

文章编号: 0258-7025(2009)09-2404-05

用超荧光光源实现 HCN 分子 $2\nu_3$ 带红外振 转谱测量

贾豫东 张春熹 欧攀 魏兴春 李大伟

(北京航空航天大学仪器科学与光电工程学院, 北京 100083)

摘要 采用超荧光光源(SFS)搭建了一个新型的气体吸收谱线测量装置,成功实现了对 13.332 kPa 气压下 $\text{H}^{13}\text{C}^{14}\text{N}$ (HCN)气体分子 $2\nu_3$ 振动带精细结构的准确测量。分析了双程后向(DPB)结构的 SFS 和 HCN 分子的结构及振动转动模式,所采用的 SFS 在 2 mW 输出功率下,激发了 $2\nu_3$ 振动带 $J=0\sim 27$ 的转动能级,输出谱在波长 1525.3~1560.3 nm 之间平坦度小于 1 dBm,可以直接覆盖测量 50 多条振转谱线,无需多次扫描和数据拟合。利用了 SFS 高亮度和宽谱的特性,与常用的窄线宽可调谐激光器扫描法和经典吸收法比较,结构简单,成本低,可以很方便地实现实验室条件下气体分子精细结构的研究。

关键词 测量; 激光器; 超荧光光源; HCN 分子; 红外振转谱

中图分类号 TN247 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20093609.2404

Using Super Fluorescent Source to Measure Infrared Vibration-Rotation Spectrum of HCN $2\nu_3$ Band

Jia Yudong Zhang Chunxi Ou Pan Wei Xinchun Li Dawei

(School of Instrument Science and Opto-Electronics Engineering, Beihang University, Beijing 100083, China)

Abstract An improved gas absorption spectrum measurement setup is proposed. A super fluorescent source (SFS) has been used to measure the infrared vibration-rotation spectrum of $2\nu_3$ band of $\text{H}^{13}\text{C}^{14}\text{N}$ (HCN) molecule successfully. The configuration of double pass backward (DPB) type SFS, the molecule structure of HCN and fundamental modes of oscillation were introduced, the SFS output power was fixed at 2mW, $J=0\sim 27$ rotation energy levels were excited. The flatness of spectrum is less than 1 dBm from 1525.3 to 1560.3nm, and over fifty absorption lines are measured directly without scanning and data fitting. The high brightness and wideband properties are utilized in the scheme, the structure is simpler, and the cost is cheaper than traditional measurement method, and it can be used to study the molecule fine structure in the laboratory.

Key words measurements; lasers; super fluorescent source; HCN molecule; infrared vibration-rotation spectrum

1 引言

目前常用的超荧光光源(Super fluorescent source, SFS)是掺铒光纤 SFS,它直接来自于光通信中的掺铒光纤放大器(Erbium doped fiber amplifier, EDFA)技术,具有高亮度、宽光谱、短相干性、低强度噪声等特点,被广泛应用于光通信、光信息处理、生物医学光相干测试技术等光传感和光通信领域。相对于超辐射发光二极管而言, SFS 具

有功率大和波长稳定性的优势^[1,2]。

$\text{H}^{13}\text{C}^{14}\text{N}$ (HCN)是大气和星际物质中普遍存在的物质,是物理、化学和生物学中一个重要的研究对象^[3]。因为 HCN 独特的分子结构,在红外波段有丰富的吸收谱线存在^[4],相对于美国国家计量标准局(NIST)确定的乙炔 1.5 μm 吸收谱线频率标准而言,吸收强度更大,谱线宽度更窄,有更大的优势^[5],因此,HCN 近红外吸收谱线的测量对光学计量、激光器

收稿日期: 2008-11-11; 收到修改稿日期: 2009-01-07

作者简介: 贾豫东(1975—),男,博士研究生,讲师,主要从事光纤激光器方面的研究。E-mail: jyd_blueeye@126.com

导师简介: 张春熹(1965—),男,教授,博士生导师,主要从事光电子器件方面的研究。E-mail: zchunxi@hotmail.com

稳频、光通信和分子光谱学等方面有重要的意义。

光谱学中一般常用的光源是宽带连续白光光源，如高压汞灯、氙闪光灯等。经由透镜准直成平行光后通过样品吸收池，透射光经透镜聚焦进入光谱仪或单色仪，由吸收谱可得到一系列的吸收峰，相应于原子的各个激发能，这就是吸收光谱法^[6,7]。经典光吸收法实现起来非常方便，且成本较低，但由于吸收光源的限制，要对原子或分子的单个能级作有选择的激发是很困难的，特别是分子能级。可调谐激光器的出现和在光谱测量上的使用，可以很好地解决这一问题，并且大大提高了测量的灵敏度和分辨率^[8]。因此现在通常的方法是采用窄线宽可调谐激光器进行频率扫描，然后采集样品吸收池中输出的光强变化数据，在计算机里采用数据拟合的方法得到吸收谱线^[3,8-10]。但这种方法也有局限性，窄谱大功率可调谐激光器的成本高，需要数据采集设备，并配合计算机数据拟合实现谱线复现，过程比较复杂。

本文在研究 HCN 分子结构和近红外吸收带基本物理特性的基础上，提出了采用中心波长位于 1550 nm 的 SFS 作为激发源，再利用光谱仪配合计算机得到分子吸收谱线数据的测量方案。实现了对 13.332 kPa 气压下 $H^{13}C^{14}N$ 气体分子 $2\nu_3$ 振动带精细结构的准确测量，为实验室条件下获取气体吸收谱线提供了新的途径。

2 实验装置与原理

实验装置如图 1 所示。宽谱光源输出光通过光纤接入 $H^{13}C^{14}N$ 空气吸收室，光谱仪测试到的数据通过 GPIB 接口与计算机连接，由程序实现自动的采集存储。整个系统的光路均采用光纤连接，置入温箱中，损耗小，外界影响小，实验数据更为稳定可靠。

相比，结构上增加了一个反射镜，提高了抽运效率，增加了输出功率。为了防止反射光进入铒光纤，一般在输出端加上光隔离器。图 2 即为本方案采用的 DPB 结构的 SFS 结构图。

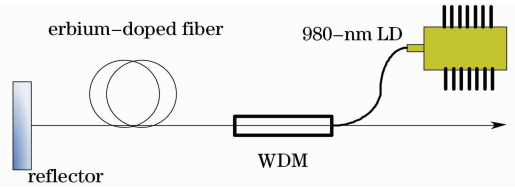


图 2 DPB 结构 SFS 结构图

Fig. 2 Schematic diagram of the SFS based on DPB structure

图 1 中的 HCN 空气吸收室为金属封装，气压为 13.332 kPa，内部的设计采用多程吸收技术，7.6 cm 的长度上实现了 80 cm 的光吸收程，因而在保证吸收实验效果的基础上，结构更为小巧，同时采用光纤输入输出模式，便于实验室操作。

在图 1 的基础上，先不接入空气吸收室，直接将 SFS 输出光接入光谱仪，探测到的光谱如图 3 所示。

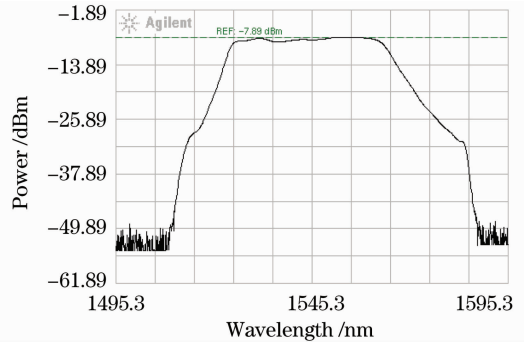


图 3 SFS 光谱

Fig. 3 SFS optical spectrum

从图 3 中可以看出，SFS 输出谱在波长 1525.3~1560.3 nm 之间，平坦度小于 1 dBm，可以满足后续测试需要。同时，SFS 的顶部光谱形状比较复杂，因此在测得吸收谱线后，需要对光源背景起伏导致的谱线相对强度失真进行修正。

HCN 分子为非对称的线型分子，一个碳原子位于线型中间，一个氢原子和一个氮原子沿线轴不对称地分布于碳原子两边，两个键之间的键角为 180° 。根据 HCN 的分子结构，按照线形分子的简正振动模式理论，HCN 分子中应该含有 4 种简正振动。通过对 HCN 波长范围 7000~9000 nm 内的谱线进行研究，确定了在空间固定坐标系下的 HCN 分子的简正振动模式，如图 4 所示^[11]。

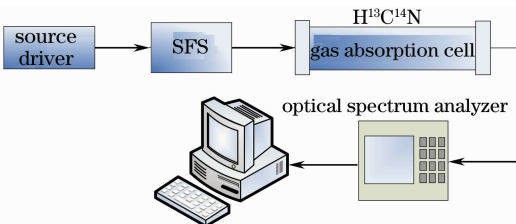


图 1 HCN 气体分子吸收谱线测试装置结构框图

Fig. 1 Measurement setup of HCN absorption line

图 1 中的 SFS 即为采用单级双程后向 (Double pass backward, DPB) 抽运方式制作的掺铒 SFS。与单程后向 (Single pass backward, SPB) 抽运方式

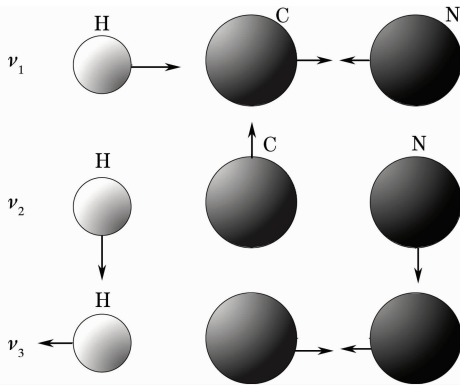


图4 HCN分子基本振动模式

Fig. 4 Fundamental modes of oscillation of the HCN molecular model

对图4振动模式分析,可以看出其中 ν_1 对应的是“C-N伸缩”,即氮原子对CH基的运动; ν_2 和预期一样是弯曲振动,有两种互成正交的振动方式,是二重简并的; ν_3 对应的是“C-H伸缩”,即氢原子对CN基的运动。可以得到, ν_1 和 ν_3 之间存在交叉,而 ν_2 对应的弯曲振动与伸缩运动是独立的。

根据分子光谱学的理论,仅取二阶近似计算,HCN三原子线形分子的振动能级可以表示为^[12]

$$G(\nu_1\nu_2\nu_3l) = \sum_i \omega_i \left(\nu_i + \frac{1}{2}d_i \right) + \sum_j \sum_i x_{ij} \times \left(\nu_i + \frac{1}{2}d_i \right) \left(\nu_j + \frac{1}{2}d_j \right) + \sum_k \sum_j \sum_i y_{ijk} \left(\nu_i + \frac{1}{2}d_i \right) \times \left(\nu_j + \frac{1}{2}d_j \right) \left(\nu_k + \frac{1}{2}d_k \right) + z_{3333} \times \left(\nu_3 + \frac{1}{2}d_3 \right)^4 + l^2 g_{22}, \quad (1)$$

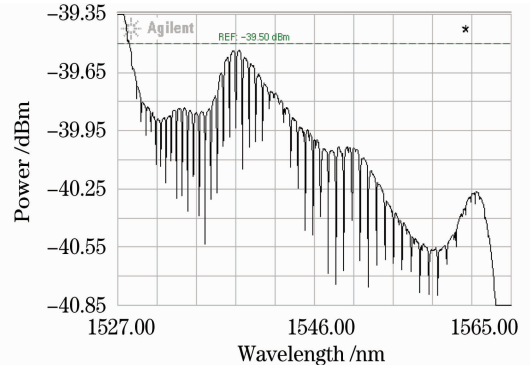
其中 $k \geq j \geq i = 1, 2, 3, d_1 = 1, d_2 = 2, d_3 = 1$ 为各振动的简并度。则通过(1)式,将测量到的频带原始数据代入(1)式,就可以很方便地得到公式中包含的系数常量。将大量实验测定的谱线数据代入(1)式,计算得三个简正振动频率分别为 $\omega_1 = 2119.8642 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_2 = 726.9950 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_3 = 3441.2207 \text{ cm}^{-1}$,因此位于 $1.5 \mu\text{m}$ 区域的应该是第三种振动方式的泛频 $2\nu_3$ 带。

这仅仅是HCN分子在 $1.5 \mu\text{m}$ 近红外区域的粗结构,由于分子的转动与振动之间的耦合作用,实际近红外区观察到的是反映分子转动和振动同时产生的红外振-转谱带,即分子的红外振-转光谱的精细结构^[8]。HCN分子转动谱线间间距约为

2.809 cm^{-1} ,对应波长间隔约为 0.6741 nm ,本方案中使用的宽谱光源顶部平坦范围约为 35 nm ,可以覆盖 $2\nu_3$ 带中50多条谱线。

3 实验结果与讨论

将空气吸收室接入SFS和光谱仪之间,设定SFS出光功率为 2 mW ,测量得到的吸收谱线如图5所示。

图5 HCN气体 $2\nu_3$ 带振转吸收谱线测量结果Fig. 5 Absorption spectrum of $2\nu_3$ band of HCN

由于光源背景的功率起伏,无法得到谱线之间的相对吸收强度对比,因此需要进行校正,去除光源背景起伏的影响。

图3未加入空气吸收室的宽谱光源输出谱形数据已经采集存储在计算机中,调用如图5中出现的谱线 $1527 \sim 1565 \text{ nm}$ 区间的背景光数据,显示如图6所示。

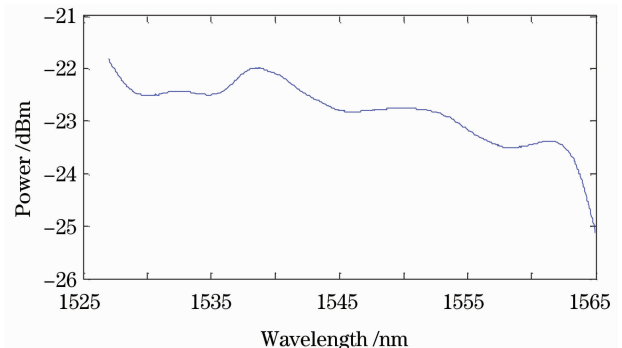


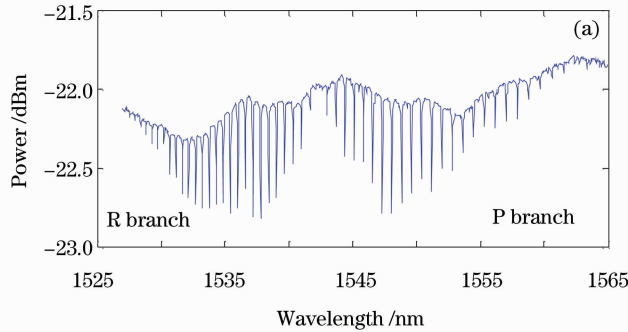
图6 1527~1565 nm区间SFS背景光谱

Fig. 6 Fluctuation background in $1527 \sim 1565 \text{ nm}$ of SFS

采用如图6中的光源背景数据对测量到的原始吸收谱线数据进行修正,可以得到HCN分子 $2\nu_3$ 带的振-转吸收谱线如图7(a)所示。

图7(a)是探测到的校正后的 $2\nu_3$ 带谱线图,(b)是 1550 nm 附近两个吸收谱线的细节。从图中可以

看出,本方案可以清晰测量 $J=0\sim 27$ 的振-转吸收谱线,无需再做数据拟合。HCN 分子的转动吸收谱线根据强度可以分为两支,分别对应当 ΔJ 取负值时为左边的一支 R 支, ΔJ 取正值时为右边的一支 P 支;两支的振转谱线强度符合玻尔兹曼分布,吸收强度在 $\Delta J=0$ 处最小且为缺线,在 $J=6$ 处吸收强度最大。



在 1550 nm 附近有较强的吸收谱线存在,邻近 1550 nm 的两个吸收峰是位于 1550.59 nm 的 P(10) 线和位于 1550.40 nm 的 P(11) 线,可以作为 1550 nm 的频率基准。吸收谱线的线宽由于受光谱仪分辨率的限制,无法精确地直接测量,可以采用频率调制光谱技术,搭建专门的测试装置来实现^[13, 14]。

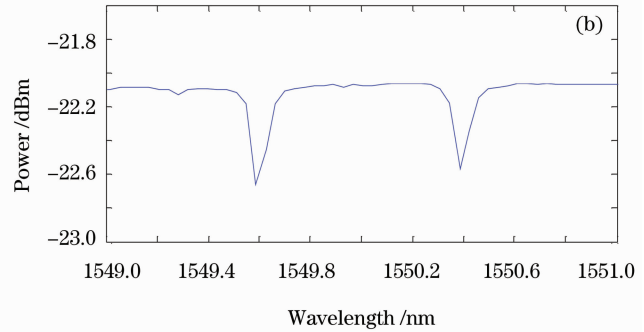


图 7 HCN $2\nu_3$ 带振转吸收谱线。(a)修正后的谱线;(b)1550 nm 附近谱线细节

Fig. 7 Spectrum of HCN $2\nu_3$. (a) Corrected spectrum; (b) the details of absorption line near 1550 nm

吸收程的长度越长,空气吸收室的吸收强度越大^[15],在实际测量中可以采用折叠光路技术在不改变空气吸收室体积的情况下提高本方案对弱振转吸收谱线的测试灵敏度^[16, 17]。

4 结 论

HCN 近红外吸收谱线的测量对光学计量、激光器稳频、光通信和分子光谱学等方面有重要的意义。通常的测量方法有采用白光光源的经典光吸收法和采用要调谐激光器的扫描法,二者各有缺陷。本文采用 SFS 设计了一个针对 HCN 分子 1550 nm 区域的谱线测量装置,实现了对 13.332 kPa 气压下 $H^{13}C^{14}N$ 气体分子 $2\nu_3$ 振动带精细结构的准确测量,相比前两种方法,测量装置结构简单,测试过程效率高,是一种在实验室条件下快速获取分子吸收谱线的有效方法。

参 考 文 献

- 1 H. G. Park, M. Dignonnet, G. Kino. Er-doped superfluorescent fiber source with a ± 0.5 -ppm long-term mean-wavelength stability[J]. *J. Lightwave Technol.*, 2003, **21**(12): 3427~3433
- 2 D. M. Dagenais, L. Goldberg, R. P. Moeller *et al.*. Wavelength stability characteristics of a high-power, amplified superfluorescent source[J]. *J. Lightwave Technol.*, 1999, **17**(8): 1415~1422
- 3 M. Maroncelli, G. A. Hopkins, J. W. Nibler *et al.*. Coherent Raman and infrared spectroscopy of HCN complexes in free jet expansions and in equilibrium samples[J]. *J. Chem. Phys.*, 1985, **83**(5): 2129~2140

- 4 D. H. Rank, G. Skorinko, D. P. Eastman *et al.*. Vibration-rotation spectra of HCN[J]. *J. Opt. soc. Am.*, 1960, **50**(5): 421~432
- 5 Jin Jie, Guo Shuguang, Wang Hongjie *et al.*. External-cavity diode laser at 1.5 μm with saturated absorption frequency stabilization[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2000, **37**(3): 13~17
金 杰, 郭曙光, 王宏杰 等. 1.5 μm 波段饱和吸收稳频外腔半导体激光器[J]. *激光与光电子学进展*, 2000, **37**(3): 13~17
- 6 Li Ang, Xie Pinhua, Liu Wenqing *et al.*. Monitoring of total emission volume from pollution sources based on passive differential optical absorption spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(9): 1537~1542
李 昂, 谢品华, 刘文清 等. 被动差分光学吸收光谱法监测污染源排放总量研究[J]. *光学学报*, 2007, **27**(9): 1537~1542
- 7 Xu Kezun. *Advanced Atomic and Molecule Physics* [M]. Beijing: Science Press, 2006. 150~153
徐克尊. *高等原子分子物理学*[M]. 北京: 科学出版社, 2006. 150~153
- 8 Xia Huirong, Wang Zugeng. *Molecule Spectroscopy and Laser Spectroscopy Introduction* [M]. Shanghai: Huadong Normal University Press, 1989. 67~114
夏慧荣, 王祖庚. *分子光谱学和激光光谱学导论*[M]. 上海: 华东师范大学出版社, 1989
- 9 Li Ning, Yan Jianhua, Wang Fei *et al.*. Effect of linewidth on measurement of CO_2 by wavelength modulation absorption spectrometry using tunable diode laser[J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(10): 1567~1572
李 宁, 严建华, 王 飞 等. 光谱线宽对可调谐激光调制吸收光谱技术测量 CO_2 浓度的影响[J]. *中国激光*, 2008, **35**(10): 1567~1572
- 10 K. R. German, W. S. Gornall. Photoacoustic spectroscopy of the ν_3 band of HCN[J]. *J. Opt. soc. Am.*, 1981, **71**(12): 1452~1457
- 11 R. M. Badger, J. L. Binder. Absorption bands of hydrogen cyanide gas in the near infrared [J]. *Phys. Rev.*, 1931, **37**: 800~807
- 12 A. E. Douglas, D. Sharma. Rotation-vibration spectra of diatomic and simple polyatomic molecules with long absorbing

- paths[J]. *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**(3): 448~458
- 13 J. L. Hall, L. Holberg, T. Baer *et al.*. Optical heterodyne saturation spectroscopy[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1981, **39**(9): 680~682
- 14 J. M. Vreede, S. C. Mehrotra, A. Tal *et al.*. Frequency modulation detection and its application to absorption line shape parameters[J]. *Appl. Spectrosc.*, 1982, **36**(3): 227~235
- 15 Wang Jian, Huang Wei, Gu Haitao *et al.*. Gas temperature measurement with tunable diode laser absorption spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(9): 1639~1642
王 健, 黄 伟, 顾海涛等. 可调谐二极管激光吸收光谱法测量
气体温度[J]. *光学学报*, 2007, **27**(9): 1639~1642
- 16 M. Longsheng, J. L. Hall. Optical heterodyne spectroscopy enhanced by an external optical cavity: toward improved working standards[J]. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1990, **26**: 2006~2012
- 17 Zang Erjun, Cao Jianping, Li Ye *et al.*. 532 nm iodine molecular optical frequency standards[J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(2): 203~208
臧二军, 曹建平, 李 焯等. 532 nm 碘分子光频标[J]. *中国激光*, 2007, **34**(2): 203~208