente con una combinazione dei contributi dei due gas puri. Nel piano phasor, questa analisi può essere condotta osservando la posizione dei punti del mix rispetto alla regione delimitata dai punti dei gas puri. Se la miscela cade all'interno o in prossimità della regione compresa tra metanolo ed etanolo, questo comportamento può essere interpretato come coerente con una risposta dinamica composta. Analogamente, nel piano dei parametri cinetici, la miscela può essere confrontata con le regioni occupate dai gas puri. Una posizione intermedia non implica necessariamente una relazione lineare semplice tra concentrazione e parametri, ma può indicare che il decadimento del mix contiene contributi dinamici riconducibili a entrambi i gas. L'interpretazione deve quindi essere qualitativa e coerente con il modello fisico, evitando di attribuire ai parametri efficaci della miscela un significato troppo diretto in termini di concentrazione.
Nel lavoro di tesi, questi parametri non vengono considerati come informazioni isolate, ma come descrizioni complementari della stessa risposta fisica. Il fitting esponenziale fornisce parametri direttamente collegati al modello dual-kinetic; il fitting mediante Becquerel consente di osservare la distribuzione dei tempi di rilassamento; il phasor plot permette di visualizzare la separazione tra gas in un piano geometrico. La coerenza tra questi tre livelli di analisi rafforza l'interpretazione dei risultati sperimentali. Un aspetto importante riguarda la sensibilità dei parametri rispetto alle scelte di pre-processing. La selezione della finestra temporale, la stima della baseline e la normalizzazione possono influenzare i valori estratti. Per questo motivo, nei risultati sperimentali viene discussa qualitativamente la possibile influenza della finestra di decadimento sui parametri, mentre l'effetto della dimensione dello spot viene valutato sperimentalmente.
In conclusione, i parametri estratti dai decadimenti temporali costituiscono il collegamento tra il segnale sperimentale e la discriminazione dei gas. Le costanti di tempo del fitting esponenziale descrivono la cinetica del rilassamento; i parametri di Becquerel descrivono la distribuzione dei tempi caratteristici; le coordinate phasor rappresentano la forma del decadimento in un piano vettoriale. L'analisi congiunta di queste grandezze permette di confrontare metanolo, etanolo e miscela in modo più completo rispetto a una valutazione basata soltanto sull'ampiezza della risposta ottica.

Capitolo 4

Risultati sperimentali e discussione

Nei capitoli precedenti sono stati descritti il principio di funzionamento del sensore ottico basato su reticolo olografico, il modello fisico dual-kinetic, la struttura del dataset e le metodologie utilizzate per l'analisi dei decadimenti temporali di efficienza di diffrazione. Nel presente capitolo vengono illustrati e discussi i risultati ottenuti applicando tali metodologie alle acquisizioni relative a metanolo, etanolo e alla loro miscela. L'obiettivo non consiste soltanto nel valutare la qualità con cui i diversi modelli descrivono i segnali sperimentali, ma soprattutto nel verificare se le informazioni contenute nella dinamica di rilassamento consentano di distinguere i due gas puri e di interpretare il comportamento della miscela rispetto ad essi. Le espressioni matematiche necessarie all'elaborazione non verranno nuovamente sviluppate in questo capitolo, poiché sono già state introdotte nei capitoli precedenti. Nel seguito verranno pertanto richiamate, se necessario, le equazioni corrispondenti, al fine di interpretare i risultati e definire i parametri rappresentati nelle figure e nelle tabelle. L'attenzione sarà rivolta principalmente al significato fisico e discriminante delle grandezze ottenute e alla loro dipendenza dalle condizioni di acquisizione e preprocessing. In ogni paragrafo di questo capitolo verrà quindi fatta una sintesi delle operazioni effettuate per ottenere un determinato risultato, e, alla fine di ciascuno, saranno mostrati i risultati corrispondenti alle procedure descritte.

4.1 Andamento temporale dell'efficienza di diffrazione per metanolo, etanolo e miscela

Un primo confronto tra metanolo, etanolo e miscela può essere effettuato osservando direttamente l'andamento temporale dell'efficienza di diffrazione acquisita durante l'intera prova sperimentale. Per tutte e tre le condizioni analizzate, la misura segue la sequenza descritta nel Capitolo 2. Dopo una fase iniziale utilizzata per osservare il livello del segnale in assenza della sorgente di VOC, la boccetta contenente $20\,\mu$L di composto puro o di miscela viene posizionata sotto il reticolo. Le molecole evaporate raggiungono progressivamente la regione sensibile e modificano le proprietà ottiche del sistema aria-polimero, producendo una variazione dell'efficienza di diffrazione. Il segnale si allontana quindi dal valore iniziale e tende gradualmente verso una condizione di equilibrio o quasi-equilibrio. Successivamente, la boccetta viene

rimossa e ha inizio il tratto di rilassamento che sarà oggetto delle successive analisi. Il laser rimane acceso durante l'intera acquisizione: il decadimento osservato è pertanto associato alla rimozione della sorgente di VOC e non alla rimozione o allo spegnimento della sorgente ottica. La porzione di maggiore interesse ai fini della tesi è quindi il tratto successivo alla rimozione della boccetta: il transiente iniziale non è stato incluso poiché legato alle condizioni iniziali e all'assestamento del sistema, mentre parte della coda finale non viene considerata per via del rumore di fondo. In questa fase, il termine di sorgente del modello dual-kinetic può essere considerato nullo e il sistema evolve secondo la propria dinamica libera. Il decadimento grezzo non è stato utilizzato direttamente perché contiene contributi non legati esclusivamente alla cinetica di rilassamento del gas: offset di baseline, rumore, differenze di ampiezza tra acquisizioni, eventuale verso opposto del transiente e una coda finale dominata da rumore o deriva strumentale. Per questo motivo, dopo aver isolato il tratto temporale associato alla risposta del campione al gas, il segnale è stato sottoposto alle operazioni di pre-processing descritte approfonditamente nei capitoli precedenti, per ottenere un decadimento avente condizioni iniziali e finali coerenti tra tutte le acquisizioni. Alla curva ottenuta verranno poi applicati i metodi di fitting e phasor plot, anch'essi descritti ampiamente in precedenza. In questa analisi i gas considerati saranno metanolo, etanolo e una miscela dei due gas, per diverse concentrazioni.
La curva grezza di efficienza di diffrazione, comprensiva dei tre tratti salienti descritti oltre quello selezionato (in rosso), e quella relativa al tratto di rilassamento normalizzato, vengono mostrate nelle figure sottostanti. Da questi primi risultati si possono cogliere differenze tra i VOC soltanto dalla rapidità con cui decade la curva temporale.

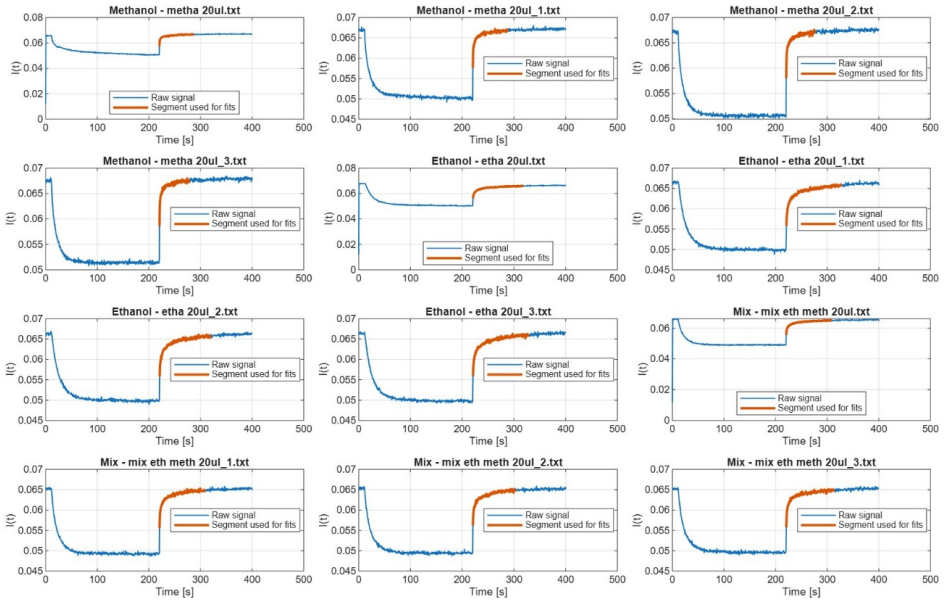

Figura 4.1: Curva di efficienza di diffrazione per ciascuna acquisizione

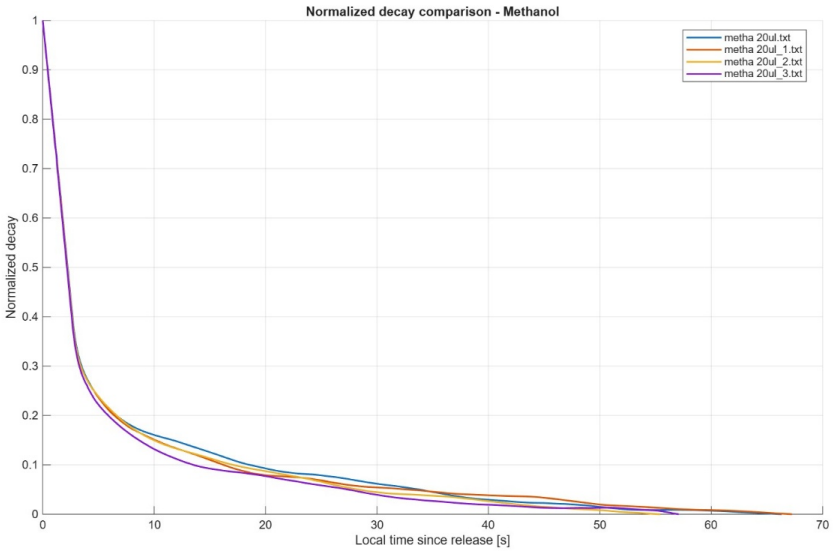

Figura 4.2: Confronto decadimenti normalizzati- Metanolo

4.2 Risultati dell'analisi mediante phasor plot

L'analisi mediante phasor plot è stata applicata ai decadimenti ottenuti dopo le operazioni di pre-processing descritte in dettaglio nel paragrafo 3.1. In questo approccio vengono calcolate e applicate le trasformate di Fourier seno e coseno ai tratti di rilassamento dei gas, indicate con $P(\omega)$ e $Q(\omega)$. Esse definiscono quindi, per ogni frequenza angolare, un punto nel piano complesso. La posizione del punto dipende dalla frequenza utilizzata nella proiezione del decadimento. Alle frequenze più basse, la trasformazione attribuisce maggiore importanza all'andamento complessivo e alla componente lenta del segnale; aumentando la frequenza, cresce invece la sensibilità rispetto alle variazioni temporali più rapide. La frequenza di lavoro non è stata pertanto scelta arbitrariamente, ma mediante la procedura di calibrazione definita nel Capitolo 3. Per ogni frequenza considerata è stata quindi calcolata la distanza vettoriale tra il phasor medio del metanolo e quello dell'etanolo. La frequenza ottimale f_{opt} (indicata con f_0 nelle figure a fine paragrafo) è stata identificata in corrispondenza del massimo di tali scostamenti, ed è stata considerata valida anche per la rappresentazione dei punti corrispondenti alla miscela. Una volta determinata f_{opt}, la stessa frequenza viene mantenuta per tutte le acquisizioni. Tale scelta è necessaria per evitare che ciascun decadimento venga rappresentato nel piano phasor utilizzando una diversa condizione di analisi. I punti ottenuti possono così essere confrontati direttamente e le loro distanze assumono un significato coerente. La frequenza ottimale deve essere interpretata come un parametro di calibrazione del metodo rispetto ai due gas puri e non come una proprietà universale del sensore. Il suo valore può infatti dipendere dalla finestra temporale, dalla frequenza di campionamento, dalla

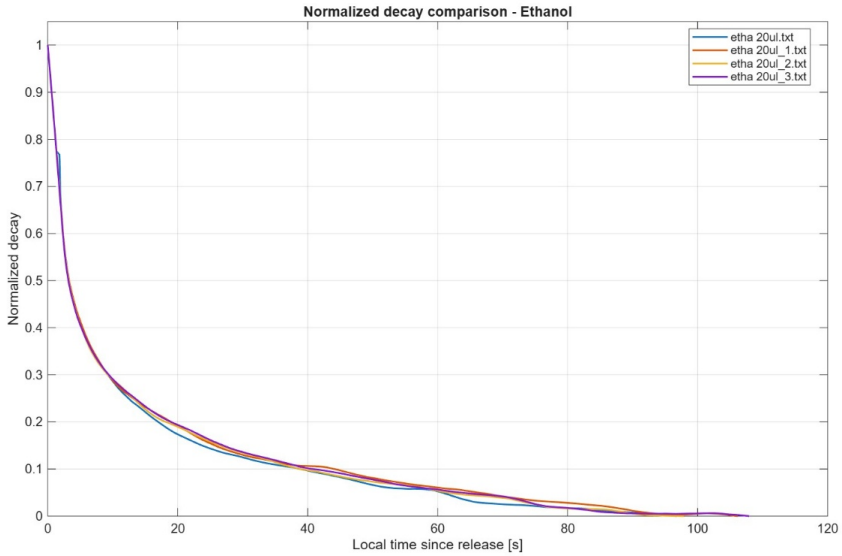

Figura 4.3: Confronto decadimenti normalizzati - Etanolo

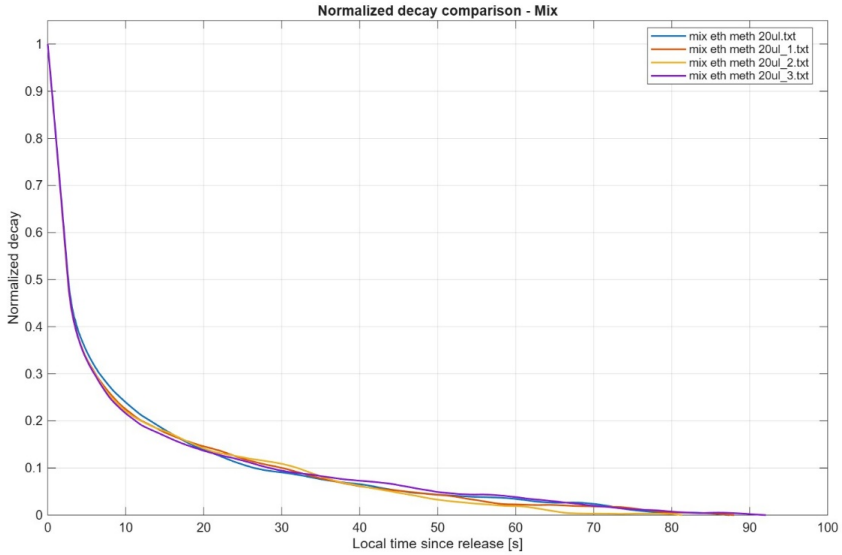

Figura 4.4: Confronto decadimenti normalizzati – Mix

configurazione dello spot e dalle caratteristiche specifiche del dataset. La rappresentazione dei risultati alla frequenza ottimale mostra che le acquisizioni relative al metanolo e all'etanolo occupano regioni differenti del piano phasor. In particolare, i punti appartenenti allo stesso gas tendono a raggrupparsi. Questo risultato indica che le differenze osservate nelle curve temporali non riguardano soltanto l'ampiezza della risposta, eliminata attraverso la normalizzazione, ma persistono nella forma del decadimento. Il phasor plot permette quindi di trasformare tali differenze in una separazione geometrica immediatamente osservabile. La dispersione dei punti appartenenti alla stessa classe è associata alle differenti condizioni di concentrazione considerate e può comprendere anche una componente di variabilità sperimentale. Le acquisizioni mostrano infatti posizioni differenti nel piano phasor al variare della concentrazione considerata. La posizione dei punti rispetto al semicircolo universale fornisce un'ulteriore indicazione sulla struttura dei decadimenti. I punti sperimentali risultano collocati all'interno del semicircolo e non su di esso, come invece avverrebbe nel caso di un decadimento mono-esponenziale ideale. Questo comportamento è coerente con la presenza di più contributi dinamici nella risposta del sensore. Nel quadro del modello dual-kinetic, anche un gas puro è infatti associato a due modi di rilassamento, mentre ulteriori deviazioni dalla risposta mono-esponenziale possono derivare dall'eterogeneità del reticolo e dalla distribuzione continua dei tempi caratteristici. Il phasor plot risulta coerente quindi, senza richiedere un fitting esplicito, con la natura non mono-esponenziale dei segnali analizzati. I punti associati alla miscela occupano una regione distinta da quelle corrispondenti ai singoli gas puri e mostrano una posizione compatibile con la presenza contemporanea dei contributi dinamici di metanolo ed etanolo. In questa sezione la miscela viene considerata principalmente come terzo gruppo di acquisizioni, utilizzato per verificare la capacità del phasor plot di rappresentare segnali più complessi rispetto ai riferimenti puri. La sua posizione non deve essere interpretata direttamente come misura della composizione o della concentrazione relativa dei due componenti, poiché il legame tra coordinate phasor e concentrazione non è necessariamente lineare. L'analisi dettagliata della regione occupata dal mix e della sua relazione geometrica con i punti dei gas puri viene sviluppata nel paragrafo successivo. Nel complesso, l'analisi mediante phasor plot conferma che la forma temporale del rilassamento contiene informazioni utili alla discriminazione dei VOC. La scelta della frequenza mediante massimizzazione della distanza tra i gas puri consente di individuare una rappresentazione nella quale metanolo ed etanolo risultano separati. Il metodo permette inoltre di osservare la variabilità delle acquisizioni, di riconoscere la natura multi-componente dei decadimenti e di collocare la miscela rispetto ai riferimenti puri senza imporre preliminarmente un modello di fitting. Rispetto all'osservazione diretta delle curve temporali, il phasor plot fornisce quindi una rappresentazione più compatta e immediatamente confrontabile dei risultati sperimentali. Il limite principale di questa tecnica è che non è sempre utile per accertare rapidamente il grado e il tipo di complessità di un decadimento, che sia di efficienza di diffrazione o fluorescenziale. A differenza del

fitting esponenziale e di Becquerel, il metodo non fornisce il numero di contributi (o, meglio, parametri cinetici) che descrivono il decadimento. Le coordinate PQ descrivono direttamente la forma temporale normalizzata del rilassamento.
Di seguito si riportano i risultati relativi al phasor plot per la distinzione dei VOC e ai criteri adottati per la selezione della frequenza f_{opt}

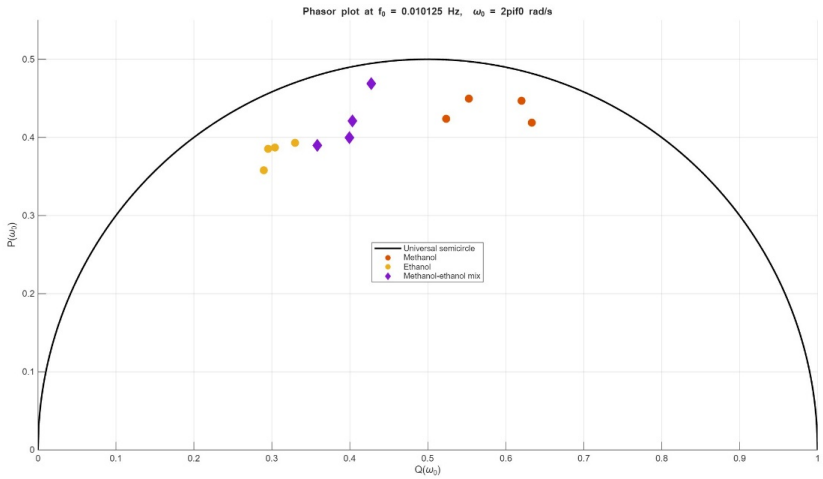

Figura 4.5: Punti sperimentali phasor plot: Metanolo, Etanolo, Mix

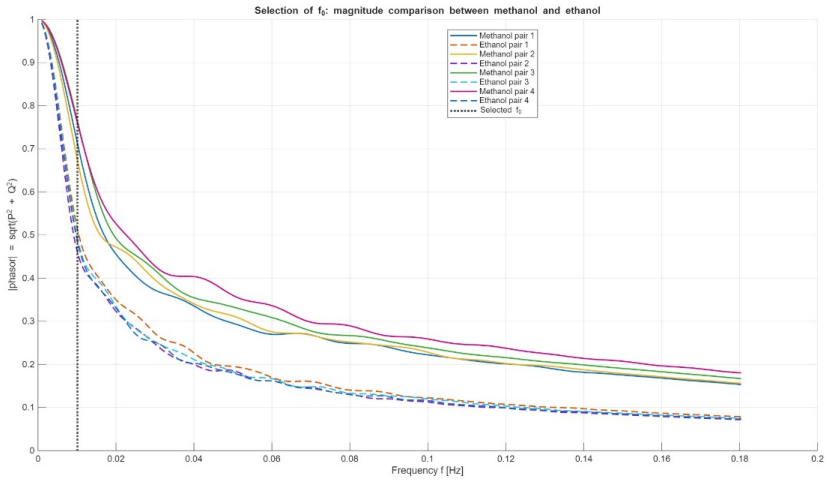

Figura 4.6: Confronto andamenti modulo Metanolo/Etanolo per la scelta di f_{opt}

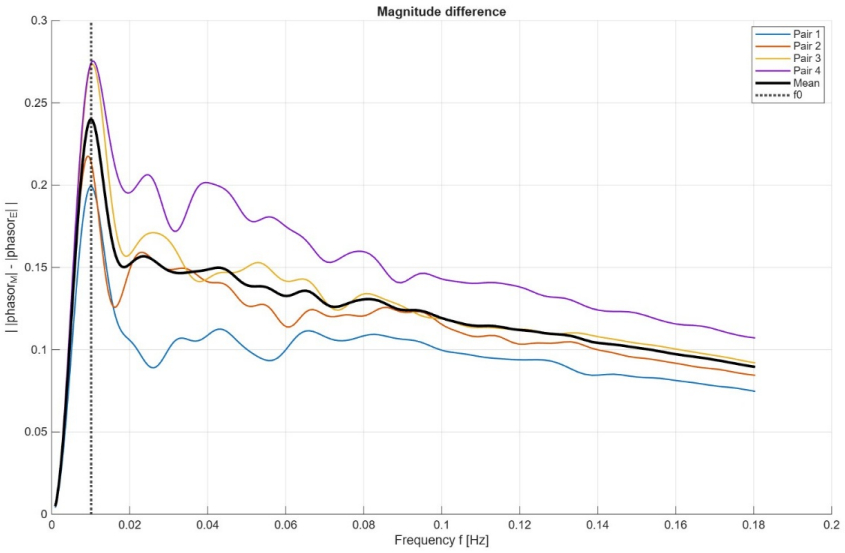

Figura 4.7: Scostamento andamenti modulo Metanolo/Etanolo per ciascuna acquisizione, relativa ad una determinata concentrazione

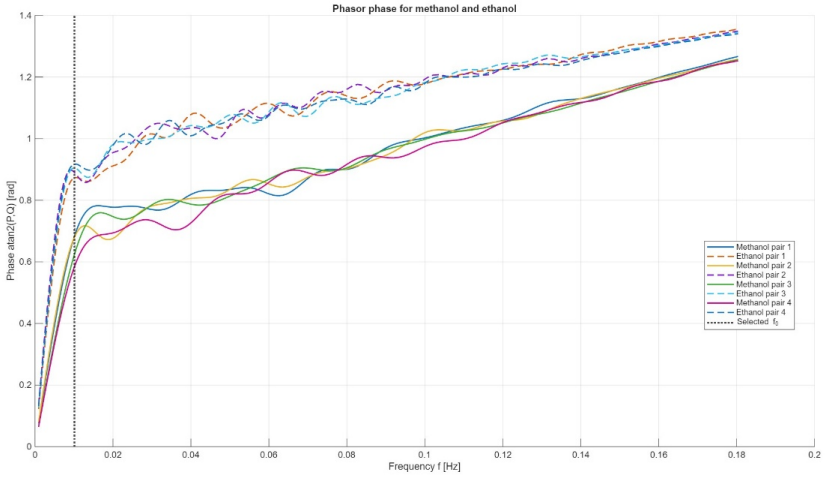

Figura 4.8: Confronto andamenti fase Metanolo/Etanolo per la scelta di f_{opt}

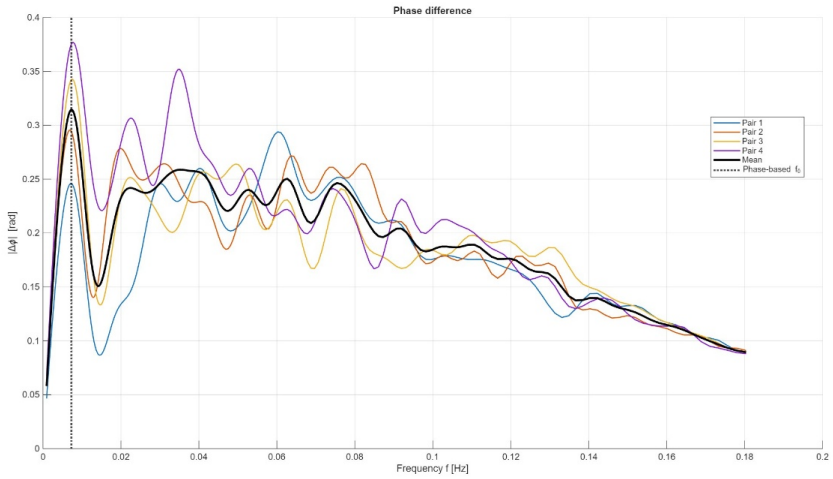

Figura 4.9: Scostamento andamenti fase Metanolo/Etanolo per ciascuna acquisizione, relativa ad una determinata concentrazione

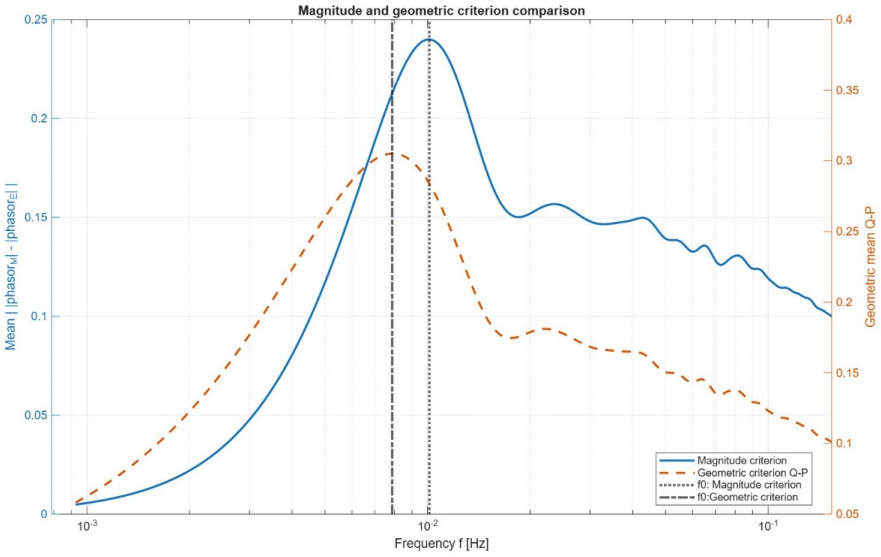

Figura 4.10: Selezione della frequenza f_{opt} in base a criterio modulo e criterio geometrico

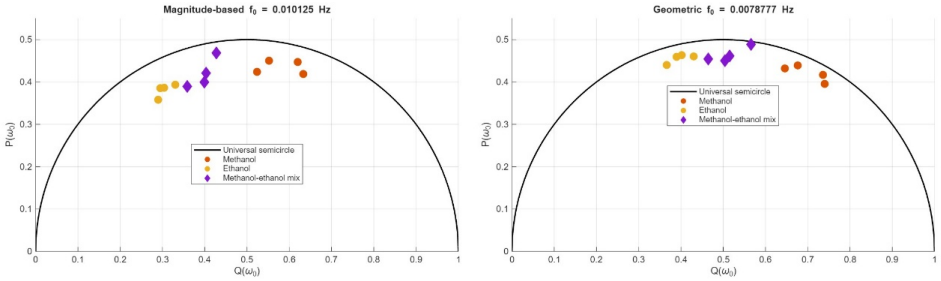

Figura 4.11: Phasor plot risultante dall'applicazione dei due criteri per la scelta di f_{opt}

4.3 Analisi geometrica del mix rispetto ai gas puri nel piano phasor

Come già accennato nel paragrafo precedente e nei capitoli precedenti di questa tesi, decadimenti con dinamiche temporali differenti occupano regioni differenti nel piano phasor. Ricollegandoci al fitting esponenziale, il numero di contributi che descrivono il decadimento di un gas ci fornisce dei risultati attesi sul tipo di regione che andranno ad occupare i punti risultanti dal calcolo di $P(\omega)$ e $Q(\omega)$. Nel caso di decadimenti mono-esponenziali il punto giace sul semicircolo universale; se abbiamo una somma di due contributi esponenziali, uno lento e uno veloce, legati ai processi di diffusione in aria e nel polimero, essa giace sulla retta che li congiunge, all'interno del semicircolo universale; quando arriviamo a descrivere sistemi con tre o più componenti, i punti corrispondenti definiscono un poligono con vertici posizionati sul semicircolo mentre quello risultante dalla sovrapposizione di tutti i contributi esponenziali cade all'interno di questo poligono. Nell'ambito della nostra analisi, il modello dual-kinetic prevede che i singoli gas siano descritti da un modello a due contributi esponenziali, mentre la loro miscela può richiedere quattro contributi esponenziali, due associati al metanolo e due all'etanolo, per una descrizione fisicamente completa. Considerando la rappresentazione nel piano complesso dunque, le immagini successive mostrano, oltre a quanto detto finora in questo paragrafo, che i punti sperimentali relativi alla miscela tra metanolo ed etanolo, calcolati applicando il metodo phasor, giacciono all'interno di un trapezoide con quattro vertici corrispondenti ai contributi sul semicircolo universale associati ai gas puri metanolo ed etanolo. La posizione dei punti della miscela all'interno del trapezoide non implica tuttavia che le coordinate phasor possano essere utilizzate direttamente per determi-

nare la percentuale di metanolo e di etanolo. Una simile conclusione richiederebbe una calibrazione eseguita su miscele a composizione nota e variabile, mantenendo controllate la quantità di liquido, le condizioni di evaporazione, la geometria del sistema e il punto di lavoro del reticolo. Nel dataset considerato è disponibile una sola tipologia di miscela e non può quindi essere verificata una relazione quantitativa tra posizione nel trapezoide e frazione relativa dei due componenti. L'interpretazione deve rimanere limitata alla compatibilità geometrica della risposta del mix con quelle dei gas puri. Non è inoltre necessario che la miscela occupi esattamente la regione centrale del trapezoide. Una posizione più vicina alla retta del metanolo o a quella dell'etanolo può indicare una maggiore somiglianza della forma del decadimento con uno dei due riferimenti, ma non dimostra direttamente la prevalenza quantitativa di quel composto nella fase vapore. La risposta del sensore dipende infatti non soltanto dalla composizione iniziale del liquido, ma anche dalla diversa volatilità dei componenti, dalla loro diffusione verso il reticolo e dalla differente interazione con la matrice polimerica. Il phasor plot descrive quindi il risultato dinamico complessivo di tali processi e non la sola composizione nominale della boccetta. Nel complesso, la costruzione geometrica conferma che la miscela presenta una risposta dinamica distinguibile da quelle dei singoli gas puri ma compatibile con la combinazione dei loro contributi. Il phasor plot non separa esplicitamente le componenti molecolari presenti nel segnale, ma consente di collocare il mix in una regione definita sperimentalmente a partire dai riferimenti puri. La presenza dei punti della miscela nel trapezoide costituisce quindi un risultato qualitativo rilevante: mostra che l'informazione contenuta nella forma del decadimento conserva una relazione geometrica con le dinamiche del metanolo e dell'etanolo. Questa interpretazione geometrica verrà affiancata nei paragrafi successivi dall'analisi parametrica dei decadimenti. Il fitting mediante somme di esponenziali permetterà di verificare se la separazione osservata nel piano phasor trovi corrispondenza nelle costanti di tempo e nei pesi dei diversi modi di rilassamento. Successivamente, il fitting mediante funzioni di Becquerel consentirà di confrontare metanolo, etanolo e miscela attraverso distribuzioni continue di tempi caratteristici. Il confronto tra queste rappresentazioni permetterà di stabilire se la posizione intermedia del mix nel piano phasor sia coerente anche con i parametri cinetici estratti dai segnali.

4.4 Risultati del fitting mediante somme di esponenziali

Il fitting mediante somme di esponenziali è stato applicato ai decadimenti normalizzati di metanolo, etanolo e miscela secondo la procedura descritta nel paragrafo 3.2. Per ciascuna acquisizione è stata utilizzata la finestra temporale nominale definita in Figura 4.1 e il segnale sperimentale è stato confrontato con la curva ricostruita dal modello. Nel caso dei gas puri è stato considerato principalmente il modello a due componenti, coerente con la descrizione dual-kinetic del sistema aria-polimero. Le due esponenziali rappresentano rispettivamente un modo di rilassamento più rapido

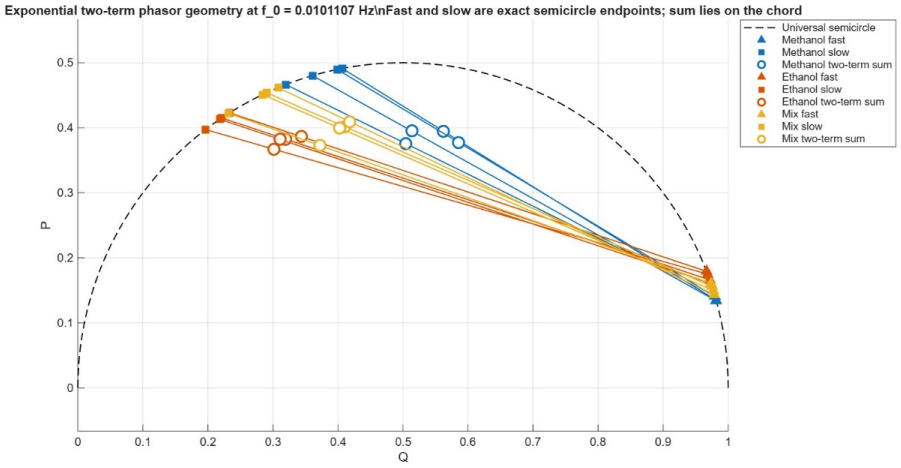

Figura 4.12: Posizione dei punti relativi a un decadimento biesponenziale nel phasor plot

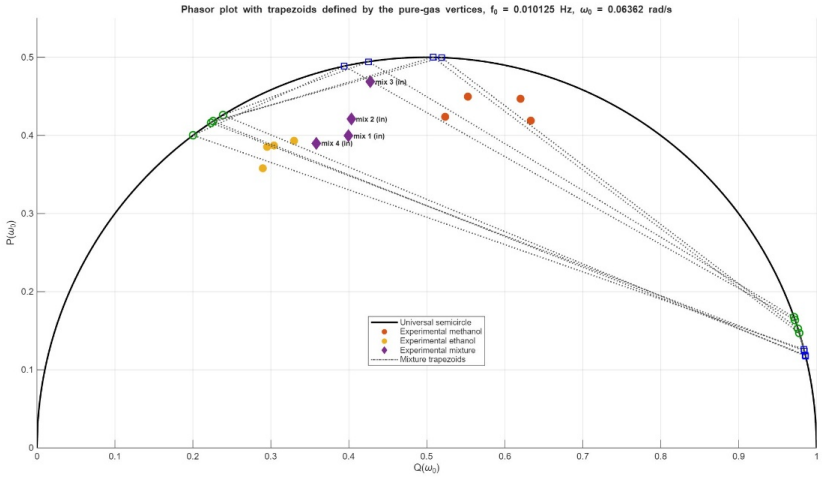

Figura 4.13: Posizione dei punti relativi alla miscela all'interno del trapezoide, per ciascuna acquisizione

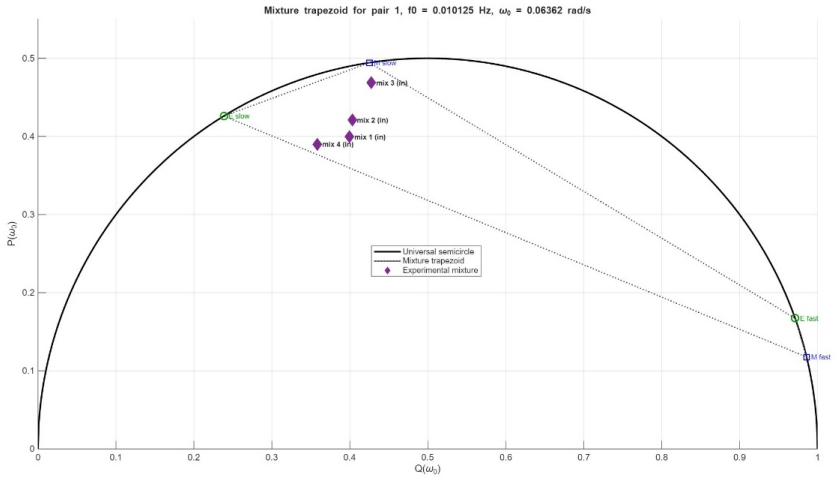

Figura 4.14: Posizione dei punti relativi alla miscela all'interno del trapezoide, per un'acquisizione

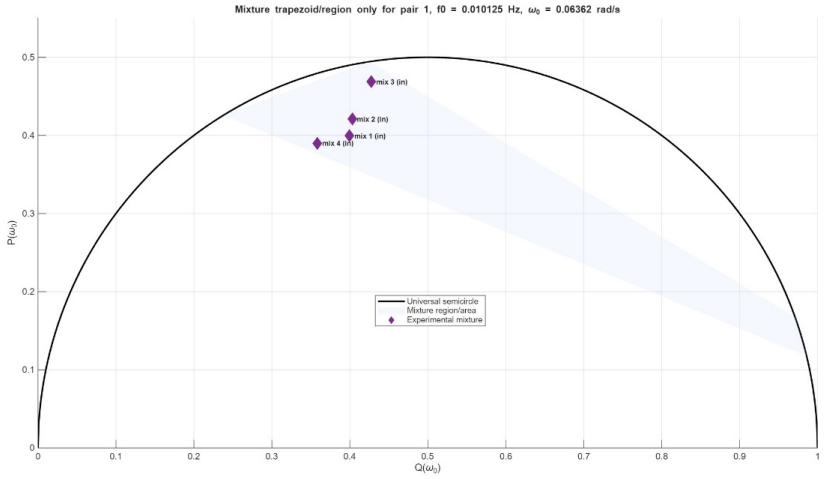

Figura 4.15: Poligono che racchiude i punti sperimentali relativi alla miscela (trapezoide)

e un modo più lento, legati alla combinazione dei processi di diffusione nel polimero e di allontanamento delle molecole dalla regione prossima al reticolo. La sovrapposizione tra dati sperimentali e curve ricostruite permette di verificare che il modello bi-esponenziale descriva sia la rapida variazione osservata nei primi istanti sia la successiva coda del rilassamento. La componente veloce contribuisce principalmente alla pendenza iniziale del decadimento, mentre quella lenta determina la curvatura del tratto intermedio e il ritorno progressivo verso la baseline. La presenza di due scale temporali risulta quindi necessaria per rappresentare l'intero profilo del segnale: una singola esponenziale non è generalmente in grado di descrivere contemporaneamente la testa e la coda del decadimento. La qualità del fitting non è stata valutata soltanto attraverso la sovrapposizione visiva delle curve, ma anche mediante l'analisi dei residui e degli indicatori quantitativi introdotti nel paragrafo 3.5. Un fitting adeguato deve produrre residui di ampiezza contenuta e privi di un andamento temporale sistematico. Nel caso del metanolo, il criterio BIC ha selezionato due esponenziali per tutte le acquisizioni analizzate. Anche per l'etanolo, il modello a due componenti è risultato preferibile. Per quanto riguarda le acquisizioni relative alla miscela, anche in questo caso è stata ottenuta una soluzione bi-esponenziale. L'aggiunta di ulteriori termini non ha quindi prodotto un miglioramento sistematico tale da giustificare modelli più complessi per tutte le curve. Va tenuto a mente però che la selezione statistica non modifica la motivazione fisica del modello utilizzato. Per metanolo ed etanolo, l'impiego di due esponenziali è giustificato dal sistema a due popolazioni introdotto nel paragrafo 2.3. Nel caso della miscela, una descrizione completa richiede fino a quattro modi di rilassamento, due per ciascun componente. Il fatto che il BIC favorisca spesso soltanto due esponenziali significa che, nella finestra temporale selezionata, i singoli contributi non possono essere separati in modo stabile. Le componenti stimate per il mix devono pertanto essere considerate come modi efficaci del decadimento complessivo e non come un'identificazione individuale dei contributi del metanolo e dell'etanolo. Questa distinzione è coerente con l'impostazione metodologica definita nel Capitolo 3. Per confrontare tutte le acquisizioni nello stesso spazio parametrico è stato quindi mantenuto anche un fitting a due esponenziali con ordine fissato. Le componenti sono state ordinate in modo che τ_{fast} rappresenti il tempo caratteristico minore e τ_{slow} quello maggiore. La stessa convenzione è stata applicata alle corrispondenti costanti inverse di tempo, indicate rispettivamente come k_{fast} e k_{slow}. Tale ordinamento evita lo scambio tra le componenti durante l'ottimizzazione e rende confrontabili i parametri ottenuti da acquisizioni differenti. Le equazioni del modello e la relazione tra costanti inverse di tempo e tempi caratteristici sono già state introdotte nel paragrafo 3.2 e non vengono pertanto ripetute. Nella configurazione principale analizzata, il metanolo presenta un tempo rapido medio pari a

$$\tau_{fast} = (2.21 \pm 0.07)\ s$$

e un tempo lento pari a

$$\tau_{slow} = (20.56 \pm 1.81)\ s.$$

Per l'etanolo sono stati ottenuti valori medi maggiori, pari rispettivamente a

$$\tau_{fast} = (2.76 \pm 0.15)\ s$$

e

$$\tau_{slow} = (29.92 \pm 1.39)\ s.$$

La miscela assume invece valori intermedi, con

$$\tau_{fast} = (2.46 \pm 0.13)\ s$$

e

$$\tau_{slow} = (25.46 \pm 2.20)\ s.$$

Le barre di dispersione riportate rappresentano la variabilità dei parametri tra le concentrazioni sperimentali considerate e non un'incertezza di misura stimata mediante acquisizioni replicate nelle medesime condizioni.
Il confronto mostra un ordinamento coerente per entrambe le componenti: il metanolo è caratterizzato dai tempi di rilassamento più brevi, l'etanolo dai tempi più lunghi, mentre il mix si colloca tra i due gas puri. La differenza è particolarmente evidente per la componente lenta, per la quale il valore medio passa da circa 20.6 s per il metanolo a circa 29.9 s per l'etanolo, con un valore intermedio di circa 25.5 s per la miscela. Questo risultato indica che la parte finale del decadimento contiene una significativa informazione discriminante e conferma l'importanza di non utilizzare una finestra temporale eccessivamente breve.
Le stesse differenze possono essere espresse attraverso le costanti inverse di tempo. Per il metanolo sono stati ottenuti valori medi pari a

$$k_{fast} = (0.452 \pm 0.014)\ s^{-1},\ k_{slow} = (0.0489 \pm 0.0041)\ s^{-1}.$$

Per l'etanolo risultano invece

$$k_{fast} = (0.363 \pm 0.019)\ s^{-1},\ k_{slow} = (0.0335 \pm 0.0015)\ s^{-1},$$

mentre per la miscela si ottengono

$$k_{fast} = (0.407 \pm 0.022)\ s^{-1},\ k_{slow} = (0.0395 \pm 0.0032)\ s^{-1}.$$

Poiché le costanti inverse descrivono direttamente la velocità del rilassamento, il loro ordinamento risulta opposto a quello dei tempi caratteristici: il metanolo presenta i

valori di k più elevati, l'etanolo quelli più bassi e la miscela valori intermedi. Oltre ai tempi caratteristici, il fitting fornisce i pesi associati alle due componenti. Tali coefficienti descrivono il contributo relativo del modo rapido e di quello lento alla curva normalizzata. Essi devono essere interpretati con cautela, poiché dipendono dalla normalizzazione, dalla baseline e dalla finestra temporale selezionata. In particolare, il peso di una componente non rappresenta direttamente la concentrazione della popolazione molecolare corrispondente e, nel caso della miscela, non può essere identificato con la frazione di metanolo o di etanolo. I coefficienti costituiscono piuttosto parametri descrittivi della forma del decadimento, utili in combinazione con le costanti di tempo.
Nel complesso, il fitting mediante somme di esponenziali conferma che i decadimenti sperimentali sono caratterizzati da almeno due scale temporali distinguibili. I parametri ottenuti mostrano un ordinamento coerente tra i campioni: il metanolo presenta un rilassamento più rapido, l'etanolo una dinamica più lenta e la miscela valori intermedi. Il modello bi-esponenziale fornisce quindi una descrizione compatta e fisicamente motivata dei segnali, ma nel caso del mix i parametri devono essere considerati efficaci, poiché non consentono di separare in modo univoco i contributi dei due gas. Il modello esponenziale assume che il decadimento possa essere rappresentato mediante un numero finito di tempi discreti. I residui, la variabilità tra le acquisizioni e l'eventuale preferenza statistica per un numero differente di componenti suggeriscono tuttavia che la risposta possa contenere anche una distribuzione più ampia di tempi di rilassamento. Per questo motivo, nel paragrafo successivo gli stessi decadimenti vengono analizzati mediante somme di funzioni di Becquerel, allo scopo di verificare se una descrizione distribuzionale fornisca informazioni aggiuntive rispetto al modello esponenziale.
Nelle figure seguenti vengono riportati i decadimenti normalizzati a cui viene applicato il fitting risultante dall'applicazione del criterio BIC per una sola acquisizione di metanolo, etanolo e mix. Va ribadito che, a rigore, il mix richiederebbe quattro contributi esponenziali invece di due, come prevede il modello dual-kinetic.

4.5 Risultati del fitting mediante somme di funzioni di Becquerel

Il fitting mediante somme di funzioni di Becquerel è stato applicato agli stessi decadimenti normalizzati utilizzati per l'analisi esponenziale. Per ciascuna acquisizione sono state mantenute la finestra temporale nominale, la correzione della baseline e la normalizzazione del valore iniziale a uno, senza introdurre un ulteriore parametro globale di ampiezza. I coefficienti delle diverse componenti sono stati vincolati a valori non negativi e a somma unitaria. In questo modo, ciascun peso descrive il contributo relativo della corrispondente funzione di Becquerel alla forma complessiva del decadimento. Le espressioni del modello e il significato dei parametri a_j,

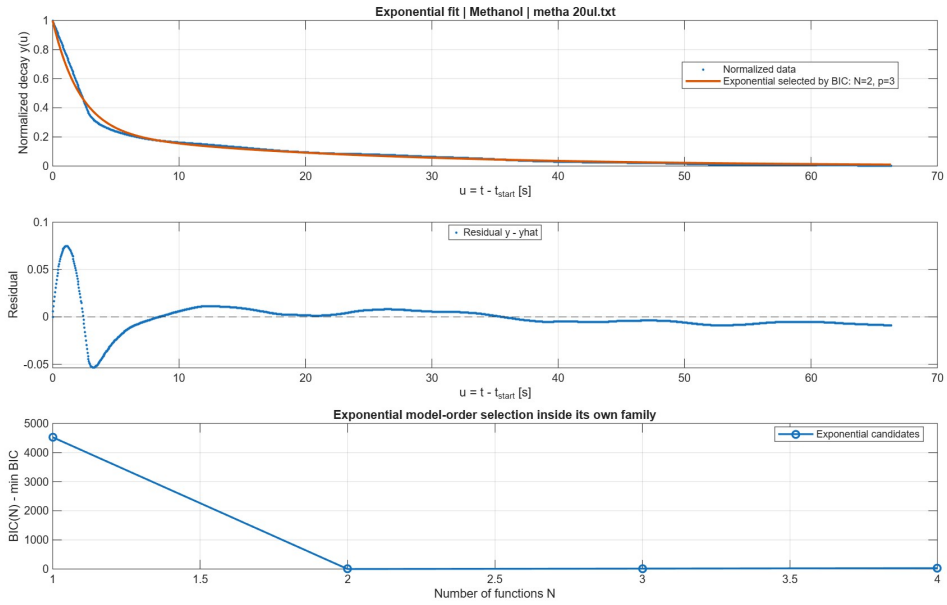

Figura 4.16: Fitting esponenziale - Metanolo

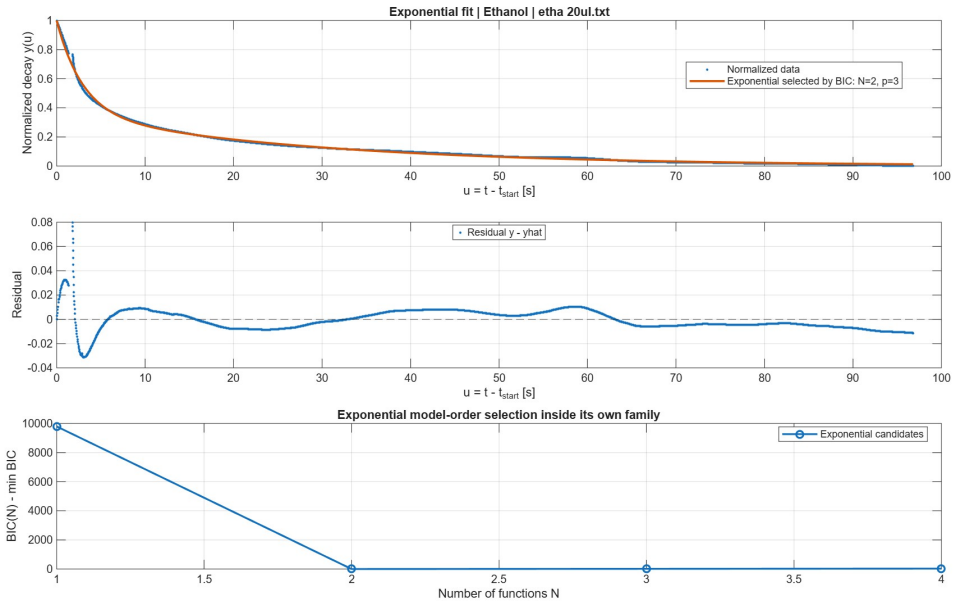

Figura 4.17: Fitting esponenziale – Etanolo

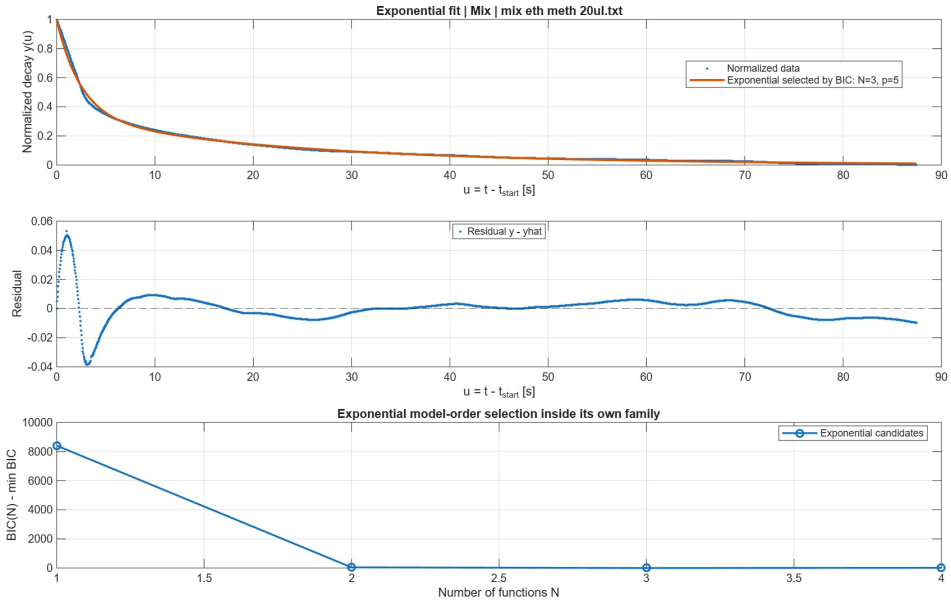

Figura 4.18: Fitting esponenziale – Mix

$\tau_{0,j}$ e c_j sono già stati introdotti nel paragrafo 3.4 e non vengono pertanto riscritti. La sovrapposizione tra i dati sperimentali e le curve ricostruite mostra che anche il modello di Becquerel è in grado di riprodurre sia la variazione iniziale più rapida sia la successiva coda del decadimento. La presenza di due termini consente quindi di adattare contemporaneamente la testa e la coda della curva, mentre una singola funzione di Becquerel non risulta sufficientemente flessibile per descrivere l'intero intervallo temporale. La scelta del numero di funzioni è stata effettuata confrontando, per ogni acquisizione, modelli contenenti da una a quattro componenti. Il BIC ha selezionato due funzioni di Becquerel per tutte le acquisizioni considerate. Il passaggio da una a due componenti produce una riduzione rilevante dell'errore residuo, mentre l'aggiunta di una terza o quarta funzione non determina generalmente un miglioramento sufficiente a compensare l'aumento del numero di parametri. Il risultato è particolarmente significativo per questo modello, poiché, a differenza del caso esponenziale, non esiste una teoria fisica assodata che imponga a priori il numero di funzioni di Becquerel necessarie. La preferenza per due componenti deriva pertanto dal compromesso tra accuratezza e complessità individuato dal criterio informativo. La qualità complessiva dei fitting risulta elevata per tutte le classi analizzate. Per il metanolo, l'RMSE è compreso approssimativamente tra 0.0131 e 0.0148, con valori di R^2 compresi tra 0.9902 e 0.9918. Per l'etanolo l'errore risulta inferiore, con RMSE tra 0.00807 e 0.00880 e R^2 tra 0.9968 e 0.9972. Le acquisizioni della miscela presentano RMSE tra circa 0.00876 e 0.01169, con R^2 compreso tra 0.9940 e 0.9964. Tali valori confermano che il modello selezionato descrive la parte predominante della variabilità temporale dei decadimenti. L'analisi dei residui rimane comunque necessaria per distinguere un buon valore globale di R^2 da una ricostruzione effet-

tivamente adeguata dell'intera curva. I residui risultano generalmente distribuiti intorno allo zero e non presentano deviazioni macroscopiche estese su tutta la finestra. Possono tuttavia rimanere piccole strutture locali nei primi istanti o nella parte finale, attribuibili alla transizione iniziale, al rumore residuo e alle variazioni della baseline. L'assenza di un miglioramento sistematico introducendo una terza o quarta funzione indica che tali strutture non vengono descritte in modo sufficientemente stabile mediante ulteriori componenti distribuite. I parametri temporali delle due componenti sono stati ordinati in modo crescente, distinguendo una scala rapida $\tau_{0,fast}$ e una scala lenta $\tau_{0,slow}$. Per il metanolo sono stati ottenuti valori medi pari a

$$\tau_{0,fast} = (2.21 \pm 0.07)\ s,\ \tau_{0,slow} = (20.56 \pm 1.81)\ s.$$

Per l'etanolo le due scale risultano maggiori:

$$\tau_{0,fast} = (2.76 \pm 0.14)\ s,\ \tau_{0,slow} = (29.94 \pm 1.42)\ s.$$

La miscela assume valori intermedi, pari a

$$\tau_{0,fast} = (2.44 \pm 0.12)\ s,\ \tau_{0,slow} = (24.85 \pm 2.77)\ s.$$

L'ordinamento dei parametri temporali coincide quindi con quello osservato attraverso il fitting esponenziale. Il metanolo mostra una dinamica complessivamente più rapida, l'etanolo un rilassamento più lento e il mix si colloca tra i due riferimenti puri. Anche i pesi delle componenti mostrano differenze sistematiche. Nel metanolo, la componente rapida presenta un peso medio di circa 0.781, mentre quella lenta contribuisce per circa 0.219. Nell'etanolo il peso medio della componente rapida diminuisce a circa 0.628, con un aumento della componente lenta a circa 0.372. Per la miscela si ottengono valori intermedi, rispettivamente pari a circa 0.682 e 0.318. L'etanolo è quindi caratterizzato non soltanto da una scala lenta più lunga, ma anche da un contributo relativo maggiore della componente lenta alla curva normalizzata. La miscela conserva una configurazione intermedia anche dal punto di vista dei pesi. La caratteristica specifica del modello di Becquerel rispetto alla somma di esponenziali è rappresentata dal parametro c. Per tutte le acquisizioni, c assume valori molto piccoli, dell'ordine di 10^{-6}–10^{-5}, spesso coincidenti con il limite inferiore imposto durante l'ottimizzazione. Per tutte le acquisizioni del metanolo, entrambe le componenti si collocano in questa regione. Lo stesso comportamento si osserva per le misure di etanolo e miscela. Il fatto che i valori di c convergano verso il limite inferiore ha un significato preciso. Come discusso nel paragrafo 3.4, quando c tende a zero, la funzione di Becquerel coincide con un decadimento esponenziale. Nei dati analizzati, il modello distribuito non mostra quindi un vantaggio evidente rispetto al fitting bi-esponenziale: la soluzione ottimale è generalmente costituita da due distribuzioni molto strette, praticamente equivalenti a due tempi discreti.

Questo comportamento non rappresenta necessariamente un malfunzionamento dell'algoritmo, ma indica che i dati non forniscono un'evidenza stabile di distribuzioni ampie per la maggior parte delle acquisizioni. Il modello di Becquerel quindi, per il dataset considerato, che è relativo a gas puri e miscele di soli due gas, non fornisce informazioni aggiuntive rispetto al fitting esponenziale, ma aggiunge solamente un ulteriore parametro di fitting per la descrizione dei decadimenti. In questo caso, la complessità aggiuntiva introdotta non viene ripagata dai risultati ottenuti. Il fitting con distribuzioni continue di lifetimes potrebbe risultare più informativo in sistemi maggiormente eterogenei, ad esempio in miscele contenenti un numero più elevato di componenti; tale possibilità richiede tuttavia una verifica sperimentale. Questo aspetto non viene analizzato nel presente lavoro di tesi. Nel complesso, il fitting mediante funzioni di Becquerel conferma la presenza di due regioni temporali dominanti nei decadimenti sperimentali. Il metanolo è caratterizzato da distribuzioni centrate su tempi più brevi, l'etanolo da distribuzioni spostate verso tempi maggiori e la miscela da una configurazione intermedia. Il BIC seleziona due componenti per tutte le acquisizioni, mentre i valori ridotti di c indicano distribuzioni strette e prossime al limite esponenziale. I parametri ottenuti attraverso il modello di Becquerel verranno combinati nel paragrafo successivo con quelli ricavati dal fitting esponenziale. Il confronto negli spazi dei parametri consentirà di verificare se le differenze osservate nelle scale temporali, nei pesi e nella larghezza delle distribuzioni producano gruppi distinguibili per metanolo, etanolo e miscela. Tale analisi permetterà inoltre di confrontare la capacità discriminante dei descrittori cinetici con la separazione geometrica già osservata nel piano phasor.
Di seguito, si riporta solamente un plot del decadimento fittato applicando Becquerel, i residui, e la selezione del numero di contributi tramite il criterio BIC. La motivazione di questo sta nel fatto che il modello di Becquerel fornisce risultati analoghi a quelli del modello esponenziale. In questo grafico, occorre notare solamente il numero di parametri di fitting p nella legenda, che risulta maggiore perché è stato applicato un modello matematicamente più complesso. Se il lettore fosse interessato a visualizzare anche gli altri andamenti, analoghi, come già detto, al modello esponenziale, si rimanda alla cartella GitHub con i codici MATLAB in Bibliografia [6].

4.6 Discriminazione di metanolo, etanolo e miscela mediante parametri cinetici

I risultati presentati nei paragrafi precedenti mostrano che i decadimenti di metanolo, etanolo e miscela possono essere descritti mediante due scale temporali principali, associate rispettivamente a una componente rapida e a una componente lenta del rilassamento. La discriminazione mediante parametri cinetici consiste nel verificare se le acquisizioni appartenenti ai tre campioni occupino regioni differenti negli spazi

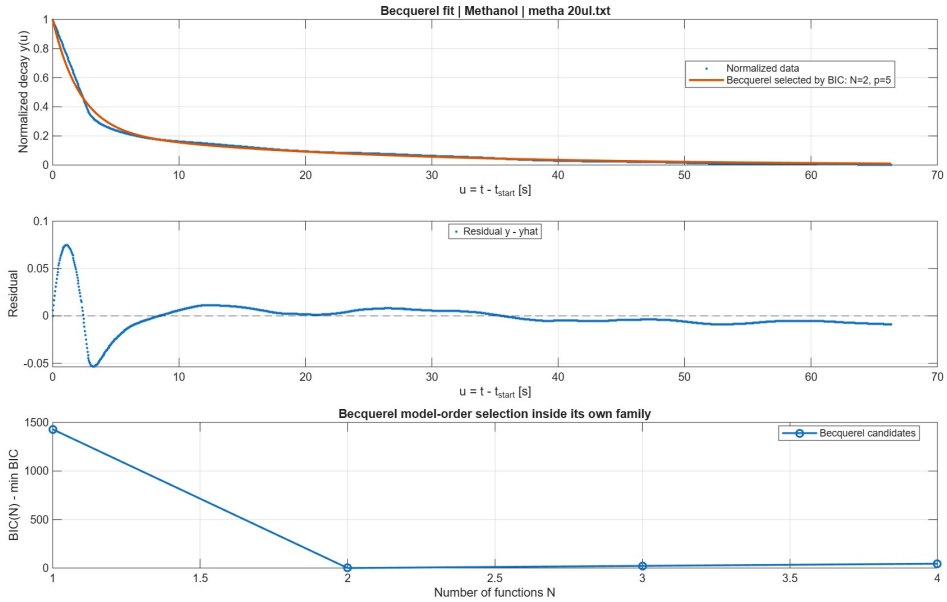

Figura 4.19: Fitting di Becquerel – Metanolo. Corrisponde alla Figura 4.16, ma in questo caso p=5

definiti da tali grandezze. Rispetto al confronto di un singolo parametro, l'analisi congiunta consente di sfruttare contemporaneamente l'informazione contenuta nella parte iniziale e nella coda del decadimento. Un gas può infatti differire da un altro sia per la durata dei processi rapidi sia per la persistenza dei contributi più lenti. Nel piano definito dai tempi caratteristici del fitting bi-esponenziale, le acquisizioni del metanolo si collocano nella regione corrispondente ai valori più bassi di entrambe le coordinate, mentre quelle dell'etanolo occupano una regione caratterizzata da tempi maggiori. La miscela assume una posizione intermedia rispetto ai due gas puri. Tale organizzazione è coerente con i valori medi ottenuti riportati nei paragrafi precedenti. La distribuzione delle singole acquisizioni è essenziale per valutare la capacità discriminante dei parametri. I valori medi, considerati isolatamente, non permettono infatti di stabilire se la differenza tra due classi sia superiore alla variabilità sperimentale. Nel caso analizzato, i punti relativi al metanolo e all'etanolo formano gruppi distinti nello spazio dei tempi caratteristici. La miscela non si sovrappone sistematicamente a uno dei gas puri, ma forma un terzo gruppo collocato tra essi. Questo comportamento indica che i parametri estratti dal fitting conservano un'informazione coerente sulla forma del decadimento. Per sintetizzare i risultati quantitativi, i valori medi e le dispersioni dei parametri possono essere raccolti in apposite tabelle. Tale rappresentazione permette di confrontare direttamente le componenti rapide e lente e di verificare l'ordinamento dei tre campioni. È opportuno mantenere separati i parametri ottenuti mediante fitting esponenziale e quelli ricavati mediante funzioni di Becquerel, poiché, pur risultando numericamente simili nel dataset considerato, derivano da modelli differenti. La capacità discrimi-

nante del fitting esponenziale non dipende esclusivamente dalle costanti di tempo. Anche i pesi relativi delle componenti contengono informazioni sulla forma del decadimento, poiché descrivono quanto il segnale normalizzato sia dominato dal modo rapido o da quello lento. Un campione caratterizzato da una componente lenta più persistente può distinguersi sia per un valore maggiore di τ_{slow} sia per un peso più elevato associato a tale contributo. L'impiego congiunto del tempo e del peso della componente lenta permette quindi di distinguere una coda semplicemente più lunga da una coda che contribuisce anche in misura maggiore all'andamento complessivo. I risultati del modello di Becquerel confermano l'organizzazione osservata nel piano dei parametri esponenziali. Il metanolo presenta valori inferiori di $\tau_{0,fast}$ e $\tau_{0,slow}$, l'etanolo valori maggiori e la miscela valori intermedi. In particolare, per la componente lenta sono stati ottenuti valori medi pari a 20.56 ± 1.81 s per il metanolo, 29.94 ± 1.42 s per l'etanolo e 24.85 ± 2.77 s per il mix. Anche nella rappresentazione distribuzionale, quindi, la posizione delle scale temporali costituisce il principale elemento di separazione tra le tre condizioni sperimentali. Se infatti inserissimo il parametro di forma c nelle mappe dei parametri cinetici, ottenendo così una rappresentazione tridimensionale, noteremmo che i punti dello scatter plot relativi a metanolo, etanolo e miscela, si distribuiscono sul piano descritto dalle costanti di decadimento k_{slow} e k_{fast}. Pertanto la descrizione orientata a distribuzioni continue di lifetimes non risulta in questo caso utile per ottenere risultati più informativi rispetto al modello esponenziale. La motivazione di questa affermazione sta nel fatto che, come già detto nel paragrafo precedente, i valori stimati del parametro c convergono al limite inferiore imposto durante il fitting (10^{-6}). Anche i pesi delle funzioni di Becquerel rafforzano tale interpretazione. Nel metanolo, la componente rapida contribuisce mediamente per circa 0.781, mentre quella lenta presenta un peso pari a circa 0.219. Per l'etanolo il contributo rapido diminuisce a circa 0.628, mentre quello lento aumenta a circa 0.372. La miscela assume nuovamente valori intermedi, pari a circa 0.682 per la componente rapida e 0.318 per quella lenta. L'etanolo risulta pertanto caratterizzato sia da una scala lenta più lunga sia da un maggiore contributo relativo della componente lenta. Il metanolo mostra invece una risposta maggiormente dominata dalla componente rapida. Questo risultato è essenzialmente analogo a quello ottenuto con il fitting esponenziale, per i dataset considerati in questo lavoro di tesi. La coerenza più significativa è quella osservata tra l'analisi parametrica e il phasor plot. Nel piano phasor, metanolo ed etanolo formano gruppi distinti e la miscela ricade nella regione compresa tra i riferimenti puri. Negli spazi dei parametri cinetici si osserva lo stesso ordinamento: il metanolo presenta tempi inferiori, l'etanolo tempi superiori e il mix valori intermedi. Il phasor plot fornisce quindi una rappresentazione globale e indipendente dalla scelta di uno specifico modello di fitting, mentre i parametri cinetici consentono di interpretare la separazione in termini di componenti rapide e lente. I due metodi non risultano alternativi, ma descrivono da punti di vista differenti la stessa variazione della forma temporale.
La posizione intermedia della miscela deve essere interpretata con la stessa cautela

adottata per il piano phasor. I tempi caratteristici e i pesi ottenuti dal fitting descrivono modi efficaci del decadimento complessivo e non separano automaticamente il contributo del metanolo da quello dell'etanolo. Un valore intermedio di τ_{slow}, ad esempio, non implica che la miscela contenga percentuali uguali dei due componenti. Per stabilire una relazione quantitativa tra parametri cinetici e composizione sarebbe necessario analizzare un insieme di miscele a concentrazione nota, verificando la ripetibilità e l'eventuale linearità della risposta. Nel presente dataset, la collocazione intermedia costituisce pertanto un'indicazione qualitativa della natura composta della dinamica. In conclusione, l'analisi dei parametri cinetici conferma che la forma del tratto di rilassamento costituisce una firma utile per distinguere i campioni analizzati. Il metanolo è associato a una risposta più rapida e maggiormente dominata dalla componente veloce; l'etanolo presenta tempi più lunghi e un contributo lento più rilevante; la miscela assume parametri intermedi e forma un gruppo distinto ma coerente con la presenza di entrambe le dinamiche. La concordanza tra fitting esponenziale, modello di Becquerel e phasor plot rafforza l'interpretazione complessiva dei risultati.

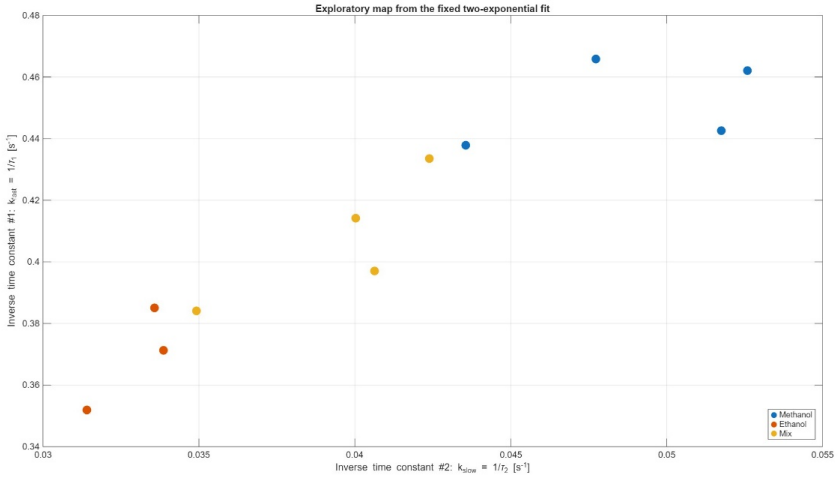

Figura 4.20: Mappa bidimensionale dei parametri cinetici ottenuta da fitting esponenziale

Gruppo	$\boldsymbol{\tau_{fast}}$ [s]	$\boldsymbol{\tau_{slow}}$ [s]	$\boldsymbol{a_{fast}}$
Metanolo	2.21 ± 0.07	20.56 ± 1.81	0.781 ± 0.021
Etanolo	2.76 ± 0.14	29.92 ± 1.39	0.628 ± 0.010
Mix	2.46 ± 0.13	25.46 ± 2.20	0.686 ± 0.023

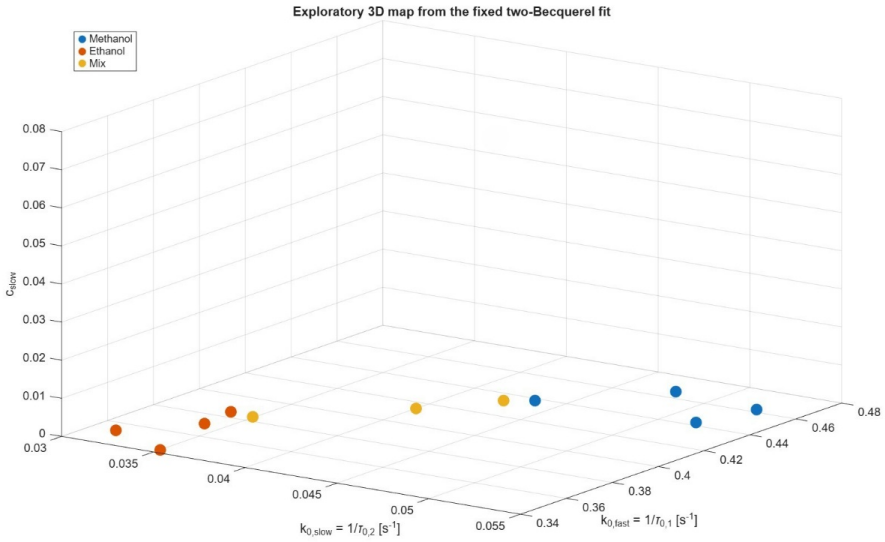

Figura 4.21: Mappa tridimensionale dei parametri cinetici ottenuta dal fitting di Becquerel

Gruppo	$\tau_{0,fast}$	$\tau_{0,slow}$	c_{fast}	c_{slow}	a_{fast}
Metanolo	2.21 ± 0.07	20.56 ± 1.81	$\sim 10^{-6}$	$\sim 10^{-6}$	0.781 ± 0.02
Etanolo	2.76 ± 0.14	29.94 ± 1.42	$\sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-6}$	0.628 ± 0.01
Mix	2.44 ± 0.12	24.85 ± 2.77	$\sim 10^{-6}$	$\sim 10^{-2}$	0.682 ± 0.02

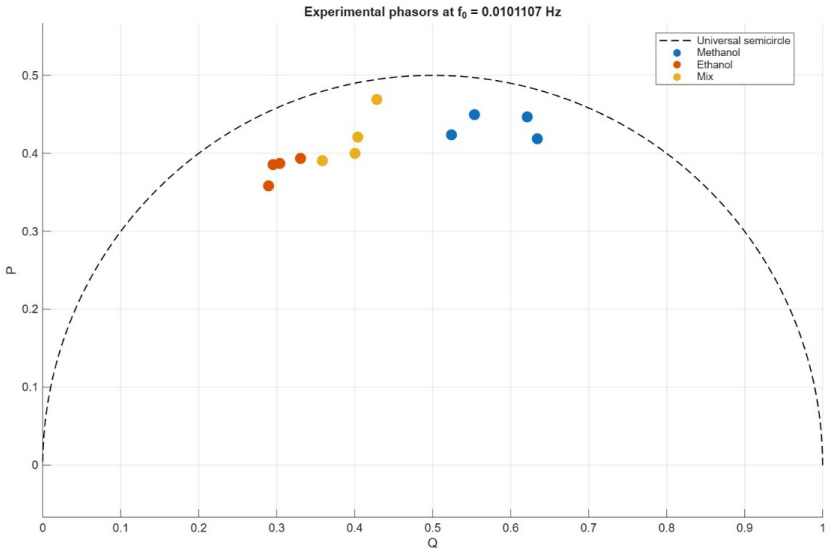

Figura 4.22: Coerenza risultati del fitting rispetto al phasor plot

Gruppo	$\boldsymbol{Q_{exp}}$	$\boldsymbol{P_{exp}}$
Metanolo	0.583 ± 0.053	0.435 ± 0.016
Etanolo	0.305 ± 0.018	0.381 ± 0.016
Mix	0.398 ± 0.029	0.420 ± 0.035

4.7 Confronto tra spot piccolo e spot largo

Tutti i risultati mostrati nei paragrafi precedenti di questo capitolo, sono relativi ad acquisizioni ottenute illuminando una regione molto localizzata del grating. La dimensione dello spot laser determina la porzione del reticolo effettivamente coinvolta nella misura ed è un fattore di rilevante importanza che può influenzare la capacità di discriminazione dei metodi precedentemente descritti. Uno spot piccolo infatti, interroga una regione circoscritta della superficie sensibile, mentre uno spot largo raccoglie il contributo proveniente da una zona più estesa del grating. Il confronto tra le due configurazioni permette pertanto di valutare se le caratteristiche dei risultati osservati vengano conservate anche quando il segnale è mediato su una regione più ampia. Ai fini della discriminazione, l'aspetto più rilevante non è stabilire quale configurazione produca il segnale di ampiezza maggiore, ma verificare quale consenta di evidenziare più chiaramente le differenze tra i decadimenti di metanolo, etanolo e miscela. Per rendere confrontabili le acquisizioni, i segnali relativi ai due spot sono stati sottoposti alla medesima procedura di pre-processing descritta nel paragrafo 3.1. Per ciascun decadimento è stata selezionata la finestra successiva alla rimozione della boccetta, ponendo l'origine del tempo in corrispondenza dell'inizio effettivo del rilassamento. Sono state quindi eseguite la correzione della baseline, l'eventuale inversione del segnale e la normalizzazione in ampiezza. In questo modo, il confronto non è dominato dalle differenze assolute dell'efficienza di diffrazione, che possono dipendere anche dalla potenza ottica raccolta e dalla superficie illuminata, ma viene concentrato sulla forma temporale del decadimento. Nelle figure successive si mostra come, per il phasor plot, i risultati relativi ad una regione illuminata più estesa del grating, siano meno efficaci per discriminare metanolo, etanolo e miscela, a differenza di quelli relativi ai plot dei paragrafi precedenti. Dato che nei paragrafi precedenti abbiamo verificato la coerenza dei risultati tra fitting esponenziale e modello di Becquerel con il phasor plot, non è necessario inserire anche i plot relativi ad essi. Infatti, anche per lo spot largo sono stati applicati il fitting esponenziale e il modello di Becquerel; poiché i risultati hanno mostrato tendenze coerenti con quanto osservato nel phasor plot, per questioni di brevità vengono riportate di seguito soltanto le rappresentazioni phasor. I criteri di scelta delle frequenze ottime che massimizzano lo scostamento tra i due VOC considerati, corrispondono a quelli illustrati nel paragrafo 4.2. I punti relativi al mix risultano sovrapposti a quelli dei gas puri ed inoltre sono meno interni ai trapezoidi, rispetto al caso con spot piccolo.

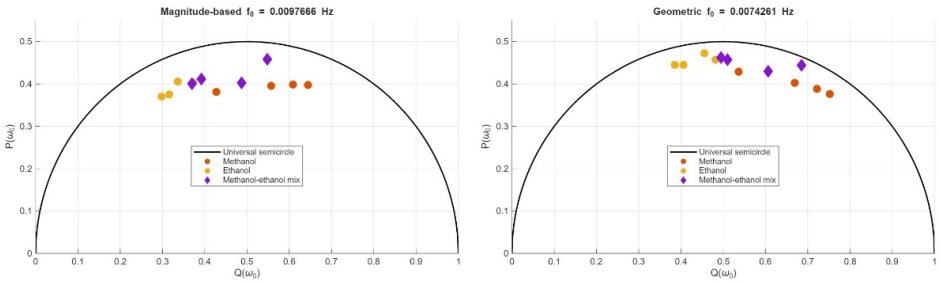

Figura 4.23: Phasor plot: spot grande

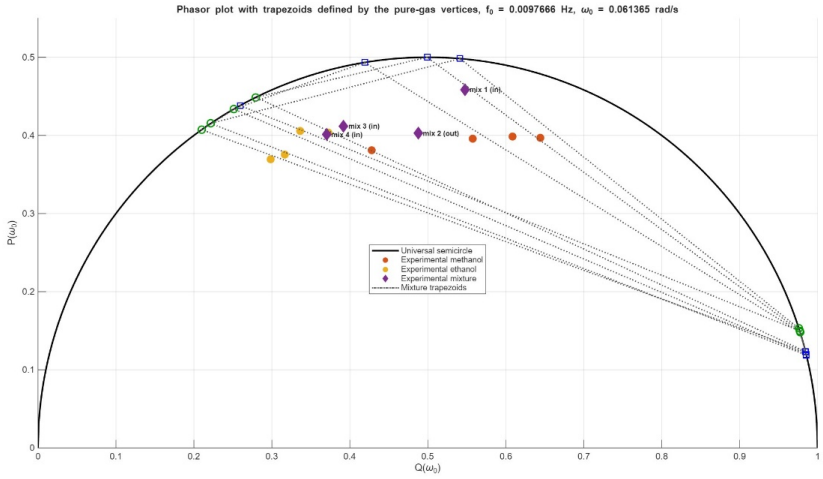

Figura 4.24: Posizione dei punti relativi alla miscela all'interno del trapezoide: spot grande

4.8 Analisi qualitativa della scelta della finestra e conseguenze attese

La selezione della finestra temporale rappresenta uno dei passaggi più delicati, poiché determina quale porzione della risposta libera del sistema viene effettivamente utilizzata per l'applicazione delle diverse metodologie. Come descritto nel paragrafo 2.6, la finestra è delimitata dall'istante iniziale t_{start}, posto in corrispondenza dell'inizio effettivo del rilassamento, e dall'istante finale t_{end}, scelto in modo da includere una parte sufficientemente estesa della coda del decadimento. Una modifica di questi estremi non produce soltanto una variazione del numero di campioni analizzati, ma può modificare il peso relativo delle componenti rapide e lente presenti nel segnale. Poiché la scelta degli estremi temporali può influenzare i risultati, è utile discuterne qualitativamente le conseguenze attese. A partire dalla selezione nominale, si può considerare l'effetto di un anticipo o di un ritardo dell'istante iniziale mantenendo invariato l'istante finale e, successivamente, l'effetto di una variazione dell'istante finale mantenendo fisso quello iniziale. Qualora venissero analizzate finestre alternative, per ciascuna di esse sarebbe necessario ripetere tutte le operazioni di pre-processing, comprendenti la stima e la sottrazione della baseline, l'eventuale inversione del segnale e la normalizzazione in ampiezza. Tale procedura sarebbe necessaria perché la modifica dell'estremo finale può cambiare anche la regione utilizzata per stimare il livello finale del segnale; riutilizzare la baseline calcolata per una finestra diversa introdurrebbe infatti una differenza non riconducibile esclusivamente alla durata del decadimento analizzato.

L'estremo iniziale influenza soprattutto la rappresentazione della componente rapida del rilassamento. Quando t_{start} viene anticipato eccessivamente, la finestra può comprendere campioni ancora appartenenti alla condizione di quasi-equilibrio o alla fase di transizione associata alla rimozione della boccetta. In tal caso, il segnale analizzato non rappresenta esclusivamente la risposta libera del sistema, poiché la porzione iniziale può essere influenzata dalla procedura sperimentale di rimozione della sorgente di VOC. Al contrario, quando l'inizio della finestra viene ritardato, il decadimento assume apparentemente una forma più lenta e regolare, ma viene persa una parte della dinamica iniziale. Tale perdita può ridurre l'informazione associata ai processi più rapidi e modificare il rapporto tra i diversi contributi cinetici. L'effetto della variazione di t_{start} deve essere considerato anche in relazione alla normalizzazione. Poiché il valore iniziale del decadimento viene utilizzato come riferimento per il confronto tra le curve, lo spostamento dell'origine temporale modifica sia la porzione selezionata sia il valore rispetto al quale viene normalizzato il segnale. Due finestre ricavate dalla stessa acquisizione possono quindi produrre decadimenti normalizzati non coincidenti, anche se condividono gran parte dei campioni. Questo effetto non costituisce un errore di elaborazione, ma riflette il fatto che una finestra ritardata descrive l'evoluzione del sistema a partire da uno stato già parzialmente rilassato. Per tale motivo, l'inizio nominale è stato mantenuto in corrispondenza del-

la prima variazione coerente successiva alla rimozione della boccetta, includendo la componente rapida senza estendere la selezione al plateau precedente. La variazione dell'estremo finale agisce invece soprattutto sulla componente lenta. Una finestra eccessivamente breve contiene prevalentemente la parte iniziale e intermedia del decadimento e può non permettere di caratterizzare correttamente la coda. In questa condizione, i contributi lenti risultano stimati utilizzando una quantità limitata di informazione e possono essere confusi con l'offset residuo del segnale. Estendere t_{end} consente di includere una porzione maggiore del ritorno verso la baseline, ma non produce necessariamente un miglioramento indefinito. Nella parte finale del decadimento, infatti, l'ampiezza del segnale utile diminuisce e diventa confrontabile con il rumore sperimentale, con le variazioni lente della baseline e con le fluttuazioni residue della sorgente laser non completamente eliminate dalla compensazione del RIN noise. Le diverse metodologie considerate potrebbero rispondere in modo differente alle variazioni della finestra. Nel presente lavoro, tuttavia, il phasor plot, il fitting esponenziale e il fitting mediante funzioni di Becquerel sono stati applicati esclusivamente alla finestra nominale indicata in Figura 4.1. Non è stata quindi eseguita una sensitivity analysis quantitativa su finestre alternative. La finestra nominale è stata scelta escludendo il transiente iniziale, legato alle condizioni iniziali e all'assestamento del sistema, e la parte finale maggiormente influenzata dal rumore. Le considerazioni seguenti descrivono, su base fisica e metodologica, gli effetti attesi di un'eventuale variazione degli estremi temporali:

- Nel phasor plot, le coordinate sono ottenute mediante un'elaborazione integrale dell'intero decadimento e dipendono quindi sia dalla durata della finestra sia dalla distribuzione temporale dei campioni. La rimozione della componente rapida o il troncamento della coda potrebbero determinare uno spostamento del punto nel piano phasor.

- Nel fitting esponenziale, una finestra ritardata potrebbe rendere più difficile stimare il contributo veloce, mentre una finestra troppo breve potrebbe limitare la determinazione della costante di tempo più lenta.

- Nel modello di Becquerel, infine, il cambiamento della finestra può modificare la posizione, la larghezza e il peso delle distribuzioni dei tempi di rilassamento. Un'eventuale analisi quantitativa della sensibilità dovrebbe quindi considerare non soltanto l'aspetto visivo delle curve, ma anche la stabilità dei descrittori estratti mediante i tre metodi.

Nel complesso, nell'analisi effettuata, la finestra nominale costituisce un compromesso tra l'inclusione dell'intera dinamica utile e la limitazione delle porzioni maggiormente influenzate dal rumore. Il suo inizio coincide con l'effettivo avvio del rilassamento e conserva quindi la componente rapida; la sua conclusione comprende una parte sufficiente della coda senza estendersi eccessivamente nella regione in cui

il segnale è ormai prossimo alla baseline. Questa selezione, che coincide con quella illustrata in rosso nella Figura 4.1, è stata pertanto utilizzata come riferimento per le analisi effettuate nei paragrafi precedenti.

Capitolo 5

Conclusioni

Il presente lavoro di tesi ha analizzato la risposta dinamica di un sensore ottico basato su reticoli olografici sottili per la discriminazione di composti organici volatili. L'attenzione è stata rivolta al metanolo, all'etanolo e alla loro miscela, studiando il tratto di rilassamento dell'efficienza di diffrazione successivo alla rimozione della sorgente di VOC. L'obiettivo principale è stato verificare se la forma temporale del decadimento, oltre al valore assoluto della risposta ottica, potesse fornire informazioni utili per distinguere sostanze chimicamente simili e interpretare il comportamento di una miscela. A tale scopo, sono state integrate metodologie di analisi complementari, comprendenti il fitting mediante somme di esponenziali, il fitting mediante funzioni di Becquerel e la rappresentazione mediante phasor plot. Questi approcci hanno consentito di descrivere la risposta del sensore rispettivamente attraverso tempi caratteristici discreti, distribuzioni di tempi di rilassamento e coordinate geometriche dipendenti dalla forma complessiva del decadimento. Il confronto tra i risultati ottenuti ha permesso di valutare la coerenza delle diverse rappresentazioni e di individuare i descrittori maggiormente significativi ai fini della discriminazione. Nei paragrafi seguenti vengono sintetizzate le principali fasi del lavoro e i risultati sperimentali ottenuti. Sono infine discussi i limiti dell'analisi e i possibili sviluppi necessari per estendere e consolidare l'approccio proposto.

5.1 Sintesi del lavoro svolto

La prima parte del lavoro ha riguardato lo studio del principio di funzionamento del sensore e della relazione tra l'interazione dei VOC con il reticolo polimerico e la variazione dell'efficienza di diffrazione. Durante ciascuna misura, la boccetta contenente il composto volatile è stata posta sotto il reticolo, consentendo alle molecole di raggiungere la regione sensibile e di modificare progressivamente la risposta ottica. Dopo il raggiungimento di una condizione di quasi-equilibrio, la boccetta è stata rimossa e il sistema ha iniziato a rilassarsi verso la condizione iniziale. Il laser è rimasto presente durante l'intera acquisizione; il decadimento osservato è quindi associato alla rimozione della sorgente di VOC e alla successiva dinamica libera del sistema sensore-gas.

L'analisi è stata condotta su acquisizioni relative a metanolo, etanolo e miscela metanolo-etanolo, considerando differenti concentrazioni. In particolare, sono stati confrontati segnali ottenuti con spot piccolo e spot largo, allo scopo di valutare l'influenza dell'estensione della regione illuminata sulla capacità di distinguere i campioni. È stata inoltre discussa qualitativamente l'influenza della selezione della finestra temporale sui risultati.
Per rendere confrontabili le acquisizioni è stata definita una procedura comune di pre-processing, implementata mediante codici MATLAB. Tale procedura ha incluso l'estrazione del tratto di rilassamento, la definizione di un tempo locale, la correzione della baseline, l'eventuale inversione del segnale e la normalizzazione in ampiezza. È stata inoltre considerata l'influenza delle fluttuazioni della sorgente laser e la necessità di ridurre gli effetti residui del RIN noise. In questo modo, le metodologie successive sono state applicate alla forma normalizzata del decadimento, limitando l'influenza delle differenze di ampiezza assoluta e delle condizioni specifiche di acquisizione.
I segnali elaborati sono stati analizzati mediante tre approcci. Il fitting con somme di esponenziali è stato utilizzato per estrarre componenti rapide e lente coerenti con il modello fisico dual-kinetic del sensore. Le funzioni di Becquerel sono state impiegate per verificare la possibilità di descrivere i decadimenti mediante distribuzioni continue di tempi di rilassamento, selezionando il numero di componenti attraverso il criterio BIC. Infine, il phasor plot ha permesso di trasformare ciascun decadimento in un punto del piano vettoriale, scegliendo la frequenza di lavoro mediante la massimizzazione della distanza tra i phasor del metanolo e dell'etanolo.
L'ultima parte dell'analisi ha riguardato il confronto tra i descrittori ottenuti. La separazione geometrica osservata nel piano phasor è stata confrontata con l'ordinamento delle scale temporali e dei pesi restituiti dai modelli di fitting. La posizione della miscela è stata inoltre valutata rispetto alle regioni occupate dai gas puri, sia nel piano phasor sia negli spazi definiti dai parametri cinetici. Tale impostazione ha consentito di esaminare la risposta del sensore attraverso rappresentazioni differenti ma complementari, verificando se le conclusioni sulla discriminazione rimanessero coerenti indipendentemente dal metodo di analisi adottato.

5.2 Principali risultati ottenuti

Il primo risultato del lavoro riguarda la possibilità di utilizzare la forma temporale del rilassamento come elemento discriminante tra i campioni analizzati. Anche dopo la correzione della baseline e la normalizzazione in ampiezza, i decadimenti di metanolo, etanolo e miscela hanno mostrato differenze nella pendenza iniziale, nella curvatura e nella persistenza della coda. Ciò conferma che l'informazione utile non risiede soltanto nell'intensità della variazione dell'efficienza di diffrazione, ma anche nelle dinamiche con cui il sensore ritorna verso la condizione iniziale dopo la rimozione della sorgente di VOC.

Il confronto tra le due configurazioni ottiche ha evidenziato risultati più favorevoli per lo spot piccolo. In questa condizione, le differenze tra le forme temporali associate ai diversi campioni risultano maggiormente visibili e vengono conservate anche nelle successive rappresentazioni mediante phasor plot e parametri cinetici. Lo spot largo introduce invece una maggiore media spaziale sulla superficie del reticolo, con una conseguente riduzione del contrasto tra le risposte. Nelle condizioni sperimentali considerate, lo spot piccolo è risultato quindi maggiormente adatto alla discriminazione di metanolo, etanolo e miscela.
L'analisi mediante phasor plot ha consentito di trasformare ciascun decadimento in un punto del piano vettoriale e di individuare una frequenza di lavoro capace di valorizzare la separazione tra i gas puri. Alla frequenza selezionata, le acquisizioni di metanolo ed etanolo occupano regioni differenti, mentre i punti relativi alla miscela si collocano nella regione compresa tra i due gruppi. In particolare, per lo spot piccolo, i punti del mix risultano compatibili con la regione trapezoidale delimitata dalle rette rappresentative dei gas puri. Questo comportamento indica una risposta dinamica composta, riconducibile alla presenza di contributi associati a entrambi i componenti.
Il fitting mediante somme di esponenziali ha confermato la presenza di almeno due scale temporali dominanti, una rapida e una lenta. I parametri estratti mostrano un ordinamento coerente tra i campioni: il metanolo presenta una dinamica mediamente più rapida, l'etanolo tempi di rilassamento più lunghi e la miscela valori intermedi. La componente lenta ha fornito il contrasto più evidente tra i due gas puri, mentre quella rapida ha aggiunto un'informazione complementare. La rappresentazione congiunta delle due scale temporali consente quindi una separazione più efficace rispetto all'impiego di un singolo parametro.
Anche il fitting mediante somme di funzioni di Becquerel ha individuato due componenti principali. La selezione mediante BIC ha mostrato che, per le acquisizioni analizzate, l'aggiunta di ulteriori funzioni non produceva generalmente un miglioramento tale da compensare la maggiore complessità del modello. Inoltre, nella maggior parte dei casi il parametro c è risultato prossimo al limite esponenziale, indicando distribuzioni di tempi di rilassamento relativamente strette. Di conseguenza, per questo dataset il modello di Becquerel ha restituito risultati molto simili a quelli del fitting bi-esponenziale e non ha evidenziato in modo sistematico una distribuzione continua particolarmente ampia dei tempi. Il metodo ha comunque fornito una rappresentazione complementare e ha permesso di verificare la coerenza delle scale temporali individuate. I risultati numerici del fitting confermano che due componenti descrivono adeguatamente la parte principale dei decadimenti considerati.
Nel complesso, phasor plot, fitting esponenziale e modello di Becquerel hanno fornito risultati coerenti. Il metanolo è associato a un rilassamento più rapido, l'etanolo a una risposta più lenta e la miscela assume una posizione intermedia sia nel piano phasor sia negli spazi definiti dai parametri cinetici. La concordanza tra metodi basati su principi differenti rafforza l'interpretazione secondo cui la dinamica di ri-

lassamento del reticolo contiene informazioni utili per la discriminazione dei VOC. I risultati ottenuti forniscono pertanto un'evidenza sperimentale della capacità descrittiva e del potenziale discriminante dell'approccio adottato, che richiede ulteriori misure per una validazione statistica e classificativa completa.

5.3 Limiti dell'analisi e sviluppi futuri

Il presente lavoro ha permesso di individuare differenze coerenti tra le risposte dinamiche di metanolo, etanolo e della loro miscela, ma i risultati devono essere interpretati considerando la dimensione limitata del dataset sperimentale. Il numero contenuto di acquisizioni per ciascun campione consente di valutare la coerenza delle principali tendenze alle concentrazioni considerate, ma non permette una validazione statistica completa della capacità di classificazione del sensore. Un primo sviluppo futuro dovrebbe quindi prevedere un numero maggiore di ripetizioni, eseguite in sessioni differenti e possibilmente su più reticoli, così da verificare la stabilità dei risultati rispetto alla variabilità sperimentale e alle caratteristiche del singolo sensore.
Un ulteriore aspetto da approfondire riguarda l'influenza della concentrazione sulla risposta dinamica del sensore. Nel presente lavoro sono state considerate quattro differenti condizioni di concentrazione per metanolo, etanolo e miscela, permettendo di confrontare i gas puri nelle corrispondenti condizioni sperimentali e di verificare la persistenza delle differenze tra i decadimenti. Non è stata tuttavia sviluppata una vera e propria calibrazione quantitativa che metta in relazione la concentrazione con le coordinate phasor o con i parametri cinetici ottenuti dai fitting. I risultati consentono quindi di studiare la discriminazione tra i campioni alle concentrazioni considerate, ma non permettono ancora di stimare una concentrazione incognita a partire dalla risposta del sensore. Uno sviluppo futuro dovrebbe prevedere un numero più ampio e regolarmente distribuito di livelli di concentrazione, insieme a misure indipendenti di validazione, così da verificare l'eventuale andamento sistematico dei descrittori e costruire curve di calibrazione specifiche per ciascun gas. Nel caso delle miscele, sarebbe inoltre necessario considerare differenti rapporti tra i componenti, per valutare se la posizione nel piano phasor e negli spazi dei parametri cinetici possa essere correlata quantitativamente alla composizione.
La risposta misurata può inoltre dipendere da fattori sperimentali non completamente controllati, quali temperatura, umidità, circolazione dell'aria, posizione della boccetta, velocità di rimozione della sorgente di VOC e allineamento del fascio laser. Il confronto tra spot piccolo e spot largo ha mostrato che la regione interrogata influenza la capacità discriminante, suggerendo la presenza di una certa variabilità spaziale del reticolo. Un'estensione dell'attività sperimentale potrebbe quindi prevedere misure ripetute in punti differenti dello stesso grating e su sensori diversi, insieme a un controllo più rigoroso delle condizioni ambientali. Anche l'automazio-

ne delle fasi di esposizione e rimozione della sorgente permetterebbe di ridurre le differenze introdotte dalla procedura manuale.
Un altro elemento critico è rappresentato dalla selezione della finestra temporale di decadimento. L'inizio della finestra condiziona soprattutto la componente rapida, mentre la sua conclusione influenza la stima della coda lenta e della baseline. Nel presente lavoro è stato adottato un criterio comune alle diverse acquisizioni, discutendo qualitativamente le conseguenze attese di variazioni degli estremi temporali. Uno sviluppo futuro potrebbe introdurre un metodo completamente automatico e quantitativo per individuare l'inizio e la fine del rilassamento, basato, ad esempio, sulla variazione della derivata, sul rapporto segnale-rumore e sulla stabilità dei parametri estratti. Sarebbe inoltre utile valutare con maggiore dettaglio l'effetto delle fluttuazioni residue del laser e della compensazione del RIN noise sulla stabilità dei descrittori.
Dal punto di vista modellistico, il fitting mediante somme di esponenziali presenta i limiti tipici dei problemi multi-esponenziali. Quando le costanti di tempo sono vicine, i parametri possono risultare correlati e differenti combinazioni di pesi e tempi caratteristici possono produrre curve molto simili. L'aumento del numero di componenti migliora generalmente l'adattamento ai dati, ma può anche rendere il modello instabile e favorire l'adattamento al rumore. Per i gas puri, l'impiego di due esponenziali è sostenuto dal modello dual-kinetic; nel caso delle miscele, invece, i parametri ottenuti mediante un modello ridotto devono essere interpretati come modi efficaci del decadimento complessivo e non come contributi attribuibili in modo univoco alle singole specie.
Nel lavoro di tesi sono stati considerati soltanto due gas puri e una miscela costituita da questi stessi due componenti. Non sono stati quindi analizzati segnali relativi a miscele contenenti tre o più VOC. All'aumentare del numero di gas, il numero dei processi potenzialmente coinvolti cresce e le componenti esponenziali associate alle differenti specie possono sovrapporsi, rendendo difficile una loro identificazione separata. In tale situazione, un modello basato su un numero elevato di esponenziali potrebbe diventare eccessivamente parametrizzato e poco stabile. Le funzioni di Becquerel potrebbero assumere un ruolo più significativo, poiché consentono di descrivere la risposta mediante distribuzioni continue di tempi di rilassamento, senza richiedere necessariamente la separazione di ogni processo in una componente esponenziale distinta.
Tale possibilità non implica che il modello di Becquerel risulti automaticamente superiore in presenza di miscele più complesse. La sua effettiva utilità dovrebbe essere verificata sperimentalmente, confrontando la qualità del fitting, la stabilità dei parametri, la ripetibilità delle distribuzioni e la capacità discriminante rispetto al modello esponenziale. In particolare, sarebbe necessario stabilire se l'aumento del numero di specie produca effettivamente distribuzioni più larghe o multimodali e se tali caratteristiche rimangano riconoscibili nonostante il rumore e la limitata durata delle acquisizioni. Il criterio BIC potrebbe continuare a essere utilizzato per

selezionare il numero di funzioni di Becquerel, risultando particolarmente importante poiché non esiste una teoria assodata che determini a priori quante componenti siano necessarie per rappresentare una miscela generica.
Un limite specifico dell'analisi mediante phasor plot riguarda la scelta della frequenza f_0. Nel presente lavoro, la frequenza è stata determinata durante una fase di calibrazione basata esclusivamente sui due gas puri. Per ogni frequenza della griglia è stato valutato lo scostamento dei phasor di metanolo ed etanolo, considerando acquisizioni effettuate nelle medesime condizioni di concentrazione, ed è stata selezionata la frequenza corrispondente alla massima separazione. La stessa f_0, senza una nuova ottimizzazione, è stata poi utilizzata per calcolare e rappresentare i punti sperimentali della miscela. In questo modo il mix non ha contribuito alla scelta della frequenza, ma è stato valutato rispetto a una calibrazione definita attraverso i riferimenti puri.
Nel presente lavoro non sono stati mostrati risultati relativi alla selezione di f_0 in presenza di tre, quattro o, più in generale, N gas differenti. In tale situazione, la massimizzazione della separazione tra una sola coppia non sarebbe sufficiente, poiché una frequenza ottimale per due specie potrebbe produrre una scarsa distinzione tra altre coppie. Una possibile estensione diretta del procedimento utilizzato consisterebbe nel calcolare, per ogni frequenza candidata, le distanze tra tutte le coppie di gas puri presenti nel dataset di calibrazione. Indicando con $D_{ij}(f)$ la separazione tra i gas i e j, una scelta robusta potrebbe essere ottenuta massimizzando la minima distanza tra tutte le coppie:

$$f_0 = \arg\max_f \left[\min_{i<j} D_{ij}(f) \right]$$

La distanza $D_{ij}(f)$ potrebbe essere definita, in continuità con il criterio adottato nella tesi, come differenza tra i moduli medi dei phasor delle due classi. Una formulazione più completa potrebbe invece utilizzare la distanza geometrica nel piano phasor, sfruttando congiuntamente le coordinate in fase e in quadratura. La massimizzazione della distanza minima impedirebbe di scegliere una frequenza che separi molto bene alcune coppie di gas lasciandone però almeno una quasi sovrapposta.
In presenza di più ripetizioni, il criterio dovrebbe considerare anche la dispersione interna a ciascuna classe. Una grande distanza tra i valori medi non garantisce infatti una discriminazione efficace se i punti relativi allo stesso gas sono molto dispersi. La funzione di calibrazione potrebbe quindi essere normalizzata rispetto alla variabilità interna oppure definita come rapporto tra separazione tra classi e dispersione entro le classi. In questo modo, f_0 verrebbe scelta non soltanto sulla base della distanza assoluta tra i gas, ma in funzione della loro effettiva distinguibilità sperimentale. La calibrazione dovrebbe essere effettuata esclusivamente utilizzando acquisizioni dei gas puri, mentre le miscele e un insieme indipendente di misure dovrebbero essere mantenuti per la successiva verifica.
All'aumentare del numero di specie potrebbe inoltre accadere che nessuna singola

frequenza garantisca una separazione soddisfacente per tutte le classi. Alcuni gas potrebbero differenziarsi maggiormente alle basse frequenze, mentre altri potrebbero essere separati meglio alle frequenze più elevate. In questo caso, il metodo potrebbe essere esteso utilizzando più frequenze di calibrazione. Ogni acquisizione non sarebbe più descritta da un solo punto phasor, ma da un vettore contenente le coordinate calcolate a due o più frequenze selezionate. La scelta del numero e dei valori delle frequenze dovrebbe essere ancora effettuata durante la calibrazione, valutando la separazione su dati non utilizzati per stimare i parametri ed evitando di introdurre un numero eccessivo di descrittori rispetto alle acquisizioni disponibili.
Per miscele contenenti più gas, anche l'interpretazione geometrica dovrebbe essere estesa. Nel caso binario analizzato, la posizione del mix è stata confrontata con la regione delimitata dai due gas puri. Con N componenti, la regione di riferimento dovrebbe essere costruita considerando congiuntamente tutti i gas puri e potrebbe diventare difficile da interpretare in un unico piano bidimensionale. L'utilizzo di più frequenze permetterebbe di definire uno spazio phasor multidimensionale, nel quale applicare metodi statistici o algoritmi di classificazione e regressione.
Un altro importante limite del lavoro da mettere in evidenza riguarda il confronto quantitativo tra le metodologie utilizzate. Il fitting esponenziale, il fitting mediante funzioni di Becquerel e il phasor plot hanno tutti prodotto risultati coerenti con la distinzione tra metanolo, etanolo e miscela; tuttavia, non è stato definito un criterio comune che permetta di stabilire quale metodo presenti la maggiore capacità discriminante. Non è quindi possibile concludere, sulla base della sola osservazione dei grafici e dei valori medi, che il phasor plot sia superiore ai metodi di fitting o viceversa. Le diverse metodologie producono infatti descrittori di natura differente: il phasor plot fornisce una rappresentazione geometrica globale del decadimento, mentre i fitting estraggono parametri cinetici legati alle componenti rapide e lente della risposta. Il primo non richiede la scelta di un modello temporale esplicito, ma dipende dalla calibrazione della frequenza f_0; i secondi forniscono parametri più direttamente interpretabili dal punto di vista fisico, ma possono risentire della scelta del modello, dei valori iniziali, dei vincoli e della correlazione tra i parametri.
In prospettiva, lo sviluppo del lavoro dovrebbe quindi comprendere l'ampliamento del dataset a più gas, più concentrazioni e differenti composizioni, l'acquisizione di un numero maggiore di ripetizioni e la validazione su misure indipendenti, nonché il confronto quantitativo tra phasor plot, fitting esponenziale e fitting mediante funzioni di Becquerel. Tale confronto permetterà di stabilire quale tra i metodi risulti maggiormente efficace nella discriminazione di diversi VOC. Questi sviluppi permetterebbero di passare dall'analisi descrittiva e comparativa svolta nella presente tesi alla realizzazione di una procedura automatica per il riconoscimento e, successivamente, per la stima della composizione dei VOC in condizioni sperimentali progressivamente più vicine a quelle di un'applicazione reale.

Bibliografia

[1] A. Di Donato, D. Bizzaro, R. Castagna, N. Hassaine, C. Di Perna, O. Francescangeli, C. Riminesi e D. E. Lucchetta, "Multiple VOCs sensing by monitoring the molecular diffusion through holographic thin gratings," *Optical Materials*, vol. 168, art. n. 117357, 2025, doi: 10.1016/j.optmat.2025.117357. `https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346725007177`

[2] L. Moretti, N. Hassaine, R. Castagna, D. Bizzaro, O. Francescangeli, C. Di Perna, A. Di Donato e D. E. Lucchetta, "Dual-Kinetic Relaxation Spectroscopy for Discrimination of Volatile Organic Mixtures via Finite-Size Surface Gratings". Manoscritto non pubblicato, 1 luglio 2026.

[3] G. I. Redford e R. M. Clegg, "Polar Plot Representation for Frequency-Domain Analysis of Fluorescence Lifetimes," *Journal of Fluorescence*, vol. 15, n. 5, pp. 805–815, 2005, doi: 10.1007/s10895-005-2990-8. Polar Plot Representation for Frequency-Domain Analysis of Fluorescence Lifetimes

[4] R. Cao, P. Jenkins, W. Peria, B. Sands, M. Naivar, R. Brent e J. P. Houston, "Phasor plotting with frequency-domain flow cytometry," *Optics Express*, vol. 24, n. 13, pp. 14596–14607, 2016, doi: 10.1364/OE.24.014596. Phasor plotting with frequency-domain flow cytometry

[5] F. Menezes, A. Fedorov, C. Baleizão, B. Valeur e M. N. Berberan-Santos, "Methods for the analysis of complex fluorescence decays: sum of Becquerel functions versus sum of exponentials," *Methods and Applications in Fluorescence*, vol. 1, n. 1, art. n. 015002, 2013, doi: 10.1088/2050-6120/1/1/015002. `https://doi.org/10.1088/2050-6120/1/1/015002`

[6] `https://github.com/mattoforia-byte/MATLABCodes.git`