

1 μm 波段水分子吸收光谱双光程同步测量方法研究

郑健捷 朱文越 刘强 马宏亮 刘锬 钱仙妹 陈杰 杨韬

Study on dual-optical paths for simultaneous measurement method of water vapor absorption spectrum in 1 μm band

Zheng Jian-Jie Zhu Wen-Yue Liu Qiang Ma Hong-Liang Liu Kun Qian Xian-Mei Chen Jie Yang Tao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 163301 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210100

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210100>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

光频链接的双光梳气体吸收光谱测量

Optical frequency linked dual-comb absorption spectrum measurement

物理学报. 2018, 67(9): 090701 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180150>

1.572 μm 附近CO₂吸收光谱的测量

Measurement of absorption spectrum around 1.572 μm

物理学报. 2017, 66(10): 104206 <https://doi.org/10.7498/aps.66.104206>

基于光强与吸收率非线性同步拟合的吸收光谱测量方法

Laser intensity and absorbance measurements by tunable diode laser absorption spectroscopy based on non-line fitting algorithm

物理学报. 2018, 67(5): 057801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20171905>

¹²⁹Xe^{q+}离子入射Cu靶表面激发的近红外光谱线和X射线谱

¹²⁹Xe^{q+} induced near-infrared light and X-ray emission at Cu surface

物理学报. 2020, 69(21): 213301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200500>

基于可调谐激光吸收光谱技术的二硫化碳中红外光谱参数测量

Measurement of middle infrared spectroscopic parameters of carbon disulfide based on tunable diode laser absorption spectroscopy

物理学报. 2019, 68(8): 084204 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182140>

基于波长调制-直接吸收光谱方法的CO分子1567 nm处谱线参数高精度标定

High precision calibration of spectral parameters of CO at 1567 nm based on wavelength modulation-direct absorption spectroscopy

物理学报. 2020, 69(6): 064204 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191865>

1 μm 波段水分子吸收光谱双光程同步 测量方法研究*

郑健捷¹⁾²⁾³⁾ 朱文越¹⁾³⁾† 刘强¹⁾³⁾ 马宏亮¹⁾⁴⁾ 刘锟⁵⁾
钱仙妹¹⁾³⁾ 陈杰¹⁾²⁾³⁾ 杨韬¹⁾²⁾³⁾

1) (中国科学院合肥物质科学研究院安徽光学精密机械研究所, 中国科学院大气光学重点实验室, 合肥 230031)

2) (中国科学技术大学研究生院科学岛分院, 合肥 230026)

3) (先进激光技术安徽省实验室, 合肥 230037)

4) (安庆师范大学电子工程与智能制造学院, 安庆 246133)

5) (中国科学院合肥物质科学研究院安徽光学精密机械研究所, 合肥 230031)

(2021年1月15日收到; 2021年3月22日收到修改稿)

基于双光程气体多通吸收池, 提出了一种单吸收池双光程(长光程: 72.46 m; 短光程: 36.23 m)同步测量水分子吸收光谱的测量方法, 并结合窄线宽外腔半导体激光器和高精度 Fabry-Perot 标准具, 发展了一套 1 μm 波段的高分辨率水分子吸收光谱双光程同步测量装置. 在测量装置建立后, 精确测量了 Fabry-Perot 标准具的自由光谱范围, 并详细评估了该系统中 Fabry-Perot 标准具以及双光程气体多通吸收池内压力和温度的稳定性. 利用该装置测量了 9152.53 cm^{-1} 处水分子在双光程下的吸收光谱, 分别反演得到了长光程和短光程下的分子吸收线强和自加宽系数. 双光程吸收线强和自加宽系数的平均值与 HITRAN2016 数据库相应数据的相对偏差分别为 0.78 % 和 3.8 %, 该结果验证了双光程同步测量方法的可行性和测量装置的可靠性.

关键词: 双光程, 近红外光谱, 谱线强度, 自加宽系数

PACS: 33.20.Ea, 33.70.Fd, 33.70.Jg

DOI: 10.7498/aps.70.20210100

1 引言

水分子在红外波段的吸收主要由独立谱线形成的吸收谱带以及分布于这些谱带之间的大气“窗口”区域组成^[1]. 处于“窗口”区域的某些红外波段在光线传输时也被认为是“透明”的, 可为大气遥感探测等应用提供地表、海面和云的信息^[2,3]. 然而对于激光大气传输而言, 虽然这些“窗口”波段对于光

线的透过率较高, 但仍会受到水分子弱吸收的影响, 从而导致激光大气传输过程中的衰减效应和热晕效应^[4], 进而使得到达远距离目标处的激光功率密度下降.

近年来, 随着光纤激光和固体激光技术的高速发展, 1 μm 波段的高能量激光器在国家重大光电工程应用中受到越来越多的关注^[5,6]. 水分子作为 1 μm 窗口区最主要的吸收和辐射分子, 其吸收光谱参数的准确获取是优化激光器发射谱, 提高大气

* 国家自然科学基金(批准号: 41805014)、先进激光技术安徽省实验室主任基金(批准号: 20191002)、安徽省高校优秀青年人才支持计划(重点项目)(批准号: gxyqZD2020032)、中国科学院战略性先导科技专项(A类)(批准号: XDA17010104)和中国科学院大气光学重点实验室开放课题基金(批准号: JJ-19-01)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhuwenyue@aiofm.ac.cn

传输效率的基础科学依据. 对于该波段水分子吸收光谱特性的研究主要有实验测量和理论计算两种方法. 实验测量方面, Mandi 等^[7] 基于分辨率为 0.01 cm^{-1} 的傅里叶变换光谱仪 (FTS), 给出了 $8000\text{--}9500\text{ cm}^{-1}$ 范围内不确定度在 6% 左右的 500 条水分子吸收谱线强度; Schermaul 等^[8] 则基于分辨率为 0.03 cm^{-1} 的 FTS, 给出了 $8600\text{--}15000\text{ cm}^{-1}$ 范围内综合不确定度在 6%—26% 的水分子线强; Brown 等^[9] 基于分辨率在 $0.012\text{--}0.02\text{ cm}^{-1}$ 的 FTS, 测量了 $9650\text{--}11400\text{ cm}^{-1}$ 范围内超过 3300 条水分子吸收谱线的线强, 不确定度为 3%—25%; Mérimenne 等^[10] 基于分辨率为 0.06 cm^{-1} 的 FTS, 测量了 $9250\text{--}13000\text{ cm}^{-1}$ 范围内共 7061 条谱线的线位置和线强度, 给出了与 Brown 等^[9] 非常接近的结果. 然而傅里叶变换光谱法的代价非常昂贵, 且分辨率限制了光谱参数的准确度, 同时, 仪器函数的不确定性及由此带来的光谱参数测量误差也不可忽略. 此外, 在理论研究方面, 研究人员基于 CRB 模型、*Ab initio* 方法以及 MARVEL 算法等计算了 $1\text{ }\mu\text{m}$ 附近水分子吸收谱线的强度、线位置、能级值以及空气展宽和压力位移系数等参数^[11–15], 这些计算结果的准确度仍有待实验测量的进一步验证^[16].

直接吸收光谱测量方法 (DAS) 可以通过增加与吸收气体作用的光学程长达到提高信噪比的目的

的^[17,18]. 目前, 近红外波段的外腔半导体激光器 (external cavity diode laser, ECDL) 发展迅速, 已实现常温下数百毫瓦功率的输出, 且具有线宽窄 (约 10^{-4} cm^{-1} 量级)、调谐范围宽 (约 10^2 nm 量级) 等优点, 是测量高分辨气体分子吸收光谱的优质光源; 高稳定度的 Fabry-Perot (F-P) 标准具可以提供更为准确的相对波数信息; 而双光程气体多通吸收池可以实现不同光程谱线参数的相互验证. 为获得高分辨率水分子吸收光谱, 本文基于上述主要装置, 介绍了一种双光程吸收光谱同步测量方法, 通过搭建双光程光谱同步测量系统, 实现了两个不同吸收光程上水分子高分辨率吸收光谱的同步测量. 利用该系统, 测量了 9152.53 cm^{-1} 处的水分子吸收谱线, 获得了相应谱线的线强与自加宽系数, 通过与 HITRAN2016 数据库相应数据的对比验证了测量装置的可靠性, 为宽范围、高精度的水分子吸收光谱参数测量奠定了良好的基础.

2 实验系统

2.1 实验系统概述

实验系统示意图如图 1 所示. 光源为 Toptica 公司生产的 ECDL, 最大输出功率为 90 mW, 波长扫描范围为 $1.01\text{--}1.10\text{ }\mu\text{m}$. 如图 1 所示, 激光器输出的线偏振光首先经过光隔离器 (OI); 随后,

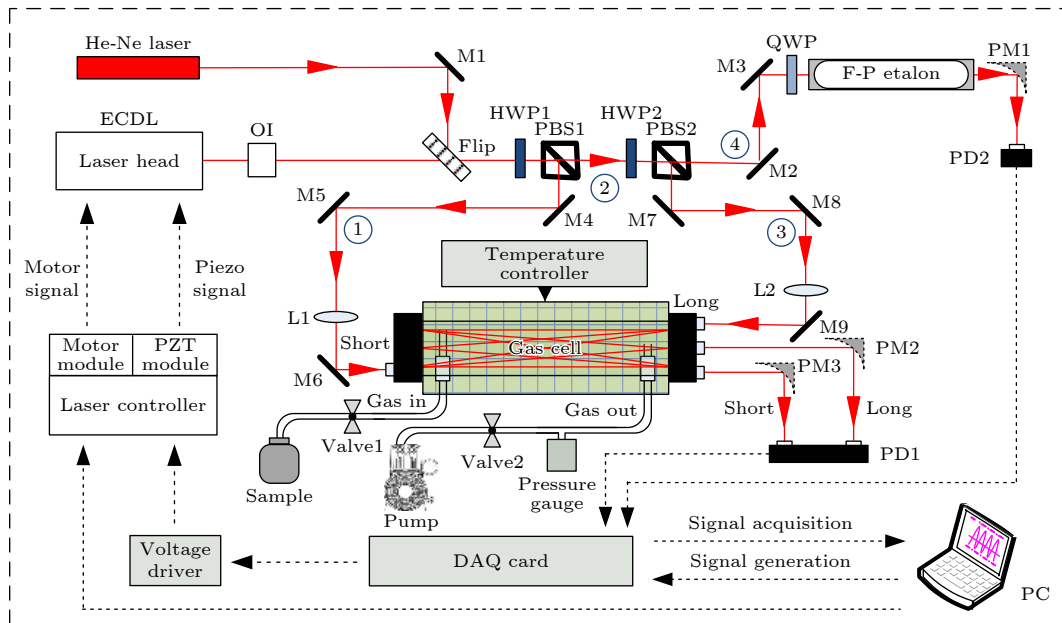


图 1 实验装置示意图

Fig. 1. Sketch of the experimental setup.

光束被第一组 1/2 波片 (HWP 1) 和偏振分束器 (PBS 1) 分为光束 1 和光束 2, 其中光束 1 经由反射镜 M4, M5, M6 以及一个焦距为 400 mm 的模式匹配透镜 (L1) 导入吸收池, 产生短光程吸收信号; 光束 2 被第二组 1/2 波片 (HWP 2) 和偏振分束器 (PBS 2) 分成光束 3 和光束 4, 光束 3 由反射镜 M7, M8, M9 以及一个焦距为 400 mm 的模式匹配透镜 (L2) 导入吸收池, 产生长光程吸收信号; 光束 4 经由反射镜 M2, M3 以及一个 1/4 波片 (QWP) 导入 F-P 标准具用于定标信号光的相对频率. 从吸收池出射的短光程和长光程吸收信号分别经由两个离轴抛物面镜 ($f_{PM2} = f_{PM3} = 38.1$ mm) 聚焦到光电探测器 (PDB210C/M, Thorlabs) 上; F-P 标准具的出射信号同样经由离轴抛物面镜 ($f_{PM1} = 101.6$ mm) 会聚于光电探测器 (PDA10CF-EC, Thorlabs) 上, 所有光电探测器的信号由采集卡 (NI, USB6356) 采集并传输到计算机作后续处理. 实验期间气体吸收池的温度通过温控器 (SR8809, Sunny) 控制, 吸收池内压力由两个薄膜压力计 (CTR100N: 量程为 0—13332.2 Pa, 精度为 0.01%; CTR101 N: 量程为 0—2666.44 Pa, 精度为 0.01%, Leybold) 监测.

实验中控制激光器内的压电陶瓷 (PZT) 实现在待测波段的波长扫描, 每次扫描范围约为 0.4 cm^{-1} . 实验中所用的气态水分子由蒸馏水产生, 实验前将蒸馏水结冰, 使其中的混杂气体析出, 并利用真空泵将整个气路抽至真空 (压力 < 1 Pa), 然后待蒸馏水蒸发产生水分子, 冲刷整个气路约 30 min, 使水分子充满整个池体后, 通过 Valve 1 和 Valve 2 调节池内水分子压力到设定压力值附近, 最后关闭所有阀门, 待吸收池内压力稳定后开始实验测量.

2.2 双光程吸收池

实验中所用双光程气体吸收池示意图如图 2 所示. 气体吸收池为 Herriott 型, 该结构简单可靠, 低压情况下形变小. 吸收池内两个镀银膜反射镜的直径为 80 mm, 间距为 450 mm. 在如图 2 所示的反射镜上共开有四个直径为 4 mm 的通光孔, 长、短光程的入射端和出射端各自对应, 长光程的等效光程为 72.46 m, 短光程的等效光程为 36.23 m. 当光束同时从长、短光程的入射光孔进入吸收池时, 则可实现双光程, 并且两个光程互不干扰 (镜内光

斑如图 3 所示). 此时, 在激光频率单次扫描的情况下, 可同时获得两张不同光程的吸收光谱, 在增加数据冗余的同时并未延长测量时间. 此外, 池壁外部包裹控温层, 使用温控器可保持吸收池温度的稳定性, 实验测得的整体温度波动小于 ± 0.05 K.

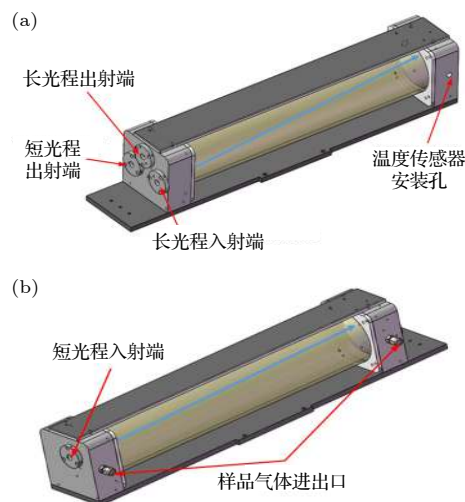


图 2 吸收池结构示意图 (a) 吸收池的正面; (b) 吸收池的背面

Fig. 2. Schematics of absorption cell structure: (a) Front of the absorption cell; (b) back of the absorption cell.

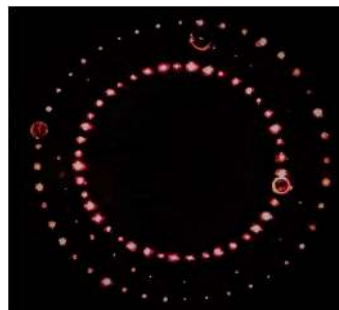


图 3 He-Ne 激光器在反射镜上的长光程 (外圈与中圈) 和短光程 (内圈) 实际光斑

Fig. 3. The actual spots of long optical path (outer circle and middle circle) and short optical path (inner circle) of He-Ne laser on the mirror.

实验中通过系统漏率评估吸收池压力系统的稳定性, 首先利用真空泵将气路压力抽至低于 1 Pa, 然后在恒温条件下 (300 K), 使用 CTR-100 压力计持续监测吸收池内部压力, 连续记录了 70 h 的压力值, 结果如图 4 所示. 结合实际的吸收池容积 (2.6 L), 计算得出的系统泄漏率为 $4.54 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$. 所以在 1 h 内的压力变化为 0.62 Pa, 影响可以忽略不计.

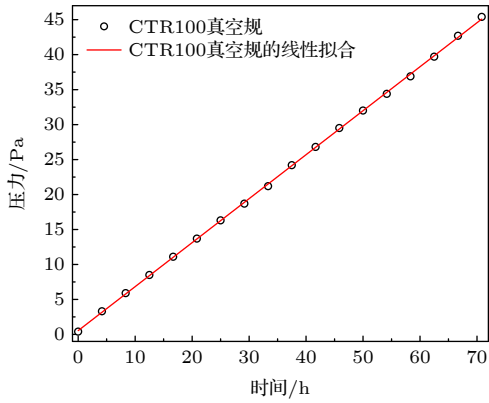


图 4 70 h 内的多通吸收池中压力变化图

Fig. 4. Pressure change in the multi-pass absorption cell in 70 h.

2.3 F-P 标准具

实验采用具有温度和压力控制的 F-P 标准具对采集到的光谱数据作相对波数定标. F-P 标准具的自由光谱范围 (free spectral range, FSR) 公式为^[19]

$$\text{FSR} = \frac{c}{2 \cdot n_i \cdot d}, \quad (1)$$

其中, c 为真空中的光速, n_i 为 F-P 标准具内部介质的折射率, d 为 F-P 标准具的腔长. 实验中测得的总频率变化为 760.01338 GHz, 在此期间观测到的 FSR 周期移动个数为 1014 个, 因此, 标准具的 FSR 为 749.52 MHz (760.01338 GHz/1014), 此数值与依据 (1) 式计算的理论值 (749.36 MHz) 符合较好.

根据 (1) 式可知, 标准具 FSR 的稳定性主要受到其长度的影响, 而温度变化是引起长度变化的主要因素. 假设石英玻璃管的热膨胀系数为 ξ , 则温度变化 ΔT 与 FSR 频率变化 $\Delta \nu$ 之间的关系为^[20]

$$\Delta \nu = -\nu \cdot \xi \cdot \Delta T. \quad (2)$$

为评估实验中 F-P 标准具的稳定性, 在低压 (10^{-5} Pa) 恒温 (约 303.65 ± 0.005 K) 状态下, 利用 Pound-Drever-Hall (PDH) 锁频技术将激光频率准确锁定到 F-P 标准具的纵模上, 并使用光梳拍频的方法持续测量 1.5 h 内激光器频率的相对变化值. 光梳拍频法测量标准具 FSR 的原理^[21,22] 为

$$f_b = m \cdot f_r \pm \delta \pm f_m, \quad (3)$$

式中 m 为整数, f_r 和 δ 分别是光频梳的脉冲重复频率和载波包络相位偏移, f_m 为激光锁定在标准具上的频率, f_b 为标准具信号与光梳信号的拍频. 因

此, 可以根据拍频信号 f_b 的变化评估 F-P 标准具 FSR 的稳定性, 结果如图 5 所示. 激光器的相对频率漂移约为 $5.39 \text{ MHz} \cdot \text{h}^{-1}$. 即 1 h 内由于标准具 FSR 波动造成波数测量的相对偏差约为 0.72%, 可以认为标准具的稳定性良好.

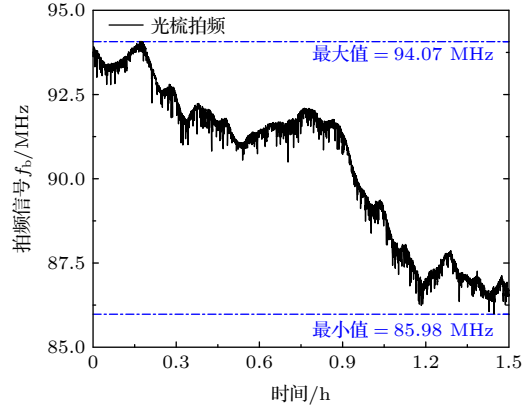


图 5 1.5 h 内激光器与光梳拍频信号 (f_b) 的频率变化

Fig. 5. Frequency variation of the beat signal (f_b) between the laser and the optical comb within 1.5 h.

3 双光程系统的水分子吸收光谱测量

3.1 水分子的双光程吸收光谱特征

通常单次扫描只能获得一张光谱, 为保证实验数据的冗余需对相同实验条件下的气体进行重复测量, 获得多张光谱, 然而在重复测量期间样品气体的温度、压力以及激光器的扫描特性等条件的变化容易引起实验误差. 相反, 双光程同步测量单次扫描可以获得除光程外其他实验条件完全相同的两张光谱, 这既保证了数据的冗余, 又可避免重复扫描过程中由于实验条件的变化而引起的误差.

基于双光程吸收光谱测量系统, 实验采集了 394.9, 585.3, 804.2, 980.1, 1501.9 和 1990.7 Pa 共 6 组压力下 9152.53 cm^{-1} 处水分子跃迁谱线的吸收光谱. 图 6(a) 和图 6(b) 分别为单次扫描同步测量获得的水分子的短光程吸收光谱和长光程吸收光谱, 图 6(c) 为同时测量得到的 F-P 标准具纵模信号, 图 6 右侧为左侧图中半个周期内的放大图. 实验中利用图 6(c) 的信号定标水分子吸收光谱的相对波数, 通过寻找基模信号的横坐标 (实验点数), 并构建实验点数和 FSR 关系 (基模信号的间隔即为 FSR, 其数值为 0.024984 cm^{-1}), 再进行多项式拟合即可得到以波数为横坐标的吸收光谱. 绝对波数采用 HITRAN2016 数据库的相应数据.

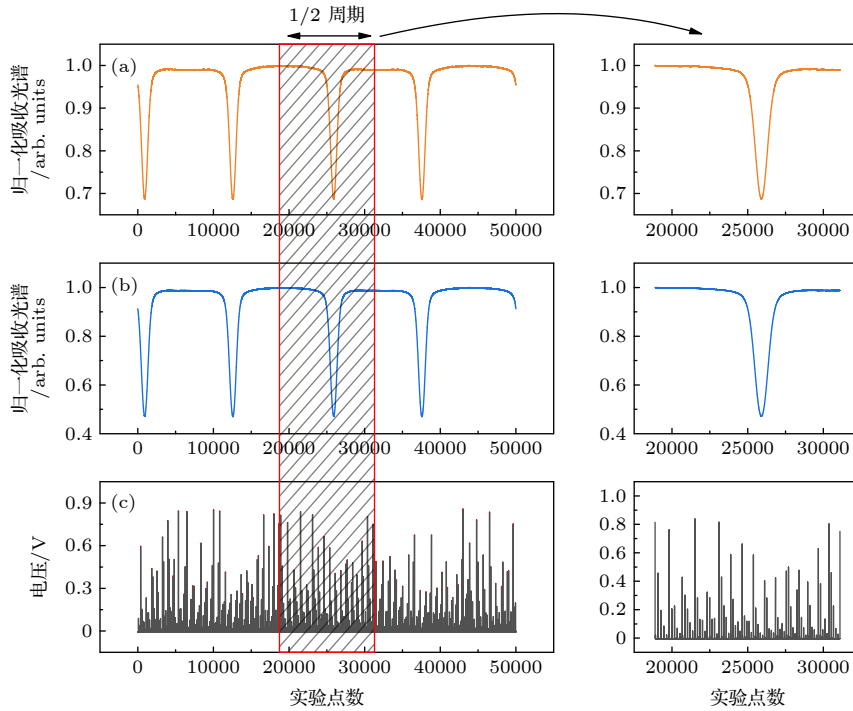


图 6 同时记录的光谱示例 (a) 短光程水分子吸收信号; (b) 长光程水分子吸收信号; (c) F-P 标准具纵模信号

Fig. 6. Examples of spectra recorded simultaneously: (a) Short optical path water vapor absorption signal; (b) long optical path water vapor absorption signal; (c) the longitudinal mode signal of F-P etalon.

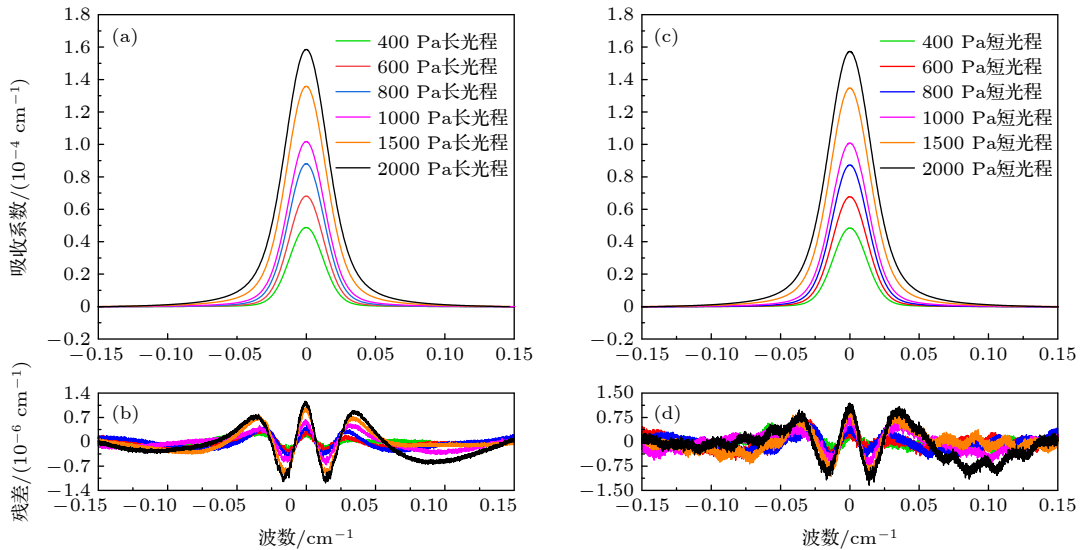


图 7 (a), (b) 在长光程中 9152.53 cm^{-1} 处纯水分子的吸收系数和拟合残差; (c), (d) 在短光程中纯水分子在相同光谱线位置的吸收系数和拟合残差

Fig. 7. (a), (b) Absorption coefficient and fitting residual of water vapor at 9152.53 cm^{-1} in long optical path; (c), (d) absorption coefficients and fitting residuals of pure water vapor at the same spectral line position in a short optical path.

为获取水分子吸收谱线的线强和自加宽系数, 首先需要得到不同压力下的吸收系数, 可采用 Voigt 线型对去基线后的光谱进行拟合获得, 吸收光谱的基线可通过对远离吸收线中心位置的数据点执行三次多项式拟合的方法取得. 图 7 给出了长光程和短光程下, 温度为 300 K 时, 6 组压力下

9152.53 cm^{-1} 处水分子的吸收谱线采用 Voigt 线型的拟合结果及其残差值. 需要注意的是, 采用 Voigt 线型对高分辨率、高频率精度的吸收光谱进行拟合时, 拟合残差会呈“W”形. 拟合过程中, 吸收谱线的多普勒线宽固定为温度为 300 K 时的理论值.

3.2 水分子的线强测量

水分子跃迁吸收线的积分吸光度 $A(\text{cm}^{-1})$ 与线强 $S(\text{cm}\cdot\text{molecule}^{-1})$ 之间的关系为

$$A = - \int_{-\infty}^{+\infty} \ln \left[\frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} \right] d\nu = L \int_{-\infty}^{\infty} N\sigma(\nu) d\nu = NL \int_{-\infty}^{\infty} S\phi_V(\nu) d\nu = NLS, \quad (4)$$

$$N = \frac{N_A \cdot P}{8.314472 \times 10^6 \cdot T}, \quad (5)$$

其中, $N(\text{molecule}\cdot\text{cm}^{-3})$ 为水分子的粒子数浓度, $L(\text{cm})$ 为吸收光谱的实际光程, N_A 为阿伏伽德罗常数, $P(\text{Pa})$ 为水分子所占的压力. 根据 (4) 式和 (5) 式即可反演得出 ν_0 处吸收谱线的线强 S . 另外, 由于线强 S 是温度的函数, 不同温度下线强的转换关系为

$$S(T_0) = S(T) \cdot K_T = S(T) \frac{Q(T)}{Q(T_0)} \frac{\left[1 - \exp\left(-\frac{hc\nu_{nm}}{kT_0}\right) \right]}{\left[1 - \exp\left(-\frac{hc\nu_{nm}}{kT}\right) \right]} \exp \left[\frac{hcE''}{k} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right], \quad (6)$$

式中 K_T 为不同温度间线强的转换系数, Q 为体系的总配分函数, h 为普朗克常数, ν_{nm} 为跃迁频率, E'' 为下势能面, 具体数值均可在 HITRAN2016 数据库中查询.

构建粒子数浓度和单位距离上相应的积分吸光度 (吸收系数对波数的积分, 单位为 cm^{-2}) 的线性关系, 结果如图 8 所示, 拟合得出的斜率即为线强. 图中红色实线对应长光程下线强拟合结果; 蓝色虚线对应短光程下线强拟合结果; 误差棒则代表

了单位距离上积分吸光度的不确定度.

在 9152.53 cm^{-1} 处测得长、短光程下的线强 (已转换到 296 K 温度下) 分别为 $S_L = 1.666 \times 10^{-23} \text{ cm}\cdot\text{molecule}^{-1}$ 和 $S_S = 1.635 \times 10^{-23} \text{ cm}\cdot\text{molecule}^{-1}$, 实验测量的线强与 HITRAN2016 数据库相应的线强 [23] S_H 对比 (不确定度在 1%—2%), 相对偏差分别为 1.35% 和 -0.57%, 即线强平均值 S_A 的相对偏差为 0.78%.

同时考虑到池体漏率和标准具带给线强测量

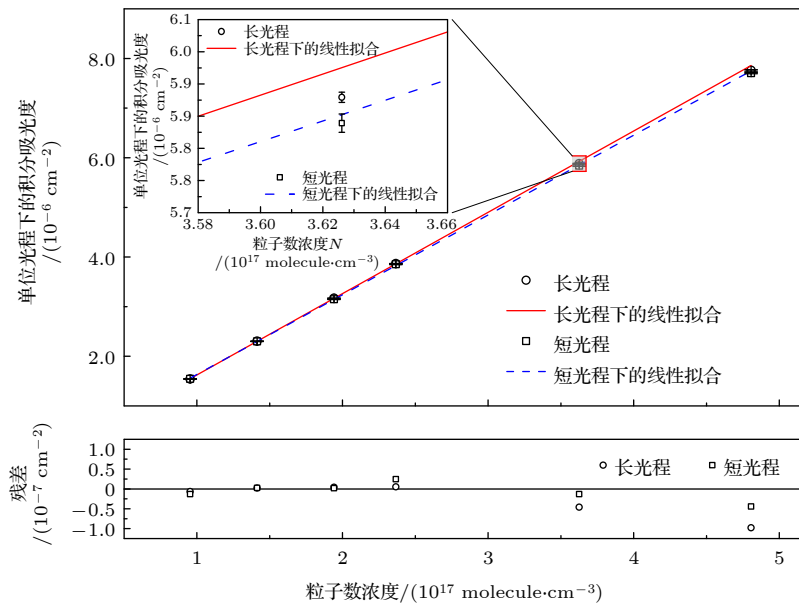


图 8 温度 300 K 时, 水分子在 9152.53 cm^{-1} 处单位距离上的积分吸光度与粒子数浓度的线性拟合结果及其拟合残差 (左上角小图显示了 $3.626 \times 10^{17} \text{ molecule}\cdot\text{cm}^{-3}$ 下 5 组单位距离上积分吸光度平均后的标准差. 因标准差过小, 主图上未完全显示)

Fig. 8. At a temperature of 300 K, the linear fitting results and fitting residual errors of the integrated absorbance per unit distance of water vapor at 9152.53 cm^{-1} against the particle number concentration. (The minor image in the upper left corner shows the average standard deviation of the integrated absorbance of the 5 groups of unit distances under $3.626 \times 10^{17} \text{ molecule}\cdot\text{cm}^{-3}$. However, the standard deviation is so small that it is not fully displayed on the main image).

的影响, 结合 (6) 式可以将 (4) 式修正为

$$S_0 = 8.314472 \times 10^6 \times \frac{A_{\text{fit}} \cdot k_w \cdot K'_T}{N_A \cdot (P + q_{\text{leak}}/V \cdot \Delta t) \cdot L \cdot r_{\text{iso}}}, \quad (7)$$

式中, S_0 和 S_T 分别为标准温度和实验温度下的线强值, A_{fit} 为拟合积分吸光度, k_w 为标准具频率漂移对拟合吸光度的修正项 (以下简称修正项), K'_T 为温度 T 和温度转换因子 K_T 的乘积, q_{leak} 为漏率, V 为吸收池容积, Δt 为测量时长, r_{iso} 为同位素丰度. 根据 (7) 式, 线强的不确定度^[24]可表示为

$$\Delta S_0 = \left[\left(\frac{\partial S}{\partial A} \right)^2 \Delta_A^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)^2 \Delta_P^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)^2 \Delta_T^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)^2 \Delta_L^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial r_{\text{iso}}} \right)^2 \Delta_{r_{\text{iso}}}^2 \right]^{1/2}. \quad (8)$$

通过 (8) 式可分析各参数误差对线强不确定度的贡献. 以积分吸光度为例, 其对线强不确定度的贡献为

$$\left(\frac{\partial S}{\partial A} \right)^2 \cdot \left[\left(\frac{\partial S}{\partial A} \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial r_{\text{iso}}} \right)^2 \right]^{-1}. \quad (9)$$

根据实验测量结果, 在温度为 300 K 以及压力为 397.3 Pa 的情况下, 各参数对线强不确定度的贡献如表 1 所列 (K_T 是关于 T 的函数, 故未计算其贡献). 可以看到, 池体漏率和修正项的相对不确定度分别为 0.003% 和 0.72%, 对于线强不确定度的贡献均不超过 0.013%, 说明漏率和修正项对于线强测量结果的影响十分微弱, 体现了系统良好的稳定性.

表 1 296 K 温度下 9153 cm^{-1} 处各参数与其对线强不确定度的贡献

Table 1. Parameters at 9153 cm^{-1} and their contribution to the uncertainty of line intensity at 296 K.

参数	参数值	相对不确定度/%	对线强不确定度的贡献/%
A_{fit}	0.01126542 cm^{-1}	0.014	99.9746
k_w	1	0.72	0.0127
T	300 K	0.017	-0
K_T	1.01139	0.028	—
V	2.6 L	0	0
P	397.3 Pa	0.025	-0
L	7246 cm	0.13	-0
q_{leak}	4.54×10^{-4} Pa·L·s $^{-1}$	0.003	-0
r_{iso}	0.9973	0.01	0.0127
S	1.6435×10^{-23} $\text{cm} \cdot \text{molecule}^{-1}$	0.74	

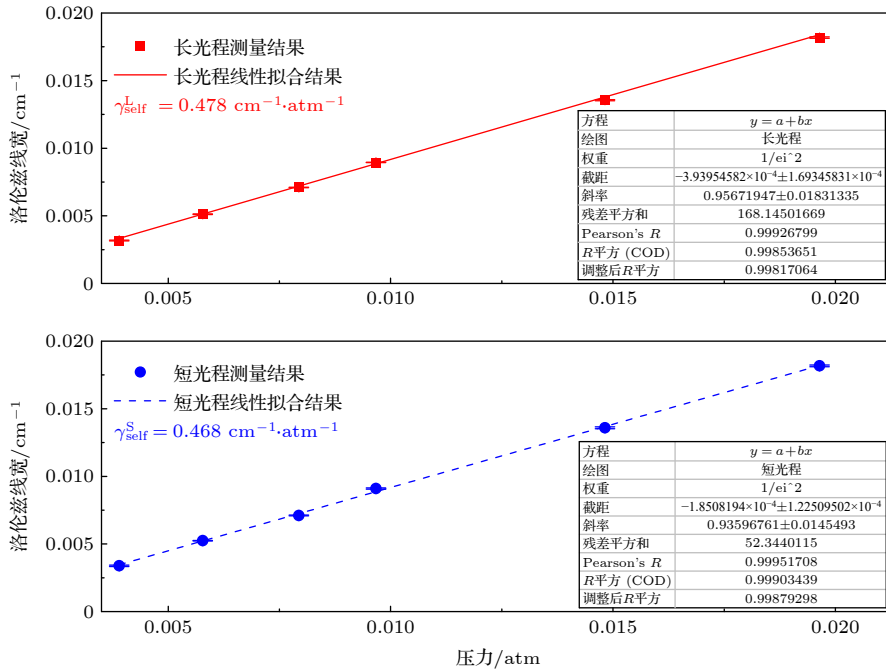


图 9 300 K 时, 9152.53 cm^{-1} 处水分子洛伦兹线宽与压力的线性拟合结果

Fig. 9. At a temperature of 300 K, the linear fitting result of the Lorentzian line width against pressure of water vapor at 9152.53 cm^{-1} .

3.3 水分子的自加宽系数测量

洛伦兹半宽 γ_L 与温度和压力的关系为

$$\gamma_L = \left(\gamma_{\text{self}} \cdot \frac{P_{\text{self}}}{P_{\text{atm}}} + \gamma_{\text{out}} \cdot \frac{P_{\text{out}}}{P_{\text{atm}}} \right) \cdot \left(\frac{T_0}{T} \right)^n, \quad (10)$$

其中 P_{self} 和 P_{out} 分别为吸收气体分压和外部加宽气体分压, γ_{self} 为自加宽系数, γ_{out} 为外加宽系数, P_{atm} 为标准大气压, T_0 为标准温度 296 K, n 为加宽系数的温度依赖系数, 实验采用 HITRAN2016 数据库给定的 n 值.

由于实验采用纯水分子作为吸收气体而无外加宽气体, 认为 (10) 式中的洛伦兹线宽不受外加宽系数影响. 基于 6 组压力下的吸收系数, 通过对长、短光程中不同压力下的洛伦兹线宽作线性拟合, 可以分别获得水分子在 9152.53 cm^{-1} 处各自光程下的自加宽系数, 结果如图 9 所示.

在 9152.53 cm^{-1} 处测得长、短光程下的自加宽系数分别为 $\gamma_{\text{self}}^L = 0.478 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ 和 $\gamma_{\text{self}}^S = 0.468 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$, 与 HITRAN2016 数据库给定值 (自加宽系数 γ_{self}^H 约为 $0.456 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$) 的相对偏差分别为 4.8% 和 2.6%. 值得注意的是, HITRAN2016 并未给出此条吸收谱线准确的自加宽系数不确定度.

4 结 论

本文基于 ECDL、双光程吸收池和高精度 F-P 标准具搭建了一套适用于 $1 \mu\text{m}$ 波段水分子吸收光谱的高分辨率测量系统. 其中, 双光程吸收池可以同步实现 72.46 和 36.23 m 两个光程, 由 F-P 标准具的频率漂移、池内压力和温度波动造成的误差分别为 0.72%, 0.025% 和 0.017%. 基于此系统测量了 400—2000 Pa 压力下 9152.53 cm^{-1} 处的水分子吸收谱线, 分别获得了长、短光程下的线强和自加宽系数以及相应的平均值, 与 HITRAN2016 数据库相应数据作对比, 得出线强和自加宽系数的平均相对偏差分别为 0.78% 和 3.8%. 以上结果表明了该系统的性能良好, 双光程平均基于该系统的双光程测量方法能够胜任 $1 \mu\text{m}$ 波段水分子吸收光谱的测量研究工作.

感谢中国科学技术大学刘安雯副教授在 F-P 标准具制作和使用过程中给予的支持

参考文献

- [1] Ma H L, Zha S L, Zha C L, Zhang Q L, Cai X Y, Cao Z S, Zhan S B, Pan P 2019 *Chin. J. Quantum Elect.* **36** 663 (in Chinese) [马宏亮, 查申龙, 查长礼, 张启磊, 蔡雪原, 曹振松, 占生宝, 潘盼 2019 量子电子学报 **36** 663]
- [2] Stevens B, Bony S 2013 *Phys. Today* **66** 29
- [3] Sherwood S C, Roca R, Weckwerth T M, Andronova N G 2010 *Rev. Geophys.* **48** 1481
- [4] Rao R Z 2012 *Modern Atmospheric Optics* (Beijing: Science Press) p166 (in Chinese) [饶瑞中 2012 现代大气光学 (北京: 科学出版社) 第166页]
- [5] Zhu W Y, Qian X M, Rao R Z, Wang H H 2019 *Infrared Laser Eng.* **48** 19 (in Chinese) [朱文越, 钱仙妹, 饶瑞中, 王辉华 2019 红外与激光工程 **48** 19]
- [6] Zhu W Y, Wang H H, Chen X W, Qian X M 2020 *Chin. J. Quantum Elect.* **37** 524 (in Chinese) [朱文越, 王辉华, 陈小威, 钱仙妹 2020 量子电子学报 **37** 524]
- [7] Mandin J Y, Chevillard J P, Flaud J M, Camy-Peyret C 1988 *Can. J. Phys.* **66** 997
- [8] Schermaul R, Learner R C M, Newnham D A, Williams R G, Ballard J, Zobov N F, Belmiloud D, Tennyson J 2001 *J. Mol. Spectrosc.* **208** 32
- [9] Brown L R, Toth R A, Dulick M 2002 *J. Mol. Spectrosc.* **212** 57
- [10] Mérienne M F, Jenouvrier A, Hermans C, Vandaele A C, Carleer M, Clerbaux C, Coheur P F, Colin R, Fally S, Bach M 2003 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **82** 99
- [11] Tolchenov R, Tennyson J 2008 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **109** 559
- [12] Jacquemart D, Gamache R, Rothman L S 2005 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **96** 205
- [13] Lodi L, Tennyson J 2012 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **113** 850
- [14] Tennyson J, Bernath P F, Brown L R, et al. 2009 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **110** 573
- [15] Furtenbacher T, Császár A G, Tennyson J 2007 *J. Mol. Spectrosc.* **245** 115
- [16] Gordon I E, Rothman L S, Hill C, et al. 2017 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **203** 3
- [17] Cui R Y, Dong L, Wu H P, Chen W D, Frank K T 2020 *Appl. Phys. Lett.* **116** 091103
- [18] Cui R Y, Dong L, Wu H P, Li S Z, Yin X K, Zhang L, Ma W G, Y W B, Frank K T 2019 *Opt. Lett.* **44** 1108
- [19] Lu H G, Jiang Y Y, Bi Z Y 2006 *Chin. J. Lasers* **33** 1675 (in Chinese) [鲁红刚, 蒋燕义, 毕志毅 2006 中国激光 **33** 1675]
- [20] Sun X T, Liu J Q, Zhou J, Chen W B 2008 *Chin. J. Lasers* **07** 1005 (in Chinese) [孙旭涛, 刘继桥, 周军, 陈卫标 2008 中国激光 **07** 1005]
- [21] Yan L L 2014 *M. S. Dissertation* (Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology) (in Chinese) [闫露露 2014 硕士学位论文 (西安: 陕西科技大学)]
- [22] Yang Y, Sun Q, Deng Y Q, Feng M Q, Zhao K 2017 *Chin. J. Lasers* **44** 224 (in Chinese) [杨奕, 孙青, 邓玉强, 冯美琦, 赵昆 2017 中国激光 **44** 224]
- [23] Lodi L, Tennyson J, Polyansky O L 2011 *J. Chem. Phys.* **135** 034113
- [24] Nie W, Kan R F, Xu Z Y, Yang C G, Chen B, Xia H H, Wei M, Chen X, Yao L, Li H, Fan X L, Hu J Y 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 054207 (in Chinese) [聂伟, 阚瑞峰, 许振宇, 杨晨光, 陈兵, 夏晖晖, 魏敏, 陈祥, 姚路, 李杭, 范雪丽, 胡佳屹 2017 物理学报 **66** 054207]

Study on dual-optical paths for simultaneous measurement method of water vapor absorption spectrum in 1 μm band*

Zheng Jian-Jie¹⁾²⁾³⁾ Zhu Wen-Yue^{1)3)†} Liu Qiang¹⁾³⁾ Ma Hong-Liang¹⁾⁴⁾
Liu Kun⁵⁾ Qian Xian-Mei¹⁾³⁾ Chen Jie¹⁾²⁾³⁾ Yang Tao¹⁾²⁾³⁾

1) (*Key Laboratory of Atmospheric Optics, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Hefei Institutes of Physical Science, HFIPS, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China*)

2) (*Science Island Branch of Graduate School, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

3) (*Advanced Laser Technology Laboratory of Anhui Province, Hefei 230037, China*)

4) (*School of Electrical Engineering and Intelligent Manufacturing, Anqing Normal University, Anqing 246133, China*)

5) (*Key Laboratory of Atmospheric Optics, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China*)

(Received 15 January 2021; revised manuscript received 22 March 2021)

Abstract

Based on the gas multi-pass absorption cell with dual-optical paths (long optical path: 72.46 m; short optical path: 36.23 m), a measurement method of simultaneously detecting water vapor absorption spectra is advanced. Combining with a narrow line-width external cavity diode laser and a high-precision Fabry-Perot etalon, a high-resolution simultaneous measurement device with dual-optical paths for water vapor absorption spectra in 1 μm band is developed. Since the external cavity diode laser has excellent polarization characteristics which could be combined with a half-wave plate and a polarization beam splitter to implement the laser transmissions in dual-optical paths simultaneously. Both the multi-pass absorption cell and the Fabry-Perot etalon in the measurement device have pressure and temperature control units, which are utilized for achieving ambient stability. The free spectral range of Fabry-Perot etalon is accurately measured by the method of optical comb frequency. Corresponding free spectral range with a deviation of only 0.02 % from the theoretical value is obtained to be a value of 749.52 MHz, and the influence of temperature on the frequency shift of etalon is less than 1 % of the measured value. The stability of the pressure and the temperature in the dual-optical path gas multi-pass absorption cell in the system are evaluated in detail, and the calculated relative errors are not more than 0.03 % and 0.02 %, respectively. At a temperature of 300 K, the system is used to measure the absorption spectra of water vapor at 9152.53 cm^{-1} from 400 Pa to 2000 Pa on dual-optical paths, then the integrated absorbance and Lorentzian line-width of water vapor for long optical path and short optical path are inverted by fitting absorption spectra with Voigt profile respectively. The absorption line intensities and self-broadening coefficients are acquired by performing linear fitting to the integrated absorbance and Lorentzian line-width under different pressures. And the relative deviations of the average values of the dual-optical path absorption line intensities (converted to the reference temperature of 296 K) and the self-broadening coefficients and the corresponding data of the HITRAN2016 database are 0.78 % and 3.8 %, respectively. Consequently, the feasibility of the dual-optical path simultaneous measurement method and the reliability of the measurement device are demonstrated by the results.

Keywords: dual-optical paths, near infrared spectrum, line intensities, self-broadening coefficients

PACS: 33.20.Ea, 33.70.Fd, 33.70.Jg

DOI: 10.7498/aps.70.20210100

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 41805014), the Foundation of Advanced Laser Technology Laboratory of Anhui Province, China (Grant No. 20191002), the Key Program of the Youth Talent Support Plan in Universities of Anhui Province, China (Grant No. gxyqZD2020032), the Strategic Priority Research Program (A) of Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDA17010104), and the Open Research Fund of Key Laboratory of Atmospheric Optics, Chinese Academy of Sciences (Grant No. JJ-19-01).

† Corresponding author. E-mail: zhuwenyue@aiofm.ac.cn