

文章编号: 0253-2239(2005)02-256-5

1. 315 μm 区域高分辨力水汽吸收光谱研究*

黄 伟^{1,2} 高晓明^{1,2} 邓伦华^{1,2} 樊 宏^{1,2} 袁恽谦¹ 张为俊²

(¹ 中国科学院安徽光学精密机械研究所国家 863 计划大气光学重点实验室, 合肥 230031)
(² 中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光谱学实验室, 合肥 230031)

摘要: 水汽吸收特性的研究对评估激光通讯和激光传输等具有重要的意义, 因此水汽吸收光谱的研究在理论和工程方面都有重要应用。用工作在室温下, 窄线宽、宽调谐范围分布反馈 (DFB) 二极管激光器作光源, 结合光程可调、最长光程为 1097 m、可控温的改进型千米级怀特 (White) 池, 精确地测量了水汽在 1.315 μm 附近的高分辨力、高灵敏度吸收光谱, 得到了水汽分子 1.315 μm 附近 31 条主要吸收线的位置、谱线强度、压力自加宽系数等参量, 测量结果与 HITRAN 数据库中的值很好地一致。实验中使用先进的电子技术和计算机控制技术, 大大提高了实验的效率, 确保了实验结果的可靠性。

关键词: 光谱学; 高分辨力吸收光谱; 水汽; 怀特池; 二极管激光器

中图分类号: O433.5⁺1 文献标识码: A

High-Resolution Absorption Spectrum of Water Vapor near 1.315 μm

Huang Wei^{1,2} Gao Xiaoming^{1,2} Deng Lunhua^{1,2} Fan Hong^{1,2}

Yuan Yiqian¹ Zhang Weijun²

(¹ Key Laboratory for Atmospheric Optics of National High Technology Research and Development Plan, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031)
(² Environmental Spectroscopy Laboratory, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031)

Abstract: The study of absorption property of water vapor is valuable for laser communication and transmission of laser. The study of spectra of water vapor is important to theoretical and engineering utility. The high-resolution absorption spectra of water vapor near 1.315 μm wavelength were recorded accurately using a DFB (distributed-feedback) diode laser operating at 1.315 μm and a White type multi-pass cell. The diode laser has narrow line width and wide tune range. Total optical length in the multi-pass cell can be varied in a wide range, the maximum optical length is 1097 nm. Using the recorded spectra, line shape parameters of some water vapor re-vibrational overtones near 1.315 μm were measured at room temperature, line strengths, line positions and self-broadening coefficients were obtained. The measured data agree well with that in the HITRAN database. Advanced electronic technology and computer control technology were used in experiment which improved the efficiency greatly and assured the reliability of the measured data.

Key words: spectroscopy; high resolution absorption spectrum; water vapor; White cell; diode laser

1 引 言

水汽是大气中重要的成分, 大气中的水汽与很多实际工程应用密切相关, 因此水汽光谱得到了广泛而深入的研究^[1~4], 1981 年, Wiggins 利用 3 m 长

的吸收池和 Nd:YAG (1.319 μm) 激光测量了水汽 (100 $^{\circ}\text{C}$) 吸收谱的精细结构。1994 年美国喷气推进实验室 Toth^[5] 利用 0.01 cm^{-1} 的傅里叶变换红外光谱仪测量了 5750~7965 cm^{-1} 范围内水蒸气吸收

* 国家 863 计划 (2002AA825100) 激光技术领域资助课题。

作者简介: 黄 伟 (1976~), 男, 在读博士生。主要从事可调谐半导体激光光谱学的理论和实验研究工作。

E-mail: huangw@aiofm.ac.cn.

收稿日期: 2004-04-19; 收到修改稿日期: 2004-06-11

光谱,确定了 3750 条振转跃迁能级的谱线位置和强度,Upschulte 等^[6]利用分布反馈二极管激光器测量了 1100 K 温度下 7600~7640 cm^{-1} 范围内的水汽的谱线强度和自加宽系数。1.31 μm 位于大气吸收窗口,该波段的大气吸收主要来自水汽吸收,因此水汽吸收特性的研究对评估激光通讯和激光传输等应用具有重要的意义。我们实验室在水汽和大气吸收方面已经做了大量的工作^[7~11]。

本文利用窄线宽二极管激光器与长程吸收池结合组成高分辨力、高灵敏度吸收光谱实验系统对 1.315 μm 附近的水汽吸收光谱进行了细致的研究,获得了该波长附近水汽的主要吸收线的位置、谱线线强、压力自加宽系数。

2 高分辨、高灵敏度吸收光谱实验系统

实验装置如图 1 所示,安装在激光器固定架 LDM4980 上的 1.315 μm 二极管激光器由温度电流控制器 LDC-3724(ILX Lightwave Inc)控制。二极管激光经 99:1 光纤分束器分束,其中 1% 的一路接到 WA-1500-NIR 波长计(Burleigh Inc.)测量波长,

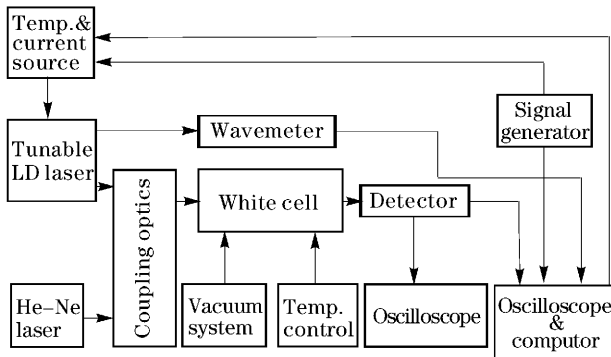


图 1 实验装置图

Fig. 1 Schematic of the experimental setup

99% 一路与 He-Ne 激光共线进入长程吸收怀特(White)池,由怀特池出射的激光进入 2011FC-M 高性能光电探测器进行探测,探测到的吸收信号由计算机采集并保存。

样品池为改进型怀特吸收池,池体的长度为 7.726 m,内径为 230 mm,最大光程可达 1097 m,系统采用了可变光阑减少了光束截面的非均匀性和杂散光的影响。总光程 L 与象列数 n 的关系为

$$L = 2(4n - 1) \cdot R, \quad (1)$$

$R = 7.726$ m,为池体长度。温控系统可以保证吸收池内气体温度在 -40 $^{\circ}\text{C}$ ~ 90 $^{\circ}\text{C}$ 连续可调,池体温度稳定性和均匀性优于 ± 0.5 $^{\circ}\text{C}$ 。

3 实验原理

频率为 ν 的单色激光强度通过装有吸收物质的样品池其强度由比尔-朗伯定律给出:

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

其中 I_0 是没有吸收物质时的透过强度, L 是吸收池池内光学路径长度, $\alpha(\nu)$ 是吸收系数,与吸收截面 $\sigma(\nu)$ 的关系为

$$\alpha(\nu) = \sigma(\nu)N, \quad (3)$$

其中 N 是分子数密度。

一条给定的吸收线是由它的积分线强度 S 来表示:

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

在洛伦兹线宽和多普勒线宽大致相等时,两种线宽都不占主导地位时,谱线线型可以被表示为洛伦兹和多普勒线型的卷积,即佛克脱(Voigt)线型。这可以用复误差函数表示,但由于很难估算,常常使用 Whiting 给出的近似:

$$\sigma_{\nu} = \sigma_{\nu}(\nu_0) \left\{ (1-x) \exp(-0.693y^2) + \frac{x}{1+y^2} + 0.016x(1-x) \left[\exp(-0.0841y^{-2.25}) - \frac{1}{1+0.021y^{2.25}} \right] \right\}, \quad (5)$$

式中 ν_0 是中心频率, $x = \gamma_L/\gamma_V$ 和 $y = (\nu - \nu_0)/\gamma_V$, γ_V 是佛克脱线宽系数,可近似给出

$$\gamma_V = 0.5346\gamma_L + (0.2166\gamma_L^2 + \gamma_D^2)^{1/2}, \quad (6)$$

式中 γ_L 和 γ_D 分布是洛伦兹线宽和多普勒线宽。

在谱线中心吸收截面 $\sigma_{\nu}(\nu_0)$ 为

$$\sigma_{\nu}(\nu_0) = \frac{S}{2\gamma_V(1.065 + 0.447x + 0.058x^2)}. \quad (7)$$

4 实 验

4.1 半导体激光器波长标定

为了获得不同温度下半导体激光器注入电流与激光输出波长的精确的对应关系,我们用 LabWindows 编写控制软件,通过 NI PCI-GPIB 卡控制 LDC3724,用 WA-1500 波长计测量其波长,得到了不同温度下波长与电流的关系曲线,如图 2 所示。

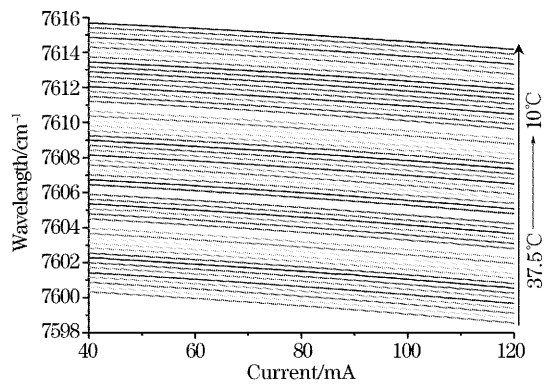


图 2 不同温度时激光器波长随注入电流的变化

Fig. 2 Wavelength variation with current of diode laser under different temperature

4.2 实验结果

实验中光学路径长度通过改变怀特池的反射次数来实现,怀特池的光学路径为

$$L=2(4n-1)\times 7.726,$$

n 为排数。实验中对 10^{-25} cm^2 的弱吸收使用 $n=18$, 对应的光程为 1097.00 m, 对于 10^{-23} cm^2 的强吸收使用 $n=4$ (除 7612.02729 cm^{-1} 谱线使用 $n=1$, 光程为 46.36 m 外), 对应的光程为 231.78 m, 实验结果见表 1。实验前首先将腔内抽真空到 0.133 Pa, 再缓慢充入 1066.579 Pa 水汽, 待平衡后怀特池内压力维持在 1063.913 Pa。

首先将 1.315 μm 激光通过光学耦合系统使之与 He-Ne 激光同轴 (He-Ne 激光用于导光和调光路), 经

表 1 实验测得 7599~7615 cm^{-1} 水汽谱线参量与 HITRAN 数据库中水汽谱线参量Table 1 List of measured water vapor absorption lines parameters between 7599~7615 cm^{-1}

Wavenumber / cm^{-1}	$N\sigma_V L$	Line intensity / (10^{-25} $\text{cm}^2/\text{molecule}$) this work	HITRAN / (10^{-25} $\text{cm}^2/\text{molecule}$)	Self broaden coefficient / ($\text{cm}^{-1}/10^5$ Pa) this work	HITRAN / cm^{-1}	Optical path length / m
7615.25331	0.16	1.52586	1.42	0.2698	0.2698	1097.00
7615.154*		1.0764		0.1933		1097.00
7615.12535	0.36	3.20152	3.16	0.1828	0.1828	1097.00
7614.58346	1.15	61.393	68.9	0.3841	0.3841	231.78
7612.55132	0.215	1.99943	1.96	0.238	0.4372	1097.00
7612.26822	2.85	153.77	171	0.3966	0.3966	231.78
7612.02729	1.9	473	529	0.396	0.3966	46.36
7610.22362	2.88	28.7358	28.4	0.3283	0.3283	1097.00
7608.81812	1.3	69.12	78.2	0.38	0.4317	231.78
7607.662*	0.07	0.62645		0.19		1097.00
7607.2681	0.18	1.69621	1.34	0.3283	0.3283	1097.00
7607.18802	0.85	45.196	56.9	0.38	0.443	231.78
7606.62789	0.36	3.59198	3.58	0.3283	0.3283	1097.00
7605.79671	1.44	76.62	94.4	0.381	0.3004	231.78
7605.50487	0.45	4.8388	4.76	0.4291	0.4291	1097.00
7605.29385	0.09	0.86639	0.968	0.2818	0.2818	1097.00
7604.99783	2.1	111.73	134	0.381	0.4228	231.78
7604.25174	0.253	2.7398	2.73	0.4389	0.4389	1097.00
7603.98318	0.084	0.86989	0.856	0.3619	0.3619	1097.00
7603.89402	0.1	1.03807	1	0.381	0.3809	1097.00
7603.62503	0.41	3.75066	3.83	0.2175	0.2175	1097.00
7603.57416	0.13	1.18856	1.36	0.2168	0.2168	1097.00
7603.305*	0.08	0.688		0.143		1097.00
7602.81508	0.61	6.23248	6.22	0.3597	0.3597	1097.00
7602.42947	0.21	2.0524	1.15	0.3013	0.3013	1097.00
7602.35142	2.0	106.77	126	0.3841	0.3841	231.78
7602.206*	0.17	1.76471		0.381		1097.00
7601.29467	0.68	7.31196	6.92	0.4291	0.4291	1097.00
7600.77326	2.2	117.45	142	0.3841	0.3811	231.78
7600.133		No observed line	6.9		0.1616	1097.00
7599.57648	3.3	32.9265	32.8	0.3283	0.3283	1097.00

Note: * were H_2^{18}O absorption lines

怀特池多次反射后出射进入 2011FC-M 光探测器,光电探测器把吸收信号送至示波器和计算机。函数发生器产生周期为 0.5 Hz 的对称锯齿波,振幅为 1.4 V,该锯齿波信号送至 LDC-3724 温度电流控制器对二极管激光器进行扫描。实验从半导体激光器的温度为 10 $^{\circ}\text{C}$ 开始,步长为 1 $^{\circ}\text{C}$,扫描到 37 $^{\circ}\text{C}$ 。

利用(2)式、(5)式~(7)式对实验数据进行拟合求出谱线强度、谱线自加宽系数以及谱线位置与 HITRAN (High-resolution transmission molecular absorption database)值的偏差。

图 3 为实验测得 1.315 μm 附近水汽吸收谱线的吸收光谱。

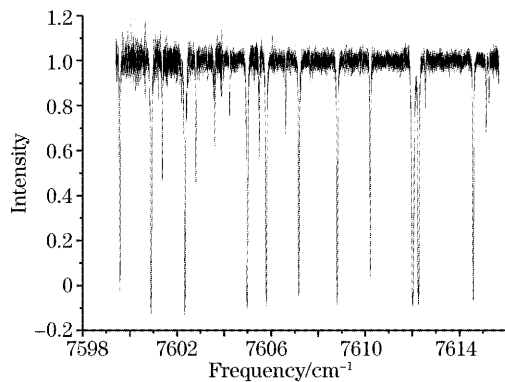


图 3 7599~7616 cm^{-1} 区间水汽吸收光谱

Fig. 3 Absorption spectrum of water vapor between 7599~7616 cm^{-1}

表 1 中 * 号表示 HITRAN 数据库中没有的谱线,而我们经多次测量,观测到的四条谱线应源于 H_2^{18}O 的谱线。测量的谱线强度与 HITRAN 数据库中数据相比,第 4 排的吸收截面比 HITRAN 数据库低,而在第 18 排的,稍微偏高或接近。这可能是由于腔外空气中的水汽影响造成的,因为腔外光程是固定的,在 18 排时,影响相对较小,所以准确度更高一些。由表 1 可以看出,我们测得自加宽系数和 HITRAN 数据库中数据吻合得非常好。对于 7600.133 cm^{-1} 谱线,我们在实验中没有测到,与我们以前的结果相一致^[9],因此我们认为 HITRAN 96 给出的该条水汽吸收谱线是不存在的。

4.3 水汽压力加宽系数的研究

我们同时对水汽压力加宽系数进行了研究,图 4 是不同压强下 7610.22362 cm^{-1} 谱线的吸收光谱,通过对图 4 中线型的拟合得到谱线的线宽作图,如图 5 所示,对数据点进行线性拟合,其斜率为 5×10^{-4} ,由此可以得到标准大气压(10^5 Pa)下的谱线的自加宽系数为 0.38 $\text{cm}^{-1}/10^5$ Pa,这与 HITRAN96 数据库给出

的结果很好地一致,截距 7.9×10^{-4} 对应 24 MHz,是由系统引起的。

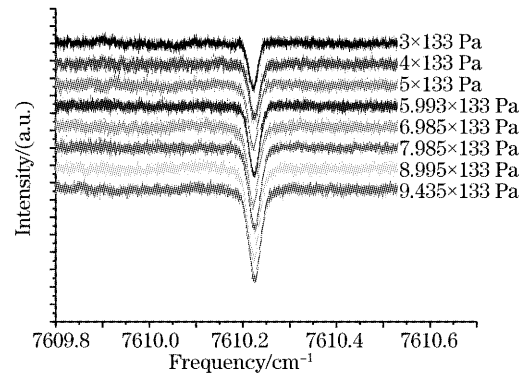


图 4 不同压力下吸收光谱

Fig. 4 Absorption spectra under different pressure

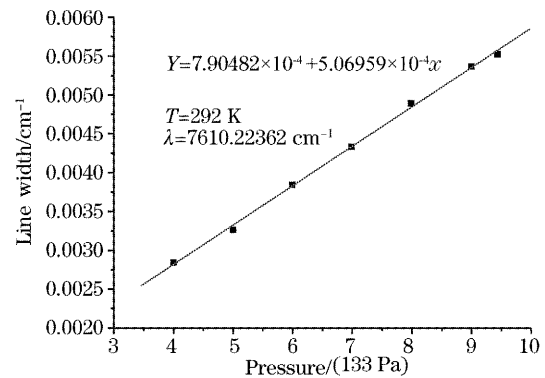


图 5 7610.22362 cm^{-1} 谱线线宽随水汽压力变化曲线

Fig. 5 Variation of water vapor line width of 7610.22362 cm^{-1} line with pressure

5 结 论

我们利用半导体激光器的窄线宽与宽的波长扫描范围,结合长程吸收池技术,对 1.315 μm 附近的水汽谱线进行了测量,得到了谱线线强和自加宽系数等光谱参量。为测量更弱的谱线,直接吸收测量不能满足极弱谱谱线的测量,可以采用波长调制光谱来提高探测灵敏度,以测量极弱吸收谱线。我们实验室已经用此技术成功地测量了二氧化碳、甲烷等气体^[12~14],水汽的波长调制光谱测量将另文给出。

参 考 文 献

- 1 Arroyo M P, Hanson R K. Absorption-measurements of water-vapor concentration, temperature, and line-shape parameters using a tunable ingaasp diode-laser[J]. *Appl. Opt.*, 1993, **32**(30): 6104~6116
- 2 Sonnenfroh D M, Kessler W J, Magill J C *et al.*. In-situ sensing of tropospheric water vapor using an airborne near-IR diode laser hygrometer[J]. *Appl. Phys. (B), Lasers Opt.*, 1998, **67**(3): 275~282

- 3 Carleer M, Jenouvrier A, Vandaele A C *et al.*. The near infrared, visible, and near ultraviolet overtone spectrum of water[J]. *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**(6): 2444~2450
- 4 Albert P, Smith K M, Bennartz R *et al.*. Satellite- and ground-based observations of atmospheric water vapor absorption in the 940 nm region[J]. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, 2004, **84**(2): 181~193
- 5 Toth R A. Extensive measurements of (H₂O)¹⁶O line frequencies and strengths: 5750 to 7965 cm⁻¹ [J]. *Appl. Opt.*, 1994, **33**(21): 4851~4867
- 6 Upschulte B L, Allen M G. Diode laser measurements of line strengths and self-broadening parameters of water vapor between 300 and 1000 K near 1.31 μm[J]. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, 1998, **59**(6): 653~670
- 7 Song Z F, Wu X Q. Calculation and measurement of spectrum banding parameter for water vapour 3.2 μm absorption band[J]. *Chin. J. Quant. Electron.*, 1995, **12**(3): 252~256 (in Chinese)
宋正方, 吴晓庆. 3.2 μm 水汽吸收谱带参数的计算和测量[J]. *量子电子学*, 1995, **12**(3): 252~256
- 8 Chen H B, Gao J Y, Ding Q *et al.*. High-resolution absorption spectroscopy of water vapor at 917~945 nm: Measurements of line strengths and air-broadening coefficients [J]. *Acta Optica Sinica*, 1996, **16**(11): 1619~1625 (in Chinese)
陈红兵, 高军毅, 丁强等. 917~945 nm 水汽吸收线强度和空气加宽系数测量[J]. *光学学报*, 1996, **16**(11): 1619~1625
- 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): 1~6 (in Chinese)
魏合理, 邬承就, 龚知本. 1.315 μm 波长附近实际大气高分辨力吸收光谱[J]. *强激光与粒子束*, 2002, **14**(1): 1~6
- 10 Wei H L, Wu C J, Ma Z J *et al.*. A new method for improving the measurement spectral resolution of atmospheric absorption spectra[J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(2): 165~169 (in Chinese)
魏合理, 邬承就, 马志军等. 提高大气吸收光谱测量分辨力的新方法[J]. *光学学报*, 2002, **22**(2): 165~169
- 11 Wu C J, Wei H L, Yuan Y Q *et al.*. The high-resolution absorption spectra of atmosphere measured by laser long-path absorption spectroscopy[J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(2): 238~242 (in Chinese)
邬承就, 魏合理, 袁怪谦等. 激光长程吸收光谱法测量高分辨力大气吸收光谱[J]. *光学学报*, 2002, **22**(2): 238~242
- 12 Gao X M, Huang W, Li Z Y *et al.*. Sensitive detection of CO₂ molecule using near infrared diode laser absorption spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(5): 609~611 (in Chinese)
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
- 13 Gao X M, Li X Y, Huang W *et al.*. Research on NIR diode laser optical sensor technology [C]. In: 2003 *Optics Academic Conference of 11 Provinces*, 2003. Shennongjia, Hubei, 151~152 (in Chinese)
高晓明, 李晓云, 黄伟等. 近红外二极管激光光子传感技术的研究[C]. 2003年十一省(市)光子学术会议论文集, 2003. 湖北神农架. 151~152
- 14 Huang Wei, Gao Xiaoming, Zhang Wwejun *et al.*. Study of near-infrared tunable diode laser spectrometer[J]. *Chin. J. Lasers*, 2004, **31**(Supplement): 263~266 (in Chinese)
黄伟, 高晓明, 张为俊等. 可调谐近红外半导体激光光谱仪的研究[J]. *中国激光*, 2004, **31**(增刊): 263~266