

1.31 μm 附近 CO_2 的高灵敏度吸收光谱

邵杰^{1,2}, 高晓明^{1,2}, 杨², 黄伟², 裴世鑫², 袁恽谦¹, 周士康², 张为俊²

1. 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 大气光学重点实验室, 安徽合肥 230031

2. 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 环境光谱学实验室, 安徽合肥 230031

摘要 采用可连续调谐半导体二极管激光器作为探测光源, 将长程多通池吸收光谱、波长调制和谐波探测技术相结合, 建立了一套具有高检测灵敏度和高分辨率的测量气态分子光谱及进行微量分析的研究装置。可以测量 $6.67 \times 10^2 \text{ Pa}$ 下 $\sim 10^{-27} \text{ cm}^{-1} \cdot (\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})^{-1}$ 的强度, 最小可探测吸收达到 $\sim 10^{-8}$ 。并利用该装置测量了 CO_2 气体在 $1.31 \mu\text{m}$ 附近的近红外吸收光谱, 并用最小二乘法拟合实验数据获得了这一波段谱线的参数。同时测量的谱线参数与 HITRAN 数据库相比, 发现 15 条数据库上没有报道的弱谱线。

主题词 波长调制; 长程多通池; 可调谐半导体激光器

中图分类号: O433.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)02-0213-05

引言

分子光谱是一种重要的分析手段, 在化学分析、环境监测和遥感等领域有着十分重要的应用。由于大多数分子的振转带位于红外频谱区域, 因此, 近红外波段可连续调谐二极管激光器被广泛应用于分子吸收光谱研究^[1-3]。但该波段内分子的吸收强度较弱, 利用且探测灵敏度低, 为了提高探测灵敏度, 常常采用增加吸收长度、对采集信号用特殊的运算方法进行数据处理等方法^[4-6]。尽管在直接吸收光谱检测中可以采用这些方法来提高探测灵敏度, 但通过直接检测透射光容易受到背景噪声的干扰, 仍然严重影响检测灵敏度的提高, 限制了对微弱信号的检测。通常情况下, 背景噪声的频谱在高频带, 因此, 可采用波长调制技术对激光的发射波长进行调制来抑制低频背景噪声^[7], 一般可使检测灵敏度提高两个数量级^[5]。二氧化碳不仅是地球上大气圈内的放射性活性组份, 同时也是金星、火星上的放射性活性组份^[8], 而且二氧化碳作为燃烧以及人类活动的主要产物, 因此二氧化碳的适时监测对环境的全球控制、工厂、医药以及地球物理学等都有十分重要的作用。通常人们把 $1.31 \mu\text{m}$ 作为大气遥感窗口之一, 因此这个波段的大气成分的谱线参数的精确测量可以为大气遥感实验提供必要的基本数据。特别是谱线数据库(HITRAN96)中 CO_2 在这一波段线参数的进展对大气光谱学来说至关重要^[9], 因此许多研究工作者仍然为 CO_2 在这一波段的谱线参数精确标定不断努力。为了详细了解这一波

段大气成分的吸收线参数, 结合长程多通池与波长调制技术我们建立一套具有极高灵敏度和分辨率的测量气态分子光谱的实验装置, 并报道了利用该实验装置测量 $6.68 \times 10^2 \text{ Pa}$ 压力下 99.99% 的纯 CO_2 在 $1.31 \mu\text{m}$ 附近的吸收光谱, 而且在此压力下可探测 $\sim 10^{-28} \text{ cm}^{-1} \cdot (\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})^{-1}$ 吸收线强度。

1 原理

光通过介质时, 部分被介质吸收, 由于气体分子对光谱吸收具有选择性, 而且与吸收系数、气体物质的浓度以及光与介质的相互作用长度有关, 在没有饱和的情况下其透过光强满足 Beer-Lambert 法则^[10]

$$I(\nu) = I_0 e^{-\sigma L \rho} \quad (1)$$

其中 I_0 , I 分别为激光输入光强和透射光强, σ 为气体样品的吸收截面, L 为吸收样品的光学长度, ρ 为样品的数密度。

当激光发射波长在中心波长 ν_0 处以调制频率 ω_m 进行调制时, 则激光发射波长的瞬时频率为 $\nu = \nu_0 + \delta\nu \cos(\omega_m t)$, $\delta\nu$ 为调制振幅, 则通过吸收池后的激光强度可以表达成余弦 Fourier 级数

$$I(\nu, t) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n(\nu) \cos(n\omega_m t) \quad (2)$$

上式中的 A_n (对 $n > 0$) 是不同谐波成分, 它可以通过相敏探测器来进行测量

收稿日期: 2004-09-08, 修订日期: 2004-12-06

基金项目: 国家高科技发展计划激光技术领域(2004AA825100)和安徽省自然科学基金(03045301)资助

作者简介: 邵杰, 1973年, 中国科学院安徽光学精密机械研究所博士研究生

$$A_n(\nu) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} I_0(\nu + \delta\nu \cos\theta) e^{[-\sigma(\nu + \delta\nu \cos\theta)L\rho]} \cos(n\theta) d\theta \quad (3)$$

这里 $\theta = \omega_n t$ 。在吸收很小的情况下 ($\rho L \sigma \ll 1$)，并把 $\sigma(\nu)$ 进行 Taylor 展开后^[11]，上式可以写成

$$A_n(\nu) = -\frac{I_0 S_0 L 2^{1-n}}{n!} \delta^n \nu \left. \frac{d^n \chi(\nu)}{d\nu^n} \right|_{\nu=\nu_0} \quad (4)$$

这里 $\sigma = S\chi(\nu)$ ，其中 S 为吸收线强度， $\chi(\nu)$ 为面积归一化的吸收线型。从方程可以看出谐波成分与样品的浓度、吸收线强度以及吸收长度成正比，所以人们常常用这种方法来探测气体样品的浓度。同时可以看出 n 次谐波成分与线型 $\chi(\nu)$ 的 n 阶导数成正比，这就是通常所说的波长调制光谱，也有人称为导数光谱。对气体工作物质，主要有碰撞引起的均匀加宽 (Lorenz 线型) 和分子热运动引起的 Doppler 非均匀加宽 (Gauss 线型)。

在较低气压下 Doppler 加宽占主要作用，此时吸收的线型为归一化的 Gauss 线型函数^[11-13]

$$\chi_G(\nu) = \frac{1}{\gamma_D} \sqrt{\ln 2 / \pi} e^{-\ln 2 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\gamma} \right)^2} \quad (5)$$

$$\gamma_D = 3.58 \times 10^{-7} \times \nu_0 \sqrt{T/M} \quad (6)$$

$\chi_G(\nu)$ 为 Gauss 归一化线型函数。 γ_D 是 Doppler 线型下的半高宽， ν_0 吸收线的中心频率， T 和 M 分别是 Kelvin 温度和分子量。把方程 (5)，(6) 分别带入方程 (4)，可以得到二次谐波信号

$$S_G^2(\nu) = -\frac{I_0 S_0 L}{2\gamma_D^2} \ln 2 e^{-\ln 2 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\gamma} \right)^2} [\gamma_D^2 - 2 \ln 2 (\nu - \nu_0)^2] \delta^2 \nu \quad (7)$$

2 实验装置

实验装置如图 1 所示，White 型多通池长为 8 m，最大有效光程长可达 1 097 m；池内温度可以在 $-56.5^\circ\text{C} \sim +96^\circ\text{C}$ 之间进行控制，且池体温度的均匀性优于 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ ；池体内部可维持 1.33×10^{-5} Pa 以上的高真空。光源为连续可调的 DFB 二极管激光器，中心发射波长为 $1.315 \mu\text{m}$ ，激光器的温度和电流由 TDS3724B 半导体激光控制器控制，用以调谐激光的发射波长，调谐范围在 $7590 \sim 7620 \text{ cm}^{-1}$ 之间。该激光器的典型线宽为 2 MHz，边模抑制比为 30 dB，这种线宽对分子的谱线线宽来说可以忽略不计。该激光控制器控制激光器注入电流与波长的关系约为 $0.017 \text{ cm}^{-1} \cdot (\text{mA})^{-1}$ ，控制电流的精度为 0.01 mA。激光器输出功率的约 10% 输入到波

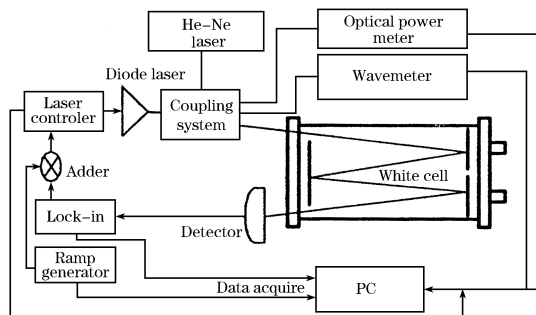


Fig. 1 Schematic diagram of experimental set up

长计中用以检测激光的发射波长，10% 输入到光功率计中用以检测激光的输出功率变化，剩余的大部分光输入到长程多通池中用以吸收测量，然后用一个 InGaAs 探测器检测透过多通池的光信号。透过信号最后被送到一个锁定放大器中解调。解调信号用安装有数据采集卡的计算机进行采集，采集的信号用 LabWindows/CVI 编辑的程序进行分析。

3 实验结果与讨论

在实验前先从 HITRAN96 数据库中获取了 CO_2 在 296 K 时的谱线强度、加宽系数以及谱线位置，这些谱线参数由 Rothman 等采用 DND (direct numerical diagonalization) 算法理论计算出来的结果^[14, 15]，根据这些参数结合二次谐波理论模拟了 6.67×10^{-2} Pa 时 $7599 \sim 7617 \text{ cm}^{-1}$ 区间二次谐波吸收信号，见图 2 所示。

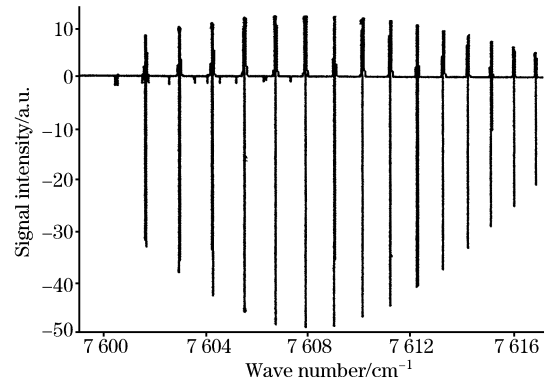


Fig. 2 Calculated absorption spectrum of CO_2 at 296 K, spectrum rang from $7599 \sim 7617 \text{ cm}^{-1}$

图 3(a) 中的虚线是在吸收长度 (光程长) 为 1 097 m、压力为 4.01×10 Pa 的纯 CO_2 、锁相放大器的调制频率和调制振幅分别为 1.78 kHz 和 70 mV、激光控制器的温度和中心电流分别为 10°C 和 50 mA 时， CO_2 在 40013-00001 带跃迁

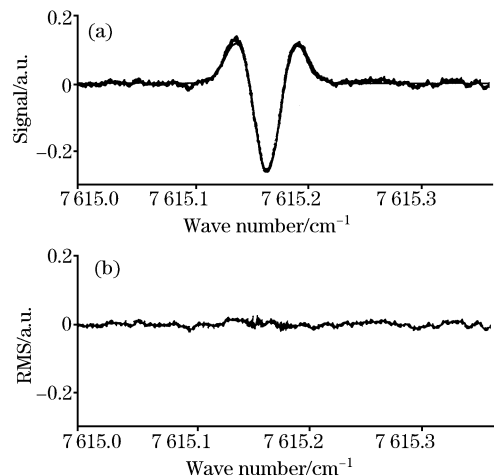


Fig. 3 Observed R34 transition of the CO_2 (40013-00001) band at an absorber pressure of 4.01×10 Pa and an absorption path length of 1 097 m

的 R34 支的二次谐波探测的实验结果, 相应吸收的中心位置和吸收强度分别为 $7\,615.171\,22\text{ cm}^{-1}$ 和 $1.426 \times 10^{-25} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot (\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})^{-1}$ (详细情况见 HITRAN 数据库)。图 3(a) 中的实线部分为结合理论式(7)采用最小二乘法对实验结果进行拟合的曲线, 从拟合曲线可以看出与实验数据吻合的非常好。同时从拟合结果可以得到相应的吸收强度为 $1.495\,54 \times 10^{-25} \text{ cm}^{-1} \cdot (\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})^{-1}$, 与 HITRAN96 数据库给出的线强相比误差为 4.65%。图 3(b) 为拟合后的残余噪声, 从实验结果拟合的噪声可以计算出信噪比约为 15, 相应的吸收为 5.53×10^{-6} 。

图 4 为光程长为 $1\,097\text{ m}$ 和压力为 $6.68 \times 10^2\text{ Pa}$ 时纯 CO_2 在 $7\,599 \sim 7\,617\text{ cm}^{-1}$ 范围内的吸收谱线的二次谐波信号。为了避免其他气体的干扰, 我们在进行实验前把多通池多次抽真空 ($1.33 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ 以下) 后, 然后用 99.99% 纯 CO_2 冲洗多通池, 最后再抽真空, 这样就避免了别的气体存在而引起光谱吸收的可能性。从式(4)可以看出信号的大小与吸收线型、有效光程长度、吸收线强度、入射光的强度以及气体浓度有关。在对这些谱线进行二次谐波探测时气体样品压力、有效光程长度以及吸收线型是一样的, 而半导体激光器光功率和波长随激光器的控制温度和电流有关, 为了使光功率归一化我们在实验过程中同时用光功率计对光功率进行监测, 因此谐波探测信号的大小仅仅与吸收线强度有关。本实验是在压力为 $6.68 \times 10^2\text{ Pa}$ 下所做, 加宽机制主要是分子热运动引起的 Doppler 加宽, 所以通过这些修正我们得到的信号大小仅仅与吸收线的强度有关。对这一波段的实验数据根据方程(7)用多光谱最小二乘法最后从实验中获得每条谱线的位置以及线强。从图 4 中可以看出我们检测的吸收信号的最小强度 $2.687\,681\,0 \times 10^{-27} \text{ cm}^{-1} \cdot (\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})^{-1}$, 相

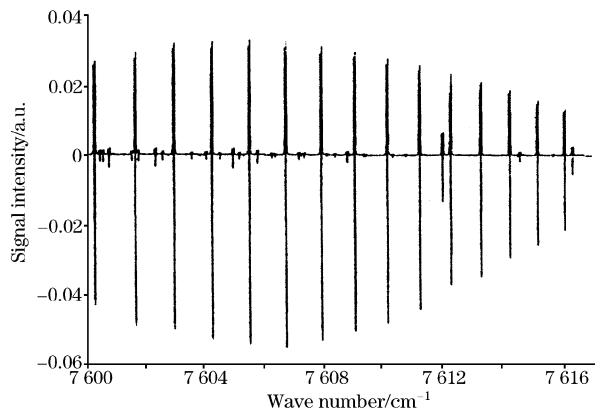


Fig. 4 Observed second harmonic signals of CO_2 using the WM technique at an absorber pressure of $6.68 \times 10^2\text{ Pa}$ and an absorption path length of $1\,097\text{ m}$

应的吸收为 3.88×10^{-8} , 通过拟合计算可以得到信噪比大约为 2。为了更好的获取这一波段的谱线参数, 测量了在 $2.65 \times 10^4 \sim 4.01 \times 10\text{ Pa}$ 不同压力下的吸收光谱线宽, 最后得到 CO_2 在 $7\,599 \sim 7\,617\text{ cm}^{-1}$ 范围内所观测到的每个谱线压力自探测加宽系数。

把采用多光谱最小二乘法拟合实验数据得到的线强与 HITRAN96 数据库给出的吸收位置以及吸收线强度进行比较, 如图 5 所示。从图中可以看出实验中得到的线强与数据库基本一致, 误差在 5% 以内。为了进一步说明结果的精确性, 表 1 列出了实验中获得的不同谱线的位置、强度以及自加宽系数, 与 Hitran96 数据库中给出的这些参数进行了比较。比较结果表明: 我们实验得到的谱线强度以及自加宽系数与 Hitran96 数据库符合的很好。同时从表 1 中可以看出有 15 条新的谱线在 HITRAN96 数据库上没有报道。

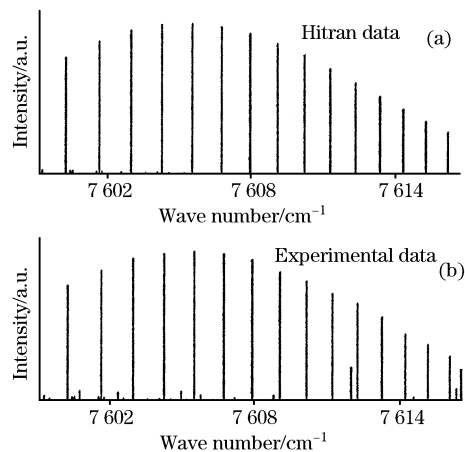


Fig. 5 Comparison of (a) calculated (with the HITRAN database) and (b) measured spectral line positions and line intensities of CO_2 at 296 K

4 结 论

本文采用了窄线宽可调谐半导体激光器作为光源, 结合长程多通池、波长调制、谐波探测技术, 通过最小二乘法拟合程序的数据处理方法我们获得了 CO_2 在 $1.315\text{ }\mu\text{m}$ 附近 ($7\,599.84 \sim 7\,616.70\text{ cm}^{-1}$) 吸收谱线的中心谱线位置、谱线强度以及自加宽系数, 结果与 HITRAN96 数据库吻合得很好。最重要的是这一波段的 CO_2 光谱实验中我们发现了 15 条新的谱线, 同时从实验结果可以看出我们的实验装置具有很高的灵敏度, 可以测量在 $6.67 \times 10^2\text{ Pa}$ 下 $10^{-28} \text{ cm}^{-1} \cdot (\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})^{-1}$ 的强度, 最小可探测吸收达到 10^{-8} 左右, 为以后大气成分中的气体光谱研究提供了条件。

Table 1 Compilation of the measured self-broadening coefficients and line intensities of CO₂
 The line positions are taken from the HITRAN96. The mark * denotes a new absorption line

ν/cm^{-1}	$S_{\text{exp.}}/10^{-26} \text{ cm}^{-1} \cdot (\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})^{-1}$	$S_{\text{Hitran}}/10^{-26} \text{ cm}^{-1} \cdot (\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})^{-1}$	$S_{\text{Hitran}}/S_{\text{exp.}}$	$\gamma_{\text{exp.}}/\text{cm}^{-1} \cdot (\text{atom})^{-1}$	$\gamma_{\text{Hitran}}/\text{cm}^{-1} \cdot (\text{atom})^{-1}$
7 599.361 27	1.345 99	1.254	0.931 66	0.083 45	0.093 5
7 599.571 18 *	0.719 67	—	—	0.087 6	—
7 600.301 45	30.120 3	30.93	1.026 88	0.094	0.110 3
7 600.473 74	1.128 46	1.081	0.957 95	0.072 47	0.091 6
7 600.577 02	1.182 84	1.141	0.964 63	0.076 93	0.092 6
7 600.779 71 *	2.673 42	—	—	0.088 45	—
7 601.550 69	1.033 28	0.955 2	0.924 43	0.093 7	0.089 7
7 601.559 88 *	1.158 59	—	—	0.085 4	—
7 601.667 44	34.062 6	35.17	1.032 51	0.093 69	0.107 9
7 601.776 39	1.049 29	1.015	0.967 32	0.083 6	0.090 6
7 602.355 52 *	2.336 53	—	—	0.083 61	—
7 602.592 03	0.863 34	0.822	0.952 12	0.092	0.087 8
7 602.996 31	37.116 1	38.09	1.026 24	0.095 83	0.105 5
7 603.597 74	0.713 78	0.695 7	0.974 67	0.094 65	0.086
7 604.091 88	0.774 96	0.756	0.975 53	0.092 12	0.086 9
7 604.288 06	38.411 4	39.65	1.032 25	0.093 17	0.103 2
7 604.567 75	0.616 18	0.577 8	0.937 71	0.088 36	0.084 3
7 604.994 68 *	2.592 11	—	—	0.085 19	—
7 605.207 94	0.632 21	0.633 6	1.002 2	0.087 47	0.085 2
7 605.542 72	38.992 9	39.93	1.024 03	0.093 3	0.100 9
7 605.804 21 *	1.718 55	—	—	0.078 74	—
7 606.296 2	0.564 23	0.521 1	0.923 56	0.087 14	0.083 5
7 606.400 49	0.409 51	0.376 9	0.920 36	0.069 59	0.081
7 606.760 3	38.347 8	39.06	1.018 57	0.091 41	0.098 7
7 607.203 58 *	0.959 23	—	—	0.086 4	—
7 607.356 64	0.462 96	0.420 7	0.908 72	0.094 12	0.081 8
7 607.940 84	36.872 5	37.21	1.009 15	0.089 34	0.096 6
7 608.399 19 *	0.453 79	—	—	0.081 52	—
7 608.821 75 *	1.647 68	—	—	0.087 23	—
7 609.084 37	33.668 2	34.58	1.027 08	0.086 87	0.094 6
7 610.190 94	31.418 9	31.42	1.000 03	0.084 32	0.092 6
7 610.375 97 *	0.312 58	—	—	0.084 45	—
7 610.799 43 *	0.268 77	—	—	0.087 6	—
7 611.260 59	28.207 8	27.93	0.990 15	0.081 16	0.090 6
7 612.035 22 *	8.626 51	—	—	0.086 34	—
7 612.293 38	25.708 3	24.32	0.946	0.081 33	0.088 7
7 613.289 37	22.161 2	20.75	0.936 32	0.078 09	0.086 9
7 614.248 63	17.701 8	17.37	0.981 26	0.072 25	0.085 2
7 614.591 65 *	1.329 82	—	—	0.055 26	—
7 615.171 22	14.955 4	14.26	0.953 5	0.071 48	0.083 5
7 615.682 36 *	0.225 16	—	—	0.083 38	—
7 616.057 23	12.086 7	11.5	0.951 46	0.070 98	0.081 8
7 616.322 05 *	3.738 57	—	—	0.076 94	—

参 考 文 献

- [1] ZHANG Xiang-hui, CHEN Jin-hai, PENG Qi, et al(张向辉, 陈金海, 彭 其, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(3): 257.
- [2] GU Hui-ming(谷怀民), Alan Zhang, Acta Photonica Sinica(光子学报), 2003, 32: 1013.
- [3] WU Sheng-hai, ZHUANG Hua, YANG Xiao-hua, et al(吴升海, 庄 华, 杨晓华, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(4): 569.
- [4] Mantz A W. Sepetrochimica Acta Part A, 1995, 51: 2211.
- [5] ZHANG Jia-min, ZHANG Xiang-hui, CHEN Jin-hai, et al(张佳民, 张向辉, 陈金海, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(2): 213.
- [6] Abbmk S, H, Lub T T, Smit H C. Analytcs Chemical Acta, 1990, 241: 83.
- [7] Gustafsson J, Chekalin N, Axner O. Spectrochimica Acta Part B, 2003, 58: 123.
- [8] David W S, Mark W, et al. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 1995, 54: 815.
- [9] Goldman A, Stephen T. M., et al., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 2003, 82: 197.
- [10] Kluczynski P, Gustafsson J, et al. Spectrochimica Acta Part B, 2001, 56: 1277.
- [11] Mazzotti D, Giusfredi G, et al., Optics and Lasers in Engineering, 2002, 37: 143.
- [12] Puzzarini C, Dore L, Cazzoli G. J. Mol. Spectroc., 2002, 216: 428.
- [13] Dharamsi A N. Appl. Phys., 1996, 29: 540.
- [14] Rothman L S, et al. J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer, 1992, 48: 537.
- [15] Rothman L S, Gamache R R, Goldman A, et al. Appl. Opt., 1987, 26: 4058.

Highly Sensitive Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy of CO₂ around 1.31 μm

SHAO Jie^{1, 2}, GAO Xiao-ming^{1, 2}, YANG Yong², HUANG Wei², PEI Shi-xin², YUAN Yi-qian¹, ZHOU Shi-kang², ZHANG Wei-jun²

1. Laboratory of Atmospheric Optics, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

2. Environmental Spectroscopy Laboratory of Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

Abstract Fifteen new absorption lines were observed when studying CO₂ absorption spectroscopy by wavelength modulation (WM) technique with a DFB laser. The line intensity we can detect is $2.25163 \times 10^{-27} \text{ cm}^{-1} \cdot (\text{moleculecm}^{-2})^{-1}$ at 6.67×10^2 Pa pressure, corresponding to an absorbance of 3.88×10^{-8} . The overtone spectra of CO₂ around 1.31 μm have been measured with a tunable diode laser and the corresponding spectral parameters (positions, intensities, and self-broadening coefficients) are presented.

Keywords Wavelength modulation; Multipass-cell; Tunable diode laser

(Received Sep. 8, 2004; accepted Dec. 6, 2004)