



**HAL**  
open science

## 基于中红外现代光子仪器的痕量气体检测方法研究

Xiaojuan Cui

► **To cite this version:**

Xiaojuan Cui. 基于中红外现代光子仪器的痕量气体检测方法研究. Physics [physics]. Université du Littoral Côte d'Opale; Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics (AIOFM), Heifei, china, 2011. Chinese. <NNT : 2011DUNK0519>. <tel-03425219>

**HAL Id: tel-03425219**

**<https://theses.hal.science/tel-03425219>**

Submitted on 10 Nov 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire HAL, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Université du Littoral Côte d'Opale  
ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES DE LA MATIÈRE, DU RAYONNEMENT ET DE  
L'ENVIRONNEMENT N° 104

**THESIS**  
Pour obtenir le titre de DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ  
Discipline : PHYSIQUE

Présentée par

**Xiaojuan CUI**

**Research of trace gases detection methods based on  
mid-infrared modern photonic instruments**

Soutenue le 23 Novembre 2011  
devant le jury composé de

Jin YU, Professor Université Claude Bernard Lyon 1, France	Rapporteur
Shilin LIU, Professor University of Science and Technology of China	Rapporteur
Wenqing LIU, Professeur Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, CAS, China	Examineur
Hervé DELBARRE, Professeur Université du Littoral Côte d'Opale, France	Examineur
Fengzhong DONG, Professeur Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, CAS, China	Co-directeur
Weidong CHEN, Professeur Université du Littoral Côte d'Opale, France	Co-directeur

## Abstract

This thesis includes two parts: Development and application of a continuous-wave quantum cascade laser (CW-QCL) based instrument for measurements and study of nitrous acid (HONO) and a broadly tunable mid-infrared laser system based on difference frequency generation (DFG) in periodically poled lithium niobate (PPLN) for trace gas ( HCl, CH<sub>2</sub>O, HONO) monitoring.

The OH radical is one of the key species in photochemical cycles responsible for ozone formation, which can lead to the so-called "photochemical smog" pollution. The hydroxyl radical also drives the oxidation of hydrocarbons in the atmosphere. Gaseous nitrous acid (HONO) is a major source of the OH radical in the early morning and daytime. So HONO directly affects the oxidative capacity of the atmosphere and indirectly contributes to secondary pollutants which are products of that oxidation. High accurate and precise concentration measurement of the atmospheric HONO requires high sensitivity and stability, good temporal and spatial resolution. One part of this thesis has been firstly devoted to the design of an optical instrument based on a continuous-wave (CW) quantum cascade laser (QCL) operating at 8  $\mu\text{m}$  ( $\sim 1255\text{ cm}^{-1}$ ) for HONO detection. The sensitivity and specificity of the instrument were evaluated and described using HONO sample generated by chemical reaction of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NaNO<sub>2</sub>. The generated HONO concentration was quantified by means of a denuder system associated with a conventional NO<sub>x</sub> analyzer. Moreover, within the limits of the QCL frequency, only 5 absorption line intensities of HONO can be found from the reference, so we measured the relative frequencies and line intensities of the remaining absorption lines especially the one which was used to do trace gas measurement. Line strengths of 19 stronger absorption lines observed are found to be around  $(3-90)\times 10^{-21}$  cm. Direct absorption spectroscopy technique combined with a 125 m multi-pass cell was applied to develop trace gas detection of HONO. In order to improve the sensitivity, wavelength modulation technique was applied, the minimum detectable HONO concentration resulting in a noise-equivalent signal was found to be about 400 ppt in 1 second integration time and fit for field measurements. HONO losses resulted from the optical cell wall was experimentally investigated. The rate constant of HONO determined in the present work might be helpful for field measurements of HONO, especially the measurements using absorption cell. Finally, the QCL-based instrument developed in the present work has been evaluated with in-door simultaneous measurements of HONO and

CH<sub>4</sub>. The concentration of the two species obtained in the laboratory were 116 ppb and 1.5 ppm, and the corresponding 1  $\sigma$  minimum detectable concentrations (MDC) in 1-second integration time are 396 ppt and 6 ppb for HONO and CH<sub>4</sub>, respectively.

The other part of this thesis is focused on highly sensitive trace gas detection employing a room-temperature, broadly tunable and narrow linewidth mid-infrared difference frequency generation laser source. The mid-infrared laser system is based on quasi-phase-matched (QPM) and DFG with a multi-grating temperature-controlled periodically poled LiNbO<sub>3</sub> (PPLN) crystal employing two near-infrared diode lasers as pump sources. The mid-infrared coherent radiation is tunable from 3.2  $\mu\text{m}$  to 3.7  $\mu\text{m}$ . Detection of HCl, CH<sub>2</sub>O has been carried out. According to the absorption band (3590 cm<sup>-1</sup>) of HONO from references, another DFG laser sources employing a Ti: Sapphire laser and an Yb fiber laser as pump sources was developed, and the output frequency calibration was carried out using pure CO<sub>2</sub> gas. HONO measurement in this wavelength range will be performed in the next work.

**Key words:** Quantum cascade laser, nitrous acid, difference frequency generation, mid-infrared, trace gas

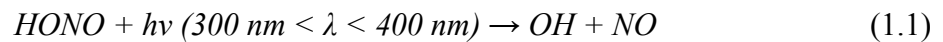
## Contents

Abstract .....	i
Contents.....	iii
1 Introduction .....	1
2 Spectroscopic Instrumental Platform.....	4
2.1. QCL instrument set-up .....	4
2.2. Instrument specifications.....	5
3 Spectroscopic Consideration.....	8
3.1. Line selection.....	8
3.2. Concentration measurements by absorption spectroscopy .....	9
3.3. Production of HONO sample .....	10
4 Results and Discussions .....	12
4.1. HONO concentration calibration.....	12
4.2. Allan variance analysis.....	14
4.3. Wavelength modulation.....	15
4.4. HONO losses in a closed absorption cell .....	17
4.5. Simultaneous in-door measurement of HONO and CH <sub>4</sub> in ambient air.....	19
5 Difference Frequency Generation.....	21
6 Conclusions .....	23
References .....	24

# 1. Introduction

Nitrous acid is an atmospheric pollutant gas, when it is sunny, nitrogen dioxide from thermal power plants and automobile emissions will react with a wet organic ingredient to form nitrous acid gas, make the bottom ozone in the atmosphere increase. The top ozone of the atmosphere has the function to filter the sun's ultraviolet, while the bottom ozone of the atmosphere is an important polluting gas, it will lead to smoke over the city, and irritate the human eye and respiratory tract.

Since Perner and Platt<sup>[1]</sup> for the first time clearly detected HONO in the atmosphere, people realized HONO photolysis can produce OH radicals and thus significantly improved the photo-oxidation process in the early morning, while other OH sources such as photolysis of ozone and formaldehyde is few<sup>[2,3]</sup>. 30% OH radicals in the morning from the photolysis of HONO which accumulation at night, HONO decomposition can produce OH radicals under UV irradiation which wavelength is less than 400 nm:



Usually considered that close to noon, HONO due to strong photolysis reaction can not be accumulated, thus its contribution to OH radicals can be ignored. A lot of recent field researches show that HONO is not only the most important OH radical sources early in the morning, but also the main sources of daytime OH radical<sup>[4]</sup>. The OH radical is a key species in photochemical cycles responsible for ozone formation leading to the so-called "photochemical smog" pollution. The hydroxyl radical also governs the oxidation and removal of most pollutants from the atmosphere. Therefore, HONO directly affects the oxidative capacity of the atmosphere and indirectly contributes to production of secondary pollutants (from the oxidation). HONO concentration in the city atmosphere is between 0.1-10 ppb.

Apart from its important role in tropospheric chemistry, HONO is also an important indoor air pollutant and suspected to be a precursor of carcinogens (nitrosamines) under atmospheric conditions:



Knowledge of the sources and sinks of HONO is very important for precise estimation of the OH radical budget and hence prediction of the impact on climate and air quality. Despite the large amount of research, the sources of HONO are not well identified<sup>[5]</sup>. It is usually considered that there are four possible HONO sources: (1) homogenous reaction in

particular during the night (its significance during the day is currently unknown) <sup>[6,9,10]</sup>; (2) heterogeneous conversion of NO<sub>2</sub> to HONO, for instance, on the ground and other surfaces <sup>[7,14,15]</sup>; (3) direct emission (i.e. by traffic) <sup>[8,11]</sup>, and (4) formation on soot (which appears to play a minor role in HONO formation) <sup>[12,13]</sup>. To date, the mechanisms of the HONO formation in the atmosphere are still not well understood.

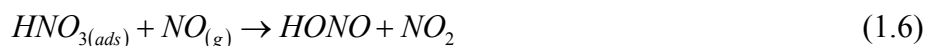
The direct emissions of HONO mainly from combustion processes, such as fossil fuels combustion processes, vehicle exhaust emissions etc. Winer et al. <sup>[16]</sup> directly gives evidence of the direct emissions of HONO: In the autumn of 1987, Los Angeles, between six hours from sunrise to noon, HONO concentration and concentrations of nitrogen dioxide or the square of the concentration does not show correlativity, however, during this period, HONO concentration shows good correlativity with the concentration of CO, NO. CO, NO is also a combustion emissions, which can deduce the amount of HONO from the combustion emissions, derived results show that the total nitrogen oxides, about 0.8% is HONO. In the surrounding atmosphere close to the exhaust pipe has a relatively high concentration of nitrogen oxides and nitrogen oxides will go through rapid conversion reaction to form HONO, so direct measurement of HONO emissions is more difficult. In addition to direct emissions from motor vehicles, gas heating, biomass burning process will also produce HONO. Direct emissions can only partly explain the HONO concentration in the atmosphere, through the tunnel study, the reported average HONO/NO<sub>x</sub> ratio are 0.3% (USA) <sup>[17]</sup> and 0.8% (Europe) <sup>[18]</sup>, are significantly 2-10% <sup>[19]</sup> lower than the typical values of the atmosphere measured in the evening. At present, the international community generally considered that HONO is mainly from heterogeneous process, that is, the heterogeneous reaction of NO<sub>2</sub> in the wet surface, but the exact mechanism is still in the discussion. Heterogeneous reaction of NO<sub>2</sub> with water was originally proposed on the basis of smog chamber experiments <sup>[20]</sup>.



Recent studies show that NO<sub>2</sub> reactions in the black carbon aerosols surface is also very important in the atmospheric conditions <sup>[21]</sup>.



The other two heterogeneous reactions (1.5) and (1.6) have also been used to explain the correlation of atmospheric HONO and NO which was observed in the nighttime:



However, two recent experimental studies have proved that these two reactions are not important under atmospheric conditions [22, 23]. This is also consistent with the fact that there is still HONO formation in the absence of NO, which is often observed at night [24, 25].

The most important sinks for HONO are photolysis. Despite the HONO heterogeneous reaction has been studied in the laboratory using high concentrations of HONO, the role it played in the atmosphere is not great.

Contrary to monitoring of long-lived species such as greenhouse gases, accurate and precise direct concentration assessments of reactive short-lived species represent a real challenge because of their very short lifetime (1 to 100 s) and very low concentration in the atmosphere (down to  $10^6$  molecules/cm<sup>3</sup>, corresponding to 0.1 pptv at standard temperature and pressure). Good understanding of HONO sources and sinks requires instruments capable of performing high sensitivity (high precision) and selectivity (interference-free), high spatial resolution and fast *in situ* measurements for use to identify missing sources of HONO as well as to monitor air quality. Though various instruments have been developed and field established for HONO detections, accurate HONO detection remains challenging [26]. In particular, its reactivity and solubility combined with the photolysis process make it prone to sampling losses and artifacts. As it is unstable, no certified gas reference is available for instrument validation and concentration measurement calibration.

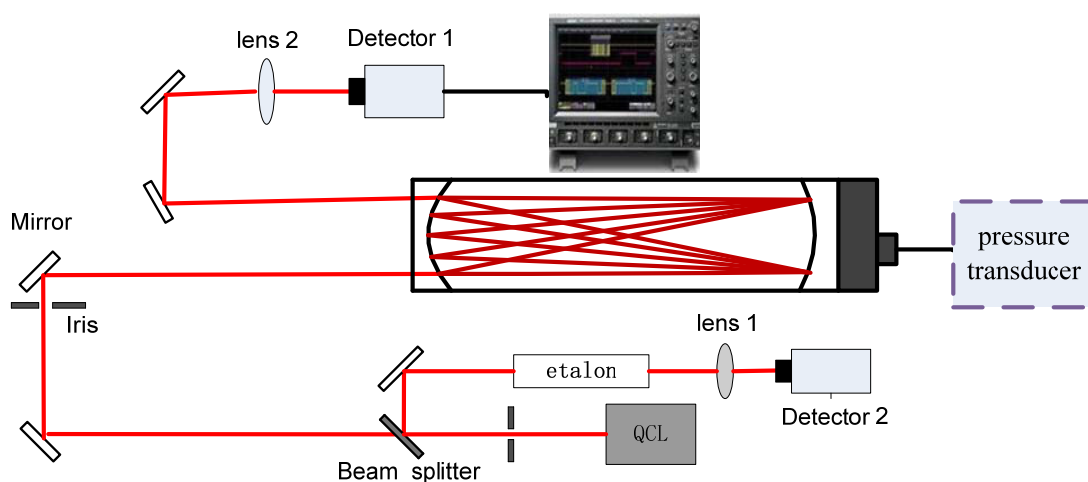
Laser absorption spectroscopic detection technique has been developed as an attractive alternative for HONO quantitative assessments. In 2008, Li and co-worker [27] reported the measurement of gaseous nitrous acid using laser absorption spectroscopy near 1713.511 cm<sup>-1</sup>. The detection limit of better than 200 pptv was achieved for 1-second integration time by use of a multi-pass cell with 153 m folded path length. B.H. Lee et al. [28] developed a dual continuous-wave quantum cascade laser (QCL) spectrometer for simultaneous measurements of ambient HONO (1660 cm<sup>-1</sup>) and NO<sub>2</sub> (1604 cm<sup>-1</sup>). By direct absorption in a 210-m long multi-pass cell, they achieved one-second detection limits down to 300 ppt and 30 ppt for HONO and NO<sub>2</sub>, respectively. An instrument based on a cw-QCL operating near 1275 cm<sup>-1</sup> (~7.8 μm) was recently developed to detect HONO in commercial aircraft exhaust at the alternative aviation fuel experiment with a detection limit of 450 ppt in one second [29].



## 2. Spectroscopic Instrumental Platform

### 2.1. QCL instrument set-up

The instrumental approach is shown in Figure 1. It is based on a cw room temperature distributed feedback (DFB) quantum cascade laser (DQ7-M776H, Maxion Technologies, Inc.) emitting single mode laser power of up to 35 mW. Wavelength tuning of  $\sim 5 \text{ cm}^{-1}$  around  $1254 \text{ cm}^{-1}$  might be performed by ramping injection voltage or temperature to the QCL. The pre-collimated laser beam from the QCL was first coupled to a beam splitter (with 90% transmission and 10% reflection). The transmitted light was directed to a multi-pass cell with a folded path length of 125 m. The emerging absorption signal from the multi-pass cell was focused onto a thermoelectrically cooled (TEC) room temperature photovoltaic VIGO detector (detector 1: PVI-4TE-10.6) by a lens with a focal length of 5 cm. The reflected beam was directed to a Fabry-Perot etalon with a free spectral range of  $0.03 \text{ cm}^{-1}$ . The optical fringe signal was recorded with a 2nd TEC VIGO detector (detector 2: PVMI-10.6) for relative wavelength metrology. The pressure in the multi-pass cell was measured with a calibrated pressure transducer (Pfeiffer Vacuum, CMR 361). Temperature of the multi-pass cell was maintained at  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  within  $\pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$  in order to avoid the deposit of aqueous nitrous acid on the sampling cell wall (especially on the cell mirrors) and to avoid any artifact production due to heterogeneous reaction inside the cell.

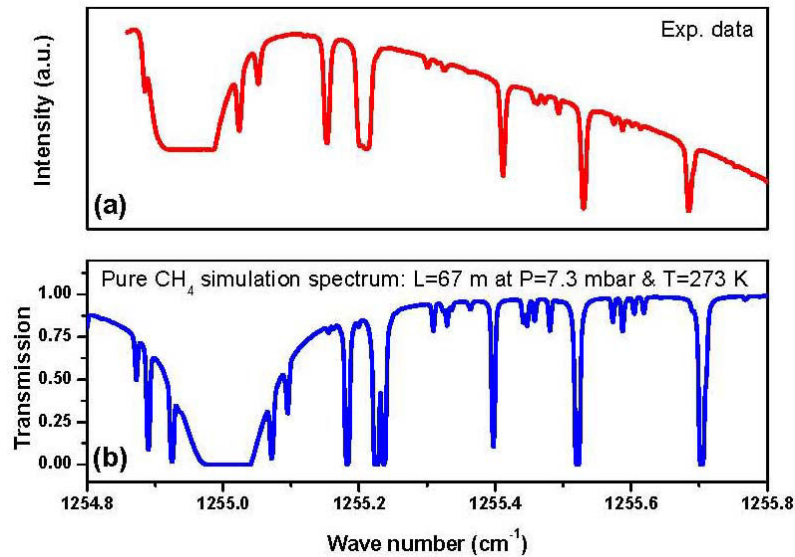


**Figure 1** Schematic diagram of the experimental setup.

## 2.2. Instrument specifications

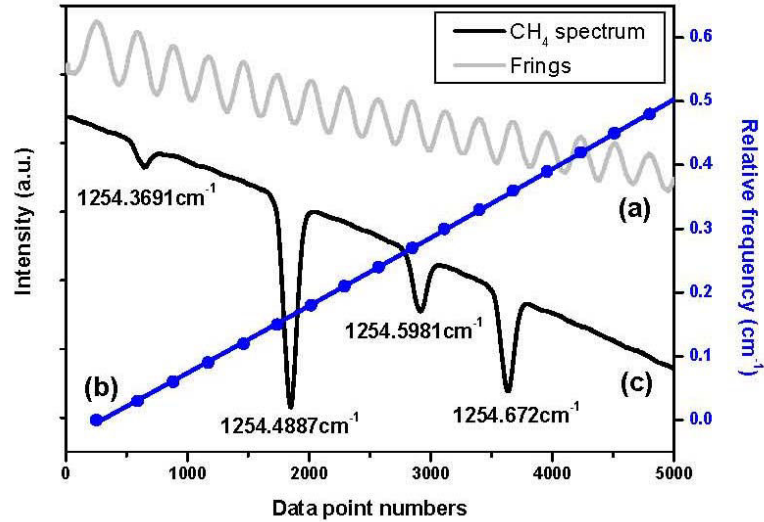
Frequency tuning of the QCL can be performed by variations of the laser temperature ( $0.25 \text{ cm}^{-1}/^{\circ}\text{C}$ ) and voltage ( $4 \text{ cm}^{-1}/\text{V}$ ). At  $T=20^{\circ}\text{C}$ , the system exhibits  $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$  tuning range around  $1254.7 \text{ cm}^{-1}$ . Figure 2 shows a portion of direct absorption spectrum of  $\text{CH}_4$  (a) from experimental investigation, in comparison with a HITRAN database simulation (b).

Conversion of the number of the acquired data point into a frequency scale was realized with the help of optical interferences fringes resulting from the Fabry-Perot etalon. The absorption line positions of  $\text{CH}_4$  (from the HITRAN2004 database) and HONO from Ref. [30] served as absolute frequency reference for the spectral range  $1254\text{-}1257 \text{ cm}^{-1}$ .

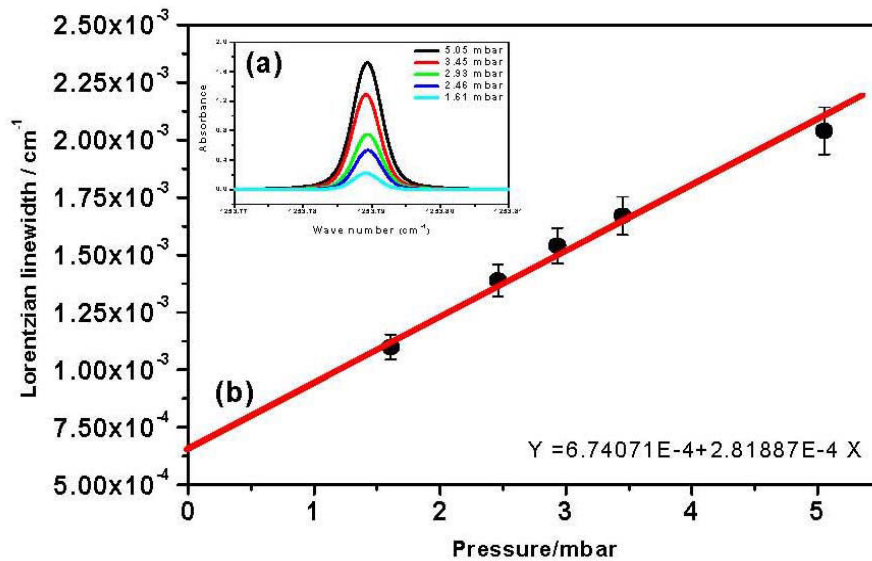


**Figure 2** QCL tuning investigation using  $\text{CH}_4$  spectrum. (a): Exp. Data; (b): The HITRAN-based simulation.

Knowledge of the QCL emission linewidth is very important for accurate concentration retrieval based on spectroscopic lineshape fit. The QCL linewidth was evaluated using spectra of  $\text{CH}_4$  at different pressures. Evolution of the  $\text{CH}_4$  absorption linewidths broadened at different pressures was measured near  $1253.8 \text{ cm}^{-1}$ . From the plot of the  $\text{CH}_4$  linewidths versus pressures (Fig. 4), a linewidth (HWHM) of the used QCL of  $3.37 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 10 \text{ MHz}$ ) was deduced at  $P=0 \text{ mbar}$ . Compared to typical Doppler induced linewidth (HWHM) of about  $1.13 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  for HONO, this laser linewidth should be certainly taken into account in spectral lineshape fit.



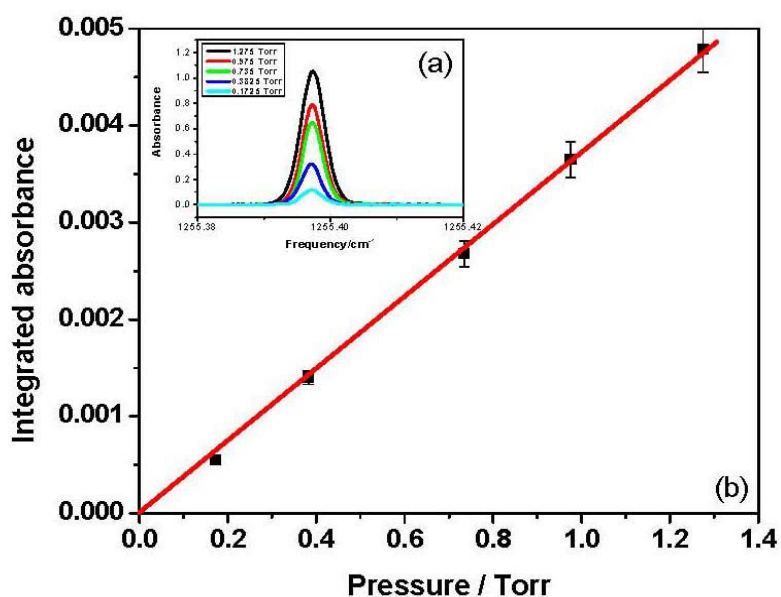
**Figure 3** (a): Transmission fringes from a Fabry-Perot etalon used for relative frequency metrology; (b): polynomial fit (*blue*) to the fringe peak positions (*dots*), used to calibrate the laser frequency relative to the number of the acquired data point; (c): the CH<sub>4</sub> absorption line positions provided by the HITRAN2004 database used for absolute frequency calibration.



**Figure 4** Evolution of CH<sub>4</sub> absorption linewidths broadened at different pressures near 1253.8 cm<sup>-1</sup>. (a): From the plot of the CH<sub>4</sub> linewidths versus pressures; (b): a linewidth (HWHM) of the used QCL of  $3.37 \times 10^{-4}$  cm<sup>-1</sup> ( $\sim 10$  MHz) was deduced at P=0 mbar.

In multi-pass cell based absorption spectroscopy, the critical parameter affecting the concentration measurement accuracy is the absolute effective absorption path length inside the multi-pass cell. In the present work, the effective path length was first determined by

counting the light spots on mirror of the cell with a red light source. An effective optical path length of 124.8 m was deduced by multiply the number of passes of 156 by the cell base length (0.8 m). This value was further checked using CH<sub>4</sub> sample with known concentration. Pure CH<sub>4</sub> absorption spectra were recorded at different pressures (Fig. 5(a)). Based on a plot of the integrated absorbance of CH<sub>4</sub> vs. the gas pressure, an effective path length of 125 m was derived from the slope of the linear fit (Fig. 5(b)) to the integrated absorbance. The discrepancy between two methods was only 0.16%. In the following work, the value of 125 m is used as effective absorption path length of the multi-pass cell.



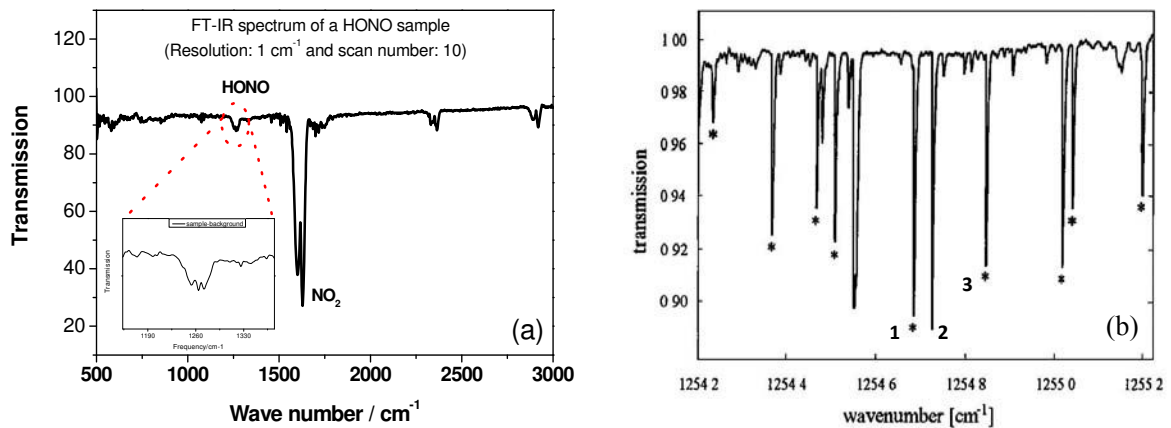
**Figure 5** Determination of the effective absorption path length of the used multi-pass cell using CH<sub>4</sub> absorption spectra (near 1255.4 cm<sup>-1</sup>) with known concentration at different pressures. (a): Plot of the integrated absorbance of CH<sub>4</sub> vs. gas pressure; (b): linear fit to the integrated absorbance to deduce the effective path length of the multi-pass cell based on Eq. (1).

### 3. Spectroscopic Consideration

The trans-HONO absorption lines near  $1255\text{ cm}^{-1}$  from Ref.<sup>[30]</sup> in combination with  $\text{CH}_4$  and  $\text{NO}_2$  data from the HITRAN 2004 database were used as reference for study of potential spectral interferences of atmospheric  $\text{CH}_4$  and  $\text{NO}_2$  with HONO, as well as selection of HONO line used for trace detection in the present work.

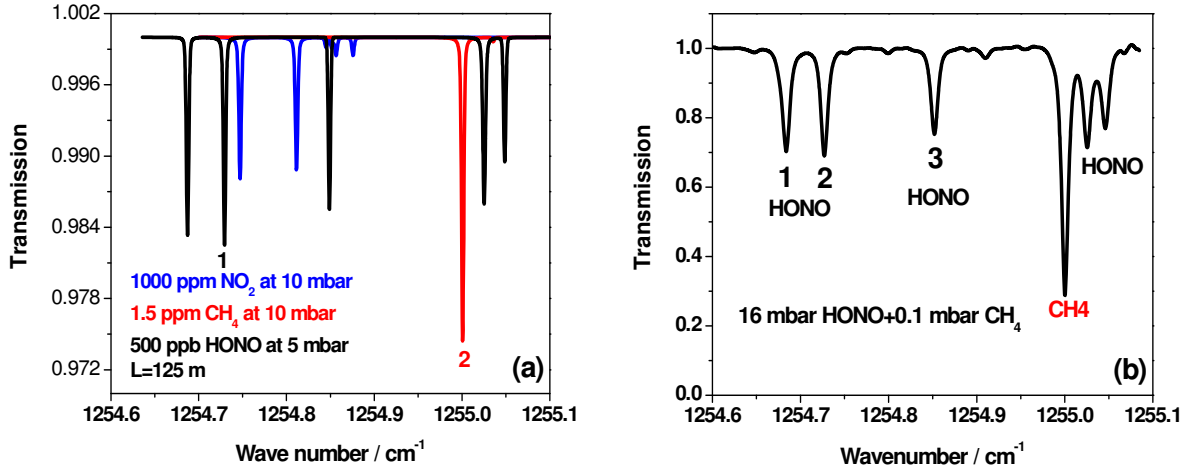
#### 3.1. Line selection

The main criteria in line selection are line intensity and potential spectral interference with other important species present in measurement environment, which might affect strongly the measurement accuracy, precision and specificity. Figure 6(a) shows a spectral overview of HONO in the presence of  $\text{NO}_2$  recorded using a FTIR spectrometer (Perkin-Elmer System 2000 FTIR). As can be seen, the trans-HONO band near  $8\text{ }\mu\text{m}$  is interference-free from  $\text{NO}_2$  absorption. The line positions and intensities of HONO given by Ref. <sup>[30]</sup> (Fig. 6(b)) were used for absolute wavelength calibration and spectroscopic determination of HONO concentration.



**Figure 6** (a): FTIR spectrum of HONO in the presence of  $\text{NO}_2$  in a 15 cm long single pass cell. As shown in the figure, the trans-HONO absorption band near  $8\text{ }\mu\text{m}$  is interference-free from  $\text{NO}_2$ . (b): HONO spectrum from <sup>[30]</sup> with known line intensities indicated by asterisks. The lines numbered 1-3 were involved in the present work

The line strengths of HONO in the infrared around  $8\text{ }\mu\text{m}$  are in the range of  $(0.7\text{-}1.2) \times 10^{-20}\text{ cm}^2\cdot\text{molecule}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  and thus very favourable for high sensitivity spectroscopic trace detection.



**Figure 7** Line selection for interference-free HONO trace detection. (a): simulation spectra of HONO, CH<sub>4</sub> and NO<sub>2</sub>; (b): experimental spectrum of HONO-CH<sub>4</sub> mixture showing that the HONO absorption lines numbered 1-3 are free of interference from important atmospheric CH<sub>4</sub>. Suitable for simultaneous measurements of ambient HONO and CH<sub>4</sub> using its line at ~1255 cm<sup>-1</sup>.

Given that their low line intensities ( $10^{-23}$  and  $10^{-26}$  cm<sup>2</sup>.molecule<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> for NO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> respectively) and low concentration (from ppt upto several hundred ppb for NO<sub>2</sub> and ~450 ppm for CO<sub>2</sub>) in the atmosphere, there is no any spectral interferences from NO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> in the relevant wavelength region. The potential molecular candidat for spectral interference is CH<sub>4</sub> because of its stronger line intensity ( $2.08 \times 10^{-20}$  cm<sup>2</sup>.molecule<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> at ~1255.000 cm<sup>-1</sup>) combined with a relatively high concentration (~1.7 ppm). Simulation spectra of HONO, CH<sub>4</sub> and NO<sub>2</sub> are shown in figure 7(a). High concentrations are used for NO<sub>2</sub> and HONO for visual clarity. According to the experimentally recorded spectrum of HONO-CH<sub>4</sub> mixture shown in Fig. 7(b), detection of HONO using the lines numbered 1-3 shall be interference-free from atmospheric CH<sub>4</sub> absorption.

### 3.2. Concentration measurements by absorption spectroscopy

Trace concentration retrieval from absorption spectroscopy measurement is based on the Beer Lambert law. In the present work, species concentration in ppb (part per billion) was retrieved from integrated absorbance measured at temperature T and pressure P:

$$C[ppb] = \frac{A_l P_0 T}{N_L P T_0 L S} \times 10^9 \quad (3.1)$$

Where  $N_L = 2.6868 \times 10^{19}$  mol/cm<sup>3</sup>, the Loschmidt number at  $T_0 = 273.15K$  and  $P_0 = 760$  Torr. L is the optical absorption path length in [cm] and S the molecule absorption line

intensity in  $[\text{cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$ . The integrated absorbance  $A_I$  in  $[\text{cm}^{-1}]$  is expressed as:

$$A_I = \int A(\nu) d\nu = \int \ln(I_0/I(\nu)) d\nu = NL \int \sigma(\nu) d\nu = NLS \quad (3.2)$$

with  $I(\nu)$  and  $I_0$  the laser power reaching detector with and without gas sample, respectively.

According to Eq. (1), the measurement accuracy is mainly limited by the uncertainties in  $S$ ,  $L$ ,  $P$ ,  $T$  and  $A_I$  used for concentration retrieval. In general, calibration using sample with known concentration should be performed to valid the measurement accuracy.

### 3.3. Production of HONO sample

Unlike long-lived stable molecules such as greenhouse gases ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ , etc), there is no certified gas reference for reactive short-lived species like HONO, while appropriate gas sample is indispensable for spectroscopic identification, instrumental validation and concentration measurements calibration. There are mainly three methods for practical production of nitrous acid gas in laboratory <sup>[31-35]</sup> through the following chemical reactions:

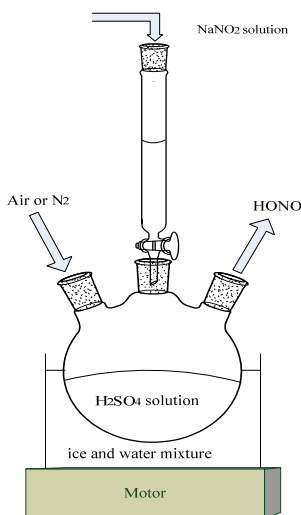
(1) Gas phase reaction  $\text{NO}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{HONO}$ : the advantages of the gas phase reaction method are the ability of producing nearly pure HONO which only needs the use of equilibrium equation for concentration calibration without any instruments. But it may yield by-products such as  $\text{HNO}_3$  and  $\text{NO}$ . If there is no problem of spectral interference of  $\text{NO}$  to be taken into account, one can add excessive  $\text{NO}$  to minimize the amount of  $\text{HNO}_3$  and thus maximize the quantity of HONO <sup>[36, 37]</sup>.

(2) Gas and liquid phase reaction  $\text{HCl} + \text{NaNO}_2 \rightarrow \text{HONO} + \text{NaCl}$ : though this method has the advantage of generating very pure HONO ( $> 99.5\%$ ), the reaction only occurs on the surface and can not continue for a long time. Moreover, if the  $\text{HCl}$  flow is not kept moist, the HONO yield quickly reduces to low levels. In respect of calibration, one method is converting HONO into  $\text{NO}$  with a heated molybdenum catalyst and quantified  $\text{NO}$  using a spectrometer calibrated against a traceable  $\text{NO}$  standard <sup>[28]</sup>. Another method is to dissociate the sample into  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{H}^+$  and  $\text{NO}_3^-$ , then analyse these ions using ion chromatography <sup>[26, 30, 33, 38]</sup>.

(3) Liquid phase reaction  $\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NaHSO}_4 + \text{HONO}$  : which can give the maximum mixing ratio of  $[\text{HONO}] / ([\text{NO}] + [\text{NO}_2])$ . The production process is very easy to control and the materials are easily available. The absolute concentration of HONO can be determined by chemiluminescence analyzer, ion chromatography or a denuder system associated with  $\text{NO}_x$  analyzer <sup>[10, 27, 40, 41]</sup>.

Although the above methods can generate unavoidable artifacts, such as  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,

HNO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, the amount of these artifacts can be minimized by some feasible methods. Moreover a small quantity of these artifacts has no influence on the measurement of HONO in most cases. In the present work, gas-phase samples of HONO were prepared through liquid phase reaction by slowly dripping NaNO<sub>2</sub> solution into H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution (3.3):



**Figure 8** Apparatus for HONO production via reaction (R2) by slowly dripping dilute NaNO<sub>2</sub> solution into a diluted H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution.

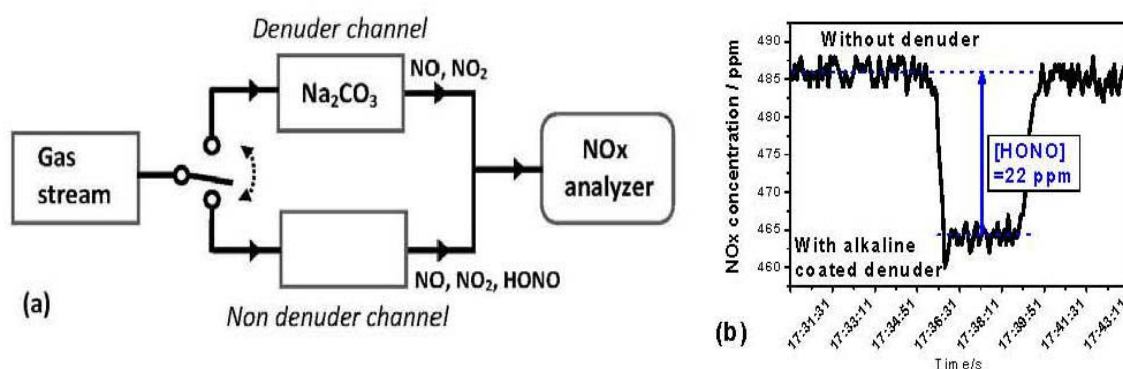
By means of a 3-neck flask (Fig. 8), a dilute NaNO<sub>2</sub> solution (0.1%) contained in a dropping funnel that was installed in a neck of the flask was added slowly to a dilute H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution (0.5%) in the 3-neck flask. The flask was cooled using an ice-water bath and a magnetic stirrer was used to keep the NaNO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution well-mixed and make the chemical reaction efficient. Dry air or nitrogen flow was introduced into the flask through a 2<sup>nd</sup> neck to flush the gaseous products (containing gaseous HONO) from the solution surface to a dark bag through the 3<sup>rd</sup> neck of the flask at a rate of 0.16 L/min. HONO synthesis was carried out in the dark to avoid photolysis of HONO. Although this synthesis produced not only HONO (3.3), but also NO, NO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O by self-reactions (3.4), these gaseous by-products do not affect HONO measurements since there is no any spectral interference of such components with HONO in the relevant laser wavelength range. By controlling the solution concentration of NaNO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, some tens of ppm HONO could be produced.



## 4. Results and Discussions

### 4.1. HONO concentration calibration

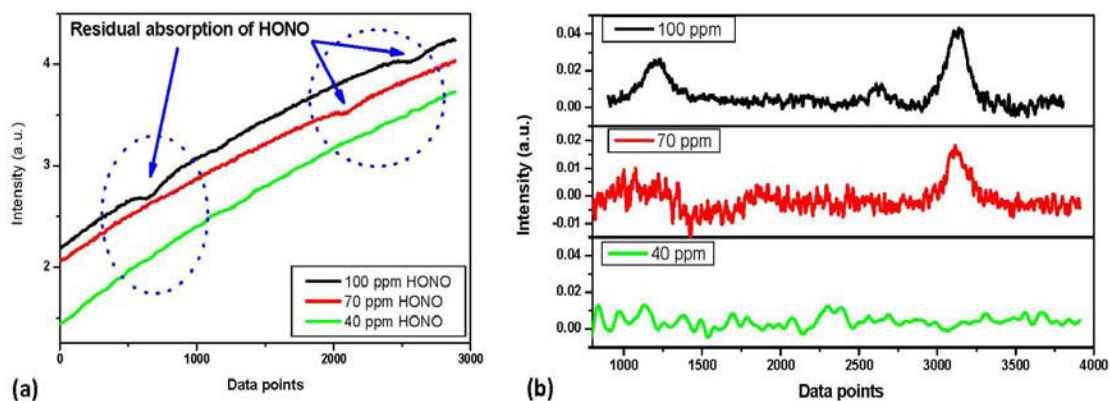
Denuder technique has been implemented in the present work in association with a conventional NO<sub>x</sub> analyzer to determine the concentration of the synthesized HONO samples. The used denuder was similar to that reported in Ref. [42] coated with alkali (potassium sodium carbonate: K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in the present work). Gaseous sample (containing HONO, NO<sub>2</sub>, NO) flows from HONO production flask were directed to a NO<sub>x</sub> analyzer (Hartmann & Braun) by alternately passing through a sodium carbonate denuder channel (trapping HONO species) and a non-denuder channel (in this case, HONO is detected by the NO<sub>x</sub> analyzer like NO<sub>2</sub>) prior to entering the NO<sub>x</sub> analyzer (Fig. 9(a)). HONO concentrations were obtained as the difference in the NO<sub>x</sub> signals from the two channels (Fig. 9(b)) [42, 27].



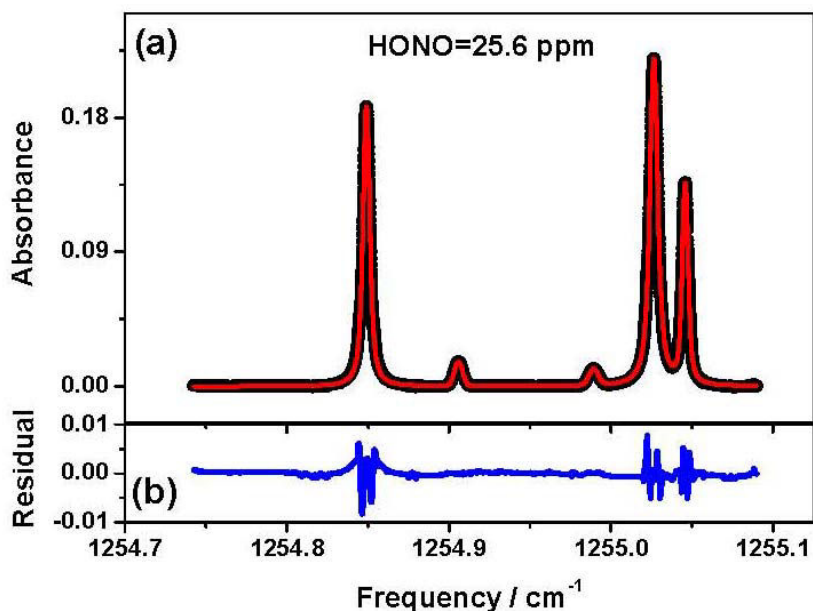
**Figure 9** Absolute HONO concentration determination (b) using a denuder in combination with a NO<sub>x</sub> analyzer (a). HONO concentration can be deduced from the difference in the chemiluminescence signal from the NO<sub>x</sub> analyzer without and with the carbonate denuder in the sampling line.

As the denuder method relies on removing acidic species by alkalic component (like Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), the capacity of the denuder hence HONO concentration measurement accuracy truly depends on HONO concentration and the alkalic coating. Correct HONO concentration could be deduced only when the sodium carbonate denuder could trap 100% HONO and without any residual of HONO reaching the NO<sub>x</sub> analyzer after the denuder filtering. The efficiency of the denuder used in the present work was carefully checked using absorption spectroscopy measurements. Figure 10 shows absorption spectra of gas sampled

after the denuder. As can be seen, the spectrum of  $\sim 70$  ppm HONO sampled after the denuder channel exhibits still absorption peaks, while the sample of 40 ppm HONO didn't present any absorption feature after filtered by the present denuder system, which validated our denuder system allowing correct determination of HONO concentration below 40 ppm.



**Figure 10** (a): HONO absorptions at different concentrations, sampled after the alkalic denuder. (b): Corresponding absorbances showing that HONO sample with concentration lower than 40 ppm might be totally trapped by the used denuder in the present work.

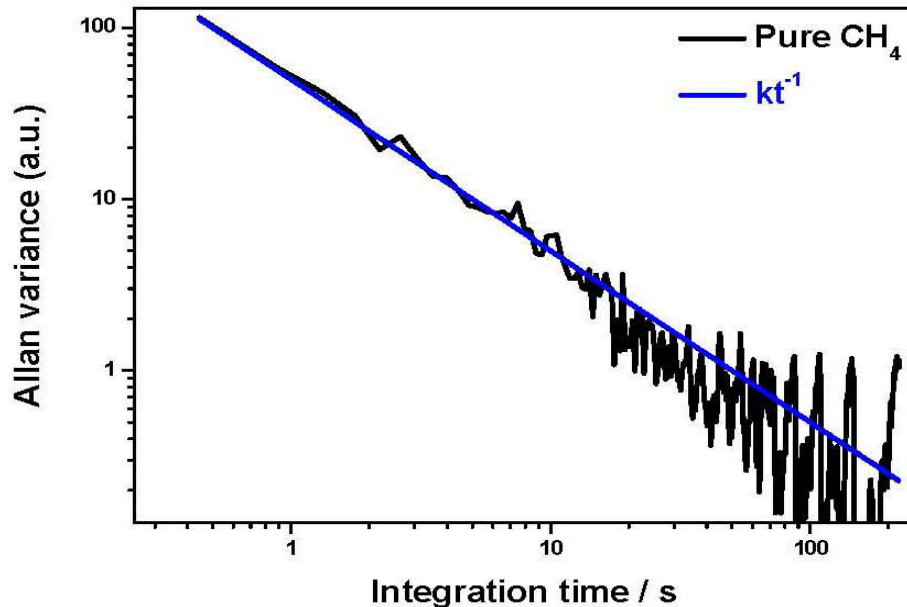


**Figure 11** (a) Direct absorption spectrum of the trans-HONO  $\nu_3$  band in the range of  $1254.8\text{-}1255.1\text{cm}^{-1}$  ( $A_v = 210$  with a scan rate of 2.5 kHz recorded at 18.68 mbar in a 125 m long absorption cell) used for revision of the line intensities reported in Ref. <sup>[30]</sup> and estimation of the detection sensitivity in terms of minimum detectable concentration. (b) Fit residual.

With concentration determined by the present denuder, the line intensities reported in Ref. [30] were revised. The HONO concentration determined using the line strength from Ref. [30] resulted in a concentration of 25.6 ppm while the denuder system provided a HONO concentration of 22 ppm. The discrepancy between two measurement methods was about 14% which indicated that further revision of HONO line intensity in laboratory is highly desirable.

#### 4.2. Allan variance analysis

Spectrum averaging is usually a very efficient approach for improving the detection sensitivity. In the common case of white noise, averaging  $N$  spectra allows one to reduce the noise by a factor of  $\sqrt{N}$ , until the limits of the spectrometer stability are reached. In order to determine the optimum averaging time, the overall system stability was studied by an Allan variance analysis [43] using  $\text{CH}_4$  sample in order to keep a constant concentration during the time series measurements. A second stage [44] Allan plot (black curve) is presented in Fig. 12 for time series measurements of pure  $\text{CH}_4$ . The associated  $kt^{-1}$  slope (blue line) indicates a white noise behavior of the instrument. As can be seen, the stability time of the present QCL instrument allowed signal averaging up to 100 s, which is mainly limited by the temperature and current stability of the current QCL controller.

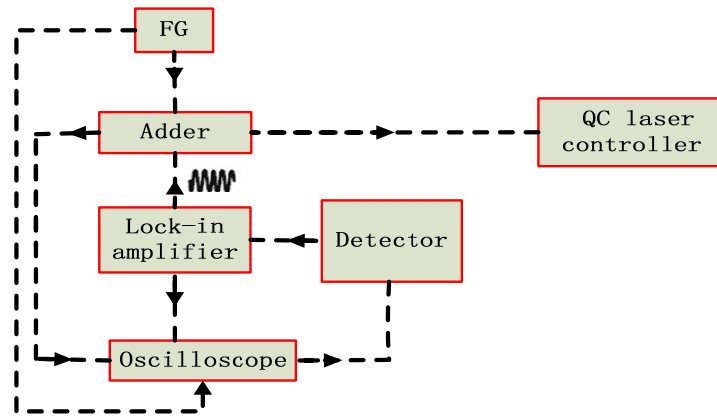


**Figure 12** Second stage Allan deviation plot (black) for time series measurements of pure  $\text{CH}_4$  associated with a  $\sim 1/t$  slope (blue) indicating a white noise behavior of the instrument.

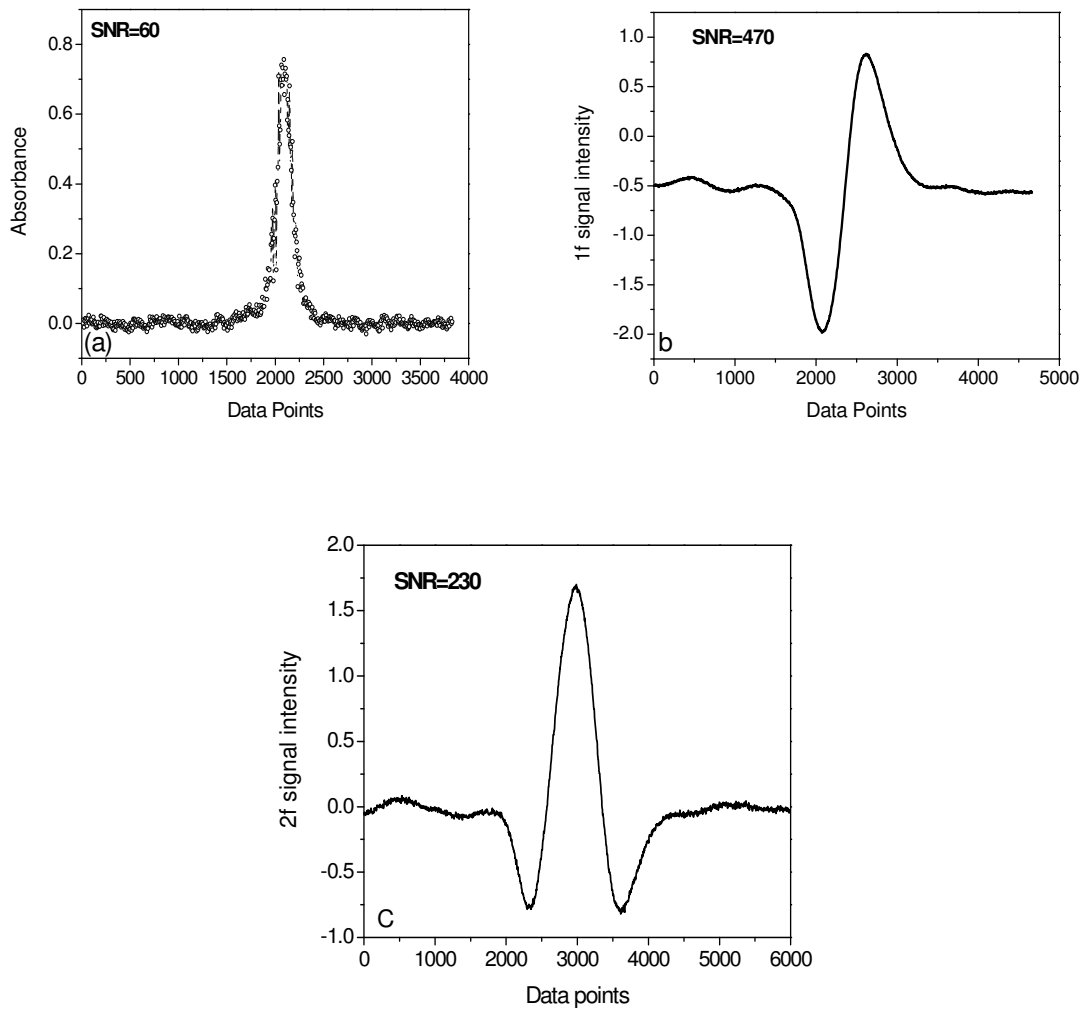
### 4.3. Wavelength modulation

Continuous wave quantum cascade lasers are becoming increasingly popular sources for high resolution molecular spectroscopy owing to their availability of high optical powers (from tens of mW to several Watts) <sup>[45, 46]</sup>, room temperature operation, and intrinsic narrow line-width <sup>[47]</sup>. These advantages make QCL fit very well for high sensitivity spectroscopy measurements in the mid-infrared spectral range. This region, in fact, represents a first choice for high sensitivity detection of many gas molecules, since their fundamental ro-vibrational transitions lay there. It is well known that the sensitivity of absorption measurements can be enhanced by using modulation techniques. For the purpose of improving the signal-to-noise ratio, and making the detection limit of HONO down to sub-ppb level, so that we can apply the QCL instrument to do trace measurement in the field.

In this part, we discuss in detail the application of such a commercially available DFB-QCL system in high resolution spectroscopy detection employing wavelength modulation (WM) spectroscopy. Wavelength-modulation spectroscopy is similar to direct absorption spectroscopy, except that the laser wavelength is additionally modulated with a rapid sinusoid (at frequency  $f$ ) wave <sup>[48, 49]</sup>. We performed wavelength modulation spectroscopy by directly modulating the injection voltage of the laser with a rapid sinusoidal modulation at a modulation frequency of 40 Hz (Figure 13). WM Spectroscopy was conducted at 18 kHz with modulation amplitude 38 mV and time constant 100 us. A function generator was used to provide a current ramp to tune the frequency. A sinusoidal modulation signal from a lock-in amplifier (Stanford Research Systems, SR830 DSP) was added to the current ramp for wavelength modulation <sup>[50]</sup>. Figure 14 shows the results of direct absorption, 1f and 2f WM spectrum after wavelength modulation, the SNR was improved about 4 and 8 times respectively. The SNR at different modulation frequencies was compared, which is displayed in Figure 13 (d). When the modulation frequency is 18 kHz, the SNR is the best. The corresponding  $1\sigma$  minimum detectable concentration (MDC) is found to be  $\sim 400$  ppt/Hz<sup>1/2</sup> after 1f WM spectroscopy, and is suitable for ambient HONO measurements.



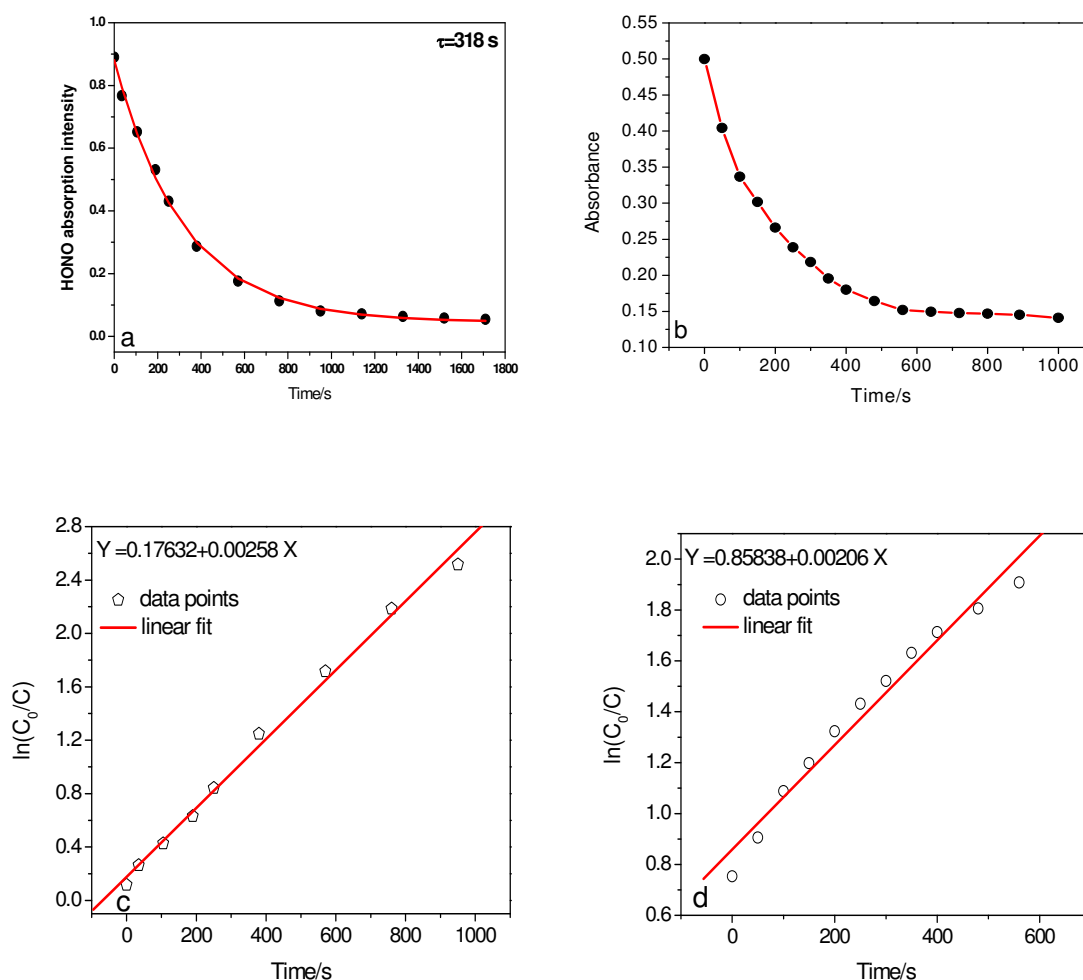
**Figure 13** Schematic diagram of the wavelength modulation system FG: Function generator



**Figure 14** (a): direct absorption signal of HONO (b) 1f absorption signal (c): 2f absorption signal

#### 4.4. HONO losses in a closed absorption cell

HONO is a kind of unstable gas. Its reactivity and solubility combined with the photolyzed capacity make it subject to sampling induced artifacts and losses. Even if the experiments were carried out in dark conditions, HONO absorption signals were not constant and decreased with the time (Fig. 15). In our work the cell was heated at about 30 °C to avoid the deposit of aqueous nitrous acid on the sampling cell wall and any artifact production due to heterogeneous reaction inside the cell. Wall effects on HONO losses in a closed absorption cell, made of borosilicate glass, were investigated. HONO concentration measurements have been carried out in static state using the HONO line centered at 1254.6838  $\text{cm}^{-1}$ . In order to avoid any “sampling” loss induced inaccuracy in the concentration measurements, high frequency scan at a rate of 2.5 kHz was employed.



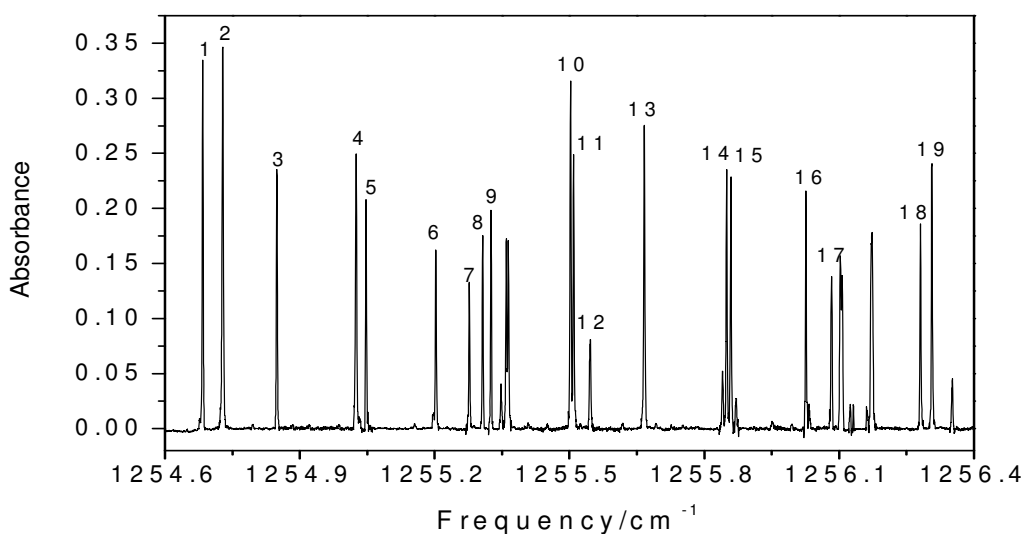
**Figure 15** Plots of HONO absorption intensity vs. time. (a) in the dark conditions (b) in the light conditions. Plots of  $\ln(C_0/C)$  vs. time (c) in the dark conditions (d) in the light conditions

A mean lifetime for the exponential decay of HONO concentration was about 318 s. In

order to minimize the wall surface effect, all concentration measurements were performed within a few seconds in the present work so that this relatively long decay time didn't affect our measurement accuracy.

HONO absorption spectra in the frequency range 1254.6-1256.4  $\text{cm}^{-1}$  is recorded with the room temperature continuous wave quantum cascade laser, and is shown in Figure 16. The experimental conditions of the absorption spectra are: temperature is 303 K and pressure is 1.4 Torr. In order to minimize absorption lines overlap, thereby maintain a high signal to noise ratio and selectivity, experiment is conducted in the conditions of low-pressure 1.4 Torr.

The main error in the determination of HONO  $S_T$  was the concentration calculation, and the concentration calculation is finished using the line intensities of a few absorption lines (1, 3, 4, 5, 6) in Figure 16. The integral areas of these lines was obtained through linetype fitting, and calculated the relative concentrations of these lines, then got the average of these concentrations.



**Figure 16** Trans-HONO absorption spectra. Experimental conditions: Scanning frequency 2.5 kHz, pressure 1.4 Torr, absorption path length 125 m,  $av= 50$ . The number indicates HONO absorption lines for which line strengths were measured.

According to the average concentration, the remaining dozen absorption lines intensities was obtained, here the error of the concentration calculation is about 11%, including the integral absorption area  $A_I$  (less than 1%), the optical absorption path length (0.16%), the gas pressure from pressure gauge (less than 1%).

The laser line width ( $3.37 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ) will introduce a systematic error of 1% to the peak absorption measurements. In summary, the total error in line intensity measurement is about 14%. Calculated 19 strong absorption lines intensities of HONO in the frequency range  $1254.6\text{-}1256.4 \text{ cm}^{-1}$  is shown in Table 4-1.

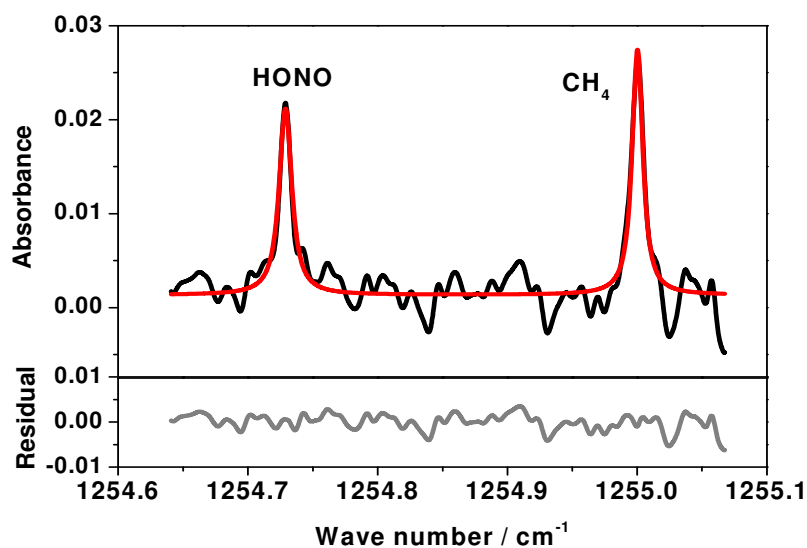
**Table 4-1** Calculated HONO absorption line strengths in the wavenumber range  $1254.6\text{-}1256.4 \text{ cm}^{-1}$

No.	Wavenumber ( $\text{cm}^{-1}$ )	$S_T$ ( $10^{-21} \text{ cm}$ )
1	1254.6838	$11.87 \pm 0.7$
2	1254.7288	$85.8 \pm 7$
3	1254.8489	$9.1 \pm 0.6$
4	1255.0255	$11.4 \pm 0.9$
5	1255.0474	$7.3 \pm 0.5$
6	1255.2025	$7 \pm 0.9$
7	1255.2793	$5.42 \pm 0.5$
8	1255.3114	$7.01 \pm 0.6$
9	1255.3306	$7.82 \pm 0.5$
10	1255.5019	$11.1 \pm 0.7$
11	1255.5092	$7.7 \pm 0.6$
12	1255.5458	$3.7 \pm 0.4$
13	1255.665	$8.67 \pm 0.6$
14	1255.8439	$6.46 \pm 0.5$
15	1255.8531	$6.24 \pm 0.4$
16	1256.019	$6.19 \pm 0.5$
17	1256.0762	$8.4 \pm 0.7$
18	1256.275	$7.27 \pm 0.6$
19	1256.3004	$9.83 \pm 0.7$

#### 4.5. Simultaneous in-door measurement of HONO and CH<sub>4</sub> in ambient air

Simultaneous in-door measurement of ambient HONO and CH<sub>4</sub> was performed in an air conditioned laboratory. The cell was heated at 303 K.





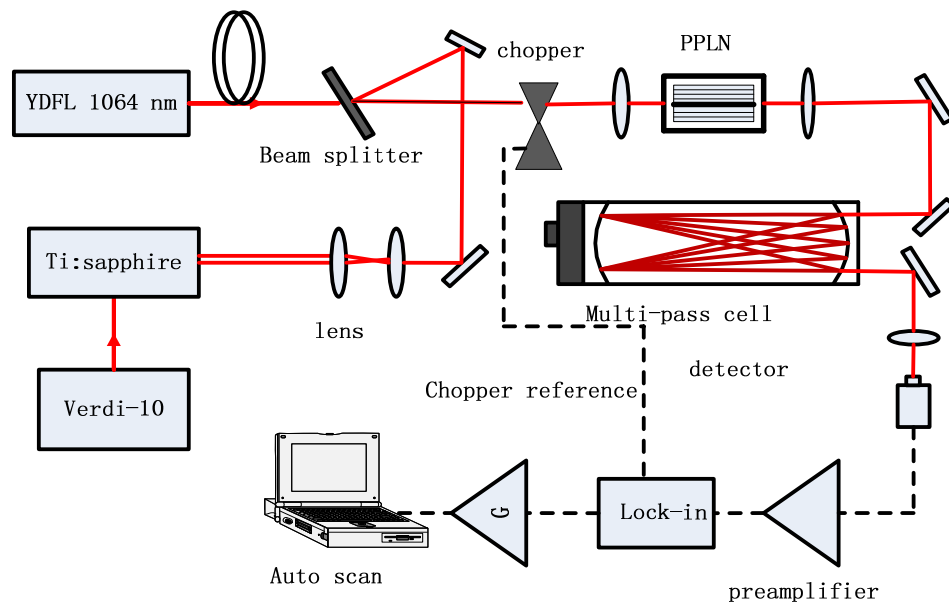
**Figure 17** Direct absorption spectrum ( $A_{\nu}=1$ ) of HONO and  $\text{CH}_4$  in ambient air, recorded at 36.68 mbar in a multi-pass cell with 125 m folded path length.

The concentration of HONO and  $\text{CH}_4$  in our laboratory is about 400 ppb and 1.5 ppm respectively. The concentration of HONO is high, maybe there are several reasons, one is the gas in the laboratory is contaminated, because we do the HONO experiments for several successive days, the bags we use for collecting gas there are tiny leak. The second is there is some errors in calculating the line-strength, but it is very small, in comparison with the leak.

Figure 17 shows the performance of the developed QCL instrument for use in simultaneous detection of HONO and  $\text{CH}_4$  in ambient air. Based on this experimental measurement, spectroscopic detection sensitivities ( $1\ \sigma$ ) in 1 second time intervals were found to be 396 pptv and 4 ppb for HONO and  $\text{CH}_4$  respectively. The detection limit could be further improved by using a longer integration time in combination with implementation of a longer absorption cell.

## 5. Difference Frequency Generation

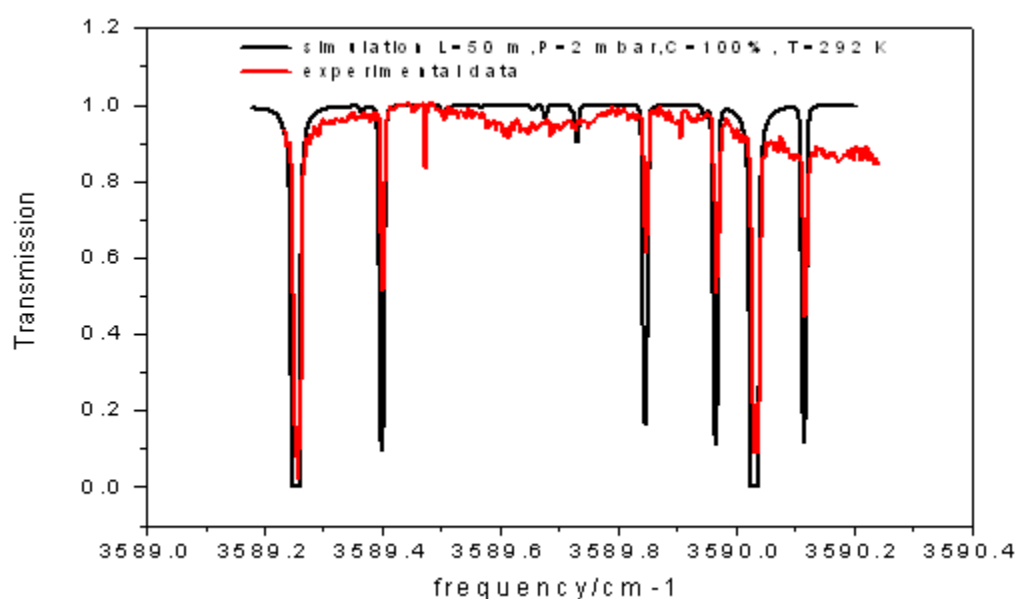
Nonlinear optical frequency conversion method broadens the coverage of the existing laser wavelength, provides a new wave band of coherent light, fills in the absence of continuous-wave tunable laser active materials which works at room temperature in the mid-infrared spectral region and is tunable in a wide range, offers an effective complement to the existing infrared tunable laser technology. In recent years, with the development of new nonlinear optical materials, phase-matching technology and near-infrared semiconductor laser technology, continuous -wave coherent infrared radiation sources based on nonlinear difference frequency generation have become possible. By difference frequency mixing visible and near-infrared laser in a nonlinear optical crystal, 3 to 20  $\mu\text{m}$  continuous wave mid-infrared coherent radiation sources can be obtained, and is applied in high-sensitivity trace gas detection with a variety of purposes.



**Figure 18** Schematic diagram of the DFG output system

This thesis presents a mid-infrared spectral detection system based on the nonlinear optical parametric methods, using two near-infrared semiconductor laser which works at room temperature as nonlinear difference frequency pumped seed light sources: a widely tunable external cavity diode laser as the signal source, while another high-power DFB

semiconductor laser as the pump source of the nonlinear conversion, the continuous wave mid-infrared coherent radiation from 3.2 to 3.7  $\mu\text{m}$  has been generated. HCl and the  $\text{CH}_2\text{O}$  gas detection was carried out using this system, and illustrated the value and potential of this system in the laser infrared spectroscopy detection technique. According to another HONO absorption band  $3590\text{ cm}^{-1}$  from references, another DFG system with the titanium sapphire laser and a Yb-doped fiber laser as the pump sources was designed (Figure 18), difference frequency output frequency calibration was finished using  $\text{CO}_2$  gas, the next step will be used for HONO measurements (Figure 19).



**Figure 19** absorption signals obtained in the experiments (red) and the absorption lines simulation from labview software (black)

## 6. Conclusions

The innovation points of this thesis can be summarized as follows: First, a complete HONO measurement system based on the 8  $\mu\text{m}$  ( $\sim 1255\text{ cm}^{-1}$ ) quantum cascade laser is designed and built, the system includes HONO gas generation part, HONO concentration calibration part and HONO spectra measurement part. The generated HONO concentration was quantified by means of a denuder system associated with a conventional  $\text{NO}_x$  analyzer. Second, in order to improve the sensitivity, wavelength modulation technique is carried out, obtaining the minimum detection limit of HONO in 1 s integration time is 400 ppt, is suitable for field measurements. Third, the wall loss effect of HONO due to the optical cell surface is studied and gets the reaction rate constants, the constants may contribute to HONO field measurements, especially the measurements using the absorption cell. Fourth, HONO and  $\text{CH}_4$  in the air are measured at the same time using this set of QCL devices, getting their indoor concentration are 116 ppb and 1.5 ppm, respectively, corresponding  $1\sigma$  detection limit in 1 s integration time are 396 ppt and 6 ppb, respectively. Fifth, according to another HONO absorption band  $3590\text{ cm}^{-1}$  from references, another set of difference frequency laser source is designed and used to detect HONO, and  $\text{CO}_2$  gas is used to do frequency calibration.

In both works, although we obtained some expected results, there is still some work need to be further improved, so we expect to develop the following work:

(1) data acquisition and analysis software of HONO gas measurement system based on the quantum cascade laser will be further improved, then the system will be applied to the field measurements;

(2) improving the control accuracy of the quantum cascade laser temperature controller module, thereby enhancing the stability of the spectrum measurement system, obtaining longer the average time to get higher detection sensitivity;

(3) measurements of several gases with strong absorption features in the atmosphere using the quantum cascade laser in the laser band:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ;

(4) HONO measurements in the  $3590\text{ cm}^{-1}$  band using difference frequency generation laser source.

## References

- [1] D. Perner, U. Platt. Detection of nitrous acid in the atmosphere by differential optical absorption. *Geophys. Res. Lett.*, **6** (1979) 917-920.
- [2] B. Alicke, A. Geyer, A. Hofzumahaus, F. Holland, S. Konrad, H.W. Pätz, J. Schafer, J. Stutz, A. Volz-Thomas, U. Platt. OH formation by HONO photolysis during the BERLIOZ experiment. *J. Geophys. Res.*, **108** (2003) 8247-8263.
- [3] U. Platt, B. Alicke, R. Dubois, A. Geyer, A. Hofzumahaus, F. Holland, M. Martinez, D. Mihelcic, T. Klupfel, B. Lohrmann, W. Patz, D. Perner, F. Rohrer, J. Schafer, J. Stutz. Free Radicals and Fast Photochemistry during BERLIOZ. *J. Atmos. Chem.*, **42** (2002) 359-394.
- [4] J. Kleffmann. Daytime sources of nitrous acid (HONO) in the atmospheric boundary layer. *Chem. Phys. Chem.*, **8** (2007) 1137-1144.
- [5] Hang Su, Yafang Cheng, Robert Oswald, Thomas Behrendt, Ivonne Trebs, Franz X. Meixner, Meinrat O. Andreae, Peng Cheng, Yuanhang Zhang, Ulrich Pöschl, Soil Nitrite as a Source of Atmospheric HONO and OH Radicals, *Science*, **333** (2011) 1616-1618.
- [6] P. Pagsberg, E. Bjergbakke, E. Ratajczak, A. Sillesen, Kinetics of the gas phase reaction  $\text{OH} + \text{NO} (+\text{M}) \rightarrow \text{HONO} (+\text{M})$  and the determination of the UV absorption cross sections of HONO, *Chem. Phys. Lett.*, **272** (1997) 383-390.
- [7] B.G. Heikes, A.M. Thompson, Effects of heterogeneous processes on  $\text{NO}_3$ , HONO, and  $\text{HNO}_3$  in the troposphere, *J. Geophys. Res.*, **88** (1983)10883-10895.
- [8] A. Febo, C. Perrino, Measurement of high concentration of nitrous acid inside automobiles, *Atmos. Environ.*, **29** (1995) 345-351.
- [9] M. Djehiche, A. Tomas, C. Fittschen, P. Coddeville, First Direct Detection of HONO in the Reaction of Methylnitrite ( $\text{CH}_3\text{ONO}$ ) with OH Radicals, *Environ. Sci. Technol.*, **45** (2010) 608-614.
- [10] A. Bongartz, J. Kames, F. Welter, U. Schurath, Near-UV Absorption cross sections and trans/cis equilibrium of nitrous acid, *J. Phys. Chem.*, **95** (1991) 1076-1082.
- [11] R.H. Kagann, A.G. Maki, Infrared absorption intensities of nitrous acid (HONO) fundamental bands, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **30** (1983) 37-44.
- [12] J. Kleffmann, P. Wiesen, Heterogeneous conversion of  $\text{NO}_2$  and NO on  $\text{HNO}_3$  treated soot surfaces: atmospheric implications, *Atmos. Chem. Phys.*, **5** (2005) 77-83.
- [13] L.D. Ziemba, J.E. Dibb, R.J. Griffin, C.H. Anderson, S.I. Whitlo, B.L. Lefer, B. Rappengluck, J. Flynn, Heterogeneous conversion of nitric acid to nitrous acid on the

- surface of primary organic aerosol in an urban atmosphere, *Atmos. Environ.*, **44** (2010) 4081-4089.
- [14] K.W. Wong, H.J. Oh, B.L. Lefer, B. Rappengluck, J. Stutz, Vertical profiles of nitrous acid in the nocturnal urban atmosphere of Houston, TX, *Atmos. Chem. Phys.*, **11** (2011) 3595-3609.
- [15] F. Costabile, A. Amoroso, F. Wang, Sub-mm particle size distributions in a suburban Mediterranean area. Aerosol populations and their possible relationship with HONO mixing ratios, *Atmos. Environ.*, **44** (2010) 5258-5268.
- [16] A. Winer, H. Biermann, T. Dinoff, L. Parker, M. Poe. Measurement of Nitrous Acid, Nitrate Radicals, Formaldehyde and Nitrogen Dioxide for the Southern California Air Quality Study by Differential Optical Absorption Spectroscopy. Final Report. Contract Number A6-146-32. California Air Resources Board, 1989.
- [17] T.W. Kirchstetter, R.A. Harley, D. Littlejohn. Measurements of nitrous acid in motor vehicle exhaust. *Environ. Sci. Technol.*, **30** (1996) 2843-2849.
- [18] R. Kurtenbach, K.H. Becker, J.A.G. Gomes, J. Kleffmann, J.C. Lorz, M. Spittler, P. Wiesen, R. Ackermann, A. Geyer, U. Platt. Investigations of emissions and heterogeneous formation of HONO in a road traffic tunnel. *Atmos. Environ.*, **35** (2001) 3385-3394.
- [19] G. Lammel, J. N. Cape. Nitrous acid and nitrite in the atmosphere. *Chem. Soc. Rev.*, **25** (1996) 361-369.
- [20] B. J. Finlayson-Pitts, L. M. Wingen, A. L. Sumner, D. Syomin, K. A. Ramazan. The heterogeneous hydrolysis of NO<sub>2</sub> in laboratory systems and in outdoor and indoor atmospheres: An integrated mechanism. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5** (2003) 223-242.
- [21] M. Ammann, E. Rossler, R. Strekowski, C. George. Nitrogen dioxide multiphase chemistry: Uptake kinetics on aqueous solutions containing phenolic compounds. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7** (2005) 2513-2518.
- [22] J. Kleffmann, K. H. Becker, P. Wiesen. Heterogeneous NO<sub>2</sub> conversion processes on acid surfaces: Possible atmospheric implications. *Atmos. Environ.*, **32** (1998) 2721-2729.
- [23] J. Kleffmann, T. Benter, P. Wiesen. Heterogeneous Reaction of Nitric Acid with Nitric Oxide on Glass Surfaces under Simulated Atmospheric Conditions. *J. Phys. Chem. A*, **108** (2004) 5793-5799.
- [24] R.M. Harrison, A.-M.N. Kitto. Evidence for a surface source of atmospheric nitrous acid. *Atmos. Environ.*, **28** (1994) 1089-1094.
- [25] J. Kleffmann, J. Heland, R. Kurtenbach, J. C. Lorz, P. Wiesen. A new instrument (LOPAP) for the detection of nitrous acid (HONO). *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **9** (2002):

48-54.

- [26] Tao Wu, Weidong Chen, Eric Fertein, Fabrice Cazier, Dorothée Dewaele, Xiaoming Gao, Development of an open-path incoherent broadband cavity enhanced spectroscopy based instrument for simultaneous measurement of HONO and NO<sub>2</sub> in ambient air, *Appl. Phys. B*, in press (2011) DOI: 10.1007/s00340-011-4818-3.
- [27] Y.Q. Li, J.J. Schwab, K.L. Demerjian, Fast time response measurement of gaseous nitrous acid using a tunable diode laser absorption spectrometer: HONO emission source from vehicle exhausts, *Geophys. Res. Lett.*, **35** (2008) L04803.
- [28] B.H. Lee, E.C. Wood, M.S. Zahniser, J.B. McManus, D.D. Nelson, S.C. Herndon, G.W. Santoni, S.C. Wofsy, J.W. Munger, Simultaneous measurements of atmospheric HONO and NO<sub>2</sub> via absorption spectroscopy using tunable mid-infrared continuous-wave quantum cascade lasers, *Appl. Phys. B*, **102** (2010) 417-423.
- [29] B.H. Lee, G.W. Santoni, E.C. Wood, S.C. Herndon, R.C. Miake-Lye, M.S. Zahniser, S.C. Wofsy, J.W. Munger, Measurement of nitrous acid in commercial aircraft exhaust at the alternative aviation fuel experiment, *Environ. Sci. Technol.*, **45** (2011) 7648-7654.
- [30] K.H. Becker, J. Kleffmann, R. Kurtenbach, P. Wiesen, Line strength measurements of trans-HONO near 1255 cm<sup>-1</sup> by tunable diode laser spectrometry, *Geophys. Res. Lett.*, **22** (1995) 2485-2488.
- [31] D. Yamano, A. Yabushita, M. Kawasaki, A. Perrin, Absorption spectrum of nitrous acid for the  $\nu_1+2\nu_3$  band studied with continuous-wave cavity ring-down spectroscopy and theoretical calculations, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **111** (2010) 45-51.
- [32] A. Febo, C. Perrino, M. Gherardi, R. Sparapani, Evaluation of a high-purity and high-stability continuous generation system for nitrous acid, *Environ. Sci. Technol.*, **29** (1995) 2390-2395.
- [33] W.S. Barner, L.M. Wingen, M.J. Lakin, T. Brauers, J. Stutz, B.J. Finlayson-Pitts, Infrared absorption cross-section measurements for nitrous acid (HONO) at room temperature, *J. Phys. Chem.*, **A104** (2000) 1692-1699.
- [34] J. Stutz, E.S. Kim, U. Platt, P. Bruno, C. Perrino, A. Febo, UV-visible absorption cross sections of nitrous acid, *J. Geophys. Res.* **105** (2000) 14585-14592
- [35] C.L. Ning, J. Pfab, Generation and 355 nm laser photodissociation of HONO and HONO-water clusters, *J. Phys. Chem.*, **A101** (1997) 6008-6014.
- [36] A. Dehayem-Kamadjeu, O. Pirali, J. Orphal, I. Kleiner, P.-M. Flaud, The far-infrared rotational spectrum of nitrous acid (HONO) and its deuterated species (DONO) studied by high-resolution Fourier-transform spectroscopy, *J. Mol. Spectrosc.*, **234** (2005) 182-189.

- [37] T. Gherman, D. Venables, S. Vaughan, A.A. Ruth, Incoherent broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy in the near-ultraviolet: application to HONO and NO<sub>2</sub>, *Environ. Sci. Technol.*, **42** (2008) 890-895.
- [38] A.S. Brust, K.H. Becker, J. Klemann, P. Wiesen, UV absorption cross sections of nitrous acid, *Atmos. Environ.*, **34** (2000) 13-19.
- [39] D. Yamano, A. Yabushita, M. Kawasaki, A. Perrin, Absorption spectrum of nitrous acid for the  $\nu_1+2\nu_3$  band studied with continuous-wave cavity ring-down spectroscopy and theoretical calculations, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **111** (2010) 45-51.
- [40] W.H. Chan, R.J. Nordstrom, J.G. Calvert, J.G. Shaw, Kinetic study of HONO formation and decay reactions in gaseous mixtures of HONO, NO, NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, and N<sub>2</sub>, *Environ. Sci. Technol.*, **10** (1976) 674-682.
- [41] A. Gratien, M. Lefort, B. Picquet-varrault, J. Orphal, J.-F. Doussin, J.-M. Flaud, Experimental intercomparison of the absorption cross-sections of nitrous acid (HONO) in the ultraviolet and mid-infrared spectral regions, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **110** (2009) 256-263.
- [42] Maria Eugenia Monge, Barbara D'Anna, Linda Mazri, Anne Giroir-Fendler, Markus Ammann, D. J. Donaldson, Christian George, Light changes the atmospheric reactivity of soot, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **107** (2010) 6605-6609.
- [43] P. Werle, R. Mücke, F. Slemr, The limits of signal averaging in atmospheric trace-gas monitoring by tunable diode-laser absorption spectroscopy, *Appl. Phys. B*, **57** (1993) 131-139.
- [44] Peter Werle, Tunable diode laser absorption spectroscopy: recent findings and novel approaches, *IR Phys. Technol.*, **37** (1996) 59-66.
- [45] S. Borri, S. Bartalini, P. Denatale, M. Inguscio, C. Gmachl, F. Capasso, D.L. Sivco, A.Y. Cho, Frequency modulation spectroscopy by means of quantum-cascade lasers, *Appl. Phys. B*, **85** (2006) 223-229.
- [46] C. Gmachl, F. Capasso, A. Tredicucci, D.L. Sivco, J.N. Baillargeon, A.L. Hutchinson, A.Y. Cho, High power and tunable single-mode quantum cascade lasers, *Mater. Sci. Eng. B* **75** (2000) 93-99
- [47] G. Hancock, J.H. van Helden, R. Peverall, G.A.D. Ritchie, R.J. Walker, Direct and wavelength modulation spectroscopy using a cw external cavity quantum cascade laser, *Appl. Phys. Letters*, **94** (2009) 201110.
- [48] G.B. Rieker, J.B. Jeffries, R.K. Hanson, Calibration-free wavelength-modulation spectroscopy for measurements of gas temperature and concentration in harsh



- environments, Appl. Opt., **48** (2009) 5546-5560.
- [49] J.T.C. Liu, J.B. Jeffries, R.K. Hanson, Wavelength modulation absorption spectroscopy with  $2f$  detection using multiplexed diode lasers for rapid temperature measurements in gaseous flows, Appl. Phys. B, **78** (2004) 503–511.
- [50] W. Zhao, X. Gao, W. Chen, W. Zhang, T. Huang, T. Wu, H. Cha, Wavelength modulated off-axis integrated cavity output spectroscopy in the near infrared, Appl. Phys. B, **86** (2007) 353–359.

分类号\_\_\_\_\_

密级\_\_\_\_\_

MDC \_\_\_\_\_

编号\_\_\_\_\_

# 中国科学院研究生院 博士学位论文

基于中红外现代光子仪器的痕量气体检测方法研究

崔小娟

指导教师 刘文清 研究员 中国科学院安徽光学精密机械研究所

陈卫东 教授 法国滨海大学

申请学位级别 博士 学科专业名称 光学

论文提交日期 2011年11月 论文答辩日期 2011年11月

培养单位 中国科学院合肥物质科学研究院

学位授予单位 中国科学院研究生院

答辩委员会主席 \_\_\_\_\_ 教授

## 声 明

本人呈交的学位论文，是在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果，所有数据、图片资料真实可靠。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本学位论文的研究成果不包含他人享有著作权的内容。对本论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确的方式标明。本学位论文的知识产权归属于培养单位。

本人签名：\_\_\_\_\_

日期：\_\_\_\_\_

# 基于中红外现代光子仪器的痕量气体检测方法研究

崔小娟

导师：刘文清、陈卫东

## 摘要

本论文主要包括两个部分：一是基于室温连续波量子级联激光器光源，设计并搭建了一套测量 HONO 气体的系统，然后用该系统进行了 HONO 气体的探测和研究。二是利用室温操作的宽调谐差频产生中红外激光器系统进行痕量气体(HCl, CH<sub>2</sub>O, HONO)的探测。

OH 自由基是光化学循环的主要物种之一，并对臭氧的形成有重要影响，从而导致所谓的“光化学烟雾”污染。OH 自由基同时也影响着大气中烃类的氧化能力。气态亚硝酸是清晨和白天 OH 自由基的一个主要来源。因此，亚硝酸直接影响大气的氧化能力，同时也间接推动了由于氧化过程而产生的二次污染物的形成。大气中亚硝酸浓度的精确测量需要仪器具备高的灵敏度和稳定性，以及好的时间和空间分辨率。本论文的主要工作之一就是设计一套以 8  $\mu\text{m}$  ( $\sim 1255 \text{ cm}^{-1}$ ) 连续波量子级联激光器为基础对 HONO 气体进行探测的装置。并利用由 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 NaNO<sub>2</sub> 发生化学反应而产生的 HONO 气体估算和描述该装置的灵敏度和特性。产生的 HONO 浓度由一个溶蚀器系统和一个 NO<sub>x</sub> 分析仪来量化。在该量子级联激光器频率范围内( $1254.6\text{-}1256.4 \text{ cm}^{-1}$ )，只能从文献中查阅到 HONO 的 5 条吸收线线强，因此测量了 HONO 用于进行痕量探测的吸收线以及其他吸收线的相对频率和线强，得到的十九条较强吸收线的线强范围大约在  $(3\text{-}90)\times 10^{-21} \text{ cm}$ 。用直接吸收光谱技术结合 125 m 的多次反射池对 HONO 进行了痕量探测。为了提高灵敏度，开展了波长调制技术的实验研究，得到 HONO 的最低探测浓度(SNR=1) 在 1 s 的积分时间内为 400 ppt，适合进行外场测量。研究了由光学池壁表面而导致的 HONO 的衰减效应并得到一个反应率常数，这

个常数可能有助于以后 HONO 的场测量，特别是用吸收池的测量。测量了实验室空气中的 HONO 和 CH<sub>4</sub>，得到它们的室内浓度分别为 116 ppb 和 1.5 ppm，相应的 1 s 积分时间内 1  $\sigma$  最小可以探测的浓度分别为 396 ppt 和 6 ppb。

论文的另一部分工作是利用一个室温操作的，宽调谐窄线宽中红外差频产生光源进行痕量气体的探测。该中红外差频产生系统是以准相位匹配为基础，利用两台近红外半导体激光器作为泵浦源，在 PPLN 晶体中进行差频，得到的相关中红外差频输出范围为 3.2  $\mu\text{m}$  到 3.7  $\mu\text{m}$ 。用该系统进行了 HCl 和 CH<sub>2</sub>O 气体探测，说明了该装置在工业和环境监测领域有一定的应用潜力。根据文献得到的 HONO 的另一个吸收带 3590  $\text{cm}^{-1}$ ，设计了另一套以钛宝石激光器和掺 Yb 光纤激光器作为泵浦源的差频光源系统，用 CO<sub>2</sub> 气体进行了差频输出光频率校准，下一步的工作是进行 HONO 气体测量实验。

关键词：量子级联激光器，亚硝酸，差频产生，中红外，痕量气体

# **Research of trace gases detection methods based on mid-infrared modern photonic instruments**

Xiaojuan CUI (Optics)

Directed by Prof. Wenqing LIU and Prof. Weidong CHEN

## **Abstract**

This thesis includes two parts: Development and application of a continuous-wave quantum cascade laser (CW-QCL) based instrument for measurements and study of nitrous acid and a broadly tunable mid-infrared laser system based on difference frequency generation (DFG) in periodically poled lithium niobate for trace gas (HCl, CH<sub>2</sub>O, HONO) monitoring.

The OH radical is one of the key species in photochemical cycles responsible for ozone formation, which can lead to the so-called "photochemical smog" pollution. The hydroxyl radical also drives the oxidation of hydrocarbons in the atmosphere. Gaseous nitrous acid (HONO) is a major source of the OH radical in the early morning and daytime. So HONO directly affects the oxidative capacity of the atmosphere and indirectly contributes to secondary pollutants which are products of that oxidation. High accurate and precise concentration measurement of the atmospheric HONO requires high sensitivity and stability, good temporal and spatial resolution. One part of this thesis has been firstly devoted to the design of an optical instrument based on a continuous-wave (CW) quantum cascade laser (QCL) operating at 8  $\mu\text{m}$  ( $\sim 1255\text{ cm}^{-1}$ ) for HONO detection. The sensitivity and specificity of the instrument were evaluated and described using HONO sample generated by chemical reaction of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NaNO<sub>2</sub>. The generated HONO concentration was quantified by means of a denuder system associated with a conventional NO<sub>x</sub> analyzer. Moreover, within the limits of the QCL frequency, only 5 absorption line intensities of HONO

can be found from the reference, so we measured the relative frequencies and line intensities of the remaining absorption lines especially the one which was used to do trace gas measurement. Line strengths of 19 stronger absorption lines observed are found to be around  $(3-90)\times 10^{-21}$  cm. Direct absorption spectroscopy technique combined with a 125 m multi-pass cell was applied to do trace gas detection of HONO. In order to improve the sensitivity, wavelength modulation technique was applied, the minimum detectable HONO concentration resulting in a noise-equivalent signal was found to be about 400 ppt in 1 second integration time and fit for field measurements. HONO losses resulted from the optical cell wall was experimentally investigated. The rate constant of HONO determined in the present work might be helpful for field measurements of HONO, especially the measurements using absorption cell. Finally, the QCL-based instrument developed in the present work has been evaluated with in-door simultaneous measurements of HONO and CH<sub>4</sub>. The concentration of the two species obtained in the laboratory were 116 ppb and 1.5 ppm, and the corresponding 1  $\sigma$  minimum detectable concentrations (MDC) in 1-second integration time are 396 ppt and 6 ppb for HONO and CH<sub>4</sub>, respectively.

The other part of this thesis is focused on highly sensitive trace gas detection employing a room-temperature, broadly tunable and narrow linewidth mid-infrared difference frequency generation laser source. The mid-infrared laser system is based on quasi-phase-matched (QPM) and DFG with a multi-grating temperature-controlled periodically poled LiNbO<sub>3</sub> (PPLN) crystal employing two near-infrared diode lasers as pump sources. The mid-infrared coherent radiation is tunable from 3.2  $\mu\text{m}$  to 3.7  $\mu\text{m}$ . Detection of HCl, CH<sub>2</sub>O has been carried out. According to the absorption band ( $3590\text{ cm}^{-1}$ ) of HONO from references, another DFG laser sources employing a Ti:Sapphire laser and a Yb fiber laser as pump sources was developed, and the output frequency calibration was carried out using pure CO<sub>2</sub> gas. HONO measurement in this wavelength range will be performed in the next work.

Key words: Quantum cascade laser, nitrous acid, difference frequency generation, mid-infrared, trace gas

## 目 录

摘 要.....	i
Abstract.....	iii
目 录.....	v
第一章 引言.....	1
1.1 研究背景与动机.....	1
1.1.1 大气中HONO的重要性.....	1
1.1.2 大气中HONO的来源.....	2
1.1.3 大气中HONO常用的测量方法.....	3
1.2 红外分子吸收光谱原理.....	6
1.2.1 分子光谱.....	7
1.2.2 红外分子吸收光谱.....	9
1.3 可调谐半导体激光吸收光谱原理.....	11
1.3.1 直接吸收光谱.....	11
1.3.2 波长调制原理.....	21
1.3.3 自平衡探测原理.....	22
1.3.4 中红外激光光源.....	23
1.4 本文研究内容.....	25
第二章 室温量子级联激光器亚硝酸气体检测实验系统设计.....	27
2.1 HONO气体测量系统.....	27
2.1.1 室温工作连续波量子级联激光器光源.....	28
2.1.2 吸收池.....	32
2.1.3 中红外探测器和系统噪声分析.....	35
2.2 HONO气体产生系统.....	39
2.3 HONO气体校准系统.....	41
第三章 室温工作连续波量子级联激光器亚硝酸气体检测方法研究.....	43



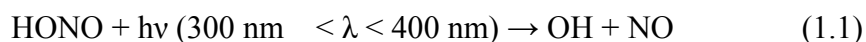
3.1 HONO光谱的测量 .....	43
3.2 HONO浓度的校准 .....	47
3.3 波长调制.....	51
第四章 基于连续波量子级联激光器的HONO吸收线强测量 .....	54
4.1 壁损失(wall loss)测量 .....	54
4.2 HONO吸收线线强测量 .....	55
4.3 谱线干扰问题.....	58
4.4 室内空气测量.....	60
第五章 中红外差频产生及光谱学应用.....	63
5.1 差频产生基本理论.....	63
5.2 差频中红外相干光源系统组成分析.....	70
5.2.1 信号光源.....	70
5.2.2 泵浦光源.....	71
5.2.3 PPLN晶体.....	72
5.3 DFG系统输出特性的实验研究.....	74
5.4 HCl和H <sub>2</sub> CO分子的高分辨光谱检测 .....	76
5.5 基于DFG的HONO光谱检测 .....	78
第六章 总结与展望.....	82
参考文献.....	85
博士在读期间发表论文情况.....	98
致 谢.....	101

## 第一章 引言

### 1.1 研究背景与动机

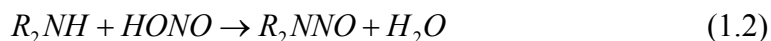
#### 1.1.1 大气中 HONO 的重要性

自从Perner and Platt(1979)<sup>[1]</sup>第一次明确的探测到大气中的HONO,人们才认识到HONO的光解产生了OH从而显著的提高了清晨的光氧化过程,这时其他的OH产生源如臭氧和甲醛的光解还很少<sup>[2,3]</sup>。清晨的OH自由基30%来源于在晚上积累的HONO的光解,在小于400 nm波长范围的紫外光照射下HONO分解产生OH自由基:



通常认为接近中午后, HONO由于强烈的光解反应无法积累,对OH的贡献因而可以忽略。很多最近的场研究显示出HONO不仅是清晨OH自由基最重要的产生源之一,而且也是白天OH自由基产生的主要源之一<sup>[4]</sup>。OH是光化学循环中产生臭氧并导致所谓的“光化学烟雾”污染的主要物种。同时OH也影响着大气中大多数污染物的氧化和排除能力。因此, HONO直接影响了大气的氧化能力并且间接导致了大气中二次污染物的产生。大气中HONO在城市中的浓度为0.1-10ppb之间。

HONO不仅作为OH自由基的主要源之一在对流层化学中起着重要的作用,而且对人体的健康也有很大的影响。HONO在空气中迅速地与仲胺反应形成影响人类健康的致癌物质-亚硝胺( $\text{R}_2\text{NNO}$ )<sup>[5-7]</sup>:



### 1.1.2 大气中 HONO 的来源

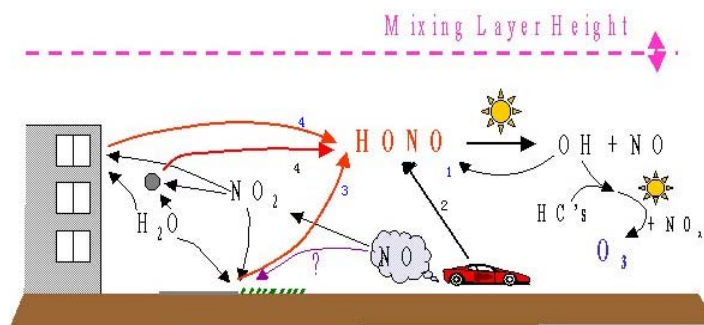


图 1.1 城市边界层 HONO 化学形成机制

1.均相反应, 2.直接排放, 3.煤烟表面形成, 4.非均相反应

尽管亚硝酸在大气化学中有着重要意义，而且了解它的源和汇对 OH 自由基估算是非常重要的，从而预测对气候和空气质量的影响。但是到目前为止它的形成机制还没有完全清楚。人们普遍认为 HONO 的来源大概有四种：(1)均相化学<sup>[8]</sup> (2)非均相化学<sup>[9]</sup> (3)煤烟表面形成<sup>[10,11]</sup> (4)直接排放<sup>[12,13]</sup>，见图 1.1。均相反应在夜间是不重要的，因为 OH 的浓度太低。它在白天的重要性到目前为止也没有被很好的了解，但是非均相形成和直接排放可能是夜间 HONO 的重要来源<sup>[14, 15]</sup>。

HONO的直接排放主要来自于燃烧过程，如石化燃料的燃烧过程，机动车尾气排放等。Winer等人<sup>[16]</sup>直接给出了HONO直接排放的证据：在1987年秋季的洛杉矶，从日出到午时的六个小时之间，HONO的浓度和二氧化氮的浓度或浓度的平方并未表现出相关性；然而，在这段时间内，HONO的浓度和CO、NO的浓度相关性很好。CO、NO也是一次燃烧排放物，由此就可推导出一次燃烧排放废气中HONO的量，推导结果显示总的氮氧化物中约有0.8%为HONO。由于在靠近尾气管周围大气中具有相对较高的氮氧化物浓度，而且氮氧化物会经过快速转换反应转换为HONO，所以测量HONO的直接排放量较为困难。除了机动车的直接排放外，燃气取暖、生物体燃烧过程也会产生HONO。直接排放只能部分解释大气中的HONO浓度，通过对隧道的研究，报道的平均HONO/NO<sub>x</sub>比值为0.3%(美国)<sup>[17]</sup>-0.8%（欧洲）<sup>[18]</sup>，都明显的低于晚间大气中测量的典型值2-10%<sup>[19]</sup>。

目前，国际上普遍认为HONO主要来源于非均相过程，即是NO<sub>2</sub>在潮湿的表

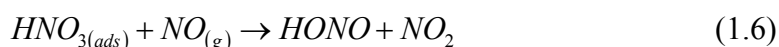
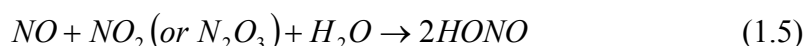
面上的非均相反应，但是确切的机制仍旧在讨论中。NO<sub>2</sub>与水的非均相反应



最初是根据烟雾腔的实验提出的<sup>[20]</sup>。最近的研究显示在大气条件下NO<sub>2</sub>在碳黑气溶胶表面的反应也很重要<sup>[21]</sup>：



另外两个非均相反应（1.5）和(1.6) 也被用来解释观察到的夜间大气中HONO和NO的相关性：



但是，两个近来的实验研究证明在大气条件下这两个反应都不重要<sup>[22, 23]</sup>。这也与在夜间经常观察到在缺少NO的情况下也有HONO形成的事实相吻合<sup>[24, 25]</sup>。

对HONO来说最重要的汇就是光解。尽管HONO的非均相反应已经在实验室中使用高浓度HONO来研究，但是它在大气中起的作用不是很大。

### 1.1.3 大气中 HONO 常用的测量方法

很好的理解HONO的源和汇要求一个灵敏度高的、有选择性的、快速的实时在线测量方法。与长寿命气体如温室气体相比，易反应的短寿命的气体浓度的无干扰的，准确的测量和光谱检测代表了一个真正的挑战，因为它们的寿命很短(1 to 100 s)，并且在大气中的浓度很低(例如对OH来说，浓度为10<sup>6</sup> molecules/cm<sup>3</sup>，相应于标准温度和气压下的0.1 ppt)。对HONO来说，有几个因素让准确测定HONO的浓度不是很容易。首先，它的易反应性和可溶性以及光解过程让它比较易于采样损失和产生干扰产物。其次，它是不稳定的并且到目前为止没有经过认证的参考气体存在。因此，在不同技术之间的相互比较经常表现出一些差异<sup>[26]</sup>。

从Platte和Perner 1979年首次观测到HONO以来，发展了很多检测方法来测量HONO。从方法的测量原理来看，这些方法主要可分为湿化学法和光谱法两类。湿化学法包括溶蚀器技术(Denuder)、化学发光法(Chemiluminescence)、长光程吸光光度法(LOPAP)等，光谱法包括紫外-光解离/激光诱导荧光法(UV-PF/LIF)、傅立叶变换红外光谱法(FTIR)、可调谐二极管激光光谱法(TDLAS)、差分光学吸收

光谱法(DOAS)、腔衰荡吸收光谱法(CRDS)、非相干宽带腔增强吸收光谱法(IBCCEAS)等。

### 1、溶蚀器技术(Denuder)

溶蚀器技术是一种相对简单和低成本的在线测量方法,它利用湿化学采样分析测量大气中的痕量气体和颗粒物。其原理为:当空气流通过采样器,由于气体和颗粒物的扩散特性不同,扩散速率小的颗粒物直接通过采样管,扩散速率高的气体通过采样管时被管壁上的特定涂层吸收。测量大气中的HONO时,通常在管壁涂上 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 。采样后的扩散管用去离子水过滤然后连接离子色谱仪进行分析。溶蚀器技术的优点是高灵敏度, Acker 报道的探测极限为5 ppt, 缺点是过长的测量时间(8-30min)和不可避免的一些干扰产物<sup>[27,28]</sup>。

### 2、化学发光法(Chemiluminescence)

商用的化学发光法的 $\text{NO}_x$ 分析仪也可以用来测量HONO。Kanda 等人<sup>[29]</sup>用 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液捕获大气中的HONO 后,将溶液通过玻璃螺旋管和抗坏血酸溶液混合,将 $\text{NO}_2^-$ 还原成NO,然后使用商用的化学发光 $\text{NO}_x$ 分析仪测量NO的浓度。空气中的干扰分子主要有 $\text{NO}_2$  和PAN,为了消除其干扰需要采用双重样系统。探测极限估计为0.11ppb。

### 3、长光程吸光光度法(LOPAP)

长光程吸光光度法(Long path absorption photometer)是基于湿化学采样和光度检测的方法。其原理主要为:将空气通过由磺胺和HCl组成的吸收液,磺胺立即与HONO形成重氮化合物。溶液经过去泡器后由蠕动泵泵进染色单元。在重氮化合物中添加n-(1-萘)乙二胺-二氢氯化物形成含氮染料。该染料的混合液在HPLC的作用下进入检测装置。检测单元有一条较长的聚四氟乙烯管作为吸收池,其折射率比染料低。可见光经过光纤耦合进吸收池,在管壁内多次反射后,出来的光由分光光度计接收并分析。LOPAP 的探测极限为3-50 pptv,测量时间为几分钟<sup>[30,31]</sup>。

### 4、紫外-光解离/激光诱导荧光法(UV-PF/LIF)

紫外-光解离/激光诱导荧光法是利用HONO光解生成OH自由基和NO的速率快,并且该反应对一定的波长有选择性。其原理为:采用Nd:YAG 激光器作为光解光源,同时将产生的OH基团从基态激发到电子态。处于激发态的分子通过

无辐射弛豫降落至第一电子激发态的最低振动能级,然后再以辐射弛豫的方式跃迁到基态中各个不同的振动能级,发出荧光。LIF 技术能实现实时测量,探测极限为15 ppt(1 min),潜在的干扰来自激光产生的OH<sup>[32]</sup>。

#### 5、傅立叶变换红外光谱法(FTIR)

傅立叶变换红外光谱法是测量气体分子在中红外波段的特征吸收光谱。而且最适合于测量高浓度的大气痕量气体,对典型的大气HONO浓度的测量不是很灵敏。FTIR 系统通常与怀特池结合来提高灵敏度,这些系统的探测极限在2~4 ppb,因此主要用于实验室测量或污染严重地区大气的测量<sup>[33,34]</sup>。

#### 6、差分光学吸收光谱法(DOAS)

差分光学吸收光谱法是利用某些气体污染物吸收紫外光及可见光的原理发展出的光学遥感技术<sup>[35]</sup>。DOAS 测量HONO 的吸收波段在350-380 nm,其中354 nm和368 nm 吸收最强,一般选择368 nm附近的吸收作为DOAS的测量波段。DOAS技术具有很高的探测灵敏度,84 ppt (5 min)。但是DOAS 测量的是大尺度范围内的平均浓度,对小尺度范围内浓度的变化无法测量;而且DOAS 不能在可见度低的条件下测量<sup>[36]</sup>。

#### 7、腔衰荡吸收光谱法(CRDS)

腔衰荡吸收光谱法是利用光学谐振腔增加有效吸收程长,从而提高探测灵敏度。Wang and Zhang 使用染料激光器的倍频光测量HONO在354.2 nm 处的吸收,探测极限为5 ppbv (15 s)<sup>[37]</sup>。腔衰荡吸收光谱技术的优点是高灵敏度(估计将来的可能达到的探测极限为0.1 ppbv),和快速的测量,从而可以实现实时在线测量;缺点是无法排除其他分子的干扰。

#### 8、非相干宽带腔增强吸收光谱法(IBCCEAS)

非相干宽带腔增强吸收光谱法是将宽带光源与光学谐振腔结合的方法,具有很多优点:高灵敏度,可同时监测多种分子等。Ruth 等人<sup>[38]</sup>报道了探测烟雾腔内产生的HONO,探测极限为4 ppbv(20 s)。Wu等人利用基本长度为1.85 m的光学高精度开放光路腔,得到的有效光路长度为2.8 km,用来探测大气中的HONO,在90 s的积分时间内达到的探测限为430 ppt<sup>[26]</sup>。缺点也是无法排除其他分子(NO<sub>2</sub>)的干扰。

#### 9、可调谐二极管激光光谱法(TDLAS)

激光的高单色性、方向性、高强度的优良特性,使得建立在二极管激光与多通池的可调谐二极管激光光谱吸收技术具有高选择性、高灵敏度、实时快速等优点。可调谐二极管激光器(TDL)的工作原理是通过测量被测气体分子的特征吸收来分析被测物质浓度。

Schiller 等人利用 HONO 分子在  $1263.4\text{ cm}^{-1}$  带的 R 支进行 HONO 测量,探测极限为 300 ppt (30 min)。Li 等人测量 HONO 在  $1713.5\text{ cm}^{-1}$  的吸收,探测极限为 200 ppt (1s)。B.H. Lee 等人开发了一个具有高灵敏度和高的光谱以及空间分辨率优点的双光束连续波量子级联激光器,结合一个 210 m 长的多通池来探测大气中的 HONO ( $1660\text{ cm}^{-1}$ )和  $\text{NO}_2$ ( $1604\text{ cm}^{-1}$ ),并且 1 s 的探测限分别为 300 ppt and 30 ppt。使用连续波量子级联激光器的优点是更高的模式稳定性,更高的激光器输出功率,可以在室温操作激光器和探测器,而不需要低温制冷,同时也让长期的场测量变为可能。最近,他们又将这套装置用在探测商业飞机燃料燃烧废气中的 HONO 实验上<sup>[39]</sup>,一个波长为  $8\text{ }\mu\text{m}$  的连续波量子级联激光器代替波长为  $6\text{ }\mu\text{m}$  的量子级联激光器,得到的 HONO,  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{N}_2\text{O}$  的 1s 探测限分别为 450 ppt, 1200 ppt 和 900 ppt。他们的研究,特征化了作为发动机功率,环境条件和燃料类型的函数的燃料系数,除了能够获得发动机化学性质外,也为这样的应用提供了一个有用的工具。

## 1.2 红外分子吸收光谱原理

痕量气体的高灵敏在线监测与分析在大气化学、环境监测、冶金化工、工业过程控制、气体泄漏中具有广泛的应用需求。但是,由于多数待测气体分子特征吸收谱的吸收强度较低,吸收线宽很窄,应用传统的测量方法实现高灵敏的实时在线监测非常困难,人们一直在寻找新的高灵敏气体分子的测量方法。

红外激光吸收光谱技术是近几年逐渐发展起来的一种高灵敏痕量气体检测技术,它是利用分子对红外辐射的“指纹”吸收特性结合红外激光器的单模、窄线宽和可调谐特性实现气体分子的定性和定量检测。基于近红外DFB激光器的激光吸收光谱在痕量气体测量上的不足之处是痕量气体在这个波段的吸收强度较弱,而且能够探测的气体种类有限,难以满足高灵敏的痕量气体探测需要;而中红外激光光源覆盖了大量气体的基频吸收带,气体的吸收强度高于近红外波段2~3个量级以上,检测灵敏度可以达到ppb~ppt量级,更加适合于痕量气体的高灵敏

检测。红外激光光谱方法在气体检测上的有效性取决于能否在3~20 μm基频振动带获得可利用的可调谐光源。

### 1.2.1 分子光谱

将电磁波按其频率（或波长）的高低为序排列，称为电磁波谱。电磁波的频谱范围是非常宽的，频率（或波长）跨度达10个数量级以上。整个频谱范围大致可以分成以下的几个频段：无线电波（或称为射频波，包括甚低频、低频、中频、高频和甚高频），微波（包括厘米波、毫米波和亚毫米波），光波（红外、可见和紫外），X射线和γ射线。光波是整个电磁波谱中的一个特殊波段，其长波段与微波段相接，短波段与X射线部分重叠。整个光波段分为红外、可见和紫外波段<sup>[40-42]</sup>。红外波段为780 nm-1000 μm，可见光波段为380 nm-780 nm，紫外波段为30-380 nm，其中波长短于200 nm称为真空紫外。

分子是由原子组成的，依靠原子间的相互作用力而形成化学键，并把原子结合在一起。参与化学键的主要是原子的外层电子，即价电子。形成分子后价电子的运动状态发生了很大的变化。分子之所以能够吸收或发射光谱，是因为分子中的电子在不同的状态中运动，同时分子自身由原子核组成的框架也在不停振动和转动。按照量子力学，分子的所有这些运动状态都是量子化的。分子在不同能级之间的跃迁以光吸收或光辐射形式表现出来，就形成了分子光谱。分子光谱与分子绕轴的转动、分子中原子在平衡位置的振动和分子内电子的跃迁相对应。分子光谱是提供分子内部信息的主要途径，根据分子光谱可以确定分子的转动惯量、分子的键长和键强度以及分子离解能等许多性质，从而可推测分子的结构。分子运动包括整体的平动，整个分子的转动，分子中原子在平衡位置的振动以及分子内电子的运动，分子的总能量  $E_{total}$  可看成是这些运动的能量之和<sup>[43]</sup>。

$$E_{total} = E_{el} + E_v + E_r + E_t \quad (1.7)$$

式中  $E_{el}$ ， $E_v$ ， $E_r$ ， $E_t$  分别代表电子能、振动能、转动能和平动能。除了平动能之外的前三项都是量化的，都属于一定的能级。因此，分子光谱一般有三种类型：转动光谱、振动光谱和电子光谱。与分子中电子能级间的跃迁对应的是电



子光谱,其谱带是粗结构,若还同时伴有转动态的变化,则得到谱带的精细结构。与同一电子能态的不同振动能级跃迁对应的是振动光谱。与同一电子能态、同一振动能级内的两个不同转动能级间跃迁相对应的是转动光谱。与同一电子能态的不同振动和转动能级变化相对应的是振转光谱。

分子光谱线的特征可以归纳如下(图1.2):

电子光谱:紫外与可见区域,  $E_e$ ,  $E_v$ ,  $E_t$ 都发生改变(能量:  $1\sim 20\text{ eV}$ );

振动光谱:近红外区域,  $E_v$ ,  $E_t$  发生改变(能量:  $0.05\sim 1\text{ eV}$ );

转动光谱:远红外至微波区域,  $E_t$ 发生改变(能量:  $10^{-4}\sim 0.05\text{ eV}$ )。

分子光谱产生于分子内部运动状态的变化。分子能态的跃迁会吸收或发射一定的能量,表现为一定频率 $\nu$ 的光子的吸收和发射,它们之间的关系满足玻尔频率条件:

$$\Delta E = E' - E'' = h\nu \tag{1.8}$$

式中 $h$ 是普朗克常数,  $E''$ 和 $E'$ 分别代表始态和终态的能量。

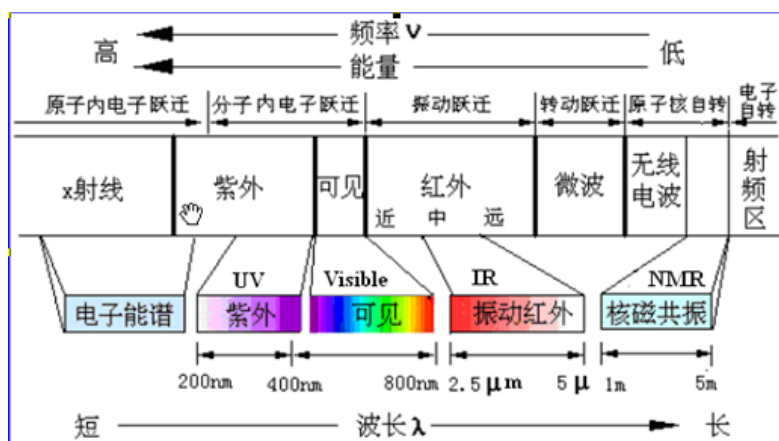


图1.2 光波谱区及能量跃迁相关图

### A. 分子转动

分子转动的红外光谱来源于红外光子与分子转动偶极距的相互作用。转动光谱可用于测定气体分子的转动惯量, 分子键长等。

### B. 分子振动

一个分子中的原子的位置是不固定,他们都受到不同的振动。振动分为伸展和弯曲两个主要类别。

a. 伸展: 在沿键轴的原子间距离的变化, 包括对称和不对称伸展(图1.3)。

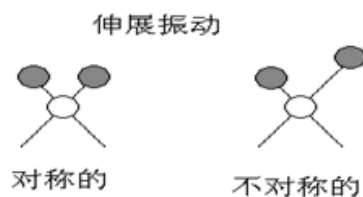


图 1.3 伸展振动

b. 弯曲：两个键之间的角度变化。有四种类型的弯曲(图 1.4)：摇动、剪切、摆动和扭转。

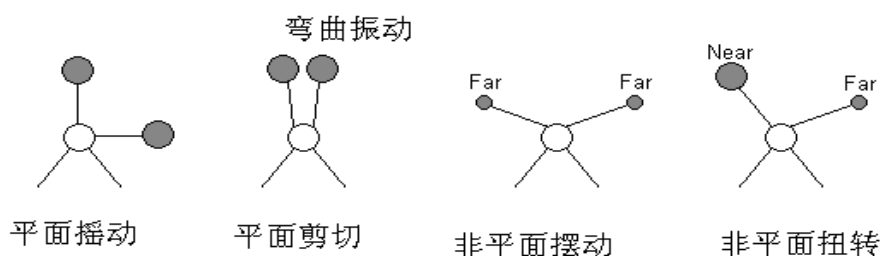


图 1.4 弯曲振动

### 1.2.2 红外分子吸收光谱

分子的振动能量比转动能量大，当发生振动能级跃迁时，不可避免地伴随着转动能级的跃迁，所以无法测量纯粹的振动光谱，而只能得到分子的振动-转动光谱，这种光谱称为红外吸收光谱。当样品受到频率连续变化的红外光照射时，分子吸收了某些频率的辐射，并由其振动或转动运动引起偶极矩的净变化，产生分子振动和转动能级从基态到激发态的跃迁，使相应于这些吸收区域的透射光强度减弱。记录红外光的百分透射比与波数或波长关系曲线，就得到红外光谱。

红外光谱是化合物分子振动时吸收特定波长的红外光而产生的。化学键振动所吸收的红外光的波长取决于化学键动力常数和连接在两端的原子折合质量，也就是取决于分子的结构特征。这就是红外光谱测定化合物结构的理论依据。红外光谱作为“分子的指纹”广泛用于分子结构和物质化学组成的研究。根据分子对红外光吸收后得到谱带频率的位置、强度、形状以及吸收谱带和温度、聚集状态等的关系便可以确定分子的空间构型，求出化学键的力常数、键长和键角。从光谱分析的角度看主要是利用特征吸收谱带的频率推

断分子中存在某一基团或键，由特征吸收谱带频率的变化推测临近的基团或键，进而确定分子的化学结构，当然也可由特征吸收谱带强度的改变对混合物及化合物进行定量分析。

红外光谱在可见光区和微波光区之间，波长范围约为  $0.78 \sim 1000 \mu\text{m}$ ，根据仪器技术和应用不同，习惯上又将红外光区分为三个区：近红外光区( $0.78 \sim 2.5 \mu\text{m}$ )，中红外光区( $2.5 \sim 25 \mu\text{m}$ )，远红外光区( $25 \sim 1000 \mu\text{m}$ )。

近红外光区的吸收带主要是由低能电子跃迁、含氢原子团(如  $\text{O—H}$ 、 $\text{N—H}$ 、 $\text{C—H}$ )伸缩振动的倍频吸收等产生的。

大量气体的基频吸收带出现在中红外光区。由于基频振动是红外光谱中吸收最强的振动，能很好地反映分子内部所进行的各种物理过程以及分子结构方面的特征，对解决分子结构和化学组成中的各种问题最为有效，更加适合于痕量气体的高灵敏检测。所以该区最适于进行红外光谱的定性和定量分析。中红外光谱法又简称为红外光谱法。

远红外光区的吸收带主要是由气体分子中的纯转动跃迁、振动-转动跃迁、液体和固体中重原子的伸缩振动、某些变角振动、骨架振动以及晶体中的晶格振动所引起的。由于低频骨架振动能很灵敏地反映出结构变化，所以对异构体的研究特别方便。此外，还能用于金属有机化合物(包括络合物)、氢键、吸附现象的研究。但由于该光区能量弱，除非其它波长区间内没有合适的分析谱带，一般不在此范围内进行分析。

红外光谱法主要研究在振动中伴随有偶极矩变化的化合物(没有偶极矩变化的振动在拉曼光谱中出现)。因此，除了单原子和同核分子如  $\text{Ne}$ 、 $\text{He}$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2$  等之外，几乎所有的有机化合物在红外光谱区均有吸收。除光学异构体，某些高分子量的高聚物以及在分子量上只有微小差异的化合物外，凡是具有结构不同的两个化合物，一定不会有相同的红外光谱。通常红外吸收带的波长位置与吸收谱带的强度，反映了分子结构上的特点，可以用来鉴定未知物的结构组成或确定其化学基团；而吸收谱带的吸收强度与分子组成或化学基团的含量有关，可用以进行定量分析和纯度鉴定。由于红外光谱分析特征性强，气体、液体、固体样品都可测定，并具有用量少，分析速度快，不

破坏样品的特点。因此，红外光谱法不仅与其它许多分析方法一样，能进行定性和定量分析，而且该法是鉴定化合物和测定分子结构的最有用方法之一。

产生红外吸收的条件：

- (1) 辐射光子具有的能量与发生振动跃迁所需的跃迁能量相等；
- (2) 辐射与物质之间有耦合作用。

### 1.3 可调谐半导体激光吸收光谱原理

可调谐半导体激光吸收光谱（TDLAS）从信号检测方法上分为直接吸收、波长调制、频率调制和近几年发展起来的平衡探测技术，从原理上讲平衡探测是属于直接吸收的探测方法，而其灵敏度又比传统的直接吸收高得多，并且可以与调制光谱技术相结合得到更高的检测灵敏度

#### 1.3.1 直接吸收光谱

##### 1. 基于直接吸收的浓度测量

物质对光吸收的定量关系很早就受到了科学家的注意并进行了研究。皮埃尔·布（Pierre Bouguer）和约翰·海因里希·朗伯（Johann Heinrich Lambert）分别在 1729 年和 1760 年阐明了物质对光的吸收程度和吸收介质厚度之间的关系；1852 年奥古斯特·比尔（August Beer）又提出光的吸收程度和吸光物质浓度也具有类似关系，两者结合起来就得到有关光吸收的基本定律——布格—朗伯—比尔定律，简称比尔—朗伯定律。

比尔-朗伯定律是光吸收的基本定律，适用于所有的电磁辐射和所有的吸光物质，包括气体、固体、液体、分子、原子和离子。比尔-朗伯定律是吸光度法、比色分析法和光电比色法的定量基础。

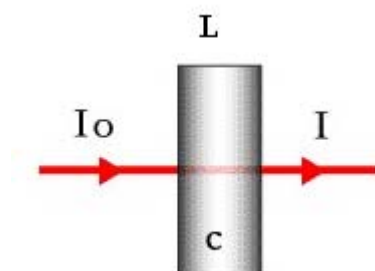


图1.5 比尔-朗伯定律示意图

一束单色光 $I_0$ 照射于一吸收介质表面，在通过一定厚度 $L$ 的介质后，由于介质吸收了一部分光能，透射光 $I$ 的强度就要减弱（图 1.5）。吸收介质的浓度愈大，介质的厚度愈大，则光强度的减弱愈显著，其关系为：

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp(-\sigma(\nu)NL) \quad (1.9)$$

其中 $\sigma(\nu)$ 为分子的吸收截面， $N$ 为分子数密度。在弱吸收情况下( $\sigma(\nu)L \ll 1$ )，吸收介质对光强的吸收可以近似的表示为：

$$\Delta I(\nu) = I_0(\nu)\sigma(\nu)NL \quad (1.10)$$

即可认为吸收介质对光强的吸收正比于气体的浓度。

基于比尔-朗伯定律，气体分子在频率 $\nu$ 的直接吸收 $A(\nu)$ 可以表示为：

$$A(\nu) = \ln\left(\frac{I_0}{I(\nu)}\right) = N\sigma(\nu)L \quad (1.11)$$

其中 $I_0(\nu)$ 为入射光的强度， $I(\nu)$ 为透射光的强度， $N$ 为吸收的分子数，单位是[molecules/cm<sup>3</sup>]， $\sigma(\nu)$ 是与频率有关的吸收横截面[cm<sup>2</sup>/molecule]， $L$ 是吸收路径长度[cm]。积分吸收 $A_t$  [cm<sup>-1</sup>]可以表示为：

$$A_t = \int A(\nu)d\nu = \int \ln(I_0(\nu)/I(\nu))d\nu = NL \int \sigma(\nu)d\nu = NLS \quad (1.12)$$

其中 $S = \int \sigma(\nu)d\nu$ ，为分子吸收线强[cm<sup>-1</sup>/(molecule×cm<sup>-2</sup>)]。

吸收分子浓度（ppb）可由下式决定：

$$C[\text{ppb}] = \frac{N}{N_T} \times 10^9 = \frac{A_t P_0 T}{N_L P T_0 L S} \times 10^9 \quad (1.13)$$

其中 ppb 是气体的体积浓度，体积浓度是用每立方米的大气中含有污染物的体积数(立方厘米)或(ml/m<sup>3</sup>)来表示，常用的表示方法是 ppm，即 1 ppm=1 立方厘米/立方米=10<sup>-6</sup>。除 ppm 外，还有 ppb 和 ppt，ppb=10<sup>-3</sup>\*ppm=10<sup>-9</sup>，ppt=10<sup>-6</sup>\*ppm=10<sup>-12</sup>。N<sub>L</sub>=2.6868×10<sup>19</sup> molecules/cm<sup>3</sup> 为洛施密特数 (Loschmidt number)，温度 T<sub>0</sub>=273.15 K，压力 P<sub>0</sub>=760 Torr。

1σ 最小可以探测的浓度 C<sub>min</sub> [ppb]由下式决定：

$$C_{\min} [\text{ppb}] = C [\text{ppb}] / \text{SNR} \quad (1.14)$$

在腔增强吸收光谱方法中（例如相关宽带腔增强光谱(IBCCEAS)和离轴积分腔输出光谱(OA-ICOS)），每立方厘米的吸收分子数  $N$  可以表示为<sup>[44]</sup>：

$$N = \frac{1 - R(\lambda)}{\sigma(\lambda) \times d} \left( \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} - 1 \right) \quad (1.15)$$

其中  $R$  是腔镜反射率， $d$  是两个腔镜之间的距离。

在腔衰荡光谱（CRDS）中， $N$  可以表示<sup>[45]</sup>：

$$N = \frac{1}{c\sigma(\lambda)} \times \left( \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad (1.16)$$

在这种光谱中，浓度是由腔的衰减时间  $\tau$  和  $\tau_0$  决定的， $\tau$  和  $\tau_0$  分别是腔中有和没有吸收介质时的衰减时间。

在宽带吸收里，用多变量拟合程序做多组分拟合，通过在测量的吸收光谱上对所需要的分子进行吸收横截面拟合来得到所有物种的浓度。

在图1.5中，强度为  $I_0$ ，频率为  $\nu$  的单色激光，通过长度为  $L$  的吸收介质后，在接收端测得的强度为  $I$ ，设  $T(i)$  为透过率，则有：

$$T_i = \left( \frac{I}{I_0} \right) \nu = \exp \left( - \int_{\nu} k_{\nu}(x) dx \right) \quad (1.17)$$

光谱吸收系数  $k_{\nu}$  在  $K$  种痕量气体的多组分情况下，包括了  $N_j$  重叠跃迁。

$$k_{\nu} = P \sum_{j=1}^K X_j \sum_{i=1}^{N_j} S_{i,j}(T) \Phi_{i,j} \quad (1.18)$$

$P$  为压力， $X_j$  为气体  $j$  的浓度(摩尔份数)，气体  $j$  的某种分子能级跃迁  $i$  时的吸收线线强和线型。线强是温度的函数，线型与压力有关。分子的吸收线线强可以用在标准温度  $T_0$  下测得的线强  $S(T_0)$  表示，吸收线强度与温度  $T$  的关系可以用下面的公式描述<sup>[46,47]</sup>：

$$\frac{S(T)}{S(T_0)} = \frac{Q(T_0) [1 - \exp(-c_2 \nu_0 / T)] \exp(-c_2 E_i / T)}{Q(T) [1 - \exp(-c_2 \nu_0 / T_0)] \exp(-c_2 E_i / T_0)} \quad (1.19)$$

其中  $T_0 = 296 \text{ K}$ ， $\nu_0$  是吸收线在低能态和高能态之间的跃迁频率， $c_2$  是第二次辐射常数  $= hc/k = 1.4388 \text{ cm.K}$ ， $c$ ,  $h$ ,  $k$  分别是真空中的光速，普朗克常数和波尔兹曼常数。 $Q$  是摩尔分子量函数， $E_i$  为分子处于低能态时的能量。可以用下面多项

式拟合得到:

$$Q(T) = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (1.20)$$

分子吸收光谱的线宽和线型<sup>[48]</sup>的存在, 是因为分子吸收或发射的线光谱频率严格说它并不是单色的, 即当使用分辨率极高的分光仪器, 所观察到吸收或发射强度, 仍是以  $\nu_0 = \frac{E_2 - E_1}{h}$  为中心的光谱分布, 如图1.6所示, 称  $\nu_0$  附近的函数  $I(\nu)$  为谱线的线型。在强度下降到一半时, 所对应的频率间隔  $\Delta\nu = |\nu_2 - \nu_1|$  称为谱线的全半值宽度, 简称谱线线宽或谱线半宽 (FWHM)。假设谱线中心位置  $\nu_0$ 、线宽  $\gamma$ 、线强度  $S$ 、线型函数  $f(\nu - \nu_0)$ , 则吸收线在频率  $\nu$  处的吸收截面为:

$$\sigma(\nu) = S \cdot f(\nu - \nu_0) \quad (1.21)$$

线型函数满足归一条件  $\int_{-\infty}^{+\infty} f(\nu - \nu_0) d\nu = 1$ ; 从而  $S = \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma(\nu) d\nu$ 。

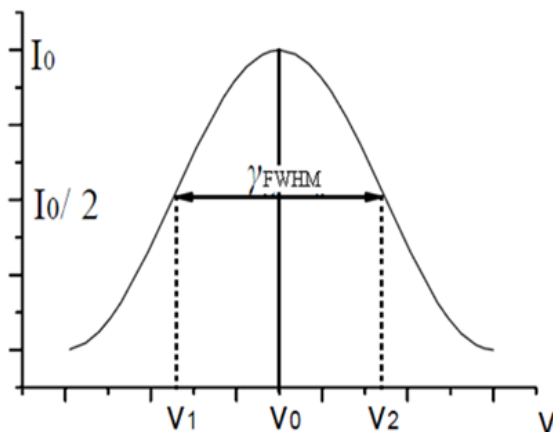


图1.6 吸收线线型、线宽意图

线型函数的具体形式决定于谱线的加宽机理。在地球大气条件下, 分子谱线形状主要由辐射衰减、多普勒效应、分子碰撞等因素确定的。下面介绍一些在高分辨光谱的线参数测量中常用的谱线数学模型以及其适用范围。

### (1) 洛伦兹(Lorentz)线型

洛伦兹线型依赖于气体压力, 在高压下, 主要是碰撞加宽, 线型为洛伦兹线型, 可以用以下公式表示:

$$\sigma_L(\nu) = \sigma_L(\nu_0) \frac{1}{1 + 4 \left( \frac{\nu - \nu_0}{2\gamma_L} \right)^2} \quad (1.22)$$

其中  $\sigma_L(\nu_0)$  是吸收谱线的洛伦兹截面:

$$\sigma_L(\nu_0) = \frac{S}{\gamma_L} \left( \frac{1}{\pi} \right) \quad (1.23)$$

将公式(1.23)带入洛伦兹线型函数, 则公式(1.22)可以表示为:

$$\sigma_L(\nu) = \frac{S}{\pi} \cdot \frac{\gamma_L}{(\nu - \nu_0)^2 + \gamma^2} \quad (1.24)$$

其中,  $\gamma_L$  为洛伦兹半宽(HWHM),  $\nu_0$  是谱线的中心频率,  $\gamma_L$  随压力P和温度T的变化而变化, 三者之间近似有下面的关系:

$$\gamma_L = \gamma_{L0} \left( \frac{P}{P_0} \right) \sqrt{\frac{T_0}{T}} \quad (1.25)$$

其中  $\gamma_{L0}$  是  $\gamma_L$  在标准状况(0°C, 1atm)下的值( $T_0, P_0$ )。

## (2) 多普勒(Doppler)线型

当采样的压力降低时,线宽开始减小。当压力减小到几个毫巴时,是多普勒展宽。处于热平衡态中的气体分子的速率分布符合Maxwell-Boltzmann分布率, 根据Doppler 效应, 不同的速度导致不同的多普勒频率位移; 同时如果每一个分子的平动速度不变, 这种情况下的谱线模型由Gauss 函数表示,

$$\sigma_D(\nu) = \frac{1}{\gamma_D} \left[ \frac{(\ln 2)}{\pi} \right]^{\frac{1}{2}} \exp \left[ -\frac{(\nu - \nu_0)^2 \ln 2}{\gamma_D^2} \right] \quad (1.26)$$

其中  $\gamma_D$  为谱线的多普勒半宽 (HWHM) :

$$\gamma_D = \frac{\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2RT \cdot \ln(2)}{M}} = 3.581 \times 10^{-7} \cdot \sqrt{\frac{T}{M}} \cdot \nu_0 \quad (\text{cm}^{-1}) \quad (1.27)$$

T 和M 分别表示温度和分子质量, c是光速。由此可见, 光谱线的多普勒展宽与绝对温度的平方根成正比, 与原子量的平方根成反比, 同时也可以看出多普勒线宽的宽度与波长也成正比关系。

除了公式 (1.26) 以多普勒半宽度表示的高斯线型外, 常见的还有用多普勒全宽度表示的线型, 如下面公式所示:

$$\sigma_D(\nu) = \frac{2S}{W_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left[ -\frac{4(\nu - \nu_0)^2 \ln 2}{W_D^2} \right] \quad (1.28)$$



其中  $W_D = 2\gamma_D$  是多普勒全宽度。

大多数分子的吸收线型在10 Torr压力以下被认为是多普勒线型。多普勒半宽度强烈的依赖于谱线中心频率和温度。

### (3) 福依特 (Voigt) 线型

对于TDLAS 来说,最适合的采样压力选择应该是灵敏度(在高压下最好)和选择性(在低压下最好)的一个折中考虑:洛伦兹线宽和多普勒线宽相当(一般在10~50 毫巴)。在这样的压力范围内线型为洛伦兹线型和多普勒线型的卷积,称之为福依特 (Voigt) 线型<sup>[49]</sup>。高斯线型谱线的中央区域较宽,但两侧下降较快,而洛伦兹线型则相反,它的谱线的两翼展开很远。Voigt线型在高压下趋向 Lorentzian线型( $x=1$ ),而在低压下趋于Gauss线型( $x=0$ ),是光谱线型的一般表达式。如图1.7所示为以上所述三种线型的谱线。

福依特表达式<sup>[50]</sup>为:

$$\sigma(x, y) = A \frac{y}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-t^2)}{y^2 + (x-t)^2} dt = A \operatorname{Re}[W(x, y)] \quad (1.29)$$

其中  $W(x, y) = \frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-t^2)}{x + iy - t} dt$ ,  $A = \frac{S\sqrt{\ln 2}}{\gamma_D \sqrt{\pi}}$ ,  $y = \sqrt{\ln 2} \frac{\gamma_L}{\gamma_D}$ ,  $x = \sqrt{\ln 2} \frac{\nu - \nu_0}{\gamma_D}$ ,  $\gamma_D$  和  $\gamma_L$  分别为多普勒半宽和洛伦兹半宽( $\text{cm}^{-1}$ ),  $S$ 为线强( $\text{cm}^{-2}$ ),  $\nu_0$ 为吸收线的中心波数( $\text{cm}^{-1}$ )。

由于福依特表达式(1.29)计算很复杂,通常使用由Whiting<sup>[51]</sup>报道的,随后Brassington<sup>[52]</sup>进一步发展的福依特近似表达式:

$$\sigma(\nu) = \sigma_\nu(\nu_0) \left\{ (1-x) \exp(-0.693y^2) + \frac{x}{1+y^2} + (\Delta) \right\} \quad (1.30)$$

上式中  $(\Delta) = 0.016(1-x)x \left[ \exp(-0.0841y^{2.25}) - \frac{1}{1+0.0210y^{2.25}} \right]$ ,  $x = \gamma_L / \gamma_D$ ,

$y = |\nu - \nu_0| / \gamma_\nu$ ,  $\sigma_\nu(\nu_0) = \frac{S}{2\gamma_\nu (1.065 + 0.447x + 0.058x^2)}$  是Voigt半宽,用下面的公

式表示:

$$\gamma_\nu = 0.5346\gamma_L + (0.2166\gamma_L^2 + \gamma_D^2)^{1/2} \quad (1.31)$$

式中  $\sigma_\nu(\nu_0)$  表示谱线中心的吸收截面，可以用下式表示：

$$\sigma_\nu(\nu_0) = \frac{S}{2\gamma_\nu(1.065 + 0.447x + 0.058x^2)} \quad (1.32)$$

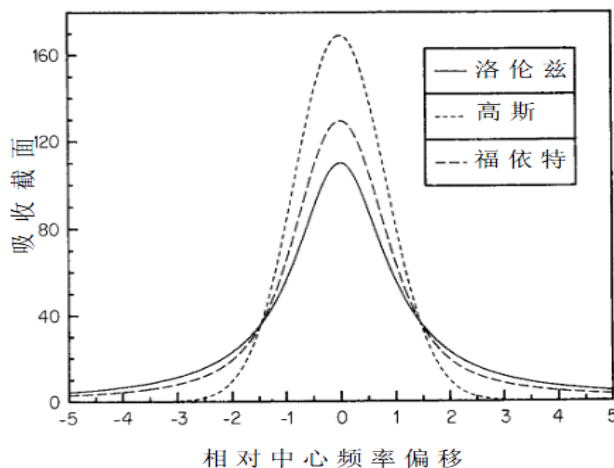


图1.7 洛伦兹、高斯和福依特线型比较

在吸收光谱测量中，痕量气体的数量通过两种方法决定，一是使用一个有效的校准标准，二是用理论吸收线型模型对光谱进行拟合，通过在HITRAN<sup>[44]</sup>或者GEISA<sup>[53]</sup>数据库中找到该光谱的吸收线参数。通过对吸收线的分析，下面的比尔-朗伯关系式可以被用来得出浓度<sup>[54]</sup>：

$$\frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} = \exp[-(S \times g(\nu, \nu_0, \Delta\nu_D, \Delta\nu_P) \times N \times L)] \quad (1.33)$$

其中  $g(\nu, \nu_0, \Delta\nu_D, \Delta\nu_P)$  是吸收线型，通常认为是以吸收线位置  $\nu_0$ ，多普勒和压力加宽线宽  $\Delta\nu_D$ 、 $\Delta\nu_P$  为函数的 Voigt 线宽。

#### (4) 硬/软碰撞线型

这类线型是在Voigt线型的基础上，考虑了分子间的碰撞导致谱线形状变窄的Dicke效应。分子间发生强碰撞（碰撞中吸收分子只有小角度散射）和弱碰撞（碰撞后分子速度和碰撞前无关），碰撞后分子速率分别符合Maxwell和Brown运动分布率。Rautian和Sobel'man<sup>[55]</sup>及Galatry<sup>[56]</sup>发展了新的模型将Dicke变窄效应考虑了进来。这样他们的模型同时考虑到多普勒展宽、Dicke变窄和碰撞展宽。

Rautian 模型对应于碰撞气体分子远比吸收气体分子重的极限情况，所以又被称作硬碰撞模型(Hard Collision Model)。该线型可以表达为<sup>[57]</sup>：

$$\sigma_R(x, y, z, A) = A \operatorname{Re} \left[ \frac{w(x, y + z)}{1 - \sqrt{\pi} z w(x, y + z)} \right] \quad (1.34)$$

上式中  $w, A, x, y, \gamma_D, \gamma_L$  的定义同伏格特线型一样,  $z = \sqrt{\ln 2} \frac{\beta}{\gamma_D}$ ,  $\beta$  是碰撞变窄系数, 其描述的是 Dicke 效应。Dicke 效应随 Doppler 效应的增强而减小。

而 Galatry 模型对应于碰撞气体分子远比吸收气体分子轻的极限情况, 大量的单次碰撞才能使吸收气体分子速度发生显著变化, 所以又被称为软碰撞模型 (Soft Collision Model)<sup>[58]</sup>。其可以表达为:

$$\sigma_G(A, x, y, z) = \frac{A}{\sqrt{\pi}} \operatorname{Re} \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left( -ixt - yt - \frac{zt - 1 + e^{-zt}}{2z^2} \right) dt \right] \quad (1.35)$$

$A, x, y, z$  的定义同 Rautian 模型。

### B. TDLAS 直接吸收光谱

测量 TDLAS 系统的直接吸收光谱, 有两种工作方式: 一是将激光器的波长固定在吸收线的中心, 测量该位置处吸收介质对光的吸收强度; 另外一种方式是, 改变激光的波长而不停地扫描整条吸收线, 并且通过信号平均器对多次扫描结果进行累加平均, 从而得到一条谱线。在理论上, 第一种方法能够得到更高的灵敏度, 因为在给定的带宽内, 它给出了最大信号点上的最大影响因子, 但这种方法容易受到环境条件的影响, 如在温度改变的时候, 吸收线的中心频率可能也将发生改变, 这将造成一定的测量误差。

第二种方法更有其优点, 因为测量一条完整的谱线, 谱线的特征可以被清楚地看到, 这样能够清楚地看到是否存在干扰或者是标准具条纹等。通过数据处理, 就能够克服固定波长技术中难以避免的系统误差对测量的影响。这些误差包括了标准具条纹、随着时间改变而产生的波长漂移和其它在附近的吸收线的影响等。

将公式 (1.17) 对吸收线型进行积分, 可以得到反映直接吸收光谱的更简化的公式:

$$\int_{\nu} \left[ -\ln(T(\nu)) \right] d\nu = \int_0^L P \sum_{j=1}^K X_j(x) \sum_{i=1}^{N_j} S_{i,j}(x) dx \quad (1.36)$$

其中  $T(\nu)$  为透过率,  $P$  为压力,  $X_j$  为气体  $j$  的浓度 (摩尔份数),  $S_{i,j} [\text{cm}^{-2} \text{atm}^{-1}]$  和  $\Phi_{i,j} [\text{cm}]$  分别为气体  $j$  的某种分子能级跃迁  $i$  时的吸收线线强和线型。这种情况下, 总的吸收用吸收线的面积来表示, 只考虑某种气体  $j$  的特定的能级变化  $i$  时, 公式

(1.36) 可以简化为:

$$\int_{\nu} [-\ln(T(\nu))] d\nu = \int_0^L P X_j(x) S_{i,j}(x) dx \quad (1.37)$$

这样探测气体  $j$  的浓度  $X_j$  可以通过测量  $T(\nu)$  得到。

图 1.8 为典型的直接吸收测量方法的示意图。

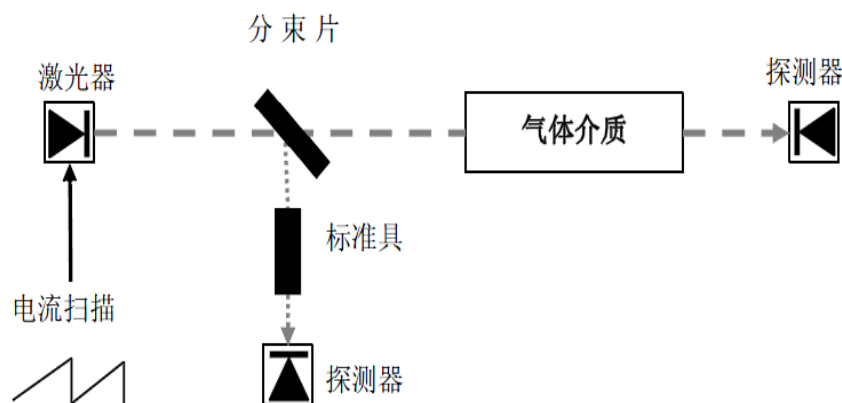


图 1.8 直接吸收测量方法示意图

典型的直接吸收法分析过程为:通过锯齿扫描信号改变激光器的注入电流来对激光器的波长进行调谐,激光被分束片分成两束,其中一束直接通过测量的气体介质,被探测器检测,通过对谱线上没有气体吸收的区域进行多项式拟合,可以得到近似的初始激光强度,由这两个强度能够得到随时间变化的吸光度。但从公式(1.36)可知,要反演气体的浓度,需要把吸光度转换到频域,因此将另外一束激光通过标准具,其强度被测量(图1.9),标准具谱线的峰-峰值之间的距离在光学频域是一个常量,也就是标准具的自由谱线范围(FSR)<sup>[59]</sup>。因此,标准具的谱线反应了激光的频率与时间的关系,利用这种关系可以把吸光度转换到频域,得到频域上的吸收谱线(图1.10),然后用理论上的跃迁线型去拟合这条谱线,就能够得到气体的浓度<sup>[60,61]</sup>。

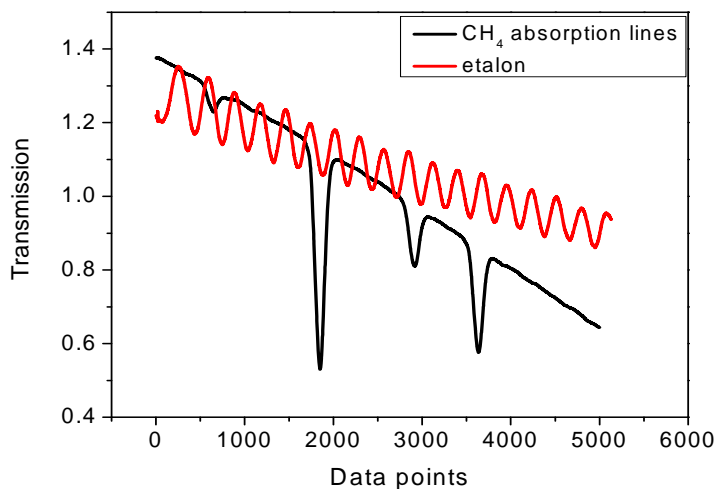


图 1.9 两束激光分别通过气体介质和标准具后测得的信号

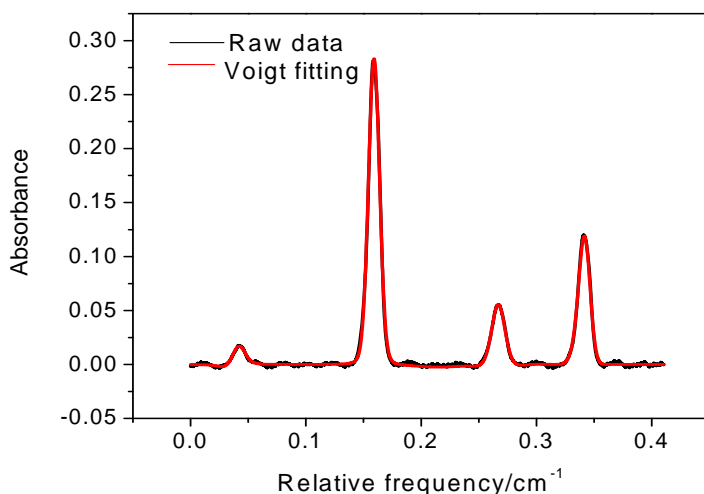


图 1.10 频域下直接吸收光谱的拟合

直接吸收光谱技术是最常用的光谱探测技术，直接吸收光谱就是指光谱测量中探测器所接收到的光信号是由光源直接发出的。传统的直接吸收光谱技术通过测量光谱的衰减量  $\Delta I$  来获得介质的吸收系数  $\alpha(\nu)$ 。这种吸收光谱技术具有装置简单，便于操作，适用范围广等优点。缺点是由于对于弱吸收来说，这种方法的探测灵敏度和测量精度较差，一般来说，传统直接吸收光谱的探测灵敏度为  $\sim 10^{-4} \text{cm}^{-1}$ <sup>[62]</sup>。这是因为这种直接吸收光谱技术测量的是两个大数量之间的小差别，所以，光强的波动对差值  $\Delta I$  的影响很大，造成测量结果的信噪比低，灵

敏度下降。

为了改善传统吸收光谱技术的这些缺陷,最直接的办法就是增加介质的吸收光程,如使用White池<sup>[63,64]</sup>, Herriot池<sup>[65,66]</sup>代替单程吸收池。为了进一步能在简洁紧凑的装置中增加有效吸收路径长度,一些新的光谱探测技术,例如腔衰荡光谱技术<sup>[67]</sup>,腔增强光谱技术<sup>[68,69]</sup>以及激光腔内吸收光谱<sup>[70]</sup>等在过去十年中已经被开发使用。此外,系统的灵敏度也与记录的光谱的信噪比成正比关系,减少系统的噪声也能提高系统的灵敏度。为了减少系统噪声,一方面,我们可以选择低噪声的光源,探测器和放大器,减少光学噪声,另一方面,我们可以使用光谱调制技术。

### 1.3.2 波长调制原理

直接吸收的方法受到激光器、探测器、电路等低频噪声的影响,为了提高检测灵敏度,发展了调制光谱技术。它有两个方面的优点,首先它产生一个与痕量气体浓度直接成比例的谐波信号,而不像传统吸收测量方法那样,在大的信号上测量小的变化。这样减少了低频噪声,提高了检测灵敏度。另外,这种技术还可以实现在激光噪声被大大缩减的频率上检测信号。目前在TDLAS 系统中有两种类型的调制技术:波长调制光谱(WMS)和频率调制光谱(FMS)。FMS 用的调制频率一般在500 MHz 左右,而WMS 的调制频率在50 KHz 左右。这两个概念容易引起误解,因为这两种方法实际上都是对激光器的波长(光学频率)进行调制。重要的不同是:FMS 的调制频率等于或者大于吸收线宽,而WMS 的调制频率是远远小于线宽的。WMS 是首先被应用,直到现在大多数系统仍然采用。它是具有商业价值的系统。在理论上,FMS 的灵敏度要比WMS 高出两个数量级,本质上是因为,在它的工作频率上,激光器的噪声可以忽略不计。但是FMS 系统的费用要比WMS系统贵得多,主要是因为高频的调制器,探测器和混频器要比低频的费用大。

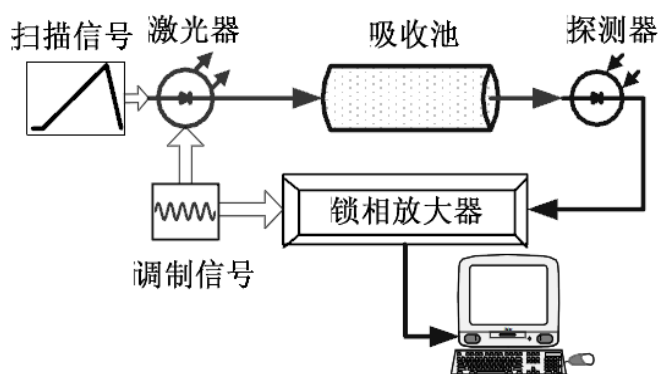


图1.11 波长调制原理图

图1.11为波长调制的原理图，激光器经过叠加在一起的频率为50 Hz 的锯齿和5 kHz 的正弦电流信号调制，输出的激光经过充满待测气体的吸收池后到达探测器，用锁相放大器对其进行解调，可以得到吸收信号的一次谐波、二次谐波……信号。在波长调制光谱实验中，最重要的工作是优化调制幅度从而使信号强度最大。在洛伦兹线型吸收情况下，归一化的调制幅度 $v_a$ 与洛伦兹线型的半宽（HWHM）关系为： $\bar{v}_a = v_a / \Delta\nu_L$ 。对于n次谐波探测，归一化频率调制幅度的理论优化值就是最大化一个特定的波长调制洛伦兹线型函数的偶数阶傅里叶系数，可以表示为：

$$v_{a,n}^{opt} = \frac{n}{\sqrt{2}} \sqrt{1 + \sqrt{1 + \left(\frac{2}{n}\right)^2}} \quad (1.38)$$

对于二次谐波，理论优化调制幅度是2.2。一般情况下，为了得到高的灵敏度，调制幅度都被设置为接近这些最优化的值。但是也有用小一点调制的原因，这主要是可以减小谐波线型的宽度，从而避免在附近的吸收线的干扰。

### 1.3.3 自平衡探测原理

在直接吸收光谱方法中使用平衡探测技术可以提高系统灵敏度。单纯采用平衡探测方法的TDLAS系统如图1.12所示，可调谐半导体激光器输入锯齿电流信号使其波长扫描待测气体分子的吸收线，从激光器输出的激光经分束片分成两束，一束是没有经过气体吸收的，作为参考信号，另外一束是经过样品池吸收后的，作为探测信号；在自平衡探测内通过对电信号进行处理，将探测信号进行电位调

整后放大，然后将参考信号放大调整到与探测信号相同的电位，利用减法电路得到参考信号与吸收信号的差值，对其进行放大，得到放大后的吸收信号，然后再将电路输出的差值信号除以探测信号，这样即提高了灵敏度又消除了光强的影响。

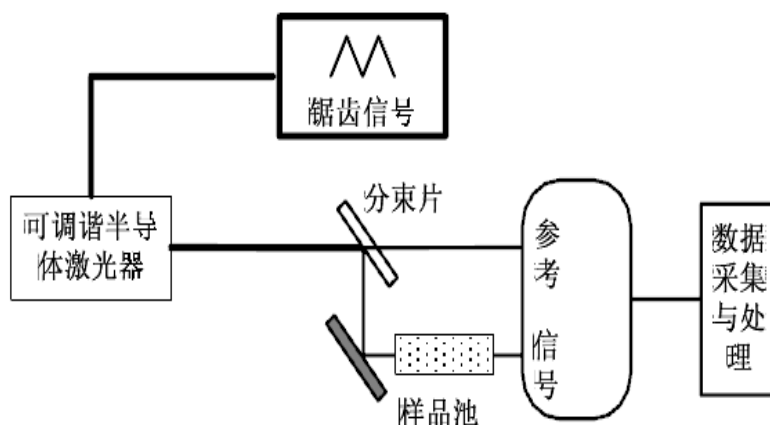


图1.12 TDLAS平衡探测原理图

图1.13是我们利用自平衡探测技术得到的吸收信号与直接吸收得到的信号的比较结果。自平衡探测结果的信噪比与直接吸收的信噪比相比较提高了很多。

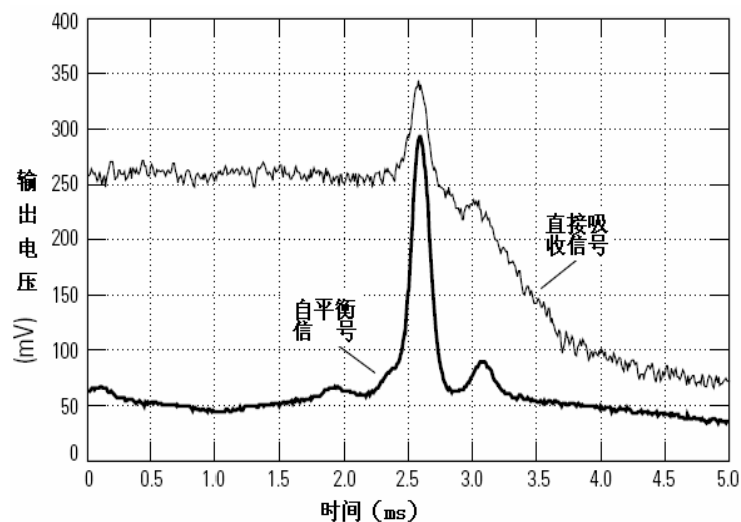


图1.13 自平衡探测与直接吸收光谱

### 1.3.4 中红外激光光源

可调谐激光光源很适合于中红外波段的光谱学应用。目前，在中红外波段已经有较多可选用的连续波激光光源，主要有用IV-VI族化合物材料制作的铅盐激光器、色心激光器、光学参量振荡器（OPO）、量子级联激光器（QCL）和差频



产生(DFG)中红外激光光源。

可调谐铅盐半导体激光器在痕量气体检测中有广泛的应用价值<sup>[71]</sup>。最早被用于光谱技术的中红外激光器,已经研制出3~30 μm波长范围输出的产品。这些激光器由PbTe, PbSe和PbS以及这些材料与SnSe, SnTe, CdS以及其它材料混合物的各种合金制成。铅盐激光器需要低温制冷才能得到粒子数反转。能带决定于半导体成份和制冷温度,决定着输出的激光波长。可以通过改变Pb和其它成份的化学计量或使用不同的Pb合金来制造不同波长的激光器。铅盐激光器通常是FP型激光腔结构,连续调谐范围受到激光腔模式跳跃的限制,一些情况下还会出现多模振荡。

色心激光器是以色心晶体为工作物质的固体激光器,由于色心晶体具有高振子强度和均匀加宽辐射带的基本特征,使得色心激光器可在一定的范围内调谐,其典型值约为中心频率的15%,使用不同的工作色心和不同基质的晶体,色心激光器目前已能覆盖0.8-3.65 μm的红外波段,其输出功率一般能达到瓦量级<sup>[72]</sup>。但色心激光器目前也存在许多问题,如多数的色心激光器都需用低温制冷,色心晶体的光、热稳定性还需进一步的提高等。

光学参量振荡技术也能够提供中红外激光光源。OPO是有谐振腔的一种二阶非线性光参量过程,利用参与参量过程的一个或两个光波在谐振腔内的振荡实现高效的光频率下转换,与差频技术原理基本一样。然而,由于其复杂的腔结构,限制了其连续调谐范围,因而在高分辨吸收光谱和痕量气体探测领域得不到广泛的应用<sup>[73]</sup>。

差频是在非线性晶体中发生的一种非线性过程。频率较大的称为信号光 $\omega_p$ ,通常位于可见光或者近红外波长区域。频率较小的称为信号光 $\omega_s$ ,它们相互作用产生频率为 $\omega_i = \omega_p - \omega_s$ 的空闲光。基于DFG的中红外激光光源在20世纪70年代就已经实现,并在20世纪90年代开始得到广泛的应用。与以上中红外光源相比,这种光源具有室温操作、调谐范围更大等独特优点。特别是,随着各种新型周期性极化非线性晶体及新型泵浦源的应用,基于DFG的中红外激光器技术进展迅速,已成为连续波单频可调中红外激光器的主流技术之一<sup>[74]</sup>。

量子级联激光器是一种基于由量子效应引起的电子在导带子带间跃迁的单极型半导体激光器,由数组量子阱结构串联在一起。其输出波长由材料的导带(或

价带)中分立能级的相对位置决定,而这一位置可以通过调整有源区量子阱的厚度实现。1994年,Bell实验室的J. Faist等人将分子束外延技术与能带工程相结合,研制成第一个以InGaAs/InAlAs为有源区的量子级联激光器。目前,这种技术已经有了较大发展,并且成为中红外气体传感器应用中的主要光源。QCL有脉冲和连续两种运转方式<sup>[75]</sup>,可在室温或接近室温下工作,理论上输出波长可覆盖两个大气窗口,目前国际上已研制出QCL的波长范围为3.4-19  $\mu\text{m}$ 。量子级联激光器的室温操作,在2002年就开始报道<sup>[76-79]</sup>,并且在2006年被用于探测大气中的NO<sup>[80-83]</sup>。室温操作连续波量子级联激光器的出现,为在分子吸收最强的光谱区域进行微量探测提供了更高的功率和更窄的线宽。更高的功率允许使用热电制冷红外探测器进行气体物种灵敏度探测。窄线宽可以加强给定气体浓度的吸收深度,并且可以更好的区别目标气体与附近的干扰气体。脉冲操作的量子级联激光器也保持了它的一些优点。脉冲激光器,目前制造成本更低,并可以用更便宜的电子驱动器和保护电路,从而可降低光谱仪的整体成本。另外脉冲模式可以导致干涉条纹的减少,在基线限制的吸收光谱仪的实际应用中干涉条纹往往限制整体的性能。

#### 1.4 本文研究内容

本论文围绕着以连续波量子级联激光器为基础的装置的研制以及对亚硝酸气体的探测,和一个宽调谐差频产生中红外激光器系统对痕量气体(HCl, CH<sub>2</sub>O)的探测技术进行了研究。

本论文共分为5章,在第一章中介绍了本论文的研究背景和研究动机,主要介绍了大气中HONO的重要性,HONO的来源和目前常用的检测方法。然后主要分析了可调谐半导体激光吸收光谱原理,并详细讨论了直接吸收光谱,波长调制光谱和自平衡探测原理,最后简单介绍了中红外激光光源。

在第二章中详细的介绍了室温工作连续波量子级联激光器对HONO气体检测实验系统设计,该系统包括亚硝酸气体测量系统,亚硝酸气体产生系统和亚硝酸气体校准系统。并对各个系统的组成进行了详细介绍。

第三章和第四章详细介绍了室温工作连续波量子级联激光器对亚硝酸气体的研究,并用该装置对室内亚硝酸和甲烷气体进行了探测。

第五章介绍了差频产生的主要原理及我们的室温操作的,宽调谐中红外差频

产生光源系统对痕量气体HCl和CH<sub>2</sub>O的探测。并根据文献得到的HONO的另一个吸收带3590 cm<sup>-1</sup>，设计了另一套差频光源来得到该波段的差频输出光，并用CO<sub>2</sub>气体对该输出频率进行校准。

第六章是论文的总结和展望。

## 第二章 室温量子级联激光器亚硝酸气体检测实验系统设计

以室温工作连续波量子级联激光器为基础的亚硝酸气体检测实验系统如图2.1所示，根据各个仪器在系统中的功能，可以把整个系统分为三个部分：

第一部分是亚硝酸测量系统，主要包括一个室温工作连续波量子级联激光器，一个自由光谱范围为 $0.03\text{ cm}^{-1}$ 的标准具，一个吸收光程为125 m的多次反射池，两个热电制冷的Vigo探测器，以及一个用来采集数据的Lecroy Wavesurfer示波器等。

第二部分是亚硝酸产生系统，主要包括一个三颈烧瓶和一个旋转混合器等。亚硝酸气体是通过硫酸和亚硝酸钠反应产生的。

第三部分是亚硝酸校准系统，主要包括化学上用的溶蚀器，NO<sub>x</sub>分析仪，以及用于采集和处理数据的计算机等。

本章接下来的各小节将对系统的各个部分进行逐一介绍。

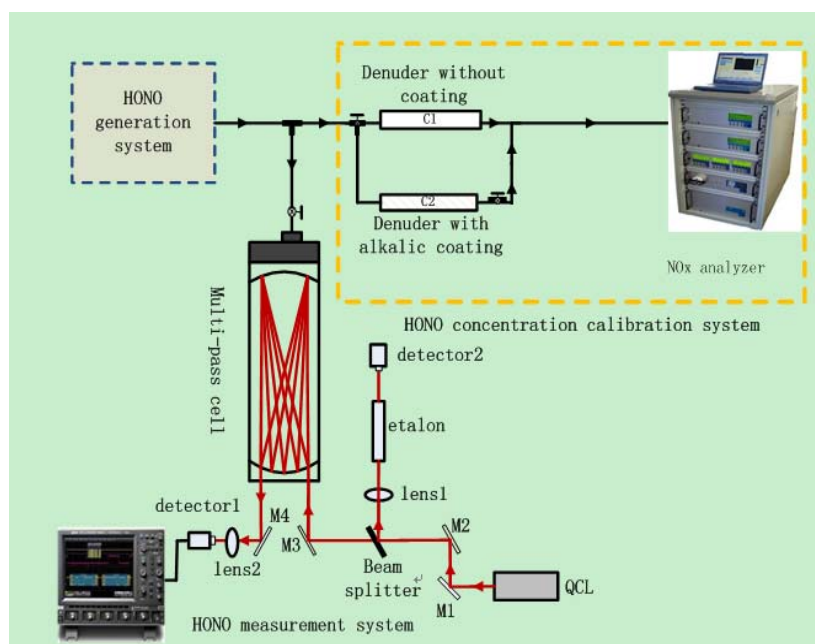


图2.1 HONO气体检测实验系统组成

### 2.1 HONO 气体测量系统

从量子级联激光器出来的光首先被一个透过率90%，反射率10%的分束片分

成两部分。透射光经过反射后直接通过一个16 L体积的多次反射池(Infrared Analysis, Inc., Model 107-V), 从多次反射池出来的光经过一个焦距5 cm的透镜后, 直接由热电制冷的红外探测器接收(Vigo detector, PVMI-10.6)。另外一束反射光则直接通过自由光谱范围为 $0.03 \text{ cm}^{-1}$ 的Fabry-Perot标准具用来做相对频率校准。多通池中的气体压力由一个校准过的压力计(Pfeiffer Vacuum)来测量和控制。信号的采集由5 GSample/s, 1 GHz带宽的数字示波器(LeCroy Wavesurfer104Xs-A)来完成(图2.2)。

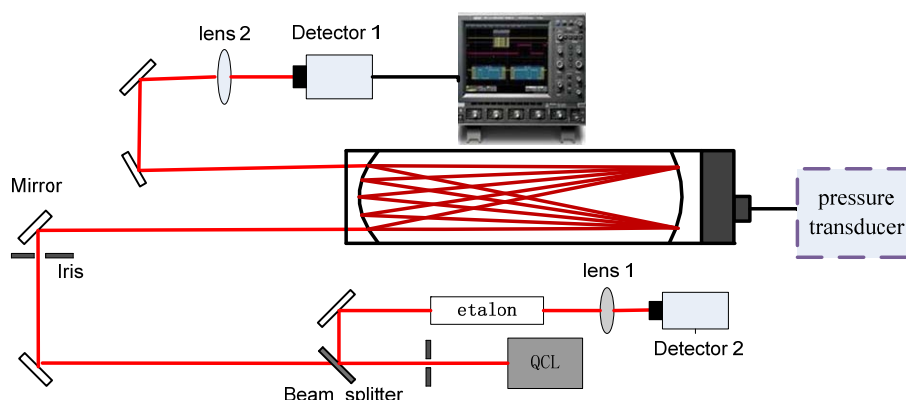


图2.2 HONO气体测量系统

### 2.1.1 室温工作连续波量子级联激光器光源

作为应用于光谱测量的中红外激光器光源系统, 要满足实际光谱检测的需要, 重点需要考虑的指标包括有:

- (1) 窄线宽, 一般要求光束的光谱线宽要远小于多普勒展宽下的分子吸收线宽, 以获得高选择性。
- (2) 宽调谐范围, 以覆盖光谱测量应用所需的波段范围, 最好能够满足多组分检测的需要。
- (3) 足够的光束输出功率, 这对腔增强装置例如OA-ICOS来说是很重要的。

作为理想的光谱检测光源, 还要有能够快速方便的进行波长扫描和调制的特性, 快速时间响应, 以及单模光束质量、高功率稳定性、小型紧凑等特点。连续波量子级联激光器的优点是具有很高的输出功率, 窄线宽, 室温操作, 所使用的探测器只需热电制冷, 不需低温制冷, 并且已经应用于痕量气体探测, 能得到较高的探测灵敏度<sup>[83]</sup>。

在该HONO测量系统中，采用的激光光源是室温连续波量子级联激光器光源。该光源是由美国Maxion Technologies 公司生产的DQ7-M776H分布反馈（DFB）量子级联激光器光源，并由同样出自该公司的Model 800激光控制器来进行温度和电流电压控制（图2.3）。选用的基本依据是该激光器能够满足上述光谱检测需要考虑的三个指标，具有连续波量子级联激光器的优点，而且该激光器能够快速方便的进行波长扫描，扫描频率从40 Hz-30 kHz。另外，HONO在该波段( $1255\text{ cm}^{-1}$ )有比较强的特征吸收。

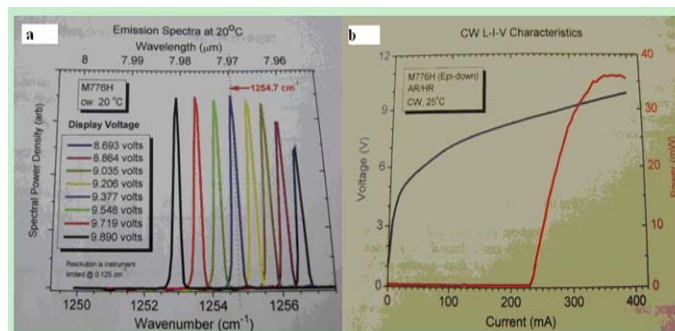


图2.3 量子级联激光器光源及其控制器

### 1. 连续波量子级联激光器模块DQ7-M776H

该连续波量子级联激光器装置被封装在一个有着完整的内部和外部热电冷却器，内外热敏电阻，以及一个完整的硫化物透镜的Maxion HHL包装里，激光器模块由Maxion Model 800 激光控制器进行操作。在操作过程中，HHL里面的温度和HHL的温度由两个单独的探测器分别监测。

DQ7-M776H激光器是单模输出的分布反馈量子级联激光器，最大功率为36 mW，操作温度在 $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间，在 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，该激光器可以在中心频率 $1254.7\text{ cm}^{-1}$ 附近连续调谐两个波数。其功率随温度的变化，单模输出特征，及功率与电压电流的关系等见图2.4。表2-1列出了激光器的一些操作特性。



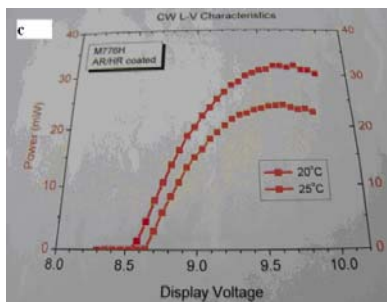


图2.4 量子级联激光器的特性 (a) 单模输出特征及光谱调谐范围

(b) 功率与电压电流的关系 (c)功率与温度的关系

表2-1 DQ7-M776H CW-QCL操作特性（如果没有特殊表明，所有值都是在25 °C 情况下得到的）

操作特性	标志符号	数值	单位	评价
室温阻抗	R(RT)	2.4	kΩ	RT是22 <sup>0</sup> C时的值
装置温度	T	25	<sup>0</sup> C	
阈值电流	$I_{th}$	231 ± 5	mA	
操作电流	$I_{op}$	380	mA	
操作电压	$V_{op}$	9.735	Volts	$I_{op} = 380 \text{ mA}$
微分电阻	$R_d$	8.2 ± 0.5	Ω	$I = I_{op} > I_{th}$
CW输出功率	$P_{cw}$	36 ± 2	mW	$I_{op} = 380 \text{ mA}$
波长	$\lambda_{peak} \pm \Delta\lambda$	7.97 ± 0.001	μm	$I_{op} = 350 \text{ mA}$

实验用纯的甲烷气体对该量子级联激光器的一些特征进行了研究。首先得出该激光器的调谐率分别为 0.25 cm<sup>-1</sup>/°C 和 4 cm<sup>-1</sup>/V，然后固定电压和电流，通过改变温度范围 15.5-30 °C 来扫描激光器，得到的甲烷吸收谱线如图 2.5，通过与数据库中的吸收线进行对比，得出该激光器的扫描范围为 1254-1257 cm<sup>-1</sup>。

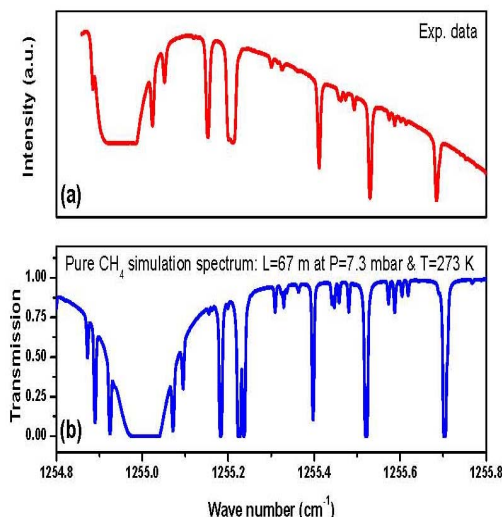


图 2.5 激光器扫描范围内得到的甲烷吸收线及以 Hitran 数据库为基础的甲烷吸收线拟合

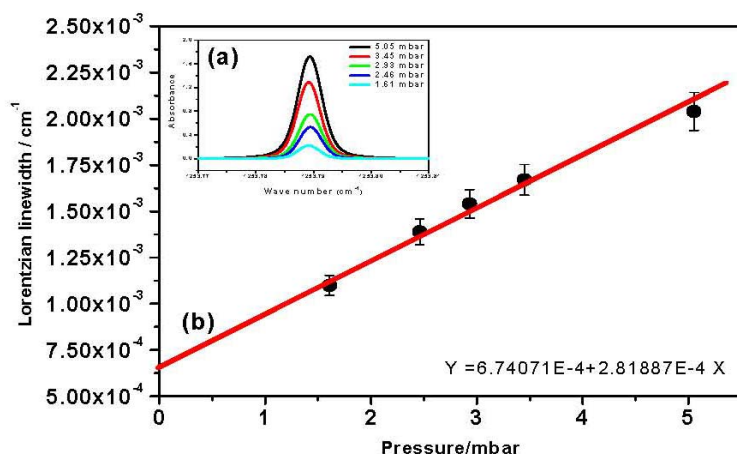


图 2.6 洛伦兹线宽随压力的变化规律

激光线宽由谐振腔的品质因数决定，腔的品质因数越高，激光线宽就越窄。考虑激光介质的增益后，激光的线宽的理论极限由增益介质的自发辐射来决定。当然实际的激光器中还有各种线宽展宽机制，使得激光线宽一般达不到其理论极限。在连续波量子级联激光器的特性研究中，我们通过测量不同气压下的甲烷吸收线，并用洛伦兹线型对吸收线进行拟合，得到的洛伦兹吸收线宽，理论上应该与压力成正比，拟合直线应该过零点，但是因为激光器本身的线宽，我们得出洛伦兹线宽与压力的拟合直线并不过零点（图 2.6），关系式为  $Y=6.74071E-4+2.81887X$ ，从而得到激光器线宽(HWHM)大约为  $3.37 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 10 \text{ MHz}$ )。



## 2. Maxion Model 800 激光控制器

该量子级联激光器由 Maxion Model 800 激光控制器进行控制, 该控制器对激光器模块提供电压(可以是一个直流电压, 该电压有附加的调制, 一个单脉冲列, 或者更复杂的脉冲模式)。图 2.3 给出了激光控制器的正面图, 在该控制器的背面有三个连接接头, 一个用来连接外部调制输入, 一个连接激光器电缆, 最后一个连接功率电缆。该控制器可以提供的电压、电流、温度调谐范围分别为 8.6 -9.7 V, 315-387 mA, 15 °C-30 °C, 温度控制精度为 $\pm 0.1$  °C。

### 2.1.2 吸收池

由于吸收信号直接正比于激光与吸收介质相互作用的长度, 发展多次反射吸收池可以作为增强信号的一种方式。吸收池需要具有以下的一个或者多个特征:

- 1) 光学结构能够获得较长的光程和较大的光程调节范围;
- 2) 具有良好的真空配气系统;
- 3) 具有较大的温度调节范围和较好的温度稳定性和均匀性以及机械稳定性。

第一个特征保证了较强和较弱吸收的测量, 特别是在吸收介质浓度不能改变时。怀特型(White)多次反射吸收池就能满足这个要求, 它是通过让激光在池内镜面间进行多次反射来获得较长的光程, 一般还可以方便的通过调节腔镜来调节光程。第二个特征可以保证获得不同浓度和不同载气的气体样品。同时可以保证在测量过程中气体浓度(相对稳定和长寿命的气体)不会发生变化。第三个特征对于研究分子吸收的温度依赖系数是必要的。大型池体的温度控制是比较复杂的, 在不同的温度范围需要不同的加热和制冷方式和工作介质; 温度性能要求有良好的热交换结构和温控方式; 同时由于温度控制引起的内部光学结构的漂移要能够达到稳定。

常用的光学多次反射池有 White 型、Herriott 型、和离散型(Astigmatic)。我们实验中使用的多次反射池是 White 型(Infrared Analysis, Inc.Model 107-V)多次反射池(图 2.7)。

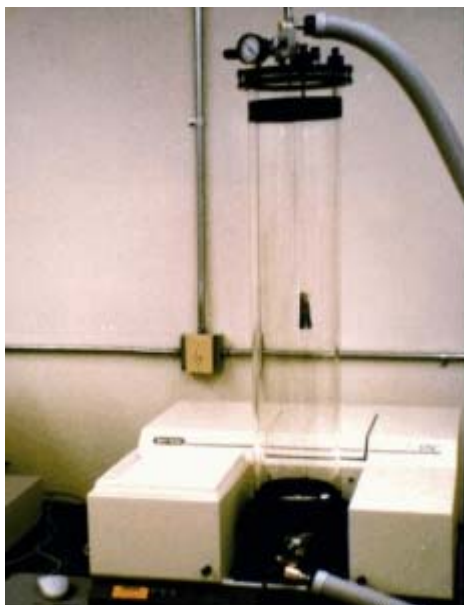


图 2.7 Model 107-V White cell

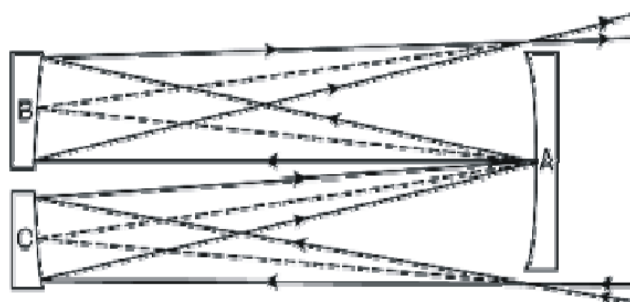


图 2.8 怀特池光学结构

图2.8为我们使用的怀特池的基本结构，也是通常使用的怀特池构造。怀特池(White)采用共焦的二块镀有银膜的凹面反射镜，银膜反射率大于99%，其中一块一分为二(图2.8中的B和C)，B和C镜可以分别调节，入射光从A镜边缘进入，在A镜上也安装了两对小的平面镜用来产生六列图像。调节B和C镜，交替对光束进行反射，可以使光程增加几十倍。路径长度是图像点数乘以基本路径长度0.8 cm。池子的外面有两个平面转换镜用来把红外光束耦合进或耦合出池子。该池池体是一个长度为90 cm的硼硅酸盐玻璃圆柱体，内部直径是15 cm，池子体积大约是16 L。这个多通池的镜子系统安装在一个滑动架上，能够从池体移开。两个螺丝经过真空封闭，与外面大气隔断。有两个不锈钢阀安装在池子顶部。其中一个阀运送一个管子到池子的顶部镜子的前面，这样能让气体采样的气流比较平稳。另外还有一个压力测量仪表和一个压力释放阀。池子末端的平板和其他硬件

由黑色电镀铝制成。

另一种比较常见的多次反射池是Herriott型多通池。Herriott等人<sup>[84]</sup>于1964年提出多通吸收池由两片相同曲率半径的凹面镜组成。镜片之间的距离为 $d$ ，接近于镜片的曲率半径。前面镜有一个入射小孔，激光就是从这里耦合进吸收池内的（图2.9a）。在镜片之间来回反射一定次数之后，从相同的小孔出射，通过调节镜片之间的距离改变光束在镜片上的花样及吸收路径。其特点是结构简单，光路调节相对容易，但孔径较小，适用于激光光源。

为了充分利用镜片表面空间从而取得更多的反射次数，McManus等人<sup>[85]</sup>1995年提出了吸收池由两片离散的凹面镜组成的设计。镜片在正交的方向有着两个不同的曲率半径。激光由前面镜中间的小孔入射进吸收池(图2.9b)。由于镜片的轻微离散，镜片上的光斑形成Lissajous图案。用这种方法，对于基长 $\leq 1$ 米的吸收池多次反射的吸收程长能达到250 m。离散型多通池光斑分布比较均匀，孔径角也较大，但对精度要求较高，调整不当会引起干涉条纹，调节起来比较复杂。

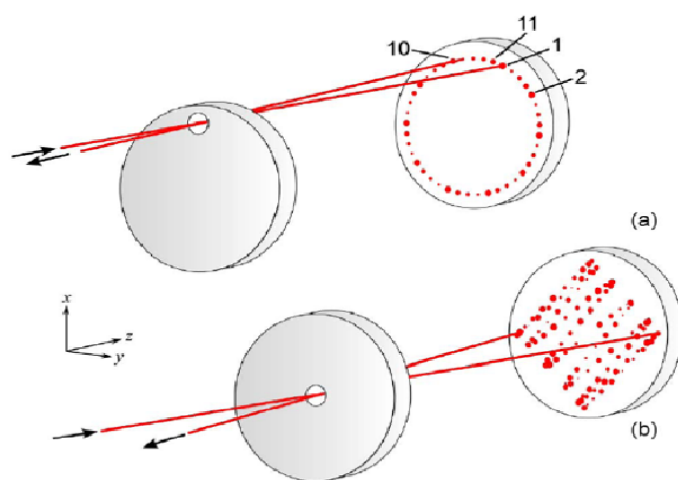


图 2.9 (a) Herriott 等人设计的多通池 (b) McManus 等人设计的多通池

以上介绍的吸收池都能够提供低压下的气体样品。因此，它们可以应用于高分辨率的吸收光谱测量中。在进行痕量探测时，它们中的一些还可以增加有效的吸收光程。在一些特殊的场合，如实际大气中痕量气体的检测，因为部分分子具有腐蚀性，镜片在实际大气中易受污染，反射率降低，探测灵敏度下降。反射镜适用一段时间后需要清洗，重新镀膜，再安装。

当然现在发展比较迅速的腔增强和腔衰荡光谱技术能够代替吸收池并能获

得更长的光程，几百米到几公里。

### 2.1.3 中红外探测器和系统噪声分析

光电探测器根据探测原理可以分为光导型光电探测器和光伏型光电探测器，光导型光电探测器是基于光电导效应制作的光探测器件，而光伏探测器是利用半导体PN结光生伏特效应实现光子探测，主要有PN结型和双异质结构；与光导型器件相比，光伏型探测器具有更快的响应速度和更高的探测灵敏度。

系统所采用的光电探测器为波兰Vigo公司的PVI-4TE-10.6型和PVMI-10.6型中红外光伏探测器。图2.10给出了这两种探测器的实物图和探头实物图。两个探测器的波长响应范围可以从图2.11得到。它们各自的响应参数可以从表2-2和2-3获得。

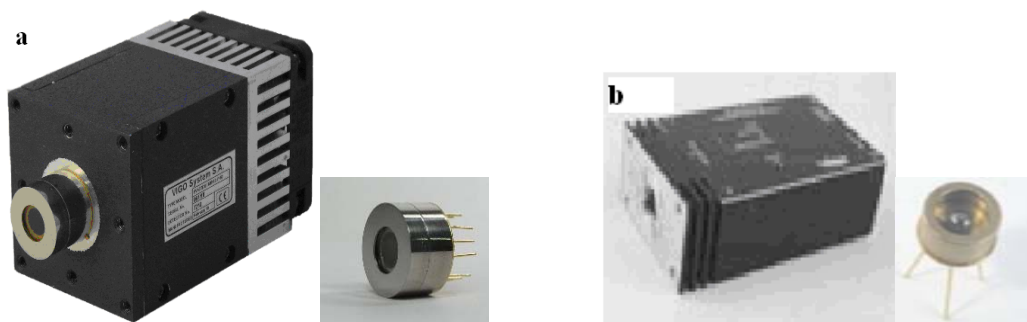


图 2.10 探测器实物图及探头 (a)PVI-4TE-10.6 (b)PVMI-10.6

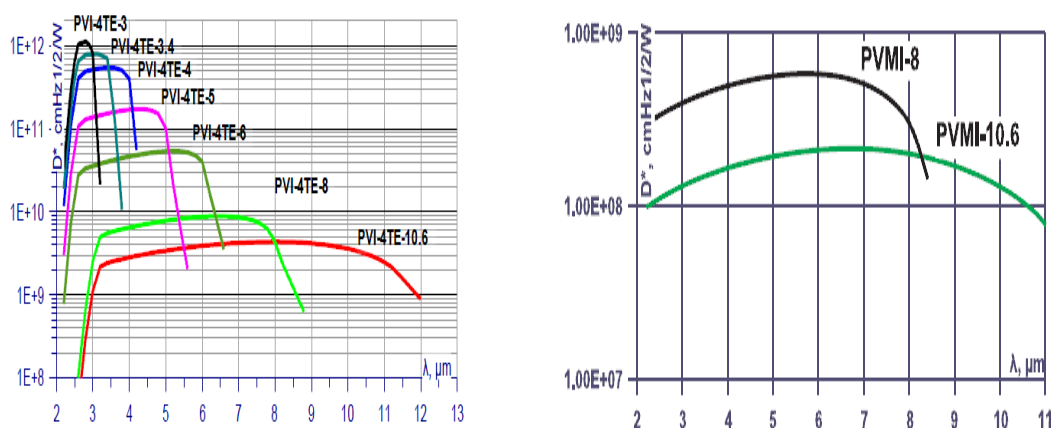


图 2.11 PVI-4TE-10.6 和 PVMI-10.6 两种探测器的波长响应曲线

表 2-2 PVMI-10.6 型光电探测器响应参数

CHARACTERISTICS	UNITS	PVMI-8	PVMI-10.6
$\lambda_{op}$	$\mu\text{m}$	8	10.6
Detectivity*: at $\lambda_{peak}$ at $\lambda_{op}$	$\text{cmHz}^{1/2}/\text{W}$	$\geq 6 \cdot 10^8$ $\geq 3 \cdot 10^8$	$\geq 2 \cdot 10^8$ $\geq 5 \cdot 10^7$
Responsivity - Width Product at $\lambda_{op}$	$\text{V} \times \text{mm}/\text{W}$	$\geq 3$	$\geq 0.5$
Response time	ns	$\leq 7$	$\leq 1$
Resistance	$\Omega$	15 to 300	10 to 150
Operating temperature	K	300	
Acceptance angle, F#	deg	35, 1.65	

表 2-3 PVI-4TE-10.6 型光电探测器响应参数

CHARACTERISTICS	UNITS	PVI-4TE-3	PVI-4TE-3.4	PVI-4TE-4	PVI-4TE-5	PVI-4TE-6	PVI-4TE-8	PVI-4TE-10.6
$\lambda_{op}$	$\mu\text{m}$	3	3.4	4	5	6	8	10.6
Detectivity*: at $\lambda_{peak}$ at $\lambda_{op}$	$\text{cmHz}^{1/2}/\text{W}$	$> 1 \times 10^{12}$ $> 8 \times 10^{11}$	$> 8 \times 10^{11}$ $> 7 \times 10^{11}$	$> 6 \times 10^{11}$ $> 4 \times 10^{11}$	$> 3 \times 10^{11}$ $> 1 \times 10^{11}$	$> 6 \times 10^{10}$ $> 4 \times 10^{10}$	$> 5 \times 10^9$ $> 4 \times 10^9$	$> 4 \times 10^9$ $> 2 \times 10^9$
Responsivity	$\text{A}/\text{W}$	$> 0.5$	$> 0.8$	$> 1$	$> 1.3$	$> 1.5$	$> 1.5$	$> 0.7$
Time constant	ns	$\leq 15$	$\leq 15$	$\leq 20$	$\leq 20$	$\leq 10$	$\leq 7$	$\leq 3$
Parallel resistance-optical area product	$\Omega \times \text{cm}^2$	$> 30000$	$> 2000$	$> 800$	$> 40$	$> 3$	$> 0.06$	$> 0.05$
Operating temperature	K	195						
Acceptance angle, F#	deg, -	36, 1.62						

由于各种技术上的噪声源，系统灵敏度达到散粒噪声极限(shot-noise limit)是很难实现的。系统中的主要噪声源包括激光器，探测器，光路中的标准具条纹等。

(1) 激光器过量噪声(Laser Excess Noise)

激光输出功率的波动通常称之为激光过量噪声。噪声一方面取决于激光器本身半导体器件的性能，如 $1/f$ 噪声等等，另一方面也受到外部因素影响。如从信号发生器输出用于驱动激光器工作的电流的噪声，对激光器工作温度进行精确控制的温控设备稳定程度等等，这些噪声同样会对输出的激光信号产生影响，测量中可以通过采用相应的高性能仪器(对我们的QCL来讲，可以使用更高温度控制精度例如 $10^{-3}\text{C}$ 的激光控制器)来加以改善。另外，由光路中光学镜片所引起的光反射进入激光器腔体内，从而对激光器的输出信号进行干扰，也是噪声源之一。一般来说可以利用光隔离器来保证激光束的单向传输，防止这种情况的发生。在探测器处，由于激光过量噪声产生的电流的方均根的值 $i_{ex}$ 为：

$$i_{ex} = \left( \frac{e\eta P_{ex}}{h\nu} \right) \left( \frac{B}{f^b} \right)^{1/2} \quad (2.1)$$

其中 $B$ 定义为与频率相关的激光过量噪声，范围为0.8到1.5。 $h\nu$ 是光子能量， $\eta$ 是探测器的量子效率， $b$ 为接近于1的常数， $f$ 为探测电路带宽。 $P_{ex}$ 定义为1 Hz 时的探测带宽， $P_{ex}$ 近似正比于激光能量，与二极管的固有噪声有关，也与外部的测量系统有关，对于不同的系统， $P_{ex}$  的值变化很大，仔细设计的系统和激光器可以将 $P_{ex}$  限制在激光能量 $P$ 的 $10^{-4}$ 到 $10^{-5}$ 量级。总的来说，激光额外噪声与信号的检测带宽有关，也与测量中采用的频率相关，减小检测带宽与增大测量频率都有助于减小激光额外噪声。

## (2) 探测器噪声 (Detector Noise)

描述一个探测器的关键参数是它的光谱响应范围，响应灵敏度，峰值响应波长，探测灵敏度 $D^*$ ，量子效率，响应时间，噪声等效功率NEP(noise equivalent power)，探测元件的有效尺寸，运转的温度等。探测灵敏度 $D^*$ 的定义为：

$$D^* = \frac{\sqrt{A\Delta f}}{NEP} \quad (2.2)$$

其中 $A$ 是有效的灵敏面积，单位是 $\text{cm}^2$ ， $\Delta f$ 是探测电路的带宽，单位是Hz，NEP单位是Watts。它是探测器输出的信噪比为1的辐射能量，因而NEP是探测低限。探测能力的单位是 $\text{cm} \cdot \sqrt{\text{Hz}} / \text{W}$ ， $D^*$ 的值越高，探测灵敏度越好。

一般而言，光电探测器有三种噪声，包括热噪声 (Johnson noise)，shot噪声， $1/f$ 噪声。

Shot噪声是光电探测器的固有特性，是由于在热激发等作用下，随机地产生电子，或光子入射到光探测器表面，光电子随机地从光电阴极表面逸出等原因所造成的起伏。对于光电探测器，shot噪声是其主要噪声源之一，并且也同样具有白噪声的性质，与频率无关，而且正比于探测到的激光功率和检测带宽的平方根。其表达式为：

$$i_s = \left( 2e \cdot \frac{eP\eta}{h\nu} \cdot \Delta f \right)^{1/2} \quad (2.3)$$

式中 $e$ 为电子电荷， $\eta$ 是探测器的量子效率， $P$ 是入射功率， $\nu$ 是光子能量， $f$ 是探测带宽。

Johson 噪声通常也成为热噪声或者 Nyquist 噪声。它描述了电流通过耗散的电路元件时的波动，包括光电导元件本身和探测器前置放大。这种波动通常主要是由于电荷载体的热运动造成的。探测器的热噪声电流为：

$$i_T = \left( \frac{4kT\Delta f}{R} \right)^{1/2} \quad (2.4)$$

这里的  $k$  是波尔兹曼常数， $T$  是温度， $\Delta f$  是探测带宽， $R$  是探测器系统电阻。因此热噪声依赖温度和探测带宽，但是不依赖频率和激光能量，可以通过冷却探测器减少热噪声。

探测器的  $1/f$  噪声又称为低频噪声，被认为是半导体与半导体之间潜在的连接障碍引起的，其噪声的功率大小与频率成反比。在低频测量时，它是探测器的主要噪声之一，当频率变大后，它的影响小于探测器的热噪声和散粒噪声。 $1/f$  噪声电流的经验表达式为<sup>[86]</sup>：

$$i_{1/f} = \left( \frac{C \cdot \Delta f}{f^a} \right)^{1/2} \left( \frac{eP^b \eta}{hv} \right) \quad (2.5)$$

式中  $C$  为比例因子， $a$  和  $b$  为接近于 1 的常数。

由于三种探测器噪声都线性地依赖于探测带宽，因而通过频率滤波来减少探测带宽可以导致噪声的减少。在理论上，所有的噪声源都可以小于 shot 噪声。理想情况下，最终的探测限将由 shot 噪声决定。

### (3) 标准具条纹

光束在光路中会发生反射以及干涉现象，从而使得探测器得到的信号随波长变化而发生周期性的起伏，这种噪声便是 TDLAS 系统中的标准具条纹噪声。一方面，可以通过精心设计光路来减少光的干涉作用，从而降低标准具条纹噪声对于测量的影响，另一方面，由于标准具条纹噪声相对比较稳定，因此可以作为背景信号，采取扣除背景信号的方法来提高测量的灵敏度与精度。

对于稳定的测量系统，可以认为背景信号在气体测量过程中保持不变，在测量前首先通过测量零气来作为背景信号，然后在气体测量过程中将背景信号从中去除。这种方法简单方便，易于操作，可以有效的减小标准具条纹噪声的影响。但是必须要考虑到实际的系统中，激光器在长时间测量过程中可能存在着一定的温度漂移，导致了背景信号发生了偏移，从而增加了消除背景的难度<sup>[87]</sup>。

## 2.2 HONO 气体产生系统

亚硝酸(HONO)是大气痕量气体中的一种,它作为大气中OH自由基的来源之一,对大气氧化潜力的影响一直是大气环境化学研究的热点,但它的生成机制到目前为止并没有十分的清楚。因为它的不稳定性,化学反应活性和短寿命,不像长寿命气体(例如温室气体CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>等),到目前为止还买不到HONO的气体样品。根据HONO产生和探测的文献, HONO的制备上总体来说主要有三种方法,分别是气相反应, 气相液相反应, 液相反应。

(1) 气相反应  $\text{NO}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{HONO}$ ,  $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{NO} \leftrightarrow 2\text{HONO}$

这种方法优点是:产生的 HONO 浓度比较高,不用额外的仪器来进行浓度校准,只要根据平衡方程就可以计算出产生的 HONO 的量。反应平衡方程<sup>[88-92]</sup>:



这种方法缺点是会产生 HNO<sub>3</sub>。所以如果在所选择的要测量的 HONO 吸收带上没有 NO 吸收带,或者 NO 吸收带很弱,可以在产生 HONO 时,额外充入过量的 NO,来最小化 NO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 的量,从而最小化 HNO<sub>3</sub> 的量,让 HONO 的量最大化。另外在混合三种气体的量时,要按照先 H<sub>2</sub>O,然后是 NO,最后是 NO<sub>2</sub> 的顺序来依次充入三种气体,尽量减小 NO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 的反应。

(2) 气相液相反应  $\text{HCl} + \text{NaNO}_2 \rightarrow \text{HONO} + \text{NaCl}$

这种方法优点是:产生的 HONO 纯度很高>99.5%。缺点是:该反应的稳定持续时间不是很长,因为 HCl 气体和 NaNO<sub>2</sub> 粉末只是表面反应,需要一直保持使用的 HCl 气体潮湿,一旦 HCl 气体不潮湿,产生的 HONO 的量就会快速降低,而且还有可能就是 NaNO<sub>2</sub> 表面已经覆盖了一层 NaCl 也会使产生的 HONO 的量很快降低。

(3) 液相反应  $\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{HNO}_2$

这种方法早在 1976 年就被 Walter H. Chan 等人验证过,他们当时尝试了三种方法,一是把 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液滴入 NaNO<sub>2</sub> 溶液,二是把硫酸溶液加入固态 NaNO<sub>2</sub>,三是把 NaNO<sub>2</sub> 溶液加入 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液. 结果第三种方法证明是最好的,因为可以



给出[HONO]/([NO] + [NO<sub>z</sub>])的最大比, 使 NO<sub>2</sub>, NO 的量最小化.这种方法优点是: 原料比较容易找到而且便宜, 基本不产生 HNO<sub>3</sub>, 产生过程容易操作控制。

缺点是: 在 HONO 浓度校准上比较复杂。

对于气相反应 NO<sub>2</sub>+NO+H<sub>2</sub>O↔ 2HONO 来说, 校准方法是根据下面的校准平衡方程, 在温度 T=296K 条件下表示为:

$$K_1 = \frac{[HONO]^2}{[NO][NO_2][H_2O]} = 1.36 \text{ atm}^{-1}$$

$$K_2 = \frac{[N_2O_3]}{[NO][NO_2]} = 0.59 \text{ atm}^{-1}$$

$$K_3 = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2} = 8.1 \text{ atm}^{-1}$$

而对H<sub>2</sub>O+O<sub>2</sub>+NO来说, 则可以根据下面的平衡方程来计算这种方法产生的 HONO 的浓度, 温度300 K下平衡方程<sup>[93,94]</sup>:



气相液相反应的校准方法是通过用钼催化剂来把 HONO 转化为 NO, 通过量化 NO 的量来计算 HONO 的绝对浓度。或者把 HONO 通过一个装有 NaOH 溶液的容器, 把 HONO 离解成 H<sup>+</sup>或者 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 然后通过离子色谱仪来分析测量<sup>[95-101]</sup>。

液相反应可以参考的校准方法就是用化学荧光仪以及离子色谱仪分别测量 NO、NO<sub>2</sub>, 以及总的 NO<sub>x</sub> 的量来计算 HONO 的量, 或者用溶蚀器 denuder 加 NO<sub>x</sub> 分析仪来测量<sup>[102-105]</sup>。

其实上面几种方法都不可避免的会产生除 HONO 外的一些其他气体, 像 NO<sub>2</sub>, NO, HNO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 等等, 可以通过一些可行的办法<sup>[94,105]</sup>来使这些气体产生的量最小化, 而且大多数情况下这些气体的量不足以对 HONO 的测量产生明显影响。

根据在实验室比较容易找到的化学原料和仪器, HONO 气相采样是按照液相反应方法进行制备的。该方法用到的主要仪器是一个三颈烧瓶和一个旋转混合器(图 2.12), 将配制好的 NaNO<sub>2</sub> 溶液通过其中的一个瓶颈慢慢滴入到烧瓶中的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中, 同时用冰块来冷却烧瓶。氮气或者空气经过一个流量为 20

L/h 的流量控制计进入到第二个瓶颈，然后直接经过过烧瓶里的溶液表面，将产生的 HONO 气体以及其他杂质一起吹入到连接在第三个瓶颈上的黑色气袋或者避光的采集仪器中。旋转混合器用来将两种溶液充分混合并加速反应速度。HONO 的制备必须在避光的环境中进行，以防止 HONO 的光解。另外两种物质  $\text{NaNO}_2$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的反应虽然产生了 HONO，HONO 的自身反应同时也产生了  $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ，但是这对我们的测量来说并不造成影响，因为这些气体在 HONO 进行测量的波段并不产生干扰，详细讨论将在第四章进行。

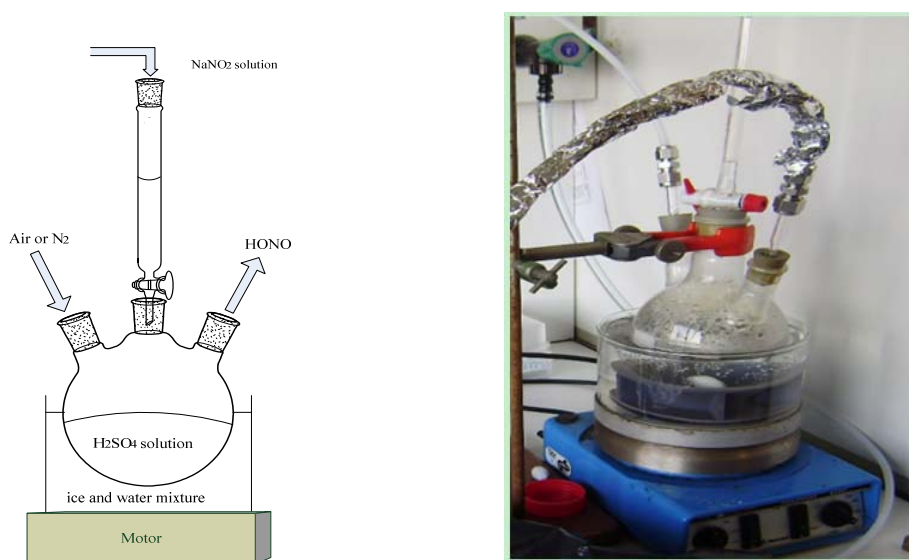


图 2.12 HONO 制备的仪器示意图和实物图

### 2.3 HONO 气体校准系统

在用光谱法得出 HONO 的相对浓度后，需要通过校准得到 HONO 的绝对浓度，以保证测量结果的准确性。实验中使用了一套溶蚀器（denuder）系统加上  $\text{NO}_x$  分析仪（Hartmann&Braun）来决定产生的 HONO 的绝对浓度。图 2.13 描绘了使用的溶蚀器的示意图。产生的 HONO 气体首先经过溶蚀器，然后经过一个  $\text{NO}_x$  分析仪(图 2.14)，用计算机编程软件来记录数据，然后用数据来分析其浓度。来自 HONO 产生源的采样流直接地有选择性地通过两个长度和结构相同的管道（ $30 \text{ cm} \times 1.1 \text{ cm i.d.}$ ），首先通过一个没有碱性层的管道，等  $\text{NO}_x$  显示的浓度值达到平稳后，再通过另外一个覆盖一层碱性层（ $\text{K}_2\text{CO}_3$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的混

合物来除去 HONO) 的管道, 其流速控制为 10 L/h, 用计算机记录相应时间的数据, 然后分析整理, 得到的 HONO 的绝对浓度为两个管道的气体浓度的差值 [102,106-107]。

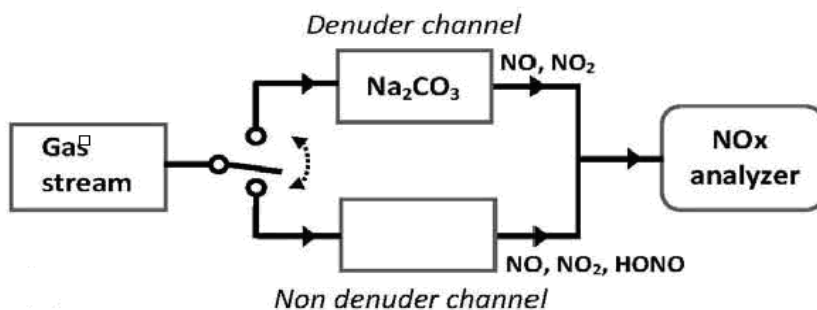


图 2.13 denuder 系统示意图



图 2.14 NOx 分析仪

## 第三章 室温工作连续波量子级联激光器亚硝酸气体检测方法研究

亚硝酸是一种大气污染气体，在阳光充足时，热电厂、汽车等排放的二氧化氮会与一种潮湿的有机成分发生反应，形成亚硝酸气体，使大气层底部臭氧增多。大气层顶部的臭氧具有过滤太阳紫外线的功能，而大气层底部的臭氧是一种重要污染性气体，它会导致城市上空出现烟雾，刺激人类的眼睛以及呼吸道。

本章的主要内容是详细介绍该QCL装置对HONO光谱的测量和溶蚀器浓度校准有效性检测，然后用Allan方差对系统稳定性做了研究，最后用波长调制技术来提高系统灵敏度。

### 3.1 HONO 光谱的测量

#### 1. 频率校准

一般实验记录的是谱线对应的数据点，为了把数据点转换为对应的频率，我们使用了一个Fabry-Perot标准具。标准具谱线的峰—峰值之间的距离在光学频域是一个常量，也就是标准具的自由谱线范围(FSR)。因此，标准具的谱线反应了激光的频率与测量数据点间的关系，利用这种关系可以把吸光度转换到频域，得到频域上的吸收谱线，然后用理论上的跃迁线型去拟合这条谱线，就能够得到气体的浓度。图3.1描述了该标准具的干涉条纹以及相应频率的浓度为100%的甲烷吸收线，通过干涉条纹把采集到的数据点转换为对应的频率，然后用从Hitran数据库得到的甲烷吸收线的位置做绝对频率校准。

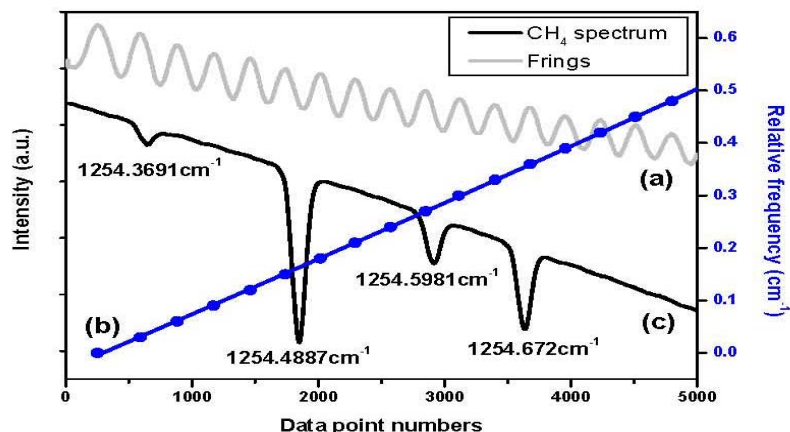


图3.1 (a) 来自标准具的干涉条纹用来做相对频率校准

(b) 干涉条纹峰的位置与相应的数据点之间的多项式拟合，用来校准激光器频率

(c) 从Hitran数据库得到的甲烷吸收线位置用来做绝对频率校准。

## 2. 池长

为了准确的反演浓度，需要非常准确的决定吸收池的有效吸收路径，实验中用了两种方法来计算吸收路径长度。一种方法是用可见光（红光）来与 QCL 的光路互相重合，然后在吸收池中来回反射多次，通过红光落在吸收池镜面的点数来计算红光在吸收池中来回反射的次数（图 3.2），吸收池的吸收路径长度就是红光点数与池子基本长度的乘积，对该实验用的吸收池来讲，是 156 个点与 0.8 m 的基本长度，所以得到的总长度是 125 m。然后使用在不同气压下的频率为  $1255.39727 \text{ cm}^{-1}$  的纯的甲烷吸收光谱来进一步验证这个值的正确性，通过拟合不同气压下的甲烷吸收线得出积分吸收面积和气压的关系（图 3.3），得到的吸收路径长度为 125 m。这两种方法之间的误差很小，只有 0.16%，因此确定池子的长度是 125 m。



图3.2 吸收池内镜面上的红光点数

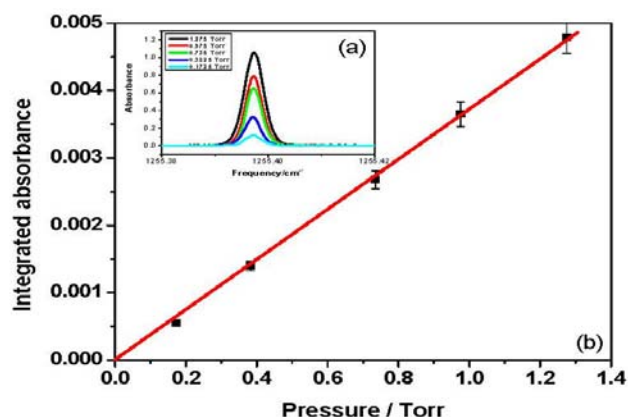


图 3.3 (a)不同气压下的甲烷吸收线, (b) 拟合得到的积分吸收面积和气压的关系

### 3. HONO 吸收带测量

用液相方法产生 HONO 气体后, 首先用分辨率为  $0.5 \text{ cm}^{-1}$  的 FTIR (Perkin-Elmer System 2000 FT-IR)在波段为  $1000\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$  内对 HONO 气体进行扫描, 得到的结果如图 3.4 所示, 可以看到在  $1260 \text{ cm}^{-1}$  波段有比较强的 HONO  $\nu_3$  吸收带。同时也得到了  $\text{NO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的吸收带, 而且 HONO 吸收带不受  $\text{NO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的吸收带的干扰。

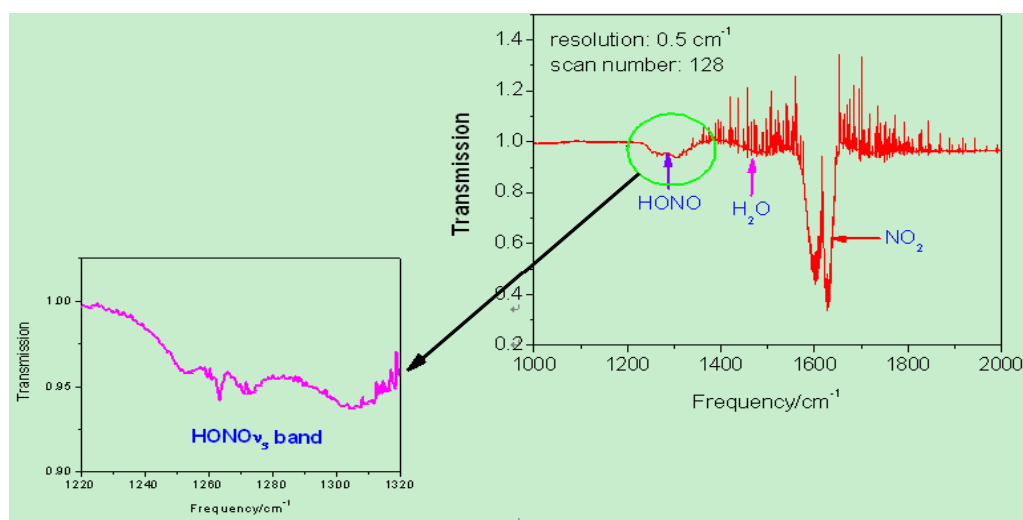


图 3.4 用 FTIR 扫描得到的 HONO  $\nu_3$  吸收带

### 4. HONO 光谱鉴定

在吸收线选择上的主要标准是线强和一些可能存在的主要大气组份的干扰, 这可能会影响测量精度和准确性。实验把得到的吸收线跟文献里<sup>[99]</sup>的吸收线做比较 (图 3.5a 中的圆圈部分), 可以看到得到的 HONO 吸收线与文献里的完全一样, 这几条吸收线的线强见表 3.1。

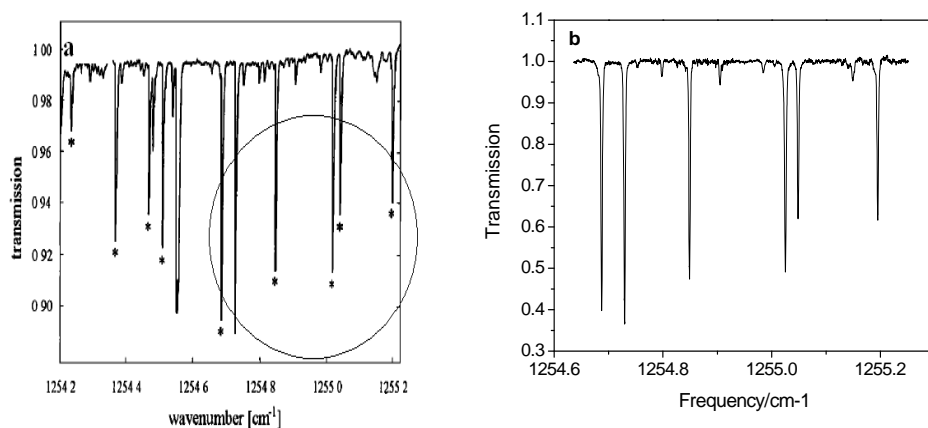


图 3.5 (a) 文献<sup>[99]</sup>里的 0.5 Torr (L=136 m)HONO 吸收光谱

(b) 本文中的 QCL 装置记录的 12 mbar (L=125 m)HONO  $v_3$  带吸收光谱

表 3.1 文献中列出的几条 HONO 吸收线的线强，\*是三条不能分辨的吸收线的平均值

wavenumber [cm <sup>-1</sup> ]	$S_T$ [10 <sup>-21</sup> cm]
1254.2282	8.7 ± 0.7
1254.3609	8.1 ± 0.6
1254.4604	6.4 ± 0.6
1254.5027	7.6 ± 0.5
1254.6838	11.8 ± 0.8
1254.8489	9.6 ± 0.6
1255.0256*	11.3 ± 0.9
1255.0473	7.2 ± 0.5
1255.2025	7.1 ± 0.9

### 5. HONO 光谱测量

一个频率范围为1254.8-1255.1 cm<sup>-1</sup>，气压为18.68 mbar的trans-HONO的TDL吸收光谱被记录用来计算HONO气体浓度，见图3.6。根据公式(1.13)，得出多次反射池中HONO的浓度为25.6 ppm，剩余光谱的标准方差为2.57 × 10<sup>-5</sup> cm<sup>-1</sup>。HONO最小可以探测的浓度为3.5 ppb，适合于探测城市中的HONO (在城市中HONO浓度一般为0.1-10 ppb)。

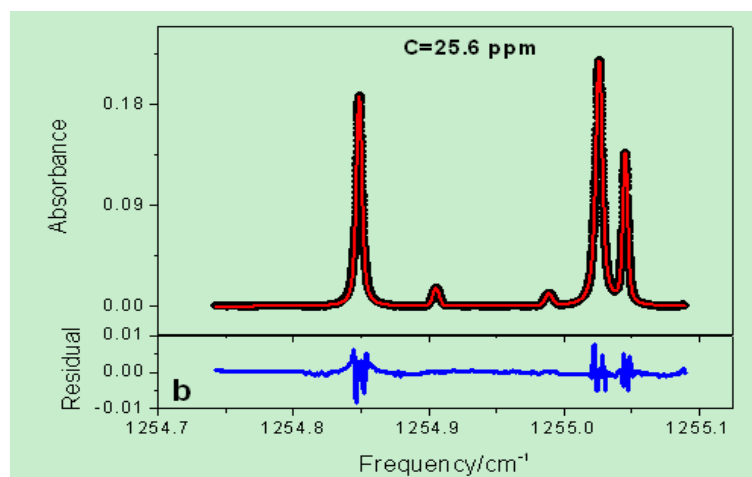


图 3.6 trans-HONO  $v_3$  带直接吸收光谱( $A_v=210$ , 扫描频率 2.5 kHz, 气压 18.68 mbar), 拟合得出 HONO 的平均浓度为 25.6 ppm, 剩余光谱标准方差为  $3.66 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$

在计算 HONO 浓度上的主要误差是用线型拟合的积分吸收面积(1%), 多次反射吸收池光学路径长度的计算(前面已经介绍过, 0.16%, 比较小, 可以忽略不计), 以及来自参考文献<sup>[99]</sup>的吸收线强(8%)。激光器线宽会对积分面积导致一个 1% 的系统误差。因此, 在 HONO 浓度计算上的总误差约为 11%。

### 3.2 HONO 浓度的校准

#### 1. HONO 浓度校准

上面用光谱方法计算得到了产生的 HONO 气体的浓度, 实验中为了得到 HONO 的准确浓度, 需要对其浓度进行校准。前面 2.3 节已经介绍过此校准系统的组成, 利用一套溶蚀器系统加上 NO<sub>x</sub> 分析仪来决定产生的 HONO 的绝对浓度。从产生源出来的 HONO 气体首先经过溶蚀器系统的两个独立管道, 一个覆盖一层碱性层( $K_2CO_3$  和  $Na_2CO_3$  的混合物), 另外一个没有碱性层, 然后经过一个 NO<sub>x</sub> 分析仪(Hartmann&Braun), 用计算机编程软件来记录数据, 然后分析整理, 得到的 HONO 的绝对浓度为两个管道的气体浓度的差值。如图 3.7 所示, NO<sub>x</sub> 分析仪得到的 HONO 浓度校准曲线。根据图 2.13 的示意图, 得到下面的计算公式, 从而计算得出的 HONO 浓度为 23 ppm, 与 3.1 节通过光谱方法计算得到的浓度的误差为 11.3%。

$$C_1 = [\text{NO}_x] + [\text{HONO}] + \text{Adsorption losses} \quad (3.1)$$



$$C_2 = [\text{NO}_x] + \text{Adsorption losses} \quad (3.2)$$

$$[\text{HONO}] = C_1 - C_2 \quad (3.3)$$

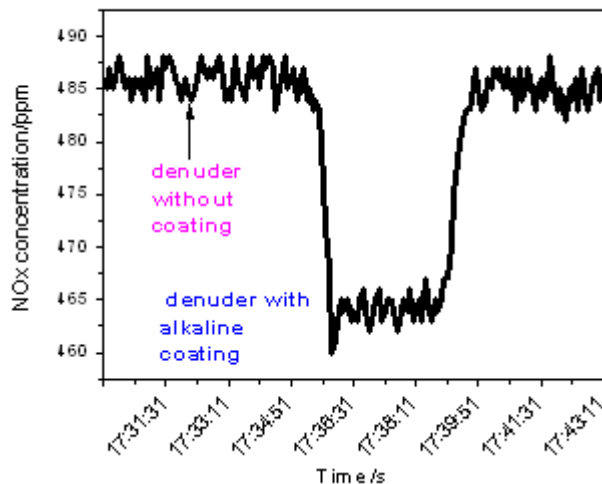


图 3.7 HONO 浓度校准曲线

因为溶蚀器方法主要是通过碱性组分（例如  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ）来除去酸性物种，因此 HONO 浓度测量的准确性与产生的 HONO 浓度和碱性组分有关。准确的 HONO 浓度可以通过检测碳酸钠涂层是否 100% 的滤去 HONO，在到达  $\text{NO}_x$  分析仪之前没有任何 HONO 气体残留。为了检测溶蚀器系统对 HONO 浓度校准的有效性，我们用吸收光谱法来检测。我们分别产生了三组不同浓度的 HONO 气体，并且用  $\text{NO}_x$  分析仪分别来决定其浓度，然后直接把气体充入到多通池中，用 QCL 装置来检测其吸收信号。溶蚀器系统和吸收池装置在每次使用前都用氮气进行洗涤以减少其因为吸收而导致的系统误差从而确保其准确性。从图 3.8 可以看出在 HONO 浓度为 100 ppm 的时候有两个吸收峰残留，当浓度为 70 ppm 的时候仍然有一个 HONO 吸收峰，当浓度为 40 ppm 的时候，QCL 装置没有显示出任何吸收性质，说明我们的溶蚀器校准系统在浓度小于 40 ppm 的时候是有效的，也就是说此时  $\text{NO}_x$  得到的差值是 HONO 的准确浓度值。

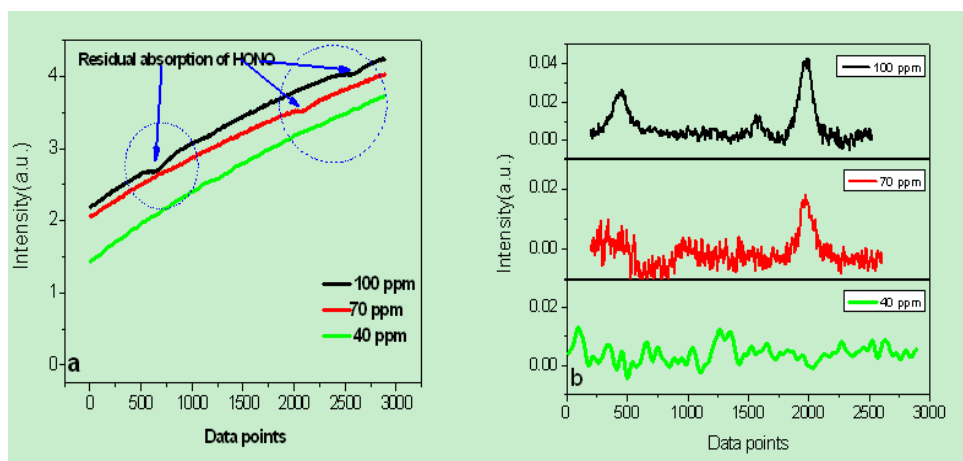


图 3.8 溶蚀器系统有效性检测

在图 3.8 中的 100 ppm 和 70 ppm 的 HONO 浓度值，是用直接吸收光谱法来计算的。具体方法如下：对每次产生的气体都进行两次采样，一次是在气体进入 denuder 之前，当 NO<sub>x</sub> 分析仪显示的 HONO 浓度值达到稳定，我们对产生的气体进行采样。因为采样时连接 NO<sub>x</sub> 分析仪的气体管道流速会有一个突变，导致在采样时间内 NO<sub>x</sub> 分析仪记录的浓度曲线有个跳跃。但是当采样完毕，NO<sub>x</sub> 分析仪恢复以前的流量时，记录的浓度曲线又恢复到以前的值(图 3.9)。第二次采样是气体进入 denuder 之后，当 NO<sub>x</sub> 分析仪显示的浓度值降到一定程度后会趋于平稳，这时进行第二次采样，同样也会因为连接 NO<sub>x</sub> 分析仪的气体管道流量发生变化，导致在采样时间内，记录的浓度曲线有个跳跃，但是当采样完毕后，该浓度曲线还会恢复到采样之前的值。利用两次产生的 HONO 气体的第一次采样进行浓度计算，利用第二次采样得到的值进行 denuder 有效性检测。100 ppm 和 70 ppm 分别是用第一次采样得到的 HONO 气体进行直接吸收光谱测量得到的相对 HONO 浓度。

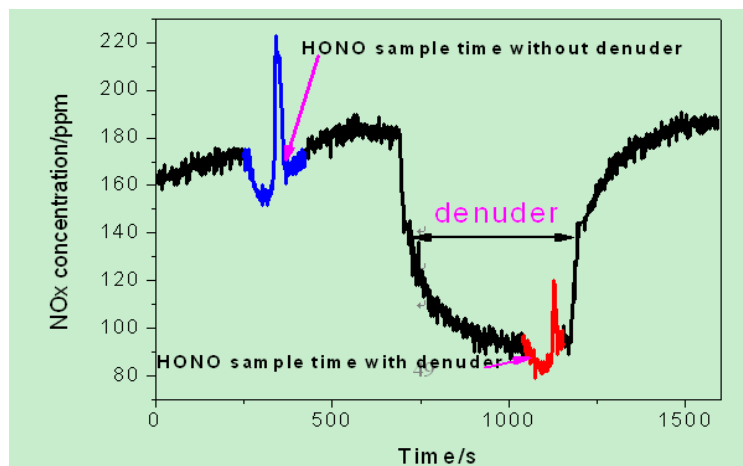


图 3.9 经过两次采样的 NOx 分析仪记录的曲线

## 2. 系统稳定性研究

系统稳定性是影响系统探测灵敏度的一个重要参数，而光谱平均通常是提高探测灵敏度的一个有效方法。从理论上讲，一个完美的稳定体系，可以通过无限次平均来获得非常高的探测灵敏度。然而，由于系统的不稳定性，如光源波长和强度随温度的改变，探测器暗噪声随温度的漂移等等，任何一个实际的系统只在有限的时间内是稳定的，也就是有一个最佳平均时间，最佳平均时间可以由Allan方差来决定。

Allan 方差是20世纪60 年代由David W. Allan<sup>[108]</sup>为研究振荡稳定性建立起来的时域分析方法，这种方法的特点是能够比较容易的对各种误差源的统计特性进行细致的表征和辨识。Werle 等人<sup>[109]</sup>1993年首次将其用于描述TDLAS探测仪器的稳定性。

为了得到系统的最佳平均时间，在该 QCL 实验系统中，系统的稳定性通过用纯甲烷气体（为了在一定时间内保持一个稳定的浓度）做 Allan 方差分析来决定。在该实验中，记录了吸收池内充入纯 CH<sub>4</sub> 气体后的 1000 个连续的 CH<sub>4</sub> 直接吸收光谱，每个光谱的采集时间为 0.18 s，将 n 个记录的光强值 Y<sub>n</sub>(n=1,2,3⋯, 1000)分成 M 组，每组包含 K 个数据点，然后分别对 M 个组内的 K 个数据进行平均，第 i 组的 K 个数据平均的表达式为

$$X_i(K) = \frac{1}{K} \sum_{m=1}^K Y_{ik+m} \quad i=0,1,2\cdots M; M=N/K-1 \quad (3.4)$$

计算该 CH<sub>4</sub> 吸收光谱的 M 组平均值的 X<sub>i</sub> 的 Allan 可以用如下表达式：

$$\sigma_A^2(K) = \frac{1}{2M} \sum_{i=1}^M (X_{i+1}(K) - X_i(K))^2 \quad (3.5)$$

图 3.10 (黑色曲线) 描述了一个以纯甲烷时间测量系列为基础的二阶 Allan 方差曲线<sup>[110]</sup>, 相应的  $kt^{-1}$  斜率 (蓝线) 表明了该装置在白噪声特征。从图中可以看出, 目前的 QCL 装置的时间稳定性可达到 100 s, 这主要受该 QCL 控制器的温度和电流稳定性限制。

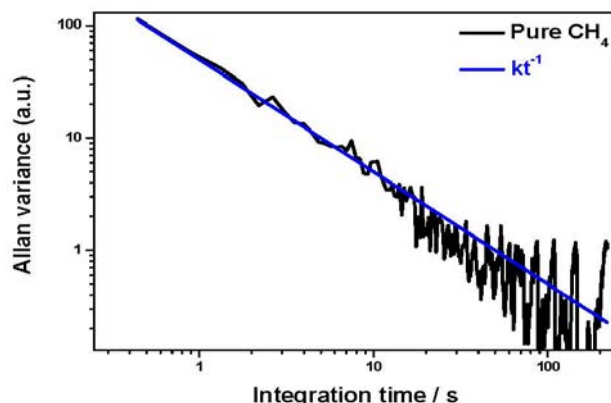


图3.10 以纯甲烷时间测量系列为基础的Allan方差曲线 (黑线) 以及相应的表示白噪声特征的 $1/t$  斜率 (蓝线), 可以看出系统最佳的平均时间可达100 s。

### 3.3 波长调制

直接吸收的方法受到激光器、探测器、电路等低频噪声的影响, 为了提高检测灵敏度, 让HONO的探测限降到sub-ppb 量级从而适合用于外场测量。在HONO测量实验中用到了调制光谱技术<sup>[111-113]</sup>, 它有两个方面的优点, 在前面第一章中已经提到, 首先它产生一个与痕量气体浓度直接成比例的谐波信号, 而不像传统吸收测量方法那样, 在大的信号上测量小的变化。这样减少了不稳定性, 提高了检测灵敏度。另外, 这种技术还可以实现在激光噪声被大大缩减的频率上检测信号。

在这一部分, 讨论对这样一个商用的 DFB-QCL 系统使用波长调制技术对高分辨光谱的探测<sup>[114, 115]</sup>。一个函数发生器用来提供一个频率为 40 Hz 的锯齿波扫描电流。另一个来自锁相放大器(Stanford Research Systems, SR830 DSP)的频率为 18 kHz 的正弦调制信号被送到一个加法器上, 然后由加法器把信号送到激光器上进行波长调制<sup>[116]</sup>。该锁相放大器的调制幅度为 38 mV, 时间常数 100

$\mu\text{s}$ , 从多次反射吸收池出来的信号被一个 Vigo 探测器 (PVI-4TE-10.6)接收后送到锁相放大器进行 1f 和 2f 谐波探测(图 3.11)。

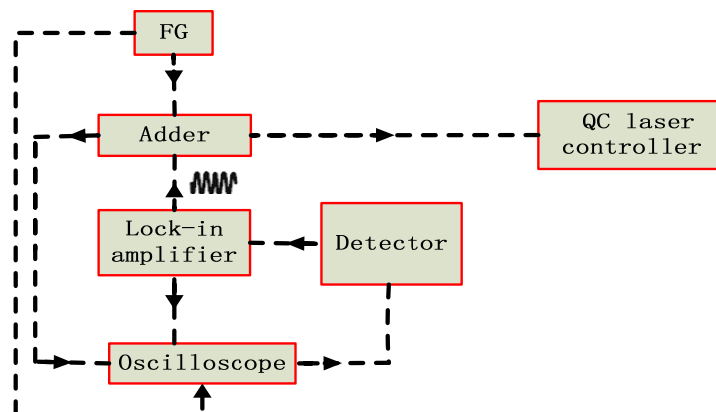
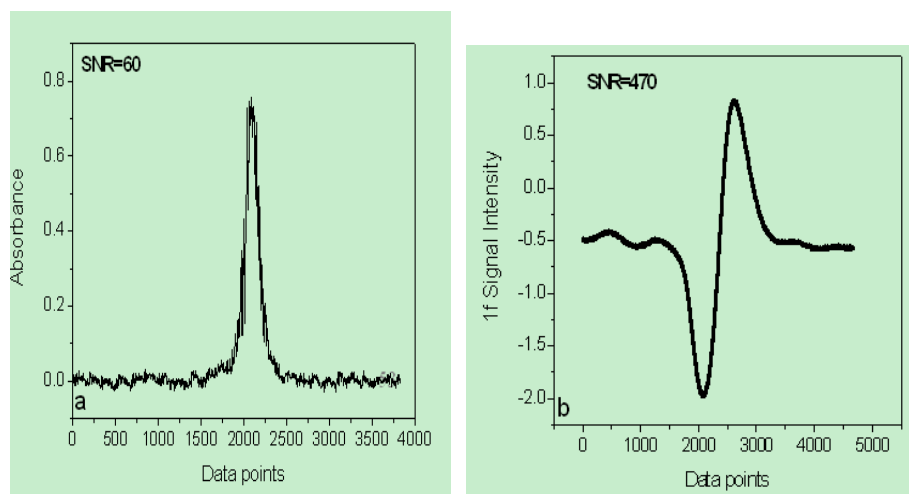


图 3.11 QCL 波长调制原理图 FG: Function generator

图 3.12 分别列出了 HONO 的直接吸收(a), 1f(b)和 2f(c)波长调制的光谱信号, 经过直接吸收和 1f、2f 波长调制后得到的信噪比分别为 60,470 和 230 (光谱范围内吸收峰值与基线的标准方差的比值)。通过一次谐波和二次谐波调制后, 信噪比分别提高了 8 倍和 4 倍。相应于上面提到的 3.5 ppb 的直接吸收的最小探测浓度, 经 1f 波长调制后的最小可探测浓度为 400 ppt, 适合于进行外场测量。



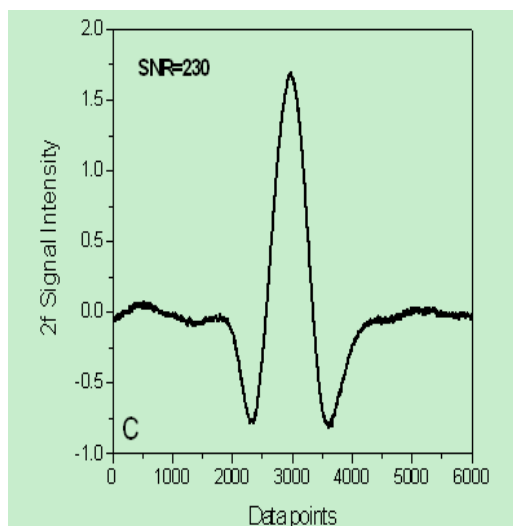


图 3.12 (a) HONO 直接吸收光谱 (b) 1f 吸收信号 (c) 2f 吸收信号

## 第四章 基于连续波量子级联激光器的 HONO 吸收线强测量

本章讨论了因为光学吸收池壁表面而导致的 HONO 的衰减效应,通过分析该效应得到一个反应率常数,这个常数可能有助于以后 HONO 的场测量,特别是用吸收池的测量。测量了该激光器频率范围  $1254.6\text{ cm}^{-1}$ - $1256.4\text{ cm}^{-1}$  内用于痕量探测的 HONO 吸收线以及其他吸收线的相对频率和吸收线强,得到的十几条较强吸收线的线强范围大约在  $(3-90)\times 10^{-21}\text{ cm}$ 。然后详细讨论了用于痕量探测的 HONO 和  $\text{CH}_4$  的吸收线干扰问题,证明在该探测频率上,两种气体都不受其他气体干扰。最后用这套 QCL 装置对实验室气体中的 HONO 和  $\text{CH}_4$  同时进行了测量,得到它们的室内浓度分别为 116 ppb 和 1.5 ppm,相应的 1s 积分时间内  $1\sigma$  最小可以探测的浓度分别为 396 ppt 和 6 ppb。

### 4.1 壁损失(wall loss)测量

HONO 是一种不稳定的气体,它的反应性和可溶性以及光解能力让它易受采样损失和附属产物干扰。即使是测量 HONO 气体的实验在避光条件下进行,HONO 吸收信号仍然是不稳定的并且随时间增加而减弱。实验研究了 HONO 在一个封闭的由硼硅酸盐玻璃制成的多通吸收池中的衰减过程。图 4.1(a)和(b)分别是 HONO 吸收信号在避光和光解条件下的衰减过程,(c)和(d)分别是避光和光解条件下的浓度与时间的关系,通过该关系进行线性拟合从而得到腔损失常数。在实验过程中,吸收池一直被加热维持温度稳定在  $30\text{ }^\circ\text{C}$ ,从而避免液态 HONO 沉积在吸收池管壁上,以及避免因为非均相反应而在吸收池内产生杂质。HONO 的吸收强度测量通过使用  $1254.6838\text{ cm}^{-1}$  吸收线得到。为了避免任何采样损失导致的浓度测量的不准确性,使用了 2.5 kHz 的高频扫描。通过 HONO 浓度的指数衰减曲线,得到吸收池的壁损失常数在避光和光解条件下分别是  $0.00258\text{ S}^{-1}$  和  $0.00206\text{ S}^{-1}$ ,可以看出,在光解条件下 HONO 衰减时间更快。为了最小化壁表面反应,论文中涉及的所有的实验和浓度测量都是在几秒钟时间内完成的,从而让这个相对长的衰减时间不影响我们实验的测量准确性。

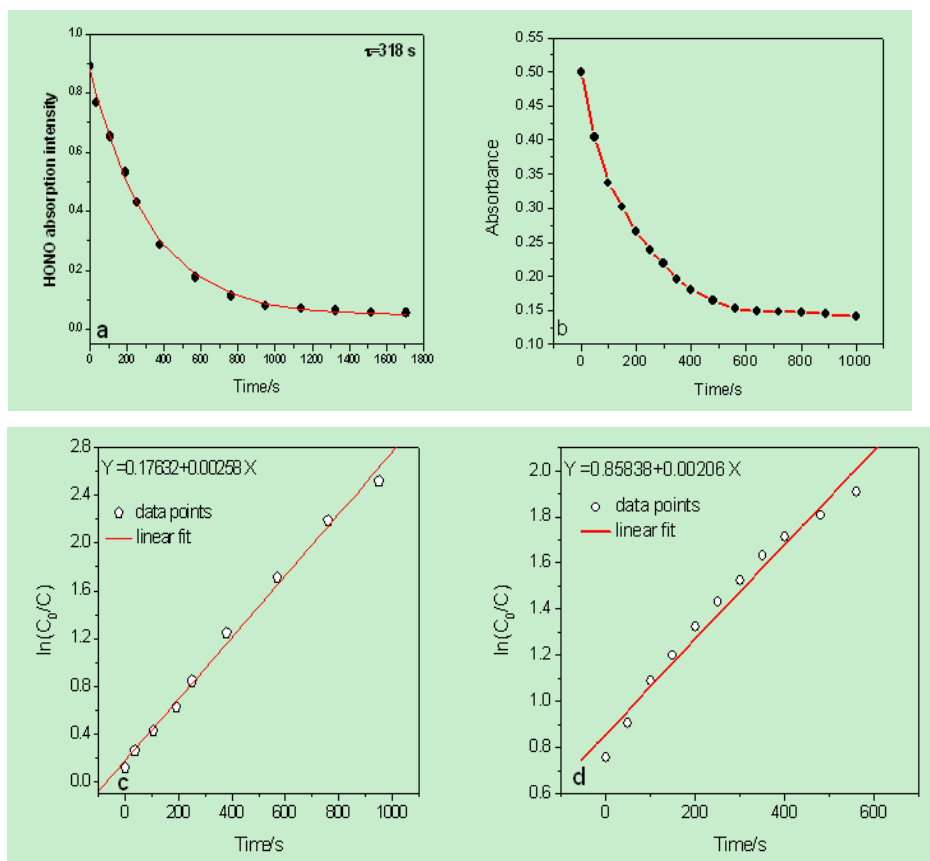


图 4.1 (a)避光条件下 HONO 吸收信号的衰减过程 (b)光解条件下 HONO 吸收信号的衰减过程 (c)避光条件下的壁损失常数 (d)光解条件下的壁损失常数

## 4.2 HONO 吸收线线强测量

用吸收光谱得出气体浓度的准确性主要依赖于吸收横截面积和线强的准确性。对一些长寿命气体以及一些已经被很好的研究过的物种例如  $\text{CH}_4$ ，其吸收参数已经被很好的研究过，并且可以在一些文献和数据库例如 Hitran 数据库中得到这些参数。然而对 HONO 来说，其吸收线参数很难在公开发表的文献中找到，而且其吸收线参数有很大的不确定性<sup>[99]</sup>。这就要求重新测量图 4.2 中 1,3,4,5,6 这几条 HONO 吸收线的线强，同时实验也对其他吸收线的线强做了测量。

用该室温连续量子级联激光器记录的一个频率范围为  $1254.6\text{--}1256.4\text{ cm}^{-1}$  的 HONO 吸收光谱见图 4.2，该吸收光谱的实验条件为温度 303 K 和气压 1.4 Torr。为了最小化吸收线的重叠从而维持高的信噪比和选择性，实验在低压 1.4 Torr 条件下进行。HONO 的吸收线是通过往吸收池内充入由硫酸和亚硝酸钠产生的



200 ppm 的高浓度 HONO 气体，然后通过改变 QCL 的温度来对激光器进行频率扫描来录取 HONO 吸收线。

在计算 HONO 线强上的主要误差是浓度的计算，这里的浓度计算是利用已经从文献<sup>[99]</sup>中得知的图 4.2 中的 1,3,4,5,6 几条吸收线的线强，通过对这几条线进行线型拟合得到它们的积分面积，然后算出这几条线对应的 HONO 的相对浓度，然后取这几个浓度的平均值。再根据这个平均浓度，对剩余的十几条吸收线进行线强计算，这里浓度的误差约为 11%。根据比尔-朗伯定律得到的线型拟合下的积分吸收面积 AI(小于 1%)，吸收池里的光学吸收路径长度(0.16%)，压力计显示的气体压力(小于 1%)。激光器的线宽( $3.37 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ )会对峰吸收测量引进一个 1%的系统误差。综上所述，在线强测量上的总误差为 14%。1254.6-1256.4  $\text{cm}^{-1}$  频率范围内计算得到的 HONO 十九条较强吸收线的线强见表 4-1。

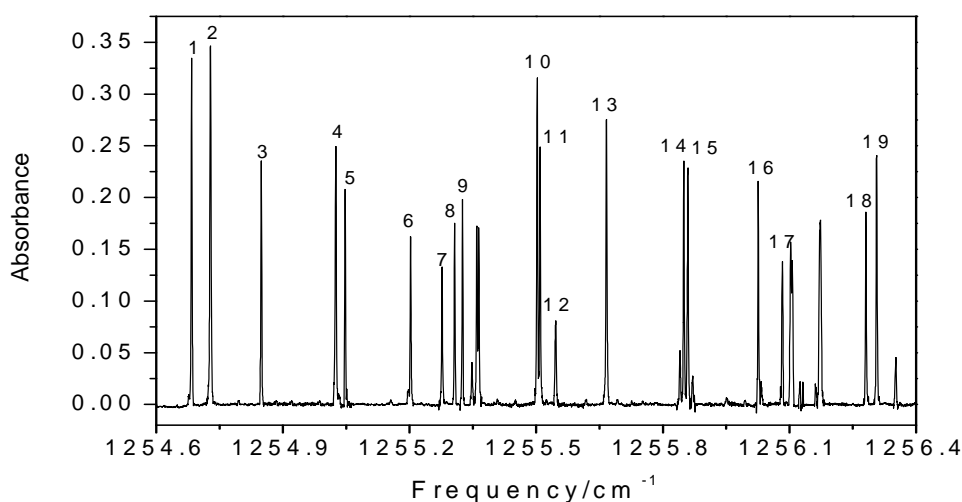


图 4.2 在扫描频率 2.5 kHz, 气压 1.4 Torr, 吸收路径 125 m,  $av = 50$  实验条件下得到的 trans-HONO 直接吸收光谱。上面标注数字的 HONO 吸收线线强被测量。

表 4-1 1254.6-1256.4  $\text{cm}^{-1}$  频率范围内计算得到的 trans-HONO 十几条较强吸收线的线强

No.	Wavenumber ( $\text{cm}^{-1}$ )	$S_T (10^{-21} \text{ cm})$
1	1254.6838	$11.87 \pm 0.7$
2	1254.7288	$85.8 \pm 7$

3	1254.8489	$9.1 \pm 0.6$
4	1255.0255	$11.4 \pm 0.9$
5	1255.0474	$7.3 \pm 0.5$
6	1255.2025	$7 \pm 0.9$
7	1255.2793	$5.42 \pm 0.5$
8	1255.3114	$7.01 \pm 0.6$
9	1255.3306	$7.82 \pm 0.5$
10	1255.5019	$11.1 \pm 0.7$
11	1255.5092	$7.7 \pm 0.6$
12	1255.5458	$3.7 \pm 0.4$
13	1255.665	$8.67 \pm 0.6$
14	1255.8439	$6.46 \pm 0.5$
15	1255.8531	$6.24 \pm 0.4$
16	1256.019	$6.19 \pm 0.5$
17	1256.0762	$8.4 \pm 0.7$
18	1256.275	$7.27 \pm 0.6$
19	1256.3004	$9.83 \pm 0.7$

在吸收线强实验过程中，同时测量了频率为 $1254.8489 \text{ cm}^{-1}$ 的HONO吸收线室温条件下的氮气加宽系数。对于这条线，记录了氮气气压从12.6 to 67.2 mbar下的HONO吸收光谱(图4.3)，然后用吸收线型分别对它们进行拟合。从这些拟合结果中，得到每个压力下的碰撞半宽，然后用这个碰撞半宽和气体压力做线性拟合来决定这条线在室温下的氮气加宽系数为 $20.5 \pm 0.12 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$  [117]。这对以后研究HONO的其他吸收线参数提供了一个参考。

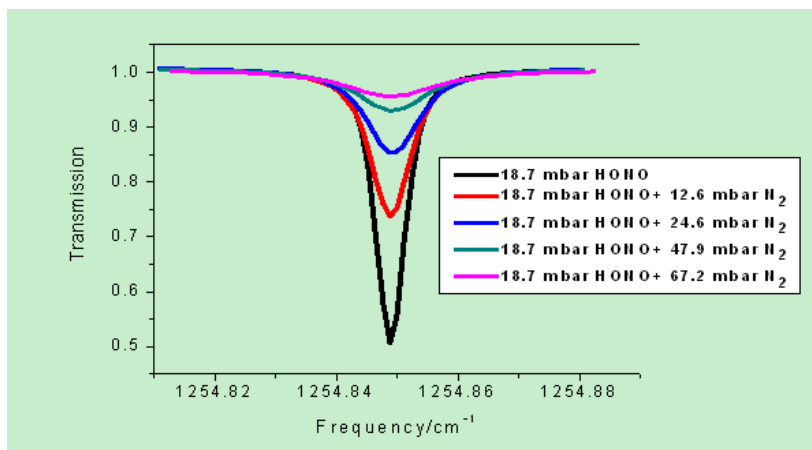


图 4.3 不同氮气气压下的 HONO 吸收线

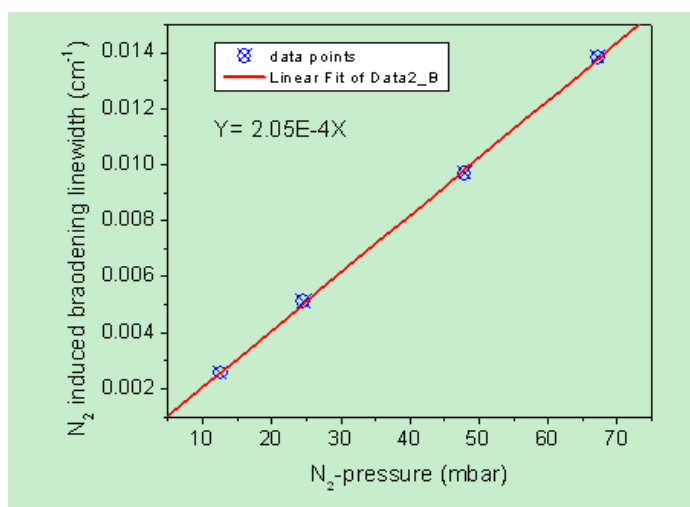


图 4.4 HONO 吸收线宽与氮气压力的关系

### 4.3 谱线干扰问题

TDLAS 方法是针对分子的吸收线进行测量的一种高分辨激光吸收光谱方法，因此，除了考虑波段之外，还需要考虑其吸收线的选择。一般情况下对气体分子吸收线的选择考虑以下几个方面<sup>[99]</sup>：

选择吸收线所要考虑的因素包括：

1. 对于痕量气体的监测，为了提高灵敏度需要选择一个强的吸收线。（对于吸收很强，浓度很高的气体可能需要选择一个弱的吸收线，以避免非线性响应）。
2. 由于半导体激光器的调谐范围很窄，并不是大范围连续的，可能无法得到一个特定吸收线所对应波长的激光器。即使半导体激光器开始具有在某个波长工作的能量，随着时间的变化，它的特性也可能发生变化。因此在激光器的

调谐范围内选择一个具有多个强吸收线的波长范围是非常重要的，以便至少能够保证有一个吸收线可用。

3. 如果可能的话，选择一个与该气体的其它吸收线互不干扰的线，但这不是绝对的要求，而且对于结构复杂的气体分子，也是非常难以实现的。
4. 选择待测分子的吸收线与其它干扰气体吸收线分开，这些干扰线可以是其它的痕量气体的吸收线，也可能是像 $\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{CO}_2$ 这些比较丰富的大气组分。这些组份可能引起许多问题，因为它们在大部分的红外光谱区都有吸收，并且具有相对高而且变化大的浓度，即便是在它们弱的吸收线处，也可能导致很强的吸收。

实验记录了 HONO 和 99.999% 纯度的  $\text{CH}_4$  气体，见图 4.5。在图 4.5a 中首先充入 16 mbar 产生的 HONO 气体，然后充入 0.1 mbar 纯  $\text{CH}_4$  气体，可以看到用来做痕量探测的  $\text{CH}_4$  气体不受 HONO 气体的干扰。同样，在图 4.5b 中先充入 0.2 mbar 的纯  $\text{CH}_4$  气体，然后充入 16 mbar HONO 气体，可以看到用来做痕量探测的 HONO 气体也不受其他气体干扰。此外，来自其他气体如  $\text{NO}_2$  和  $\text{CO}_2$  的干扰也是不存在的，因为它们在该激光器波段的吸收强度很小( $\text{NO}_2 10^{-23} \text{ cm}$ ， $\text{CO}_2 10^{-26} \text{ cm}$ )，见图 4.6，而且在空气中的浓度分别是  $\text{NO}_2$  从 10 ppt 到几百 ppb 和  $\text{CO}_2$  370 ppm，通过根据数据库参数进行吸收线拟合可以看到，在该量子级联激光器波段没有这两种气体的吸收线，说明这套装置不适合用来做  $\text{NO}_2$  和  $\text{CO}_2$  痕量探测，也对 HONO 和  $\text{CH}_4$  气体痕量探测不产生干扰(图 4.6)。从图 4.6，可以看出在该波段能用这套 QCL 装置探测的气体有  $\text{H}_2\text{O}$ ，HONO， $\text{N}_2\text{O}$ ， $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{CH}_4$ 。

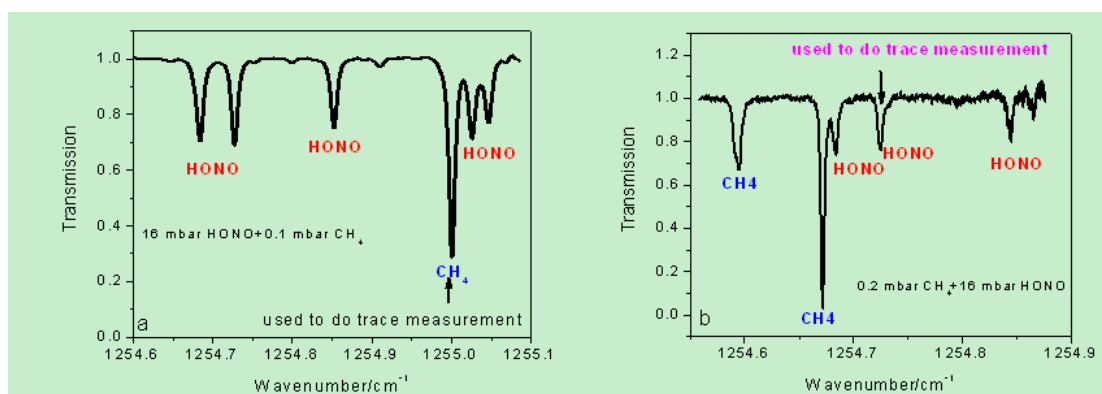


图 4.5 用来做痕量探测的无干扰的 HONO 和  $\text{CH}_4$  吸收线的选择

(a) $\text{CH}_4$  吸收线 (b)HONO 吸收线

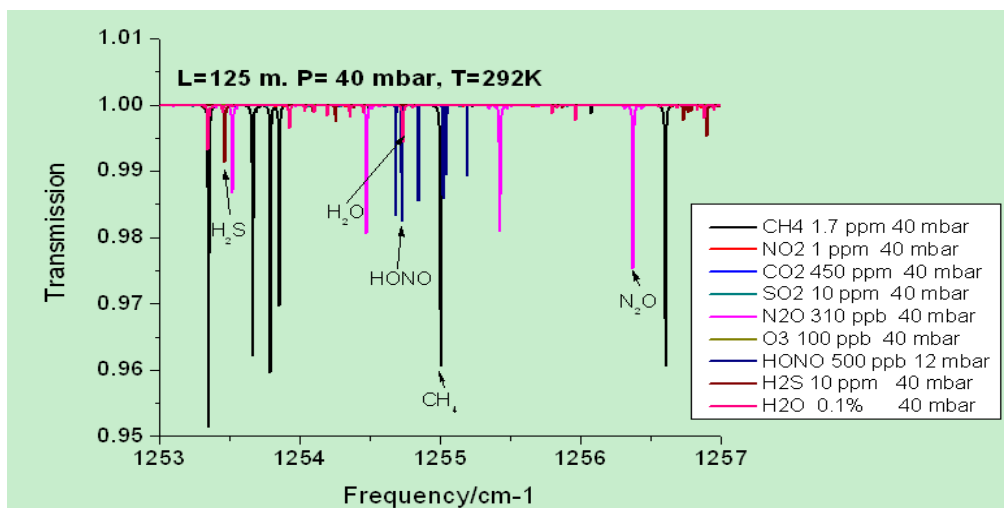
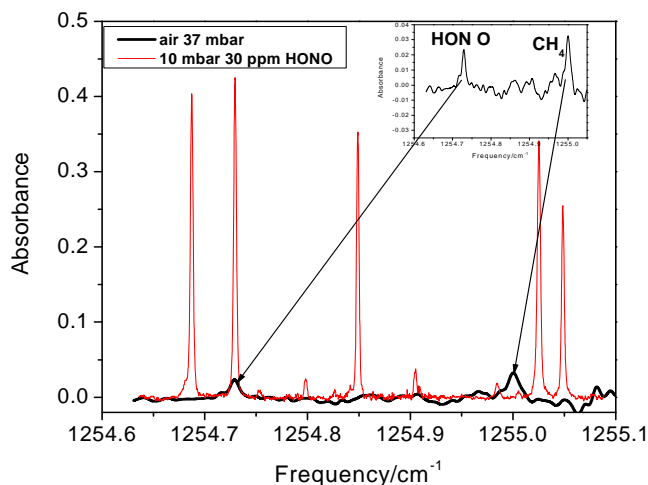


图 4.6 根据气体在大气中的浓度，拟合得到的在 1253-1257  $\text{cm}^{-1}$  波段有吸收的气体的透过率谱线。

#### 4.4 室内空气测量

在讨论了该装置测量 HONO 和  $\text{CH}_4$  不受其他气体干扰后，把激光器调到这两种痕量气体对应的波长范围，然后对室内空气进行测量，为了验证测量得到的两个吸收信号分别是 HONO 和  $\text{CH}_4$ (图 4.8)。做了如下实验：



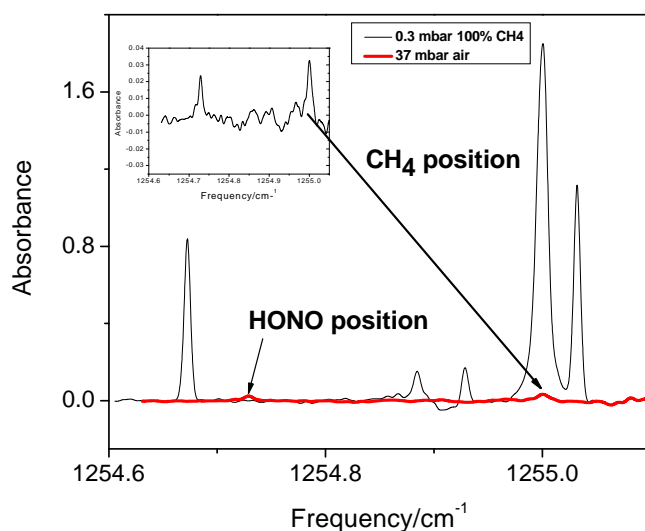


图 4.7 室内测到的 HONO 和  $\text{CH}_4$  吸收线的鉴定

首先探测空气中的 HONO 和  $\text{CH}_4$ ，然后分别充入 10 mbar HONO 气体和 0.3 mbar 纯  $\text{CH}_4$  气体，如图 4.7，通过把数据点转换为频域，可以看到探测到的两个吸收信号，分别是 HONO 和  $\text{CH}_4$  的吸收信号，而且不受其他气体的干扰。

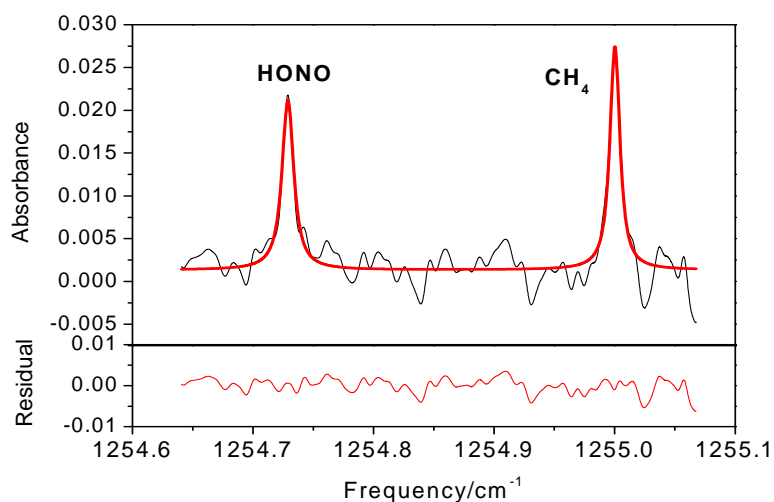


图 4.8 实验室空气中的 36.68 mbar 的 HONO 和  $\text{CH}_4$  的直接吸收光谱

( $A_v = 1$ ，扫描频率 2.5 kHz)

通过测量实验室空气得到的频率为  $1254.7288 \text{ cm}^{-1}$  的 HONO 的吸收线强在表 4-1 中已经给出， $\text{CH}_4$  的吸收线位置和线强可以从 Hitran 数据库得到，分别

为  $1255.000369\text{ cm}^{-1}$  和  $2.082 \times 10^{-21}\text{ cm}$ , 通过 Voigt 拟合得到 HONO 和  $\text{CH}_4$  的浓度分别为 116 ppb 和 1.5 ppm(图 4.8), 相应的 1 s 积分时间内  $1\sigma$  最小可以探测的浓度分别为 396 ppt 和 6 ppb。

## 第五章 中红外差频产生及光谱学应用

非线性光学频率变换方法拓宽了现有激光波长覆盖范围,提供了新的相干光波段,填补了目前在在中红外光谱区室温工作大范围可调谐连续波激光活性材料的缺失,对现有红外调谐激光技术起到了有效的补充。近些年来,随着新型非线性光学材料和相位匹配技术,以及近红外半导体激光技术领域的发展,基于非线性差频发生的连续波相干红外辐射源已经成为可能。通过将可见和近红外激光在非线性光学晶体中的差频混频可得到 $3\sim 20\mu\text{m}$ 的连续波中红外相干辐射源,并被应用于各种目的的痕量气体高灵敏检测。

本章介绍了一套基于非线性光参量差频方法的中红外光谱检测系统,利用两台室温工作的近红外半导体激光作为非线性差频的泵浦种子光源:一台宽调谐外腔调谐半导体激光器作为信号光源,另一台高功率DFB型半导体激光器作为非线性转换的泵浦激光,采用先进的准相位匹配技术实现了中红外光谱区宽调谐高效差频输出。利用该系统进行了HCl和 $\text{CH}_2\text{O}$ 气体探测,说明了在激光红外光谱检测技术的应用价值和潜力。并根据文献得到的HONO的另一个吸收带 $3590\text{ cm}^{-1}$ ,设计了另一套差频光源系统,并用 $\text{CO}_2$ 气体进行了差频输出频率校准,下一步将用于HONO测量。

### 5.1 差频产生基本理论

#### 1.非线性极化

光在介质中的传播过程就是光与物质相互作用的过程。对于这样一个动态的过程,可以视为两个分过程:介质对光的响应过程和介质的辐射过程。如果介质对光的响应呈线性关系,其光学现象属于线性光学范畴,在这个范畴内,光在介质中的传播满足独立传播原理和线性叠加原理;如果介质对光的响应呈非线性关系,光学现象属于非线性光学范畴,此时,光在介质中传播会产生新的频率,不同频率的光波之间会产生耦合。在光波场作用下,介质中粒子的电荷分布将发生畸变,进而引起电偶极矩。单位体积内的电偶极矩称为介质的电极化强度 $\mathbf{P}$ 。若



光场强度不太大时，电极化强度 $\mathbf{P}$ 与光电场 $\mathbf{E}$ 之间成线性关系，光在介质中的传播满足独立传播原理和线性叠加原理，属于线性光学范畴。相应的光在介质中引起的极化强度 $\mathbf{P}$ 与光电场 $\mathbf{E}$ 的关系为：

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi \cdot \mathbf{E} \quad (5.1)$$

式中， $\varepsilon_0$ 为真空中的介电常数，表征介质对光极化特性的极化率张量 $\chi$ 是与光电场 $E$ 无关的标量。

但在光场足够强（与原子内场可比时）时，以致电偶极矩不仅与光波场的线性项有关，而且与光波场的二次及高次项有关，这种非线性极化场将激发与入射光场不同频率的光场辐射。这种光学现象被称为非线性光学响应<sup>[118]</sup>对于非线性光学现象，光在介质中引起的极化强度 $P$ 与光电场 $E$ 的关系为：

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi(\mathbf{E}) \cdot \mathbf{E} \quad (5.2)$$

这时的 $\chi$ 就不再是常量，而是与光电场 $\mathbf{E}$ 有关。

对于非线性光学过程，当入射光频率远离介质共振区或入射光比较弱时，极化强度 $P$ 与光电场 $E$ 的关系可采用级数形式表示：

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \cdot \mathbf{E} + \varepsilon_0 \chi^{(2)} : \mathbf{E}\mathbf{E} + \varepsilon_0 \chi^{(3)} : \mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E} + \dots = \mathbf{P}_L + \mathbf{P}_{NL} \quad (5.3)$$

式中的第一项是电极化强度的线性项，用 $P_L$ 表示，第二、三项分别是二阶、三阶等高阶非线性极化项，用 $P_{NL}$ 表示。在这里的讨论中，我们假设三阶及其更高阶的非线性系数是可以忽略的，采用直角坐标分量的爱因斯坦求和写法，二阶非线性极化强度可以表示为：

$$P_{NL}^{(2)}(t) = \varepsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)} E_j(t) E_k(t) \quad (5.4)$$

式中， $E_{j,k}$ 、 $\chi_{ijk}^{(2)}$ 是电场分量， $\chi_{ijk}^{(2)}$ 通常叫做二阶非线性极化率。

## 2. 差频产生

接下来继续讨论二阶非线性光学差频过程光场在介质中传播时的光电场变化。根据麦克斯韦方程，相互作用波可以用下式耦合波方程描述：

$$\nabla^2 \vec{E} - \varepsilon_0 \cdot \mu_0 \cdot \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \cdot \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} \quad (5.5)$$

二阶非线性光学差频过程是三波相互作用过程。因此，这里的

$\vec{E} = \vec{E}_p + \vec{E}_s + \vec{E}_i$ ,  $\vec{E}_p$ 、 $\vec{E}_s$ 、 $\vec{E}_i$  分别是泵浦(p)、信号(s)、空闲(i)光场电矢量。在非线性光学过程中, 对于严格的单色波, 其场幅度不随时间而变化, 即场幅度不是时间t的函数, 此时光波电场表示为:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \sum_n E_n(\vec{r}) \exp[i(k\vec{r} - \omega_n t)] \quad (5.6)$$

假设三波均沿Z方向传播, 小信号平面波近似下, 可以得到差频过程的耦合波方程:

$$\begin{cases} \frac{dE_p}{dz} = -i \frac{\omega \cdot d_{eff}}{n_p \cdot c} \cdot E_s \cdot E_i \cdot e^{-i \cdot \Delta k \cdot z} \\ \frac{dE_s}{dz} = -i \frac{\omega \cdot d_{eff}}{n_s \cdot c} \cdot E_p \cdot E_i \cdot e^{-i \cdot \Delta k \cdot z} \\ \frac{dE_i}{dz} = -i \frac{\omega \cdot d_{eff}}{n_i \cdot c} \cdot E_p \cdot E_s \cdot e^{-i \cdot \Delta k \cdot z} \end{cases} \quad (5.7)$$

其中  $n_p$ 、 $n_s$ 、 $n_i$  分别是泵浦、信号、空闲光在晶体中的折射率;  $\Delta k$  为三波传播过程中的波矢失配量, 定义为:

$$\Delta k = 2\pi \left( \frac{n_p}{\lambda_p} - \frac{n_s}{\lambda_s} - \frac{n_i}{\lambda_i} \right) \quad (5.8)$$

$d_{eff}$  为非线性相互作用的有效非线性系数, 决定于相位匹配的类型和介质的性质。求解式5.7, 可以得到差频输出光功率表达式为<sup>[119]</sup>:

$$P_i = \frac{4\omega_i^2 d_{eff}^2 L}{\epsilon_0 \pi c^3 n_p n_s n_i} \cdot \frac{1}{k_s^{-1} + k_p^{-1}} \cdot P_p \cdot P_s \cdot h(\mu, \xi) \cdot \sin^2 \left( \frac{\Delta k L}{2} \right) \quad (5.9)$$

其中,  $L$  为三波在晶体中的作用长度,  $h(\mu, \xi)$  为聚焦参数, 描述光束的耦合效率,  $\mu$  为入射波矢量的比 ( $\mu = k_i / k_p$ ),  $\xi$  ( $\xi = L/b$ ,  $b = k_s \omega_s^2 = k_p \omega_p^2$ ) 是作用长度与入射光束聚焦参数的比。Chu推导了h函数的严格表达式:

$$h(\mu, \xi) = \frac{1}{2 \cdot \xi} \int_0^\xi \int_{-\xi}^\xi \frac{1 + \tau_1 \cdot \tau_2}{(1 + \tau_1 \cdot \tau_2) + \frac{1}{4} \left( \frac{1 - \mu}{1 + \mu} + \frac{1 + \mu}{1 - \mu} \right)^2 \cdot (\tau_1 - \tau_2)} \cdot d\tau_1 \cdot d\tau_2 \quad (5.10)$$

h函数对  $\xi$  和  $\mu$  的依赖关系如图5.1所示。

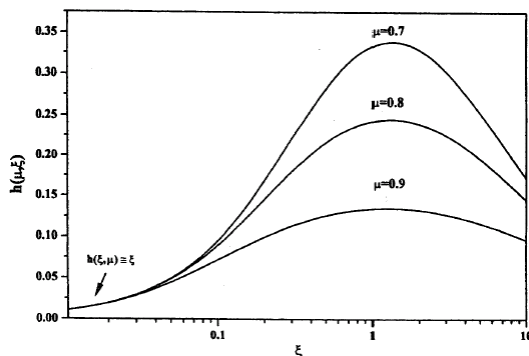


图5.1 h函数与  $\xi$ 、 $\mu$  的关系

转换效率:

$$\eta = \frac{P_i}{P_p P_s L} \propto \text{sinc}^2\left(\frac{\Delta k L}{2}\right) \quad (5.11)$$

由上式可以看到,  $\Delta k=0$  时差频过程有最大的转换效率, 这时被称为相位匹配。但如果  $\Delta k \neq 0$ , 则输出差频功率与作用距离有  $\text{sinc}^2$  的函数关系, 经过一段距离以后, 差频光的能流方向会发生变化, 这个距离被定义为相干长度:

$$L_c = \frac{\pi}{\Delta k} \quad (5.12)$$

### 3. 准相位匹配技术

对于三个电磁波经典的非线性过程, 能量的交换只发生在相互作用的光波之间, 非线性介质的作用仅仅是促成光场之间的相互作用, 介质本身不参加能量交换。相位关系决定了相互作用的波的能流的方向, 在非线性介质中, 由材料的色散, 相互作用的基波和谐波在晶体中以不同的相速度传播, 两波的不同相速度引起的连续相位变化导致了能流方向的交替变化, 从而导致谐波随相互作用距离周期性的增强和衰减<sup>[120-122]</sup>, 如图 5.2 中曲线 C 所示。在通常的三波相互作用过程中, 相位失配量  $\Delta k = k_3 - k_2 - k_1$ , 式中  $k_i = \frac{\omega_i n_i}{c}$ , 表示单位长度上的相位变化, 这种变化是由晶体材料的色散所引起的;  $\Delta k \neq 0$  时, 随着光波在晶体内部的不断传播, 相位也不断变化, 所以能量就在互作用波之间交换。如果在相互作用过程中实现了相位匹配( $\Delta k=0$ ), 当光波在晶体中传播时, 能量就有效地转移到新产生的光场中去了。

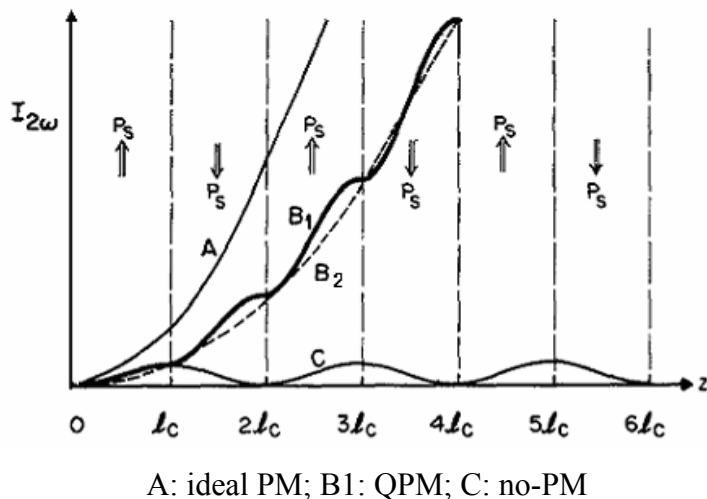


图 5.2 二次谐波强度随相互作用距离的变化<sup>[120]</sup>

传统的双折射相位匹配 (BPM) 通常是利用材料的双折射 (折射率与光波的偏振方向有关), 来补偿色散实现的<sup>[123]</sup>, 即通过变化晶体的温度和角度, 使晶体的折射率能够在一定程度上被改变, 使得  $\Delta k=0$ , 从而实现相位匹配。由于双折射相位匹配依赖于材料的固有特性, 对于使用某种非线性材料而言, 只能在某些波长范围内得到相位匹配, 并且, 光在晶体中传输时, 由于波矢和能流的方向不一致, 导致各光在传输时逐渐分离, 使转换效率下降。另外, BPM 中有效非线性系数的值与通光方向以及相互作用光的偏振方向有关, 这些都极大地限制了双折射相位匹配的应用范围。

实现非线性介质中相位匹配的另一个极具发展潜力的手段是准相位匹配, 早在 1962 年, 由诺贝尔物理奖得主 N. Bloembergen 等<sup>[124]</sup> 提出, 成为准相位匹配的经典之作, 他们借用半经典理论, 推导了光在非线性晶体中的相互作用方程, 认为基频光波与谐频光波之间可以通过多种途径来实现能量的转移, 但当时由于技术条件所限, 没能找到合适的实现手段。到 1992-1993 年, M. Yamada 等人<sup>[125]</sup> 首次利用外加电场极化法对铁电晶体的铁电畴实现周期性极化反转, 调整其非线性系数使之满足准相位匹配条件。周期性极化铁电材料的出现极大推动了准相位匹配器件实用化的进程, 基于准相位匹配的各种非线性技术开始蓬勃发展。

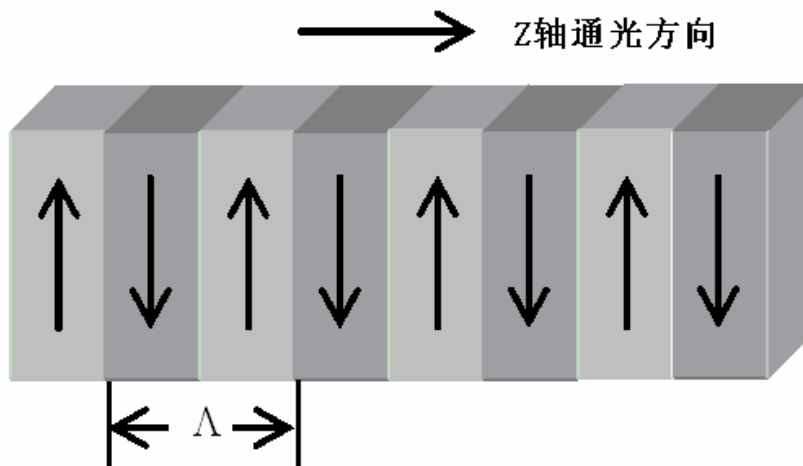


图 5.3 周期极化晶体

准相位匹配可以通过对铁电性晶体的自发极化方向进行空间上的周期性调制，交替改变二阶非线性系数的符号，如图 5.3 所示，从而充分利用晶体的二阶非线性系数矩阵中最大的元素  $d_{33}$  来获得较高的非线性转换效率，且由于所有的相互作用光波都在同一条直线上，不存在走离效应，相互作用长度不受限制。在周期极化晶体中，当基波和谐波之间的相位失配量达到  $\pi$  时，以相干长度  $l_c(l_c = \pi/\Delta k)$  的奇数倍为周期，周期性的改变晶体材料的自发极化方向来补偿相位失配，即在有效非线性系数中引入了一个周期性的空间调制函数，使得两波的相对相位发生反转，这种相位关系使谐波强度在本该衰减的区域得以增强，从而使谐波保持高效的非线性转换效率<sup>[126,127]</sup>，如图 2.1 中曲线 B<sub>1</sub> 所示。

把准相位匹配的有效非线性系数用傅立叶级数表示为(z 为通光方向):

$$d_Q = d_{eff} \cdot \sum_{m=0}^{+\infty} G_m e^{-ik_m z} \quad (5.13)$$

其中(m=1,3,5...)为准相位匹配阶数； $k_m$  是极化周期引入的参数，称之为“周期波矢”，满足： $k_m = \frac{2\pi m}{\Lambda}$ ，其中  $d_Q = d_{eff} \cdot \frac{2}{\pi} e^{-ik_m z}$ ， $\Lambda$  为极化周期； $G_m = \frac{2}{m\pi} \sin(\pi m D)$  为周期方波信号的傅立叶变换，D 为反转畴的占空比系数，理想情况下 D=0.5；如果只考虑一阶准相位匹配，则(5.13)式可简化为：

$$d_Q = d_{eff} \cdot \frac{2}{\pi} e^{-ik_m z} \quad (5.14)$$

用  $d_{eff}(z)$  代替耦合波方程式(2-16)中的  $d_{eff}$  可得:

$$\frac{\partial E_2}{\partial z} = \frac{i\omega_2^2 d_Q}{k_2 c^2} E_3 E_1^* \exp[i(k_3 - k_2 - k_1 - k_m)z] \quad (5.15)$$

其中  $d_Q = \frac{2}{m\pi} d_{eff}$  为 QPM 有效非线性系数。从式(5.15)可以看出, 对 QPM-DFG 来说, 相位失配量为:

$$\Delta k = k_3 - k_2 - k_1 - k_m \quad (5.16)$$

因此, 在差频产生过程中, 欲使相位失配量  $\Delta=0$ , 晶体的极化周期需满足:

$$\Lambda = \frac{2\pi m}{k_3 - k_2 - k_1} \quad (m \text{ 为奇数}) \quad (5.17)$$

由相干长度  $l_c = \frac{\pi}{\Delta k}$ , 可得  $\Lambda$  的另外一种表达式  $\Lambda = 2ml_c$  ( $m$  为奇数)。

QPM技术是一种人为设计晶体周期结构以达到满足相位匹配的关系, 与传统BPM技术相比, QPM具有以下优势:

1. 通过人为合理控制畴反转周期, 可实现理想的非线性相位匹配, 使频率变换输出光的能量达到实际应用要求。
2. 非正交光束, 这意味着非线性系数不再必须是非对角张量元, 可充分利用介质的最大非线性系数, 非线性效应得以显著提高。如LiNbO<sub>3</sub>晶体在双折射相位匹配中只能利用较小的非对角张量元 $d_{31}$ , 而准相位匹配可以利用它的最大非线性系数 $d_{33}$ ( $e+e \rightarrow e$ 匹配), 非线性转换效率在一阶准相位匹配条件下提高了  $(2d_{33} / \pi d_{31})^2 \approx 17$  倍。
3. 非临界相位匹配, 不存在走离效应, 对入射角要求降低, 相互作用波能够严格限制在晶体内。因而可以充分利用晶体的通光长度。
4. 在非线性晶体中设计制备出各种不同的周期的畴结构, 通过改变畴结构周期和晶体温度就能十分方便的实现输出光波长的可调谐, 对透光区内任意波长的光波都可以实现理想的相位匹配。

总之,QPM技术的最大优点是非线性转换效率高,并且可以使那些在通常条

件下无法实现相位匹配的晶体和通光波段得以实现频率变换,解决了常规BPM难以解决的问题,拓宽了应用范围,增加了调谐方式。

## 5.2 差频中红外相干光源系统组成分析

非线性光学频率变换方法拓宽了现有激光波长覆盖范围,提供了新的相干光波段,填补了目前在在中红外光谱区室温工作大范围可调谐连续波激光活性材料的缺失,对现有红外调谐激光技术起到了有效的补充。近些年来,随着新型非线性光学材料和相位匹配技术,以及红外半导体激光技术领域的发展,基于非线性差频发生的连续波相干红外辐射源已经成为可能。通过将可见和近红外激光在非线性光学晶体中的差频混频得到了3~20  $\mu\text{m}$ 的连续波中红外相干辐射源,并被应用于各种目的的痕量气体高灵敏检测。

本章介绍了一套基于非线性光参量差频方法的中红外光谱检测系统,利用两台室温工作的近红外半导体激光作为非线性差频的泵浦种子光源:一台宽调谐外腔调谐半导体激光器作为信号光源,另一台高功率DFB型半导体激光器作为非线性转换的泵浦激光,采用先进的准相位匹配技术实现了中红外光谱区宽调谐高效差频输出。对系统的相位匹配特性和匹配带宽进行了理论分析。

差频中红外光谱系统从组成上可以分为中红外差频相干光源产生系统和气体吸收与信号检测系统两个组成部分。而差频相干光源系统又是由泵浦种子激光和非线性光学晶体系统组成。作为系统的核心,差频相干光源的性能在很大程度上决定着系统的性能。接下来就差频中红外光谱系统几个组成部分进行讨论。

### 5.2.1 信号光源

系统选用德国Toptica公司Littrow结构的DL100型外腔调谐激光器作为差频混频的信号激光,选用的基本依据是这种激光器具有较高的输出功率、窄线宽,以及大的单激光管波长调谐范围;通过更换激光头就可以实现在对其它波长区的覆盖,能够实现的波长范围为630—1780 nm。系统包括电源控制器和激光头,激光管为TO3封装,内置有温度传感器和温控电路,激光管输出经过准直后由外加光栅进行分光,一级衍射光被反馈回激光管,零级光输出,输出光束为 $1\times 3\text{ mm}^2$ 椭圆形光斑。输出波长调谐有手动调整光栅方向的波长粗调方式,和利用压电陶

瓷带动光栅微小改变光栅方向的电压调谐方式,通过在压电陶瓷叠加锯齿电压可以实现波长的快速扫描。如图5.4所示为DL100激光器激光头的内部结构。

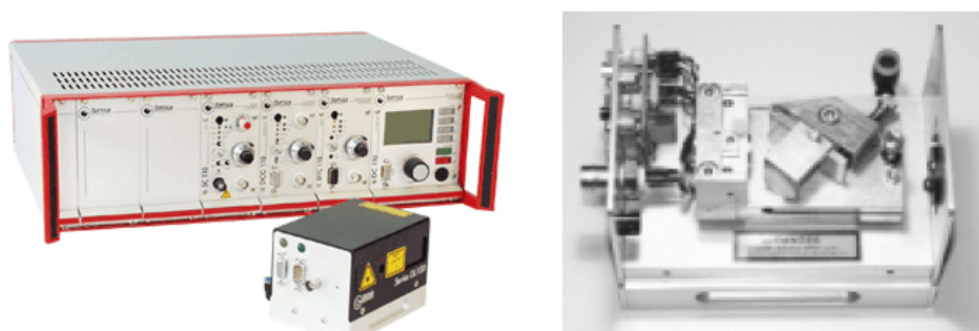


图5.4 DL100 激光器和激光头内部结构

外腔调谐激光器主要技术指标有:波长范围:1490~1580 nm(手动),0.3 nm(压电);压电调谐频率:<1 kHz;输出功率:50 mW@1550 nm;线宽:<3 MHz;无跳模范围:30 GHz;偏振度:>100:1,垂直方向。图5.5和5.6所示分别为为ECDL激光器的手动和压电调谐输出特性。

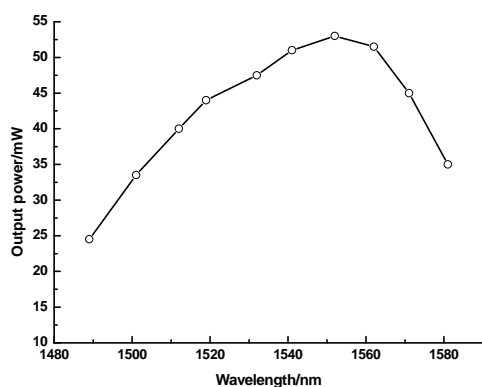


图5.5 ECDL输出波长范围

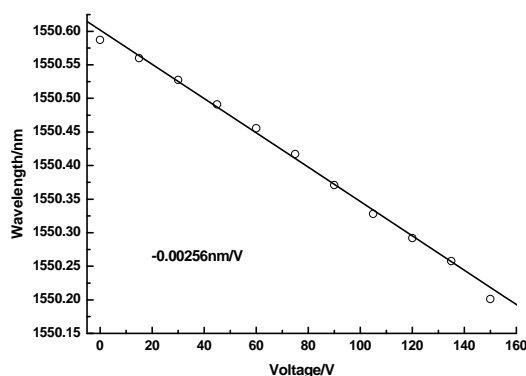


图5.6 ECDL电压调谐特性

## 5.2.2 泵浦光源

系统泵浦激光采用同样是德国Toptica公司生产的DL100-DFB型半导体激光器。激光器为自由空间输出,带有准直光学透镜,光斑同样是 $1 \times 3 \text{ mm}^2$ 椭圆形。激光器单模运转,线宽小于3 MHz,最大输出功率为135 mW@1059 nm,工作温度为 $5 \sim 45 \text{ }^\circ\text{C}$ ,输出波长范围为1058.1~1060.8 nm,光束为线偏振光(大于100:1)。图5.7所示为DFB半导体激光器的电流的波长和功率调谐特性。图5.8所示为激光器的温度调谐特性。



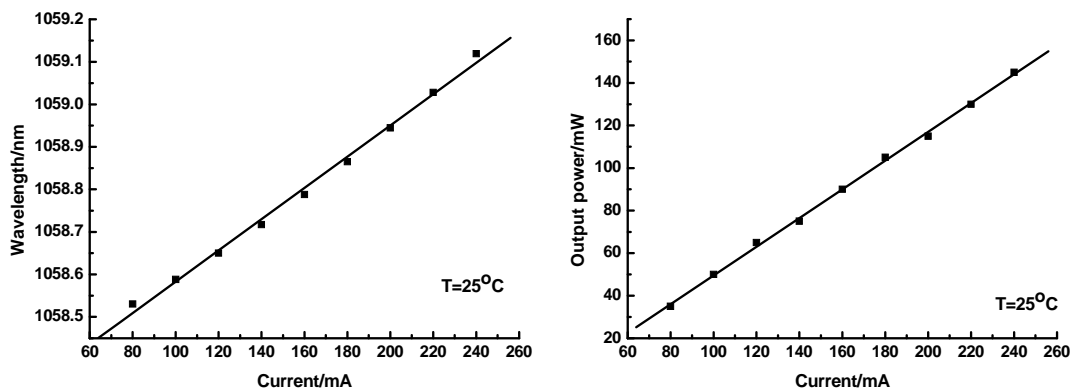


图5.7 DFB激光器电流调谐特性

DFB激光器的波长可以通过设置不同的工作温度和电流进行调谐，调谐率分别为0.069 nm/°C和0.0037 nm/mA，输出光功率的电流调谐率约为0.675 mW/mA。通过在驱动电流上叠加扫描电流信号进行输出波长的快速扫描。图5.9所示为DFB激光器的三角波信号波长扫描特性。

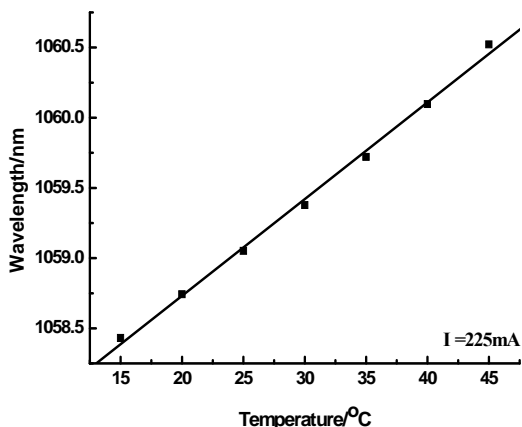


图5.8 DFB激光器温度调谐特性

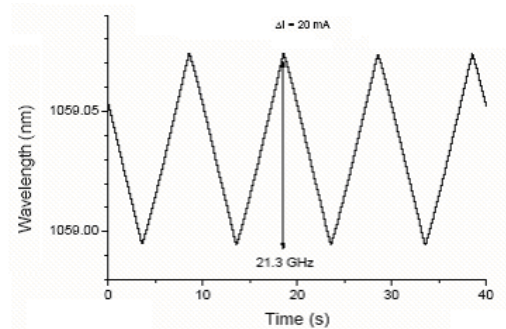


图5.9 DFB激光器电流扫描特性

### 5.2.3 PPLN 晶体

PPLN晶体是目前应用最广泛的非线性周期极化晶体。系统选用了台湾龙彩公司的电场极化多极化光栅周期MgO(5%)掺杂型的PPLN晶体。研究表明，通过在PPLN晶体中掺入一定量的MgO杂质，不仅能够有效降低晶体的矫顽场的大小，而且可逆和不可逆的损伤阈值能够大大提高，可以在室温下进行高效的非线性光学转换。晶体通光长度为50 mm，光栅周期为28.5~31.5 μm，周期增加步长为0.5 μm，共7个反转极化光栅通道，通光孔径为1×1 mm，通道间隔为0.2 mm。晶体的两个通光面均镀有三波段（1064/1450~1650/2900~4000 nm）增透镀膜，透过

率大于95%。晶体固定在加热炉内的热沉上，工作温度范围为室温到200 °C，温度控制精度为0.1 °C。图5.10为PPLN晶体和加热炉实物图。

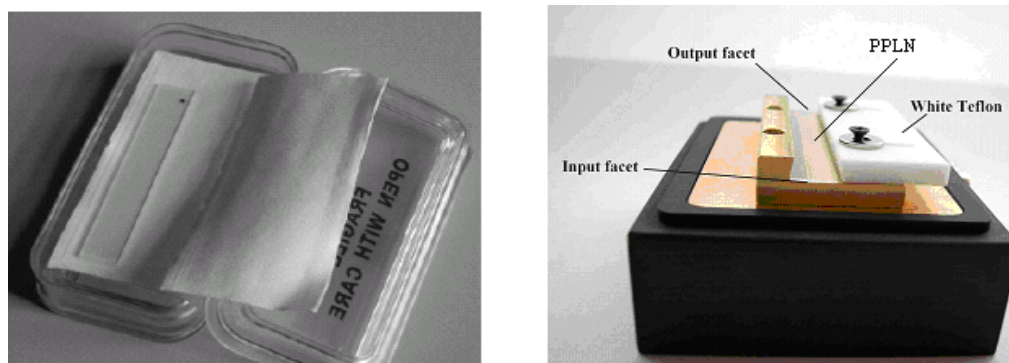


图5.10 PPLN晶体与加热炉

DFG输出中红外空闲光波长利用BOMEM公司MR154型FTIR光谱仪进行检测，光谱分辨率为 $1\text{ cm}^{-1}$ 。该光谱仪的参数见表5-1。

表5-1 MR154型FTIR光谱仪参数

参数	数值
重量/kg	60
外形尺寸/ $\text{mm}^3$	1050×650×650
光谱采集波段/ $\text{cm}^{-1}$	2000~5000
采样时间/s	1
相邻光谱时间间隔	间隔 5 s, 连续采集
分辨率/ $\text{cm}^{-1}$	4
视场角/mrad	28

图5.11所示为半导体激光泵浦的宽调谐差频中红外激光光谱系统原理图。两台半导体激光器的准直光束输出，首先利用1/2波片将光束偏振方向旋转到与晶体光轴平行的方向，满足在PPLN晶体内的 $e+e\rightarrow e$ 型相位匹配关系，从而利用PPLN晶体最大的非线性系数 $d_{33}$ 。两束激光利用一片双色分束镜进行合束，分束镜一面镀有对1490~1580 nm波长光高反介质膜，对ECDL激光光束的反射率大于95%；另外一面对1060 nm波长增透镀膜，对DFB激光透过率大于90%。合束后的光束由焦距为30 mm的消色差双胶合透镜耦合入PPLN晶体，焦点位于晶体中心。差频产生光束由 $f=50\text{ mm}$ 的 $\text{CaF}_2$ 透镜收集，非线性转换剩余的近红外泵浦和信号波长光用中红外增透的短波截止波长为 $1.7\text{ }\mu\text{m}$ 的Ge滤波片去除，该滤波片在3~5 m的中红外光波透过率大于95%。DFG输出的激光利用离轴抛物面镜耦合入充满待测气体的10 cm长的单通吸收池，出射光由二级热电制冷的碲铬汞光伏探测器(MCT)接受透过的激光能量，信号经过直流耦合低噪声前置放大器进

行放大。光电信号由计算机进行采集处理。由D/A卡产生的锯齿波信号作用到DFB激光器的输入电流上，用以实现差频输出波长的快速扫描。图5.12所示为实验台实物图。

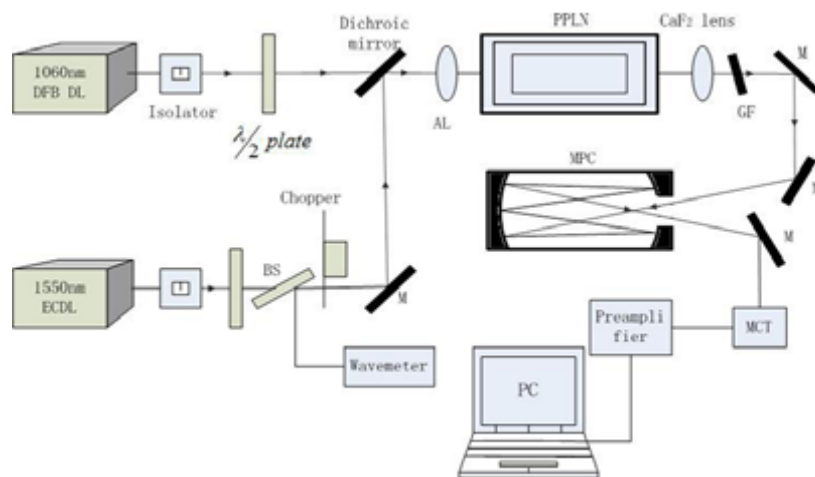


图 5.11 宽调谐差频中红外激光光谱系统原理图

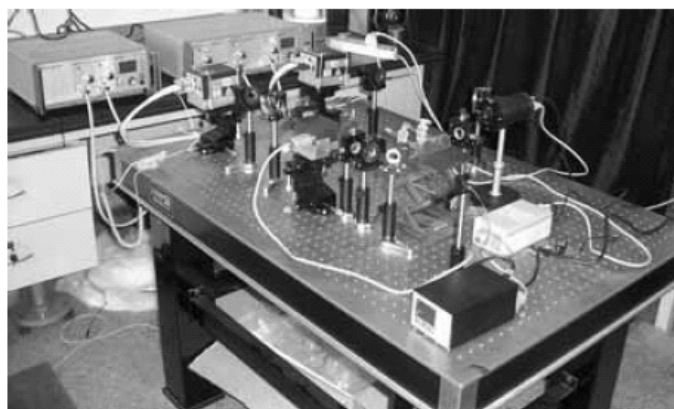


图5.12实验台实物图

### 5.3 DFG 系统输出特性的实验研究

实验首先研究了 DFG 系统的波长输出范围,通过手动调整 ECDL 激光器的输出波长实现 DFG 输出波长的大范围调谐,输入近红外泵浦和信号激光波长利用 WA1500 型波长计进行检测,光谱分辨率为 0.0001 nm; DFG 输出中红外空闲光波长利用 BOMEM 公司 MR154 型 FTIR 光谱仪进行检测,光谱分辨率为  $1\text{ cm}^{-1}$ 。图 5.13 所示为利用 FTIR 测得的输出 DFG 波长为  $3.3\text{ }\mu\text{m}$  时的检测光谱,从图中我们可以看到,DFG 输出波长具有典型的单模输出特征,由于光谱分辨率远大于实际的激光光谱线宽,所以无法提供精确输出光线宽参数。而理论可

以证明，DFG 输出线宽取决于泵浦光和信号光的单色性，由两者线宽的卷积给出；由于系统采用了具有极高单色性 ( $<3$  MHz) 的 ECDL 和 DFB 半导体激光作为泵浦和信号激光光源，从而在根本上保证了输出中红外空闲光波的窄线宽特性，能够满足高分辨光谱检测的需要。

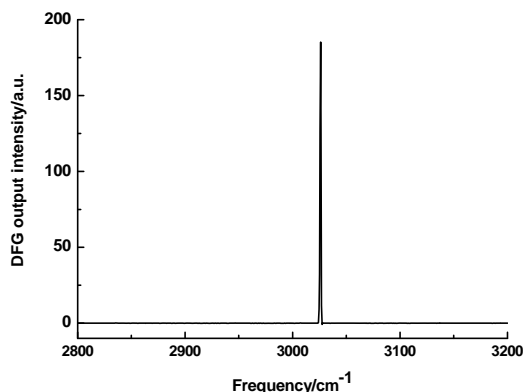


图 5.13 FTIR 测定的 DFG 输出波长特性

图 5.14 所示为利用 ECDL 调谐方式得到的大范围波长调谐时几个波长处的输出特性，并根据 MCT 探测器响应率和波长响应曲线，近似估算了相应波长的 DFG 输出功率，得到的最大输出功率约为  $1 \mu\text{W}$  ( $3.3 \mu\text{m}$ )。由实验测得的 DFG 系统波长调谐范围为  $3.2 \sim 3.7 \mu\text{m}$ ，虽然实验只是测得了几个波长处的 DFG 输出情况，但由于泵浦和信号激光输出波长的连续调谐特性，从而能够保证 DFG 输出波长的连续调谐。

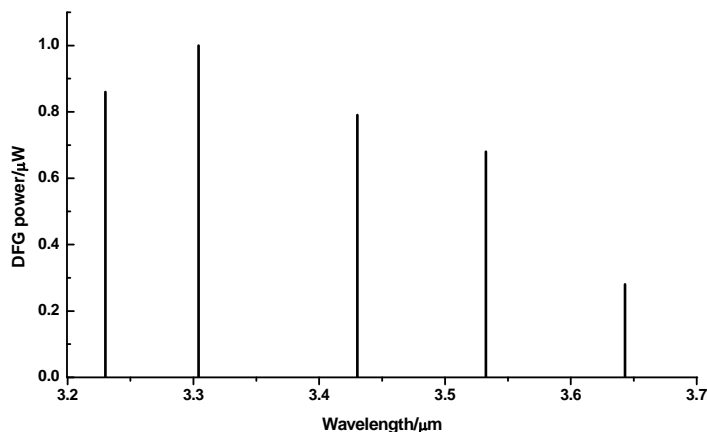


图 5.14 DFG 输出波长范围和功率

通过温度调谐实现准相位匹配状态和差频转换效率的最佳化是差频系统通常采用的方法，但由于受到温度控制精度和环境温度漂移的影响，实际的温度匹配状态总会与理想值有所差异，所以系统的温度带宽特性对于调谐特性十分

重要。本节通过实验的方法对系统的温度匹配带宽进行了测试。

实验时设置的泵浦和信号光波长分别为  $1.06\ \mu\text{m}$  和  $1.56\ \mu\text{m}$  (DFG 波长:  $3.3\ \mu\text{m}$ ), 选择  $30\ \mu\text{m}$  极化光栅通道, 由 PPLN 晶体相位匹配关系计算得到的最佳匹配温度为  $72.5\ ^\circ\text{C}$ 。在中心温度两侧选取了一组晶体工作温度, 并记录相应的 DFG 输出功率, 并利用函数  $\eta \propto \sin^2\left(\frac{\Delta kL}{2}\right)$  进行了拟合, 结果如图 5.15 所示。由拟合得到的系统温度匹配带宽为  $4.7\ ^\circ\text{C}$ , 由于晶体的温度控制精度为  $0.1\ ^\circ\text{C}$ , 这个带宽足以满足系统匹配的需要。另外, 由理论计算得到的系统温度匹配带宽为  $4\ ^\circ\text{C}$ , 实际带宽是理论值的 1.2 倍。

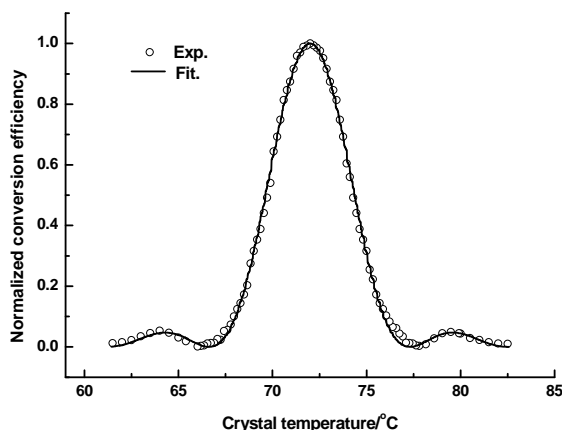


图 5.15 DFG 温度匹配带宽

#### 5.4 HCl 和 H<sub>2</sub>CO 分子的高分辨光谱检测

中红外光谱区是分子的基频振动吸收区, 在这个光谱区能够实现对气体成分的超高灵敏光谱检测。非线性光学频率变换是获得中红外光谱区连续相干的有效手段, 与光参量振荡 (OPO) 产生中红外相干光波输出不同, 差频变换输出光波的频谱特性是唯一的有输入种子激光的特性决定, 从而使差频输出中红外相干光源不仅具有了室温下运转的优点, 同时又具备了近红外激光光源才具有的宽调谐、窄线宽和快速调谐特征, 与传统中红外激光光源相比, 更适合于在高分辨激光光谱检测中的应用。为了进一步检验 DFG 系统的高分辨光谱检测特性, 对 HCl 和 CH<sub>2</sub>O 气体的中红外光谱区基频带吸收特性进行了实验研究。

实验采用  $10\ \text{cm}$  小型吸收池分别充入标准大气压 99.99% HCl 和 99.9% CH<sub>2</sub>O 的气体, 首先通过手动调谐 ECDL 激光器输出波长使 DFG 输出波长移动到吸收线附近, 然后改变 DFB 半导体激光器输出波长将 DFG 输出波长精确定

位到  $\text{CH}_2\text{O}$  吸收线中心，优化相位匹配条件使非线性转换效率最大化。DFG 输出波长对吸收线的扫描是通过 DFB 激光器输出波长的快速电流调谐实现，扫描波长范围约  $0.6 \text{ cm}^{-1}$ 。理论计算得到的 DFG 系统泵浦光波长带宽在  $1.06 \mu\text{m}$  处为  $4.4 \text{ nm}$  ( $40 \text{ cm}^{-1}$ )，因而在波长扫描范围内 DFG 转换效率可以认为是一个常数。对实验数据进行了非线性拟合，数据拟和方法采用 Levenberg–Marquardt 非线性最小二乘法<sup>[101]</sup>，线形拟合得到的 HCl 和  $\text{CH}_2\text{O}$  吸收线半高半宽分别为  $0.0724 \text{ cm}^{-1}$  和  $0.108 \text{ cm}^{-1}$ ，这与 Hitran 数据库给出的  $0.0718 \text{ cm}^{-1}$  和  $0.101 \text{ cm}^{-1}$  的线宽值基本一致，表明这套半导体激光泵浦的差频中红外相干光源系统具有很好的窄线宽特性(图 5.16)，同时说明了在激光红外光谱检测技术的应用价值和潜力。

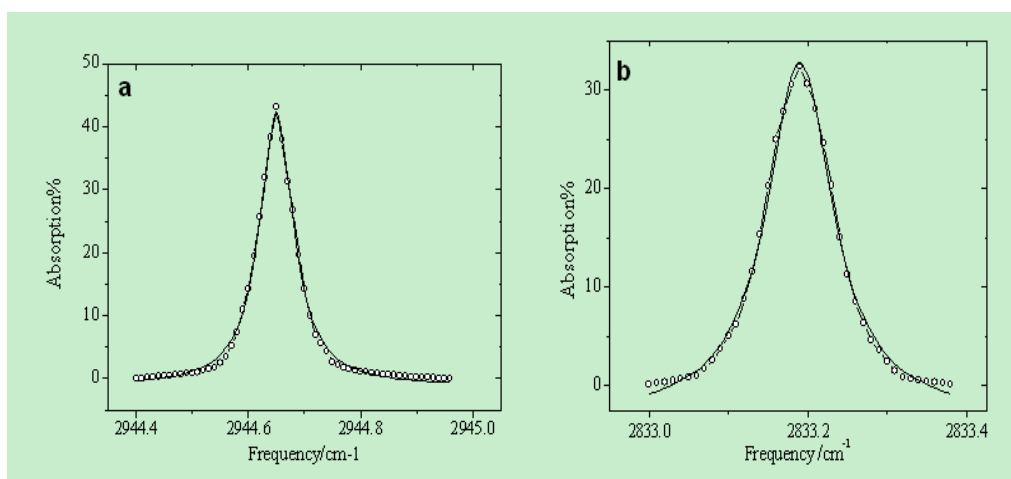


图 5.16 (a) HCl

(b)  $\text{CH}_2\text{O}$  吸收信号及洛伦兹线性拟合

### 5.5 基于 DFG 的 HONO 光谱检测

根据文献<sup>[13,94]</sup>列出的在  $3590\text{ cm}^{-1}$  处也有 HONO  $\nu_1$  吸收带，见表 5-2。

表 5-2 文献中报道的 HONO 振动模式和吸收带频率

Vibrational modes and band origins for the *cis*- and *trans*-isomers of nitrous acid.

Mode			$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	
			<i>cis</i> -HONO	<i>trans</i> -HONO
$\nu_1$	$a'$	O-H stretch	3426.218 <sup>a</sup>	3590.77035 <sup>a</sup>
$\nu_2$	$a'$	N=O stretch	1640.517 <sup>a</sup>	1699.76015 <sup>a</sup>
$\nu_3$	$a'$	OH bend	$\sim 1261^b$	1263.2071 <sup>a</sup>
$\nu_4$	$a'$	O-N stretch	851.9431 <sup>a</sup>	790.11706 <sup>a</sup>
$\nu_5$	$a'$	ONO bend	609.224 <sup>c</sup>	595.62003 <sup>c</sup>
$\nu_6$	$a''$	Torsion	639.74320 <sup>c</sup>	543.87971 <sup>c</sup>

图 5.17 是文献中报道的 HONO 的 4 个基本吸收带  $3500\text{ cm}^{-1}$ ,  $1700\text{ cm}^{-1}$ ,  $1250\text{ cm}^{-1}$ ,  $850\text{ cm}^{-1}$ ，可以看到在  $3590\text{ cm}^{-1}$  处 HONO 有较强的吸收带。而在  $3590\text{ cm}^{-1}$  这个波段，HONO 探测可以使用结构更加紧凑的，更具成本效益的、更高性价比的激光器和探测器实现。

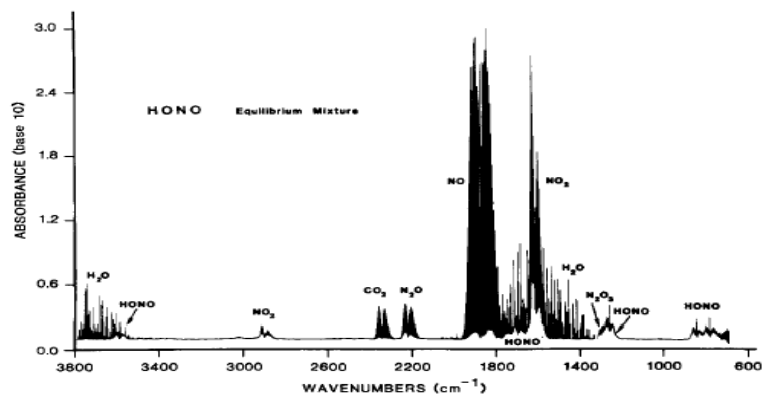


Fig. 1. Spectrum of the equilibrium mixture in Run 1. See Table 1 for the partial pressures of the components.

图 5.17 HONO 的基本吸收带

为了研究  $3590\text{ cm}^{-1}$  波段 HONO  $\nu_1$  带吸收光谱，实验搭建的中红外差频光源系统如图 5.18 所示。根据各个仪器在系统中的功能，可以把整个系统分为四个部分。

第一部分是泵浦光源部分。主要包括一个 Verdi-10 激光器、一个可调谐钛宝石激光器以及一个掺 Yb 光纤激光器。此外还包括泵浦光源和信号光源的光学耦合系统。



第二部分是非线性光学晶体部分。主要包括 PPLN 晶体、晶体调整架、晶体温度控制炉和温度调谐辅助系统。

第三部分是吸收池及其附件。包括光路耦合过程中所涉及的各种耦合器件。

第四部分是数据采集和处理部分。包括红外探测器、斩波器、锁相放大器、斩波器、波长计、用于数据采集和处理的计算机等。

下面将对系统的各个部分进行逐一介绍。

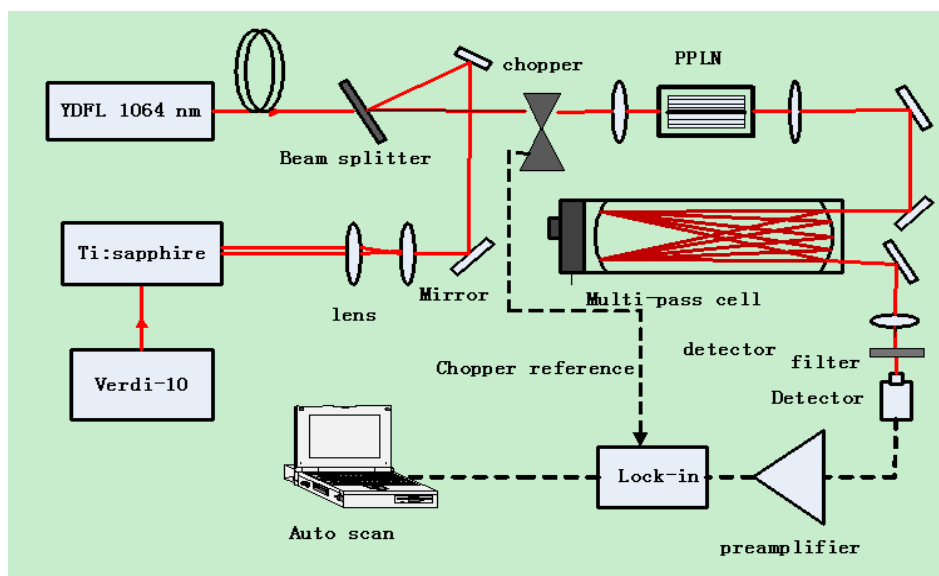


图 5.18  $3590\text{ cm}^{-1}$  差频输出光系统示意图

在该差频系统中，泵浦光源是由一个钛宝石激光器(相干公司，CR-899)提供的。该激光器通过计算机控制三片双折射滤光片 (birefringent filter, BRF)和两个腔内标准具(etalons within the intercavity assembly)来实现粗略的波长选择。其中一个 BRF 对应一定的波长范围。其频率的准确锁定是通过跟踪一个热稳定的外部参考腔来实现的<sup>[128]</sup>。

钛宝石激光器的波长调谐范围分为短波、中波和长波三个波段，分别对应着三套腔镜。波长总的调谐范围为 680 nm-1080 nm。在该差频系统中，我们使用的是钛宝石的中波范围，实验中能够实现的波长调谐范围为 776 nm-871 nm。

在该差频系统中，钛宝石激光器是用一个 Verdi-10 (Coherent)激光器泵浦的。在 Verdi-10 激光器泵浦功率为 10 W 时，钛宝石激光器的多模输出功率在峰值出可达到 1.2 W，光源线宽为 4 GHz( $0.133\text{ cm}^{-1}$ )；在加入标准具处于单模运转时，此时的输出功率大约为多模时的 60%。单模运转时的光源线宽小于 500 KHz，波长精度优于 200 MHz。在长时间工作情况下，优于外部参考腔的有效



腔长受到温度的影响，光源线宽大约为 5-6 MHz。

信号光源是单频掺 Yb 光纤激光器(IPG Laser, YLD-1-1064-LP-SF)，其中心波长为 1.06  $\mu\text{m}$ ，最大输出功率 1.2 W，激光器线宽为 0.2 MHz。

非线性晶体是差频系统中的一个重要组成部分。这里介绍的差频系统使用的是 PPLN 晶体。PPLN 晶体的光学透明范围大约位于 0.4-5.0  $\mu\text{m}$ ，因此很适合用于产生 2.5-5.0  $\mu\text{m}$  的中红外光源。

该差频系统使用的是一个具有 13 个光栅周期的 PPLN 晶体(Stratophase Ltd.)。晶体的光栅周期可以从 18  $\mu\text{m}$  调谐到 21  $\mu\text{m}$ ，相邻光栅周期的间隔为 0.25  $\mu\text{m}$ ，每个光栅的大小为 0.5\*0.5 mm。在 PPLN 晶体内部，三个激光光束以  $e+e \rightarrow e$  的方式相互作用，这样就能利用晶体的最大非线性系数( $d_{33}=27 \text{ pm/V}^{[129]}$ )。晶体放置于一个恒温炉中，这个恒温炉是为晶体特别设计的，它能为晶体提供最佳的温度控制，控制的精度优于  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。

在该差频实验中使用的吸收池同 QCL 实验中使用的吸收池(Infrared Analysis, Inc.Model 107-V)是一样的(见 2.1.2 节)，。使用的中红外探测器是波兰 Vigo 公司的 PVI-4TE-10.6 型探测器，其详细参数也在 2.1.3 节做了介绍。

在该差频系统中，使用了一个机械斩波器对钛宝石激光的光束进行了调制。斩波器的频率通常在 1200 Hz 左右。探测器接收到的信号被送到锁相放大器进行解调，解调时的参考频率是由斩波器提供的。

锁相放大器输出的信号是使用钛宝石激光器(CR-899 系统)的 Autoscan 程序采集的。这个数据采集系统的最大优点是其具有的波长计，其波长测量的绝对精度为 200 MHz。此外，由于 Autoscan 系统配备了相应的硬件和软件，因此能够按照用户的需要自行地扫描特定的波长范围。

Autoscan 系统还具有一套高级的人机交互界面，利用它可以实现数据采集，数据图形化显示等功能。

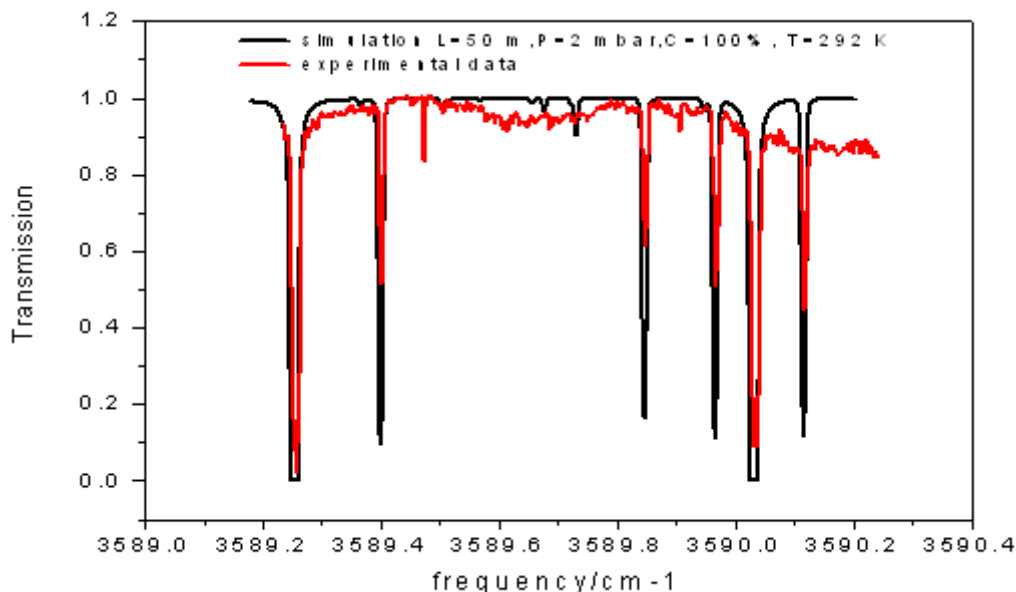


图 5.19 激光器扫描得到的 CO<sub>2</sub> 吸收信号与 labview 软件拟合得到的吸收谱线

为了确定我们能得到  $3590\text{ cm}^{-1}$  波段的差频输出光，我们首先用 99.999% 的 CO<sub>2</sub> 气体来检查输出光的频率范围。如图 5.19 所示，泵浦光和信号光波长分别固定在  $770\text{ nm}$  和  $1.06\text{ }\mu\text{m}$ ，钛宝石激光器的扫描距离为  $30\text{ GHz}$ ，扫描时间为  $100\text{ s}$ 。晶体温度固定在  $212\text{ }^\circ\text{C}$ ，吸收池温度为  $30\text{ }^\circ\text{C}$ ，池内气体压力为  $1.95\text{ mbar}$ ，有效吸收光程为  $50\text{ m}$ 。锁相放大器时间常数为  $300\text{ ms}$ 。可以看到得到的吸收信号的频率范围与根据 Hitran 数据库的参数用软件拟合得到的吸收谱线相重合。谱线中间小的红色尖峰是由于钛宝石激光器的跳模引起的，不是气体吸收线。下一步的工作是对这套 DFG 装置进行系统特性分析以及对 HONO 气体进行扫描。

## 第六章 总结与展望

中红外光谱区覆盖了大量气体的基频吸收带, 气体的吸收强度高于近红外波段2~3个量级以上, 检测灵敏度可以达到ppb~ppt量级, 更加适合于痕量气体的高灵敏检测。量子级联(QC)激光器和差频产生是目前唯一能在室温产生中红外辐射的激光器光源。它们的宽调谐范围、窄线宽和单模工作的特性, 非常适用于高分辨率光谱分析。结合中红外光谱区是气体分子的基频强吸收特性, 使得基于室温连续波工作的量子级联激光器和差频产生中红外光源的吸收光谱检测技术以其灵敏度高、选择性强及响应快速等特点, 成为痕量气体探测的有效方法。

本论文主要包括两方面的工作, 工作之一是基于 $8\ \mu\text{m}$  ( $\sim 1255\ \text{cm}^{-1}$ )的室温连续波量子级联激光器光源, 设计并搭建了一套测量HONO气体的系统, 然后用该系统进行了HONO气体的探测和研究。另一个工作是使用一台室温操作的宽调谐差频产生中红外激光器光源测量了HCl,  $\text{CH}_2\text{O}$ 气体。并根据文献得到的HONO的另一个吸收带 $3590\ \text{cm}^{-1}$ , 设计了另一套差频光源系统并用 $\text{CO}_2$ 气体进行了差频输出频率校准, 下一步将用于HONO测量。

本文第二章详细介绍了该HONO测量系统的组成, 包括HONO气体产生系统, 浓度校准系统和光谱测量系统。HONO气体产生系统主要包括一个三颈烧瓶和一个旋转混合器, 用 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{NaNO}_2$ 发生化学反应而产生的HONO气体对系统的灵敏度和特性进行了估算和描述。产生的HONO的浓度由一个溶蚀器系统和一个 $\text{NO}_x$ 分析仪组成的HONO气体校准系统来量化。光谱测量系统包括室温连续波量子级联激光器光源, Fabry-perot标准具, 多次反射池和中红外探测器。用长寿命稳定的 $\text{CH}_4$ 气体研究了该量子级联激光器的一些特性, 得到激光器线宽为10 MHz, 连续调谐范围为 $1254\text{-}1257\ \text{cm}^{-1}$ , 其温度和电压调谐率分别为 $0.25\ \text{cm}^{-1}/^\circ\text{C}$ 和 $4\ \text{cm}^{-1}/\text{V}$ 。

第三章介绍了用该量子级联激光器装置进行的HONO气体的研究和探测。首先通过与文献比较确认得到的气体吸收线是HONO吸收线, 用来计算浓度的HONO吸收线线强从文献中得到。然后用光谱方法得到的HONO气体浓度和校准

系统得到的气体浓度相比较，误差为11.3%。用不同浓度的HONO气体研究了溶蚀器系统的有效性，得到在浓度小于40 ppm的时候，该溶蚀器系统在浓度校准上是有效的。利用Allan方差研究了该HONO测量系统的稳定性，得到该系统的最佳平均时间可达100 s。为了提高灵敏度，开展了量子级联激光器的波长调制技术研究，得到HONO在1 s积分时间内的最低探测限为400 ppt，适合进行外场测量。

第四章，测量了该量子级联激光器频率范围内HONO吸收线的相对频率和线强，并用该QCL装置测量了室内空气中的HONO和CH<sub>4</sub>同时讨论了谱线干扰问题。因为用于痕量探测的HONO吸收线的相对频率和吸收线强不能从文献中查阅到，所以测量了该吸收线和在该频率范围内的其他HONO吸收线的相对频率和线强，得到的19条较强HONO吸收线的线强范围大约在 $(3-90) \times 10^{-21}$  cm。研究了HONO在避光和光解条件下的吸收池壁损失常数，该损失常数可能对以后HONO的场测量有帮助，尤其是有吸收池的测量。用这套装置同时测量了实验室气体中的HONO和CH<sub>4</sub>，得到它们的室内浓度分别为100 ppb 和1.5 ppm，相应的1s积分时间内1 $\sigma$ 最小可以探测的浓度分别为396 ppt和6 ppb。

第五章介绍了一套基于非线性光参量方法的中红外光谱检测系统，利用两台室温工作的近红外半导体激光作为非线性差频的泵浦种子光源：一台宽调谐外腔调谐半导体激光器作为信号光源，另一台高功率DFB型半导体激光器作为非线性转换的泵浦激光，利用准相位匹配技术实现了中红外光谱区3.2-3.7  $\mu\text{m}$ 宽调谐高效差频输出。利用该系统进行了HCl和 CH<sub>2</sub>O气体探测，说明了在激光红外光谱检测技术的应用价值和潜力。并根据文献得到的HONO的另一个吸收带3590  $\text{cm}^{-1}$ ，设计了另一套用钛宝石激光器和掺Yb光纤激光器作为泵浦源的差频光源系统，用CO<sub>2</sub>气体进行了差频输出频率校准，下一步将用于HONO测量。

本论文的创新点可以概括如下：

- 第一，设计并搭建了一套完整的基于工作在8  $\mu\text{m}$  ( $\sim 1255 \text{ cm}^{-1}$ )的量子级联激光器光源的HONO气体测量系统，该系统包括HONO气体产生部分，浓度校准部分和光谱测量部分。产生的HONO的浓度由一个溶蚀器系统和一个NO<sub>x</sub>分析仪来量化。
- 第二，为了提高灵敏度，我们开展了量子级联激光器的波长调制技术研究，得到HONO在1 s的积分时间内的最低探测限为400 ppt，适合进行外

场测量。

第三，研究了由光学池壁表面而导致的HONO的衰减效应并得到一个反应率常数，这个常数可能有助于以后HONO的场测量，特别是用吸收池的测量。

第四，用这套QCL装置对空气中的HONO和CH<sub>4</sub>第一次同时进行了测量，得到它们的室内浓度分别为116 ppb 和1.5 ppm，相应的1 s积分时间内1  $\sigma$  最小可以探测的浓度分别为396 ppt和6 ppb。

第五，根据文献得到的HONO的另一个吸收带3590 cm<sup>-1</sup>，设计了另一套用来探测HONO的差频光源，并用CO<sub>2</sub>气体进行了输出频率校准。

在这两个工作中，我们虽然得到了一些预期的结果，但是也还有一些工作需要进一步完善，为此我们期望开展以下的工作：

- (1) 进一步完善基于量子级联激光器的HONO气体测量系统的一些数据采集和分析软件，然后把该系统应用到外场测量中；
- (2) 提高该量子级联激光器温度控制器模块的控制精度，从而提高整个光谱测量系统的稳定性，得到更长的最佳平均时间，来得到更高的探测灵敏度；
- (3) 用该量子级联激光器测量在该激光器波段有较强吸收特征的大气中的其他几种气体：H<sub>2</sub>O，N<sub>2</sub>O，H<sub>2</sub>S；
- (4) 用3590 cm<sup>-1</sup>波段的差频激光光源进行HONO测量。

## 参考文献

- [1] D. Perner, U. Platt. Detection of nitrous acid in the atmosphere by differential optical absorption. *Geophys. Res. Lett.*, 1979 (6) (12): 917-920.
- [2] B. Alicke, A. Geyer, A. Hofzumahaus, F. Holland, S. Konrad, H.W. Pätz, J. Schafer, J. Stutz, A. Volz-Thomas, U. Platt. OH formation by HONO photolysis during the BERLIOZ experiment. *J. Geophys. Res.*, 2003 (108) (D4): 8247-8263.
- [3] U. Platt, B. Alicke, R. Dubois, A. Geyer, A. Hofzumahaus, F. Holland, M. Martinez, D. Mihelcic, T. Klupfel, B. Lohrmann, W. Patz, D. Perner, F. Rohrer, J. Schafer, J. Stutz. Free Radicals and Fast Photochemistry during BERLIOZ. *J. Atmos. Chem.*, 2002 (42): 359-394.
- [4] J. Kleffmann. Daytime sources of nitrous acid (HONO) in the atmospheric boundary layer. *Chem. Phys. Chem.*, 2007 (8): 1137-1144.
- [5] S.S. Park, J.H. Hong, J.H. Lee, Y.J. Kim, S.Y. Cho, S.J. Kim. Investigation of nitrous acid concentration in an indoor environment using an in-situ monitoring system, *Atmos. Environ.*, 2008 (42): 6586-6596.
- [6] X.L. Zhou, G. Huang, K. Civerolo, U. Roychowdhury, K.L. Demerjian. Summertime observations of HONO, HCHO, and O<sub>3</sub> at the summit of Whiteface Mountain, New York. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 2007 (112), D08311, doi: 10.1029/2006JD007256.
- [7] M. Sleiman, L.A. Gundel, J.F. Pankow, P. Jacob III, B.C. Singer, H. Destailats. Formation of carcinogens indoors by surface-mediated reactions of nicotine with nitrous acid, leading to potential third hand smoke hazards, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2010 (107): 6576-6581.
- [8] P. Pagsberg, E. Bjergbakke, E. Ratajczak, A. Sillesen. Kinetics of the gas phase reaction  $\text{OH} + \text{NO}(+\text{M}) \rightarrow \text{HONO}(+\text{M})$  and the determination of the UV absorption cross sections of HONO. *Chem. Phys. Lett.*, 1997 (272): 383-390.
- [9] B.G. Heikes, A.M. Thompson. Effects of heterogeneous processes on NO<sub>3</sub>, HONO,

- and HNO<sub>3</sub> in the troposphere. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 1983 (88): 10,883-10,895.
- [10] A. Febo, C. Perrino. Measurement of high concentration of nitrous acid inside automobiles. *Atmos. Environ.*, 1995 (29): 345-351.
- [11] 秦敏,刘文清,谢品华,刘建国,方武,张为俊.大气中HONO 来源的研究进展. *中国环境监测*, 2005 (21): 82-87.
- [12] A. Bongartz, J. Kames, F. Welter, U. Schurath. Near-UV Absorption cross sections and trans/cis equilibrium of nitrous acid. *J. Phys. Chem.*, 1991 (95): 1076-1082.
- [13] R.H. Kagann, A.G. Maki. Infrared absorption intensities of nitrous acid (HONO) fundamental bands. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1983 (30): 37-44.
- [14] J. Kleffmann, P. Wiesen. Heterogeneous conversion of NO<sub>2</sub> and NO on HNO<sub>3</sub> treated soot surfaces: atmospheric implications. *Atmos. Chem. Phys.*, 2005 (5):77-83.
- [15] L.D. Ziemba, J.E. Dibb, R.J. Griffin, C.H. Anderson, S.I. Whitlo, B.L. Lefer, B. Rappengluck, J. Flynn. Heterogeneous conversion of nitric acid to nitrous acid on the surface of primary organic aerosol in an urban atmosphere. *Atmos. Environ.*, 2010 (44): 4081-4089.
- [16] A. Winer, H. Biermann, T. Dinoff, L. Parker, M. Poe. Measurement of Nitrous Acid, Nitrate Radicals, Formaldehyde and Nitrogen Dioxide for the Southern California Air Quality Study by Differential Optical Absorption Spectroscopy. Final Report. Contract Number A6-146-32. California Air Resources Board, 1989.
- [17] T.W. Kirchstetter, R.A. Harley, D. Littlejohn. Measurements of nitrous acid in motor vehicle exhaust. *Environ. Sci. Technol.*, 1996 (30): 2843-2849.
- [18] R. Kurtenbach, K.H. Becker, J.A.G. Gomes, J. Kleffmann, J.C. Lcrzer, M. Spittler, P. Wiesen, R. Ackermann, A. Geyer, U. Platt. Investigations of emissions and heterogeneous formation of HONO in a road traffic tunnel. *Atmos. Environ.*, 2001 (35): 3385-3394.
- [19] G. Lammel, J. N. Cape. Nitrous acid and nitrite in the atmosphere. *Chem. Soc. Rev.*, 1996 (25): 361-369.
- [20] B. J. Finlayson-Pitts, L. M. Wingen, A. L. Sumner, D. Syomin, K. A. Ramazan. The heterogeneous hydrolysis of NO<sub>2</sub> in laboratory systems and in outdoor and indoor

- atmospheres: An integrated mechanism. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003 (5): 223-242.
- [21] M. Ammann, E. Rossler, R. Strekowski, C. George. Nitrogen dioxide multiphase chemistry: Uptake kinetics on aqueous solutions containing phenolic compounds. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005 (7): 2513-2518.
- [22] J. Kleffmann, K. H. Becker, P. Wiesen. Heterogeneous NO<sub>2</sub> conversion processes on acid surfaces: Possible atmospheric implications. *Atmos. Environ.*, 1998 (32): 2721-2729.
- [23] J. Kleffmann, T. Benter, P. Wiesen. Heterogeneous Reaction of Nitric Acid with Nitric Oxide on Glass Surfaces under Simulated Atmospheric Conditions. *J. Phys. Chem. A*, 2004 (108): 5793-5799.
- [24] R.M. Harrison, A.-M.N. Kitto. Evidence for a surface source of atmospheric nitrous acid. *Atmos. Environ.*, 1994 (28): 1089-1094.
- [25] J. Kleffmann, J. Heland, R. Kurtenbach, J. C. Lorzer, P. Wiesen. A new instrument (LOPAP) for the detection of nitrous acid (HONO). *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2002 (9): 48-54.
- [26] Tao Wu, Weidong Chen, Eric Fertein, Fabrice Cazier, Dorothée Dewaele, Xiaoming Gao. Development of an open-path incoherent broadband cavity enhanced spectroscopy based instrument for simultaneous measurement of HONO and NO<sub>2</sub> in ambient air. *Appl. Phys. B*, in press, 2011, DOI: 10.1007/s00340-011-4818-3.
- [27] K. Acker, D. Moller, R. Auel, W. Wieprecht, D. Kalag. Concentrations of nitrous acid, nitric acid, nitrite and nitrate in the gas and aerosol phase at a site in the emission zone during ESCOMPTE 2001 experiment. *Atmos. Res.* 2005 (74): 507-524.
- [28] K. Acker, A. Febo, S. Trick, C. Perrino, P. Bruno, P. Wiesen, D. Moller, W. Wieprecht, R. Auel, M. Giusto, A. Geyer, U. Platt, I. Allegrini. Nitrous acid in the urban area of Rome. *Atmos. Environ.*, 2006 (40): 3123-3133.
- [29] Y. Kanda, M. Taira. Chemiluminescent method for continuous monitoring of nitrous acid in ambient air. *Anal. Chem.*, 1990 (62): 2084-2087.
- [30] J. Heland, J. Kleffmann, R. Kurtenbach, P. Wiesen. A new instrument to measure



- gaseous nitrous acid (HONO) in the atmosphere. *Environ. Sci. Technol.*, 2001 (35): 3207–3212.
- [31] K. Stemmler, M. Ammann, C. Donders, J. Kleffmann, C. George. Photosensitized reduction of nitrogen dioxide on humic acid as a source of nitrous acid. *Nature*, 2006 (440): 195-198.
- [32] W. Liao, A. Hecobian, J. Mastromarino, D. Tan. Development of a photo-fragmentation/laser-induced fluorescence measurement of atmospheric nitrous acid. *Atmos. Environ.*, 2006 (40): 17-26.
- [33] E.C. Tuazon, A.M. Winer, R.A. Braham, J.N. Pitts. Atmospheric measurements of trace pollutants by kilometer pathlength FTIR spectroscopy. *Ad. Environ. Sci. Technol.* 1980 (10): 259-300.
- [34] P.L. Hanst, N.W. Wong, J. Bragin. A long path infra-red study of Los Angeles smog. *Atmos. Environ.*, 1982 (5): 969-981.
- [35] Min Qin, Pinhua Xie, Hang Su, Jianwei Gu, Fumin Peng, Suwen Li, Limin Zeng Jianguo Liu, Wenqing Liu, Yuanhang Zhang. An observational study of the HONO–NO<sub>2</sub> coupling at an urban site in Guangzhou City, South China. *Atmospheric Environment*, 2009 (43): 5731–5742.
- [36] K. Acker, D. Moller, W. Wieprecht, F.X. Meixner, B. Bohn, S. Gilge, Ch. Plass-Dulmer, H. Berresheim. Strong daytime production of OH from HNO<sub>2</sub> at a rural mountain site. *Geophys. Res. Lett.*, 2006 (33): L02809.
- [37] L.Wang, D. Zhang. Detection of nitrous acid by cavity ringdown spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.*, 2000 (34): 4221-4227.
- [38] T. Gherman, D.S. Venables, S. Vaughan, J. Orphal, A.A. Ruth. Incoherent broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy in the near-ultraviolet: application to HONO and NO<sub>2</sub>. *Environ. Sci. Technol.*, 2008 (42): 890-895.
- [39] B.H. Lee, G.W. Santoni, E.C. Wood, S.C. Herndon, R.C. Miake-Lye, M.S. Zahniser, S.C. Wofsy, J.W. Munger. Measurement of nitrous acid in commercial aircraft exhaust at the alternative aviation fuel experiment. *Environ. Sci, Technol.* 2011(45): 7648-7654
- [40] W. Demtroder. *Laser Spectroscopy: Basic Concepts and Instrumentation*. 3rd ed.

- [41] 陆同兴, 路轶群. 激光光谱技术原理及应用. 第二版. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2006.
- [42] 张国威, 王兆民. 激光光谱学(原理和技术). 北京: 北京理工大学出版社, 1989.
- [43] Jeanne L. McHale. 分子光谱. 北京: 科学出版社, 2003年.
- [44] J.B. Paul, L. Lapson, J.G. Anderson,. Ultrasensitive absorption spectroscopy with a high-finesse optical cavity and off-axis alignment. *Appl. Opt.*, 2001(40): 4904-4910.
- [45] M. Mazurenka, A.J. Orr-Ewing, R. Peverall, G.A.D. Ritchie. Cavity ring-down and cavity enhanced spectroscopy using diode lasers. *Annu. Rep. Sect. C Prog. Chem.*, 2005 (101): 100-142.
- [46] L.S. Rothman, I.E.Gordon, A. Barbe, D. ChrisBenner, P.F. Bernath, M. Birk, V. Boudon, L.R. Brown, A. Campargue, J.-P. Champion, K. Chance, L.H. Coudert, V. Dana, V.M. Devi, S. Fally, J.-M. Flaud, R.R. Gamache, A. Goldman, D. Jacquemart, I. Kleiner, N. Lacome, W.J. Lafferty, J.-Y. Mandin, S.T. Massie, S.N. Mikhailenko, C.E. Miller, N. Moazzen-Ahmadi, O.V. Naumenko, A.V. Nikitin, J. Orphal, V.I. Perevalov, A. Perrin, A. Predoi-Cross, C.P. Rinsland, M. Rotger, M. Simeckova, M.A.H. Smith, K. Sung, S.A. Tashkun, J. Tennyson, R.A. Toth, A.C. Vandaele, J. Vander Auwera. The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 2009 (110): 533-572.
- [47] J. Cousin, W. Chen, M. Fourmentin, E. Fertein, D. Boucher, F. Cazier, H. Nouali, D. Dewaele, M. Douay, L. Rothman. Laser spectroscopic monitoring of gas emission and measurements of the  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  isotope ratio in  $\text{CO}_2$  from a wood-based combustion. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 2008 (109): 151-167.
- [48] 夏慧荣, 王祖赓. 分子光谱学和激光光谱学导论. 第1版. 上海: 华东师范大学出版社, 1989. 11-18.
- [49] 陈东. 红外激光光谱气体吸收特性测量与检测技术研究. 中国科学院研究生院博士学位论文, 2007.
- [50] B. H. Armstrong. Spectrum line profiles: The Voigt function. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1967(7): 61-88.
- [51] E.E. Whiting. An empirical approximation to the Voigt profile. *J. Quantum*

- Spectrosc. Radiat. Transfer, 1968 (8): 1379-1384.
- [52] D.J. Brassington. Spectroscopy in Environmental Science. Edited by R. J. H. Clark, R. E. Hester. New York: Wiley, 1995.
- [53] N. Jacquinet-Husson, N.A. Scott, A. Chedin, L. Crepeau, R. Armante, V. Capelle, J. Orphal, A. Coustenis, C. Boone, N. Poulet-Crovisier, A. Barbe, M. Birk, L.R. Brown, C. Camy-Peyret, C. Claveau, K. Chance, N. Christidis, C. Clerbaux, P.F. Coheurl, V. Dana, L. Daumont, M.R. De Backer-Barilly, G. Di Lonardo, J.M. Flaud, A. Goldman, A. Hamdouni, M. Hess, M.D. Hurley, D. Jacquemart, I. Kleiner, P. Kopke, J.Y. Mandin, S. Massie, S. Mikhailenko, V. Nemtchinov, A. Nikitin, D. Newnham, A. Perrin, V.I. Perevalov, S. Pinnock, L. Regalia-Jarlot, C.P. Rinsland, A. Rublev, F. Schreier, L. Schult, K.M. Smith, S.A. Tashkun, J.L. Teffo, R.A. Toth, V.I.G. Tyutereve, J. Vander Auweral, P. Varanasit, G. Wagner. The GEISA spectroscopic database: Current and future archive for Earth and planetary atmosphere studies. J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer, 2008 (109): 1043–1059.
- [54] S.G. Rautian, I.I. Sobel'man. The effect of collisions on the doppler broadening of spectral lines. Sov. Phys. Usp., Engl. Transl., 1967 (9): 701–716.
- [55] L. Galatry. Simultaneous effect of doppler and foreign gas broadening on spectral lines. Phys. Rev., 1960 (122): 1218–1223.
- [56] D. Rehle, D. Leleux, M. Erdelyi, F. Tittel, M. Fraser, S. Friedfeld. Ambient formaldehyde detection with a laser spectrometer based on difference-frequency generation in PPLN. Appl. Phys. B, 2001 (72): 947–952.
- [57] M. Lepere. Line profile study with tunable diode laser spectrometers. Spectrochimica Acta Part A, 2004 (60): 3249–3258.
- [58] L. Fissiaux, M. Dhyne, M. Lepere. Diode-laser spectroscopy: Pressure dependence of N<sub>2</sub>-broadening coefficients of lines in the  $\nu_4 + \nu_5$  band of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Journal of Molecular Spectroscopy, 2009 (254): 10–15.
- [59] 阚瑞峰. 高灵敏激光光谱大气温室气体检测方法与技术研究. 中国科学院研究生院博士学位论文, 2006: 28-30.
- [60] Shuai Zhang, Wenqing Liu, Yujun Zhang, Xiaowen Shu, Dianqiang Yu, Ruifeng Kan,

- Jinting Dong, Hui Geng, Jianguo Liu. Gas leakage monitoring with scanned-wavelength direct absorption spectroscopy. *Chinese Optics Letters*, 2010 (8): 443-446.
- [61] Min Wang, Yujun Zhang, Jianguo Liu, Wenqing Liu, Ruifeng Kan. Applications of a tunable diode laser absorption spectrometer in monitoring greenhouse gases. *Chinese optics letters*, 2006 (4):
- [62] A.A. Demidov. *Laser remote sensing in: An introduction to laser spectroscopy*. Plenum Press. 1995.
- [63] J.U. White. Long optical paths of large aperture. *Journal of the Optical Society of America*, 1942 (32): 285-288.
- [64] H.J. Herzberg, G. Bernstein. Rotation-vibration spectra of diatomic and simple polyatomic molecules with long absorption paths I: the spectrum of fluorofrom (CHF<sub>3</sub>) from 2.4  $\mu\text{m}$  to 0.7  $\mu\text{m}$ . *Journal of Chemical Physics*, 1948 (16): 30-39.
- [65] D. Herriott, H. Kogelnik, R. Kompfner. Off-axis paths in spherical mirror interferometers. *Applied Optics*, 1964 (3): 523-526.
- [66] R. Engeln, G. Berden, E. Van Den Berg, G. Meijer. Polarization dependent cavity ring down spectroscopy. *Journal of Chemical Physics*, 1997 (107): 4458-4467.
- [67] D.R. Schulte, H.J. Herriott. Folded optical delay lines. *Applied Optics*, 1965 (4): 883-889.
- [68] A.S.C. Cheung, T. Ma, H. Chen. High resolution cavity enhanced absorption spectroscopy using an optical cavity with ultra-high reflectivity mirrors. *Chemical Physics Letters*, 2002(353): 275-280.
- [69] L. Gianfrani, R.W. Fox, L. Hollberg. Cavity enhanced absorption spectroscopy of molecular oxygen. *Journal of the Optical Society of America B*, 1999 (16): 2247-2254.
- [70] 刘祝安, 李奉延, 李津蕊. 内腔激光磁共振吸收及饱和特性. *波普学杂志*, 1992 (19): 397-400.
- [71] M. Tacke. New developments and applications of tunable IR lead salt lasers. *Infrared Phys. Technol.*, 1995 (36): 447-463.

- [72] 张贵芬. 高功率可调谐连续NaCl:  $(F_2^+)_H$  色心激光器. 光学学报, 1994 (14)(6): 579-582
- [73] B.A. Paldus, T.G. Spence, R.N. Zare, J. Oomens, F.J.M. Harren, D.H. Parker, C. Gmachl, F. Capasso, D.L. Sivco, J.N. Baillargeon, A.L. Hutchinson, A.Y. Cho. Photoacoustic spectroscopy using quantum cascade lasers. Opt. Lett., 1999 (24): 178-180.
- [74] W. Chen, J. Cousin, E. Pouillet, J. Burie, D. Boucher, X. Gao, M.W. Sigrist, F.K. Tittel. Continuous-wave mid-infrared laser sources based on difference frequency generation, C. R. Physique, 2007 (8): 1129–1150.
- [75] Tang Yuanyuan, Liu Wenqing, Kan Ruifeng, Liu Jianguo, He Yabai, Zhang Yujun, Xu Zhenyu, Ruan Jun, Geng Hui. Measurements of NO and CO in Shanghai urban atmosphere by using quantum cascade lasers. Opt. Express, 2011(19): 20224- 20232
- [76] M. Beck, D. Hofstetter, T. Aellen, J. Faist, U. Oesterle, M. Illegems, E. Gini, H. Melchior, Continuous Wave Operation of a Mid-Infrared Semiconductor Laser at Room Temperature. Science, 2002(295): 301-335.
- [77] S. Blaser, D.A. Yarekha, L. Hvozdar, Y. Bonetti, A. Muller, M. Giovannini, J. Faist. Room-temperature, continuous-wave, single-mode quantum-cascade lasers at Short wavelength  $\lambda \sim 5.4 \mu\text{m}$ . Appl. Phys. Lett. , 2005 (86): 041109.
- [78] J.S. Yu, S. Slivken, S.R. Darvish, A. Evans, B. Gokden, M. Razeghi. High-power, room-temperature, and continuous-wave operation of distributed-feedback quantum-cascade lasers at  $\lambda \sim 4.8 \mu\text{m}$ . Appl. Phys. Lett. , 2005(87): 041104.
- [79] J.S. Yu, A. Evans, S. Slivken, S.R. Darvish, M. Razeghi. Short wavelength ( $\lambda \sim 4.3 \mu\text{m}$ ) high-performance continuous-wave quantum-cascade lasers. IEEE Photon. Technol. Lett., 2005(17): 1154 -1156.
- [80] Y.A. Bakhirkin, A.A. Kosterev, R.F. Curl, F.K. Tittel, D.A. Yarekha, L. Hvozdar, M. Giovannini, J. Faist. Sub-ppbv nitric oxide concentration measurements using cw thermoelectrically cooled quantum cascade laser-based integrated cavity output spectroscopy. Appl. Phys. B, 2006 (82): 149-154
- [81] B.W.M. Moeskops, S.M. Cristescu, F.J.M. Harren. Sub-part-per-billion monitoring

- of nitric oxide by use of wavelength modulation spectroscopy in combination with a thermoelectrically cooled, continuous-wave quantum cascade laser. *Opt. Lett.*, 2006 (31): 823-825.
- [82] D.D. Nelson, J.B. McManus, S.C. Herndon, J.H. Shorter, M.S. Zahniser, S. Blaser, L. Hvozdar, A. Muller, M. Giovannini, J. Faist. Characterization of a near-room-temperature, continuous-wave quantum cascade laser for long-term, unattended monitoring of nitric oxide in the atmosphere. *Opt. Lett.*, 2006 (31): 2012-2014.
- [83] B.H. Lee, E.C. Wood, M.S. Zahniser, J.B. McManus, D.D. Nelson, S.C. Herndon, G.W. Santoni, S.C. Wofsy, J.W. Munger. Simultaneous measurements of atmospheric HONO and NO<sub>2</sub> via absorption spectroscopy using tunable mid-infrared continuous-wave quantum cascade lasers, *Appl. Phys. B*, 2010 (102): 417-423.
- [84] D. Herriott, H. Kogelnik, R. Kompfner. Off-axis paths in spherical mirror interferometers, *Appl. Opt.*, 1964 (3): 523-526.
- [85] J.B. McManus, P.L. Kebabian, M.S. Zahniser. Astigmatic mirror multipass absorption cells for long-path-length spectroscopy, *Appl. Opt.* 1995(34): 3336-3348.
- [86] H.I. Schiff, G.I. Mackay, J. Bechara. The use of tunable diode laser absorption spectroscopy for atmospheric measurements, Chapter 5 in: *Air Monitoring by Spectroscopic Techniques*. Edited by M.W. Sigrist, New York: John Wiley & sons, Inc., 1994: 239-334.
- [87] 吴涛, 大气分子宽带腔增强和同位素丰度光谱测量技术. 中国科学院研究生院博士学位论文, 2010: 15-16.
- [88] R.H. Kagann, A. G. Maki. Infrared absorption intensities of nitrous acid (HONO) fundamental bands. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1983 (30): 37-44.
- [89] A. Dehayem-Kamadjeu, O. Pirali, J. Orphal, I. Kleiner, P.-M. Flaud, The far-infrared rotational spectrum of nitrous acid (HONO) and its deuterated species (DONO) studied by high-resolution Fourier-transform spectroscopy. *J. Mol. Spectrosc.* 2005 (234): 182-189.
- [90] T. Gherman, D. Venables, S. Vaughan, A.A. Ruth. Incoherent broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy in the near-ultraviolet: application to

- HONO and NO<sub>2</sub>. *Environ. Sci, Technol.*, 2008 (42): 890-895.
- [91] V. sironneau, J.-M. Flaud, J. Orphal, I. Kleiner, P. Chelin. Absolute line intensities of HONO and DONO in the far-infrared and re-determination of the energy difference between the trans- and cis-species of nitrous acid. *J. Mol. Spectrosc.*, 2010 (259): 100-104.
- [92] I. Kleiner, J.M. Guilmot, M. Carleer, M. Herman. The  $\nu_4$  fundamental bands of trans- and cis-HNO<sub>2</sub>. *J. Mol. Spectrosc.*, 1991 (149): 341-347.
- [93] E.W. Kalsler, C.H. Wu. Measurement of the Rate Constant of the reaction of Nitrous Acid with Nitric Acid. *J. Phys. Chem.*, 1977 (81): 187-190.
- [94] D. Yamano, A. Yabushita, M. Kawasaki, A. Perrin. Absorption spectrum of nitrous acid for the  $\nu_1+2\nu_3$  band studied with continuous-wave cavity ring-down spectroscopy and theoretical calculations. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 2010 (111): 45-51.
- [95] A. Febo, C. Perrino. Measurement of high concentration of nitrous acid inside automobiles, *Atmos. Environ.*, 1995 (29): 345-351.
- [96] C.L. Schiller, S. Locquiao, T.J. Johnson, G.W. Harris. Atmospheric measurements of HONO by tunable diode laser absorption spectroscopy, *J. Atm. Chem.*, 2011 (40): 275-293.
- [97] W.S. Barney, L.M. Wingen, M.J. Lakin, B.J. Finlayson- Pitts, Infrared absorption cross-section measurements for nitrous acid at room temperature, *J. Phys. Chem. A*, 2000 (104): 1692-1699.
- [98] B.H. Lee, E.C. Wood, M.S. Zahniser, J.B. McManus, D.D. Nelson, S.C. Herndon, G.W. Santoni, S.C. Wofsy, J.W. Munger. Simultaneous measurement of atmospheric HONO and NO<sub>2</sub> via absorption spectroscopy using tunable mid-infrared continuous-wave quantum cascade lasers, *Appl. Phys. B*, 2010 (102): 417-423.
- [99] K.H. Becker, J. Kleffmann, R. Kurtenbach, P. Wiesen. Linestrength measurements of trans-HONO near 1255 cm<sup>-1</sup> by tunable diode laser spectrometry. *Geophys. Res. Lett.*, 1995 (22): 2485-2488.
- [100] J. Stutz, E.S. Kim, U. Platt, P. Bruno, C. Perrino, A. Febo. UV-visible absorption cross sections of nitrous acid. *J. Geophys. Research*, 2000 (105): 14585-14592.

- [101] A.S. Brust, K.H. Becker, J. Klemann, P. Wiesen. UV absorption cross sections of nitrous acid. *Atmospheric Environ.*, 2000 (34): 13-19.
- [102] Y.Q. Li, J.J. Schwab, K.L. Demerjian. Fast time response measurements of gaseous nitrous acid using a tunable diode laser absorption spectrometer: HONO emission source from vehicle exhausts. *Geophys. Res. Lett.*, 2008 (35): L04803.
- [103] A.Gratien. Experimental intercomparison of the absorption cross-sections of nitrous acid (HONO) in the ultraviolet and mid-infrared spectral regions. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 2009 (110): 256-263.
- [104] A. Bongartz. Near-UV absorption cross sections and trans/cis equilibrium of nitrous acid. *J. Phys. Chem.*, 1991(95) (3): 1076-1082.
- [105] W.H. Chan, R.J. Nordstrom, J.G. Calvert, J.G. Shaw. Kinetic study of HONO formation and decay reactions in gaseous mixtures of HONO, NO, NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, and N<sub>2</sub>. *Environ. Sci. Technol.*, 1976 (10): 674-682.
- [106] A. Febo, C. Perrino, M. Gherardi, R. Sparapani. Evaluation of a high-purity and high-stability continuous generation system for nitrous acid. *Environ. Sci. Technol.*, 1995 (29): 2390-2395.
- [107] M.E. Monge, B. D'Anna, L. Mazri, A. Giroir-Fendler, M. Ammann, D.J. Donaldson, Ch. George. Light changes the atmospheric reactivity of soot. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2010 (107): 6605-6609.
- [108] D.W. Allan. Statistics of Atomic Frequency Standards. *Proc. IEEE*, 1966 (54): 221-231
- [109] P. Werle, R. Mucke, F. Slemr. The limits of signal averaging in atmospheric trace-gas monitoring by tunable diode-laser absorption spectroscopy (TDLAS). *Appl. Phys. B*, 1993 (57): 131-139.
- [110] T. Berg, S. Cherednichenko, V. Drakinskiy, P. Khosropanah, H. Merkel, E. Kollberg, J. W. Kooi. Stability of HEB Receivers at THz Frequencies. *Proc. SPIE*, 2004 (5498): 605-615.
- [111] S. Borri, S. Bartalini, P. Denatale, M. Inguscio, C. Gmachl, F. Capasso, D.L. Sivco, A.Y. Cho. Frequency modulation spectroscopy by means of quantum-cascade lasers. *Appl. Phys. B*, 2006 (85): 223-229.



- [112] C. Gmachl, F. Capasso, A. Tredicucci, D.L. Sivco, J.N. Baillargeon, A.L. Hutchinson, A.Y. Cho. High power and tunable single-mode quantum cascade lasers, *Mater. Sci. Eng. B*, 2000 (75): 93-99.
- [113] G. Hancock, J.H. van Helden, R. Peverall, G.A.D. Ritchie, R.J. Walker. Direct and wavelength modulation spectroscopy using a cw external cavity quantum cascade laser. *Appl. Phys. Letters*, 2009(94): 201-110.
- [114] G.B. Rieker, J.B. Jeffries, R.K. Hanson. Calibration-free wavelength-modulation spectroscopy for measurements of gas temperature and concentration in harsh environments. *Appl. Opt.* 2009(48): 5546-5560.
- [115] J.T.C. Liu, J.B. Jeffries, R.K. Hanson. Wavelength modulation absorption spectroscopy with 2f detection using multiplexed diode lasers for rapid temperature measurements in gaseous flows. *Appl. Phys. B*, 2004(78): 503-511.
- [116] W. Zhao, X. Gao, W. Chen, W. Zhang, T. Huang, T. Wu, H. Cha. Wavelength modulated off-axis integrated cavity output spectroscopy in the near infrared. *Appl. Phys. B*, 2007(86): 353-359.
- [117] Peter Werle. A review of recent advances in semiconductor laser based gas monitors. *Spectrochimica Acta Part A*, 1998(54):197-236.
- [118] 石顺祥, 陈国夫. 非线性光学. 西安: 西安电子科技大学出版社, 2003.
- [119] P. Canarelli, Z. Benko, R. Curl, F.K. Tittel. Continuous-wave infrared laser spectrometer based on difference frequency generation in AsGaS<sub>2</sub> for high-resolution spectroscopy. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1992(9)(2):197-202.
- [120] M.M. Fejer, G.A. Magel, D.H. Jundt, R.L. Byer. Quasi-Phase-Matched Second Harmonic Generation: Tuning and Tolerances. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1992 (28)(11): 2631-2654
- [121] B.F. Levine, C.G. Bethea, R.A. Logan. Phase-matched second harmonic generation in a liquid-filled waveguide. *Appl. Phys. Lett.*, 1975 (26): 375-377.
- [122] M. Okats, K. Takizawa, S. Leiri. Second harmonic generation by periodic laminar structure of nonlinear optical crystal. *Opt. Commun.*, 1976 (18): 331-334.
- [123] J.J. Zondy. The effects of focusing in type-I and type-II difference-frequency generations. *Optics Communications*, 1998(149): 181-206.

- 
- [124] J.A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, P.S. Pershan. Interactions between light waves in a nonlinear dielectric. *Phys. Rev.*, 1962 (127): 1918-1939.
- [125] M. Yamada, N. Nada, M. Saitoh, K. Watanabe. First-order quasi-phase matched LiNbO<sub>3</sub> waveguide periodically poled by applying an external field for efficient field blue second-harmonic generation, *Appl. Phys. Lett.*, 1993 (62): 435-436.
- [126] Q.M.H. Chou, I. Brener, M.M. Fejer, E.E. Chaban, S.B. Christman. 1.5- $\mu$ m-Band wavelength conversion using cascaded second-order nonlinearity in LiNbO<sub>3</sub> waveguides. *IEEE Photonics Technology Letters*, 1999 (11)(6): 653-655.
- [127] Z.W. Quan. Tunable midwave infrared generation with an optical parametric oscillators and difference frequency generation. *Optics Communications*, 2005(252): 179-187.
- [128] W. Chen, E. Poullet, J. Burie, D.Boucher, M.W. Sigrist, J.J. Zondy, L. Isaenko, A. Yélissev, S. Lobanov. Widely tunable continuous-wave mid-infrared radiation (5.5–11  $\mu$ m) by difference-frequency generation in LiInS<sub>2</sub> crystal. *Appl. Opt.*, 2005 (44): 4123-4129.
- [129] L.E. Myers, R.C. Eckardt, M.M. Fejer, R.L. Byer, W.R. Bosenberg, J.W. Pierce. Quasi-phase-matched optical parametric scillators in bulk eriodically poled LiNbO<sub>3</sub>. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1995 (12): 2102-2116.

### 博士在读期间发表论文情况

1. Xiaojuan Cui, Wenqing Liu, Yujun Zhang, Ruifeng Kan, Yiben Cui, Jianguo Liu, Fengzhong Dong, A broadly tunable mid-infrared laser system based on difference frequency generation in periodically poled lithium niobate, The Pacific Rim Conf. on Lasers and Electro-Optics, Aug. 2009: 1-2, EI.
2. Xiao-Juan Cui, Feng-Zhong Dong, Yu-Jun Zhang, Rui-Feng Kan, Yi-Ben Cui, Min Wang, Dong Chen, Jian-Guo Liu, Wen-Qing Liu, Development of a Broadly Tunable Mid-Infrared Laser Source for Highly Sensitive Multiple Trace Gas Detection, Journal of electronic science and technology of China, 2008, 6 (4): 361-364.
3. X. Cui, C. Lengignon, T. Wu, W. Zhao, G. Wysocki, E. Fertein, C. Coeur, A. Cassez, L. Croize, W. Chen, Y. Wang, W. Zhang, X. Gao, W. Liu, Y. Zhang, F. Dong, Photonic Sensing of the Atmosphere, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2011, accepted.
4. Xiaojuan Cui, Weidong Chen, Wenqing Liu, Eric Fertein, Dorothee Dewaele, Fabrice Cazier, Cécile Coeur, Yujun Zhang, Fengzhong Dong, Development of a continuous-wave quantum cascade laser instrument for measurements of nitrous acid near  $1255\text{ cm}^{-1}$ , submitted to Applied Physics B, 2011.
5. Xiaojuan Cui, Weidong Chen, Wenqing Liu, Eric Fertein, Laurence Guinet, Cécile Coeur, Dorothee Dewaele, Fabrice Cazier, Yujun Zhang, Fengzhong Dong, Fast Scanning Quantum Cascade Laser based Instrument for Simultaneous Measurements of Environmental HONO and  $\text{CH}_4$  in the Mid-Infrared at  $8\text{ }\mu\text{m}$ , submitted to LACSEA conference, Jan. 2012, Rancho Bernardo Inn, San Diego, California, United States.
6. Xiaojuan Cui, Weidong Chen, Wenqing Liu, Eric Fertein, Dorothee Dewaele, Fabrice Cazier, Cécile Coeur, Yujun Zhang, Fengzhong Dong, HONO line

strength measurements at 8  $\mu\text{m}$  by tunable diode laser spectrometry, submitted to *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2011.

7. 崔小娟, 刘文清, 陈东, 张玉钧, 阮俊, 王敏, 夏慧, 何莹, 阚瑞峰, “差频产生中红外激光光谱检测系统研究”, *大气与环境光学学报*, 2008 Vol.3, 151-155。
8. 陈东, 刘文清, 张玉钧, 刘建国, 崔小娟, 阚瑞峰, 王敏, 夏慧, 崔益本, “外腔调谐激光泵浦的差频中红外宽调谐激光光谱系统”, *量子电子学报*, 2008 Vol.1, 7-11。
9. 陈东, 刘文清, 张玉钧, 刘建国, 崔小娟, 阚瑞峰, 王敏, 崔益本. 多谱段连续调谐高分辨红外激光光谱测量系统发明专利. 发明专利, 200710023933.2。

参加的国际会议:

1. Xiaojuan Cui, Weidong Chen, Eric Fertein, Wenqing Liu, Yujun Zhang, and Fengzhong Dong, "Development of a continuous-wave quantum cascade laser instrument for atmospheric measurements of HONO near 1255  $\text{cm}^{-1}$ ", European Geosciences Union General Assembly 2010, Vienna, May 3-7, 2010
2. Xiaojuan Cui, Weidong Chen, Eric Fertein, Dorothee Dewaele, Fabrice Cazier, Cécile Coeur, Wenqing Liu, Yujun Zhang, Fengzhong Dong, "Development of a Continuous-Wave Quantum Cascade Laser Instrument for Atmospheric HONO Measurements using Absorption Spectroscopy at 8  $\mu\text{m}$ ", Workshop PAMO-JSM, June 29 - July 2 2010, Campus Université Paris-Sud 11, Orsay
3. Weixiong Zhao, Tao, Wu, Christophe Lengignon, Xiaojuan Cui, Eric Fertein, Dorothee Dewaele, Fabrice Cazier, Cécile Coeur, Gerard Wysocki, Weidong Chen, "Recent development for photonic monitoring of the OH free radical and its main sources/sinks", Workshop of New experimental and theoretical developments in molecular spectroscopy: Atmospheric and Astrophysical applications, November 22-23, 2010, Auditorium of Synchrotron SOLEIL, Paris
4. Weixiong ZHAO, Tao WU, Christophe LENGIGNON, Xiaojuan CUI, Eric

- FERTEIN, Cécile COEUR, Gerard Wysocki, Weidong CHEN, "Recent development for photonic monitoring of key species of atmospheric interest", 2nd Sino-French Joint Workshop on Atmospheric Environment, 6-9 December 2010, Orléans, France
5. X. Cui, L. Croizé, W. Chen, E. Fertein, C. Coeur, F. Cazier, W. Liu, Y. Zhang, F. Dong, "Development of a quantum cascade laser instrument for gaseous nitrous acid (HONO) detection near 8  $\mu\text{m}$ ", Interfaces between chemistry and atmospheric spectroscopy, Lille (France), May 31 – June 1st, 2011
  6. Xiaojuan Cui, Weidong Chen, Eric Fertein, Cécile Coeur, Wenqing Liu, Yujun Zhang, Fengzhong Dong, "Nitrous Acid Trace Detection using Continuous-Wave Quantum Cascade Laser Absorption Spectroscopy at 8  $\mu\text{m}$ ", 8th International Conference on Tunable Diode Laser Spectroscopy, July 11-15, 2011, Zermatt (Switzerland)
  7. Christophe Lengignon, Xiaojuan Cui, Weixiong Zhao, Eric Fertein, Cécile Coeur, Denis Petitprez and Weidong Chen, "OH radical measurements using wavelength modulated Off-Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy (WM-OA-ICOS)", 8th International Conference on Tunable Diode Laser Spectroscopy, July 11-15, 2011, Zermatt (Switzerland)
  8. Weixiong Zhao, Christophe Lengignon, Xiaojuan Cui, Tao, Wu, Eric Fertein, Cécile Coeur, Laurence Guinet, Gerard Wysocki, Weidong Chen, "Recent progress in photonic monitoring of key atmospheric short-lived species" (oral), 8th International Conference on Tunable Diode Laser Spectroscopy, July 11-15, 2011, Zermatt (Switzerland)

## 致 谢

本论文是在导师刘文清研究员和陈卫东教授的悉心指导下完成的。他们渊博的学识、严谨的学术态度、敏锐的科学洞察力、忘我的工作精神都给予我极大的影响和教诲。衷心感谢两位导师多年来在学习和生活上的关心和帮助，特别是给我提供机会，让我能在美丽的法国滨海大学学习和生活。同时，在法国学习期间，陈老师及其夫人魏老师，在生活上给予我无微不至的关怀与帮助，在此也表示衷心感谢。

感谢张玉钧老师、董凤忠老师、刘建国老师、谢品华老师、王亚萍老师、高闵光老师、陆亦怀老师和赵南京老师，感谢他们这些年来在学习上和生活中给予我的关心和帮助。感谢法国滨海大学LPCA实验室的Robin教授、Herve教授、Cecile教授、Eric工程师、Laurence博士的热心帮助，感谢LPCA实验室和CCM实验室的其他老师和同学给予我实验和生活上的帮助。

感谢阚瑞峰老师、陈东老师对我在研究室学习期间提供的帮助，感谢赵卫雄博士、吴涛博士在法国学习期间给我提供的生活和学习上的帮助。

感谢课题组崔益本老师、何莹、阮俊等对我学习期间的指导和帮助，感谢王敏、夏慧、耿辉、张帅、许振宇、陈玖英、汤媛媛、王立明、李胜、王欢博、章炜、余晓娅等同学们在我学习期间给予的帮助！同时感谢室里的其他各位老师、同学对我的工作、学习、生活的关心和帮助！

感谢研究生部吴海信老师、邵娴老师在学习和生活上给予的关怀和照顾。

感谢我的家人，他们的支持和期待是我克服一切困难的精神支柱！

最后衷心感谢所有关心、支持和帮助过我的人！