

光腔衰荡光谱方法测量分子的高精密谱线参数

谈艳^{1,2,3}, 王进^{1,2}, 陶雷刚^{1,2}, 孙羽^{1,2}, 刘安雯^{1,2}, 胡水明^{1,2*}

¹中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家研究中心, 安徽 合肥 230026;

²中国科学技术大学能源材料化学协同创新中心, 安徽 合肥 230026;

³Harvard-Smithsonian Center for Astrophysics, Atomic and Molecular Physics Division, Cambridge, MA 02138, USA

摘要 分子吸收光谱数据, 包括谱线的位置、强度、压力位移系数及展宽系数等, 是研究温室效应、大气环境监测以及星际气体探测等应用的基本参考。随着激光技术的飞速发展, 光腔衰荡光谱技术以其极高的探测灵敏度和测量精度, 被广泛应用于分子光谱测量。结合各种复杂精密光谱线型, 可以获得大量可靠的高精度光谱数据参数。这些结果被用于更新光谱数据库, 甚至是检验基本物理定律和常数。主要介绍光腔衰荡光谱测量方法, 特别是结合激光锁频技术的精密测量技术, 并以一氧化碳、氢分子泛频振转光谱测量为例, 介绍其在精密分子光谱参数测量中的应用。

关键词 光谱学; 分子光谱; 红外光谱; 精密测量

中图分类号 O433.1

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201845.0911002

Precise Parameters of Molecular Absorption Lines from Cavity Ring-Down Spectroscopy

Tan Yan^{1,2,3}, Wang Jin^{1,2}, Tao Leigang^{1,2}, Sun Yu^{1,2}, Liu Anwen^{1,2}, Hu Shuiming^{1,2*}

¹Hefei National Laboratory for Physical Science at the Microscale, Collaborative Innovation Center of Chemistry for Energy Materials, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China;

²Collaborative Innovation Center of Chemistry for Energy Materials, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China;

³Harvard-Smithsonian Center for Astrophysics, Atomic and Molecular Physics Division, Cambridge, MA 02138, USA

Abstract Spectral parameters of molecular absorption lines, including positions, intensities, pressure-induced shift and broadening coefficients, are basic data for various applications, such as greenhouse effect and the atmospheric environment, and gas detection in the interstellar space. Along with the fast development of laser techniques, the cavity ring-down spectroscopy (CRDS) becomes a widely applied technique used for molecular spectroscopy, owing to its high sensitivity and high precision. Combined with the application of precise line profile models, CRDS has been used to retrieve numerous reliable and precise spectral data. These results have been integrated in spectral databases, and even used in testing fundamental physical laws and constants. Here a review of the CRDS method and its application in precision spectroscopy of molecules is given, in particular, using frequency-locked lasers. The studies of the high overtones of carbon monoxide and hydrogen are presented as examples of such applications.

Key words spectroscopy; molecular spectroscopy; infrared spectroscopy; precision measurement

OCIS codes 300.6390; 300.6340

1 引 言

分子光谱不仅可以表征分子的内部结构, 同时还可以反映分子与周围环境的相互作用关系。红外

波段的分子振转光谱谱线包含了许多重要的信息, 如谱线的中心频率反映分子的上下振转态之间的能级间隔; 谱线的强度正比于跃迁几率, 对应于分子的跃迁偶极矩(或多极矩); 谱线的线宽包含了各种不

收稿日期: 2018-04-20; 修回日期: 2018-05-23; 录用日期: 2018-06-14

基金项目: 国家自然科学基金(91436209, 21473172, 21688102)、中国科学院 B 类战略性先导科技专项(XDB21020100)

* E-mail: smhu@ustc.edu.cn

同的展宽效应,例如分子间的碰撞效应等。通过发展高灵敏度高精度光谱实验技术来测量分子吸收谱线,并且选择合适的光谱线型加以分析,可以获得高精度的光谱参数,用以测定分子结构性质、检验基本定律甚至测量基本物理常数;或者应用于大气吸收模拟、温室气体分析、痕量气体探测等。这些不同分子的光谱参数信息被人们采集整合并收录于光谱数据库中,比如目前被人们所熟知的分子光谱数据库 HITRAN (www.hitran.org) 中收录了 49 个分子跃迁谱线的光谱参数信息,同时还包括了超过 300 个不同分子的吸收截面^[1]。这些光谱数据被广泛用于大气遥感探测、环境检测、天文探索等领域。

测量分子在特定频率范围内的吸收光谱,其光谱吸收系数可以表示为在谱线中心频率 ν 附近的归一化线型函数 F 与分子谱线强度 K 的乘积,其中 F 为严格收敛归一化的线型函数。由于谱线的线宽存在不同的加宽物理机制(自然加宽、多普勒加宽、碰撞加宽等),因此在实际测量过程中分子的谱线线宽随着压力的增加、温度的改变而产生展宽,同时也会因不同展宽效应之间的耦合,除了由简单卷积形成的 Voigt 线型外,产生 Dicke 压窄效应或者速度依赖效应,并由此发展衍生出其他复杂光谱线型,如软球碰撞线型 Galatry^[2]、硬球碰撞线型 Rautian^[3]、速度依赖的 Voigt 线型^[4]、Hartmann-Tran 线型^[5-6]等。

在利用特定光谱线型来拟合实验测量光谱的过程中,包含了通用光谱参数(谱线线宽、中心位置、积分面积即谱线强度)和特定线型参数(压窄系数、弛豫几率等),其中谱线的展宽、压窄、位移等参量都与测量气体压力呈线性关系,因此也被表示为展宽系数、压窄系数、位移系数。这些参数往往需要通过拟合光谱来得到,由于拟合过程中这些参数间存在明显的相关关系,因此需要详细分析拟合结果的精度以及可靠性。所获得的高精密光谱参数具有广泛的应用意义。例如,精密测量氢分子的电四极矩跃迁频率,能够检验相对论效应以及高阶量子电动力学(QED)修正,甚至验证质子-电子质量比等基本物理常数^[7];大气分子的光谱参数可用来模拟地表大气吸收,比如在大气遥感探测中模拟地表二氧化碳吸收截面,从而通过模拟光谱与卫星采集数据的比对来获得 CO₂ 排放数据^[8]或者是通过高分辨大气吸收光谱来研究大气吸收截面及其主要组分^[9];以及应用于一些气体环境组分的在线监测,如利用二极管激光

吸收光谱测量 CO 浓度^[10]或者基于差分吸收光谱测量 NH₃ 和 SO₂ 浓度研究^[11]等。

这些复杂精密的光谱线型的出现,也对分子吸收光谱的精密测量提出了更高的要求。目前 HITRAN 等光谱数据库中的红外光谱数据主要来自于过去几十年中傅里叶变换光谱方法测量得到的结果,由于测量信噪比的限制,在谱线强度、线型方面的精度一般在 1% 水平,并不能满足很多应用方面(例如 CO₂ 监测)的需要。而光腔衰荡光谱(CRDS)技术近年来得到很大的发展,并在精密光谱测量方面展现出极大的优势。本文主要介绍基于光腔衰荡光谱技术的分子光谱精密测量方法,以及其在测定吸收光谱频率、强度、线型等方面的应用,并对其未来的发展进行展望。

2 光腔衰荡光谱实验方法

2.1 光腔衰荡光谱原理

对于一定频率、一定强度的光源,通过线性吸收介质之后,强度会随着吸收介质的长度呈指数衰减,即 Lambert-Beer 定律,

$$I = I_0 \exp(-aL), \quad (1)$$

式中 I_0 是入射光的强度, I 是穿过长度为 L 的吸收介质后的出射光的强度, a 是介质在单位长度上的吸收系数,与光源的频率相关。从(1)式可以看出,在 a 一定的情况下, L 越大,介质对光源的吸收比例就越大。

光腔衰荡光谱技术也是一种测量直接吸收的方法^[12-17]。其原理是,样品吸收池由两块反射率很高的反射镜组成,可以看作是一个法布里-珀罗标准具(FPI)。当激光频率与标准具共振时,标准具内的激光强度显著增大,出射端的激光功率也会随之变大;当出射激光功率达到设定的阈值时,主动关断入射激光,这时腔内的激光强度不会立刻消失,而是随着时间衰荡到零,称作衰荡曲线,即

$$P = P_0 \exp(-t/\tau), \quad (2)$$

式中 P_0 为关断激光时衰荡曲线最高点的激光功率, t 是衰荡曲线的时间常数,也叫衰荡时间。由于反射镜的反射率很高,因此激光在两个反射镜之间来回反射,每经过一次反射(假定两片反射镜的反射率相同),由于反射镜的透射以及介质的吸收,光腔的损耗为 $1 - R + aL$,因此衰荡时间可以看作是光子在光腔内传播的时间,表示为

$$\tau = \frac{L}{c(1 - R + aL)}. \quad (3)$$

根据(3)式,如果测得没有样品吸收时的衰荡时间 t_0 以及有样品吸收时的衰荡时间 t ,就可以得到样品的吸收系数 α ,即

$$\alpha(\nu) = \frac{1}{c\tau(\nu)} - \frac{1}{c\tau_0}, \quad (4)$$

式中 t_0 只与反射镜的反射率 R 以及吸收池的长度 L 有关。

光腔衰荡光谱技术以其灵活多变的实验方式,在实际光谱测量中获得极大的拓展。其中, Hodges 等采用参考激光锁腔的方式发展出了稳频光腔衰荡光谱(FS-CRDS),并将其用于诸多重要的大气小分子包括 CO_2 , CO , O_2 , CH_4 等的高精密吸收光谱的测量,同时采用各类复杂光谱线型包括 SDV, SDNGP, HTP 等光谱线型拟合分析测量数据,得到了一系列与之相对应的线型参数^[18-28]。

Mikhailenko 等^[29-30]将激光光梳与光腔衰荡光谱联用发展出 CA-CRDS,并测量了 H_2O 分子在 $6667 \sim 7443 \text{ cm}^{-1}$ 和 $7443 \sim 7921 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的 6 个不同同位素分子 (H_2^{16}O , H_2^{17}O , H_2^{18}O , HD^{16}O , HD^{17}O 和 HD^{18}O) 的吸收谱线。同时,该组还利用 FP 腔标准具与光腔衰荡光谱联用的方法测量了很多重要大气分子如 H_2O , CO_2 , O_2 , CH_4 , N_2O 等的高精密吸收光谱以及水分子的连续吸收等^[31-38]。此外, Lin 等^[24,39]也采用稳频光腔衰荡光谱技术测量了甲烷分子的 $2n3$ 谱带的 R9F1 和 R9F2 谱线的高精密吸收光谱,并且通过 VP, NGP, SDVP, SDNGP, HTP 等多种复杂高精密光谱线型以协同拟合的方式解析测量光谱,获得了多组不同光谱线型参数。以下将介绍本研究所发展的激光频率锁定的光腔衰荡光谱(LL-CRDS)技术。

2.2 LL-CRDS 技术

窄线宽的激光入射到 FPI 腔时,只有当激光的频率和光腔的纵模共振时,才可能进入光腔。只有这样才能实现基于窄线宽激光的 CRDS 测量。此时可以调制激光的频率或者光腔的长度,随机性地产生共振,但效率较低。比较好的办法是将窄线宽激光频率和光腔锁定在一起,即所谓的激光频率锁定的光腔衰荡光谱^[40-41]。利用 PDH 锁频技术,将激光与光腔锁定在一起,如图 1 所示。

当激光频率锁定在光腔上之后,腔内激光功率会显著增强,光腔的精细度、光腔的反射、透射以及腔内功率增强倍数可以计算得到^[42],即

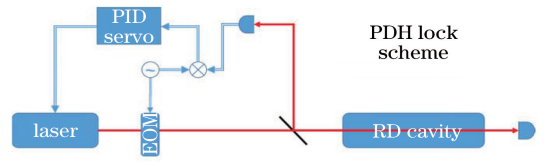


图 1 PDH 锁定原理

Fig. 1 Principle of PDH locking

$$\begin{cases} F = \frac{2\pi}{T_{\text{out}} + T_{\text{in}} + L_{\text{out}} + L_{\text{in}} + 2\alpha L} \\ R = \frac{P_r}{P_{\text{in}}} = \left(\frac{T_{\text{out}} - T_{\text{in}} + L_{\text{out}} + L_{\text{in}} + 2\alpha L}{T_{\text{out}} + T_{\text{in}} + L_{\text{out}} + L_{\text{in}} + 2\alpha L} \right)^2 \\ T = \frac{P_t}{P_{\text{in}}} = \left(\frac{4T_{\text{out}}T_{\text{in}}}{T_{\text{out}} + T_{\text{in}} + L_{\text{out}} + L_{\text{in}} + 2\alpha L} \right)^2 \\ \epsilon = \frac{P_c}{P_{\text{in}}} = \left(\frac{4T_{\text{in}}}{T_{\text{out}} + T_{\text{in}} + L_{\text{out}} + L_{\text{in}} + 2\alpha L} \right)^2 \end{cases}, \quad (5)$$

式中 F 为光腔精细度, R 和 T 为光腔与激光共振时的反射率和透射率, ϵ 为腔内功率增强倍数, T_{in} 、 T_{out} 分别为进、出光腔侧的高反镜透射率, L_{in} 、 L_{out} 为相应高反镜的损耗。

激光与光腔锁定在一起之后,衰荡事件是通过不断切断入射激光来实现的。为了保证激光锁频的稳定性,将激光光束分为两路,一路用来锁定激光到频率 ν_0 ,另一路通过声光调制器反复开关,产生衰荡曲线,用于光谱测量。两路激光使用不同的偏振,减小相互干扰,独立进行探测。在第二路中间插入电光调制器等光学元件,调节边带驱动频率,使激光边带频率与光腔纵模匹配,如图 2 所示,探测激光的频率可以由以下公式计算得到,即

$$\nu = \nu_0 + f_{\text{EOM}} + f_{\text{AOM}} + f_{\text{B}}, \quad (6)$$

式中 f_{EOM} , f_{AOM} 和 f_{B} 分别标示为 EOM 频率, AOM 频率以及相位锁定的频率。

当激光与光腔锁定之后,小范围扫描光纤电光调制器的边带频率,同时测量 RD 光腔的透射信号,就可以得到光腔的纵模信号,图 3 是测量得到的其中一个纵模的透射信号。采用洛伦兹线型拟合得到光腔纵模的中心相对频率,以及纵模线宽。从图中可以看出,纵模线宽测量值与基于光腔精细度所计算得到的值吻合。另外,通过测量不同纵模的相对频率 ν_m 、 ν_{m+n} ,以及纵模间隔数 n ,就可以得到光腔的自由光谱范围(FSR),即

$$\nu_{\text{FSR}} = (\nu_{m+n} - \nu_m) / n. \quad (7)$$

利用上述方法精确测量光腔的 FSR,光谱测量时调节激光扫描步进和 FSR 一致,即可实现光谱的大范围扫描。

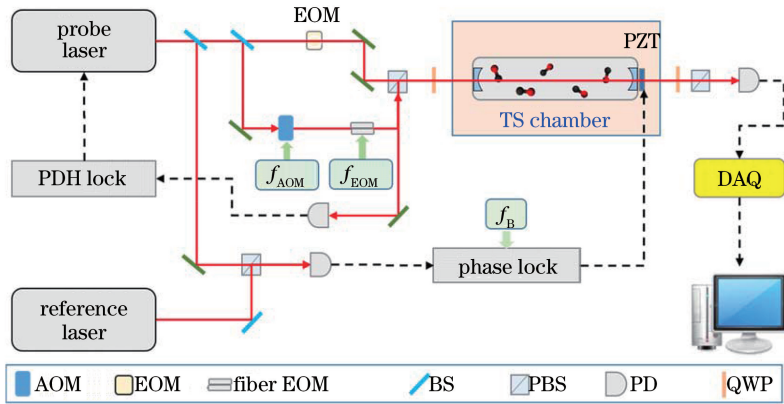


图 2 激光频率锁定的光腔衰荡光谱装置结构图

Fig. 2 LL-CRDS experimental setup

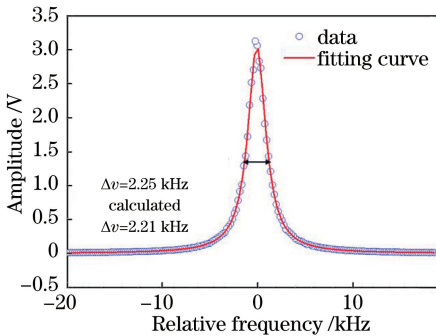


图 3 激光光腔纵模测量

Fig. 3 Measurement of cavity longitudinal mode

当激光锁定在光腔上之后,激光的频率会随着光腔的漂移而不断变化,因此想要得到主激光的频率,需要已知的频率作参考,比如已知精确测量的原子跃迁线^[43-45]或参考激光(如光频梳)等,如图 2 所示。

光学频率梳由锁模脉冲激光产生,锁模之后的脉冲激光在频率上是一系列间隔相等的梳齿,每个梳齿的频率可以表示为

$$f_n = N \times f_r + f_0, \quad (8)$$

式中 f_r 是梳齿的间隔频率,即重复频率; f_0 是梳齿的偏置频率。当 f_r 和 f_0 都锁定之后,每个梳齿的频率就是确定的,其稳定性由光频梳的微波参考源来决定。而探测激光的频率 ν_0 则可以通过测量其与光频梳的拍频 f_b 来得到,即 $\nu_0 = f_n + f_b$ 。

3 CRDS 测量谱线参数

高灵敏、高分辨的激光光腔衰荡光谱技术的发展,使得分子光谱的测量精度大大提高,新增的海量精密分子光谱数据带来了更多的问题与挑战。在实际光谱测量分析过程中,光谱线型将直接影响测量拟合得到的实验结果,而光谱线型会随着压力温度

的不同而演变出多种复杂光谱线型。在极限零压条件下,只存在由分子热运动所产生的多普勒展宽;而在极低压力条件,通常是考虑压力小于 1 torr (1 torr=133.32 Pa)的情况下,分子的平均碰撞自由程远远大于分子的吸收辐射波长,此时仍旧是多普勒效应占据主导;而在高压条件,通常指大于几个大气压的情况下,分子的碰撞展宽远远大于多普勒展宽,此时由碰撞效应占据主导,谱线的线宽与压力呈现完全的线性关系。但是在实际大气测量关心的范围,即低压与高压的过渡区域,不仅存在多普勒展宽以及碰撞展宽,还存在着更为复杂的 Dicke 压窄效应以及分子运动速率对弛豫几率耦合作用所带来的速度依赖效应。因此,在这一过渡区域内,通常也正是所研究的实验压力范围内,由不同展宽机制以及其协同作用所导致的谱线线型变得更为复杂难辨,目前还没有任何一种光谱线型模型可以适用于所有压力范围,这也是目前精密光谱测量中的难点。越来越多的计算以及实验被用以验证不同光谱线型对于光谱参数的影响,同时也带来了更多的研究挑战。

激光光腔衰荡光谱装置不仅具备了高频率精度与高测量灵敏度,而且具有灵活的实验可测量压力区间、可实现稳定的温度条件,这为精密分子光谱测量提供了可靠的实验保障。基于该方法,测量了诸多大气小分子比如水分子、二氧化碳、一氧化碳、氢分子等的红外吸收光谱,并且通过合理的光谱线型分析,获得了最终的光谱参数信息,包括谱线的频率位置以及压力位移,吸收强度以及展宽参数。

3.1 光腔衰荡光谱测量一氧化碳分子高泛频振转跃迁

一氧化碳分子作为大气碳氧循环的重要组成部分之

一,是非常重要的示踪分子,在大气遥感领域具有极其广泛的研究意义;同时它也是宇宙中除了氢分子之外含量最高的分子,在天文观测中常用一氧化碳分子的吸收光谱来直接观测星盘密度温度等信息,对于研究行星形成及发展以及行星大气组分都具有极其重要的研究意义。因此,近年来随着激光光谱技术的飞速发展,各种光谱技术手段都被用于测量一氧化碳分子的谱线位置、吸收强度、压力位移、压力展宽等光谱信息。此前一氧化碳振转光谱测得的最高阶振动态为 $V=5$ 在 0.96 mm 附近的第四泛频跃迁,是由 Chung 等^[46]采用光腔衰荡光谱技术和拉曼脉冲染料激光测量得到的,其测量谱线位置精度仅为 0.1 cm^{-1} 。由于一氧化碳 $V=6$ 的第五泛频跃迁谱带的吸收强度极弱,从未被实验测量过。其利用激光光腔衰荡光谱技术实验测量获得了一氧化碳第五泛频的弱吸收光谱谱线信息。同样由于谱带吸收强度极弱,在实验压力条件下的测量光谱信噪比并不足,因此依旧采用 Voigt 线型来拟合分析光谱。图 4 所示为该谱带中 $R(5)$ 跃迁谱线在不同测量压力 ($22.5\sim 81.8\text{ kPa}$) 条件下的吸收光谱,其谱线拟合残差与基线基本一致,在拟合过程中固定多普勒加宽,获得谱线的相对位置(包含了压力位移信息)、积分面积、洛伦兹线宽等光谱参数,而后通过这些光谱参数与压力的线性关系,获得最终的谱线绝对位置、压力位移系数、谱线的强度以及压力加宽系数。图 5 所示为拟合获得的一氧化碳谱线的压力位移系数、压力加宽系数与转动角动量子数 J 的关系。最终通过对实验测量谱线的拟合分析,获得了一氧化碳第五泛频共 32 条吸收谱线的光谱参数信

息^[47],并且与来自 HITRAN 数据库工作组的 Li 等^[48]合作,通过高精度的实验测量值来优化半经验 DMF 计算得到了一氧化碳分子及其同位素分子 ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$, $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{14}\text{C}^{16}\text{O}$, $^{14}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{14}\text{C}^{18}\text{O}$) 从基态到 $V=41$, $\Delta V\leq 11$, $J\leq 150$ 的所有振转跃迁谱线的光谱参数信息,其计算结果被应用于最新版的 HITRAN2016 之中^[1]。

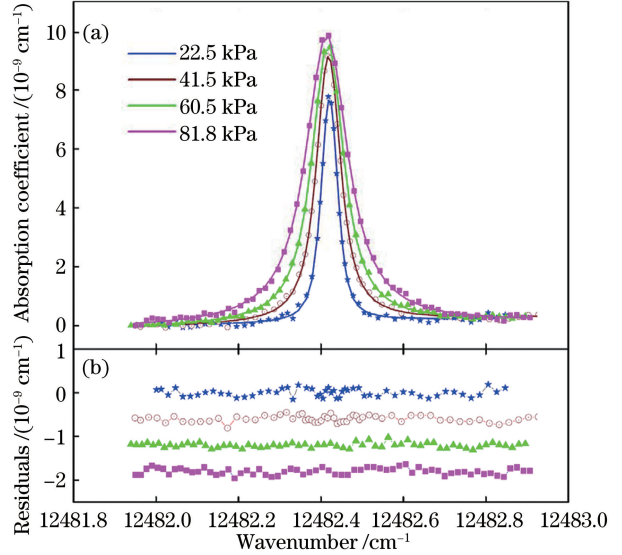


图 4 (a)不同压力下 0.8 mm 附近一氧化碳 $R(5)$ 跃迁谱线; (b)采用 Voigt 线型拟合光谱得到的拟合残差
Fig. 4 (a) $R(5)$ CO transition at 0.8 mm under different pressures; (b) residuals fitted from Voigt profile

3.2 光腔衰荡光谱测量氢分子的电四极矩跃迁

作为宇宙中含量最为丰富分子,氢分子对于天文学家了解宇宙早期形态、星系演化有着极其重要的意义;同时,作为最为简单的中性分子,氢分子振

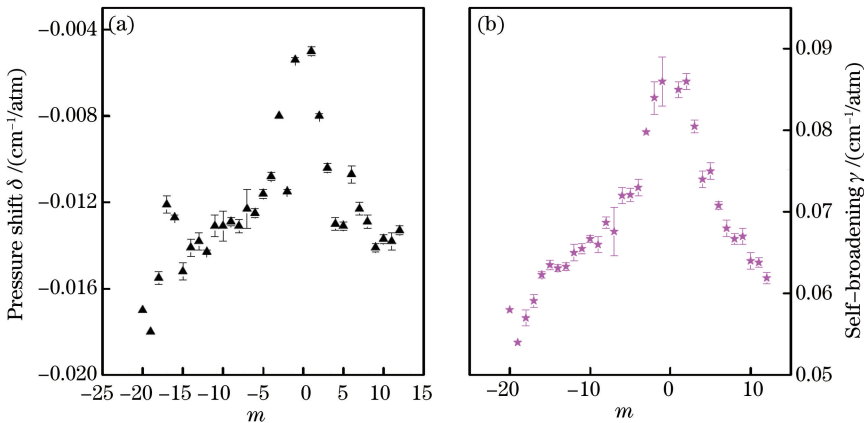


图 5 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 所有测量谱线对应的 (a) 压力位移系数和 (b) 自碰撞加宽系数, 其中 P 支谱线对应于 $m=-J$, R 支谱线对应于 $m=J+1$

Fig. 5 (a) Pressure shift coefficients and (b) self-broadening coefficients for $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ transitions with $m=-J$ for the P(J) lines and $m=J+1$ for the R(J) lines

转谱带的实验结果可以与采用量子从头计算法获得的计算结果精确吻合,从而使得氢分子的光谱测量成为了检验各种物理化学理论(如考虑了高阶相对论与量子电动力学修正的 QED 效应)的最佳研究体系。但是氢分子作为同核双原子分子,其核对称性限制导致其电偶极跃迁是禁戒的,在可见以及红外波段只存在极为微弱的电四极矩跃迁,这也极大地增加了实验的测量难度。对于采用量子从头计算法得到的氢分子解离能,其综合考虑了绝热与非绝热、相对论、高阶 QED 等修正,计算的相对精度可以达到 2.7×10^{-8} [49-52],而此前的实验测量得到的氢分子解离能可达 11 MHz(相对精度为 1×10^{-8}),并且非常有望提升至亚 MHz 以内 [53-57]。Komasa 等 [58] 通过考虑绝热与非绝热修正以及 QED 效应之后将氢分子的振转能级计算精度提高到了 $0.001 \sim 0.005 \text{ cm}^{-1}$; Salumbides 等 [59] 则通过实验测量氢分子的电子基态的最低振动态转动能级,采用特殊量子制备法得到了 J 高达 16 的高阶转动量子态,并实验测得氢分子的振转能级精度达 0.005 cm^{-1} ,从而直接地验证了 QED 效应。此外,氢分子谱线的绝对位置也可用以验证宇宙中的质子-电子质量比,Reinhold 等 [60] 通过测量氢分子的 Lyman 振转谱带获得了在 3.5 倍 σ 置信区间内的宇宙质子-电子质量比变化,其实验测量相对精度达 5×10^{-8} 。但是,因为氢分子的振转跃迁谱线间隔区间非常大,其光谱特征很不明显,同时计算结果也表明电四极辐射强度比通常的电偶极辐射弱约 9 个量级,因此对于每个振动谱带仅存在为数不多的微弱吸收谱线可以观测。

另外,氢分子光谱本身也极为独特,存在非常明显的分子扩散效应所导致的 Dicke 压窄效应,以及分子运动速率对弛豫几率的耦合作用所带来的速度依赖效应,使得光谱解析难度大大提高。得益于激光光腔衰荡光谱技术的高探测灵敏度以及高频率精度,测量了氢分子的第二泛频($V=3 \leftarrow 0$)内八条电四极矩跃迁谱线,并采用考虑了 Dicke 压窄效应的软球碰撞模型 Galatry 线型来解析光谱,从而获得了精确的光谱参数信息 [7]。图 6 所示为 39.8 kPa 条件下的氢分子第二泛频 $Q_3(1)$ 吸收谱线。可以看出,采用 Voigt 线型拟合,谱线的中心位置存在非常明显的 W-形拟合残差;采用考虑了速度依赖效率的 SDVP 线型拟合,依旧可以在中心位置处看到相对较小的 W-形残差。这表明此压力条件下的压力加宽小于多普勒加宽,速度依赖效应并非是造成谱线

压窄的主要原因。而采用考虑碰撞压窄效应的硬球碰撞模型 Rautian 和软球碰撞模型 Galatry 线型拟合的结果效果最好。通过细致综合比对拟合结果,可以看出 Galatry 线型拟合的结果要略优于 Rautian,因此最终实验结果均采用 Galatry 线型来拟合测量光谱。

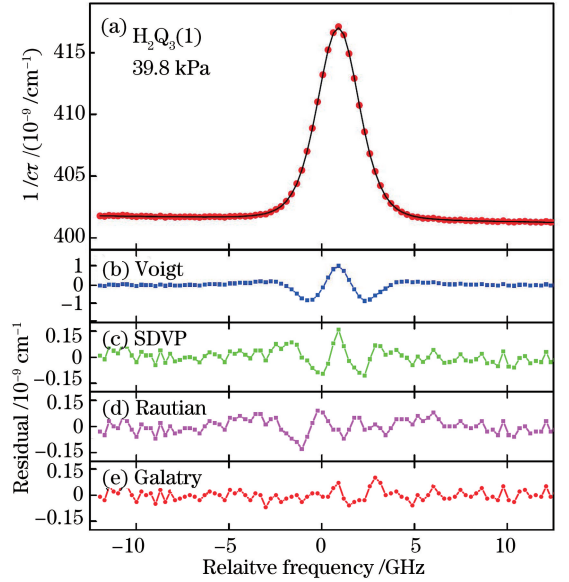


图 6 在 39.8 kPa 压力下采用不同线型拟合氢分子的 $Q_3(1)$ 跃迁谱线。(a) 圆点为实验测量得到的谱线,实线为采用 Galatry 线型拟合得到的谱线;(b)~(e)采用 Voigt, SDVP(速度依赖的 Voigt), Rautian, Galatry 线型拟合光谱得到的拟合残差

Fig. 6 $H_2 Q_3(1)$ transition at 39.8 kPa fitted with different profiles. (a) Experimental data (the dot line) fitted with Galatry profile (the solid line); residuals between Galatry profile and those from (b) Voigt; (c) SDVP; (d) Rautian; (e) Galatry profiles

图 7 给出了在不同压力条件下的 $Q_3(1)$ 吸收谱线,并通关过线性拟合实验谱线光谱参数包括谱线的相对位置以及积分面积与压力的关系,获得了谱线的绝对位置、压力位移系数以及谱线吸收强度等光谱参数信息。结合与理论结算值的比较,如图 8 所示,可以证明所测量谱线位置结果与考虑了高阶 QED 修正效应的计算结果非常之吻合,除了测量误差较大的 $S_3(4)$ 和 $S_3(5)$ 之外,其他谱线的误差均在 $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (15 MHz) 以内,仅为理论计算值精度 (75 MHz) 的 20%。

图 8 同时还给出了实验测量谱线的强度值与理论计算值的比值,对比可以看出,实验结果与计算值 [61] 非常吻合,其强度差值约为 $-5\% \sim -2\%$ (除去极弱的 $S_3(5)$ 以外),这也侧面说明了 Robie

等^[62-63]的实验强度值误差可能被低估。此实验测量氢分子电四极矩跃迁谱线的位置精度主要限制于激光器扫描所带来的非线性偏差,因此考虑将来采用CRDS与激光光梳联用的方式,应该能够将位置精

度提高至 kHz 量级,那么相应的相对精度可以达到 10^{-10} 量级。这对于进一步验证 QED 效应、甚至是测量质子-电子质量比具有重要的意义。

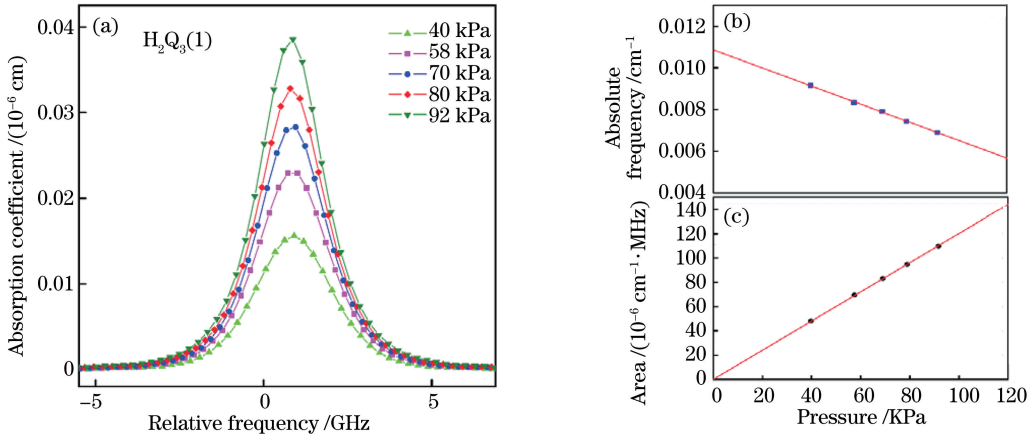


图 7 (a)不同压力下测得氢分子的 $Q_3(1)$ 跃迁谱线;(b)不同压力下谱线相对位置与样品压力的线性关系;(c)不同压力下谱线拟合得到积分面积与样品压力关系

Fig. 7 (a) $H_2 Q_3(1)$ transition measured with different pressures; (b) linear dependence of the relative line

positions with corresponding sample pressures; (c) linear dependence of the integral areas with corresponding sample pressures

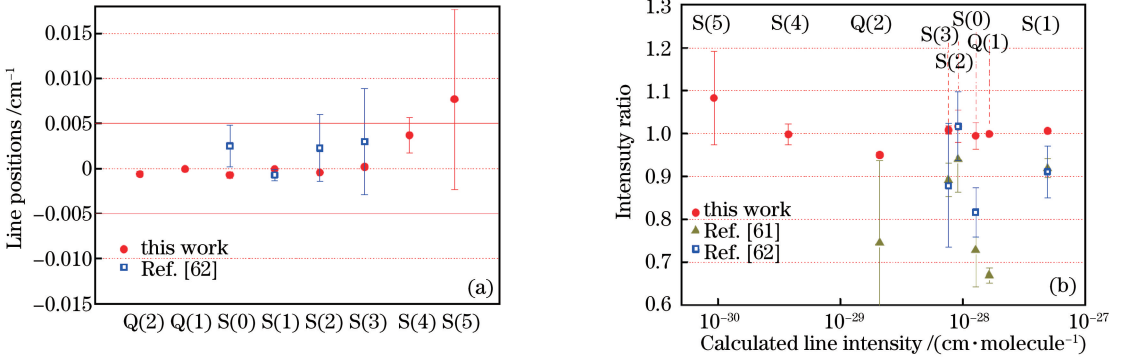


图 8 (a)测量得到谱线位置与计算值的比较,理论计算值来自文献[61],理论计算位置精度为 0.0025 cm^{-1} ;

(b)测量结果谱线强度值与计算值的比较理论计算值来自文献[61],精度为 0.1% ;另外实验测量值来自文献[62-63]

Fig. 8 (a) Line position comparison between this work and theoretical calculations from Ref. [61]; (b) line intensity comparison between this work and theoretical ones from Ref. [61] as well as other experimental results from Ref. [62-63]

3.3 光腔衰荡饱和吸收光谱测量一氧化碳第二泛频跃迁谱线位置

分子振转光谱的精密测量对于基本物理理论的研究意义重大。比如当分子的振转跃迁频率测量精度的提高,可以验证质子电子质量比及其稳定性^[64],甚至寻找手性分子中可能存在的弱相互作用导致的宇称破缺^[65-66]。由于分子振转跃迁具有超窄的自然线宽($\text{mHz} \sim \text{Hz}$)、对外界磁场不敏感、光谱覆盖范围宽等优点,使得分子振转跃迁可以作为方便的频率标准^[67-69],但前提是需要精密测量得到分子振转跃迁的跃迁频率。人们常用饱和吸收光谱方

法来精密测量原子或分子的跃迁频率^[44]。因为饱和吸收光谱消除了多普勒加宽,因此,可以得到相对精度更高的谱线跃迁频率。这种方法已经被用来测量很多分子的跃迁谱线,其中大部分都是在近红外波段,包括水分子 $H_2^{18}O$, $H_2^{17}O$ ^[70-71], 乙炔 $^{13}C_2H_2$ ^[72-75], $^{12}C_2H_2$ ^[76-80], 氨分子 NH_3 ^[81], 二氧化碳 $^{12}C^{16}O_2$ ^[82-83], 以及中红外波段的二氧化碳 $^{16}O^{12}C^{17}O$ ^[84], 甲烷分子 CH_4 ^[69], 一氧化二氮 N_2O ^[85], 甲酸分子 $HCOOH$ ^[86] 等,所得谱线频率的相对精度一般在 $10^{-10} \sim 10^{-11}$ 量级。

采用激光频率锁定的光腔衰荡光谱方法,测量

了 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 分子 $V=3\leftarrow 0$ 振动带的R(9)和R(10)两条跃迁谱线,实验光路如上图2所示。两条谱线的跃迁频率分别在 6383.09 cm^{-1} 和 6385.77 cm^{-1} 附近,吸收强度分别为 $2.03\times 10^{-23}\text{ cm/molecule}$ 和 $1.88\times 10^{-23}\text{ cm/molecule}$,饱和功率约 1.5 kW/cm^2 。实验过程中腔内激光功率在 $0.5\sim 3\text{ W}$ 范围内,腔内光斑半径约 0.76 mm ,饱和吸收光谱信号由扫描探测激光与参考激光的拍频频率 f_B 来实现。通过改变气体压力,测量该跃迁谱线的饱和吸收光谱,得到了如图9

所示的结果。

采用洛伦兹线型拟合饱和和吸收信号,可以得到谱线相关参数,比如位置、深度和线宽等。图10是变换气体压力测量得到的R(10)谱线的中心频率,其中红色数据点是时隔半年之后再次测量的结果。从测量结果中可以看出,在 $0.5\sim 1.5\text{ Pa}$ 压力范围内,谱线中心频率没有明显变化,说明在常压下($10^2\sim 10^5\text{ Pa}$)、通过多普勒展宽光谱测量所得到的CO分子的位移系数在低压下并不适用^[87-90]。

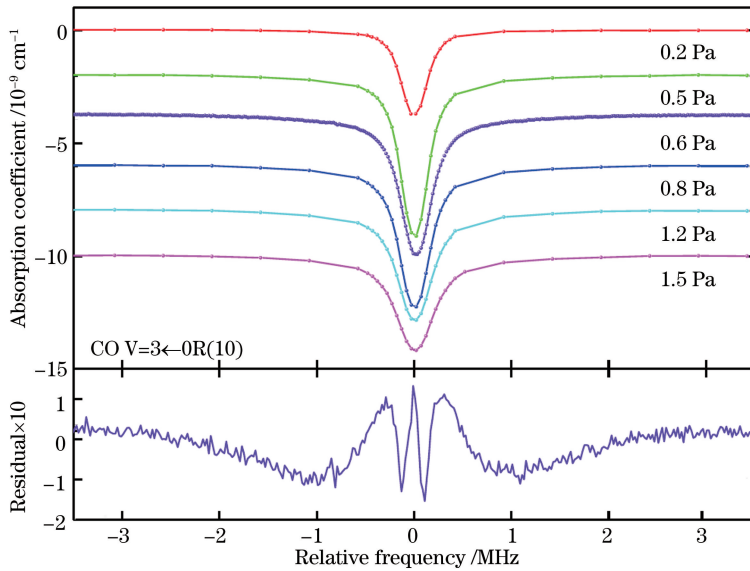


图9 一氧化碳R(10)谱线在0.2~1.5 Pa压力条件下的测量光谱谱线

Fig. 9 CO R(10) transition measured at the pressure range of 0.2-1.5 Pa

表1 CO分子跃迁频率测量误差分析

Table 1 Uncertainty analysis of frequency measurements for CO transition

kHz

Source	R(9)	R(10)	Uncertainty
Statistics	191,360,212,763.7	191,440,612,664.8	0.1
Reference COMB			0.4
f_{LOCK}			0.05
f_{EOM}			0.001
f_{AOM}			0.05
Pressure shift			0.2
Asymmetry from line shape			0.2
Second order Doppler	0.26	0.26	0.01
Total	191,360,212,764.0	191,440,612,665.1	0.5

误差分析如下:

1) 根据图10中的测量结果,统计之后平均值的不确定度约为0.1 kHz。

2) 激光频率由光梳校准,而光梳的微波参考源是GPS驯服的铷原子钟,其短期稳定性约为 1×10^{-11} ,长期稳定性约为 2×10^{-12} ,在 $1.57\text{ }\mu\text{m}$ 波段大约为0.4 kHz。

3) 激光与光梳进行相位锁定之后,监视拍频频率的波动约为0.05 kHz。

4) 光纤光电调制器外接铷原子钟作为频率参考,输出频率的准确度远大于 1×10^{-10} ,在输出频率GHz范围的条件下,不确定度远小于0.001 kHz。

5) 由于使用的是声光调制器微波驱动器,其输出频率随着温度变化会有一些的漂移,通过多次长

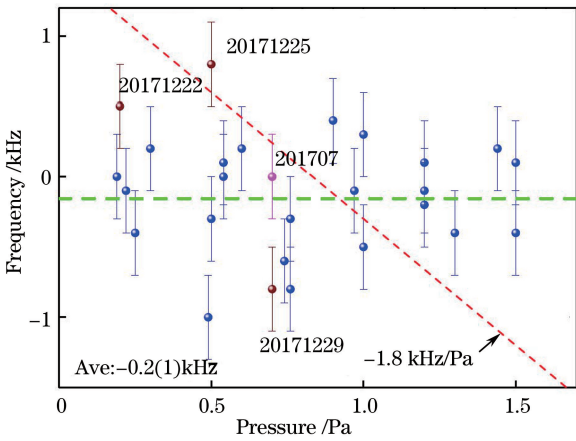


图 10 实验测量得到的 R(10)谱线的中心频率,其中红色数据值为时隔半年以后的再测结果值

Fig. 10 Measured frequency of CO R(10) transition at different pressures, and the red points are corresponding to the measurements done at half year later

时间测量,得到其准确频率值,不确定度约 0.05 kHz。

6) 在实验测量压力范围内,采用线性拟合得到压力位移系数为 (0.2 ± 0.2) kHz/Pa,此压力位移系数与之前文献的结果(1.9 kHz/Pa)相去甚远,目前还没有合理的解释,考虑到压力位移可能带来的偏差,估计约 0.2 kHz。

7) 饱和吸收光谱拟合过程中发现有明显的残差(幅度约 1%),说明洛伦兹线型并不适合用于拟合饱和吸收光谱,需要进一步的分析,根据光谱基线噪声评估,不对称带来的不确定度约 0.2 kHz。

8) 实验条件下 CO 分子的平均速度大约为 500 m/s,计算得到其二阶多普勒效应带来的位移约为 -260 Hz,其不确定度约为 10 Hz。

综合以上分析,R(9)、R(10)谱线的跃迁频率测定为 191,360,212,764.0(5) kHz 和 191,440,612,665.1(5) kHz,与之前的实验结果非常吻合^[90-91],但是精度约提高了 3 个量级。

4 结 论

分子红外吸收光谱数据对于基础研究以及大气吸收模拟、天文观测等实际应用都具有重要的意义。目前 HITRAN^[1]等常用光谱数据库中的分子红外光谱数据主要是傅里叶变换光谱测量得到,其精度往往不能满足像大气温室气体计量等重大应用的需要。近年来发展起来的光腔衰荡光谱技术具有极高的灵敏度,并结合高频率精度的激光技术,可以实现高精度的分子光谱测量。基于光腔衰荡光谱测量和

考虑分子碰撞压窄和速度依赖等效应的复杂线型分析,使得高精度的分子光谱参数研究成为可能。研究表明,基于激光锁频的光腔衰荡光谱技术,对分子吸收谱线线型测量精度可达万分之一以上的精度,这将对检验各种复杂的线型理论起到关键性的作用,从而可以更为深刻地认识分子碰撞效应。同时,由于这些线型适用范围和地球大气温度压力条件契合,相关的研究进展将提高大气相关测量和模型的精度。由于共振腔对光强的显著增强作用,因此只需要低功率的连续激光,就能实现对分子微弱的红外振转跃迁的饱和吸收光谱测量,将分子红外光谱测量频率精度提升到亚 kHz($\delta\nu/\nu \sim 10^{-12}$)水平。如果使用更为精密的时频参考,并结合调制测量技术进一步提高测量灵敏度,将有望将分子光谱测量频率精度提高到 10^{-13} 甚至更高的水平。这将在高精度频率参考、基本物理定律检验和基本物理常数测定等精密测量领域产生重要的影响。

参 考 文 献

- [1] Gordon I E, Rothman L S, Hill C, *et al.* The HITRAN2016 molecular spectroscopic database [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2017, 203: 3-69.
- [2] Galatry L. Simultaneous effect of Doppler and foreign gas broadening on spectral lines [J]. *Physical Review*, 1961, 122(4): 1218-1223.
- [3] Rautian S G, Sobel'man I I. The effect of collisions on the doppler broadening of spectral lines [J]. *Soviet Physics Uspekhi*, 1967, 9(5): 701-716.
- [4] Schreier F. Computational aspects of speed-dependent Voigt profiles [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2017, 187: 44-53.
- [5] Boone C D, Walker K A, Bernath P F. Speed-dependent Voigt profile for water vapor in infrared remote sensing applications [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2007, 105(3): 525-532.
- [6] Tennyson J, Bernath P F, Campargue A, *et al.* Recommended isolated-line profile for representing high-resolution spectroscopic transitions (IUPAC technical report) [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2014, 86(12): 1931-1943.
- [7] Tan Y, Wang J, Cheng C F, *et al.* Cavity ring-down spectroscopy of the electric quadrupole transitions of H₂ in the 784-852 nm region [J]. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 2014, 300(6): 60-64.
- [8] Oyafuso F, Payne V H, Drouin B J, *et al.* High

- accuracy absorption coefficients for the Orbiting Carbon Observatory-2 (OCO-2) mission: validation of updated carbon dioxide cross-sections using atmospheric spectra [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2017, 203: 213-223.
- [9] Wei H L, Wu C J, Gong Z B. High-resolution absorption spectra of real atmosphere at 1.315 μm [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2002, 14(1): 35-40.
魏合理, 邬承就, 龚知本. 1.315 μm 波长附近实际大气高分辨率吸收光谱[J]. *强激光与粒子束*, 2002, 14(1): 35-40.
- [10] Gao G Z, Cai T D. CO concentration measurement using multi-mode laser diode absorption spectroscopy near 1570 nm[J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, 36(5): 0530002.
高光珍, 蔡廷栋. 1570 nm 附近多模二极管激光吸收光谱 CO 浓度测量[J]. *光学学报*, 2016, 36(5): 0530002.
- [11] Yu M J, Liu M H, Dong Z R, *et al.* Study on measuring concentration of ammonia and sulphur dioxide by differential optical absorption spectrometry based on fast Fourier transform[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2015, 42(9): 0915001.
郁敏捷, 刘铭晖, 董作人, 等. 基于傅里叶变换的差分吸收光谱法测量 NH_3 和 SO_2 浓度的实验研究[J]. *中国激光*, 2015, 42(9): 0915001
- [12] Orr B J, He Y B. Rapidly swept continuous-wave cavity-ringdown spectroscopy [J]. *Chemical Physics Letters*, 2011, 512(1/2/3): 1-20.
- [13] O'Keefe A, Deacon D A G. Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources [J]. *Review of Scientific Instruments*, 1988, 59(12): 2544-2551.
- [14] Romanini D, Gambogi J, Lehmann K K. Cavity ring-down spectroscopy with CW diode laser excitation [C]. *Proceedings of 50th International Symposium on Molecular Spectroscopy*, 1995.
- [15] Romanini D, Kachanov A A, Sadeghi N, *et al.* CW cavity ring down spectroscopy [J]. *Chemical Physics Letters*, 1997, 264(3/4): 316-322.
- [16] Romanini D, Kachanov A A, Stoeckel F. Diode laser cavity ring down spectroscopy [J]. *Chemical Physics Letters*, 1997, 270(5/6): 538-545.
- [17] Schulz K J, Simpson W R. Frequency-matched cavity ring-down spectroscopy [J]. *Chemical Physics Letters*, 1998, 297(5/6): 523-529.
- [18] Yi H M, Liu Q N, Gameson L, *et al.* High-accuracy $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ line intensities in the 2 μm wavelength region measured by frequency-stabilized cavity ring-down spectroscopy [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2018, 206: 367-377.
- [19] Drouin B J, Benner D C, Brown L R, *et al.* Multispectrum analysis of the oxygen A-band [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 2017, 186: 118-138.
- [20] Robichaud D J, Hodges J T, Lisak D, *et al.* High-precision pressure shifting measurement technique using frequency-stabilized cavity ring-down spectroscopy [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2008, 109(3): 435-444.
- [21] Reed Z D, Hodges J T. Line shape parameters of helium-broadened $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ transitions in the 3 \rightarrow 0 overtone band near 1.57 μm [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2017, 203: 300-308.
- [22] Ngo N H, Lin H, Hodges J T, *et al.* Spectral shapes of rovibrational lines of CO broadened by He, Ar, Kr and SF 6: a test case of the Hartmann-Tran profile [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2017, 203: 325-333.
- [23] Long D A, Fleisher A J, Liu Q, *et al.* Ultra-sensitive cavity ring-down spectroscopy in the mid-infrared spectral region [J]. *Optics Letters*, 2016, 41(7): 1612-1615.
- [24] Lin H, Reed Z D, Sironneau V T, *et al.* Cavity ring-down spectrometer for high-fidelity molecular absorption measurements [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2015, 161: 11-20.
- [25] Long D A, Wójtcwicz S, Miller C E, *et al.* Frequency-agile, rapid scanning cavity ring-down spectroscopy (FARS-CRDS) measurements of the (30012) \leftarrow (00001) near-infrared carbon dioxide band [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2015, 161: 35-40.
- [26] Arbizu-Barrena Clara | Pozo-Vázquez David | Ruiz-Arias José A | *et al.* Macroscopic cloud properties in the WRF NWP model: An assessment using sky camera and ceilometer data [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2015, 120(19): 10297-10312.
- [27] Robichaud D J, Hodges J T, Brown L R, *et al.* Experimental intensity and lineshape parameters of the oxygen A-band using frequency-stabilized cavity ring-down spectroscopy [J]. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 2008, 248(1): 1-13.
- [28] Robichaud D J, Hodges J T, Masłowski P, *et al.* High-accuracy transition frequencies for the O_2 A-

- band[J]. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 2008, 251(1/2): 27-37.
- [29] Mikhailenko S N, Mondelain D, Karlovets E V, *et al.* Comb-assisted cavity ring down spectroscopy of ^{17}O enriched water between 6667 and 7443 cm^{-1} [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2018, 206: 163-171.
- [30] Mondelain D, Mikhailenko S N, Karlovets E V, *et al.* Comb-assisted cavity ring down spectroscopy of ^{17}O enriched water between 7443 and 7921 cm^{-1} . [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2017, 203: 206-212.
- [31] Čermák P, Karlovets E V, Mondelain D, *et al.* High sensitivity CRDS of CO_2 in the 1.74 μm transparency window. A validation test for the spectroscopic databases [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2018, 207: 95-103.
- [32] Mondelain D, Vasilchenko S, Čermák P, *et al.* The CO_2 absorption spectrum in the 2.3 μm transparency window by high sensitivity CRDS: (II) self-absorption continuum [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2017, 187: 38-43.
- [33] Karlovets E V, Campargue A, Kassı S, *et al.* Analysis and theoretical modeling of ^{18}O enriched carbon dioxide spectrum by CRDS near 1.35 μm : (II) $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ and $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2017, 191: 75-87.
- [34] Campargue A, Mikhailenko S N, Vasilchenko S, *et al.* The absorption spectrum of water vapor in the 2.2 μm transparency window: high sensitivity measurements and spectroscopic database[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2017, 189: 407-416.
- [35] Nikitin A V, Chizhmkova I S, Rey M, *et al.* Analysis of the absorption spectrum of $^{12}\text{CH}_4$ in the region 5855-6250 cm^{-1} of the $2\nu_3$ band[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2017, 203: 341-348.
- [36] Lukashvskaya A A, Kassı S, Campargue A, *et al.* High sensitivity cavity ring down spectroscopy of the $2\nu_1 + 3\nu_2 + \nu_3$ band of NO_2 near 1.57 μm . [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2017, 200: 17-24.
- [37] Richard L, Vasilchenko S, Mondelain D, *et al.* Water vapor self-continuum absorption measurements in the 4.0 and 2.1 μm transparency windows [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2017, 201: 171-179.
- [38] Vasilchenko S, Konefal M, Mondelain D, *et al.* The CO_2 absorption spectrum in the 2.3 μm transparency window by high sensitivity CRDS: (I) rovibrational lines [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2016, 184: 233-240.
- [39] Yang L, Lin H, Plimmer M D, *et al.* Lineshape test on overlapped transitions (R9F1, R9F2) of the $2\nu_3$ band of $^{12}\text{CH}_4$ by frequency-stabilized cavity ring-down spectroscopy [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2018, 210: 82-90.
- [40] Wang J, Sun Y R, Tao L G, *et al.* Comb-locked cavity ring-down saturation spectroscopy [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2017, 88(4): 043108.
- [41] Wang J, Sun Y R, Tao L G, *et al.* Communication: molecular near-infrared transitions determined with sub-kHz accuracy [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2017, 147(9): 091103.
- [42] Ma L S, Ye J, Dubé P, *et al.* Ultrasensitive frequency-modulation spectroscopy enhanced by a high-finesse optical cavity: theory and application to overtone transitions of C_2H_2 and C_2HD [J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 1999, 16(12): 2255.
- [43] Maric M, McFerran J J, Luiten A N. Frequency-comb spectroscopy of the D_1 line in laser-cooled rubidium [J]. *Physical Review A*, 2008, 77(3): 032502.
- [44] Ye J, Swartz S, Jungner P, *et al.* Hyperfine structure and absolute frequency of the $\text{Rb-}87\text{ }5\text{P}(3/2)$ state [J]. *Optics Letters*, 1996, 21(16): 1280-1282.
- [45] UdemTh, Reichert J, Hänsch T W, *et al.* Absolute optical frequency measurement of the cesium D_2 line [J]. *Physical Review A*, 2000, 62(3): 031801.
- [46] Chung C-Y, Ogilvie J F, Lee Y-P. Detection of vibration-rotational band 5-0 of $^{12}\text{C}^{16}\text{O } X^1\Sigma^+$ with cavity ringdown absorption near 0.96 μm [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2005, 109(35): 7854-7858.
- [47] Tan Y, Wang J, Zhao X Q, *et al.* Cavity ring-down spectroscopy of the fifth overtone of CO [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2017, 187: 274-279.
- [48] Li G, Gordon I E, Rothman L S, *et al.* Rovibrational line lists for nine isotopologues of the co molecule in the $X^1\Sigma^+$ ground electronic state [J]. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 2015, 216(1): 15.
- [49] Wolniewicz L, Simbotin I, Dalgarno A. Quadrupole

- transition probabilities for the excited rovibrational states of H_2 [J]. The Astrophysical Journal Supplement Series, 1998, 115(2): 293-313.
- [50] Piszczatowski K, Łach G, Przybytek M, *et al.* Theoretical determination of the dissociation energy of molecular hydrogen [J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2009, 5(11): 3039-3048.
- [51] Pachucki K, Komasa J. Leading order nonadiabatic corrections to rovibrational levels of H_2 , D_2 , and T_2 [J]. The Journal of Chemical Physics, 2015, 143(3): 034111.
- [52] Pachucki K, Komasa J. Rovibrational levels of HD [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2010, 12(32): 9188.
- [53] Sprecher D, Liu J J, Jungen C, *et al.* Communication: the ionization and dissociation energies of HD [J]. The Journal of Chemical Physics, 2010, 133(11): 111102.
- [54] Sprecher D, Jungen C, Ubachs W, *et al.* Towards measuring the ionisation and dissociation energies of molecular hydrogen with sub-MHz accuracy [J]. Faraday Discussions, 2011, 150: 51-70.
- [55] Zhang Y P, Cheng C H, Kim J T, *et al.* Dissociation energies of molecular hydrogen and the hydrogen molecular ion [J]. Physical Review Letters, 2004, 92(20): 203003.
- [56] Liu J J, Salumbides E J, Hollenstein U, *et al.* Determination of the ionization and dissociation energies of the hydrogen molecule [J]. The Journal of Chemical Physics, 2009, 130(17): 174306.
- [57] Liu J J, Sprecher D, Jungen C, *et al.* Determination of the ionization and dissociation energies of the deuterium molecule (D_2) [J]. The Journal of Chemical Physics, 2010, 132(15): 154301.
- [58] Komasa J, Piszczatowski K, Łach G, *et al.* Quantum electrodynamics effects in rovibrational spectra of molecular hydrogen [J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2011, 7(10): 3105-3115.
- [59] Salumbides E J, Dickenson G D, Ivanov T I, *et al.* QED effects in molecules: test on rotational quantum states of H_2 [J]. Physical Review Letters, 2011, 107(4): 043005.
- [60] Reinhold E, Buning R, Hollenstein U, *et al.* Indication of a cosmological variation of the proton-electron mass ratio based on laboratory measurement and reanalysis of H_2 spectra [J]. Physical Review Letters, 2006, 96(15): 151101.
- [61] Campargue A, Kassi S, Pachucki K, *et al.* The absorption spectrum of H : CRDS measurements of the (2-0) band, review of the literature data and accurate line list up to 35000 cm^{-1} [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011, 14(2): 802-815.
- [62] Robie D C, Hodges J T. Line positions and line strengths for the $3\leftarrow 0$ electric quadrupole band of $H_2 \Sigma_g^+$ [J]. The Journal of Chemical Physics, 2006, 124(2): 024307.
- [63] Bragg S L, Smith W H, Brault J W. Line positions and strengths in the H_2 quadrupole spectrum [J]. The Astrophysical Journal, 1982, 263: 999-1004.
- [64] Shelkovnikov A, Butcher R J, Chardonnet C, *et al.* Stability of the proton-to-electron mass ratio [J]. Physical Review Letters, 2008, 100(15): 150801.
- [65] Quack M, Stohner J, Willeke M. High-resolution spectroscopic studies and theory of parity violation in chiral molecules [J]. Annual Review of Physical Chemistry, 2008, 59: 741-769.
- [66] Tokunaga S K, Stoeffler C, Auguste F, *et al.* Probing weak force-induced parity violation by high-resolution mid-infrared molecular spectroscopy [J]. Molecular Physics, 2013, 111(14/15): 2363-2373.
- [67] Balling P, Fischer M, Kubina P, *et al.* Absolute frequency measurement of wavelength standard at 1542 nm: acetylene stabilized DFB laser [J]. Optics Express, 2005, 13(23): 9196-9201.
- [68] Foreman S M, Marian A, Ye J, *et al.* Demonstration of a HeNe- CH_4 -based optical molecular clock [J]. Optics Letters, 2005, 30(5): 570-572.
- [69] Okubo S, Nakayama H, Iwakuni K, *et al.* Absolute frequency list of the ν_3 -band transitions of methane at a relative uncertainty level of 10-11 [J]. Optics Express, 2011, 19(24): 23878-23888.
- [70] Gambetta A, Fasci E, Castrillo A, *et al.* Frequency metrology in the near-infrared spectrum of (H_2O)-O-17 and (H_2O)-O-18 molecules: testing a new inversion method for retrieval of energy levels [J]. New Journal of Physics, 2010, 12(10): 103006.
- [71] Lisak D, Hodges J T. High-resolution cavity ring-down spectroscopy measurements of blended H_2O transitions [J]. Applied Physics B, 2007, 88(2): 317-325.
- [72] Hong F L, Onae A, Jiang J, *et al.* Absolute frequency measurement of an acetylene-stabilized laser at 1542 nm [J]. Digest of the LEOS Summer Topical Meetings, 2005, 8030: 135-136.
- [73] Balling P. Absolute frequency measurement of wavelength standard at 1542nm: acetylene stabilized DFB laser [J]. Optics Express, 2005, 13(23): 9196-9201.
- [74] Edwards C S, Margolis H S, Barwood G P, *et al.* High-accuracy frequency atlas of (C_2H_2)-C-13 in the

- 1.5 μm region[J]. Applied Physics B, 2005, 80(8): 977-983.
- [75] Madej A A, Bernard J E, Alcock A J, *et al.* Accurate absolute frequencies of the $\nu_1 + \nu_3$ band of (C_2H_2)-C-13 determined using an infrared mode-locked Cr:YAG laser frequency comb[J]. Journal of the Optical Society of America B, 2006, 23(4): 741.
- [76] Gatti D, Gotti R, Gambetta A, *et al.* Comb-locked Lamb-dip spectrometer[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 27183.
- [77] Twagirayezu S, Cich M J, Sears T J, *et al.* Frequency-comb referenced spectroscopy of ν_4 - and ν_5 -excited hot bands in the 1.5 μm spectrum of C_2H_2 [J]. Journal of Molecular Spectroscopy, 2015, 316: 64-71.
- [78] Madej A A, Alcock A J, Czajkowski A, *et al.* Accurate absolute reference frequencies from 1511 to 1545 nm of the $\nu_1 + \nu_3$ band of $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ determined with laser frequency comb interval measurements[J]. Journal of the Optical Society of America B, 2006, 23(10): 2200-2208.
- [79] Edwards C S, Barwood G P, Margolis H S, *et al.* High-precision frequency measurements of the $\nu_1 + \nu_3$ combination band of $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ in the 1.5 μm region[J]. Journal of Molecular Spectroscopy, 2005, 234(1): 143-148.
- [80] Santamaria L, Sarno V D, Natale P D, *et al.* Comb-assisted cavity ring-down spectroscopy of a buffer-gas-cooled molecular beam [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18(25): 16715-16720.
- [81] Czajkowski A, Alcock A J, Bernard J E, *et al.* Studies of saturated absorption and measurements of optical frequency for lines in the $\nu_1 + \nu_3$ and $\nu_1 + 2\nu_4$ bands of ammonia at 1.5 μm [J]. Optics Express, 2009, 17(11): 9258-9269.
- [82] Burkart J, Sala T, Romanini D, *et al.* Communication: saturated CO_2 absorption near 1.6 μm for kilohertz-accuracy transition frequencies [J]. The Journal of Chemical Physics, 2015, 142(19): 191103.
- [83] Amy-Klein A, Vigué H, Chardonnet C. Absolute frequency measurement of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ laser lines with a femtosecond laser comb and new determination of the $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ molecular constants and frequency grid [J]. Journal of Molecular Spectroscopy, 2004, 228(1): 206-212.
- [84] Giusfredi G, Bartalini S, Borri S, *et al.* Saturated-absorption cavity ring-down spectroscopy [J]. Physical Review Letters, 2010, 104(11): 110801.
- [85] Ting W J, Chang C H, Chen S E, *et al.* Precision frequency measurement of N_2O transitions near 45 μm and above 150 μm [J]. Journal of the Optical Society of America B, 2014, 31(8): 1954-1963.
- [86] Bielsa F, Djerroud K, Goncharov A, *et al.* HCOOH high-resolution spectroscopy in the 9.18 μm region [J]. Journal of Molecular Spectroscopy, 2008, 247(1): 41-46.
- [87] Rothman L S, Gordon I E, Babikov Y, *et al.* The HITRAN2012 molecular spectroscopic database [J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2013, 130:4-50.
- [88] Swann W C, Gilbert S L. Pressure-induced shift and broadening of 1560-1630 nm carbon monoxide wavelength-calibration lines [J]. Journal of the Optical Society of America B, 2002, 19(10): 2461-2467.
- [89] Bordé C J, Hall J L, Kunasz C V, *et al.* Saturated absorption line shape: calculation of the transit-time broadening by a perturbation approach [J]. Physical Review A, 1976, 14(1): 236-263.
- [90] Picqué N, Guelachvili G. Absolute wavenumbers and self-induced pressure lineshift coefficients for the 3-0 vibration-rotation band of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ [J]. Journal of Molecular Spectroscopy, 1997, 185(2): 244-248.
- [91] Mondelain D, Sala T, Kassi S, *et al.* Broadband and highly sensitive comb-assisted cavity ring down spectroscopy of CO near 1.57 μm with sub-MHz frequency accuracy [J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2015, 154: 35-43.