

近红外外差光谱温室气体柱浓度的探测方法

邓昊^{1,2}, 杨晨光¹, 管林强^{1,2}, 许振宇¹, 姚路¹, 阚瑞峰^{1*}, 何亚柏^{1,2}

¹中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031;

²中国科学技术大学研究生院科学岛分院, 安徽 合肥 230026

摘要 搭建了一套以 1.57 μm 近红外半导体激光器作为本振光源的小型化被动式激光外差探测系统,并将其用于大气环境监测。为对该系统的性能进行评估,以窄线宽近红外外腔激光器出射的光作为信号光,与本振光混频,得到系统的带宽为 0.032 cm^{-1} ,最小可探测灵敏度为 25 pW,为光电探测器暗电流噪声功率的 1/68。利用该系统对大气 CO_2 太阳光谱信号进行测量,并反演了其中两条主要强吸收线所对应的体积分数,结果均约为 396×10^{-6} ,误差为 7.6×10^{-6} ,测量结果与实际整层大气中的 CO_2 柱浓度一致,验证了该系统的可行性。

关键词 大气光学; 近红外半导体激光器; 被动式激光外差探测系统; CO_2 太阳光谱; 柱浓度

中图分类号 O433

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201946.0311001

Measurement Method of Atmospheric Column Concentration of Greenhouse Gas Based on Near Infrared Heterodyne Spectroscopy

Deng Hao^{1,2}, Yang Chenguang¹, Guan Linqiang^{1,2}, Xu Zhenyu¹, Yao Lu¹,
Kan Ruifeng^{1*}, He Yabai^{1,2}

¹Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Science, Hefei, Anhui 230031, China;

²Science Island Branch of Graduate School, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China

Abstract A miniaturized passive laser heterodyne detection system is built for monitoring atmospheric environment with a near infrared diode laser operating at 1.57 μm as the local oscillator light source. In order to evaluate the performance of the system, we use light emitted by an external cavity laser with narrow linewidth as the signal light mixing with the local oscillator light. The bandwidth of the system is 0.032 cm^{-1} and the minimum detectable sensitivity is 25 pW, which is 1/68 of the dark current noise power of photodetector. CO_2 solar spectral signal is measured with the system. The volume fractions of two main absorption lines are inverted, and the values are all around 396×10^{-6} with measurement error of 7.6×10^{-6} . The measured results are consistent with the actual CO_2 column concentration in the whole atmosphere, and the feasibility of the system for atmospheric environment monitoring is verified.

Key words atmospheric optics; near infrared diode laser; passive laser heterodyne detection system; CO_2 solar spectrum; column concentration

OCIS codes 010.0280; 010.1320; 300.6310

1 引 言

大气温室气体浓度升高会导致全球变暖,这是当今人类所面临的最大挑战之一,可能会带来灾难性后果,例如极端天气频繁出现,海平面上升等。大气温室气体浓度的高精度测量能为预测气候变化提

供实验数据支撑,同时也能对人类生产生活等活动起指导作用,因而具有重要意义。然而,目前基于高分辨率傅里叶变换光谱仪(FTS)的大气垂直廓线探测系统存在结构复杂、对工作环境要求高、不易移动、维护成本高等缺点,国内仅北京、合肥两地安装了该系统,难以满足我国多区域复杂地理气象

收稿日期: 2018-08-30; 修回日期: 2018-11-14; 录用日期: 2018-11-27

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFC0804900)

* E-mail: kanruifeng@aiofm.ac.cn

环境大气廓线探测的需求。因此,急需通过发展检测新方法和新装备,开展不同区域、不同生态环境条件下温室气体、污染气体廓线外场综合观测,为全球气候变化研究与区域复合污染研究提供可靠的大气基础科学数据。

激光外差探测系统具有体积小、高分辨率、高信噪比以及弱信号探测等优点,被广泛应用于大气气体测量以及天文观测等领域。在激光外差探测发展的早期,气体激光器^[1-3]、铅盐激光器^[4-5]、可调谐半导体激光器^[6-9]被相继作为本振光源,用于测量地球大气垂直廓线分布、高温气体发射谱及行星大气的成分等。随着半导体激光器的不断发展,量子级联激光器因具有输出功率高、线宽窄、体积小以及波长调谐范围宽等特点而逐渐替代工作中红外波段的其他类型激光器,成为激光外差探测的理想本振光源。2005年,Sonnabend等^[10]首次将量子级联激光器作为本振光源建立了一套外差探测系统,并利用该系统获得了火星上CO₂的高分辨率发射光谱。随后,英国卢瑟福实验室的Weidmann等^[11]研制了量子级联激光器的外差探测系统,同时测量了大气中H₂O、N₂O、O₃、CH₄及CCl₂F₂等气体的浓度^[12]。此外,基于量子级联激光器的外差系统已被应用于金星大气中CO₂发射光谱的测量^[13]。近年来,随着量子级联激光器工艺的成熟与光波导材料的发展,激光外差探测系统正朝着小型化与集成化方向发展^[14]。然而,传统的地基激光外差探测系统结构复杂,而量子级联激光器的价格十分昂贵,因此,以近红外光纤耦合分布反馈式(DFB)半导体激光器作为本振光源的便携式、高分辨率激光外差探测系统相继被研发出来^[15-17]。在国内,仅有谈图等^[18]报道了4.4 μm中红外激光外差探测系统,而有关近红外被动式激光外差探测系统的相关研究还未见报道。因此,本文以1.57 μmDFB半导体激光器作为本振光源,研制了一套小型化近红外激光外差探测系统。本课题组将近红外窄线宽外腔(EC)激光器出射的光作为信号光,与本振光进行混频,分析了系统带宽以及最小的可探测灵敏度;此外,对大气CO₂太阳光谱信号进行了在线测量,利用非线性最小二乘算法结合高分辨率透射分子吸收数据库HITRAN 2016提供的光谱参数,反演了整层大气中CO₂的浓度。

2 激光外差光谱技术原理

激光外差探测原理如图1所示。

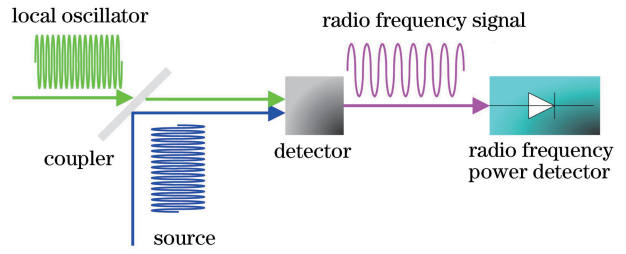


图1 激光外差探测原理

Fig. 1 Principle of laser heterodyne detection

设本振光的光场 E_{LO} 与信号光的光场 E_s 分别为

$$E_{LO} = A_{LO} \cos(\omega_{LO}t + \phi), \quad (1)$$

$$E_s = A_s \cos(\omega_s t), \quad (2)$$

式中: A_{LO} 与 A_s 分别为本振光和信号光的振幅; ω_{LO} 与 ω_s 分别为本振光与信号光的光波频率; t 为光传播时间; ϕ 为相位差。本振光与信号光通过合束器后,同时打在光电探测器的光敏面上,由于光电探测器的平方律探测特性,光响应电流为

$$i = \kappa (E_{LO} + E_s)^2, \quad (3)$$

式中: κ 为探测器量子系数。(3)式可变为

$$i = \kappa \left\{ A_s A_{LO} \cos[(\omega_{LO} + \omega_s)t + \phi] + \frac{1}{2} A_s^2 + \frac{1}{2} A_{LO}^2 + A_s A_{LO} [\cos(\omega_{LO} - \omega_s)t + \phi] \right\}, \quad (4)$$

式中: $\frac{1}{2} A_s^2$ 和 $\frac{1}{2} A_{LO}^2$ 为直流项; $A_s A_{LO} [\cos(\omega_{LO} - \omega_s)t + \phi]$ 为差频项; $A_s A_{LO} \cos[(\omega_{LO} + \omega_s)t + \phi]$ 为高频项。由于光电探测器带宽的限制,高频项将不会被探测器响应,因此可以直接忽略。故而(4)式可简化为

$$i = \kappa \left\{ \frac{1}{2} A_s^2 + \frac{1}{2} A_{LO}^2 + A_s A_{LO} [\cos(\omega_{LO} - \omega_s)t + \phi] \right\}. \quad (5)$$

在探测过程中,一般通过射频滤波器或者带通滤波器滤去直流项并保留差频项,差频信号功率可利用射频功率检测器进行检测,其输出功率 P 正比于差频电流的平方,可表示为

$$P \propto \kappa^2 A_s^2 A_{LO}^2. \quad (6)$$

(6)式可进一步简化为

$$P \propto \frac{1}{4} \kappa^2 I_s(\omega_{LO} - \omega_s) I_{LO}(\omega_{LO} - \omega_s), \quad (7)$$

式中: $I_s(\omega_{LO} - \omega_s)$ 和 $I_{LO}(\omega_{LO} - \omega_s)$ 分别为信号光和本振光的光强。当本振光扫描波长时,(7)式的物理意义可理解为最终得到的外差信号是本振光光谱

信号与太阳光谱信号的卷积。因此,激光外差探测可以实现对以太阳为黑体辐射源的宽带光谱的测量。关于激光外差探测过程中的噪声及信噪比分析,可详见文献[19]。

3 系统构成

近红外激光外差探测系统的实验装置如图 2 所示,实验中使用近红外 DFB 半导体激光器(NEL, NLK1L5GAAA)作为本振光源,线宽为 2 MHz,最大输出功率为 20 mW,激光器扫描频率设置为 1 Hz。激光器出射的激光被分为两束,一束用于与信号光混频,另外一束通过石英法布里-珀罗(F-P)标准具,用于实时测量激光器扫描波长过程中的相对频率,以利于最后外差信号的波长校正。采用机械斩波器(Thorlabs, MC2000B-EC)对太阳光进行斩波,斩波频率设置为 850 Hz。斩波后的太阳光通

过直径为 25 mm 的光纤准直镜(Thorlabs, F810FC-1550)耦合进单模光纤中,再与本振光通过熔融拉锥型光纤耦合器(Newports, F-CPL-F12131)进行合束。合束后的光信号在高速光电探测器(Thorlabs, DET08CFC/M,带宽为 5 GHz)上进行混频,混频后的信号通过射频滤波器滤除直流信号,保留下来的交流信号通过射频增益模块后实现功率放大,随后送入检波器中进行信号功率的检测。使用锁相放大器(Stanford research system, SR865A DSP)结合斩波器输出的参考频率,解调出外差信号,并采用 16 位高精度数据采集(DAQ)卡(NI-USB6363)对信号进行采集。

此外,为了测量该外差探测系统的带宽,使用固定波长的外腔激光器(Yenista, TUNICS 100S-HP)出射的激光作为信号光(线宽为 100 KHz)与本振光混频,具体过程同上。

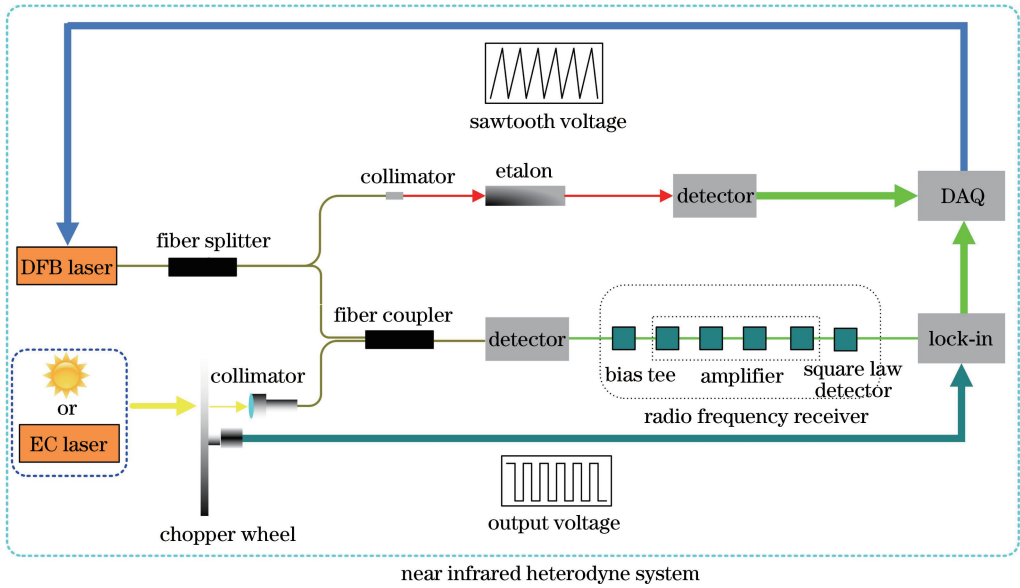


图 2 近红外激光外差探测系统示意图

Fig. 2 Schematic of near infrared laser heterodyne detection system

4 结果分析

激光外差探测系统的带宽会直接影响光谱信号的分辨率,因此需要测量系统的带宽。目前,大部分文献直接根据探测器带宽和射频电路带宽得到外差探测系统的带宽,但这种方法并不准确。为了精确测量系统的带宽,本课题组选用窄线宽外腔激光器出射的光作为信号光并固定其波长,与本振光通过光纤耦合器合束,对本振激光器加锯齿扫描电压,最终利用锁相放大器解调出两激光器混频后的外差信号。F-P 干涉仪的测量结果如图 3 所示,其自由光

谱范围(FSR)约为 0.0695 cm^{-1} ,最终计算得到的激光器的相对频率用于光谱校正。外差探测系统带宽测量结果如图 4 所示,选用标准高斯线型函数对图中两激光器混频后的外差信号进行最小二乘拟合,计算得到的信号峰的半峰全宽为 0.032 cm^{-1} ,这对应于外差探测系统的带宽。此外,图 4 中的峰高约为 4.4 V,对应系统接收到的信号光的光功率约为 17 nW,基线部分的标准偏差约为 0.0021 V,因此,可计算得到外差信噪比为 698,系统的最小可探测光功率为 25 pW,为探测器暗电流噪声功率的 1/68。

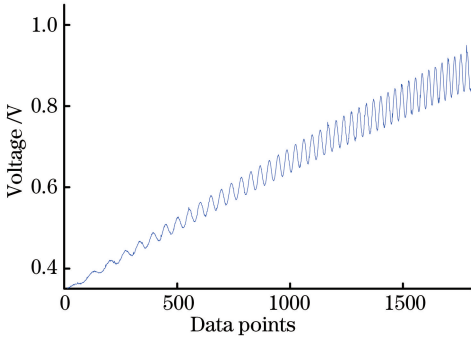


图 3 激光器干涉条纹的测量结果

Fig. 3 Measured laser interferometric fringe

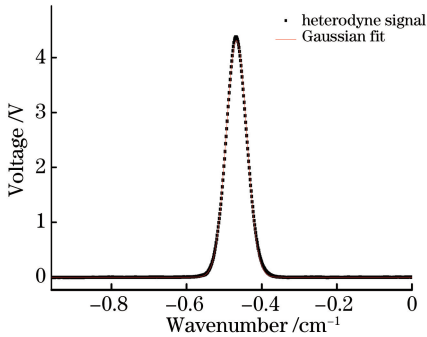


图 4 激光外差探测系统测得的带宽

Fig. 4 Measured bandwidth of laser heterodyne detection system

利用该激光外差探测系统对波数范围为 $6362.5 \sim 6365.7 \text{ cm}^{-1}$ 的大气 CO_2 太阳光谱信号进行测量,结果如图 5 所示。图 5 中展示的是安徽省合肥市科学岛 ($31.9^\circ\text{N}, 117.17^\circ\text{E}$, 海拔 34.5 m) 夏季 10:50 左右采集的太阳光谱信号,此时太阳高度角约为 65° 。根据 HITRAN 光谱数据库,该波长范围内包括两条较强的 CO_2 吸收谱线 R(22e) 和 R(24e),中心波数分别位于 $6363.72766 \text{ cm}^{-1}$ 和 $6364.92203 \text{ cm}^{-1}$ 。由于重力的影响,不同垂直高度大气层的气体压力及温度不相同,因此,整层大气 CO_2 太阳光谱信号是整层大气气体吸收的路径积分值,在对整层大气目标气体浓度进行反演时,需要考虑不同高度大气层的气体压力以及温度等参数。不同高度处大气层的压力值参考 1976 年标准美国大气模型:

$$\ln p = -1.49889 \times 10^{-1} \times Z + 6.7371, \quad (8)$$

式中: Z 为垂直高度,km; p 为不同垂直高度 Z 处大气层的气体压力。不同垂直高度处大气层的气体温度参数参考美国国家环境预报中心(NCEP)的再分析数据。利用非线性最小二乘光谱拟和算法,结合标准 Voigt 线型函数,对图中的光谱信号进行多元线性拟合,所用公式为

$$\alpha_{\text{total}} = \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^N \alpha_{ji} = \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^N s_{ji} \cdot \sigma_{ji} \cdot n_{ji} \cdot l_{ji} \cdot \bar{c}, \quad (9)$$

式中: α_{total} 为整层大气的吸光度; α_{ji} 为第 j 层第 i 条谱线的吸光度; s_{ji} 为第 j 层第 i 条谱线的线强; σ_{ji} 为第 j 层第 i 条谱线的吸收截面; n_{ji} 为第 j 层第 i 条谱线的分子数密度; l_{ji} 为第 j 层第 i 条谱线的吸收光程; \bar{c} 为目标分子的柱浓度。图 5(a) 为拟合结果,图 5(b) 为拟合后得到的残差,结果显示整体的拟合残差较大,这主要是射频电路噪声较大引起的。为了精确得到整层大气的 CO_2 浓度,计算时将大气层均匀地分层,每层高度为 100 m 。此外,拟合光谱时考虑了系统带宽对 CO_2 吸收光谱信号线宽的影响。最终图 5(a) 中两条 CO_2 谱线 R(22e) 和 R(24e) 所对应的体积分数均约为 396×10^{-6} ,测量误差为 7.6×10^{-6} 。在同季节同时段,位于合肥地区的地基高精度傅里叶变换光谱仪^[20]实时反演的 CO_2 的体积分数约为 400×10^{-6} 。采用地基高精度傅里叶变换光谱仪测量得到的整层大气中 CO_2 的吸收光谱信号如图 6 所示,通过对比可以发现,测量结果与实际大气中 CO_2 的柱浓度一致,验证了该近红外激光外差探测系统的可靠性。

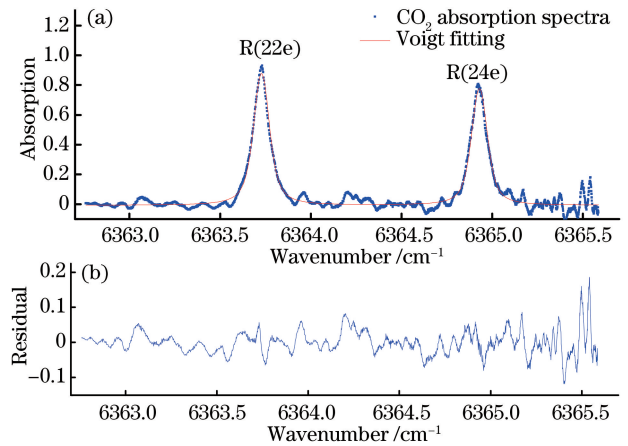


图 5 拟合结果。(a) 整层大气 CO_2 太阳光谱信号与 Voigt 拟合结果;(b) 拟合后的残差

Fig. 5 Fitting results. (a) Measured whole atmospheric CO_2 solar spectral signal and Voigt fitting result; (b) fitted residual

5 结 论

以 $1.57 \mu\text{m}$ DFB 半导体激光器作为本振光源,搭建了一套小型化近红外激光外差探测系统。以窄线宽近红外外腔激光器出射的光作为信号光,与本振光混频,对得到的外差信号进行分析后可知,该系

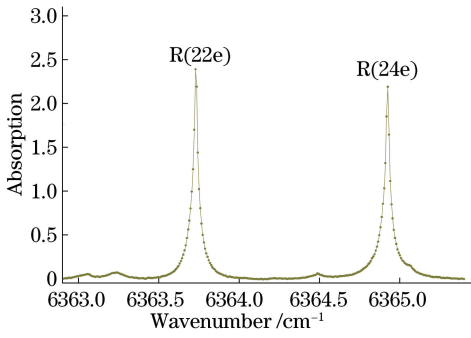


图 6 地基傅里叶变换光谱仪测得的整层大气 CO₂ 太阳光谱信号

Fig. 6 Measured whole atmospheric CO₂ solar spectral signal obtained with ground-based Fourier transform spectrometer. 系统的带宽为 0.032 cm⁻¹, 最小可探测灵敏度为 25 pW, 为探测器暗电流噪声功率的 1/68。利用该系统成功测量了波数范围为 6362.5~6365.7 cm⁻¹ 的大气 CO₂ 太阳光谱信号, 并反演了两条 CO₂ 强吸收线, R(22e) 和 R(24e) 对应的整层大气 CO₂ 体积分数均约为 396 × 10⁻⁶, 测量误差为 7.6 × 10⁻⁶。通过与地基高精度傅里叶变换光谱仪的测量结果进行对比后发现, 两者测量的整层大气中的 CO₂ 柱浓度一致, 验证了该近红外激光外差探测系统用于大气环境测量的可行性。未来将对该系统进行升级改造, 并结合高精度太阳跟踪仪对大气中的温室气体进行实时在线监测, 为地区性气候变化提供数据支撑。

参 考 文 献

[1] Delahaigue A, Courtois D, Thiébeaux C, *et al.*. Atmospheric laser heterodyne detection[J]. *Infrared Physics & Technology*, 1996, 37(1): 7-12.

[2] Menzies R T, Shumate M S. Remote measurements of ambient air pollutants with a bistatic laser system [J]. *Applied Optics*, 1976, 15(9): 2080-2084.

[3] Menzies R T, Seals R K. Ozone monitoring with an infrared heterodyne radiometer [J]. *Science*, 1977, 197(4310): 1275-1277.

[4] Hinkley E D, Kelley P L. Detection of air pollutants with tunable diode lasers [J]. *Science*, 1971, 171 (3972): 635-639.

[5] Weidmann D, Courtois D. Passive remote detection in a combustion system with a tunable heterodyne receiver: application to sulfur dioxide[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2004, 83(3/4): 655-666.

[6] Schmülling F, Klumb B, Harter M, *et al.*. High-sensitivity mid-infrared heterodyne spectrometer with

a tunable diode laser as a local oscillator[J]. *Applied Optics*, 1998, 37(24): 5771-5776.

[7] Mumma M, Kostiuk T, Cohen S, *et al.*. Infrared heterodyne spectroscopy of astronomical and laboratory sources at 8.5 μm[J]. *Nature*, 1975, 253 (5492): 514-516.

[8] Sun G W, Wei F, Zhang L, *et al.*. Low-noise external cavity semiconductor lasers based on polarization-maintaining fiber Bragg gratings [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(6): 0601004. 孙广伟, 魏芳, 张丽, 等. 基于保偏光纤光栅的低噪声外腔半导体激光器[J]. *中国激光*, 2018, 45(6): 0601004.

[9] Du J, Sun Y G, Chen D J, *et al.*. Research of a compact iodine-stabilized diode laser at 1064 nm [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(7): 0701006. 杜娟, 孙延光, 陈迪俊, 等. 小型化碘稳频 1064 nm 半导体激光器研究 [J]. *中国激光*, 2018, 45(7): 0701006.

[10] Sonnabend G, Wirtz D, Vetterle V, *et al.*. High-resolution observations of Martian non-thermal CO₂ emission near 10 μm with a new tuneable heterodyne receiver[J]. *Astronomy & Astrophysics*, 2005, 435 (3): 1181-1184.

[11] Weidmann D, Reburn W J, Smith K M. Ground-based prototype quantum cascade laser heterodyne radiometer for atmospheric studies [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2007, 78(7): 073107.

[12] Weidmann D, Wysocki G. High-resolution broadband (>100 cm⁻¹) infrared heterodyne spectro-radiometry using an external cavity quantum cascade laser[J]. *Optics Express*, 2009, 17(1): 248-259.

[13] Nakagawa H, Aoki S, Sagawa H, *et al.*. IR heterodyne spectrometer MILAHI for continuous monitoring observatory of Martian and Venusian atmospheres at Mt. Haleakalā, Hawaii [J]. *Planetary and Space Science*, 2016, 126: 34-48.

[14] Weidmann D, Perrett B J, Macleod N A, *et al.*. Hollow waveguide photomixing for quantum cascade laser heterodyne spectro-radiometry [J]. *Optics Express*, 2011, 19(10): 9074-9085.

[15] Wilson E L, McLinden M L, Miller J H, *et al.*. Miniaturized laser heterodyne radiometer for measurements of CO₂ in the atmospheric column[J]. *Applied Physics B*, 2014, 114(3): 385-393.

[16] Rodin A, Klimchuk A, Nadezhinskiy A, *et al.*. High resolution heterodyne spectroscopy of the atmospheric methane NIR absorption [J]. *Optics Express*, 2014, 22(11): 13825-13834.

[17] Kurtz J, O'Byrne S. Multiple receivers in a high-resolution near-infrared heterodyne spectrometer[J].

- Optics Express, 2016, 24(21): 23838-23848.
- [18] Tan T, Cao Z S, Wang G S, *et al.* Study on the technology of the 4.4 μm mid-infrared laser heterodyne spectrum [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2015, 35(6): 1516-1519.
谈图, 曹振松, 王贵师, 等. 4.4 μm 中红外激光外差光谱探测技术研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(6): 1516-1519.
- [19] Parvitte B, Zéninari V, Thiébeaux C, *et al.* Infrared laser heterodyne systems [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2004, 60(5): 1193-1213.
- [20] Tian Y, Sun Y W, Xie P H, *et al.* Quality optimization method for ambient CO₂ inversion of high resolution Fourier transform infrared spectrum [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(1): 48-53.
田园, 孙友文, 谢品华, 等. 高分辨率傅里叶变换红外光谱反演环境大气中 CO₂ 浓度的质量优化方法 [J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(1): 48-53.