

基于傅里叶变换的波长扫描腔衰荡光谱

王振 杜艳君 丁艳军 彭志敏

Wavelength-scanned cavity ring down spectroscopy based on Fourier transform

Wang Zhen Du Yan-Jun Ding Yan-Jun Peng Zhi-Min

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 204204 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20191062

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191062>

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

基于傅里叶变换红外光谱技术测量大气中CO₂的稳定同位素比值

Detection of stable isotopic ratio of atmospheric CO₂ based on Fourier transform infrared spectroscopy

物理学报. 2017, 66(22): 220204 <https://doi.org/10.7498/aps.66.220204>

中波红外微型静态傅里叶变换光谱仪的设计与分析

Design and analysis of medium wave infrared miniature static Fourier transform spectrometer

物理学报. 2018, 67(6): 060702 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172599>

双强度调制静态傅里叶变换偏振成像光谱系统测量原理及仿真

Principles and simulation of spectropolarimetric imaging technique based on static dual intensity-modulated Fourier transform

物理学报. 2017, 66(5): 054201 <https://doi.org/10.7498/aps.66.054201>

基于高精度光腔锁频激光的分子吸收光谱测量

Measurement of molecular absorption spectrum with a laser locked on a high-finesse cavity

物理学报. 2018, 67(10): 104206 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172532>

双波长外腔面发射激光器

Dual-wavelength external-cavity surface-emitting laser

物理学报. 2019, 68(11): 114204 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182261>

基于噪声免疫腔增强光外差分子光谱技术实现光纤激光器到1530.58 nm NH₃亚多普勒饱和光谱的频率锁定

Frequency locking of fiber laser to 1530.58 nm NH₃ sub-Doppler saturation spectrum based on noise-immune cavity-enhanced optical heterodyne molecular spectroscopy technique

物理学报. 2018, 67(10): 104207 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172541>

基于傅里叶变换的波长扫描腔衰荡光谱*

王振 杜艳君 丁艳军 彭志敏†

(清华大学能源与动力工程系, 北京 100084)

(2019年7月11日收到; 2019年8月19日收到修改稿)

连续波腔衰荡光谱 (CW-CRDS) 采用腔长扫描方式, 光谱间隔可任意长, 适合弱吸收条件下气体参数或谱线参数的精确测量. CW-CRDS 腔长扫描可使任意波长激光耦合进腔, 此时激光波长波动会降低光谱的信噪比. 为此, 本文提出了一种基于傅里叶变换的、快速波长扫描的 CRDS 方法 (FTS-CRDS), 该方法在高速扫描的同时连续扫描激光波长, 得到周期性的蕴含气体吸收信息的衰荡时间, 然后对其进行傅里叶变换, 提取其特征频率以精确复现气体吸收光谱. FTS-CRDS 能有效消除激光波长波动等导致的光谱噪声, 提升复杂线型中谱线参数的测量精度, 且无需采用波长计实时测量激光绝对波长, 可使测量系统更紧凑、经济. 实验采用低压下 CO 分子的 6371.299 cm^{-1} 和 6374.406 cm^{-1} 谱线对该方法进行了验证, 相比 CW-CRDS, 该方法有效消除了激光波长波动导致的谱线两翼处噪声, 光谱信噪比提高了 4 倍以上; 测得的谱线参数与 CW-CRDS 一致, 但具有更小的测量不确定度.

关键词: 腔衰荡光谱, 傅里叶变换, 波长扫描, 碰撞展宽系数

PACS: 42.62.Fi, 33.20.Ea, 42.55.Px

DOI: 10.7498/aps.68.20191062

1 引言

腔衰荡光谱 (CRDS) 是测量气体吸收光谱 (尤其是弱吸收光谱) 的一种精确方法, 并且广泛应用于光谱参数测量^[1-3]. CRDS 通过测量衰荡时间来得到气体吸收光谱从而获得光谱参数, 其等效光程可达到几公里甚至几十公里, 具有极高的灵敏度^[4-6].

连续波腔衰荡光谱 (CW-CRDS) 采用窄线宽的连续激光器, 并通过压电陶瓷扫描腔长^[7-9], 最初由 Romanni 提出^[2], 其特点在于采用了腔长扫描方式, 光谱间隔可任意长, 非常适合低压光谱 (如 0.1—0.3 个大气压) 的精细结构及其光谱参数 (如碰撞展宽系数^[10]、Dicke 收敛系数^[11] 和速度依赖的碰撞展宽系数^[12]) 的测量. 但腔长扫描时, 任意波长的激光均可耦合进腔内, 激光波长的不稳定性会直接影响衰荡时间的精确测量, 尤其在吸收谱

线两翼斜率较大位置处, 激光波长轻微波动即可导致衰荡时间的较大波动, 进而降低光谱信噪比, 且这种激光波长导致的光谱噪声难以通过多次平均的方式消除^[13-17]. 如 Tan 等^[13] 采用掺钛蓝宝石激光器测量极低压下 ^{17}O 富集的 H_2O 谱线时, 激光波长波动噪声对谱线两翼的干扰非常显著; Kassi 等^[14] 采用分布反馈激光器测量低压下 CO_2 光谱时也出现了类似现象; Bicer 等^[17] 采用分布反馈激光器测量大气压下的 CH_4 和 H_2O 光谱时, 该噪声虽有所减弱, 但仍大于其他类型的噪声. 针对激光波长波动问题, 目前多采用激光稳频技术, 如 Pound-Drever-Hall 锁频^[18,19] 技术, 该技术可将激光的频率稳定性提高 1—2 个数量级; 光频梳作为当前的研究热点^[20-22], 可实现低于几兆赫兹的激光绝对频率的精确测量. 不过上述方法均需要较高的成本, 且系统复杂. 另外, CW-CRDS 需要昂贵的波长计来实时测量激光频率, 不仅操作复杂且会

* 国家重点研发计划 (批准号: 2016YFC0201104) 和国家自然科学基金 (批准号: 51676105, 11972213, 51906120) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: apspect@tsinghua.edu.cn

带来仪器噪声 [13–17].

在本文结合波长扫描 [23] 与傅里叶变换思想, 提出了一种简单、易操作的基于傅里叶变换和快速波长扫描的 CRDS 方法 (FTS-CRDS), 该方法通过快速波长扫描, 得到周期性的衰荡时间, 然后对其进行傅里叶变换, 提取其特征频谱以复现气体吸收光谱. FTS-CRDS 不需复杂的锁频技术, 也不需用波长计实时测量激光绝对波长, 可有效减小激光波长波动等噪声. 随后利用该方法对 CO 分子较弱吸收谱线 R(5) 6371.299 cm^{-1} 和 R(6) 6374.406 cm^{-1} 进行了测量, 得到了该谱线在背景气 N_2 下的碰撞展宽系数、Dicke 收敛系数和速度依赖的碰撞展宽系数. 实验结果表明, 与传统的 CW-CRDS 相比, FTS-CRDS 可有效减小激光波长波动等噪声, 提高光谱信噪比, 可实现光谱参数的高精度测量.

2 实验系统

实验系统如图 1 所示, 蓝色虚线框中展示了 FTS-CRDS 与 CW-CRDS 的不同点, 其中 CW-CRDS 采用步进式改变激光电流方式, 并利用波长计实时测量激光绝对波长, 而 FTS-CRDS 采用快速扫描激光电流的方式, 利用标准具标定激光相对

波长即可.

图 1 中蓝色虚线框以外的部分由两种方法共享, 均以分布反馈半导体激光器为光源, 激光线宽约 2 MHz. 为了减少对激光器的光反馈, 让激光束通过光隔离器传输, 声光调制器关断时间为 40 ns. 光学腔 (长度为 50 cm) 由一对高反射率 (反射率约 0.999975) 镜片组成. 实验中通过 PZT 扫描腔长, 使腔长扫描范围大于一个自由光谱范围, 确保任意波长的激光均可耦合进腔内. 腔另一端的出射光通过透镜收集后由光电探测器接收, 当探测器达到预设触发电平时, 由数字延迟发生器向射频源发送脉冲信号, 使声光调制器失去能量, 从而关闭进入腔内的激光以形成单指数衰减信号. 采用高速数据采集卡同时采集脉冲信号和单指数衰减信号, 采集卡采样频率为 20 MHz, 并利用 LabVIEW 程序对实验数据实时处理, 快速拟合 [24,25] 得到衰荡时间.

3 FTS-CRDS 理论

CW-CRDS [7–9] 采用固定激光波长和扫描腔长的方式, 使腔模式与激光耦合, 两者耦合时腔的透射光强可达到最大, 快速关闭激光即可得到单指数

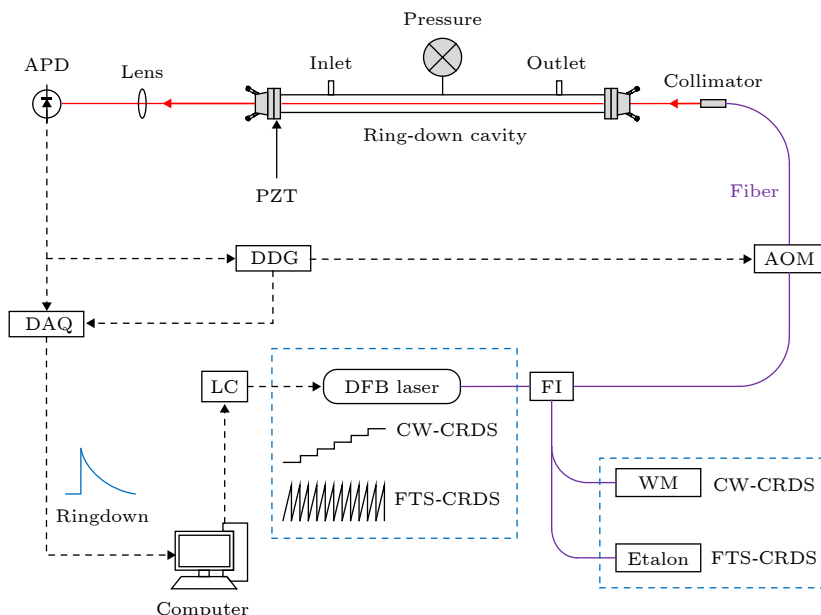


图 1 FTS-CRDS 与 CW-CRDS 方法的系统原理图 LC, 激光电流和温度控制器; FI, 光纤隔离器; AOM, 声光调制器; APD, 雪崩光电二极管; DDG, 数字延迟发生器; PZT, 压电换能器; DAQ, 数据采集系统; WM, 波长计

Fig. 1. The system schematic diagram of FTS-CRDS and CW-CRDS. LC, laser current and temperature controller; FI, fiber isolator; AOM, acousto-optic modulator; APD, avalanche photodiode; DDG, digital delay generator; PZT, piezoelectric transducer; WM, wavelength meter; DAQ, data acquisition system; WM, wavelength meter.

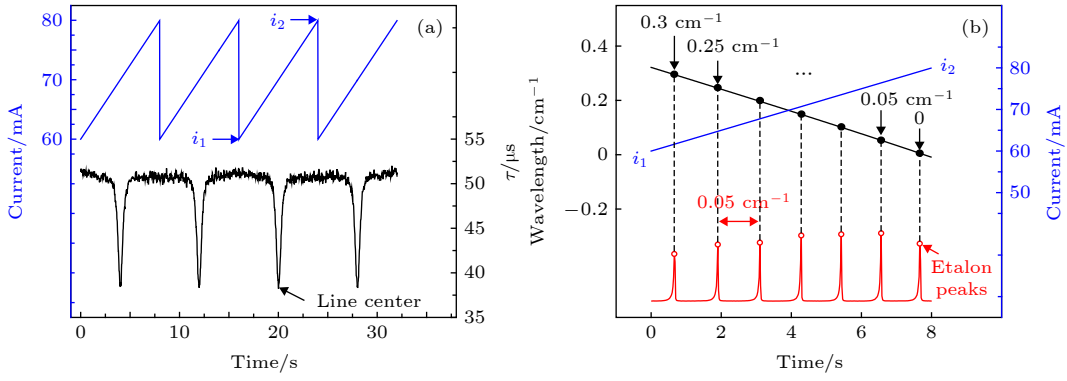


图 2 (a) 激光电流 (蓝色) 及周期性的衰减常数 (黑色); (b) 激光电流 (蓝色), 激光波长 (黑色), 标准具信号 (红色); 图中仅展示了 100 个周期中的 4 个

Fig. 2. (a) Instantaneous laser current (blue) and instantaneous ring-down time (black), $\tau(t)$; (b) wavelength (red) and etalon signal (black). Note that the (a) and (b) figure shows an example with only 4 of 100 the circles.

衰减的透射光强信号, 对该信号进行拟合可得到衰减时间, 同时利用波长计测量得到激光绝对波长. 然后慢速改变激光波长以扫描分子整条吸收谱线, 从而可得到气体吸收光谱, 并采用多次平均方式来提升光谱信噪比. 但是, 由于腔长扫描时任意波长的激光均可耦合进腔, 波长波动导致的光谱噪声不可避免^[14]且该噪声会非均匀分布在光谱上, 采用平均的方式难以进一步提升光谱信噪比^[13–17]. 因此, 为了减小或消除激光波长波动等带来的噪声, 本文提出的 FTS-CRDS 方法在 CW-CRDS 基础上进行了如下改进.

激光电流 (图 2(a) 和图 2(b) 中蓝色曲线) 周期性扫描, 使得激光波长可扫描分子整条吸收谱线, 同时高速扫描腔长以保证衰荡信号的连续采集, 由于腔内气体分子吸收导致的损耗会随激光波长变化而周期性改变, 因此衰荡时间也随之改变, 从而得到蕴含气体吸收信息的周期性衰荡时间, 如图 2(a) 中黑色曲线所示. 与此同时, 采用法布里-珀罗 (Fabry-Parot, F-P) 标准具标定激光相对波长, 测量信号如图 2(b) 中红色曲线所示, 其中黑色曲线为拟合得到的激光相对波长 (本文采用激光器的波长与电流呈负相关). 随后, 对图 2(a) 中黑色曲线所示的周期性衰荡时间信号进行傅里叶变换, 并从频域上滤除激光波长波动等噪声, 其频谱如图 3 所示. 最后, 通过提取特征频谱以复现气体吸收光谱. 该方法在测量方式上采用了波长连续扫描, 可有效减小波长波动等影响, 且无需波长计实时测量激光绝对波长, 可避免波长计引入的仪器噪声.

FTS-CRDS 方法对衰荡信号的获取和处理详

细步骤如下.

首先, 利用 LabVIEW 控制激光器电流, 使激光器电流连续扫描分子吸收谱线, 扫描频率 f 为 1/8 Hz, PZT 的扫描频率 (如 100 Hz) 远高于激光波长的扫描频率, 以确保每个电流点都能捕获到衰荡信号, 同时对衰荡信号进行拟合得到相应的衰减常数. 通过上述连续扫描过程, 即可得到蕴含气体吸收信息的周期性的衰减常数, $\tau(t)$, 如图 2(a) 中黑色曲线所示. 随后对 $\tau(t)$ 进行快速傅里叶变换, 提取特征频率 (kf) 的傅里叶系数 A_k (实部) 和 B_k (虚部), 将其代入下式可得到重构的衰减常数:

$$\tau'(t) = \sum_{k=0}^n [A_k \cos(k\omega t) - B_k \sin(k\omega t)], \quad (1)$$

其中, n 为特征频率总数; $k = 0, 1, 2, \dots, n$; t 为扫描时间; ω 为角频率, 且 $\omega = 2\pi f$. 由于 (1) 式仅用整数倍的傅里叶系数进行重构, 因而其他频率的噪声 (如激光波长波动、振动、电磁干扰等) 可以很容易地在数据处理中消除, 如图 3 所示.

其次, 利用 F-P 标准具获取激光波长与扫描时间的关系, 如图 2(b) 所示, 选取任意一个锯齿波周期, 令电流最低点对应的激光相对波长为 ν_1 (本文采用激光器的波长与电流呈负相关), 波长从 ν_1 变化到 ν_2 时, 对应的扫描时间 t 从 0 变化到 T ($T = 1/f$). 考虑到激光扫描时波长非线性不可忽略, 采用下述多项式对激光相对波长进行拟合:

$$\nu_1 \rightarrow \nu_2 : \nu = \sum_{i=0}^m a_i (t')^i, \quad (2)$$

其中, ν 表示激光相对波长; a_i 为第 i 次项系数; m 为多项式阶数, $i = 0, 1, 2, \dots, m$. 在图 2(b) 中, 相

邻干涉峰间距等于标准具的自由光谱范围 (Thorlabs, SA200-12B, FSR = 0.05 cm⁻¹), 设置靠近 ν_2 的干涉峰相对波长为 0, 这样依次得到了从 ν_2 到 ν_1 每个峰的相对波长 (0, 0.05, 0.10 cm⁻¹...). 然后, 将相对波长及对应的时间代入 (2) 式即可求出多项式系数 a_i 和 b_i .

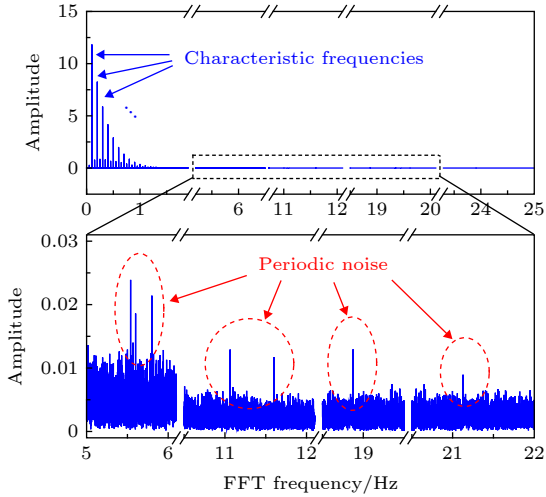


图 3 $\tau(t)$ 的傅里叶幅值谱及周期性噪声 (-5.5, -11, -19 和 -21 Hz)
Fig. 3. The amplitude spectrum of $\tau(t)$ and the periodic noises (-5.5, -11, -19 and -21 Hz).

最后, 将时间 t' 代入 (1) 式得到单个锯齿波周期对应的衰减常数:

$$\nu_1 \rightarrow \nu_2 : \tau''$$

$$= \sum_{k=0}^n [A_k \cos(k\omega t') - B_k \sin(k\omega t')], 0 < t' < T. \quad (3)$$

由于通过 (2) 式得到了激光波长与扫描时间

的关系, 而通过 (3) 式得到了衰减常数与扫描时间的关系, 因此联立两式即可得到衰减常数与激光波长的关系 $\tau''(\nu)$.

在 CRDS 中, 吸收系数与衰减常数存在如下关系^[13-17]:

$$\alpha(\nu) = \frac{1}{c} \left(\frac{1}{\tau''(\nu)} - \frac{1}{\tau_0(\nu)} \right) = PS(T)X\varphi(\nu), \quad (4)$$

其中, c 为光速, P 为气体总压, $S(T)$ 为线强, T 为气体温度, X 为待测气体摩尔分数, $\varphi(\nu)$ 是线型函数; τ_0 为空腔衰荡时间, 其值取决于镜面反射率、散射、吸收等导致的损耗. 在较窄的波长范围内, τ_0 可认为是常数, 因此吸收光谱的拟合实际只需对 $(c\tau)''$ 拟合即可, 该方法与直接吸收光谱类似, 均可采用相对波长对吸收光谱进行拟合^[26,27].

4 实验结果与分析

4.1 CO 光谱实验结果分析

实验中采用 CW-CRDS 和 FTS-CRDS 方法分别对 CO 分子的 6374.406 cm⁻¹ 谱线进行了测量, 气体温度、压力和 CO 浓度分别为 288 K, 18 kPa 和 0.1%(背景气 N₂). 在 CW-CRDS 方法中, 激光电流从 70 mA 以 50 μA 的间隔步进至 90 mA, 在每个电流点测量 200 次, 总测量点数为 8 × 10⁴ 个, 用时约 27 min, 测得的衰荡时间如图 4(a) 所示. 相应地, FTS-CRDS 采集了 200 个锯齿波周期, 其扫描频率为 1/8 Hz, 每个周期 400 点, 电流扫描幅度 (70—90 mA)、总点数和时间与 CW-CRDS 相同, 测量结果如图 4(b) 所示.

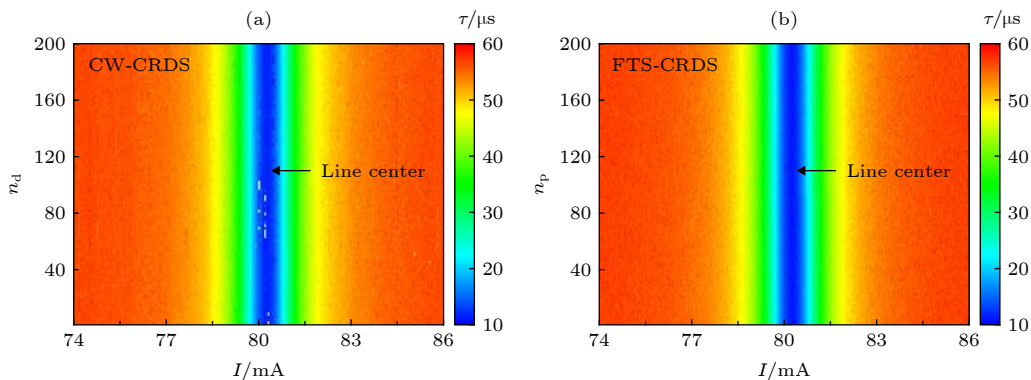


图 4 (a) CW-CRDS 测量的衰荡时间, n_d 为每个电流点的测量次数, 白色点表示超出色阶范围; (b) FTS-CRDS 方法测量的衰荡时间, n_p 为所测周期数; 横轴均为激光电流, 为了更清晰地显示谱线中心区域, 这里仅显示了 74—86 mA 的数据

Fig. 4. (a) Ring-down time measured by CW-CRDS, n_d is the number of measurements per current, white points represent out-of-range data; (b) ring-down time measured by FTS-CRDS, n_p is the number of cycles; the x axis represents laser current with the range of 74—86 mA.

与图 4(a) 相比, 图 4(b) 谱线中心两侧 (蓝色与绿色区域) 衰荡时间波动较小, 测量数据整体更加平滑. 由于 FTS-CRDS 采用快速波长扫描的方式, 测量中不需固定激光电流, 对激光电流和温度的稳定性依赖较小, 因此可有效减小激光波长波动等影响.

图 5(a) 为 CW-CRDS 方法测得的吸收系数, 以及采用 Voigt 线型 (VP) 和 Galatry 线型 (GP) 拟合得到的最优结果. 从 VP 拟合结果可知, 残差中存在“w”形的精细结构, 其大小约为峰值吸收的 1.7%, 其原因在于 VP 线型未考虑 Dicke 收敛效应或者速度依赖的碰撞展宽效应^[11,12], 这种精细结构也验证了本文 CW-CRDS 测量结果的可靠性. 相比之下, GP 线型考虑了 Dicke 收敛效应, 拟合时可消除 Dicke 收敛导致的“w”形的残差. 从 GP 拟合残差可知, 谱线中心两侧斜率较大位置存在较大的噪声, 其幅度最大约为 $4 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$, 相当于峰值吸收的 1.6%, 这与 Kassi 等^[14] (1.6%), Mondelain 等^[15] (1.4%) 测得的结果一致, 也即验证了此噪声主要来源于激光波长波动.

图 5(b) 为 FTS-CRDS 方法测得的气体吸收系数, 以及采用 VP 和 GP 的最优拟合结果. 在 FTS-CRDS 测量中, 首先利用 F-P 标准具测量激光相对波长, 计算得到多项式系数 ($a_2 = 1.35 \times 10^{-5}$, $a_1 = 0.012$, $a_0 = 0.197$); 其次, 对测得的 200 个周期衰减常数 $\tau(t)$ 进行傅里叶变换, 提取其特征频率的傅里叶系数并代入 (3) 式; 再次, 将多项式系数

代入 (2) 式可得到对应的相对波长, 联立 (2) 和 (3) 式即可重构出衰减常数; 最后, 将重构的衰减常数代入 (4) 式即可得到气体吸收系数. 与图 5(a) 相比, 图 5(b) 中 VP 拟合残差 w 形精细结构更清晰, 且 GP 拟合残差在谱线两翼处波动较小, 谱线两翼噪声幅值仅约为峰值吸收的 0.4% 左右. 事实上, FTS-CRDS 通过提取周期性衰减常数的整数倍特征频谱来复现气体吸收光谱, 因此可有效减小或消除激光波长波动等噪声, 另外, 该方法无需采用波长计实时测量激光绝对波长, 可避免波长计引入的仪器噪声. 由图 5 实验结果可知, 两种测量方法的均方根误差 (RMSE) 相差 4 倍以上, 即 FTS-CRDS 方法将光谱信噪比提高了约 4 倍, 适合谱线参数的高精度测量.

4.2 CW-CRDS 与 FTS-CRDS 光谱参数测量结果

为了验证 FTS-CRDS 测量精度, 利用该方法对不同压力下 CO 分子 6374.406 cm^{-1} 光谱参数进行了测量, 并与 CW-CRDS 测量结果进行对比, 其中, 碰撞展宽系数 (γ_c) 及速度依赖的碰撞展宽系数 (γ_2) 采用 SDVP 线型^[12] 拟合得到, Dicke 收敛系数 (β) 采用 GP 及 Rautian 线型 (RP)^[11] 拟合得到. 实验中, 气体温度为 288 K, CO 浓度为 0.1% (背景气为 N_2), 压力范围 1—20 kPa, 每个压力测量点温度波动小于 0.1 K. 图 6 为两种方法的测量结果, 其中 β 和 γ_2 数值远小于碰撞展宽系数 γ_c ,

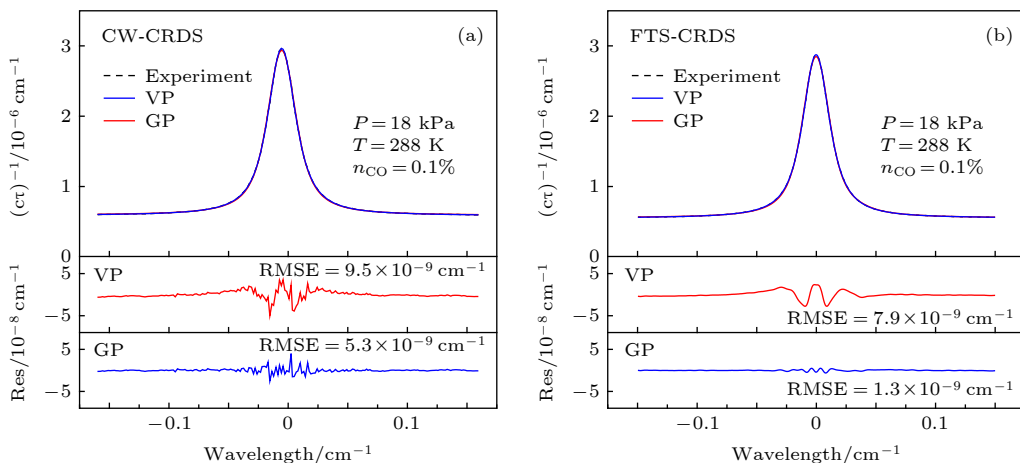


图 5 在相同条件下, 两种方法测量的 CO 吸收光谱 (黑色虚线) 及 VP (红线) 和 GP (蓝线) 拟合 (a) CW-CRDS; (b) FTS-CRDS; 两幅图的 x 轴和 y 轴的尺度相同

Fig. 5. The absorption spectra (black dotted line) of CO measured by the two methods and the best fit of Voigt profile (red) and Galatry profile (blue): (a) CW-CRDS; (b) FTS-CRDS; the x and y -axes scales of the residuals obtained by the two methods are the same.

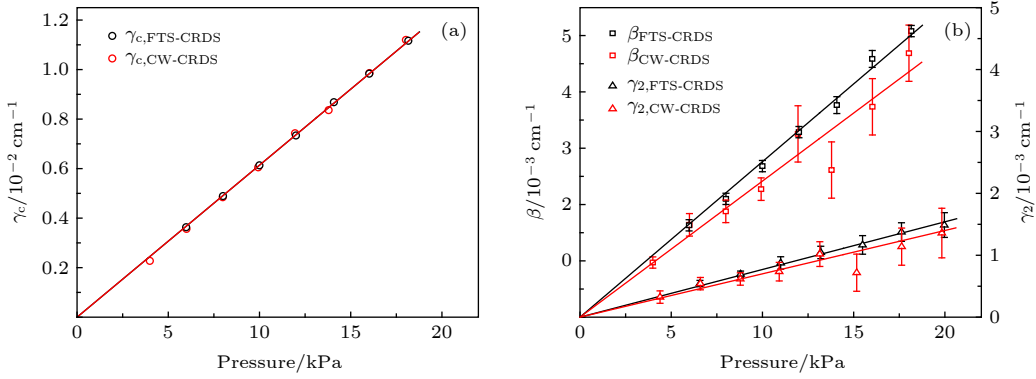


图 6 不同压力下所测得的光谱参数 (CW-CRDS 所测结果为红色, FTS-CRDS 为黑色) (a) γ_c (空心圆); (b) β (空心方框), γ_2 (空心三角)

Fig. 6. The measured spectral parameters for various pressures (CW-CRDS (red), FTS-CRDS (black): (a) γ_c (hollow triangle); (b) β (hollow square), γ_2 (hollow triangle).

表 1 FTS-CRDS 和 CW-CRDS 测量的光谱参数及其不确定度
Table 1. Measured spectral parameters and uncertainties by CW-CRDS and FTS-CRDS.

ν_0/cm^{-1}	E''/cm^{-1}	Transition	ϕ	$\gamma_c(T_0)/10^{-2} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$			$\beta(T_0)/10^{-2} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$		$\gamma_2(T_0)/10^{-2} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$	
				CW	FTS	HT	CW	FTS	CW	FTS
6371.299	57.670	R(5)	VP	6.26 ^b	6.29 ^b	—	—	—	—	—
			GP	6.43 ^b	6.51 ^b	6.29 ^a	2.84 ^d	2.92 ^e	—	—
			RP	6.47 ^b	6.54 ^b	—	2.57 ^d	2.60 ^e	—	—
			SDVP	6.50 ^b	6.59 ^b	—	—	—	0.87 ^d	0.85 ^e
6374.406	80.735	R(6)	VP	6.10 ^b	6.11 ^b	—	—	—	—	—
			GP	6.20 ^b	6.25 ^b	6.12 ^a	2.65 ^d	2.77 ^e	—	—
			RP	6.25 ^b	6.29 ^b	—	2.38 ^d	2.39 ^e	—	—
			SDVP	6.26 ^b	6.33 ^b	—	—	—	0.69 ^d	0.79 ^e

注: γ_c , 碰撞展宽系数; β , Dicke收敛系数; γ_2 , 速度依赖的碰撞展宽系数; FTS和CW分别代表FTS-CRDS和CW-CRDS, HT表示 HITRAN; ^a表示相同温度 ($T = 288 \text{ K}$) 下 HITRAN^[30] 的数据, 空气为背景气; ^b不确定度 0%—1%; ^c不确定度 5%—15%; ^d不确定度 15%—30%.

测量时对实验光谱信噪比有较高的要求. 由于 FTS-CRDS 方法测得的光谱信噪比提高了 4 倍以上, 因此可准确获得 γ_c , β 和 γ_2 系数, 图 6(a) 和图 6(b) 拟合线性度分别达到 0.9999 和 0.99, 与 CW-CRDS 相比, FTS-CRDS 方法测得的光谱参数具有更小的测量不确定度.

表 1 为两种方法测得的 CO 分子 6371.299 cm^{-1} 和 6374.406 cm^{-1} 谱线的光谱参数, 两种方法采用四种线型拟合的碰撞展宽系数 $\gamma_c(T_0)$ 相差均不超过 1%, 这表明两者测量结果吻合较好. 表 1 中所列的光谱参数测量不确定度主要来源于气体温度 ($<0.1 \text{ K}$)、压力 ($<10 \text{ Pa}$)、浓度 ($<50 \text{ ppm}$) 以及光谱拟合误差, 其中采用 VP 拟合得到碰撞展宽系数的相对不确定度约为 0.4%, GP/RP/SDVP 拟合的相对不确定度为 0.1%, 因而计算得到 CW-

CRDS 所测得的 $\gamma_c(T_0)$ 总的不确定度范围约为 0—1%, FTS-CRDS 约为 0—0.9%. 与 $\gamma_c(T_0)$ 相比, $\beta(T_0)$ 和 $\gamma_2(T_0)$ 对测量光谱的信噪比有更高的要求, CW-CRDS 方法由于测得的光谱信噪比较低, 其测量不确定度范围约为 15%—30%. 与此相比, FTS-CRDS 由于采用了波长扫描以及傅里叶滤波, 减小了谱线两翼处等噪声, 有效提高了光谱信噪比, 其测得的 $\beta(T_0)$ 和 $\gamma_2(T_0)$ 不确定度范围约为 5%—15%, 与文献 [28,29] 采用稳频 CRDS 的测量结果 0.7%—14% 相接近.

5 结论

本文提出了一种精确、易操作的基于傅里叶变换及快速波长扫描的 FTS-CRDS 方法, 其特点在于通过提取周期性衰荡时间的特征频谱来精确复

现气体吸收光谱. 该方法可有效减小或消除激光波长波动等噪声, 提高光谱信噪比, 且测量过程无需使用波长计, 可使测量系统更紧凑、经济. 实验采用 CO 分子较弱的吸收谱线对该方法进行了验证, 测量光谱拟合残差表明, FTS-CRDS 方法可将光谱信噪比提高 4 倍以上. 与此同时, CO 分子 6371.299 cm^{-1} 和 6374.406 cm^{-1} 谱线光谱参数测量结果表明, FTS-CRDS 与 CW-CRDS 方法测量的光谱参数一致, 但具有更小的不确定度, 预期可为弱吸收条件下分子光谱常数的高精度测量提供新的测量方法.

参考文献

- [1] O'Keefe A, Deacon D A G 1988 *Rev. Sci. Instrum.* **59** 2544
- [2] Lehmann K K, Romanini D 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 10263
- [3] Paldus B A, Kachanov A A 2005 *Can. J. Phys.* **83** 975
- [4] Long D A, Fleisher A J, Liu Q, Hodges J T 2016 *Opt. Lett.* **41** 1612
- [5] Karhu J, Lehmann K, Vainio M, Metsälä M, Halonen L 2018 *Opt. Express* **26** 29086
- [6] Hu R Z, Wang D, Xie P H, Ling L Y, Qin M, Li C X, Liu J G 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 110707 (in Chinese) [胡仁志, 王丹, 谢品华, 凌六一, 秦敏, 李传新, 刘建国 2014 物理学报 **63** 110707]
- [7] Romanini D, Kachanov A A, Sadeghi N, Stoeckel F 1997 *Chem. Phys. Lett.* **264** 316
- [8] Bucher C R, Lehmann K K, Plusquellic D F, Fraser G T 2000 *Appl. Opt.* **39** 3154
- [9] Dudek J B, Tarsa P B, Velasquez A, Wladyslawski M, Rabinowitz P, Lehmann K K 2003 *Anal. Chem.* **75** 4599
- [10] Malathy D V, Chris Benner D, Smith M A H, Mantz A W, Sung K, Brown L R, Predoi-Cross A 2012 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **113** 1013
- [11] Goldenstein C S, Hanson R K 2015 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **152** 127
- [12] Schreier F 2017 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **187** 44
- [13] Tan Y, Mikhailenko S N, Wang J, Liu A W, Zhao X Q, Liu G L, Hu S M 2018 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **221** 233
- [14] Kassi S, Karlovets E V, Tashkun S A, Perevalov V I, Campargue A 2017 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **187** 414
- [15] Mondelain D, Mikhailenko S N, Karlovets E V, Beguier S, Kassi S, Campargue A 2017 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **203** 206
- [16] Morville J, Romanini D, Chenevier M, Kachanov A A 2002 *Appl. Opt.* **41** 6980
- [17] Bicer A, Bounds J, Zhu F, Kolomenskii A A, Kaya N, Aluauee E, Amani M, Schuessler H A 2018 *Int. J. Thermophys.* **39** 1572
- [18] Cygan A, Wojtewicz S, Domyslawska J, Maslowski P, Bielska K E, Piwinski M, Stec K, Trawinski R S, Ozimek F, Radzewicz C, Abe H, Ido T, Hodges J T, Lisak D, Ciurylo R 2013 *Eur. Phys. J. Special Topics* **222** 2119
- [19] Wójtewicz S, Masłowski P, Cygan A, Wcisło P, Zaborowski M, Piwiński M, Ciuryło R, Lisak D 2015 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **165** 68
- [20] Mikhailenko S N, Mondelain D, Karlovets E V, Kassi S, Campargue A 2018 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **206** 163
- [21] Gotti R, Prevedelli M, Kassi S, Marangoni M, Romanini D 2018 *J. Chem. Phys.* **148** 054202
- [22] Mondelain D, Sala T, Kassi S, Romanini D, Marangoni M, Campargue A 2015 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **154** 35
- [23] Morville J, Romanini D, Kachanov A A, Chenevier M 2004 *Appl. Phys. B* **78** 465
- [24] Mazurenka M, Wada R, Shillings A J L, Butler T J A, Beames J M, Orr-Ewing A J 2005 *Appl. Phys. B* **81** 135
- [25] Halmer D, Basum G, Hering P, Mürtz M 2004 *Rev. Sci. Instrum.* **75** 2187
- [26] Du Y J, Peng Z M, Ding Y J 2018 *Opt. Express* **26** 9263
- [27] Peng Z M, Ding Y J, Jia J W, Lan L J, Du Y J, Li Z 2013 *Opt. Express* **21** 23724
- [28] Wójtewicz S, Stec K, Masłowski P, Cygan A, Lisak D, Trawiński R S, Ciuryło R 2013 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **130** 191
- [29] Kowzan G, Stec K, Zaborowski M, Wójtewicz S, Cygan A, Lisak D, Masłowski P, Trawiński R S 2017 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **191** 46
- [30] Gordon I E, Rothman L S, Hill C, et al. 2017 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **203** 3

Wavelength-scanned cavity ring down spectroscopy based on Fourier transform^{*}

Wang Zhen Du Yan-Jun Ding Yan-Jun Peng Zhi-Min[†]*(Department of Energy and Power Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)*

(Received 11 July 2019; revised manuscript received 19 August 2019)

Abstract

Continuous wave cavity ring down spectroscopy (CW-CRDS) method with using cavity length scanning is ideal for accurately characterizing the low pressure spectra and measuring the small spectral parameters (such as the Dicke narrowing coefficient and the speed dependent collision broadening coefficient). However, the laser of any wavelength can be coupled to the cavity due to the cavity scan, so the spectral noise caused by the laser wavelength fluctuations cannot be ignored. This noise is non-uniformly distributed in the spectrum (especially on both wings on the spectral line) and is difficult to eliminate even with long-term averaging. Unlike the complex laser frequency locking techniques or the optical frequency combs or the better lasers, in this paper, a simple, easy to operate, fast wavelength-scanned CRDS method is proposed based on Fourier transform. The laser wavelength is continuously tuned across the absorption line to measure the periodic ring-down time. A reconstruction algorithm is developed to precisely recover the absorbance by extracting the characteristic frequencies of the periodic ring-down time after the Fourier transform. An etalon, instead of the wavelength meter, is used to calibrate the relative laser wavelength. This method effectively eliminates the non-uniform spectral noise caused by laser wavelength fluctuation in traditional CW-CRDS and significantly improves the measurement accuracy of spectral line parameters (especially line parameters in complex line shapes, such as speed dependent Voigt line shape) at low pressure. In addition, the measuring system, in which no wavelength meter is used, is simpler, more economical than CW-CRDS. The smaller residuals of the Galatry profile fit to the measured CO transitions at R(5) 6371.299 cm⁻¹ and R(6) 6374.406 cm⁻¹ show that the noise on both wings of the spectra, caused by laser wavelength fluctuation, is effectively reduced and the spectral SNR is then improved. The measured N₂ perturbed collision broadening coefficient of the Voigt profile fit for CO is consistent with that from the classical CW-CRDS method and is in good agreement with the HITRAN2016 database. The measured N₂ perturbed Dicke narrowing coefficient of the Rautian and Galatry profile and speed dependent collision broadening coefficient of the speed dependent Voigt profile have very good linear relationship with pressure, and have smaller uncertainties than the results from the CW-CRDS method.

Keywords: cavity ring down spectroscopy, Fourier transform, wavelength scanned, collision broadening coefficient

PACS: 42.62.Fi, 33.20.Ea, 42.55.Px

DOI: 10.7498/aps.68.20191062

^{*} Project supported by the National Key Research & Development Program of China (Grant No. 2016YFC0201104) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51676105, 11972213, 51906120).

[†] Corresponding author. E-mail: apspect@tsinghua.edu.cn