

doi: 10.3788/gzxb20124106.0678

基于差频中红外激光的痕量气体高分辨光谱检测研究

陈东^{1,2}, 张伯昆¹, 胡燮¹, 刘文清², 张玉钧²

(1 合肥工业大学 仪器科学与光电工程学院, 合肥 230009)

(2 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 合肥 230031)

摘 要:研究了基于差频光源的高分辨中红外激光光谱检测系统, 差频中红外光源使用两台近红外半导体激光器作为种子光源, 采用 PPLN 晶体作为非线性混频器件, 结合准相位匹配技术实现了 3.2~3.7 μm 中红外相干光源输出, 最大差频输出功率约为 1 μW . 以 CH_4 为例检验了系统的高分辨红外光谱检测特性, 选择 CH_4 分子 3 028.751 cm^{-1} ν_3 基频吸收线作为分析谱线, 10 cm 光程的检测限为 0.8 ppm. 光谱数据分析表明, 系统检测限主要受到标准具光学噪音的限制.

关键词:激光光谱; 中红外; 差频; 气体检测

中图分类号: O734

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2012)06-0678-6

0 引言

大气中痕量污染气体含量的变化严重影响着人类的生活, 对大气污染成分进行可靠监测有助于理解大气环境变化的影响因素, 减轻人类活动对环境的冲击. 在气体分子基频吸收的中红外波段对大气污染分子进行高分辨光谱检测具有很大优势, 这个波段分子吸收的强度比近红外波段要大几个量级, 因而可以实现对大气痕量气体成分的超高灵敏检测. 传统意义的中红外波段激光器如 IV-VI 族化合物材料制作的铅盐半导体激光器^[1-2], 以及近年来快速发展的量子级联激光器 (Quantum Cascade Laser, QCL)^[3-6] 由于受到工作条件及工作方式的限制, 仍然难以满足小型化实用环境监测仪器的需要. 近些年来, 随着固体激光技术和高效准相位匹配 (Quasi-Phase-Matching, QPM) 理论及新型非线性周期极化晶体技术的发展, 采用商品化的小型近红外激光和优质周期极化非线性晶体, 结合高效差频 (Difference-Frequency Generation, DFG) 准相位匹配技术实现中红外波段连续相干光输出的差频中红外激光技术已经成为传统中红外激光技术的有效补充, 具有室温工作、窄线宽、输出光束特性好等突出优点, 并具有小型化能力; 基于差频中红外激光光源的高灵敏、高分辨中红外激光光谱检测技术已经在大气污染成分监测中表现出了很好的应用前景^[7-9].

本文研究了调谐半导体激光抽运的差频中红外

相干光源及高分辨光谱检测方法, 利用宽调谐外腔式半导体激光与连续调谐分布反馈半导体激光器相结合, 采用准相位匹配技术, 实现了 3.2~3.7 μm 中红外波段宽范围连续调谐相干光输出; 以 CH_4 为例, 研究了差频中红外相干光源在高分辨光谱检测技术中的应用, 分析了数据处理方法及光谱检测限.

1 实验系统

在二阶非线性 DFG 过程中, 分别称之为抽运光 ω_p (较短波长) 和信号光 ω_s (较长波长) 的两个人射光波, 在非线性光学晶体中频率下转换以产生空闲光 ω_i , 这个过程满足匹配关系 $\omega_i = \omega_p - \omega_s$. 图 1 所示为差频中红外激光光谱系统原理图. 为获得高质量的中红外波段相干光输出, 并提高整个系统紧凑性和稳定性, DFG 系统采用两台商品化的室温窄线宽连续波近红外半导体激光器分别作为抽运和信号光源, 结合高品质周期极化铌酸锂 (Periodically Poled LiNbO_3 , PPLN) 非线性光学晶体, 实现中红外波段宽调谐、窄线宽连续相干光源输出. DFG 抽运激光采用中心波长为 1.06 μm 的分布反馈 (Distributed-Feedback, DFB) 半导体激光, 输出功率为 135 mW, 线宽小于 3 MHz, 波长调谐范围为 1 058~1 061 nm. 信号激光采用具有宽调谐特点的外腔式半导体激光 (External-Cavity Diode Laser, ECDL), ECDL 输出波长调谐范围是 1.49 μm ~1.58 μm , 无跳模波长调谐范围大于 30 GHz, 中心波长输出功率最大为

基金项目:国家自然科学基金 (No. 60908018)、中国博士后科学基金 (No. 20100470861)、安徽省高校省级科学研究重点项目 (No. KJ2011A21) 和中国科学院环境光学与技术重点实验室开放基金 (No. 2010DP183061) 资助

第一作者:陈东 (1973-), 男, 副教授, 博士, 主要研究方向为环境光谱学与检测技术. Email: chd1999@sohu.com

收稿日期:2011-12-06; **修回日期:**2012-02-22

50 mW,线宽小于 2 MHz;两台激光器均为自由空间输出,光束利用准直透镜组转换成平行光束.为了利用 PPLN 晶体最大非线性系数,激光输出光束首先利用 1/2 波片将光束偏振方向旋转到与光轴平行的方向,以满足在非线性晶体内 $e+e \rightarrow e$ 型相位匹配关系.系统使用的非线性晶体为 50 mm 长,1 mm 厚,8.2 mm 宽的 MgO 掺杂七周期光栅的 PPLN 晶体,光栅周期为 28.5~31.5 μm ,光栅周期增加步长为 0.5 μm ,通光面对输入和输出三波段增透镀膜.晶体固定在有温控装置的加热炉中以设置适当的工作温度,温度范围为室温到 200 $^{\circ}\text{C}$,晶体位置可以在水平方向平移,以选择适当的光栅周期.信号和泵浦激光束经双色镀膜的分光镜合束后由焦距为 30 mm 的消色差胶合镜聚焦在晶体的通光面上,差频产生的空闲光束由 $f=50$ mm 的 CaF_2 透镜收集,非线性转换剩余的近红外泵浦和信号波长光用中红外增透的 Ge 滤波片去除. DFG 输出的激光利用离轴抛物面镜耦合入充满待测气体的 White 型多次反射吸收池,使用 $0.25 \times 0.25 \text{ mm}^2$ 的二级热电制冷的碲镉汞光电导探测器 (Mercury Cadmium Telluride, MCT) 接受透过的激光能量,信号经过直流耦合低噪音前置放大器进行放大,探测器和前置放大器组成的探测系统的校准响应率约为 2 000 V/W,等效噪音功率为 83 nV/Hz $^{1/2}$. 光电信号由计算机进行采集处理.

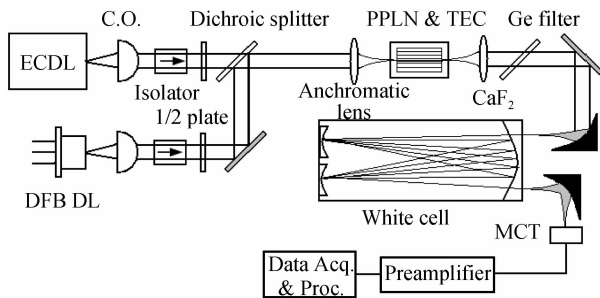


图 1 差频中红外激光光谱仪系统原理

Fig. 1 Schematic layout of the DFG-based spectrometer

2 DFG 输出波长

差频是光场在非线性晶体中发生的三波混频二阶非线性频率下转换过程,两个不同频率的入射光子在非线性晶体中通过二阶非线性混频过程产生新的光场,三光子的波长必须满足能量守恒准则,即

$$\frac{1}{\lambda_i} = \frac{1}{\lambda_p} - \frac{1}{\lambda_s} \quad (1)$$

λ_p 、 λ_s 、 λ_i 分别为抽运光、信号光和空闲光波长.在高斯光束近似下,DFG 光功率可以表示为

$$P_i = \frac{4\omega_i^2 k_s d_Q^2 L}{\epsilon_0 \pi c^3 n_p n_s n_i (1 + \mu)} \cdot P_p \cdot P_s \cdot h(\mu, \xi) \cdot$$

$$\sin^2 \left(\frac{\Delta k L}{2} \right) \quad (2)$$

式中, d_Q 为有效非线性系数, Δk 为三波在传播过程中的波矢相位失配量, n_p 、 n_s 、 n_i 分别是泵浦、信号、空闲光在晶体中的折射率, ϵ_0 和 c 分别是真空介电常量和光速, L 为三波在晶体中的作用长度, $h(\mu, \xi)$ 为聚焦参量,描述光束的耦合效率, μ 为入射波矢量的比 ($\mu = k_i/k_p$), $k_j = 2\pi n_j/\lambda_j$ ($j = p, s, i$) 为三光波波矢量, ξ 是作用长度与入射光束聚焦参量的比.由上式可以看出,DFG 光功率正比于作用长度和有效非线性系数的平方,当 $\Delta k = 0$ 时非线性转换效率最高,此时称非线性过程达到相位匹配.

QPM 方法是通过在介电晶体中人为引入周期性的极化反转结构,相邻两个片畴的极化方向相反,补偿由于折射率色散产生的波矢失配.利用周期极化晶体实现准相位匹配,需要对晶体的自发极化方向进行周期性调制,在有效非线性系数中引入了一个空间调制函数,新的有效非线性系数可以表示为

$$d_Q = \frac{2}{m\pi} \cdot d_{\text{eff}} \quad (3)$$

d_{eff} 表示 QPM 中实际利用的晶体非线性系数, m ($=1, 3, 5 \dots$) 为准相位匹配的阶数,即在晶体中每隔奇数倍的相干长度极性反转一次,这里只考虑一阶准相位匹配的情形. QPM 为三波共线非临界相位匹配技术,此时的相位匹配条件可以表示为

$$\Delta k = k_p - k_s - k_i - k_m = 0 \quad (4)$$

Δk 为相位失谐量, k_m 是周期性极化引入的附加相移, $k_m = 2\pi/\Lambda$, Λ 是周期性反转畴的极化周期. QPM 的匹配极化反转周期为

$$\Lambda = \frac{2\pi}{k_p - k_s - k_i} \quad (5)$$

在准相位匹配技术中一般通过选择适当的光栅周期结合温度调谐改变晶体的折射率以优化相位匹配条件,最佳匹配温度可以通过晶体折射率的塞米尔方程^[10]来确定.图 2 为系统采用的 PPLN 晶体五个光栅周期对应的准相位匹配温度调谐特性.

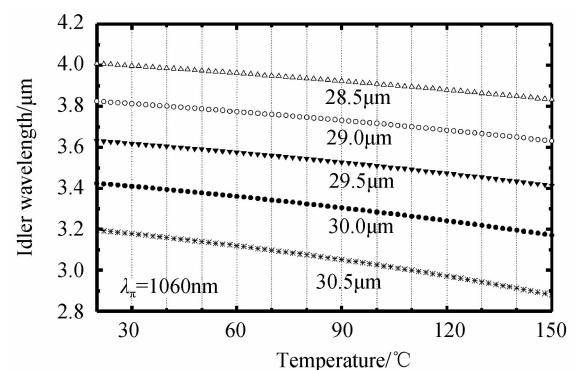


图 2 PPLN 晶体差频准相位匹配特性

Fig. 2 Computed QPM tuning characteristic of PPLN

实验研究了 DFG 系统的波长输出范围,通过手动调整 ECDL 激光器的输出波长实现 DFG 输出波长的大范围调谐. 输入近红外激光波长利用 WA1500 型波长计进行检测,光谱分辨率为 0.0001 nm ; DFG 输出中红外空闲光波长利用 BOMEM 公司 MR154 型 FTIR 光谱仪进行检测,光谱分辨率为 1 cm^{-1} . 图 3 给出了在几个中红外波长处的差频输出功率,从图中我们可以看到,系统输出波长范围达到 $3.2 \sim 3.7 \mu\text{m}$,最大输出功率约 $1 \mu\text{W}$ ($3.3 \mu\text{m}$). 在这个光谱区可以实现对于多种重要大气污染气体的高分辨红外光谱检测,如 CH_4 ($3.30 \mu\text{m}$)、 CH_2O ($3.53 \mu\text{m}$)、 NO_2 ($3.43 \mu\text{m}$)、 HCl ($3.39 \mu\text{m}$) 等.

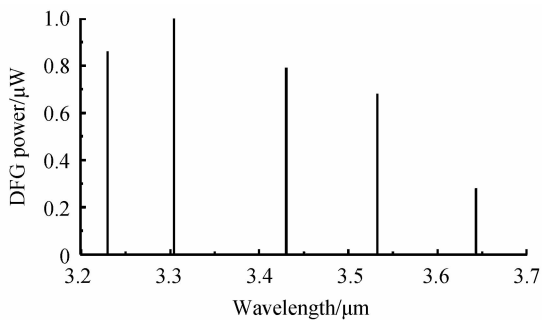


图 3 差频中红外输出波长范围

Fig. 3 Experimental DFG output wavelength range

3 CH_4 分子高分辨光谱检测

中红外光谱区是分子的基频振动吸收区,在这个光谱区能够实现对气体成分的高灵敏光谱检测. 与光参量振荡产生中红外相干光波输出不同,差频变换输出光波的频谱特性是唯一的有输入种子激光的特性决定,DFG 输出线宽取决于泵浦光和信号光的单色性,是两者线宽的卷积^[7];本系统采用了具有极高单色性 ($< 3 \text{ MHz}$) 的 ECDL 和 DFB 半导体激光作为泵浦和信号激光光源,从而在根本上保证了输出中红外空闲光波的窄线宽特性,使差频输出中红外相干光源不仅具有了室温下运转的优点,同时又具备了近红外激光光源才具有的宽调谐、窄线宽和快速调谐特征,与传统中红外激光光源相比,更适合于在高分辨激光光谱检测中的应用. 为了检验 DFG 系统的高分辨光谱检测特性,对甲烷气体的中红外光谱区基频带吸收特性进行了实验分析与测定.

3.1 甲烷气体基频吸收光谱分析

甲烷气体是大气中一种主要的温室气体,温室效应有 26% 是由于甲烷引起的, CH_4 对温室效应的作用是 CO_2 的 22 倍^[11]. 检测大气中甲烷含量对于分析大气中甲烷的来源是非常必要的,能够为大气

化学的研究提供非常重要的依据. CH_4 分子具有 4 个基频振动带^[6]: 完全对称振动模 $\nu_1 = 2917.0 \text{ cm}^{-1}$ ($3.433 \mu\text{m}$), 二度简并振动模 $\nu_2 = 1534 \text{ cm}^{-1}$ ($6.522 \mu\text{m}$), 三度简并振动模 $\nu_3 = 3019 \text{ cm}^{-1}$ ($3.312 \mu\text{m}$) 和四度简并振动 $\nu_4 = 1306 \text{ cm}^{-1}$ ($7.658 \mu\text{m}$), 其中只有 ν_3 和 ν_4 两个振动模具有红外活性,其吸收线强要比为 $1.65 \mu\text{m}$ 处第一泛频吸收 $2\nu_3$ 强两个数量级. ν_3 振动带位于大气窗口内,没有其它气体的干扰,有利于进行大气 CH_4 的高灵敏光谱检测. 图 4 所示为利用 Hitran 光谱数据库^[12]拟合得到的标准大气压下 $100 \text{ ppm} \cdot \text{m}$ 的 CH_4 气体 ν_3 基频振动带高分辨吸收光谱图.

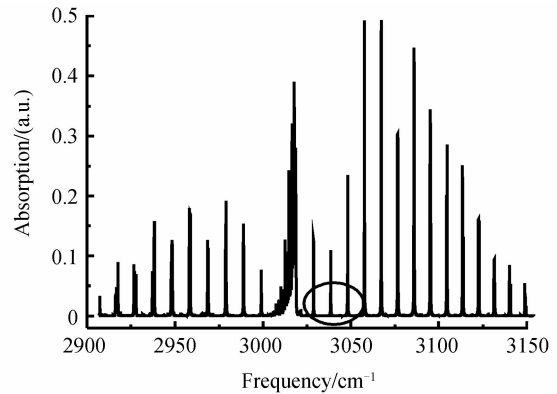
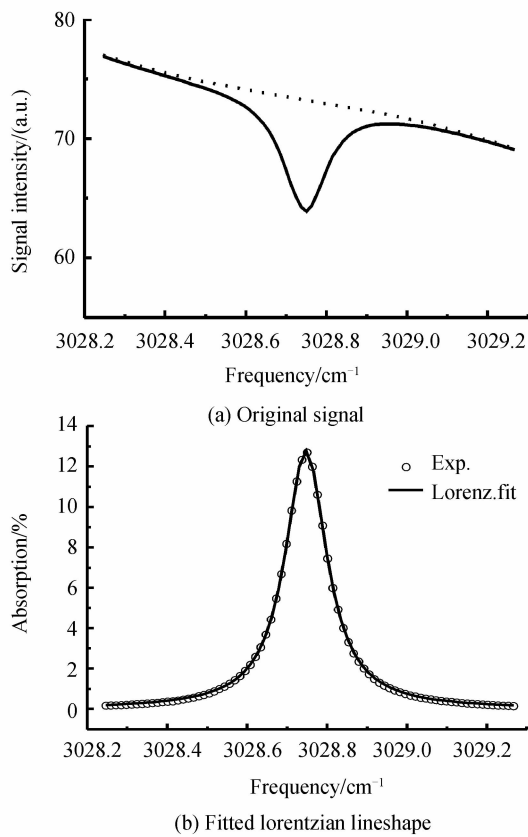


图 4 CH_4 分子 ν_3 基频振动带高分辨吸收光谱 ($100 \text{ ppm} \cdot \text{m}, 1 \text{ atm}$)

Fig. 4 Computed absorption spectrum of ν_3 band of CH_4 ($100 \text{ ppm} \cdot \text{m}, 1 \text{ atm}$)

实验中采用充入 0.1% 标准大气压 CH_4 混合气体的 10 cm 小型吸收池,首先通过手动调谐 ECDL 激光器输出波长使 DFG 输出波长移动到吸收线附近,然后改变 DFB 半导体激光器输出波长将 DFG 输出波长精确定位到 CH_4 吸收线中心,优化相位匹配条件使非线性转换效率最大化. DFG 输出波长对吸收线的扫描是通过 DFB 激光器输出波长的快速调谐实现,通过在 DFB 激光器的驱动电流上叠加一个锯齿波扫描电流信号可以实现信号激光波长的快速扫描,扫描波长范围约 1 cm^{-1} . 理论计算得到的 DFG 系统泵浦光波长带宽在 $1.06 \mu\text{m}$ 处约为 4.4 nm (40 cm^{-1})^[13],因而在波长扫描范围内 DFG 转换效率可以认为是一个常量. 由于 DFB 激光器的幅度调制特性,输出光强也会随波长变化有一个小的变化,实验检测到的吸收信号是叠加在一个斜坡背景上的. 另外,由于光学元件的干涉效应,背景光强信号存在一定的非线性. 为了消除斜坡背景,提取吸收气体有效吸收光谱,用非线性最小二乘拟合方法对检测信号进行处理. 数据处理过程中发现,利用三次多项式来拟合背景信号,可以很好地消除干涉效应的影响. 吸收检测是在常压下进行,吸

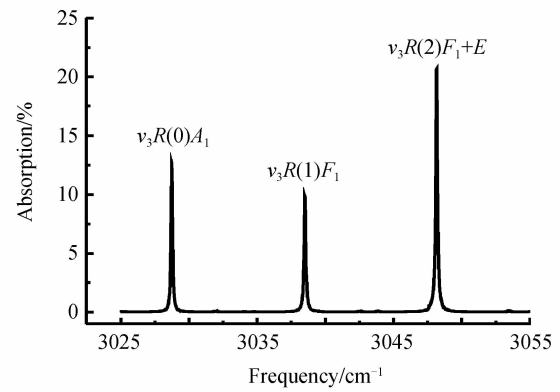
图5 CH₄分子3 028.751 cm⁻¹吸收线Fig. 5 CH₄ absorption line at 3 028.751 cm⁻¹

收线型可以用 Lorentzian 线型较好描述;因此,信号方程可以表示为

$$V(\nu) = Bg_3(\nu) + \text{Lorenz}(\nu) \quad (6)$$

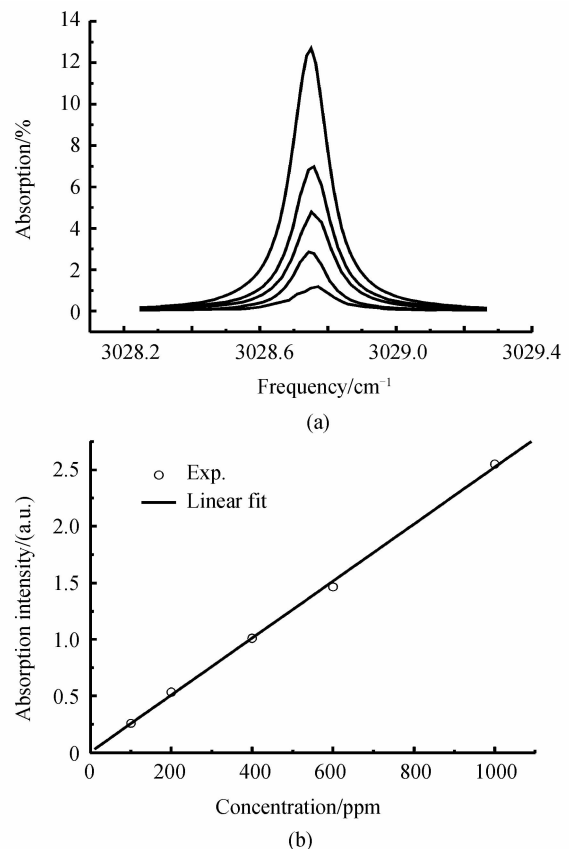
利用式(6)对实验数据进行了非线性拟合,数据拟合方法采用 Levenberg - Marquardt 非线性最小二乘算法,利用 Matlab 软件进行编程,吸收信号利用背景光强信号进行归一化处理.图4为对甲烷 ν_3 基频带的一条吸收线($R(0)A_1$, 3 028.751 cm⁻¹)实验测得的吸收光谱信号和洛伦兹线型拟合.线型拟合得到的吸收线半高半宽为 0.059 1 cm⁻¹,这与 Hitran 数据库给出的 0.058 3 cm⁻¹线宽值基本一致,表明差频中红外相干光源系统具有很好的窄线宽特性.

为了进一步检验差频相干光源的连续调谐特性,对 CH₄ 分子 ν_3 基频振动带进行了连续多条吸收线进行了检测,连续调谐范围约 30 cm⁻¹.图6所示为实验测得的 3.3 μm 附近 CH₄ 分子 ν_3 基频振动带 R 支连续几条高分辨吸收谱线,其中 R(0)吸收线附近既没有其它气体分子干扰吸收线,也没有 CH₄ 气体自身的吸收的干扰,适合于 CH₄ 气体浓度的高灵敏检测.

图6 实验测定的 CH₄ 分子 ν_3 振动带 R 支高分辨吸收光谱(100 ppm · m, 1 atm)Fig. 6 High resolution absorption lines of ν_3 band R branch of CH₄ (100ppm · m, 1 atm)

3.2 基于差频激光光源的定量光谱检测

利用研制的 DFG 光谱仪系统对 CH₄ 进行了中红外光谱定量检测实验,以验证 DFG 光谱仪系统在痕量气体高灵敏检测的应用潜力.实验利用 CH₄ 气体 ν_3 振动带 R(0)A₁ (3 028.751 cm⁻¹)线作为目标检测吸收线,实验室配置了一组不同浓度 CH₄ 气体样品,并测定了相应的高分辨吸收光谱信号.图7为

图7 (a)不同浓度 CH₄ 气体吸收信号和(b)浓度信号强度线性关系Fig. 7 (a) CH₄ absorption spectrum at five different concentrations (b) linear relationship between the signal intensities and gas concentrations

实验测得的总吸收强度与浓度的线性拟合关系,拟合的线性相关系数达到 0.99.

对系统的检测限进行了估算,系统检测限可以用下式描述^[14]

$$C_{\min} = \frac{\pi \Delta T_{\min} k_0 P_{\text{air}}}{LS} \quad (7)$$

其中 ΔT_{\min} 为可以探测的最小吸收, k_0 为压力展宽系数, P_{air} 为气压, L 为吸收光程, S 为气体分子吸收线强. 受到标准具噪音的限制, 实际能够探测的吸收约为 0.1%, 利用 Hitran 光谱数据库提供的 CH_4 气体 ν_3 振动带 $R(0)A_1$ 吸收线数据: $S = 9.519 \times 10^{-20} \text{ cm/molecule}$, $k_0 = 0.0583 \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$, 由此得到的 10 cm 吸收池能够达到的最低检测限约为 8 ppm. 因此, 通过采用多次反射吸收池技术, 20 m 光程下的检测灵敏度就可以达到 40 ppb, 即可满足大气环境 CH_4 的高灵敏检测要求.

4 结论

中红外激光光谱技术可以在分子的基频光谱区实现大气污染成分的高灵敏、高分辨检测, 差频中红外激光光源作为传统激光技术的补充, 可以为高分辨激光光谱技术提供在大气分子基频吸收区光谱检测的合适光源. 本文开展了基于差频激光光源的大气痕量污染成分的中红外激光光谱检测方法研究, 通过两束近红外激光在周期极化非线性晶体 PPLN 中的差频混频, 实现了 3.2~3.7 μm 中外波段连续波长调谐差频输出. 通过对 CH_4 气体 ν_3 基频振动带高分辨吸收光谱的检测, 研究了基于差频激光光源中红外光谱信号特征和数据处理方法, 展示了差频中红外相干光源在大气污染成分高灵敏、高分辨光谱检测中的应用前景.

参考文献

- [1] WERLE P, SLEMR F, MAURER K, *et al.* Near-and mid-infrared laser-optical sensors for gas analysis[J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2002, **37**(2-3): 101-114.
- [2] FRIED A, HENRY B, WERT B, *et al.* Laboratory, ground-based, and airborne tunable diode laser systems: performance characteristics and applications in atmospheric studies[J]. *Applied Physics B*, 1998, **67**(3): 317-330.
- [3] GMACHL C, STRAUB A, COLOMBELLI R, *et al.* Single-mode, tunable distributed-feedback and multiple wavelength quantum cascade lasers[J]. *IEEE Quantum Electron*, 2002, **38**(6): 569-581.
- [4] BAKHIRKIN Y A, KOSTEREV A A, CURL R F, *et al.* Sub-ppbv nitric oxide concentration measurements using cw room-temperature quantum cascade laser based integrated cavity spectroscopy[J]. *Applied Physics B*, 2006, **82**(1): 149-154.
- [5] ARMIN L. Quantum cascade lasers, systems, and applications in Europe[C]. *SPIE*, 2005, **5732**: 122-133.
- [6] WEIDMANN D, KOSTEREV A A, ROLLER C, *et al.* Monitoring of ethylene by a pulsed quantum cascade laser[J]. *Applied Optics*, 2004, **43**(16): 3329-3334.
- [7] CORNELIA F, MARKUS W S. Mid-IR difference frequency generation[J]. *Topics Applied Physics*, 2003, **89**: 97-143.
- [8] RICHTER D, FRIED A, WERT B P, *et al.* Development of a tunable mid-IR difference frequency laser source for highly sensitive airborne trace gas detection[J]. *Applied Physics B*, 2002, **75**(2-3): 281-288.
- [9] GOLDBERG L, KOPLOW J, LANCASYER D G, *et al.* Mid-infrared difference-frequency generation source pumped by a 1.1~1.5 μm dual-wavelength fiber amplifier for trace-gas detection[J]. *Optics Letters*, 1998, **23**(19): 1517.
- [10] JUNDT D. Temperature-dependent sellmeier equation for the index of refraction, n_e , in congruent lithium niobate[J]. *Optics Letters*, 1997, **22**(20): 1553-1555.
- [11] D'AMATO F, MAZZING P, CASTAGNOLI F. Methane analyzer based on TDL's for measurements in the lower stratosphere: design and laboratory tests [J]. *Applied Physics B*, 2002, **75**(2-3): 195-202.
- [12] ROTHMAN L S, RINSLAND C P, GOLDMAN A, *et al.* The HITRAN molecular spectroscopic database and HAWKS (HITRAN atmospheric workstation; 1996 edition) [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 1998, **60**(1-4): 665-710.
- [13] CHEN Dong, LIU Wen-qing, ZHANG Yu-jun. Study on the tuning characteristic of PPLN based difference frequency generation laser system[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(3): 761-766.
陈东, 刘文清, 张玉钧. PPLN 晶体差频中红外激光系统调谐特性研究[J]. *光学学报*, 2009, **29**(3): 761-766.
- [14] ADY A, KEREN F K, YONATAN S. Frequency conversion in novel materials and its application to high resolution gas sensing[J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2002, **37**(2-3): 159-170.

Research on the High Resolution Trace Gas Detection Based on the Difference-frequency Mid-infrared Spectrometer

CHEN Dong^{1,2}, ZHANG Bo-kun¹, HU Xie¹, LIU Wen-qing², ZHANG Yu-jun²

(1 School of Instrument Science and Opto-electronic Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

(2 Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Science, Hefei 230031, China)

Abstract: Mid-infrared spectral region is favorable for high sensitivity trace gas detection. The development and characterization of a compact mid-infrared laser spectrometer for high resolution spectroscopic detection of trace gases is reported. Continuous-wave mid-infrared radiation is generated by difference-frequency mixing of outputs of two commercial narrow linewidth diode lasers. A maximum mid-infrared radiation power of 1 μW at 3.31 μm is generated, and the wavelength tuning region is around 3.2 μm to 3.7 μm . The high-resolution spectroscopy capability of this spectrometer is evaluated by trace CH_4 measurement, the line at 3 028.751 cm^{-1} of ν_3 fundamental vibrational band of CH_4 is chosen as target analysis line for this line is relatively free of interference by other gas species. The detection sensitivity for CH_4 is estimated to be 0.8 ppm for 10 cm optical path length at atmospheric pressure, and the limitation is supposed mainly from the etalon noise of optical surfaces.

Key words: Laser spectroscopy; Mid-infrared; Difference-frequency generation (DFG); Gas sensing