

1003-7713/2005/03-313-6

# 傅立叶变换激光腔内吸收光谱方法 研究吸收谱线的强度与线形\*

吴志永, 成国胜, 王乐, 刘安雯, 郝绿原, 胡水明\*\*  
(中国科学技术大学, 中国科学院选键化学重点实验室, 合肥 230026)

**摘要:** 在原有傅立叶变换激光腔内吸收光谱实验装置的基础上, 利用信号差分方法减少了光强波动对实验干涉谱图的影响, 改善了信噪比. 通过对大气中氧气在 760 nm 处的吸收谱线的绝对强度测量, 验证了该方法的定量测量能力. 在不同压力条件下对磷烷  $\nu=6$  伸缩局域模泛频吸收谱带进行了测量, 获得了其谱线的自压力加宽和自压力线移参数.

**关键词:** 吸收光谱; 谱线线形; 谱线强度; 激光腔内吸收; 磷烷

中图分类号: O561.3 文献标识码: A

## Absorption Line Intensity and Profile Studied by Fourier Transform Intra-cavity Laser Absorption Spectroscopy\*

Wu Zhiyong, Cheng Guosheng, Wang Le, Liu Anwen, Hao Luyuan, Hu Shuiming\*\*  
(Laboratory of Bond-Selective Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

**Abstract** Based on Fourier-transform intra-cavity laser absorption spectroscopy (FT-ICLAS) setup reported, a signal differential module is introduced to reduce the noise rising from the fluctuation of the laser power and to improve the quality of the interferogram obtained in the experiment. The capability to do quantitative measurement was demonstrated by recording the atmospheric oxygen absorption near 760 nm. The  $\nu=6$  local mode stretching overtone spectra of phosphine were recorded with different sample pressure. The pressure caused self-broadening and line shift parameters of this band were achieved.

**Key words** Absorption spectroscopy, Spectral line profile, Line intensity, Intra-cavity laser absorption, Phosphine

### 1 引言

激光腔内吸收光谱 (ICLAS) 具有极高的灵敏度, 在很多领域都有广泛的应用. ICLAS 相关的实验细节在文献<sup>[1-4]</sup>中已有大量的报道. 其基本方法是把吸收池置于一个具有宽带增益的激光谐振腔内, 输出激光的光谱将是一个以光场的宽带增益曲线为

基线的吸收谱, 等效吸收长度可用下式计算

$$L_{eq} = ct_g l / L \quad (1)$$

式中,  $c$  为光速;  $t_g$  为激光振荡时间;  $l$  为样品吸收池的长度;  $L$  为激光谐振腔的总长. 由于其有效吸收长度正比于  $t_g$ , 利用时间分辨测量方法即可以实现对极其微弱吸收的定量测量<sup>[5]</sup>.

普通的 ICLAS 方法, 一般使用一台安装了 CCD

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (20103007, 10274077).

\*\* Corresponding author, Email: smhu@ustc.edu.cn Received 29 March 2004; in final form 21 January 2005.

(Charge Coupled Device) 阵列探测器的高分辨光栅光谱仪来测量、记录激光信号. 我们发展的傅里叶变换激光腔内吸收光谱方法 (FT-ICLAS) 中, 利用一台连续扫描的傅立叶变换光谱仪来测量 Ti:Sapphire 激光腔内吸收光谱<sup>[5]</sup>. 研究表明, FT-ICLAS 具有高分辨率和高灵敏度, 测量简单, 噪音低, 定标简单, 该方法应用范围广, 并可能向红外扩展<sup>[6]</sup>. 按照我们的实验方法, Herman 等人也建立了类似的实验装置<sup>[7]</sup>.

气体分子的红外吸收光谱数据是研究分子结构以及许多应用领域的基本参考数据. 实验上获得的吸收谱线数据主要包含峰位、强度、线形几个方面的信息. 谱线的强度和线型数据, 在需要定量检测的领域 (例如大气吸收) 里, 具有十分重要的应用价值. 由于谱线强度、线型的测量结果与样品气压、温度、测量条件等许多因素有关, 特别对于微弱吸收 (例如  $10^{-7}/\text{cm}$  左右的弱吸收线), 目前实验上还存在着相当的困难. 本文将介绍在原有实验装置基础<sup>[5]</sup>上的改进, 以及利用 FT-ICLAS 方法研究微弱吸收谱线的强度和线型, 并实际应用于  $\text{PH}_3$  分子  $\nu = 6$  泛频谱带的测量.

## 2 实验装置

傅立叶变换钛宝石激光腔内吸收光谱仪器装置如图 1 所示, 主要由激光系统 (包括泵浦源和激光谐振腔)、傅立叶变换光谱仪、样品吸收池几个部分组成. 自制的 Ti:Sapphire 激光采用驻波腔构型, 谐振腔长为 162 cm. 泵浦光源使用的是 Coherent 公司的 Verdi-5 型单频 (532 nm) 固体激光器. 82 cm 长的吸收池置于 Ti:Sapphire 激光谐振腔内. 从激光腔的输出耦合镜 OC 输出的激光被送入 Bruker IFS 120HR 型傅立叶变换光谱仪 (FTS). FTS 的氦氖激光定位信号 (LASD) 被作为整个系统的时钟信号. LASD 被用来触发一台信号发生器, 产生一延迟及脉宽可调的方波信号, 以控制一个声光调制器 (AOM) 来切断或打开钛宝石激光的泵浦光源; 另一方面, 一路与 LASD 同步、并延迟可调的采样信号 (XAS), 控制对 FTS 探测器输出信号进行采样和模数转换 (ADC) 并把数据记录到计算机. 这样, 钛宝石激光脉冲和 FTS 采样被同步起来, 并可以通过调节  $t_g$ , 改变等效吸收长度.

从相关文献和实验经验<sup>[6,8]</sup>, 我们发现得到的傅立叶变换激光腔内吸收光谱的噪声的一个重要来

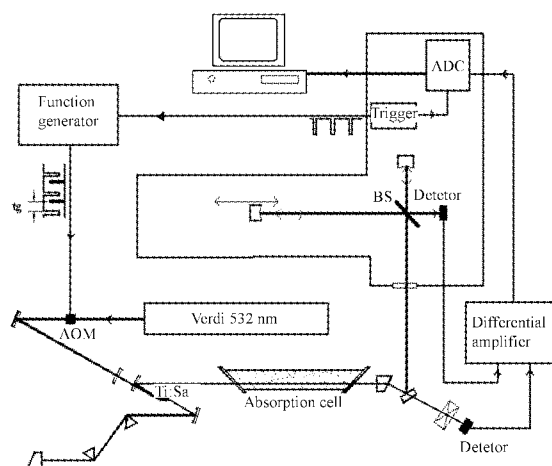


图 1 FT-ICLAS 结构装置图

AOM: 声光调制器; BS: 分束板; ADC: 模数转换器

Fig. 1 Configuration of the FT-ICLAS set up

AOM, acousto-optic modulator;

BS, beam splitter;

ADC, analog-to-digital converter

源是输出激光光强的随机波动. 对此我们对实验装置进行了改进, 以减少甚至消除激光光强不稳带来的噪声.

傅立叶变换光谱仪测量的干涉信号 (即干涉图) 可看成一直流部分和一交流部分的叠加; 交流部分在动镜和定镜的光程差为零时有极大值, 光程差增大时, 其数值迅速减少到零附近<sup>[9]</sup>. 由此可以得出每次扫描过程中, 除了动镜处在光程差为零附近的时刻, 傅立叶变换光谱仪探测器得到的信号主要为其直流部分, 而对于傅里叶变换测量, 真正有意义的只是其交流信号. 当光强稳定时, 直流部分为常数不变, 交流信号是真实的干涉信号; 但是实际光强总是存在波动, 例如在我们的实验条件下可以观察到近 10% 的光强波动, 它所导致的电平波动就耦合进交流信号中, 对干涉信号产生干扰, 带来噪声.

为消除光强不稳的影响, 我们采用了信号差分放大的办法. 具体实验做法为: 把腔内吸收输出的激光分成两束, 一束进入傅立叶变换光谱仪进行测量, 另一束直接送入另一个与 FTS 内部探测器同型号的硅二极管探测器, 以测量光强 (见图 1). 通过一个光强调节装置, 使外接探测器测量得到的信号电平等于傅立叶变换光谱仪探测器得到的信号电平 (在动镜在光程差比较大时, 此即是我们前面所说的直流电平), 然后把两路信号送入一个差分放大器 (SRS 535) 相减 (见图 2), 再把输出信号放大, 送回

FTS 进行采样、模数转换和数据采集. 这样就可以减少甚至消除激光光强不稳带来的噪声.

外接探测器与傅立叶变换光谱仪的探测器之间的差异, 会给差分结果带来一定的影响. 从图 2 中可以发现两探测器在激光起振和截止时刻, 信号有较大差异, 不过我们的采样时间( $t_g$ )取在激光比较稳定的时刻, 所以实际效果还是比较明显. 如图 3 所示, 分别给出了使用和不使用信号差分时单次扫描所得到的干涉图.

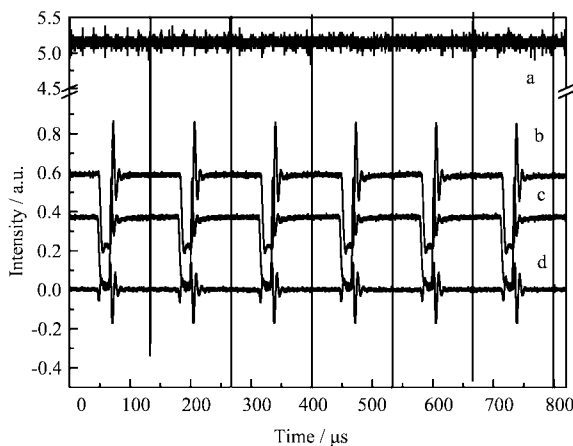


图 2 由示波器测量得到的几路信号  
(a) 为采样触发信号; (b) 傅立叶变换光谱仪测得的干涉信号;  
(c) 外接探测器测得的激光强度信号; (d) 差分信号 c - b.  
为更清楚地显示, 数据 b 作了少量纵向移动.

Fig. 2 Signals recorded by a digital oscilloscope  
(a) Sampling trigger signal; (b) FTS interferogram signal;  
(c) Laser intensity signal; (d) Differential signal with c - b.  
For better illustration, data were shifted in the vertical scale.

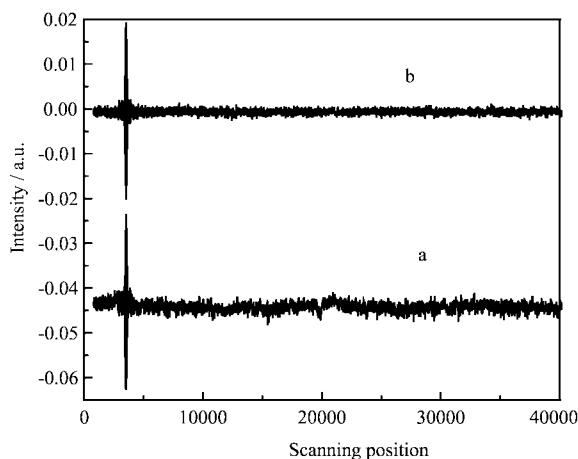


图 3 使用差分方法改进前(a)后(b)所得到的干涉谱图  
Fig. 3 Interferogram obtained with (b) and without  
(a) the differential method

### 3 大气中 O<sub>2</sub> 在 760 nm 吸收谱带定量测量

在谱线的绝对吸收强度测量中需要等效吸收长度的具体值, 但是激光起振时需要约 10 μs 的激光建立时间, 因此, 必须在多个  $t_g$  下测量一系列的光谱, 来确定实际的有效吸收长度  $L_{eq}$  的数值, 并最终得到谱线的实际强度<sup>[10]</sup>. 我们利用“Interleave Rapid Scan”(IRS) 测量方法, 在其它条件不变的情况下, 它可以在同一个 LASD 周期中选择产生多个等间距的采样信号, 这样可在同一个激光脉冲里的多个  $t_g$  时刻进行测量, 并分别产生多个干涉图, 每个干涉图都分别对应各个不同的  $t_g$  时刻, 再分别进行傅立叶变换后就能得到各个  $t_g$  下的光谱. 通过使用这种方法测量  $t_g$  时间分辨的激光腔内吸收光谱, 我们将能准确地得到吸收谱线的强度.

我们测量了大气中氧气的吸收, 采用整个谐振腔作为吸收池. 实验分辨率 0.22 cm<sup>-1</sup>, 光孔径 1.5 mm, 硅二极管探测器, 石英分束片, 扫描速度为 5 kHz × λ<sub>HeNe</sub>/2, 温度 (20 ± 2) °C. 为了避免光谱中出现过多的“旁瓣”影响谱线的拟合, 在傅立叶变换中使用了 BH3T 型截趾函数, 最后得到吸收线宽大于 0.3 cm<sup>-1</sup>, 而仪器加宽约 0.2 cm<sup>-1</sup>. 我们同时测量了  $t_g$  分别为 30、40、50、60、70、80、90 和 100 μs 下的光谱.

光谱中真实的谱线的线型应该满足关系:

$$I(v, t_g) = I_0(v, t_g) \exp[-KN\Phi(v)L_{eq}] \otimes f_{app} \quad (2)$$

其中,  $\otimes$  表示卷积;  $I_0(v, t_g)$  为无吸收时的激光强度, 即激光增益包络曲线, 可视为缓变的基线;  $K$  为谱线的线强度;  $N$  为样品分子数密度;  $\Phi(v)$  为归一化的线型函数, 一般是由多普勒和压力展宽卷积得到的 Voigt 函数;  $f_{app}$  为仪器线型函数.

我们用 C++ 语言编写了可以基于普通 PC 微机计算的数值拟合程序“IntWin”, 对傅立叶变换光谱仪获得的吸收光谱曲线进行最小二乘拟合, 来获得谱线的强度、线型参数等数据. 首先根据估计的谱线宽度等参数, 确定即将拟合的光谱区间, 使用普通二阶微分方法获取谱线位置、强度数据作为谱线参数拟合初值. 谱线的线型选取 Voigt 线型, 可以对谱线的 Gauss 线宽  $W_c$ 、Lorentz 线宽  $W_l$ 、谱线的积分面积  $A$ 、位置  $v$  以及基线(可以选则为直线或二次曲线)进行拟合. 由于普通分子的红外振转谱线的自然线宽很小, 可以忽略, 谱线的 Gauss 线宽  $W_c$  在拟

合中也可以固定为理论多普勒展宽值  $W_D = 7.16 \times 10^{-7} \sqrt{T/M} v$ , 其中  $T$ 、 $M$ 、 $v$  分别是温度(K)、分子的分子量和谱线位置 ( $\text{cm}^{-1}$ ). 对于仪器线型函数, 由实验中选取的截趾函数和光孔径等参数来确定, 用数值求和的方法来计算仪器线形函数的卷积. 拟合使用 Levenberg-Marquardt 非线性最小二乘拟合方法, 使得计算的光谱曲线与实验光谱曲线之差的平方和  $\chi^2$  最小<sup>[11]</sup>.

我们选择测得的光谱中三条强度中等、比较孤立、分别位于 12984.2696、12986.2636  $\text{cm}^{-1}$  和 12992.2993  $\text{cm}^{-1}$  的吸收线, 它们属于氧气分子的 A 带 ( $b^1\Sigma_g^+ - X^3\Sigma_g^-$ ) 跃迁. 对谱线线型进行拟合. 图 4 给出了两个吸收峰的观测值、拟合曲线和两者之差. 根据得到的谱线面积  $A$  对  $t_g$  时间作图 (图 5), 可以看到, 谱线的面积  $A$  随  $t_g$  的增长满足很好的线

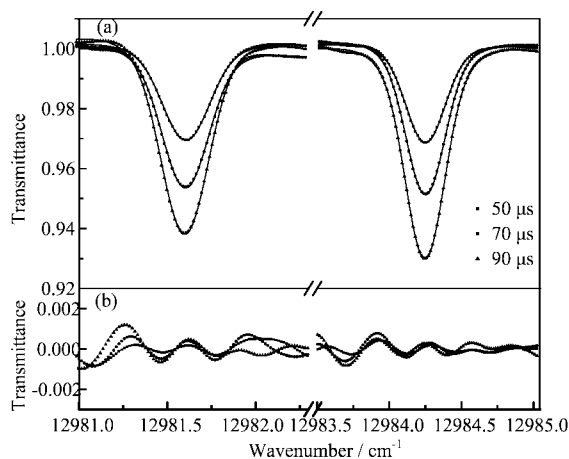


图 4 12981.5 和 12984.3  $\text{cm}^{-1}$  峰的实验、拟合曲线和两者之差  
(a) 光滑曲线是拟合曲线, 点为实验值,  
(b) 观测值与拟合曲线之差.

Fig. 4 Experimental, simulated and the residual spectra of two absorption lines at 12981.5 and 12984.3  $\text{cm}^{-1}$

(a) Smooth lines are simulated curves, scatters are experimental value;  
(b) Residuals between the simulation and experimental spectra.

性关系, 进行线性拟合, 其中 30  $\mu\text{s}$  的结果没有加入拟合, 因为此时比较接近激光起振时刻, 激光强度和包络不稳定, 造成此时的光谱畸变较大. 注意到拟合得到的直线相交  $t_g$  轴约在  $(16 \pm 3) \mu\text{s}$  处, 这正是由于激光建立时间延迟于泵浦激光的结果. 根据实验条件, 气温 20.0 $^{\circ}\text{C}$ 、氧气浓度 21% 可以计算得到氧气分子密度为  $5.26 \times 10^{18}$  molecules/ $\text{cm}^3$ , 由拟合得到的直线的斜率, 就可以计算得到这三条谱线的绝对强度, 我们也同时计算了它们的相对强度, 其结果列于表 1 中.

由表 1 可以发现, 得到的谱线强度的相对值与 HITRAN 数据库给出的标准值符合得很好, 误差很小, 这表明我们的光谱强度测量具有很高的可信度. 强度的绝对值误差稍大, 我们认为这可能是以下几种原因造成的: ① 氧气的分子数密度测量, 因为这

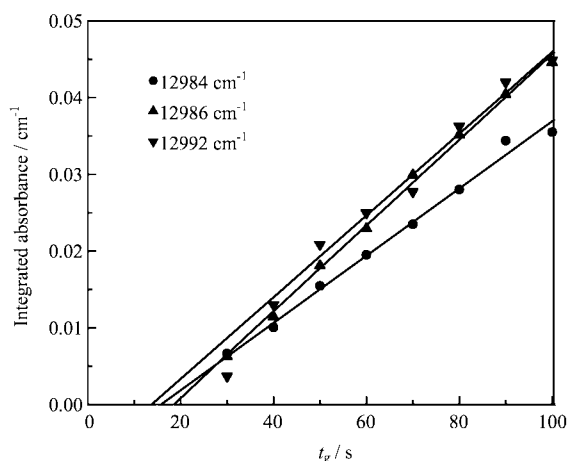


图 5 IRS 方法得到大气中  $\text{O}_2$  的 12984、12986 和 12992  $\text{cm}^{-1}$  三条独立的吸收谱线的积分强度随  $t_g$  时间的变化关系

Fig. 5 Variation of the integrated absorbance versus the generation time for three isolated atmospheric oxygen absorption lines at 12984, 12986 and 12992  $\text{cm}^{-1}$ .

表 1 IRS 方法得到的谱线强度与 HITRAN 数据库标准数据比较  
Table 1 Intensities of some oxygen lines obtained from FT-ICLAS spectrum

Position/ $\text{cm}^{-1}$	Absolute intensity			Relative intensity		
	HITRAN <sup>a</sup>	ICLAS <sup>a</sup>	Error/%	HITRAN	ICLAS	Error/%
12986.26	3.391	3.542	4.5	1	1	—
12984.25	2.665	2.780	4.3	0.786	0.785	0.1
12992.30	3.165	3.381	6.9	0.933	0.945	2.3

a. Unit:  $10^{-27} \text{cm}^{-1}/\text{molecule cm}^{-2}$ .

是通过间接的由测量温度和氧气所占的大气比例来得到的,所以可能误差较大,这可能是最主要的误差;②由于测量时的分辨率不够高( $0.22\text{ cm}^{-1}$ ),式(2)本身会带来一定的偏差;③在对光谱的处理中,如用程序作数值拟合也会引入一些误差.

#### 4 $\text{PH}_3$ 分子 $\nu=6$ 泛频谱带,谱线的自压力

##### 加宽和自压力线移

磷烷  $\text{PH}_3$  是最轻的  $\text{C}_{3v}$  对称的金字塔型分子之一. 在它的光谱中,包含了很多重要的光谱效应和特殊现象,而且是最轻的局域模分子之一,在分子结构的理论研究方面是重要的研究对象. 另一方面,磷烷是一些行星大气的重要成分<sup>[12]</sup>,也是工业污染的监测对象,它的红外光谱在很中的应用研究领域有着重要的意义. 由文献<sup>[13]</sup>得到  $\text{PH}_3$  分子  $\nu=6$  的吸收谱带的带心在  $12678\text{ cm}^{-1}$  附近,预计是一个比较典型的局域模振动带,目前尚无关于此谱带的高分辨率实验测量报道. 图6是在分辨率  $0.04\text{ cm}^{-1}$ 、气压  $17.2\text{ kPa}$ 、等效吸收长度  $5\text{ km}$  条件下多次平均后测得的谱图. 可以看到谱带中心位置与预测相符. 为了观测该分子在这个波段吸收线的自压力加宽和自压力线移效应,我们还在气体压力分别为  $3$ 、 $6$ 、 $14$ 、 $20$ 、 $40$ 、 $51\text{ kPa}$  条件下多次测量了这个谱带. 样品的气压由一个精度为  $0.5\%$  级的薄膜电容式压力计读出. 实验中采用  $0.012\text{ cm}^{-1}$  分辨率,相对该波段的多普勒展宽(约  $0.03\text{ cm}^{-1}$ ) 较高,以得到较好的线形分辨. 实验等效吸收长度  $L_{eq}$  约为  $9.0\text{ km}$ . 每组实验都进行了多次测量平均以提高信噪比.

我们选取  $\text{PH}_3$  在  $12672.4$  和  $12652.7\text{ cm}^{-1}$  附近的比较独立的吸收峰进行分析. 由于本例中仪器线宽和多普勒展宽都远小于压力造成的展宽,我们忽略了仪器线宽和 Doppler 展宽,直接使用 Lorentz 线型进行拟合. 用拟合得到谱线自压力加宽和谱线中心位置对压力作图(图7). 从  $\text{PH}_3$  自压力加宽曲线中,我们发现当  $\text{PH}_3$  压力较小时,数据有较大的偏差. 这主要是因为拟合中忽略了仪器线宽和 Doppler 线宽,而这样做的前提条件是 Lorentz 线宽  $W_L$  即自压力加宽占主要作用. 而在压力较小的情况下,仪器线宽  $W_Q$  和 Doppler 线宽  $W_D$  对谱线线宽影响不能忽略. 谱线的总线宽  $W$  可用下式估计

$$W = \sqrt{W_L^2 + W_D^2 + W_Q^2} \quad (3)$$

在  $12650\text{ cm}^{-1}$  时,  $W_D$  为  $0.026\text{ cm}^{-1}$ , 而  $W_Q$  约为

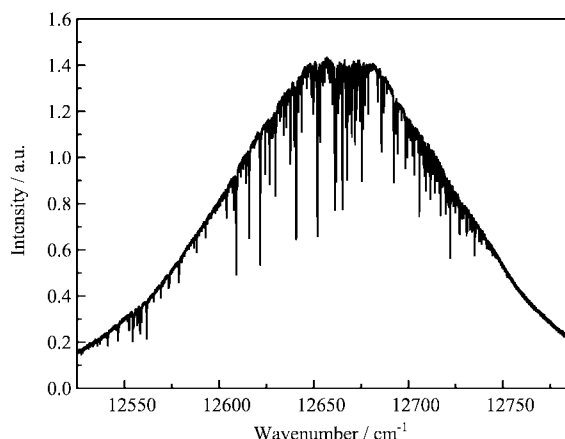


图6 等效吸收长度约  $5\text{ km}$ 、气压  $17.2\text{ kPa}$ 、分辨率  $0.04\text{ cm}^{-1}$  下, FT-ICLAS 得到的  $\text{PH}_3$  分子  $\nu=6$  泛频吸收光谱

Fig. 6 The  $\nu=6$  overtone absorption spectrum of phosphine obtained by FT-ICLAS, at a resolution of  $0.04\text{ cm}^{-1}$  with gas pressure  $17.2\text{ kPa}$  and equivalent absorption path length  $5\text{ km}$

$0.02\text{ cm}^{-1}$ , 当  $\text{PH}_3$  压力较小时, 如当压力为  $3\text{ kPa}$  时, 实验得到的谱线总线宽只有约  $0.03\text{ cm}^{-1}$ , 这时仪器线宽  $W_Q$  和 Doppler 线宽  $W_D$  对  $W$  影响不能被忽略, 这时线宽与压力不成线性关系; 当压力增大到  $20\text{ kPa}$  时,  $W$  约  $0.08\text{ cm}^{-1}$ , 这时  $W_D$  和  $W_Q$  对  $W$  的贡献很小, 基本可以忽略. 从  $\text{PH}_3$  自压力线移曲线中, 可以发现压力的变化与谱线中心位置的改变二者成很好的线性关系, 随着压力的增加谱线中心位置向低波数方向移动. 得到的谱线自压力加宽和自压力线移列于表2中. 由表2可以看到, 实验得到的自压力展宽系数约  $2.5 \times 10^{-6}\text{ cm}^{-1}/\text{Pa}$ , 自压力线移系数约  $-3.6 \times 10^{-7}\text{ cm}^{-1}/\text{Pa}$ . 关于此谱带的详细振转分析正在进行中.

表2  $\text{PH}_3$  部分谱线自压力加宽和自压力线移系数

Table 2 Pressure broadening and line shift coefficient of phosphine

Line position/ $\text{cm}^{-1}$	$K_B \times 10^6$ $/(\text{cm}^{-1}/\text{Pa})$	$K_S \times 10^7$ $/(\text{cm}^{-1}/\text{Pa})$
12624.4	2.5	-4.3
12643.6	2.5	-2.5
12672.4	2.4	-3.3
12654.7	2.2	-3.8
12705.7	3.1	-4.0

$K_B$ : Self-pressure broadening coefficient.

$K_S$ : Self-pressure line shift coefficient.

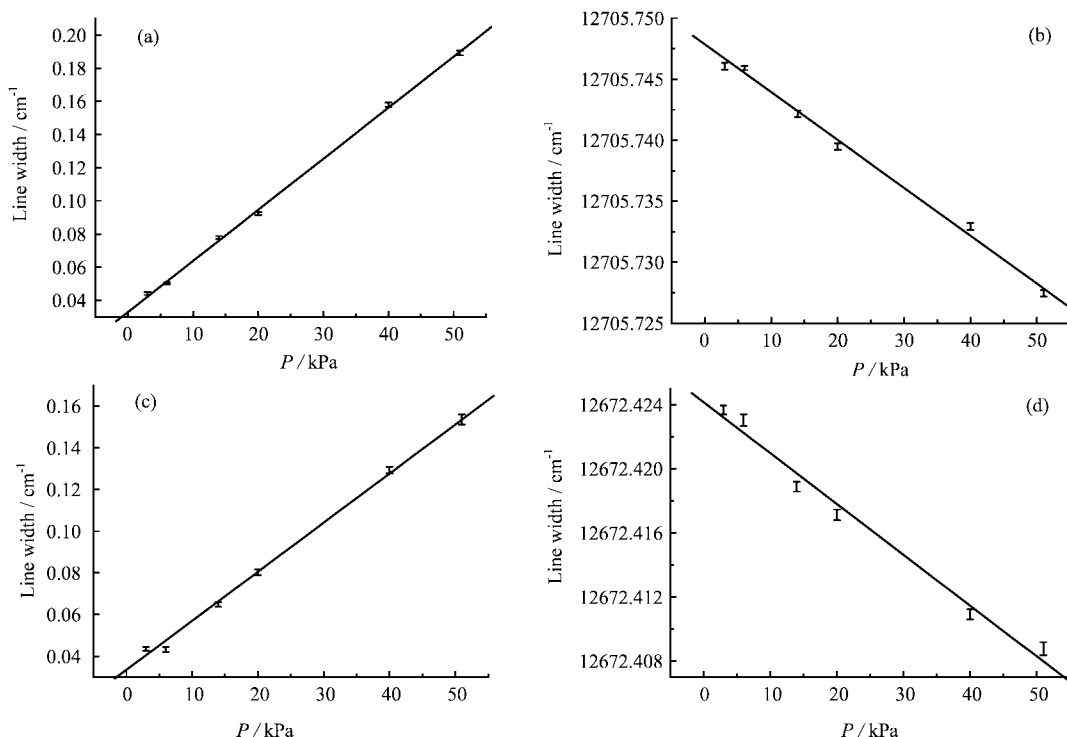


图7 不同压力下  $\text{PH}_3$  分子的两个吸收谱线的压力加宽和压力线移

(a)和(b)为  $12705.7 \text{ cm}^{-1}$  吸收峰;(c)和(d)为  $12672.4 \text{ cm}^{-1}$  吸收峰.

Fig.7 Dependence on the sample pressure of the pressure broadening and line shift of two phosphine absorption lines at  $12705.7 \text{ cm}^{-1}$  (a and b) and  $12672.4 \text{ cm}^{-1}$  (c and d)

## 5 结论

介绍了使用傅立叶变换激光腔内吸收光谱仪测量分子红外振转跃迁谱带并计算获取谱线强度和线型的方法.通过对氧气谱线强度的测量,验证了用此方法测量谱线强度的准确性,验证了我们的整个实验和分析方法是可靠的,可以用来对微弱的分子红外跃迁谱线作较高精度的定量研究.通过对  $\text{PH}_3$  分子  $\nu=6$  谱带的测量与线形分析,获得了其谱线的自压力展宽和自压力线移系数.

## 参 考 文 献

- [1] Herman M, Liévin J, Vander Auwera J, Campargue A. *Adv. Chem. Phys.*, 1999, **108**: 1
- [2] Campargue A, Stoeckel F, Chenevier M. *Spectrochim. Acta Rev.*, 1990, **13**: 69
- [3] Baev V M, Latz T, Toschek P E. *Appl. Phys. B*, 1999, **69**: 171
- [4] Kachanov A A, Charvat A, Stoeckel F. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1995, **12**: 970
- [5] Hu S M (胡水明), He S G (何圣贵), Lin H (林海), *et al. Acta Physica Sinica* (物理学报), 2000, **49**: 1435
- [6] Hu S M, Lin H, He S G, Cheng J X, Zhu Q S. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, **1**: 3727
- [7] Hurtmans D, Kassi S, Depiesse C, Herman M. *Mol. Phys.*, 2002, **100**: 3507
- [8] Cheng J X, Lin H, Hu S M, He S G, Zhu Q S. *Appl. Opt.*, 2000, **39**: 2221
- [9] Chen X Y (陈习意). Dissertation Submitted for the Degree of Master of Science (硕士学位论文), Hefei (合肥): Univ. Sci. Tech. China (中国科学技术大学), 1999.
- [10] Hu S M, Campargue A, Wu Z Y, Ding Y, Liu A W, Zhu Q S. *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **372**: 659
- [11] Press W H (傅祖芸), Teukolsky S A (赵海娜), Vetterling W T (丁岩), *et al.* Translate, Flannery B P. Numerical Recipes in C, The Art of Scientific Computing, Second Edition (C语言数值算法大全(第二版)), Beijing (北京): Cambridge University Press (电子工业出版社), 1992.
- [12] Tokunaga A T, Knacke R F, Ridgway S T, Wallace L. *Astrophys. J.*, 1979, **232**: 603
- [13] Yurchenko S M, Carvajal M, Per Jensen, Herregodts F, Huet T R. *Chem. Phys.*, 2003, **290**: 59