

DOI:10.19651/j.cnki.emt.2107114

利用光声光谱技术校准红外波长可调谐激光器*

仇伟¹ 谢敏² 胡勇军³

(1. 华南师范大学生物光子学学院 激光生命科学研究所以 广州 510631; 2. 华南师范大学 激光生命科学教育部重点实验室 广州 510631; 3. 广州市光谱分析与功能探针重点实验室 广州 510631)

摘要: 针对可调谐波长红外光源输出波长与实际波长存在偏差, 设计了基于光声光谱技术的红外波长校准仪。首先, 使用待校准的激光器照射装有气体小分子的光声腔, 获得所装载分子的振转精细吸收光谱。然后利用这些简单气体小分子已知且精确的振转光谱峰位置与所得的光声光谱进行对比, 最后, 通过对比对红外激光器输出激光波长进行校准。本文利用装有甲烷和氨气的光声腔获得了本实验室光学参量振荡器(OPO/OPA)相应的波长校正拟合曲线, 并成功对其在 $2\ 800\sim 3\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 的范围内输出波长进行了校准。本红外光校准仪具有测量范围广, 对现有的激光校准仪器有着互补的作用。

关键词: 光声光谱; 红外波长可调谐激光器; 校正光谱; 放大器

中图分类号: O56 **文献标识码:** A **国家标准学科分类代码:** 140.3025

Calibration of infrared wavelength tunable lasers by photoacoustic spectroscopy

Qiu Wei¹ Xie Min² Hu Yongjun³(1. Institute of Laser Life Science, School of Biophotonics, South China Normal University, Guangzhou 510631, China;
2. Key Laboratory of Laser Life Science, Ministry of Education, South China Normal University, Guangzhou 510631, China;
3. Guangzhou Key Laboratory of Spectral Analysis and Functional Probes, Guangzhou 510631, China)

Abstract: For the deviation between the actual wavelength and the output wavelength of the tunable wavelength infrared light source, an infrared wavelength calibrator based on photoacoustic spectroscopy technology was designed. Firstly, the gaseous small molecules are equipped in a photoacoustic cavity, with the tunable laser to be calibrated irradiated in the photoacoustic cavity, the vibration-rotational fine absorption spectrum of the molecule is obtained. Then, the known and accurate vibrational rotation spectrum peak positions of these simple gaseous molecules are compared with the obtained photoacoustic spectrum. Finally, the output light emitted by the infrared laser is corrected by the comparison. With this method, the existing infrared parametric oscillator (OPO/OPA) in our laboratory has been calibrated in the range of $2\ 800\sim 3\ 600\ \text{cm}^{-1}$. Using a photoacoustic cavity containing gaseous methane and ammonia, the calibration fitting curve of the output wavelength of the OPO/OPA was obtained. This infrared light wavelength calibrator can be used in a wide infrared range. It is a complement to the existing laser wavelength calibrator.

Keywords: optical acoustic spectrum; infrared wavelength tunable laser; correction spectrum; amplifier

0 引言

红外光是波长在 $1\ \text{mm}\sim 750\ \text{nm}$ 之间的电磁波。由于近、中红外光波段的红外光对烟、雨、雾等具有很强的穿透能力, 且其具有大气分子吸收少, 悬浮物散射小等特点, 因此在军事方面得到了广泛的应用^[1]。例如应用于激光制

导、雷达火控追踪、船舶导航等。近几年随着基础物理的发展, 其在民用领域的应用需求也在急剧增加, 如红外激光普遍应用于工业监管、交通管理、医学影像诊疗等。同时, 由于多数的碳氢气体以及其他特殊气体对红外光具有强烈的吸收特性。因此, 红外相干光源在气体痕量以及气体检测等方面也有着广泛的应用。此外, 其在物理化学基础实验

收稿日期: 2021-06-29

* 基金项目: 广东省基础与应用基础研究基金(2020A1515110243, 2021A1515012344)、国家自然科学基金(22073031, 22003018, 22027808, U1732146)项目资助

研究中也有着广泛的用途。目前,能产生可调谐红外光的红外光源的仪器主要有红外光学参量振荡器(OPO)、量子级联激光器(QCL)、激光差频(DFG)红外光源等。

红外波长可调谐红外激光器^[3]能够在一定范围内连续改变激光输出的波长,具有非常广泛的用途。可调谐激光器的调谐部分主要由晶体、旋转电机、控制系统等组成部分,而其调节主要依赖于机械控制和温度控制对红外光进行调谐,由于其内部构造较为复杂和精密,致使任何组成部分的微小的改变都会导致输出光产生较大变化,因此其调谐的红外光与标准红外光往往会存在一定的误差^[3-4]。加之,使用环境也存在致使激光器输出波长产生偏差的可能。因此对其所发出的光的波长的测定和校准,需要特殊且复杂的仪器,才能获得较精准的测定结果和校准结果。现阶段较为成熟的检测方法,有基于双法布里-珀罗标准具的即时激光波长测量^[5],其需要运用如高反镜、透镜、光栅等高质量光学元件以获得精准的测量结果,但是其操作复杂且光学元件对于自身放置位置极为敏感,任何位置上的偏差都会使得测量结果产生一定误差。与直接利用光学元件进行测量不同,光电探测器结合量子点的测量方法^[6]具备较高的工作性能,窄带光电探测器的阵列可以有效地用于实现在可见光谱和近红外光谱范围内工作,但是量子点的制备繁琐,测量不同激光器需要制备不同量子点,步骤过于繁琐。结合上述两种方法的不足,本文利用光声光谱技术^[7]结合气体红外吸收理论^[8],通过自研电气元件以及特定的气态小分子(如甲烷、氨气等分子)对某一特定波长的红外光的响应对红外波长可调谐激光器所发出的波长进行测定和校准,成功实现了对激光器波长的测定和校准。

1 光声光谱技术对可调谐激光器现行波长矫正的理论依据

1.1 气体吸收理论

众所周知,分子都有其特定的官能团结构,且不同官能团具有其独特的红外光谱振动频率。利用这个特性^[9],红外光谱在物理化学领域为分析物质分子结构以及物质组成提供了可靠的实验手段。人们可以通过红外吸收的峰位、峰强以及吸收谱峰的峰形,判定化合物中存在哪种官能团并据此推断物质的结构。

气体吸收特定频率的光遵照朗伯比尔定律^[10],当红外光透射待测物质时,具有吸收光能的待测物质,会吸收一部分光能,使得透射光能量减少。对于单色光能量为 I_0 ,透过长度为 L 的气体介质吸收后,在不考虑散射损耗的条件下,其透射后的 I 可表示为:

$$I = I_0 e^{-\alpha C L} \quad (1)$$

其中, I 表示吸收后能量, I_0 表示吸收前能量, α 表示吸收系数, C 表示气体浓度, L 表示光线穿过气体的有效长度^[11]。

多原子小分子(如甲烷、氨气等分子)具有精细的振动转

动光谱结构,这一特性与人类的指纹一样具有唯一性,即不会因为外加条件(环境、温度)的改变而发生改变。例如甲烷和二氧化碳分别在 $3.3 \sim 7.66 \mu\text{m}$ ^[12] 和 $1.6 \sim 4.6 \mu\text{m}$ ^[13] 范围内有一系列的振动转动吸收峰^[14]。因此,可以根据这些振动转动吸收峰的精细光谱结构,及其准确的振动频率信息来校正可调谐红外激光器在这些范围的红外光谱。

1.2 光声效应

红外光声光谱技术^[15]是一种分子振动红外吸收光谱相关技术。其主要原理是分子振动吸收的红外光能转换为声波被接收。如图 1 所示,在光声光谱装置中会引入一定量的介质分子,当调制光与介质分子振动频率相同被介质分子吸收时,介质温度会发生周期性地变化,从而引起周围环境压强的周期性扰动,此时可以利用一个灵敏度极高的麦克风探测器^[16]检测到这具有调制频率的声波,原因是由于吸收体的吸收谱在不同波段的吸收不同,在不断改变波长的入射激光照射下,麦克风探测器接受到的光声信号大小也会发生相应改变。所以通过扫描红外光频率所得的声波信号就可以与被介质吸收的红外光谱信号相对应^[17]。

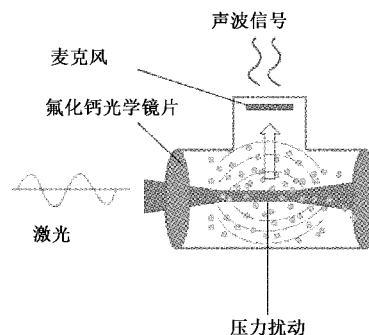


图 1 光声效应原理

因为所用小分子有不同的且振动频率确定的指纹振动转动精细吸收光谱信号,所以可以根据确定已知的吸收峰的位置来校准相应可调谐红外光的波长。

2 构建可调谐激光器波长矫正装置

2.1 可调谐激光器波长矫正装置基本结构

如图 2 所示是可调谐激光器波长矫正装置的整体结构,其整体可分为产生激光和校准激光波长两部分。第 1 部分由泵浦激光、数字延时脉冲发生器以及红外光学参量振荡器组成,激光由数字延时脉冲发生器触发从泵浦光源产生,通过红外光学参量振荡器在内部机械以及控制温度控制获得可调谐脉冲激光。第 2 部分是由内置微型麦克风的小分子气池以及放大器组成,当激光照射入气池时,扰动就会在小分子气池产生,再由小气池中装有的极柱体麦克风接收分子振动,最后经由放大器输入电脑进行采集光谱。

2.2 可调谐激光器波长矫正装置小分子气池

光声光谱技术矫正可调谐激光器波长系统中,小分子气池^[18]作为光声腔同时也是信号发生腔,其结构对于该矫

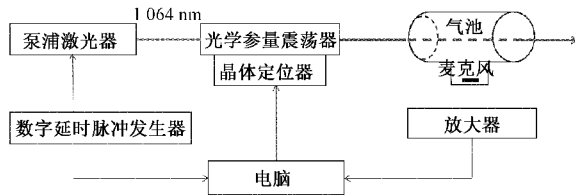


图2 可调谐激光器波长校正装置基本组成

正系统至关重要,光声池的结构在很大程度上决定了信号的信噪比、检测限等。

本装置的光声腔采用谐振腔构造,在谐振腔的结构下,由于光声腔内的气体分子吸收照射入气池的激光能量,而产生的气压变化。如果此时的入射激光受脉冲调制,就会产生周期性的压力扰动,光声腔内的光声信号的强度可以用 A 来表示:

$$A \propto \frac{\alpha P}{fV} \quad (2)$$

其中, α 为气体的吸收系数, P 是光功率, f 为激光的调制频率, V 是光声池体积^[19]。由公式可知光声信号的幅度与激光的调制频率以及气池的体积皆成反比,但是在非谐振腔的结构下体积太小不利于光路调整,同时非谐振腔在小频率调制下,低频噪声干扰明显不利于光声信号的采集。相比之下,谐振腔的构造结构能够在较大程度上降低信号耦合进入谐振腔,从而大幅度提高光声腔的信噪比。

小分子气体池主体作为光声腔的主体,其由金属铝材料构成。为了放置收音装置,气体池上部采用压合式,中部通过放置收音器的圆柱体连接下部圆柱体,构成 T 型光声腔,下部圆柱体为吸收腔,上部圆柱体为共振腔如图 3 所示。

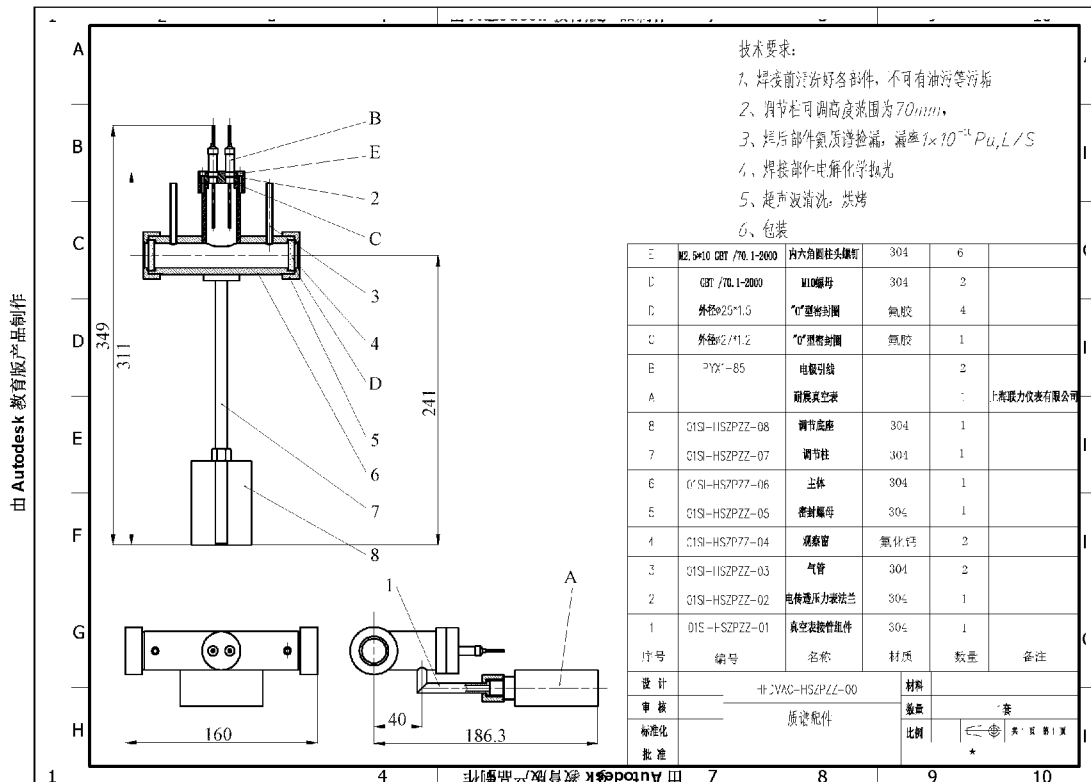


图3 小分子气池结构

该光声池属空腔式光声池,其主要有 3 种共振模式即径向、交向以及纵向。在声波传播消耗方面,粘带损耗会在径向和交向的侧面和端面发生,而纵向共振声波和光声池共振腔垂直,因此损耗只在端面产生。经由 comsol 声学仿真软件仿真得到,当吸收腔的直径与共振腔的直径之比为 2 时^[20],麦克风接收声波损耗最小,收音效果最好,故本装置吸收腔与共振腔半径分别为 1、2 cm。与此同时,光声池侧面入光的一面窗口需要用氟化钙(CaF_2)^[21]材质的窗口镜,这样才能使得红外光的能量在较少镜片吸收损耗下,照射入气体池进行检测和校准。图 3 是光声池的结构

图,图中 1 为真空表接管组件;2 为电传透压力法兰方便拆卸;3 为机械泵接口,通过接口外接机械泵抽离腔体内部气体;4 是氟化钙镜片;5 为密封螺母;6 为腔体主体;7、8 分别为调节柱和调节底座,其作用是调节腔体与激光器出光口之间的距离。A 为防震压力表;B 为电极引线内接麦克风;C、D 为 O 型密封圈,提高腔体气密性;E 为内六角螺钉方便拆卸麦克风。

在校准红外光过程中,气池中预先加入一定量的吸收光谱已知的简单气体小分子,如甲烷、氨气、水蒸汽等。然后,其中部放置的收音器将用于监测气体分子对红外光

的响应。最后,气池通过顶阀和接口外接机械泵抽离腔体内部气体,实现装置较高的气密性,以及装卸气体。

2.3 可调谐激光器波长矫正装置的收音器及放大器

1) 收音器

收音器采用的日本 HOSIDEN 公司生产的极柱体麦克风。该极柱体麦克风在 0~5 kHz 有着平缓额响应曲线,适合大部分可调谐激光器的激光调制频率。如图 4 所示,该极柱体麦克风在中低频段有良好的频率响应,同时具备较好的拾音能力和声音质量处理能力。

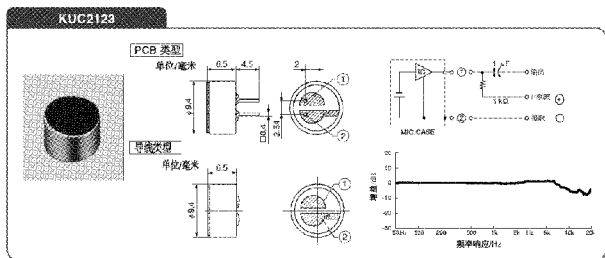


图 4 麦克风原理结构

由于光声信号是微小的电压信号仅靠麦克风收音后,进行直接检测难度较大且信噪比较低,不利于测得小分子的光声光谱,所以需要定制放大器来进行信号的放大。

2) 放大器

可调谐激光器大多数运用于实验室环境下,为了在最大程度上增强光声信号的信噪比^[22],放大器采用四阶低通滤波电路,将信号的放大频率带宽控制在 0~100 Hz。

常见的高阶滤波器^[23]一般由多个一阶、二阶滤波器构成此款四阶低通滤波器^[24]就是由两个二阶滤波器构成,在滤波器设计中通带内一般特性最为平稳的是巴特沃斯逼近,其幅频特性分别为:

$$A(\omega) = \frac{K_p}{\sqrt{1 + (\omega/\omega_c)^{2n}}} \quad (3)$$

$$H(s) = \frac{1}{\sqrt{1 + \epsilon^2 \left(\frac{\omega}{\omega_p}\right)^{2n}}} \quad (4)$$

截止频率为:

$$f_c = \frac{1}{2\pi RC} \quad (5)$$

截止角频率为:

$$\omega_c = 2\pi f_c \quad (6)$$

传递函数为:

$$H_p = \frac{1}{\prod_{k=0}^{N-1} \left(\frac{s}{\omega_c} - \frac{s_k}{\omega_c} \right)} \quad (7)$$

其中, s 为极点, n 为网络阶数。

为了方便设计电路,令滤波电容 $C_2 = C_3 = C_7 = C_8 = 40 \text{ nF}$,最后通过理论计算得到 $R_2 = R_3 = R_7 = R_8 = 560 \text{ } \Omega$ 。0~100 Hz 的滤波电路将实验室大量存在的高频噪声信号

滤除。本装置采用由 AD620 芯片组成的信号放大电路,AD620 是一款高精度仪表运放组成单元,仅需要一个外部电路来设置增益,增益范围为 1~10 000。

如图 5 所示的放大器,AD620 采用 8 引脚 SOIC 和 DIP 封装,功耗较低,且尺寸小,因此适用于精密仪器的运放应用。放大器采用 AD620 双运放放大电路,最大增益可达 1 000 倍。同时在第 1 级之后设置电位器进行调零,确保失调电压保持在较低值,不会影响输出信号电压值。二级放大后的负反馈电路可以在用于消除运放内部半导体结电容等引起的自激,同时具备放大功能,放大倍数等于反馈电阻和输入电阻的比值。除此之外,双电源(负)的供电模式避免在电路中添加“偏置”降低电路复杂性较少电路元件的引入的噪声。电路原理如图 5 所示。

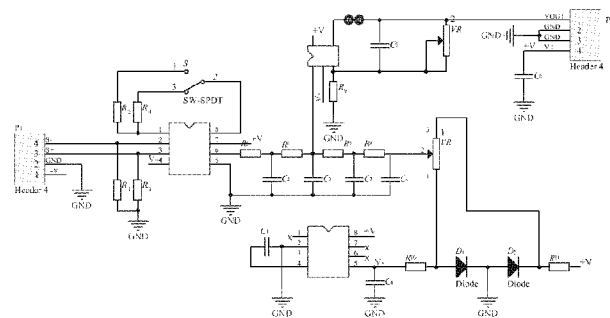


图 5 放大器电路原理结构

3 可调谐激光器波长矫正装置实验研究

3.1 可调谐激光器波长矫正装置操作流程

由可调谐激光器可调谐红外激光器发射出来的红外光,照射入装有气体小分子的气池,不断改变入射波长,当激光辐射被介质吸收,就构成了介质的能量的沉积和热平衡的扰动。由于不同分子对不同波长的红外光具有特征性吸收的特点。当用一束红外激光照射到密封于光声池中的气态样品上,如果此激光的频率与气态样品分子的振动频率不吻合,此激光将不会被吸收;如果此激光的频率与气态样品分子的振动频率吻合,此激光将被分子吸收并以释放热能的方式退激,释放的热能使样品和周围介质按光的调制频率产生周期性加热,从而导致介质产生周期性压力波动。

此时,这种压力波动可用灵敏的收音装置或压电陶瓷传声器检测^[25],并通过放大得到光声信号^[26],从而实现光信号与声音信号的转换,由于光学参量振荡器产生的光是以一个长波段进行照射,从而通过 LabVIEW 软件对所得的光声信号进行采集,得到气体的光声光谱图。最后根据已知的气体分子的吸收峰位置对红外光谱仪发射出的这个波段的光进行校准。

3.2 可调谐激光器波长矫正装置数据处理

待校准的红外激光器为本实验室的由 Laser Vision 公司商业定制的红外光学参量震荡器(OPO/OPA)。待校准

范围为 $2\ 800\sim 3\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 中红外波段。在本装置中,在光声池中放入浓度为 0.01% 、压强为 $0.5\ \text{MPa}$ 的甲烷和氨气的混合气体或者浓度为 0.01% 、压强为 $0.5\ \text{MPa}$ 的氨气和氨气气体对中红外激光器进行波长校正,得到甲烷和氨气的光声光谱图,如图 6 所示。

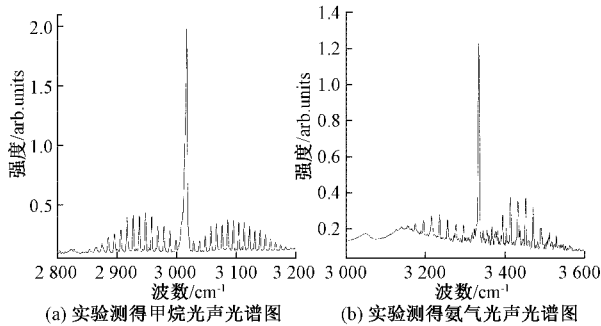


图 6 实验测得甲烷和氨气分子的光声光谱图

放入甲烷和氨气气体。图 5 所示的甲烷氨气,其振转光谱覆盖 $700\sim 1\ 800\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2\ 800\sim 3\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 。因此可以通过此装置校正以上范围的红外可调谐激光器。如果需要对其他波段的中红外光进行校正,则也可以放入其他气体,例如:乙炔、乙烯、卤代甲烷等。

通过对比真实标准的甲烷光声光谱峰位与 Laser Vision 公司商业定制的红外光学参量震荡器(OPO/OPA)测得的甲烷光声光谱峰位,得到该激光器的峰位拟合曲线。通过拟合曲线即获所测可调谐红外激光器各峰位标准值,即可对该激光器进行波长矫正,如图 7 所示是利用甲烷气体校正本实验室红外 OPO/OPA 的 $2\ 800\sim 3\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 波段的校正曲线。

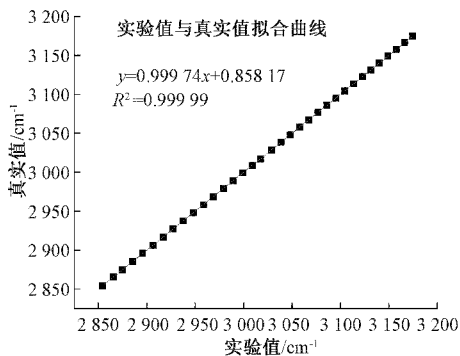


图 7 真实甲烷光声光谱峰位与实验测量峰位拟合曲线

4 结 论

红外光是波长在 $1\ \text{mm}\sim 750\ \text{nm}$ 之间的电磁波,其在探测、通信、医疗、实验研究、军事等方面有着广泛的用途。红外光声光谱技术具有极高的灵敏度(理论可达 10^{-13} 量级)^[27-28]。本研究根据光声光谱技术和已知小分子的振转精细红外吸收光谱设计并发明了廉价方便的红外光声光谱仪器用于校准波长可调谐的红外激光器的输出波长。并成功

利用甲烷以及氨气在振转光谱覆盖 $700\sim 1\ 800\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2\ 800\sim 3\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 对本实验室的红外光学参量振荡器发出的红外光进行了校正并获得其校正曲线。本红外光波长校准仪器具有重要得实验应用价值。

参考文献

- [1] 王乐乐. 高功率和高能量中红外光纤激光器的理论和实验研究[D]. 成都:电子科技大学,2016.
- [2] YUAN J H, LI C, YAO B Q, et al. High power, tunable mid-infrared BaGa₄Sc₇ optical parametric oscillator pumped by a 2.1 μm Ho: YAG laser[J]. Optics Express, 2016, 24(6): 6083-6087.
- [3] 布罗利思感测科技公司. 广泛可调谐激光器及其激光器系统的波长确定:CN112075000A[P]. 2020-12-11.
- [4] 程向. 半导体激光器波长校准系统研究[D]. 武汉:华中科技大学,2019.
- [5] LI Y, CHEN B, WANG Y, et al. Instant laser wavelength measurement based on dual fabry-pérot etalons [J]. IEEE Photonics Technology Letters, 2017, 29(23): 2039-2042.
- [6] IACOVO A, VENETTACCI C, GIAN SANTE C, et al. Narrowband colloidal quantum dot photodetectors for wavelength measurement applications[J]. Nanoscale, 2020, 12: 10044-10050.
- [7] ROM H, ZHANG G. Time delay for aerial ammonia concentration measurements in livestock buildings[J]. Sensors, 2010, 10(5): 4634-4642.
- [8] YANG H, BU X, CAO Y, et al. A methane telemetry sensor based on near-infrared laser absorption spectroscopy [J]. Infrared Physics & Technology, 2021, 114: 103670.
- [9] 王韬. 基于红外吸收光谱技术的甲烷浓度检测系统研究[D]. 秦皇岛:燕山大学,2019.
- [10] SPITHA N, DOOLITTLE P, BUCHBERGER A, et al. Simulation-based guided inquiry activity for deriving the beer-lambert law[J]. Journal of Chemical Education, 2021, 98(5): 1705-1711.
- [11] 周建雄. 人呼吸末二氧化碳浓度检测系统的设计与实现[D]. 天津:天津大学,2017.
- [12] 于晓艳,左世芳,卢菊花,等. 气体中微量一氧化碳、甲烷、二氧化碳的气相色谱分析[J]. 低温与特气, 2014, 32(5): 20-22,49.
- [13] 王尹秀. 高温 CO 近红外光谱特性分析及实验研究[D]. 合肥:合肥工业大学,2016.
- [14] LIU K, MEI J, ZHANG W, et al. Multi-resonator photoacoustic spectroscopy[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 251: 632-636.
- [15] TALUKDAR A, KHAN M, LEE D, et al. Piezotransistive transduction of femtoscale displacement for

- photoacoustic spectroscopy[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 7885.
- [16] 罗磊. 基于激光检测的声降噪模块研制[D]. 成都: 电子科技大学, 2017.
- [17] KEERATIRAWEE K, HAUSER P. Photoacoustic detection of ozone with a red laser diode[J]. *Talanta*, 2021, 223: 2121890.
- [18] MANNOOR M, HWANG J, KANG S. Numerical study of geometrical effects on the performance of an H-type cylindrical resonant photoacoustic cell [J]. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 2018, 32: 5671-5683.
- [19] 梁荣. 高灵敏光声光谱检测技术及系统研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2020.
- [20] 吴俊杰, 吴水锋, 万涛, 等. T型光声池几何参数对池内声波的影响分析[J]. *机电信息*, 2020(36): 9-10.
- [21] KAPLUNOV I, KROPOTOV G, ROGALIN V, et al. Optical properties of some crystalline fluorides in the terahertz region of the spectrum[J]. *Optical Materials*, 2021, 115: 111019.
- [22] 黄斌, 赵玉胜, 崔学林, 等. 天气雷达低噪声放大器的仿真设计[J]. *国外电子测量技术*, 2019, 38(3): 93-96.
- [23] 卮永新, 张爱华, 顾亚, 等. 一种快速的数学形态学滤波方法及其在脉搏信号处理中的应用[J]. *仪器仪表学报*, 2020, 41(2): 253-262.
- [24] DUMITRAS D C, PETRUS M, BRATU A M, et al. Applications of near infrared photoacoustic spectroscopy for analysis of human respiration: A review[J]. *Molecules*, 2020, 25(7): 1728.
- [25] YANG T, CHEN W, WANG P. A review of all-optical photoacoustic spectroscopy as a gas sensing method[J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2021, 56(2): 143-170.
- [26] 王文龙, 武京治, 王艳红. 光声、光热效应对早期乳腺癌的检测和治疗[J]. *电子测量技术*, 2020, 43(2): 172-176.
- [27] LI J, CHEN W, YU B. Recent progress on infrared photoacoustic spectroscopy techniques [J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2011, 46(6): 440-471.
- [28] 戴峰, 常建华, 房久龙, 等. 差频产生中红外光源及甲烷气体光谱检测[J]. *电子测量与仪器学报*, 2017, 31(9): 1447-1452.

作者简介

仇伟, 硕士研究生, 主要研究方向为光学仪器制造、电子信息等。

E-mail: qiuwei@m.scnu.edu.cn

谢敏(通信作者), 特聘研究员, 主要研究方向为分子反应动力学、激光光电离光谱、红外光谱、光声光谱。

E-mail: xiemin@m.scnu.edu.cn

胡勇军, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为光电离光谱与分子反应动力学、拉曼光谱基础研究和应用研究。

E-mail: yjhu@scnu.edu.cn