

文章编号: 0253-2239(2004)05-709-4

甲烷气体 $2\nu_3$ 带 R9 支吸收线强度的精确测量*

董 磊 马维光 尹王保 李昌勇 贾锁堂

(山西大学物理电子工程学院量子光学与光量子器件国家重点实验室, 太原 030006)

摘要: 通过外腔二极管激光器测量了甲烷位于 1637.64~1637.85 nm(真空中)的 $2\nu_3$ 带 R9 支的直接吸收谱, 通过 Voigt 拟计算出了每条线的吸收线强度, 并与 Margolis 用傅里叶变换红外光谱仪测得的实验结果进行了比较, 同时分析了偏差及产生的原因。实验和计算得出, 在测得的八条吸收线中, 最大偏差为 3.9%, 最小偏差为 0.02%, 除了线 3 和线 4 有较大偏差外, 其他结果都在实验误差范围之内。所获得的数据可应用于光学遥测甲烷气体浓度。提供的方法也可应用到 CO, CO₂, NH₃ 等其他气体的吸收线强度的测量中。

关键词: 光谱学; 吸收线强度测量; 多线 Voigt 拟合; 甲烷吸收光谱

中图分类号: O561.3 文献标识码: A

High-Resolution Measurements of Line Strength of Methane at $2\nu_3$ Band R9 Manifold

Dong Lei Ma Weiguang Yin Wangbao Li Changyong Jia Suotang

(State Key Laboratory of Quantum Optics and Quantum Optics Devices, College of Physics and Electronics Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006)

(Received 14 April 2003; revised 3 July 2003)

Abstract: The direct absorption spectra of methane at $2\nu_3$ band R9 manifold are measured within the wavelength range of 1637.64~1637.85 cm⁻¹ (in vacuum) by ECDL (external-cavity diode laser), and the absorption line strength corresponding to those are worked out through Voigt fitting. In addition, these results are compared with those that have been done by Jack S. Margolis with Fourier transform infrared spectrometer and the error is analyzed. The experiment and the calculation represent that the biggest error is 3.9%; the smallest error is 0.02% for eight absorption lines. Except the line 3 and the line 4, the results are comprehensible. The acquired data are used to remote sensing of the concentration of methane. The methods of the measurement and the calculation here also can be applied to measure the absorption line strength of CO, CO₂, NH₃ etc. .

Key words: spectroscopy; measurements of absorption line strength; Voigt fit of multi-line; absorption spectra of methane

1 引 言

近年来污染气体含量的监测越来越受到人们的重视^[1~4]。传统的采样分析法由于不具有实时性,

受空间限制,已逐渐不能满足人们的需要。利用激光技术进行遥感探测污染气体能弥补以上缺点,近几年倍受关注。光学遥感污染气体是利用污染气体对某一段波段的吸收特性来检测其含量的,在国际上已经有多种方法来进行高灵敏检测^[5~6]。而对污染气体的吸收特性的精确了解是光学遥感污染气体含量的基础,所以首先应对用来探测的这个波段的各个参量进行精确测量,其中分子吸收线强度就是一个关键的参量。Hitran 数据库^[7]中对甲烷的吸收线强度进行了报道,但主要是来源于理论计算;

* 国家重大基础研究前期研究专项(2002ccc02500)、山西省科技攻关项目(002096)和山西省留学基金(2001.10-2003.12)资助课题。

E-mail: donglei@sxu.edu.cn

收稿日期:2003-04-14;收到修改稿日期:2003-07-03

GEIS^[8]列表中仅仅对甲烷光谱的长波段($\lambda > 2.5 \mu\text{m}$)进行了报道,其它文献中对于甲烷光谱在短波段的实验研究报道较少;Margolis^[12]用傅里叶变换红外光谱仪测量了甲烷 $1.618 \mu\text{m}$ 到 $1.818 \mu\text{m}$ 的吸收线位置和吸收线强度,精度较高,但仪器设备精密,笨重,操作繁琐,对测量条件要求太高。本文用经济、便携的窄线宽外腔二极管激光器和高灵敏探测器探测吸收线,并用多线 Voigt 方法^[9]进行拟合,得出了甲烷 $2\nu_3$ 带 R9 支的分子吸收线强度,并和 Margolis^[12]已报道的数值进行了比较,获得了较满意的结果。

2 理论分析

由比尔-朗伯定理:

$$I = I_0 \exp[-\alpha(\nu)], \quad (1)$$

$$\alpha(\nu) = S g(\nu - \nu_0) PL, \quad (2)$$

这里, I 为透射光强 W , I_0 为入射光强 W , $\alpha(\nu)$ 被称作吸收系数, S 为分子吸收线强度 ($\text{cm}^{-2} \text{atm}^{-1}$), $g(\nu - \nu_0)$ 为归一化的线型函数 (cm), ν 为激光波数 (cm^{-1}), ν_0 为中心吸收波数 (cm^{-1}), P 为探测气体的压强 (atm), L 为气体吸收路径长度 (cm)。

对(1)式进行变形,得

$$\alpha(\nu) = -\ln(I/I_0), \quad (3)$$

对(3)式两边在全频域上进行积分:

$$-\int_{-\infty}^{+\infty} \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) d\nu = \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha(\nu) d\nu = \int_{-\infty}^{+\infty} S g(\nu - \nu_0) PL d\nu, \quad (4)$$

由于 S, P, L 为常量,且 $\int_{-\infty}^{+\infty} g(\nu - \nu_0) d\nu = 1$;

$-\int_{-\infty}^{+\infty} \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) d\nu$ 为中心波数为 ν_0 的吸收谱线的积分面积,用 A 表示。所以(4)式变为

$$S = A/PL, \quad (5)$$

由上式,可以通过积分吸收线区域,获得吸收线强度的测量。

3 测量装置

图 1 为实验装置图,主要包括激光源、配气系统、吸收池、以及吸收光谱探测和定标系统这几个部分组成。我们利用 Littman 结构外腔式二极管激光器(ECDL,德国 Sacher TEC500)作抽运源,波长在 $1570 \sim 1640 \text{ nm}$ 连续可调谐,激光头的工作温度为

$17 \text{ }^\circ\text{C}$, 固定输入电流为 80 mA , 输出功率为 1.5 mW , 输出线宽不大于 2 MHz 。压电陶瓷的预置直流偏压为 32.3 V 左右,电压的调制度为 0.8 GHz/V 。激光控制器将外部电压放大 10 倍后加到压电陶瓷上,函数发生器(Aglent33120)产生频率为 7 Hz ,幅值为 1.9 V 的三角波,加在激光控制器的频率调制器(FM)输入端,使激光输出频率扫描范围为 30 GHz ,中心波长为 1637.65 nm (真空中)的红外光,然后由分光镜分为两路:一路通过衰减片和样品池,由探测器(滨松 G8605)探测;另一路通过法布里-珀罗腔来定标。两个探测器输出的信号经放大送入数字示波器,最终通过计算机采集。高纯配气系统主要由真空泵和配气台组成,配气台连接待测样品气体,并配有真空计(摩托罗拉 MPX100),以测量样品池中样品的压力。真空泵为阿尔卡特分子泵,最低可抽到 10^{-4} Pa 。吸收池长 4.5 cm ,两端的窗口材料为透红外的石英玻璃。法布里-珀罗腔两端为 852 nm 全反的平凹镜,腔长为 10 cm ,自由光谱区为 750 MHz 。

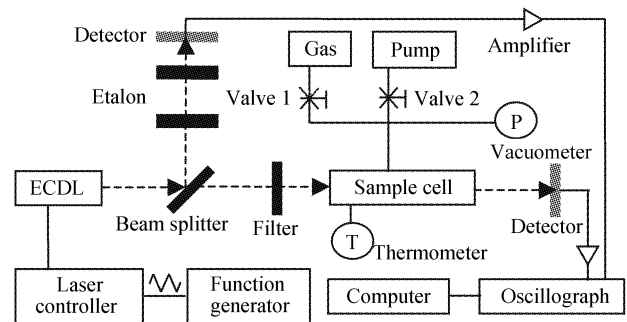


Fig. 1 Experimental schematic for measuring absorption spectra of CH_4

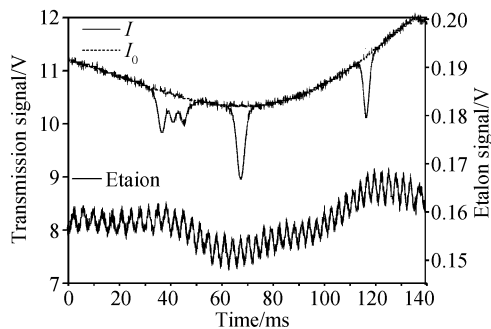
4 样品制备

先用真空泵把样品池中的气体抽空(本实验抽到 15 Pa),关闭阀门 2,用激光器扫描出背景,之后把纯度为 99.9% 的 CH_4 气体,经阀门 1,充入吸收池,关闭阀门 1。然后用真空泵再抽气,控制阀门 2,在几百 Pa 到几千 Pa 之间选择合适气压条件探测不同气压下的直接吸收谱。样品气的温度约为 296 K 。

5 数据处理和实验结果分析

图 2 中(a)图为压强 4666 Pa ($46.05 \times 10^{-3} \text{ atm}$),温度 296 K 下计算机采集的一组原始数据。虚线是样品池为真空时扫出的吸收本底 I_0 ;实线为直接测

到的甲烷吸收线 I ；下面振荡信号为激光通过法布里-珀罗腔后的信号。我们通过选择合适的加在压电陶瓷上的直流电压、激光二极管的工作电流和温度，使吸收线频率范围内输出激光的能量起伏最小，来减少消除本底时的误差。我们通过法布里-珀罗腔将吸收线从时域转化为频域。如图 2(b)图所示，实线为消过本底后的吸收线，虚线为 Voigt 拟合的单线和叠加线。由于实验中气体压强一般为几百



Pa 到几千 Pa 之间，所以必须用 Voigt 线型函数进行拟合^[10]。我们积分出每条吸收线的面积，将它和压强、吸收路径长度带入(5)式求得该吸收线的吸收线强度。图 2(b)图 Res 表示实验测得的吸收线和拟合的吸收线之间的相对误差。它的非随机性^[11]主要是由于吸收线位置的不确定度，或者存在没有被发现的吸收线^[12]，以及其他原因^[13]引起的。

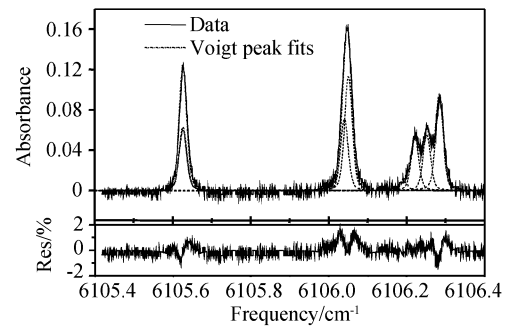


Fig. 2 The left panel (a) contains raw data traces I for the transmitted and etalon intensities along with the original intensity I_0 . The right panel (b) shows the data after they have been converted to absorbance vs. frequency. Static cell measurements condition of CH_4 absorbance for these panels are $P=4666$ Pa, $L=4.5$ cm, $T=296$ K

分别在 800 Pa、1333 Pa、2666 Pa、3597 Pa、4666 Pa，五种不同的气压下，且温度固定在 296 K，测出了甲烷 $2\nu_3$ 带 R9 支的近红外吸收谱线，计算出了每条吸收线在不同压强下的积分面积。由(5)式知每条吸收线的积分面积是随着压强呈线性增长的，所以我们可以对每条单个吸收线的数据进行线型拟合，使用拟合得到的斜率计算出平均吸收线强度。图 3 显示了中 $2\nu_3$ 带 R9 支的八条吸收线在 5 种压力下的面积和线型拟合。值得注意的是，由于零压强对应零吸收，所以线型拟合必须通过零点。

表 1 列出了实验测得的 8 条谱线吸收线强度，

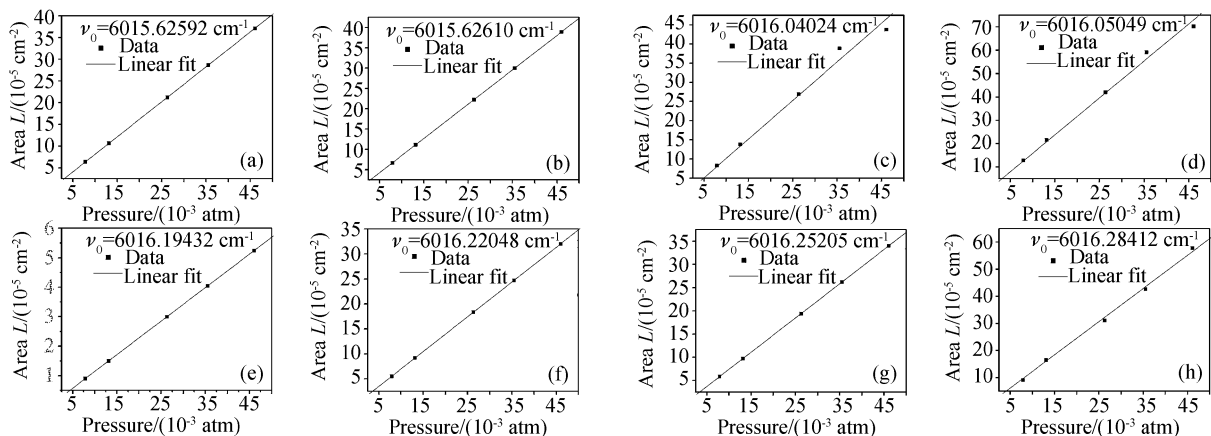


Fig. 3 Integrated absorbance Area divided by pathlength vs pressure at $T=296$ K for the lines at $6105.62592 \sim 6106.28412$ cm^{-1} . Note that the linear fit was restricted to pass through the origin

最大偏差为 3.9%，而最小偏差为 0.02%，同时由于受真空计精度的影响压强测量有 1% 的不确定度；样品池为全封闭结构，只能通过测量外部长度来估计内部长度，而且激光光束并不能保证是垂直入射，这样长度测量有 1% 的不确定度；Voigt 拟合出的面积由于受数值计算方法和计算精度的影响同样有 1% 的不确定度，所以每条单个吸收线的不确定度估计约为 3%。线 3 ($\nu_0 = 6106.04024$ cm^{-1}) 偏差为 -3.9%，线 4 ($\nu_0 = 6106.05049$ cm^{-1}) 偏差为 -2.7%，都相对较大，可能是两条线距离慢扫三角波的拐角处比较近，由于压电陶瓷机械原因使吸收

线产生畸变;或是由于两条单线位置太近,拟合时有偏差;或是存在其它未发现的谱线引起的^[12]。其它实验数据和已报道的数据之间的差值相对较小,都

在实验误差范围之内。由于数据随机分布在拟合直线的上下我们认为系统误差可以忽略,合理的理论不确定度表明了实验方案和分析方法的有效性。

Table 1 Comparison of the line strengths at 296 K measured in this work with those from Ref. [12]

Line	ν_0/cm^{-1}	S (Ref. [12]) / ($10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$)	S (this work) / ($10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$)	S-S (Ref. [12]) / %
1	6105.62592	8.072	8.063	-0.1
2	6105.62610	8.446	8.444	-0.02
3	6106.04024	10.51	10.10	-3.9
4	6106.05049	16.27	15.83	-2.7
5	6106.19432	1.139	1.138	-0.1
6	6106.22048	6.975	6.952	-0.3
7	6106.25205	7.369	7.378	0.1
8	6106.28412	12.56	12.26	-2.4

结论 本文使用经济、便携的二极管激光器和高灵敏探测器从实验上获得了甲烷位于 1637.64 ~ 1637.85 nm(真空中)的 $2\nu_3$ 带 R9 支的高精度吸收谱,并计算出了每条线的吸收线强度(平均不确定度为 3%),给出了计算单线吸收线强度的一般方法。用这种方法对甲烷 $2\nu_3$ 带 R9 支进行实验研究据我们了解还未见报道。本实验结果和 Margolis 用傅里叶变换红外光谱仪测得的数据进行了比较,除线 3 和线 4 偏差较大外其它数据都在实验误差范围之内。这种方法可以被应用到测量 CO、CO₂、NH₃ 等其他气体参量中去,此实验获得的数据可为光学遥测甲烷气体含量所需的基本参量提供参考。

参 考 文 献

- Mihalcea R M, Baer D S, Hanson R K. Diode laser sensor for measurements of CO, CO₂ and CH₄ in combustion flows. *Appl. Opt.*, 1997, **36**:8745~8752
- Sonnenfroh D M, Allen M G. Observation of CO and CO₂ absorption near 1.57 μm with an external-cavity diode laser. *Appl. Opt.*, 1997, **36**:3298~3300
- Wei Heli, Wu Chengjiu, Ma Zhijiu. A new method for improving the measurement spectral resolution of atmospheric absorption spectra. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2002, **22**(2):165~169 (in Chinese)
- Zhou Bin, Lin Wenqing, Qi Feng *et al.*. Error analysis in differential optical absorption spectroscopy. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2002, **22**(8):957~961 (in Chinese)

- Li Qian, Xiao Liantuan, Li Changyong *et al.*. Theoretical and experimental investigation of low-frequency wavelength modulation spectroscopy. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2001, **21**(3):317~319 (in Chinese)
- Allen M G, Carleton K L, Davis S J. Ultrasensitive dual-beam absorption and gain spectroscopy: applications for near-infrared and visible diode laser sensors. *Appl. Opt.*, 1995, **34**(18):3240~3249
- Rothman L S, Barbe A, Benner D C *et al.*. The HITRAN Molecular Spectroscopic Database: Edition of 2000 including update through 2001. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2003, **82**:5~44
- Husson N, Chedin A, Scott N A *et al.*. 1982 La Bane de donnee "GEISA"; Mise a Jou, 1982, **116**(3), Laboratoire de Meteorologie dynamique, Ecole polytechnique, Palaiseau, France
- Wells R J. Rapid approximation to the Voigt/Faddeeva function and its derivatives. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, 1999, **62**:29~48
- Ma Weiguang, Yin Wangbao, Huang Tao *et al.*. Analysis of gas absorption coefficient at various pressures. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), 2004, **24**(2):135~137 (in Chinese)
- Nagali V, Chou S I, Baer D S *et al.*. Tunable diode-laser absorption measurements of methane at elevated temperatures. *Appl. Opt.*, 1996, **35**:4026~4032
- Margolis J S. Measured Line positions and strengths of methane between 5500 and 6180 cm^{-1} . *Appl. Opt.*, 1988, **27**:4038~4051
- Antipov A B, Kochanov V P, Sapozhnikova V A *et al.*. Collisional broadening and shift of the 3.39 μm Line of the ν_3 band of methane. *Opt. Spektrosk.*, 1989, **66**:36~38