

## 应用于碳同位素丰度测量的激光频率刻度系统研究\*

李钦蕾 范凤英<sup>†</sup> 熊纬佳 陈安滢 黎闫

(清华大学工程物理系, 北京 100084)

(2013年6月24日收到; 2013年9月9日收到修改稿)

对应用于激光吸收光谱法碳同位素丰度测量中的激光频率实时刻度系统进行研究. 采用不同自由光谱范围的共焦法布里-珀罗干涉仪对测量过程中的激光扫描频率进行实时测量. 分别采用线性内插法和多项式拟合法对激光频率每次扫描过程中的频率非线性进行分析, 通过对 4976—4980  $\text{cm}^{-1}$  波段  $\text{CO}_2$  吸收谱的多次测量平均的实验结果与 HITRAN-2008 数据库相应的吸收峰数据进行比较, 得到两种方法的激光频率刻度精度均可达到  $10^{-4} \text{cm}^{-1}$ , 线性内插法的刻度精度要好于多项式拟合法. 验证了激光频率实时刻度系统在碳同位素丰度测量中应用的可行性.

**关键词:** 激光频率实时刻度, 共焦法布里-珀罗干涉仪, 同位素丰度测量, 激光吸收光谱法

**PACS:** 28.60.+s, 33.20.-t, 42.79.-e, 42.87.-d

**DOI:** 10.7498/aps.62.242801

## 1 引言

激光吸收光谱法碳同位素丰度测量与分析在大气科学、生物医学、环境学等诸多领域有着重要的应用前景<sup>[1-4]</sup>. 与其他常规的同位素丰度分析方法<sup>[5-7]</sup>相比, 该方法不需要对分析样品进行预处理, 并且可以实现同位素丰度的实时、在线分析. 特别是近年来随着半导体激光技术的迅猛发展, 商业上可以获得室温操作、窄线宽、体积小、价格低廉的半导体二极管激光光源, 发射激光波长覆盖了多种小分子较强的吸收带<sup>[8-10]</sup>. 半导体激光光源的发展为吸收光谱法同位素丰度分析谱仪研究提供了又一有利的条件.

然而, 在含有不同同位素原子分子的吸收光谱测量过程中, 激光器的某些性能会给同位素丰度的高精度测量带来一定影响. 主要表现在两个方面: 一方面, 激光器的发射频率是由激光器的温度和注入电流控制, 激光器注入电流通常在外部信号发生器的周期扫描信号(三角波信号或者锯齿波信号)作用下周期性地变化, 在一个扫描周期内激光器注入电流与激光发射频率之间存在一定的非线性; 另一方面, 在不同的扫描周期内激光发射频率存在一

定的不稳定性, 也就是说两个不同的扫描周期内相同的扫描电压所对应的激光发射频率是不同的, 存在一定的频率漂移. 激光器的以上特性不仅会对同位素丰度测量中吸收线对选取带来一定困难, 而且对于相邻吸收峰展宽重叠现象, 在合理准确地扣除干扰吸收峰时也会引入相当程度的误差. 此外, 激光频率漂移还会造成多次测量平均过程中吸收谱轮廓展宽, 使得实验测量得到的吸收峰轮廓失真, 直接影响到同位素丰度的测量精度. 因此, 在同位素丰度测量过程中激光扫描频率的实时、准确刻度是十分必要的, 它对于提高同位素丰度测量精度至关重要. 目前在近红外波段  $\text{CO}_2$  气体浓度测量中<sup>[11-13]</sup>, 激光发射频率的测量一般依赖于波长计, 在这个波段的波长计不仅价格昂贵, 而且当周期性扫描信号的扫描频率较高时, 波长计的测量响应速度也会给波长测量带来一定影响.

本研究采用自由光谱范围较小的共焦法布里-珀罗干涉仪, 结合高灵敏度的光电探测器, 对  $\text{CO}_2$  吸收光谱测量过程中的激光扫描频率进行实时刻度研究. 针对 4976—4980  $\text{cm}^{-1}$  波段碳同位素丰度测量中所选取的  $^{12}\text{CO}_2$  的  $\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$  和  $2\nu_1 + \nu_2 - \nu_2 + \nu_3$  振动跃迁带的 4 条相对较强的吸收线 ( $R(0)$ ,  $\nu = 4978.607720$

\* 清华大学工程物理系基础研究基金(批准号: 110042307)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯作者. E-mail: fanfy@mail.tsinghua.edu.cn

$\text{cm}^{-1}$ ; R(16),  $\nu = 4977.724534 \text{ cm}^{-1}$ ; R(17),  $\nu = 4978.204746 \text{ cm}^{-1}$ ; R(19),  $\nu = 4979.483466 \text{ cm}^{-1}$ ), 以及  $^{13}\text{CO}_2$  的  $\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$  振动跃迁带的两条吸收线 (P(16),  $\nu = 4978.022037 \text{ cm}^{-1}$ ; P(14),  $\nu = 4979.785656 \text{ cm}^{-1}$ ), 在  $4976\text{--}4980 \text{ cm}^{-1}$  的激光发射频率范围内采用线性内插法和多项式拟合法对每次激光频率扫描过程的注入电流与激光发射频率的非线性关系进行实时刻度分析. 通过对低气压下  $\text{CO}_2$  吸收谱的多次测量平均结果与 HITRAN-2008 数据库相应数据进行比较, 得到激光频率刻度精度可以达到  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .

## 2 基本原理

共焦法布里-珀罗干涉仪的基本原理是多光束干涉, 原理结构简图如图 1 所示.

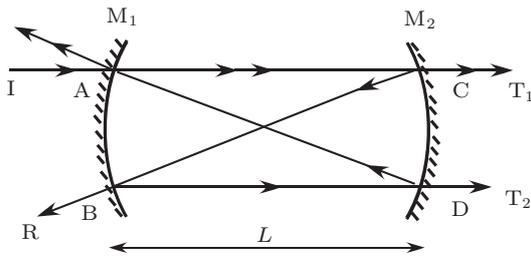


图 1 共焦法布里-珀罗干涉仪的原理简图 (I, 入射光; R, 反射光; T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, 透射光; L, 共焦腔长)

共焦法布里-珀罗干涉仪由两个曲率半径  $r$  相同, 镀有低损耗高反射系数多层介质膜的凹球面镜共焦放置组成, 反射镜中心之间的距离为  $L$ ,  $L$  也是干涉仪的共焦腔长. 在忽略球差的情况下, 当光线平行于干涉仪的轴方向入射, 进入腔内的光将在两球面间来回反射, 形成“8”字形回路, 有透射光和反射光输出. 自 C 或 D 处透射的光束由光电探测器接收转换为电信号.

设入射光光强为  $I_0$ , 镜面反射率为  $R_s$ , 对于近轴光线相邻两透射光的光程差为  $4r$ , 由此引起的相位差  $\phi = 8\pi r/\lambda$ , 则透射光 T<sub>1</sub> 叠加光强为<sup>[14]</sup>

$$I_1 = \frac{I_0}{(1+R_s)^2} \frac{1}{1 + \frac{4R_s^2}{(1-R_s^2)^2} \sin^2 \frac{\phi}{2}}, \quad (1)$$

其中  $\lambda$  为激光波长.

同理, 对于透射光 T<sub>2</sub>, 叠加光强

$$I_2 = \frac{I_0}{(1+R_s)^2} \frac{R_s^2}{1 + \frac{4R_s^2}{(1-R_s^2)^2} \sin^2 \frac{\phi}{2}}. \quad (2)$$

共焦法布里-珀罗干涉仪的自由光谱范围  $\delta\nu$  为

$$\delta\nu = \frac{c}{4nL}, \quad (3)$$

其中,  $c$  为光速,  $n$  是腔内空气折射率. 当  $R_s$  确定时, 干涉腔长度  $L$  一定的情况下, 透射光强度只是入射光频率  $\nu$  的函数. 当  $\nu = c/4L$  时, 透射光强度达到最大值, 当入射光频率变化一个自由光谱范围  $c/4L$ , 透射光从一个极大值跳到另外一个极大值. 因此在入射激光频率扫描过程中, 相对光强透射曲线会出现很多个极大值, 相邻两个极大值之间的频率间隔就是一个共焦法布里-珀罗干涉仪的自由光谱范围.

## 3 实验装置

激光频率实时刻度系统实验测量装置如图 2 所示. 测量过程中半导体激光器发射激光经过分光镜 (SM) 分成三束, 一束直接进入光电探测器 PhD1, 作为激光功率归一化测量; 另外一束进入共焦法布里-珀罗干涉仪和 PhD2, 进行激光扫描频率实时刻度测量; 还有一束通过怀特气体多步吸收池进入 PhD3, 进行  $\text{CO}_2$  吸收信号测量. 实验中所采用的激光光源是 DFB 半导体二极管激光器 (nanoplus), 中心波长为  $2008 \text{ nm}$ <sup>[15]</sup>. 激光器的发射频率是由高精度的激光控制器 (ILX Lightwave, LDC3724B) 通过控制激光器的温度和注入电流来实现, 激光器控制温度与波长之间的变化关系为  $0.2 \text{ nm}/^\circ\text{C}$ , 注入电流与波长之间的变化关系为  $0.026 \text{ nm}/\text{mA}$ . 当激光器的控制温度一定时, 激光器的注入电流在外部的信号发生器驱动下周周期性变化. 实验中采用三角波扫描信号, 扫描频率为  $1 \text{ Hz}$ , 扫描电压为  $\pm 1.5 \text{ V}$ . 由激光器单模光纤输出的激光通过光纤头 (FC/APC) 耦合输入到光纤准直器 (ozOptics, NEW HPUCCO-33A-2008-S-11AS-SP), 输出的平行光光束直径约为  $2 \text{ mm}$ . 平行激光光束基本正入射到干涉仪内, 干涉仪入射孔径约为  $3\text{--}5 \text{ mm}$ , 该值远小于干涉仪的共焦腔长 (分别是:  $4, 10, 20 \text{ cm}$ ), 入射光与干涉仪主光轴的夹角接近于  $0^\circ$ , 满足近轴入射条件. 由三个 InGaAs 光敏二极管探测器 (Hamamatsu, G8372-01) 输出信号送到数字示波器 (LeCroy WaveRunner, 64Xi) 进行数据测量和存储. 吸收池内气体气压由电容式气压计测量, 量程为  $1000 \text{ Pa}$ .

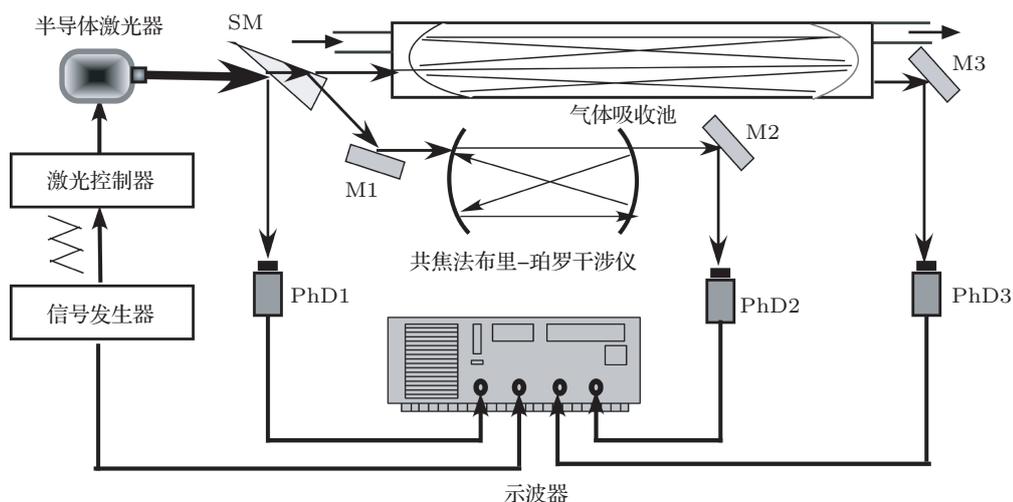


图2 实验测量装置示意图

### 4 实验结果与分析

CO<sub>2</sub> 吸收光谱测量的基本原理是基于 Beer-Lambert 定律, 由于线型函数在整个频域内的积分为 1, 因此 CO<sub>2</sub> 测量信号的积分吸收  $A$  可以表示为 [15]

$$A = \int_{-\infty}^{+\infty} \ln \frac{I_t(\nu)}{I_0(\nu)} d\nu = -SNL, \quad (4)$$

其中,  $I_0(\nu)$  是激光的入射光强,  $I_t(\nu)$  是经过 CO<sub>2</sub> 气体吸收后的透射光强,  $S$  是谱线的吸收线强度,  $N$  是待测 CO<sub>2</sub> 气体的密度,  $L$  是吸收光程.

在实验过程中采用了三种共焦法布里 - 珀罗干涉仪对激光发射频率进行实时测量. 法布里 - 珀罗干涉仪的共焦腔长分别约为 4, 10, 20 cm; 自由光谱范围分别为 1.853, 0.755, 0.375 GHz, 精细常数为 100. 在测量过程中, 为了避免吸收池中残余杂质气体对测量结果的影响, 实验前通过多次充入 N<sub>2</sub> 的方式对气体吸收池进行清洗. 之后在气体吸收池中充入纯度为 99.99% 的低气压 CO<sub>2</sub> 气体, 进行 CO<sub>2</sub> 吸收信号测量. 激光器的控制温度设置为 39 °C, 激光器注入扫描电流的中心值设置为 70 mA. 图 3 给出了 CO<sub>2</sub> 气体气压为 325 Pa, 共焦法布里 - 珀罗干涉仪腔长为 4 cm, 激光频率在一次扫描过程中的测量结果. 图 3(a) 为 CO<sub>2</sub> 的直接吸收信号测量, 图 3(b) 给出了光功率归一化后的 CO<sub>2</sub> 吸收信号, 激光频率扫描过程中共焦法布里 - 珀罗干涉仪的干涉透射光强测量结果如图 3(c) 所示.

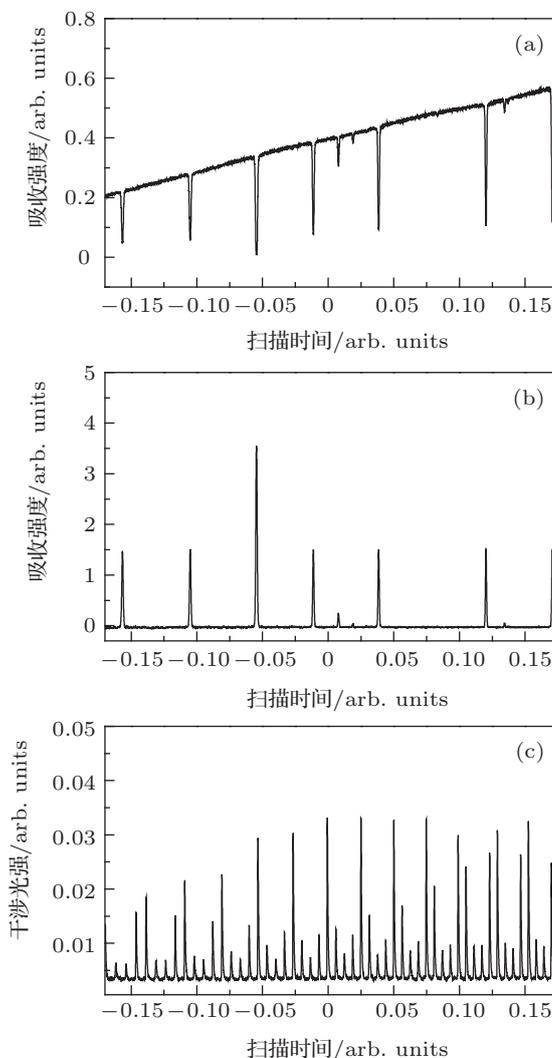


图3 (a) CO<sub>2</sub> 直接吸收光谱; (b) CO<sub>2</sub> 激光功率归一化吸收光谱; (c) 共焦法布里 - 珀罗干涉仪 (共焦腔长 4 cm) 实时频率刻度谱

在多次激光频率扫描过程中, 通过法布里 - 珀罗干涉仪透射光强极大的峰值在不同的扫描周期内的测量结果, 可以看到在不同周期相同的扫描时刻 (相同的扫描电压) 激光的输出频率有明显的漂移, 如图 4 所示. 图 4 给出了共焦腔长为 10 cm 法布里 - 珀罗干涉仪在不同扫描周期得到的测量结果, 图中三组测量结果的时间间隔为 10 s. 通过分析 100 个扫描周期的法布里 - 珀罗干涉仪透射光强极大的峰值的变化情况, 可以得到激光器在工作时间内频率漂移的平均值可达  $10^{-2}$ — $10^{-3}$   $\text{cm}^{-1}$ .

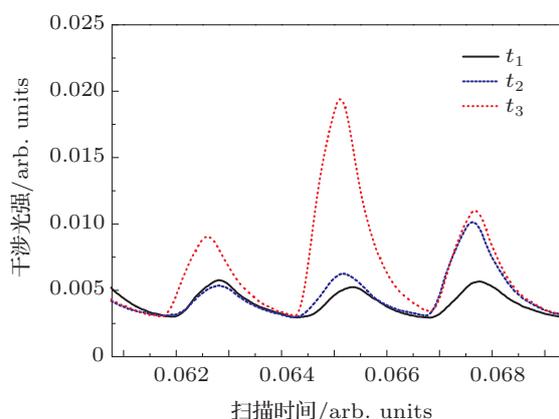


图 4 法布里 - 珀罗干涉仪 (共焦腔长 10 cm) 不同扫描周期测量结果

在一次激光频率扫描过程中, 激光器的注入电流与激光发射频率之间存在一定的非线性. 图 5 给出了采用共焦腔长 10 cm 的法布里 - 珀罗干涉仪测量信号分析结果. 图中显示了在 1/2 扫描周期内激光相对发射频率随注入电流的非线性变化关系. 为了进一步合理分析在极短的扫描时间间隔内, 激光器发射频率随注入电流的变化关系, 因此在  $\text{CO}_2$  吸收信号测量过程中, 针对每一次激光频率扫描过程, 分别采用线性内插法和五次多项式拟合法对激光发射频率进行实时分析刻度. 将每一次扫描过程中采用上述方法进行激光频率刻度后的  $\text{CO}_2$  吸收谱做 100 次平均处理, 再与 HITRAN-2008 数据库相应的  $^{12}\text{CO}_2$  和  $^{13}\text{CO}_2$  吸收峰数据进行比较, 就可以得到采用该刻度方法下获得的激光频率刻度精度.

图 6 给出了采用线性内插法进行激光频率刻度后的  $\text{CO}_2$  吸收谱和理论模拟计算的  $^{12}\text{CO}_2$  吸收谱的比较. 图 6(a) 是对每一次激光频率扫描过程进行实时的激光频率刻度后 100 次平均得到的  $\text{CO}_2$  吸收谱测量结果, 采用共焦腔长为 10 cm 的法布里珀罗干涉仪. 图中分别标出了 7 条  $^{12}\text{CO}_2$  和 2 条  $^{13}\text{CO}_2$  的吸收线, 其中包括了进行碳同位素丰度测

量所选取的吸收线. 图 6(b) 给出了采用 HITRAN-2008 数据库的  $^{12}\text{CO}_2$  吸收峰数据, 考虑实验低气压的测量条件, 在仅考虑多普勒展宽的情况下采用 Gaussian 线型函数进行理论模拟计算得到的  $^{12}\text{CO}_2$  吸收谱. 由图可见, 经过激光频率刻度后的  $^{12}\text{CO}_2$  吸收谱与理论模拟计算结果一致.

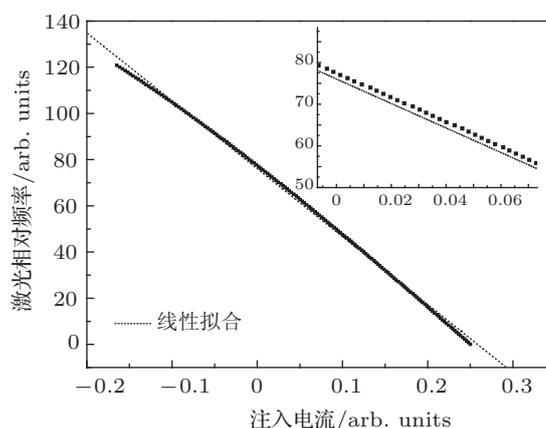


图 5 1/2 扫描周期激光相对发射频率随注入电流的变化关系 (内插图为中间部分的放大图)

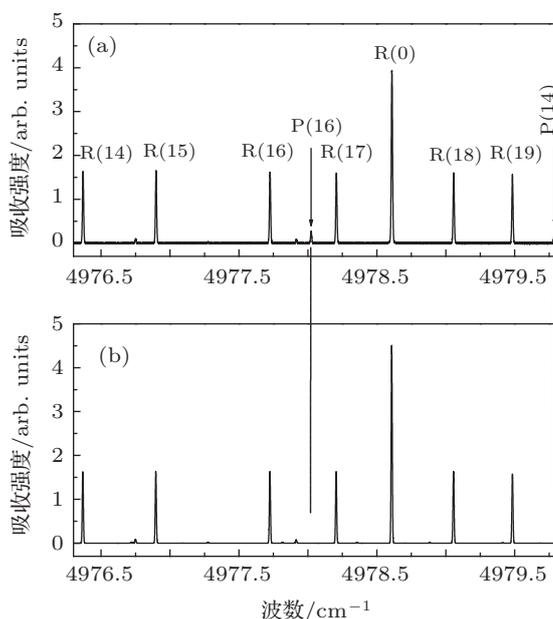


图 6 (a) 100 次平均的  $\text{CO}_2$  吸收光谱; (b) 理论模拟计算的  $^{12}\text{CO}_2$  吸收光谱

表 1 给出了分别采用两种共焦腔长的法布里 - 珀罗干涉仪, 在两种激光频率刻度方法下得到的激光频率刻度结果. 表中分别给出了  $^{12}\text{CO}_2$  的 6 个强吸收峰的峰值频率和  $^{13}\text{CO}_2$  的 2 个吸收峰的峰值频率, 以及与 HITRAN-2008 数据库相应的吸收峰比较后的峰值频率偏移. 表 2 也给出了两种法布里-珀罗干涉仪, 在两种频率刻度方法下得到的频率

刻度精度. 由表中可见, 对于应用自由光谱范围较小的共聚焦法布里 - 珀罗干涉仪进行实时的激光频率刻度处理中, 线性内插法的刻度精度要好于多项式拟合法, 也就是说在很短的扫描时间间隔内, 激光器的注入电流与激光发射频率的关系基本上是线

性的. 对于两种不同共聚焦腔长的法布里 - 珀罗干涉仪, 两种方法的刻度精度均可以达到  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ , 自由光谱范围较小的法布里 - 珀罗干涉仪刻度精度要更高一些.

表1 激光频率刻度结果与 HITRAN-2008 数据库相应数据比较

吸收峰频率/ $\text{cm}^{-1}$ (HITRAN-2008)	吸收峰频率偏移/ $\text{cm}^{-1}$			
	共聚焦腔长 (4 cm)		共聚焦腔长 (10 cm)	
	线性内插法	多项式拟合法	线性内插法	多项式拟合法
R(14)4976.367479	-0.000152	-0.000739	-0.000607	-0.000041
R(15)4976.896857	0.000193	0.000111	0.000248	-0.000359
R(16)4977.724534	-0.000478	-0.000974	0.000525	-0.000698
P(16)4978.022037	0.000277	0.000043	0.000296	0.000671
R(17)4978.204746	0.000112	-0.000213	-0.000112	0.000158
R(0)4978.607720	0.000772	0.000298	0.000098	-0.000139
R(18)4979.056285	-0.000141	0.000760	-0.000291	-0.000725
P(14)4979.785656	0.000094	-0.000500	0.000216	-0.000115

表2 激光频率刻度精度

标准误差/ $\text{cm}^{-1}$	共聚焦腔长 (4 cm)		共聚焦腔长 (10 cm)	
	线性内插法	多项式拟合法	线性内插法	多项式拟合法
	0.000354	0.000556	0.000344	0.000454

实验中我们也采用了共聚焦腔长为 20 cm, 自由光谱范围更小 (约为 0.375 GHz) 的法布里 - 珀罗干涉仪进行实时激光频率刻度测量. 但是由于测量过程中从 20 cm 的法布里 - 珀罗干涉仪出射的光很弱, 因此要求后面接收的光电探测器放大增益增加, 而这会导致光电探测器可探测的频率范围降低, 也就是光电探测器的带宽降低. 另一方面, 由于使用了自由光谱范围更小的共聚焦法布里 - 珀罗干涉仪, 由法布里 - 珀罗干涉仪出射的测量光信号的频率也会增加. 因此由于以上因素限制, 在目前测量条件下, 共聚焦腔长为 20 cm 的法布里 - 珀罗干涉仪的测量输出信号容易失真, 很难给出准确的激光频率刻度信息, 激光频率刻度误差较大.

## 5 结论

本文对激光吸收光谱法碳同位素丰度测量中的激光频率实时刻度系统进行了研究. 采用自由光

谱范围较小的法布里 - 珀罗干涉仪, 分别通过线性内插法和多项式拟合法对扫描过程中的激光频率进行实时刻度分析. 通过对  $\text{CO}_2$  吸收光谱的多次测量平均结果与 HITRAN-2008 数据库相应吸收峰数据进行比较, 给出了两种刻度方法的激光频率刻度精度均可达到  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ , 自由光谱范围较小的法布里 - 珀罗干涉仪刻度精度要更高一些. 采用自由光谱范围较小的共聚焦法布里 - 珀罗干涉仪进行激光频率刻度过程中, 线性内插法的刻度精度要好于多项式拟合法, 也就是说在很短的频率扫描间隔内, 激光器的注入电流与激光发射频率基本上是线性变化的. 为了进一步提高激光频率刻度精度, 可以采取一定措施来降低激光噪声和探测器噪声等因素的影响, 例如可以采用 TE-cooled 的 InGaAs 光电探测器来有效地降低探测器噪声, 进一步提高单次扫描过程中测量信号的信噪比. 研究结果验证了采用该方法建立的激光频率实时刻度系统在吸收光谱法碳同位素丰度测量中应用的可行性.

- [1] Thiemens M H 1999 *Science* **283** 341
- [2] Pataki D E, Alig R J, Fung A S, Golubiewski N E, Kennedy C A, Mcpherson E G, Nowak D J, Pouyat R V, Lankao P R 2006 *Glob. Change Biol.* **12** 2092
- [3] Bowling D R, Baldocci D D, Monson R K 1999 *Biogeochem. Cycles* **13** 903
- [4] Graham D Y, Evans D J, Alpert L C, Klein P D, Evans D G, Opekun A R, Boutton T W 1987 *Lancet* **329** 1174
- [5] Assonov S, Taylor P, Brenninkmeijer C A M 2009 *Rapid Commun. Mass Spectrom* **23** 1347
- [6] Ghosh P, Brand W A, Int J 2003 *Mass Spectrom* **228** 1
- [7] Brand W (edited by de Groot P A) 2004 *Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques* (Amsterdam: Elsevier) Chap.38
- [8] Mihalcea R M, Baer D S, Hanson R K 1997 *Appl. Opt.* **36** 8745
- [9] Dixon G J 1997 *Laser Focus World* **5** 105
- [10] Kosterev A A, Curl R F, Tittel F K, Gmachl C, Capasso F, Sivco D L, Baillargeon J N, Hutchinson A L, Cho A Y 1999 *Opt. Lett.* **24** 1762
- [11] Shao J, Gao X M, Deng L H, Huang W, Yang Y, Pei S X, Yuan Y Q, Zhang W J 2004 *Chin. Phys. Lett.* **21** 1908
- [12] Kan R F, Liu W Q, Zhang Y J, Liu J G, Dong F Z, Gao S H, Wang M, Chen J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1927 (in Chinese) [阚瑞峰, 刘文清, 张玉钧, 刘建国, 董凤忠, 高山虎, 王敏, 陈军 2005 物理学报 **54** 1927]
- [13] Wang F, Huang Q X, Li N, Yan J H, Chi Y, Cen K F 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3867 (in Chinese) [王飞, 黄群星, 李宁, 严建华, 池涌, 岑可法 2007 物理学报 **56** 3867]
- [14] Gong Y L, Zhang R, Wang X D 1994 *Opt. Instrum.* **18** 6
- [15] Fan F Y, Song Z Y 2012 *Chin. J. Lasers* **39** 0215002 (in Chinese) [范凤英, 宋增云 2012 中国激光 **39** 0215002]

# Laser frequency scale system in carbon isotopic abundance measurement\*

Li Qin-Lei   Fan Feng-Ying<sup>†</sup>   Xiong Wei-Jia   Chen An-Ying   Li Yan

(Department of Engineering Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(Received 24 June 2013; revised manuscript received 9 September 2013)

## Abstract

The real-time laser frequency scale system is developed for measuring the carbon isotopic abundance. By using confocal Fabry-Perot interferometer with different free spectral ranges, the diode laser frequency tuning characteristic is acquired in each laser frequency scanning period. During the course of measurements, two nonlinear analysis techniques are tested, i.e., linear interpolation and polynomial fitting. The absorption line center position for CO<sub>2</sub> between 4976 and 4980 cm<sup>-1</sup> is obtained by 100 average measurements from our experiments. A comparison between the measured absorption spectra and the spectral line positions from the HITRAN-2008 database, shows that the two method can both reach an accuracy of 10<sup>-4</sup> cm<sup>-1</sup> for the laser frequency scale. The best results are obtained with a linear interpolation method. The result shows that the laser frequency real-time scale system is applicable in carbon isotopic abundances measurement.

**Keywords:** real-time laser frequency scale, confocal Fabry-Perot interferometer, isotopic abundance measurement, laser absorption spectroscopy

**PACS:** 28.60.+s, 33.20.-t, 42.79.-e, 42.87.-d

**DOI:** 10.7498/aps.62.242801

\* Project supported by the Scientific Research Fund of Department of Engineering Physics, Tsinghua University, China (Grant No. 110042307).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: fanfy@mail.tsinghua.edu.cn