

文章编号: 1007-5461(2005)03-0423-04

CO₂ 分子的近红外可调谐二极管激光吸收 光谱高灵敏探测

邵 杰^{1,2}, 高晓明^{1,2}, 杨 颀², 黄 伟², 裴世鑫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, 安徽 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, 安徽 合肥 230031)

摘 要: 利用近红外可调谐半导体二极管激光用直接吸收光谱技术和波长调制光谱技术初步观测了 CO₂ 在 1.31 μm 附近的吸收。从实验结果可以看出, 在 4.5 torr 压力下, 可探测最小吸收线强度为 $3.769 \times 10^{-27} \mu\text{cm}^{-1}/(\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})$, 相应的信噪比是 16.8。

关键词: 光谱学; 波长调制; 二次谐波; 高灵敏度探测; 吸收光谱

中图分类号: O433.54

文献标识码: A

1 引 言

可调谐二极管激光器吸收光谱具有灵敏度高、选择性好、响应时间快等优点^[1], 近年来已经被广泛应用于环境检测、大气科学、痕量分析、光谱测量等领域^[2]。为了提高吸收光谱检测灵敏度, 常常采用多通池来增加光与吸收物质相互作用长度, 而直接吸收方法却容易受到背景噪声干扰, 严重影响检测灵敏度, 且直接吸收的方法也很难对微弱信号进行检测。通常情况下, 吸收光谱背景噪声的频谱在高频区, 采用波长调制技术对激光的发射波长进行调制并在调制的谐波成分处进行检测可以有效地抑制高频背景噪声, 使探测极限可以达到 $10^{-6} \sim 10^{-7}$ [3]。

波长调制光谱理论上可以探测到量子噪声极限, 但实际上由于其它干扰噪声的影响, 如: 电子噪声、残余振幅调制、激光超噪声、标准具干涉效应等, 使波长调制光谱的探测极限很难达到其极限值。目前有各种各样的技术用来抑制这些噪声源, 如: 采用差分电路、振动、高次谐波探测等, 并且数字信号处理技术也可有效的提高探测灵敏度^[4~5]。本文讨论了把通过对吸收信号进行多次平均使得吸收光谱的灵敏度大大提高, 同时选择合适的调制频率也使得波长调制光谱的灵敏度大大提高。

2 实验原理

光通过吸收介质时, 部分被介质吸收, 在没有饱和的情况下其透射光满足 Beer-Lambert 法则^[2,3]

$$I(\nu) = I_0 e^{-\sigma L \rho}, \quad (1)$$

其中 I_0 、 I 分别为激光输入光强和透射光强, σ 为气体样品的吸收截面, L 为吸收样品的光学长度, ρ 为样品的密度。

基金项目: 国家高科技发展计划激光技术领域基金资助 (2002AA825100)

收稿日期: 2004-08-16; **修改日期:** 2004-09-07

E-mail: shaojie@aiofm.ac.cn

当激光发射波长在中心波长 ν_0 处以调制频率 ω_m 进行调制时, 则激光发射波长的瞬时频率为 $\nu = \nu_0 + \delta\nu \cos(\omega_m t)$, $\delta\nu$ 为调制振幅, 则通过吸收池后的激光强度可以表达成余弦 Fourier 级数

$$I(\nu, t) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n(\nu) \cos(n\omega_m t). \quad (2)$$

上式中的 A_n (对 $n > 0$) 是不同谐波成份, 它可以通过锁定放大器来进行测量

$$A_n(\nu) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} (\nu + \delta\nu \cos \theta) e^{[-\sigma(\nu + \delta\nu \cos \theta)L\rho]} \cos(n\theta) d\theta, \quad (3)$$

这里 $\theta = \omega_m t$. 在吸收很小的情况下 ($\rho L \sigma \ll 1$), 并把 $\sigma(\nu)$ 进行 Taylor 展开后, 上式可以写成

$$A_n(\nu) = -\frac{I_0 S \rho L 2^{1-n}}{n!} \delta^n \nu \left. \frac{d^n \chi(\nu)}{d\nu^n} \right|_{\nu=\nu_0}, \quad (4)$$

这里 $\sigma = S\chi(\nu)$, 其中 S 为吸收线强, $\chi(\nu)$ 为面积归一化的吸收线型. 从方程 (4) 可以看出谐波成份与样品的浓度、吸收线强以及吸收长度成正比, 所以人们常常用这种方法来探测气体样品的浓度. 同时可以看出 n 次谐波成份与线型 $\chi(\nu)$ 的 n 阶导数成正比, 这就是通常所说的波长调制光谱, 也称为导数光谱. 对气体工作介质, 主要有碰撞引起的均匀加宽 (Lorentz 线型) 和分子热运动引起非均匀的 Doppler 加宽 (Gauss 线型).

在较低气压下 Doppler 加宽占主要作用, 此时吸收的线型为归一化的 Gauss 线型函数

$$\chi_G(\nu) = \frac{1}{\gamma_D} \sqrt{\ln 2 / \pi} e^{-\ln 2 (\frac{\nu - \nu_0}{\gamma})^2}, \quad (5)$$

$$\gamma_D = 3.58 \times 10^{-7} \times \nu_0 \sqrt{T/M}, \quad (6)$$

χ_G 为 Gauss 归一化线型函数. γ_D 是 Doppler 线型下的半高宽, ν_0 吸收线的中心频率, T 和 M 分别是 Kelvin 温度和分子量. 把方程 (5) 带入方程 (4) 可以得到二次谐波信号

$$S_G^2(\nu) = -\eta \frac{I_0 S \rho L}{2\gamma_D^5} \ln 2 e^{-\ln 2 (\frac{\nu - \nu_0}{\gamma})^2} [\gamma_D^2 - 2 \ln 2 (\nu - \nu_0)^2] \delta^2 \nu. \quad (7)$$

3 实验装置

实验装置如图 1 所示. 图中的 White 型多通池基长为 8 m, 多通池的可调谐范围是 46~1159 m; 池内温度可以在 $-40^\circ\text{C} \sim +90^\circ\text{C}$ 之间进行控制, 且池体温度的均匀性优于 $\pm 0.5^\circ\text{C}$; 池体内部可维持 10^{-7} Torr 以上的高真空. 为了避免其它气体的干扰, 我们在进行实验前把多通池多次抽真空 (2.4×10^{-4} Pa 以下) 后, 然后用 99.99% 纯 CO_2 稀释多通池, 最后再抽真空. 实验中采用的光源为连续可调谐的 DFB 二极管激光器, 该激光器中心发射波长为 $1.31 \mu\text{m}$ 、激光发射的典型线宽 2 MHz、边模抑制比优于 30 dB, 因此激光发射线宽与气体的吸收线宽 (GHz 以上) 相比可以忽略不计. 激光器的温度和电流由 ILX Lightwave 公司生产的 LDC-3724B 激光电源控制, 该激光器的电流与波长的变化关系约为 $0.017 \text{ cm}^{-1}/\text{mA}$, 而激光电源的电流控制精度为 0.01 mA. 通过温度和电流控制该激光器的调谐范围为 $7590 \sim 7620 \text{ cm}^{-1}$. 发射激光直接输出到一个 1×3 的光纤耦合器中. 为了适时监测激光的输出功率使得产生的信号光功率能归一化, 大约 10% 的光经过光纤耦合器输出到光功率计 (Newport, 1830C); 同时为了监测激光的发射波长, 近 10% 的光输出到光波长计 (Buleigh, WA-1500); 剩余的光输入到多通池作为吸收测量. 透过吸收池的光由一个 InGaAs 光

电二极管探测, 探测信号送到锁定放大器解调, 从锁定放大器输出的解调信号传输到一个基于 PC 的分辨率为 16 位、采样频率为 20 kS/s 的数据采集卡, 最后这些数据用 LabWindows/CVI 程序进行记录、分析和存储。在本实验中为了增加系统的灵活性、抗震动性, 我们对原有系统光路做了几点重要的改进: 用光纤耦合器来取代原来的透镜组组成的光耦合系统; 同时为了避免光耦合系统的反射光反馈到激光器内而造成激光功率的不稳定, 在光纤耦合器与光纤准直器之间增加一个光纤隔离器。

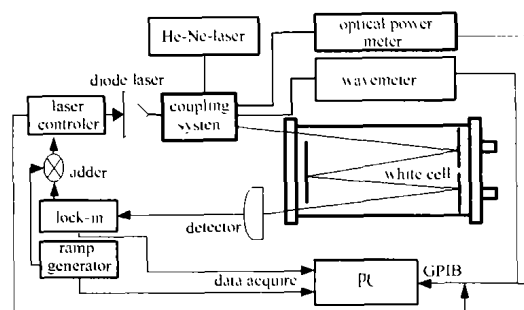


Fig.1 Sketch of experimental apparatus for the WM spectroscopy.

4 实验结果

我们利用光程长为 850 m 压力为 4.5 Torr 的纯度为 99.99% 的 CO₂ 进行了直接吸收的实验。图 2(a) 中的虚线为在一个波长扫描周期内的 100 次平均的直接吸收信号。激光电源的控制温度设置在 25°C、中心电流设置在 70 mA, 锯齿波的扫描电压 ± 1.3 V。从 HITRAN 数据库中查出其中吸收峰最强的峰对应的位置和强度分别为 $7606.7603 \text{ cm}^{-1}$ 和 $3.906 \times 10^{-25} \text{ cm}^{-1} / (\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})$, 属于 40013-00001 带的 R(18) 吸收线; 而另两个弱线分别属于 41113-01101 泛频带的 R(34) 和 R(37)。其中 R(34) 和 R(37) 对应的位置和强度分别为 7606.296 cm^{-1} 、 $7604.4005 \text{ cm}^{-1}$ 和 $5.211 \times 10^{-27} \text{ cm}^{-1} / (\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})$ 、 $3.769 \times 10^{-27} \text{ cm}^{-1} / (\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})$ 。图 2(a) 中的实线为光功率归一化后的直接吸收信号。在相同的条件下结合波长调制技术, 图 2(b) 为 100 次扫描平均的波长调制吸收信号结果。从图 (2) 可以看出波长调制的信噪比比直接吸收的提高了很多, 在此实验条件下 41113-01101 泛频带的 R(34) 和 R(37) 直接吸收信号的信噪比很差, 而采用波长调制不但可以准确的测量弱吸收峰, 而且通过拟合结果可以看出信噪比达到 16.8, 显然在吸收光谱技术中采用波长调制技术可以使信噪比大大提高。在比较低的气压下我们已经测量 $\sim 10^{-27} \text{ cm}^{-1} / (\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})$ 强度量级的吸收谱线, 如: CO₂ 在 41113-01101 泛频带的 R(34) 和 R(37)。若以 HITRAN 数据库中给出的 R(37) 的线强计算, 相应的吸收为 5.283×10^{-7} 。如果在通过增加光程长度、数字滤波等技术可以测量更低强度的吸收谱线。

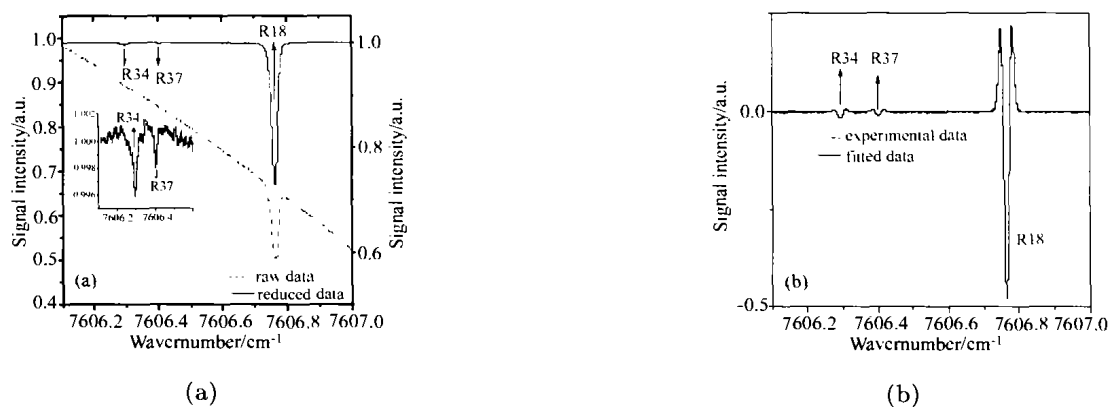


Fig.2 (a) Three CO₂ absorption lines observed by direct absorption spectroscopy; (b) Three CO₂ absorption lines observed by WM spectroscopy and 2nd harmonic detection technique at the gas pressure of 4.5 Torr

5 结 论

研究表明将多通池吸收光谱技术与波长调制吸收光谱技术相结合后,其探测灵敏度比传统的吸收光谱方法高的多,在 4.5 Torr 低压力下能测量强度为 $\sim 10^{-27} \text{ cm}^{-1}/(\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})$ 量级的谱线,光谱谱线清晰可辨,所得的光谱信息准确可靠,可作为测量气态分子的吸收特征和进行气态样品微量成分、同位素含量分析检测的新型光谱测量方法,在大气光学、环境检测、冶金化工、物化检测等方面具有广泛的应用前景。

参考文献:

- [1] 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* (光学学报), 2003, 23: 609 (in Chinese).
- [2] Reid J, Garside B K, *et al.* High sensitivity point monitoring of atmospheric gases employing tunable diode lasers [J]. *Appl. Opt.*, 1978, 17: 1806.
- [3] Gustafsson J, Axner O. Theoretical investigation of the temperature dependence of the 2f-wavelength modulated diode-laser absorption signal [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 1998, 53: 1827.
- [4] Liger V V. Optical fringes reduction in ultrasensitive diode laser absorption spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 1999, 55: 2021.
- [5] Gustafsson J, Chekalin N, Axner O. Characterization of 2f-, 4f-, and 6f-background signals in wavelength modulation diode laser absorption spectrometry in graphite furnaces [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2003, 58: 123.

Highly sensitive detection of CO₂ molecule using near-infrared diode laser absorption spectroscopy

SHAO Jie^{1,2}, GAO Xiao-ming^{1,2}, YANG Yong², HUANG Wei²,
PEI Shi-xing², YUAN Yi-qian¹, ZHANG Wei-jun²,

(1 Laboratory of Atmospheric Optics, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China ;

2 Environmental Spectroscopy Laboratory, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: Observation of CO₂ by combined near-infrared tunable diode laser with direction absorption spectroscopy and wavelength modulation spectroscopy around 1.31 μm was presented. A minimum detectable absorption line intensity of $3.769 \times 10^{-27} \text{ cm}^{-1}/(\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})$ was achieved at the pressure of 5 Torr, with a corresponding SNR of 16.8.

Key words: spectroscopy; wavelength modulation; second harmonic; high sensitivity detection; absorption spectroscopy

作者简介: 邵杰 (1973, 10 -), 男, 博士研究生.