

DOI: 10.3969/j.issn.1673-6141.2012.01.003

# 1.65 $\mu\text{m}$ $\text{CH}_4$ 低温吸收光谱特性研究

高伟<sup>1,2</sup>, 陈卫东<sup>3</sup>, 张为俊<sup>1,2</sup>, 高晓明<sup>1,2</sup>

(中国科学院安徽光学精密机械研究所中国科学院大气成分与光学重点实验室, 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研究室, 安徽 合肥 230031;

3. 法国滨海大学大气物理与化学实验室, 法国 敦刻尔克 59140)

**摘要:** 在  $\text{CH}_4$  吸收光谱参数运用于对地球大气以及外星球的遥感探测和模拟上,  $\text{CH}_4$  光谱参数的准确性十分重要, 尤其是在低温情况下的光谱参数。HITRAN 数据库中  $\text{CH}_4$  给出的低温情况下的参数并不完整, 同时存在较大的误差。为了对 1.65  $\mu\text{m}$  的  $\text{CH}_4$  低温吸收光谱进行测量, 采用窄线宽的二极管激光器作为光源, 结合自主设计的低温装置, 测量了  $\text{CH}_4$  的低温吸收光谱特性, 同时给出 6039.70  $\text{cm}^{-1}$  处  $\text{CH}_4$  的低温吸收光谱作为典型给以阐述, 并对吸收谱线自展宽系数的温度依赖系数的测定方法进行了讨论。

**关键词:** 可调谐半导体激光吸收光谱; 低温谱线; 温度依赖系数

中图分类号: O433.1

文献标识码: A

文献编号: 1673-6141(2012)01-0013-05

## Characteristics of $\text{CH}_4$ Spectroscopy at Low Temperature Near 1.65 $\mu\text{m}$

GAO Wei<sup>1,2</sup>, CHEN Wei-dong<sup>3</sup>, ZHANG WEI-jun<sup>1,2</sup>, GAO Xiao-ming<sup>1,2</sup>

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

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

3 Laboratoire de Physicochimie de l'Atmosphère, Université du Littoral Côte d'Opale, 189A, Avenue Maurice Schumann, 59140 Dunkerque, France))

**Abstract:** The absorption spectral parameters are important when the parameters are used to sense and model the atmospheres of the Earth and the outer planets, especially in low temperature. Sometimes  $\text{CH}_4$  parameters listed in the HITRAN database are uncertain to some extent. In order to measure the low temperature absorption spectroscopy of methane, a newly developed cryogenic cell by ourselves was used in combination with a distributed feedback (DFB) diode laser as the light source and low temperature absorption spectroscopy

收稿日期: 2011-04-26; 修改日期: 2011-09-16

基金项目: 中国科学院重大科研装备研制项目 (YZ200818) 资助

E-mail: gwei06@163.com

of methane at 1.65  $\mu\text{m}$  were measured. The low temperature absorption spectroscopy of methane at 6039.70  $\text{cm}^{-1}$  is given for example and the method to measure the temperature-dependent exponent of self-broadening coefficient of methane are discussed.

Key words: tunable diode laser absorption spectroscopy; low temperature spectrum; temperature-dependent exponent

## 1 引言

$\text{CH}_4$  正成为全球环境变暖的重要因素, 并且仅次于  $\text{CO}_2$  成为了第二大温室气体<sup>[1]</sup> 存在于地球大气中, 同时在太阳系中, 很多行星大气的主要成分都含有甲烷。由于  $\text{CH}_4$  所产生的吸收严重地影响着地球和外星球的大气, 因此, 在不同环境条件(例如: 温度, 压力)下, 了解  $\text{CH}_4$  吸收光谱特征和测量其光谱参数将会对地球、外星球大气的遥感探测和模拟有着重要的应用价值。例如, 地球大气层随着地球纬度的变化时, 其最低温度可达到 180 K, 对于其他外星球, 如在土星的卫星铁坦的平流层中, 其最低可达到约 71 K。然而  $\text{CH}_4$  低温条件情况下光谱数据还远不能满足实际应用的需求, 目前普遍使用的 HITRAN 2008<sup>[2]</sup> 数据库中,  $\text{CH}_4$  的低温谱线参数并没有很好的给出。在此我们使用可调谐半导体激光直接分子吸收光谱技术<sup>[3-5]</sup> 对  $\text{CH}_4$  低温吸收光谱进行了测量。分子吸收光谱技术其属于非接触式测量技术, 具有受气体环境影响小, 响应速度快和可靠性高等优点。在此结合我们自主设计的低温装置对 1.65  $\mu\text{m}$  波段  $\text{CH}_4$  低温吸收光谱进行了连续的温度测量。目前的样品冷却方法主要有直接样品冷却, 碰撞样品冷却等技术<sup>[6-12]</sup>, 在本文中, 我们采用直接样品冷却技术测量了  $\text{CH}_4$  吸收谱线随温度的变化, 同时对吸收谱线的自展宽系数的温度依赖系数的测定方法进行了讨论。

## 2 测量及分析原理

频率为  $\nu$  的单色光透过吸收介质时, 一部分光强被介质吸收, 由于气体分子对光谱吸收具有选择性, 在没有饱和吸收的情况下, 其透过的光

强满足 Beer-Lambert 定律<sup>[13]</sup>

$$I(\nu) = I_0 \exp[-k(\nu)L], \quad (1)$$

其中  $I_0, I$  分别为激光输入光强和透过光强,  $k(\nu)$  为吸收系数,  $L$  为吸收样品的光学长度。

通常情况下, 吸收谱线的宽度包括洛伦兹加宽和多普勒加宽。洛伦兹加宽半宽  $\Delta\nu_L$  可以从实测谱线的半宽度减去多普勒加宽得到, 根据经验关系式<sup>[14-15]</sup>

$$\Delta\nu_L = 7.78685\Delta\nu - (46.0635\Delta\nu^2 + 14.5752\Delta\nu_D^2) \quad (2)$$

式中多普勒半宽度  $\Delta\nu_D$  为

$$\delta\nu_D = 3.58117 \times 10^{-7} \nu_0 \sqrt{T/M}, \quad (3)$$

$M$  为吸收气体的分子量,  $T$  为测量时的温度。而自加宽温度依赖系数  $n$  与自加宽系数  $\gamma_{\text{self}}$  存在如下关系

$$\gamma_{\text{self}}(T) = \gamma_{\text{self}}(T_0) \left(\frac{T_0}{T}\right)^n. \quad (4)$$

## 3 实验装置

实验装置如图 1 所示, 光源采用 1.65  $\mu\text{m}$  半导体 (NTT Electronics Corporation), 由 LDC-3724 温度电流控制器 (ILX Lightwave Inc) 控制, 激光束利用  $1 \times 2$  光纤分束器分成 2 束, 其中 99% 一路光束经光纤准直器后传输通过样品池, 通过样品池的激光束汇聚到探测器 (New Focus Inc.2011FC-M), 输出电信号经数据采集以后处理。1% 的一路光束接入到波长计 (Burleigh WA-1500) 中, 读取波长值, 其精度为  $\pm 0.0002 \text{ cm}^{-1}$ 。低温装置样品池为不锈钢所造, 长 40 cm, 利用液氮对样品进行降

温, 同时池内温度由控制液氮流量来实现。样品池温度由分别分布在样品池中间和两端的 3 个热电偶来测得, 其精度为 0.5%, 样品池温度可从室

温降低到 100, 其温度稳定性  $< \pm 1\text{K}(1\text{h})$ 。一般情况下在温度达到预期温度 30 min 后进行实验, 以此使得样品气体的温度稳定。

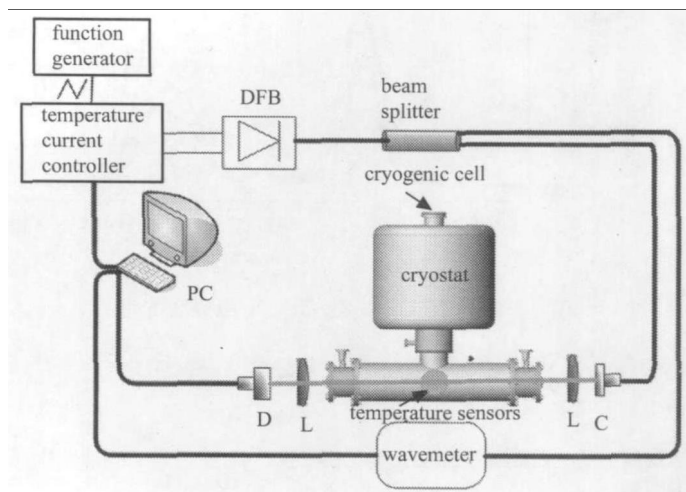


图 1 实验装置图

Fig.1 Experiment setup

## 4 实验结果及其分析

实验中, 我们连续观测了 1.65  $\mu\text{m}$  处甲烷低温吸收光谱, 同时我们给出 6039.70  $\text{cm}^{-1}$  处甲烷的吸收光谱给以典型阐述。在室温 296 K 条件下, 我们充入纯度为 99.99% 的甲烷气体 26.4 Torr, 并分别在 296 K, 248 K, 198 K, 176 K 这四组温度条件下记录了 6039.70  $\text{cm}^{-1}$  处甲烷的吸收光谱, 并对其光谱特性进行了研究, 同时测定了自展宽系数的温度依赖系数  $n$ 。

### 4.1 6039.70 $\text{cm}^{-1}$ 处 $\text{CH}_4$ 低温光谱

实验中, 在样品池温度空间分布均匀的条件下, 我们分别记录了在温度 296 K, 248 K, 198 K, 176 K 这四组  $\text{CH}_4$  在 6039.70  $\text{cm}^{-1}$  处低温吸收光谱情况并给出了对比, 如图 2 所示。在室温条件下,  $\text{CH}_4$  吸收光谱不容易分辨, 谱线间混合效应比较严重。在低温条件下, 测得的结果显示,  $\text{CH}_4$  吸收光谱的线宽随着温度的降低而减小, 在较低

温度下, 谱线容易分辨, 因此可以获得更为准确的  $\text{CH}_4$  光谱数据。同时在室温条件下不能测得的吸收光谱 (6039.70  $\text{cm}^{-1}$ ) 在低温条件下可以很好的观测到, 于是低温吸收光谱的测量对完善甲烷吸收光谱有着很重要的意义。从图中还可以看出 6039.65  $\text{cm}^{-1}$  处吸收光谱强度随温度降低逐渐强于 6039.75  $\text{cm}^{-1}$  吸收光谱强度。

### 4.2 自加宽温度依赖系数 $n$ 测量

由图 2 中可以看出,  $\text{CH}_4$  吸收谱线线宽随温度的降低逐渐的减小, 不同温度下的自加宽数值可以测得, 由 4 式可以根据不同温度下的自己款数值  $\gamma_{\text{self}}(T)$  与温度之间的关系拟合得到自加宽温度依赖系数  $n$ 。理论上说只要知道两组温度下吸收光谱自加宽数值, 就可以得出自加宽温度依赖系数, 当我们拟合不同温度条件下的数值越多, 得到的结果越精确。如图 3 所示给出 6039.65  $\text{cm}^{-1}$  处甲烷吸收光谱自加宽温度依赖系数  $n$ , 由拟合结果得到  $n = 0.69 \pm 0.03$ 。

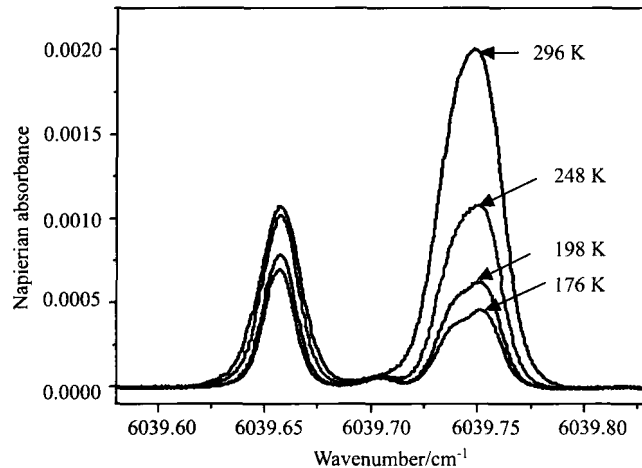


图2 6039.70  $\text{cm}^{-1}$  处  $\text{CH}_4$  低温吸收光谱比较

Fig.2 Comparison of the low temperature absorption spectrum of  $\text{CH}_4$  at  $6039.70 \text{ cm}^{-1}$

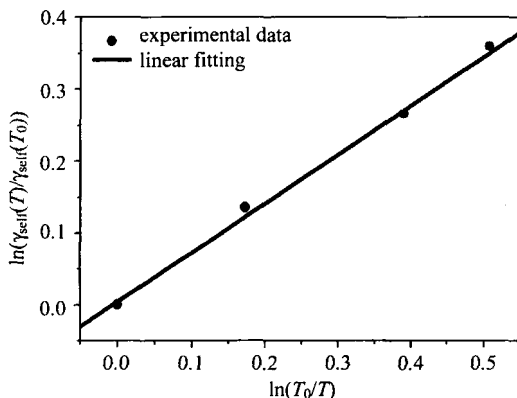


图3 6039.65  $\text{cm}^{-1}$  处  $\text{CH}_4$  自加宽温度依赖系数  $n$  测量

Fig.3 Measurement of the temperature-dependent exponent  $n$  of self-broadening coefficient of methane at  $6039.65 \text{ cm}^{-1}$

## 5 结 论

采用窄线宽二极管激光器作为光源,用自主设计的低温大气分子吸收测量装置对  $1.65 \mu\text{m}$  附近的  $\text{CH}_4$  吸收光谱进行了测量,同时对  $6039.70 \text{ cm}^{-1}$  处甲烷低温吸收光谱特性进行了详细的讨论,并对吸收谱线的自展宽系数的温度依赖系数的测定方法进行了讨论。

## 参考文献:

- [1] Müller G. A contribution to the implementation of the WMO strategic plan: 2008-2011 (WMO TD NO. 1384) [R]. GAW report, No. 172. World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland, 2008.
- [2] Rothman L S, Gordon I E, et al. The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database [J]. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 2009, **110**: 533.
- [3] Zhang Xiao-hui, Chen Jin-hai, Peng Qi, et al. analysis of the lineshape of laser frequency modulation [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2001, **21**(3): 257(in Chinese).
- 张向辉, 陈金海, 彭 其, 等. 激光频率调制线性分析 [J]. (光谱学与光谱分析), 2001, **21**(3): 257.
- [4] GU Huiming, Alan Zhang. Multi-pass absorption FM spectroscopy [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2003, **32**: 1013(in Chinese).
- 谷怀民, 等. 多光程吸收的频率调制光谱 [J]. 光子学报, 2003, **32**: 1013.

- [5] WU Sheng-hai, ZHUANG Hua, YANG Xiao-hua, et al. The method of wavelength calibration in high resolution absorption spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2002, **22**(4): 569(in Chinese).  
吴升海, 庄 华, 杨晓华. 高分辨分子吸收光谱中的波长校准方法 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2002, **22**(4): 569.
- [6] Boras K, Deboer D, Lin Z, et al. The Stark effect in methane's  $3\nu_1+\nu_3$  vibrational overtone band [J]. *J. Chem. Phys.*, 1993, **99**: 1429.
- [7] Campargue A, Chenevier M, Stoeckel F. Intracavity-laser-absorption spectroscopy of the visible overtone transition of methane in a supersonically cooled jet [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1991, **183**: 153.
- [8] Campargue A, Permogorov D, Jost R. Intracavity absorption spectroscopy of the third stretching overtone transition of jet cooled methane [J]. *J. Chem. Phys.*, 1995, **102**: 5910.
- [9] Hippler M, Quack M. Cw-cavity ring-down infrared absorption spectroscopy in pulsed supersonic jets: Nitrous oxide and methane [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **314**: 273.
- [10] Hippler M, Quack M. High-resolution Fourier transform infrared and cw-diode laser cavity ring-down spectroscopy of the  $\nu_2+2\nu_3$  band of methane near  $7510\text{ cm}^{-1}$  in slit jet expansions and at room temperature [J]. *J. Chem. Phys.*, 2002, **116**: 6045.
- [11] Amrein A, Quack M, Schmitt U. High-resolution interferometric Fourier transform infrared absorption spectroscopy in supersonic free jet expansions: carbon monoxide, nitric oxide, methane, ethyne, propyne, and trifluoromethane [J]. *J. Phys. Chem.* 1988, **92**: 5455.
- [12] Albert S, Bauerecker S, Boudon V, et al. Global analysis of the high resolution infrared spectrum of methane  $^{12}\text{CH}_4$  in the region from 0 to  $4800\text{ cm}^{-1}$  [J]. *Chemical Physics*, 2009, **356**: 131.
- [13] Kluczynski P, Gustafsson J, et al. Wavelength modulation absorption spectrometry-an extensive scrutiny of the generation of signals [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2001, **56**: 1277.
- [14] Rothman L S, Jacquemart D, et al. The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database [J]. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 2005, **96**: 139.
- [15] Bragg S L, Kelley J D. Atmospheric water vapor absorption at  $1.3\ \mu\text{m}$  [J]. *Appl. Opt.*, 1987, **26**: 506.

作者简介: 高 伟 (1986-), 男, 安徽铜陵人, 博士生, 研究方向为低温大气分子吸收光谱。