

文章编号: 0258-7025(2004)Supplement-0263-04

可调谐近红外半导体激光光谱仪的研究

黄伟, 高晓明, 张为俊, 裴世鑫, 屈军, 邵杰, 李晓云, 杨颢, 雷丽巧

(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 为满足高灵敏度探测的需要,研制了可调谐近红外半导体激光光谱仪。本光谱仪集成了光学、机械、电子、计算机,实现了高度的集成,初步的实验结果表明,其可满足实验室的实验需要和外场实验的需要。本光谱仪可以用于汽车尾气排放、泄漏气体探测、燃烧过程控制、温室气体测量和大气测量。

关键词 激光技术; 可调谐二极管激光吸收光谱; 谐波探测; 波长调制; 系统集成

中图分类号 O433.5*1

文献标识码 A

Study of Near-Infrared Tunable Diode Laser Spectrometer

HUANG Wei, GAO Xiao-ming, ZHANG Wei-jun, PEI Shi-xin,
QU Jun, SHAO Jie, LI Xiao-yun, YANG Yong, LEI Li-qiao

(Environmental Spectroscopy Laboratory, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,
The Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China)

Abstract Absorption spectroscopy with tunable diode laser (TDLAS) in the near-infrared region is a well-known technique for the chemical analysis of gas mixtures and sensitive detection. In this paper a TDLAS measurement system is presented which can be used to integrated system detect trace gas and control process.

Key words laser technique; TDLAS; harmonic detection; wavelength modulation; integrated system

1 引言

根据比尔-朗伯(Beer-Lambert)吸收定律,可调谐近红外半导体激光器与长程吸收池技术相结合,可以实现高灵敏度的光谱测量,这项技术通常叫作近红外可调谐二极管激光吸收光谱(Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TDLAS)。TDLAS技术和波长调制光谱技术(Wavelength Modulation Spectroscopy, WMS)结合,可以达到 10^{-5} 探测灵敏度^[1-5]。

通过把半导体激光器的温度控制、电流控制,数据采集、信号发生器、锁相放大器等TDLAS系统的关键设备进行集成,组成了一个完整的TDLAS系统。

2 可调谐二极管激光光谱原理

单色激光通过含有样品的吸收池,其透射光强可以用 Beer-Lambert 吸收定律来描述

$$I(\omega) = I_0(\omega) \exp[-\sigma(\omega)LN] \quad (1)$$

式中, I_0 是没有样品时探测到的光强, L 是吸收程,

$\sigma(\omega)$ 是吸收截面, $\omega = \nu t$, ν 是激光的频率, N 是吸收物质的分子数浓度,也就是单位体积里的分子数。有时 $I(\omega)$ 也以如下形式来表示

$$I(\omega) = I_0(\omega) \exp[-\alpha(\omega)L] \quad (2)$$

式中,

$$\alpha(\omega) = \sigma(\omega)L \quad (3)$$

是系数。

一个给定的分子吸收线可以用积分线型强度 S 来表示,其与压力无关(但其与温度有关),常见分子的 S 可以由 HITRAN 数据库查到。 S 的定义如下

$$S = \int_0^{\infty} \sigma(\omega) d\omega \quad (4)$$

在高压下,分子谱线的线型一般用 Lorentzian 线型表示

$$\sigma_L(\nu) = \frac{S}{\pi} \frac{\gamma_L}{\pi[(\nu - \nu_0)^2 + \gamma_L^2]} \quad (5)$$

这里, γ_L 是线型的半宽度 (the halfwidth at half maximum), 属于碰撞增宽, ν_0 是谱线的吸收中心频

收稿日期: 2003-12-01

作者简介: 黄伟(1976-),男,中国科学院安徽光学精密机械研究所博士研究生,主要从事激光光谱学方面的研究。

Email: huangw@aiofm.edu.cn

率。 γ_L 随压力 p 和温度 T 的变化有如下近似关系

$$\gamma_L = \gamma_{L_0} \frac{p}{p_0} \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/2} \quad (6)$$

式中, γ_{L_0} 是标准大气压(T_0, p_0)下的 γ_L 。

当压力减小到约 10 kPa 以下时, 多普勒增宽在所有的增宽中占主导因素, 此时, 分子谱线的线型要用 Gaussian 线型来描述

$$\sigma_D(\nu) = \frac{S}{\gamma_D} \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{(\nu - \nu_0)^2 \ln 2}{\gamma_D} \right] \quad (7)$$

这里, γ_D 是多普勒 HWHM, 由下式给出

$$\gamma_D = 3.58 \times 10^{-7} (T/M)^{1/2} \nu_0 \quad (8)$$

式中, M 是分子的分子量。

当压力在 10~50 kPa 之间时, 多普勒增宽与碰撞增宽大致相等, 此时, 谱线的线型是 Voigt 线型。Voigt 线型函数是 Lorentzian 线型函数和 Gaussian 线型函数的卷积, 形式如下

$$\sigma_V(x, y) = A \frac{y}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-t^2)}{y^2 + (x-y)^2} dt \quad (9)$$

这里

$$A = \frac{S}{\gamma_D} \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2}; y = (\ln 2)^{1/2} \frac{\gamma_L}{\gamma_D}; x = (\ln 2)^{1/2} \frac{\nu - \nu_0}{\gamma_D} \quad (10)$$

(9)式的积分难于给出解析解, Whiting 给出了一个近似解

$$\sigma_V(\nu) = \sigma_V(\nu_0) \left\{ (1-x) \exp(-0.693y^2) + \frac{x}{1+y^2} + 0.016(1-x)x \left[\exp(-0.0841y^{2.25}) - \frac{1}{1+0.0210y^2} \right] \right\} \quad (11)$$

这里, $x = \frac{\gamma_L}{\gamma_V}, y = \frac{|\nu - \nu_0|}{\gamma_V}$ 。 γ_V 是 Voigt 线型的 HWHM, 由下式近似给出

$$\gamma_V = 0.5346\gamma_L + (0.2166\gamma_L^2 + \gamma_D^2)^{1/2} \quad (12)$$

吸收中心的吸收截面 $\sigma_V(\nu_0)$ 为

$$\sigma_V(\nu_0) = \frac{S}{2\gamma_V(1.065 + 0.447x + 0.058x^2)} \quad (13)$$

在高压时 ($x=1$), Voigt 线型变成 Lorentzian 线型, 而在低压 ($x=0$) 时, Voigt 线型变成 Gaussian 线型, 三种线型如图 1 所示。

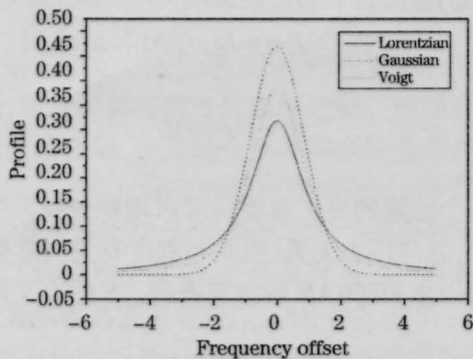


图 1 谱线线型

Fig.1 Spectrum lineshape

传统的直接吸收光谱测量必须在一个大的背景信号里取出相对来说很小的光谱信号, 其探测灵敏度不可能做到很高。与通讯领域的各种调制方法相似, 在光学领域, 也广泛的应用各种调制技术, 如时域调制、空域调制、参量调制。调制技术增加了系统的复杂性, 但是可以改善光电系统的工作品质, 有助于传输过程的信号处理, 提高传输能力, 能更好地从背景噪声和干扰中分离出有用的信号, 提高信噪比

和测量灵敏度。此外, 调制技术可以使检测器的结构简化, 改善工作条件。波长调制技术就是调制技术的一种, 最常使用的技术是二次谐波探测。

可调谐二极管激光器的频率与输入电流成正比。在中心频率 ν_c 处, 以 ω_m 对激光的频率进行调制, 激光的瞬时频率为

$$\nu = \nu_c + \delta\nu \cos \omega_m t \quad (14)$$

其中, $\delta\nu$ 为调制振幅 (典型情况下与吸收线宽属同一量级), ω_m 为调制频率 (典型情况下低于 50 kHz)。通过吸收池的光强可以分解为余弦傅里叶级数

$$I(\nu, t) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n(\nu_c) \cos(n\omega_m t) \quad (15)$$

谐波分量 A_n 可以用锁相放大器 (Lock-in Amplifier) 测量, 由下式给出 ($n>0$)

$$A_n(\nu_c) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} I_0(\nu_c + \delta\nu \cos \theta) \times \exp[-\sigma(\nu_c + \delta\nu \cos \theta) LN] \cos n\theta d\theta \quad (16)$$

其中 $\theta = \omega_m t$ 。

如果 $I(\nu)$ 和 $\sigma(\nu)$ 已知, 则式(16)可以求解。理想情况下, I_0 与 ν 无关, 是一常数, 即没有振幅调制, 则式(16)变为

$$A_n(\nu_c) = \frac{2I_0}{\pi} \int_0^{\pi} \exp[-\sigma(\nu_c + \delta\nu \cos \theta) LN] \cos n\theta d\theta \quad (17)$$

在吸收度很小的情况下, $\sigma LN = 1$, (17)式变为

$$A_n(\nu_c) = \frac{2I_0 NL}{\pi} \int_0^{\pi} [-\sigma(\nu_c + \delta\nu \cos \theta)] \cos n\theta d\theta \quad (18)$$

由(18)式可以看出, n 次谐波分量正比于吸收物质

的浓度 N 。在调制振幅 $\delta\nu$ 远小于吸收线宽的情况下,若 $\sigma(\nu)$ 以泰勒级数展开,则(18)式变为

$$A_n(\nu_c) = \frac{I_0 2^{1-n} N L}{n!} \delta\nu^n \left. \frac{d^n \sigma}{d\nu^n} \right|_{\nu=\nu_c} \quad (19)$$

这里,第 n 次谐波成分正比于 $\sigma(\nu)$ 的 n 次导数和吸收物质的浓度,这项技术被称为微分光谱或波长调制光谱 (Wavelength Modulation Spectroscopy, WMS)。

在实际应用中,通常采用二次谐波技术,即 $n=2$ 。二次谐波分量表达式如下

$$A_2(\nu_c) = \frac{I_0 N L}{4} \delta\nu^2 \left. \frac{d^2 \sigma}{d\nu^2} \right|_{\nu=\nu_c} \quad (20)$$

三种线型的二次谐波如图 2,可以看出,三种线型的二次谐波形状是不同的,因此,在对谐波数据进行处理的时候,选择正确的线型至关重要。

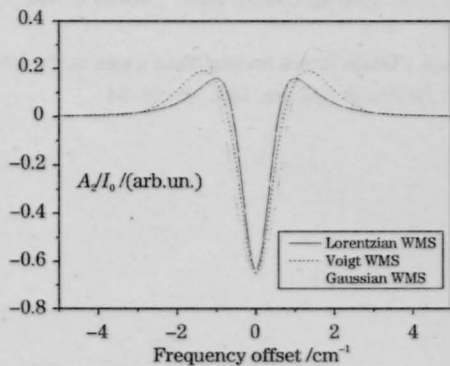


图 2 波长调制波形

Fig.2 WMS shape

3 集成 TDLAS 装置

实验装置见图 3。

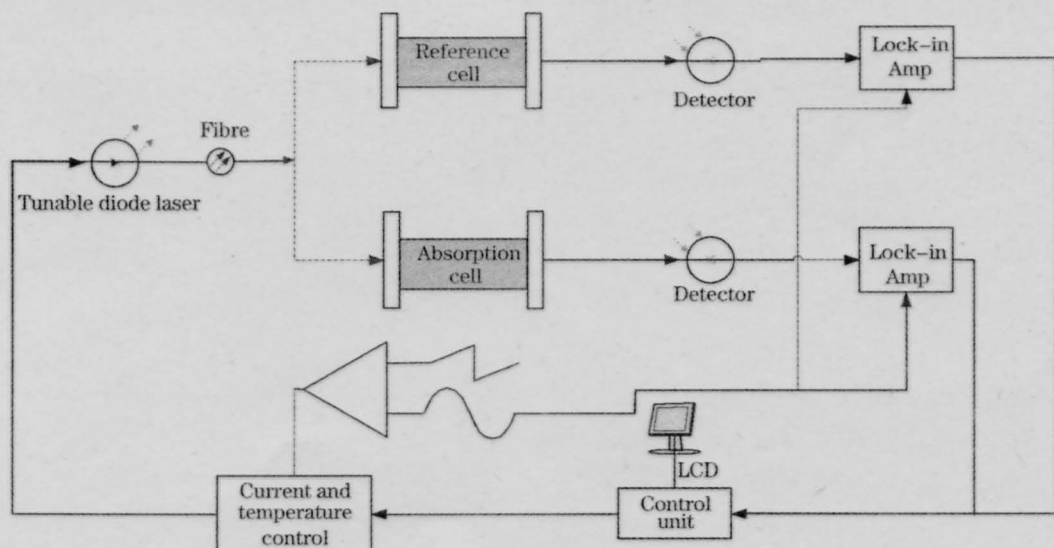


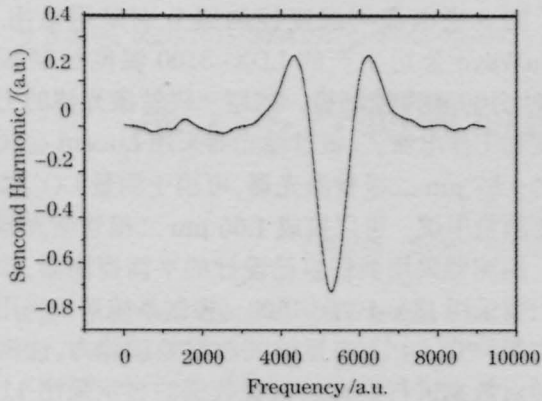
图 3 实验装置

Fig.3 Experimental setup

图 3 中电流与温度控制器分别采用采用 ilx LightWave 公司生产的 LDX-3100 温度控制板和 LDT-5100 温度控制板,控制二极管激光器的工作温度和工作电流。二极管激光器采用 Lucent 公司生产的 $1.57 \mu\text{m}$ 二极管激光器,可用于测量 CO_2 ,如果需要测量甲烷,可以换成 $1.65 \mu\text{m}$ 二极管激光器即可。探测器采用我们自己设计的平衡探测器,锁相放大器采用 LIA-BVD-1500。控制系统系统采用工业主板,PIII CPU,有足够的数据处理能力,能满足快速对数据进行处理。系统数据的显示采用 11 英寸彩色 LCD。调制信号由自制信号发生器产生,锯齿波信号和正弦波经过加法器相加后送入电流控制器的调制输入端对电流进行调制,同时正弦波的一路送入锁相放大器进行解调。半导体激光器的温度、电流控制,数据的采集与显示等工作由自编软件进行集中控制,这样,只要用键盘和鼠标就可以实现对系统的完全控制。系统数据存储存储在 80G 硬盘上,可以存储足够多的数据。半导体激光器发出的光经过一分束比为 2/98 的分束器,2% 的光送至参考池,98% 的光经准直后,送至吸收池。由参考池和吸收池出射的信号光经聚焦在探测器上,产生吸收信号。此信号送入锁相放大器,锁相放大器输出二次谐波信号,送往中央控制与处理单元进行采集和示波器进行观察。

4 结果与讨论

用系统对 CO_2 进行测量,得到的二次谐波图 4。所得曲线与理论曲线基本吻合。下一步将进行定量

图4 CO₂二次谐波测量Fig.4 Second harmonic of CO₂ measurement

测试等,并用本系统进行实际测量与外场实验。

可调谐半导体激光光谱 (Tunable diode laser spectroscopy, TDLAS)技术具有快速、非侵入性、低成本、高灵敏度的特点。基于 WMS 技术,以工控机作为控制平台,集成了 WMS 技术中的关键设备:半导体激光器温度控制器、电流控制器,锁相放大器

等,组成了一个完整、轻便的 TDLAS 系统,适合于汽车尾气探测,燃烧过程控制,痕量气体检测等应用,具有广泛的应用前途。

参 考 文 献

- 1 Gao Xiaoming, Huang Wei, Li ziyao *et al.*. Sensitive detection of CO₂ molecule using near infrared diode laser absorption spectroscopy[J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(5):609-611
高晓明,黄伟,李子尧等. CO₂ 分子的近红外二极管激光吸收光谱灵敏探测[J]. *光学学报*, 2003, **23**(5):609-611
- 2 J. Reid, B. K. Garside, J. Shewchun *et al.*. High sensitivity point monitoring of atmospheric gases employing tunable diode laser[J]. *Appl. Opt.*, 1978, **17**(11):1806-1810
- 3 P. Werle. A review of recent advances in semiconductor laser based gas monitors[J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 1998, **54**(2):192-236
- 4 D. E. Cooper, R. U. Martinelli. Near-infrared diode lasers monitor molecular species[J]. *Laser Focus World*, 1992,(11): 133-137
- 5 D. Bomse. Diode lasers finding trace gases in the lab and the plant[J]. *Photonics Spectra*, 1995, (6):88-94