

文章编号: 0253-2239(2009)04-0944-05

6590 cm^{-1} 附近 N_2O 分子的连续波腔衰荡光谱测量

谭中奇 龙兴武

(国防科技大学, 湖南 长沙 410073)

摘要 以超低膨胀系数微晶玻璃为腔体,以分布反馈(DFB)激光器为光源,建立了一套高灵敏度连续波腔衰荡光谱测量系统。该系统通过扫描腔长来实现入射激光与衰荡腔的频率匹配,通过 DFB 激光器的电流调制实现入射光的快速关断,通过 DFB 激光器的温度、电流调谐实现系统的光谱扫描, $7.6 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ 的测量灵敏度。结合超高真空系统,对 N_2O 在 $6586.5 \sim 6596.5 \text{ cm}^{-1}$ 的 19 条 N_2O 吸收谱线的吸收强度及多普勒展宽系数进行了测量,并就测量结果与 HITRAN2004 数据库进行了比较和讨论。

关键词 激光光谱; 高灵敏度; 腔衰荡光谱术; 微晶玻璃; 调控式

中图分类号 O433.5 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20092904.0944

Measurement of N_2O Spectrum near 6590 cm^{-1} with Continuous-Wave Cavity Ring-Down Spectroscopy

Tan Zhongqi Long Xingwu

(National University of Defense Technology, Changsha, Hunan 410073, China)

Abstract A high-sensitivity system of continuous wave cavity ringdown spectroscopy (CW-CRDS) is presented, which uses an ultralow-thermal expansion glass-ceramic as the cavity and a Distributed-Feedback (DFB) laser diode as the light source. In the system, the laser frequency overlaps with one of cavity modes via scanning the cavity length. And the input laser is switched off or on by modulating the injection current of laser diode. Furthermore, the laser wavelength is scanned by tuning its operating temperature or injection current. The noise-equivalent detection sensitivity of $7.6 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ is achieved in 24.9 cm cavity length. With an ultra-high vacuum system, the intensity and doppler broadening line-width of 19 spectral lines of N_2O molecule in the range of $6586.5 \sim 6596.5 \text{ cm}^{-1}$ are measured, and then the difference between measurement results and that of Hitran2004 database is discussed.

Key words laser spectroscopy; high sensitivity; cavity ring-down spectroscopy; glass-ceramic; scanning cavity

1 引言

随着激光技术的发展,新的高灵敏光谱技术不断涌现。继光声光谱^[1]、腔内吸收光谱^[2]及波长调制光谱^[3]等技术之后,上世纪 80 年代产生的高灵敏度光谱技术——腔衰荡光谱近年来发展尤为迅速,已成为激光光谱技术中重要的组成部分,目前在物质光谱测量^[4]、大气污染检测^[5]的领域得到了广泛应用。腔衰荡光谱技术本质上从属于直接吸收光谱^[6],但它并不是直接测量吸收介质的吸收强度,而是借助高 Q 值无源腔,通过测量无源腔的衰减时间

来反演腔内介质的吸收情况。由于腔衰荡技术不受光源功率起伏影响,而且光波能在无源腔内多次往返,获得很长的吸收路径,因此,腔衰荡技术相对于普通直接吸收光谱技术测量灵敏度大为提高。腔衰荡光谱法分为脉冲法^[7]和连续光波法^[8],由于连续光波法需要解决窄带激光与无源腔之间的频率匹配问题,系统通常分调谐、调控两种方案,其中调谐式方案只能测量线宽远大于腔纵模间隔的谱线,而调控式系统没有此限制,其光谱分辨率主要由光源来决定。

N_2O 由于其 $7.78 \mu\text{m}$ 处吸收峰处于大气热传导的主要谱线区 $7 \sim 14 \mu\text{m}$,而增温效应显著^[9]。在

收稿日期: 2008-07-01; 收到修改稿日期: 2008-10-09

作者简介: 谭中奇(1978—),男,博士研究生,主要从事光电检测方面的研究。E-mail: zhqitan@sina.com

导师简介: 龙兴武(1958—),男,教授,博士生导师,主要从事激光及光电子技术等方面的研究。

E-mail: xwlong110@sina.com

6591.437 cm^{-1} 附近, N_2O 还存在着吸收强度为 $2.0 \times 10^{-23} \text{ cm}^{-1}/(\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})$ 量级的泛频吸收谱, 本文以调腔式连续波腔衰荡光谱技术对 6586.5~6596.5 cm^{-1} 范围内的 N_2O 吸收光谱进行了测量。

2 实验系统

腔衰荡技术测量原理很多文献进行过阐述^[10,11], 在此不再重复, 我们重点介绍所建立调腔连续波腔衰荡光谱测量系统结构及测量过程。

如图 1 所示, 分布反馈 (DFB) 激光器 (NEL, 1517 nm, 20 mW) 在高精度温度和电流驱动电路控制下工作, 经过一个 30 dB 的光隔离器 (武汉光讯)

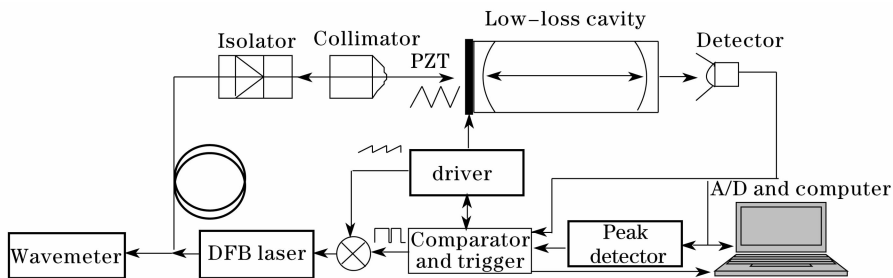


图 1 实验系统示意图

Fig. 1 Schematic of experimental system

当腔长扫描至激光频率处, 入射光开始在腔内谐振, 探测器 (Thorlabs, PDA400) 获得腔出射光功率信号, 并将信号分为三路分别传输给比较与触发模块、峰值探测模块及高速数据采集模块, 其中峰值探测模块的输出结果用于设置衰荡阈值, 当下一次谐振时出射光功率大于此阈值时, 比较与触发模块发出信号在 40ns 内关断 DFB 激光器, 并同时停止 PZT 驱动以及触发高速数据卡采集衰荡数据。腔衰荡信号采用 Levenberg-Marguardt 法^[12] 进行拟合, 求得其衰减时间后, 即可求得腔损耗值。拟合所用的衰荡信号采样平均次数越多, 其信噪比越高, 拟合精度也会更高, 但考虑到测量时间, 系统实际测量时, 仅用单次衰荡数据进行拟合。系统的光谱扫描借助于 DFB 激光器的温度及电流调谐特点, 其标定主要通过高精度波长计 (Burleigh, WA-1500-NIR) 来实现, 经测试可知, 当温度变化范围为 15 $^{\circ}\text{C}$ ~31 $^{\circ}\text{C}$, 注入电流变化范围为 20~80 mA, DFB 激光器能实现 6586.5~6596.5 cm^{-1} 范围内连续扫描。

实验中, 无源腔内的超高真空度由机械泵、扩散泵及分子涡轮泵三级泵来实现, 其真空度通过电容硅 (PFEIFFER, CMR273) 来测量, 并结合

后, 与光纤准直器 (Thorlabs, F240APC-1550) 相连, 此时出射光束变换成光腰半径为 0.75 mm、发散角约为 0.075 $^{\circ}$ 的高斯光束, 其光腰位于出射镜面处。衰荡腔以高稳定度微晶光材料, 腔长 249 mm, 中心开孔, 孔径为 $\Phi 12$ mm, 并将两端抛光。两腔镜曲率半径同为 8 m, 采用离子溅射技术镀近红外高反膜, 膜区大小为 $\Phi 10$ mm, 经 Lambda950 测试, 高反膜中心波长为 1548 nm, 1517 nm 处透射率小于 0.05%。两腔镜以光胶方式固定在腔体两端, 其中一个与 PZT 腔长调制器相连, 测量时, PZT 在驱动电路的控制下以幅值为 200 V、频率为 100 Hz 的三角波来回扫描腔长。

TPG252A (PFEIFFER Inc) 进行气压数据显示。

3 实验结果

将无源腔内抽成超高真空, 其真空度可达 10^{-6} Pa。对真空状态下的空腔损耗进行测量, 得到结果如图 2 所示。由于此时腔内不存在吸收介质, 因此图 2 所测得的腔损耗谱主要是腔镜高反膜的损耗谱。

从图 2 可看出, 随着激光频率偏离腔镜高反膜中心频率, 其损耗值越来越大, 在 6586.5~6595.5 cm^{-1} 范围内, 腔镜损耗值变化约 1.8×10^{-6} , 如此小的变化足以显示该技术的测量灵敏度。通过对空腔损耗谱的数据分析, 得到腔损谱测量噪声约为 $7.6 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$, 若以信噪比为 1 作为检测极限, 系统此时的测量灵敏度为 $7.6 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ 。需要说明的是, 此测量灵敏度受机械泵震动和衰荡信号采样平均数的限制 (测量时, 拟合数据仅为单次衰荡信号), 若消除震动或增加采样次数, 其测量灵敏度能达到 $3.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ 量级, 这与目前已知的国内类型装置^[13] 最高灵敏度 $4.8 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ 相差甚微 (信噪比为 1, 腔长 60 cm, 腔镜反射率大于 99.999%)。

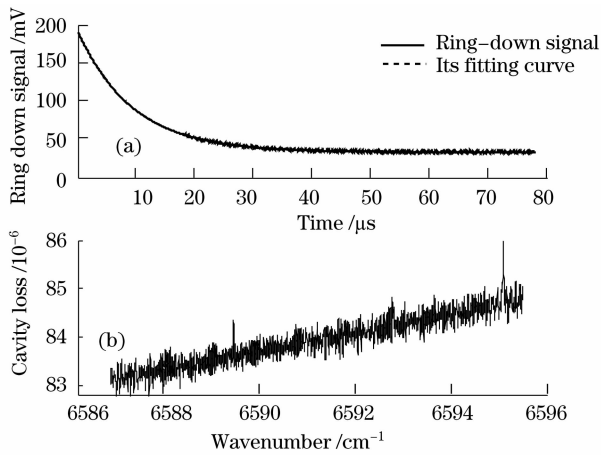


图2 腔衰荡信号及其拟合曲线(a),空腔损耗谱曲线(b)
Fig. 2 Curve of cavity ring-down signal and its fitting(a)
loss spectrum of empty cavity (b)

随后,通过微调阀向真空腔内充入 5.4 Pa、7.6 Pa、10.0 Pa、13.1 Pa 及 15.7 Pa 五种气压的高纯度 N_2O ($> 99.9\%$),测得此时腔内气温为 $24.5\text{ }^\circ\text{C}$ 。由于腔内吸收介质的存在,原本平坦的腔损谱出现离散的吸收峰值,对比腔内吸收介质有无两种情况下腔损耗谱值,就可获得腔内介质吸收谱,如下图 3(a)所示。

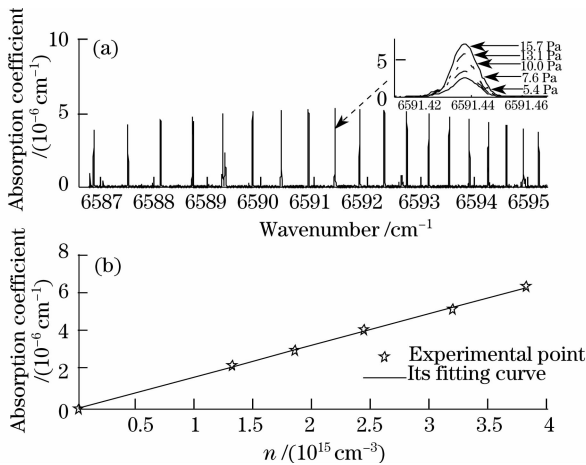


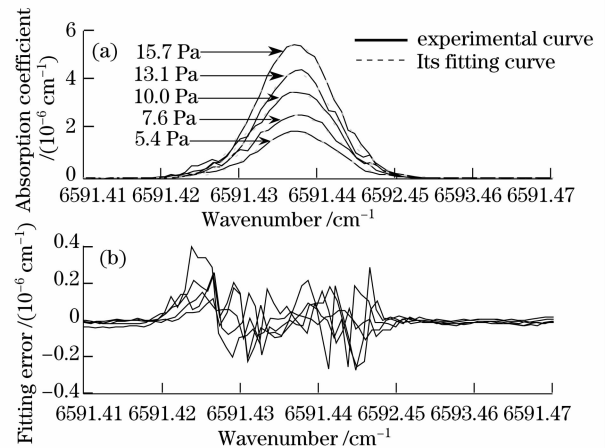
图3 N_2O 的吸收谱线(a)及 6591.437 cm^{-1} 处吸收度 α 与气体浓度 n 之间的关系(b)
Fig. 3 Spectrum of N_2O (a) and relation between α and n at 6591.437 cm^{-1} (b)

图中 $6586.5\sim 6595.5\text{ cm}^{-1}$ 范围内可清晰地分辨出 19 条吸收谱线。由于低气压下气体的吸收谱呈高斯线型,谱线展宽以多普勒展宽为主,经计算可得此段光谱范围内的谱线半峰全宽(HWHM)约为 0.0061 cm^{-1} ,相对于 9 cm^{-1} 的光谱范围,此时的谱线线型无法显示,为此将 6591.437 cm^{-1} 处的吸收谱线展开放大,此时可清晰地看到不同气压下的谱线

线型及吸收度。将气压值转换为 N_2O 分子数密度,并以此为横坐标、以谱线峰值处吸收度为纵坐标画图,得到图 3(b)。从图可看出,随着吸收介质分子密度的增大,连续波腔衰荡法测量得到的气体吸收度也随着增加,且两者之间呈良好的线性关系。对所测得的 5 组数据进行线性拟合,得到气体吸收度 $\alpha(n)$ 与分子数密度 n 之间的关系式可以表示为

$$\alpha(n) = 1.6338 \times 10^{-21} \times n + 0.201 \times 10^{-7}. \quad (1)$$

由(1)式的斜率系数^[14]即可求得此频率处 N_2O 的绝对吸收截面 $\sigma = 1.63 \times 10^{-21}\text{ cm}^2$ 。此时,只要求得谱线线宽,即可求得 N_2O 气体吸收强度。为此,对实验所测得的 6591.437 cm^{-1} 处吸收谱线进行拟合,拟合的目标函数为高斯函数,拟合结果如图 4(a)所示。



4 不同气压下 N_2O 的光谱线型拟合图(a)及拟合误差(b)
fig. 4 Fitting chart of N_2O 's spectral lineshape in different pressures (a) and their fitting error (b)

从图 4 中可看出低气压下不同浓度时的 N_2O 分子谱线的高斯线型明显,拟合较为成功。从图 4(b)表示的拟合误差可看出,吸收峰附近的谱线拟合误差较大,分析其原因可知,这部分误差主要来自于激光光谱扫描过程中激光频率的不稳定所致,若增加拟合衰荡信号的采样次数,可减少这种误差、提高测量拟合精度。将 5 种不同气压下的谱线线宽拟合结果整理成表,结果如表 1 所示。

对表 1 中数据的分析结果可看出,测量得到的 N_2O 在 6591.437 cm^{-1} 的谱线半峰全宽 $\Delta\nu_F$ (HWHM)平均值为 0.0059 cm^{-1} ,这与理论分析结果的 0.0061 cm^{-1} 存在着微小的误差。根据所测得单位吸收系数及谱线线宽,求得此时的 N_2O 吸收强度 $S_{\text{crl}} = 2.05 \times 10^{-23}\text{ cm}^{-1}/(\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})$ 。与此类似,可以求得 $6586.5\sim 6595.5\text{ cm}^{-1}$ 范围内的其他 18 条吸收强度较大的谱线吸收强度系数及谱线半峰全宽,如表 2 所示。

表 1 不同气压下 N₂O 多普勒展宽系数拟合结果Table 1 Fitting coefficient of N₂O's Doppler broadening in different pressures

Pressure/Pa	5.4	7.6	10.0	13.1	15.7	WHM _{ave}	σ_{HWHM}
WHM/cm ⁻¹	0.0059	0.0062	0.0060	0.0058	0.0058	0.0059	0.0002

表 2 测得的 N₂O 在 6586.5~6595.5 cm⁻¹ 范围内谱线吸收强度及谱线半峰全宽Table 2 The measured spectral line intensity and half-width at half maximum of N₂O in 6586.5~6595.5 cm⁻¹

ν/cm^{-1}	$S_{\text{crd}}/[10^{-23} \text{ cm}^{-1}/(\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})]$	$S_{\text{H}}/[10^{-23} \text{ cm}^{-1}/(\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})]$	$\Delta\nu_{\text{E}}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{\text{T}}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{\text{T}}/\Delta\nu_{\text{E}}$	$S_{\text{H}}/S_{\text{crd}}$
6595.347	1.42	1.673	0.0059	0.0061	1.034	1.178
6595.050	1.64	1.781	0.0064	0.0061	0.953	1.086
6594.732	1.69	1.885	0.0062	0.0061	0.984	1.115
6594.393	1.75	1.985	0.0061	0.0061	1.000	1.134
6594.033	1.86	2.077	0.0062	0.0061	0.984	1.117
6593.653	1.94	2.159	0.0062	0.0061	0.984	1.113
6593.251	1.94	2.231	0.0060	0.0061	1.017	1.150
6592.829	1.96	2.290	0.0059	0.0061	1.034	1.168
6592.386	2.10	2.334	0.0062	0.0061	0.984	1.111
6591.922	2.10	2.361	0.0061	0.0061	1.000	1.124
6591.437	2.05	2.372	0.0059	0.0061	1.034	1.157
6590.932	2.07	2.364	0.0060	0.0061	1.017	1.142
6590.405	2.09	2.339	0.0061	0.0061	1.000	1.119
6589.858	2.04	2.290	0.0061	0.0061	1.000	1.123
6589.290	1.92	2.218	0.0059	0.0061	1.034	1.155
6588.701	1.91	2.129	0.0061	0.0061	1.000	1.115
6588.092	1.81	2.016	0.0061	0.0061	1.000	1.114
6587.462	1.69	1.879	0.0061	0.0061	1.000	1.112
6586.810	1.42	1.727	0.0056	0.0061	1.089	1.216

表 2 中,测得的 N₂O 分子多普勒线宽度与理论计算结果非常接近,两者比值的平均值为 1.008,标准偏差约 0.029,由此证实了系统测量结果的准确性。谱线吸收强度以 HITRAN₂₀₀₄ 数据库^[15] 提供的吸收强度值为参考进行对比,发现系统测得的 N₂O 吸收强度要较数据库结果小约 10%,以 $S_{\text{H}}/S_{\text{crd}}$ 为评价标准^[16],19 条吸收谱线平均系数为 1.134,系数离散标准偏差为 0.031。可以看出两者的误差以平移误差为主,若以数据库结果为准,则可断定系统测量过程中引入了一个系统误差。分析认为,气压表的测量精度限制了系统对 N₂O 吸收强度的测量精度。除此之外,由于衰荡腔体距离真空系统及气体输入口较长,约有 100 cm,气体的浓度场存在一个梯度分布,可能也是误差源之一。

4 结 论

本文中所建立的调腔式连续波腔衰荡光谱系统除可测量 N₂O 气体分子的吸收光谱外,还可对此波段范围内的 H₂O、CH₄ 及 C₂H₂ 等气体的吸收光谱进行测量。若增大 DFB 激光器的温度调节范围或更换激光器,还可进一步扩大系统光谱扫描范围,增大可测气体种类。除可测量气体吸收谱外,该系统还可应用与气体浓度检测等领域。

参 考 文 献

- Zhang Wang, Yu Qingxu. IR thermal-emitter based photoacoustic spectrometer for gas detection[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2007, 27(3):614~618
张望,于清旭.基于红外热辐射光源的光声气体分析仪[J]. *光谱学与光谱分析*,2007,27(3):614~618

- 2 Hu Shuiming, He Shenggui, Lin Hai *et al.*. High resolution Fourier-transform intra-cavity laser absorption spectroscopy: theory and application[J]. *Acta Physica Sinica*, 2000, **49**(8): 1435~1440
胡水明,何圣贵,林海等. 高分辨傅里叶变换激光腔内吸收光谱方法:原理和应用[J]. *物理学报*, 2000, **49**(8): 1435~1440
- 3 Li Qian, Xiao Liantuan, Li Changyong *et al.*. Theoretical and experimental investigation of low-frequency wavelength modulation spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2001, **21**(3): 317~319
李倩,肖连团,李昌勇等. 低频波长调制光谱的理论及实验研究[J]. *光学学报*, 2001, **21**(3): 317~319
- 4 D Romanini, A A Kachanov, E Stoeckel. Cavity ring down spectroscopy: broad band absolute absorption measurements [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1997, **270**: 546~550
- 5 A. O'Keefe, J J Scherer, J B Paul. CW integrated cavity output spectroscopy[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **307**(5~6): 343~349
- 6 G Berden, R Peeters, G Meijer. Cavity ring-down spectroscopy: experimental schemes and applications [J]. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 2000, **19**(4): 565~607
- 7 A O'Keefe, D A G Deacon. Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources[J]. *Re. Sci. Instrum.*, 1988, **59**(12): 2544~2551
- 8 D Z Anderson, J C Frisch, C S Masser. Mirror reflectometer based on optical cavity decay time[J]. *Appl. Opt.*, 1984, **23**(8): 1238~1245
- 9 Wu Ping, Li Xianghua, Pang Yong. Daily change characteristics of greenhouse gas nitrous oxide at water-air interface in Taihu lake [J]. *Industrial Safety and Environmental Protection*, 2007, **33**(8): 49~51
吴平,李香华,逢勇. 太湖水-气界面温室气体 N₂O 日通量变化特征[J]. *工业安全与环保*, 2007, **33**(8): 49~51
- 10 Jiang Yue. A method for measuring ultra-low loss of an optical cavity[J]. *Chin. J. Lasers*, 1996, **23**(11): 986~990
蒋跃. 谐振腔极低损耗的测量研究[J]. *中国激光*, 1996, **23**(11): 986~990
- 11 Tan Zhongqi, Long Xingwu. Theoretical derivation and experimental research of continuous-wave cavity ring-down technology[J]. *Applied Laser*, 2006, **26**(6): 452~454
谭中奇,龙兴武. 连续波腔衰荡技术原理推导及实验研究[J]. *应用激光*, 2006, **26**(6): 452~454
- 12 Fu Yanjun, Yang Kuntao, Zou Wendong *et al.*. Image mosaic based on levenberg-marquardt algorithm [J]. *Laser Journal*, 2007, **28**(5): 46~48
伏燕军,杨坤涛,邹文栋等. 基于 Levenberg-Marquardt 算法的图像拼接[J]. *激光杂志*, 2007, **28**(5): 46~48
- 13 A S C Cheung, Tongmei Ma, Hongbing Chen. High-resolution cavity enhanced absorption spectroscopy using an optical cavity with ultra-high reflectivity mirrors [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **353**: 275~280
- 14 Wang Chunmei, Li Jiong, Gong Tianlin *et al.*. Determination of the absolute absorption cross section of oxygen forbidden transition by cavity ring down spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(11): 2087~2090
王春梅,李炯,龚天林等. 腔衰荡光谱技术测量 O₂ 禁戒跃迁绝对吸收截面[J]. *光学学报*, 2007, **27**(11): 2087~2090
- 15 L S Rothman. HITRAN2004 database. <http://cfa-www.harvard.edu/hitrان>
- 16 Gao Xiaoming, Huang Wei, Deng Lunhua *et al.*. Measurement of self-broadening and N₂ broadening coefficients of water vapor molecule near 1.31 μm [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(5): 641~646
高晓明,黄伟,邓伦华等. 1.31 μm 附近水汽分子的自加宽系数、氮气加宽系数的测量[J]. *光学学报*, 2006, **26**(5): 641~646