

## 用于化学激光器的腔增强吸收光谱测量

李留成<sup>1</sup>, 多丽萍<sup>1</sup>, 王元虎<sup>1</sup>, 唐书凯<sup>1</sup>, 于海军<sup>1</sup>, 马艳华<sup>1</sup>, 张治国<sup>1</sup>, 金玉奇<sup>1</sup>, 宫德宇<sup>1,2</sup>

- (1. 中国科学院大连化学物理研究所 化学激光重点实验室, 辽宁 大连 116023;
2. 长春理工大学 理学院, 吉林 长春 130022)

**摘要:** 燃烧驱动氟化氢化学激光体系中有一些关键基态物种 (如 DF 等) 可用于表征燃烧室工作状态, 为了控制 HF 振动激发态的弛豫过程还需要加入少量的碰撞伴侣物种 (如 SF<sub>6</sub>、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O 等), 另一些关键物种 (如 NF(a) 等) 则可能会与 HF 振动激发态发生传能过程, 然而不幸的是这些物种的吸收较小。为了利用吸收光谱对这些弱吸收的关键基态物种进行研究, 建立了基于离轴式布局的腔增强吸收光谱装置, 该装置由光源部分、谐振腔部分和光电接收部分组成, 其中谐振腔部分处于真空仓内。为了验证该装置的性能, 测量了痕量氨气和水汽的吸收光谱。实验结果表明: 该装置的等噪声吸收系数达到了  $1.6 \times 10^{-8} \text{cm}^{-1}$ , 表明该装置可以用于氟化氢化学激光器中关键痕量物种的测量诊断工作。

**关键词:** 腔增强吸收光谱; 燃烧驱动; 氟化氢; 化学激光器; 氨气

**中图分类号:** TN249 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201746.0239003

## Cavity enhanced absorption spectroscopy measurements for chemical lasers

Li Liucheng<sup>1</sup>, Duo Liping<sup>1</sup>, Wang Yuanhu<sup>1</sup>, Tang Shukai<sup>1</sup>, Yu Haijun<sup>1</sup>, Ma Yanhua<sup>1</sup>,  
Zhang Zhiguo<sup>1</sup>, Jin Yuqi<sup>1</sup>, Gong Deyu<sup>1,2</sup>

- (1. Key Laboratory of Chemical Lasers, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China;
2. College of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

**Abstract:** Combustion driven chemical laser system has a number of key species in ground states such as DF molecules which can characterize the performance of the combustor of chemical lasers. Additives such as SF<sub>6</sub>, NH<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O may be added into chemical lasers as collisional particles in order to control the relaxation processes of vibrational-rotational excited states of hydrogen fluoride molecules. There are also some key intermediate species such as NF (a) which could interact with vibrational-rotational excited states of hydrogen fluoride molecules via near-resonant energy transfer processes. However, the absorption coefficients of these key species are generally very small. In order to obtain the absorption spectrum of the ground state of these key species, an off-axis cavity enhanced absorption spectroscopy apparatus was established. The apparatus consisted of the light source, the optical resonator and the photoelectric receiver, wherein the resonator was built within a vacuum chamber. In order to verify the

收稿日期: 2016-06-10; 修订日期: 2016-07-20

基金项目: 国家自然科学基金(21303196; 21590803); 中国科学院战略先导专项(XDB17010300)

作者简介: 李留成(1978-), 男, 副研究员, 博士, 主要从事化学激光器研制及激光吸收光谱等光学测量诊断方面的研究工作。

Email: liliucheng@dicp.ac.cn

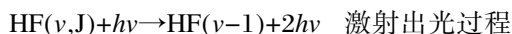
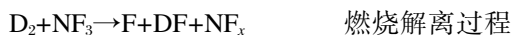
performance of the device, the absorption spectra of trace amounts of ammonia and water vapor were measured. The results showed that the noise equivalent absorption coefficient of the device reached  $1.6 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ . The experiment results show that the cavity enhanced absorption spectrometer can be used to obtain the number densities of those key species in HF chemical lasers.

**Key words:** cavity enhanced absorption spectroscopy; combustion driven; hydrogen fluoride; chemical lasers; gaseous ammonia

## 0 引言

氟化氢(HF)化学激光和化学氧碘激光(COIL)作为两种发展最成熟最具规模的化学激光器<sup>[1]</sup>,在国家战略需求中占据重要地位。激光技术在现代传感器技术中的应用很广泛,一般用于浓度、温度以及速度等参数的测量过程<sup>[2-5]</sup>。

燃烧驱动型的氟化氢化学激光的基本原理为(利用  $\text{NF}_3$  和  $\text{D}_2$  作燃料):



在燃烧驱动的氟化氢化学激光体系中,燃烧室产物中的 DF 气体百分比含量可以用于表征燃烧室的燃烧效率,是重要参数之一,但 DF 分子的吸收系数很小,DF(0-2)吸收线强度  $S$  约为  $10^{-28}$  量级,用传统的可调谐二极管激光器吸收光谱方法难以测量。另外,光腔中有一些关键的基态物种对激光器的运转性能有影响<sup>[6-7]</sup>,由于这些基态物种不发光,因此很难用自发辐射光谱法进行诊断分析;又由于其吸收系数一般较小或者浓度较低,所以也很难用传统的吸收光谱法进行测量。为了调节控制振动激发态氟化氢分子  $\text{HF}(v, J)$  的振动态和转动态粒子数分布,有时还需要在光腔内加入少量的碰撞伴侣物种,例如水汽( $\text{H}_2\text{O}$ )、氨气( $\text{NH}_3$ )等等,为了研究这些添加物的影响,需要精确控制它们的浓度水平。由于这些添加物一般浓度很低,用传统的可调谐二极管激光器吸收光谱方法难以测量,因此需要采用高灵敏度的光谱测量方法。

在利用吸收光谱测量痕量物质或弱吸收气体时,探测灵敏度是一个非常重要的关键参数。很显然,可以通过提高光通过的路程来提高探测灵敏度,

一种常见的提高光程的方法是程池技术<sup>[8]</sup>。然而为了更长的光程,一般需要很大体积的程池,这限制了它在极弱吸收领域的应用。近年来,腔增强吸收光谱(CEAS)技术逐渐为人们所熟知<sup>[9-11]</sup>,这种吸收光谱技术主要是利用了光在谐振腔内来回反射的特性,从而实现在较小的吸收体积内获得很长的吸收光程,能够在保持较高探测灵敏度的基础上将吸收光谱仪器做得非常小巧便携。离轴式积分腔吸收光谱(OA-ICOS)技术是腔增强吸收光谱技术之一,它采用离轴式布局,从而具有更简单的布局和更好的抗机械振动鲁棒性。

因此,为了利用吸收光谱对燃烧驱动化学激光器中的关键基态物种进行研究,有必要研制可以在化学激光器上进行实时在线测量的腔增强吸收光谱装置。分布反馈式(Distribution Feed Back, DFB)近红外可调谐二极管激光器,尤其是通信波段的二极管激光器,具有极窄线宽、体积小、价格低廉、性能稳定可靠等优点,另外其波长调节过程也能实现非常快的调谐速度,因此近年来很多腔增强吸收光谱装置采用了 DFB 二极管激光器来实现。

文中初步研究了腔增强吸收光谱技术,利用近红外 DFB 可调谐二极管激光器,搭建了离轴式积分腔输出光谱装置,获得了较高的探测灵敏度,并以痕量氨气和水蒸气作为样品气体,验证了该装置的性能。实验结果表明该装置有望应用在燃烧驱动氟化氢化学激光器的痕量物种实时在线测量中。

## 1 腔增强吸收光谱实验装置

笔者的腔增强吸收光谱实验装置采用了离轴腔布局,图 1 是计划在氟化氢化学激光器上使用的实验装置布局示意图,两个高反射率的腔镜安装在激光器的喷嘴下游处,从燃烧室出来的气体经过喷嘴喷出后与氢气混合,然后直接在两个腔镜中间穿

过,探测光在两个高反腔镜之间来回反射,可以用于测量主气流中的弱吸收气体浓度,腔镜内侧将用惰性气体吹扫,以防止腔镜污染。目前尚未在真实化学激光器中进行测量,只是进行了前期验证实验,在验证实验中,笔者用了一个长方形真空仓模拟化学激光器的真空环境,腔镜则直接放在真空仓中。

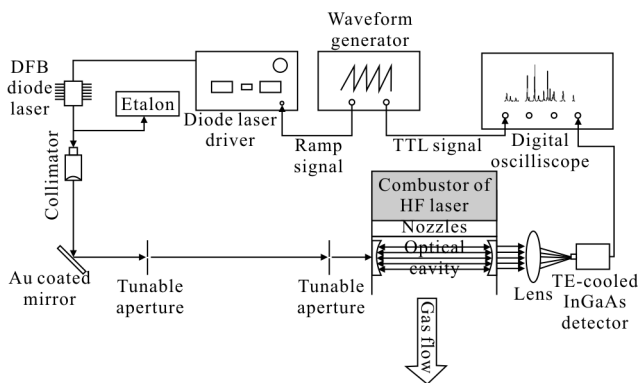


图 1 腔增强吸收光谱实验装置示意图

Fig.1 Schematic of the cavity enhanced absorption spectrometer experimental setup

激光光源是一个带尾纤的 14 针蝶形分布反馈式二极管激光器 (日本 NTT 电气公司,NLK1S5EAAA 型),中心波长为 1512nm,最大输出光功率为 20 mW,边模抑制比为 35 dB,其 14 个针脚用一个金属夹具固定。该二极管激光器利用一个高精度二极管激光器驱动电源 (美国 Semicon 激光器公司,LCM-6000 型)进行温度控制和电流控制,电流控制精度为 0.01 mA,温度控制精度为 0.1℃。

二极管激光器的输出光利用一个 Y 型单模光纤分束器分为 10:90 的两部分,较弱光束通过一个 Etalon 标准具进行波长校正,从而将时域信号转换为频域信号;较强光束通过一个光纤准直器 (美国 Thorlabs 公司,F280APC-1550 型)成为准直激光束,该准直器放置在一个二维光学调整架上。准直后的激光束再经过一个平面镀金反射镜反射后转折 90°进入一个 45 cm 长的光学谐振腔。该光学谐振腔由两个直径 25.4 mm 的平凹高反镜组成,高反镜基底为红外石英(JGS3),凹面镀有多层介质高反膜,在 1 512 nm 附近的反射率大于 99.9%。

激光束在光学谐振腔内会发生很多次来回反射,每次在后腔镜上反射时都会有一部分光泄露出

来,利用一个焦距 50 mm 的红外石英透镜将后腔镜泄露出的光聚焦到一个高性能的电制冷 InGaAs 光二极管探测器上 (EOS 公司,DSS-IGS1.9TC 型),该探测器内置有双增益跨阻放大器,在 1.5 μm 附近的等噪声功率为 1.3×10<sup>-13</sup> W·Hz<sup>-1/2</sup>。探测器输出的电压信号最终输入到一台高性能示波器中进行观察和后续处理(美国力科公司,6100A 型)。

利用一台波形发生器(美国安捷伦公司,33250A 型)输出锯齿波电压,可以周期性地改变激光器的电流,从而改变二极管激光器的输出波长,这时通过记录探测器的输出信号就可以得到一幅吸收光谱。为了提高信噪比,可以多次扫描并进行累加平均。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 痕量氨气和水蒸气的腔增强吸收光谱

为了验证笔者所搭建的腔增强吸收光谱装置的性能,测量了真空条件下痕量氨气和水蒸气的腔增强吸收光谱。实验过程中,二极管激光器的工作温度固定在 40℃,中心注入电流为 85 mA,在此条件下激光器的中心输出波数为 6 605.247 cm<sup>-1</sup>。

在利用腔增强吸收光谱装置测量痕量氨气和水蒸气分子的吸收光谱时,利用安捷伦 33250A 型波形发生器周期性扫描激光器注入电流,此时激光器输出激光束的波数扫描范围是 6 603.8~6 606.4 cm<sup>-1</sup>,重复频率为 10 Hz,示波器的采样频率为 10 kHz。于是可以得到该腔增强吸收光谱仪器的光谱分辨率约为 2.6×10<sup>-3</sup> cm<sup>-1</sup>(即 78 MHz)。扫描 100 次并进行累加平均之后,可以获得具有较好信噪比的透射光谱  $I$ ,将未吸收的区域进行多项式拟合作为基线  $I_0$ ,根据如下公式即可获得吸收系数  $\alpha$ :

$$\alpha = \left( \frac{I_0}{I} - 1 \right) \left( \frac{1-R}{d} \right)$$

图 2(a)是笔者利用搭建的腔增强吸收光谱装置测量得到的痕量氨气和水蒸气混合物的吸收光谱。图 2(b)给出了利用 HITRAN 数据库<sup>[22]</sup>计算得到的模拟吸收光谱,模拟参数为 296K,Voigt 线形,氨气压力为 0.002 Torr,而水蒸气压力为 1 Torr,可以看到,在 6 603.8~6 606.2 cm<sup>-1</sup> 范围内,氨气和水蒸气分子一共有 12 个显著的吸收峰。从图 2(a)中可以很清楚地观察到上述 12 个吸收光谱峰,可以看到,

这 12 个吸收峰的位置与利用 HITRAN 数据库理论模拟的结果吻合得非常好。在进行腔增强吸收光谱测量时,真空仓中充入的是 NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> 混合气,其中氨气体积百分比约为 0.08%。笔者的真空泵所能达到的极限压力为 0.2 Torr,实验测量时在极限压力下进行。水蒸气的 5 个吸收峰分别位于 6 604.041、6 604.341、6604.505、6604.261 及 6605.975 cm<sup>-1</sup>, 氨气的 7 个吸收峰分别位于 6604.728、6605.104、6605.190、6 605.410、6605.556、6605.609 及 6605.652 cm<sup>-1</sup>。

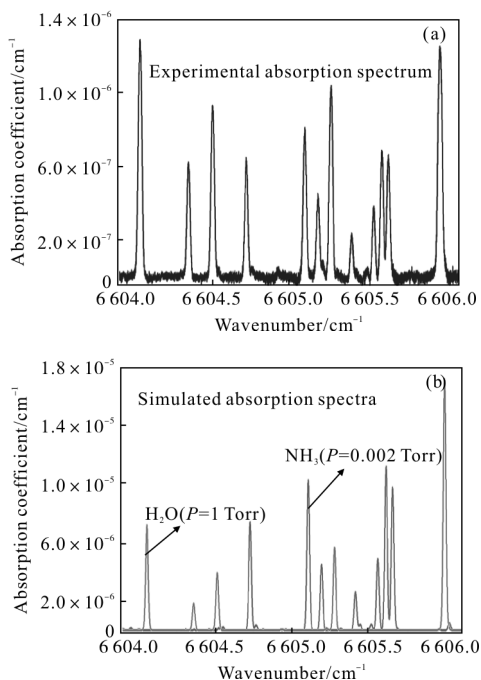


图 2 腔增强吸收光谱仪测量和 HITRAN 数据库模拟得到的 NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> 混合物光谱

Fig.2 Absorption spectra of NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> mixture measured by Cavity Enhanced Absorption Spectrometer and simulated by HITRAN database

### 2.2 腔增强吸收光谱仪的等噪声灵敏度

为了获得所搭建吸收光谱仪的灵敏度,利用高斯函数对 6 603.9~6 605.6 cm<sup>-1</sup> 范围内的 10 个吸收峰进行了高斯拟合,拟合结果如图 3 所示。根据对残差曲线的分析,可以得到的腔增强吸收光谱仪器的等噪声吸收灵敏度约为 1.6×10<sup>-8</sup> cm<sup>-1</sup>。已知氨气分子在 6 605.104 2 cm<sup>-1</sup> 处的线吸收强度 *S* 为 3.307×10<sup>-21</sup> cm<sup>-1</sup>/(molecule·cm<sup>-2</sup>),可以推算出这套腔增强吸收光谱装置所能探测到的最小氨气分压约为 3.2×10<sup>-6</sup> Torr (1 Torr=133.322 Pa)。

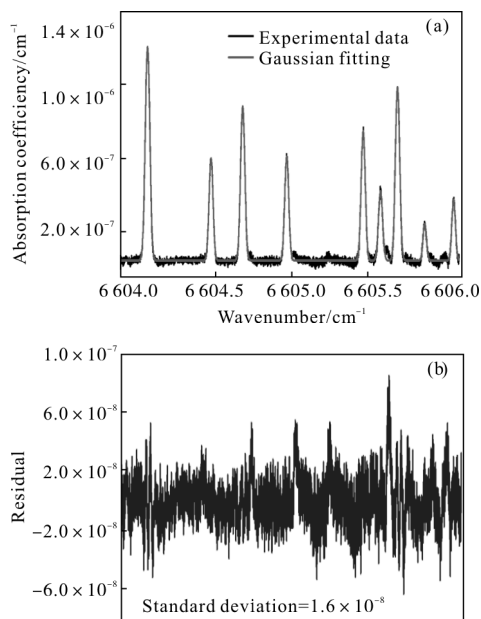


图 3 NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> 混合物的腔增强吸收光谱和高斯拟合曲线以及对应的残差图

Fig.3 Cavity enhanced absorption spectra of NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> mixture with Gaussian fitting profile and the residual curve

### 3 结 论

为了对燃烧驱动化学激光器中可能存在的痕量物种进行探测,我们利用廉价便携的 DFB 二极管激光器搭建了腔增强吸收光谱装置,该装置采用离轴式布局,在保持高探测灵敏度的基础上适应能力更强。

为了验证该装置的探测性能,探测了痕量氨气和水蒸气的腔增强吸收光谱,所得到的吸收光谱与利用 HITRAN 数据库模拟得到的理论光谱吻合得非常好,实验结果表明该腔增强吸收光谱装置的等噪声探测灵敏度达到了 1.6×10<sup>-8</sup> cm<sup>-1</sup>,可探测的最小氨气分压达到 3.2×10<sup>-6</sup> Torr。下一步将利用该装置探测燃烧驱动氟化氢化学激光器中其他关键物种(DF)的浓度。

#### 致谢:

文中的研究在经费方面得到了国家自然科学基金(21303196 和 21590803)、中国科学院战略先导专项(XDB17010300)以及中国科学院化学激光重点实验室创新课题(KLCL-2015-08)的支持,在此表示感谢。

## 参考文献:

- [1] Duo Liping, Jin Yuqi, Yang Bailing. Diagnostic Technologies of Gas Flow Chemical Lasers [M]. 2nd ed. Beijing: Science Press, 2008: 1-9. (in Chinese)  
多丽萍, 金玉奇, 杨柏龄. 气流化学激光测试诊断技术 [M]. 2 版. 北京: 科学出版社, 2008: 1-9.
- [2] Li Jianzhong, Liu Zhenqing, Lei Jiangbo, et al. Wavelength Division Multiplexed optical fiber hydrogen sensing system for mult -point measurement [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2016, 45(11): 1117003. (in Chinese)  
李建中, 刘振清, 雷江波, 等. 可实现多点测量的波分复用光纤氢气传感系统 [J]. 红外与激光工程, 2016, 45(11): 1117003.
- [3] Li Yunhong, Ma Rong, Zhang Heng, et al. Dual waveband colorimetric temperature accurate measurement technology [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2015, 44(1): 27-35. (in Chinese)  
李云红, 马蓉, 张恒, 等. 双波段比色精确测温技术 [J]. 红外与激光工程, 2015, 44(1): 27-35.
- [4] Liu Changjie, Liu Hongwei, Guo Yin, et al. Train speed measurement system based on the scanning laser radar [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2015, 44(1): 285-290. (in Chinese)  
刘常杰, 刘洪伟, 郭寅, 等. 基于扫描激光雷达的列车速度测量系统 [J]. 红外与激光工程, 2015, 44(1): 285-290.
- [5] Lin Jinming, Cao Kaifa, Hu Shunxing, et al. Experiment study of SO<sub>2</sub> measurement by differential absorption lidar [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2015, 44(3): 872-878. (in Chinese)  
林金明, 曹开法, 胡顺星, 等. 差分吸收激光雷达探测二氧化硫实验研究 [J]. 红外与激光工程, 2015, 44(3): 872-878.
- [6] Li Liucheng, Duo Liping, Wang Yuanhu, et al. Spectral analysis of cavity chemiluminescence of a combustion driven HF laser fueled by NF<sub>3</sub> [C]// SPIE, 2015, 9255: 92552E-1-8.
- [7] Lee S, Rawlins W T, Davis S J. Surface-catalyzed singlet oxygen production on iodine oxide films [J]. *Chemical Physics Letters*, 2009, 469: 68-70.
- [8] Donald R H, Harry J S. Folded optical delay lines [J]. *Applied Optics*, 1965, 4(8): 883-891.
- [9] Keefe A O'. Integrated cavity output analysis of ultra-weak absorption [J]. *Chemical Physics Letters*, 1998, 293: 331-336.
- [10] Keefe A O', Scherer J J, Paul J B. CW integrated cavity output spectroscopy [J]. *Chemical Physics Letters*, 1999, 307: 343-349.
- [11] Paul J B, Lapson L, Anderson J G. Ultrasensitive absorption spectroscopy with a high-finesse optical cavity and off-axis alignment [J]. *Applied Optics*, 2001, 40(27): 4904-4910.
- [12] Rothman L S, Gordon I E, Babikov Y, et al. The HITRAN2012 molecular spectroscopic database [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 2013, 130: 4-50.