

文章编号: 1001-3806(2010)06-0778-03

温度对 CO 光谱线吸收的影响分析

徐远泽, 郭建强*, 高晓蓉, 王黎, 王泽勇

(西南交通大学 物理科学与技术学院, 成都 610031)

摘要: 为了研究温度变化对 CO 吸收光谱线的影响, 首先从吸收光谱原理出发, 采用理论分析的方法, 并利用高分辨率分子透射吸收数据库得出与温度有关的 CO 吸收光谱线谱线强度、综合加宽线型函数和吸收系数, 然后通过 MATLAB 数值仿真出温度与 CO 吸收光谱线的谱线强度、综合加宽线型函数和吸收系数的变化关系曲线, 并分析讨论温度与它们的关系。结果表明, 温度对 CO 吸收光谱线的影响, 特别是对综合加宽线型函数的影响是复杂的, 并且不同激光频率还会影响线型函数和吸收系数随温度的变化关系, 这对于实际应用中 CO 的吸收与测量具有重要的参考价值。

关键词: 光谱学; 吸收光谱线; 吸收光谱原理; 谱线强度; 线型函数; 吸收系数

中图分类号: O433.5⁺1 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1001-3806.2010.06.016

Effect of temperature on absorption spectral lines of carbon monoxide

XU Yuan-ze, GUO Jian-qiang, GAO Xiao-rong, WANG Li, WANG Ze-yong

(School of Physical Science and Technology, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

Abstract: To study the influence of temperature change on carbon monoxide absorption spectral lines, at first, the temperature-relative parameters, such as carbon monoxide absorption spectral lines intensity, comprehensive widened line shape function and absorption coefficients were obtained based on high-resolution transmission molecular absorption database. Then starting from absorption spectrum principle, the temperature-relative parameters were simulated with MATLAB and the temperature-relative curves were drawn. The results show that the effect of temperature on carbon monoxide absorption spectral lines, especially on the comprehensive widened line shape function, is complex and that different laser frequencies also affect the relationship of temperature and comprehensive widened line shape function and the absorption coefficients, which gives some advice for the absorption and measurement of carbon monoxide in practical application.

Key words: spectroscopy; absorption spectral lines; principle of absorption spectra; spectral line intensity; line shape function; absorption coefficient

引言

宏观上, 温度是影响 CO 气体的吸收系数的因数之一, 但具体影响 CO 气体的规律见诸甚少, 特别缺乏温度独立变化对吸收光谱影响, 以及温度对综合加宽线型函数的影响等规律性的报道。而这些是在测量大气、冶炼和燃烧炉中 CO 浓度的重要依据^[1]。作者从吸收光谱学的理论出发, 运用高分辨率分子透射吸收数据库 (high-resolution transmission molecular absorption database, HITRAN), 分析了温度对吸收谱线强度的影响以及对谱线线型函数的影响, 得出吸收系数随温度变化关系。

1 理论基础

1.1 吸收谱线强度

吸收谱线强度 $S(T)$ 表示在某频率处的吸收强度 ($\text{cm} \cdot \text{mol}^{-1}$), 是一个与温度有关的函数, 它还受分子同位素类型影响。

CO 吸收谱线强度 $S(T)$ 可以用 HITRAN 查询, 或分析软件进行计算。但在实际运用时, 为了得到任意温度下的吸收谱线强度, 采用下式进行计算^[2-3]:

$$S(T) = S(T_0) \frac{Q(T_0) \exp[-hcE_i''/(kT)]}{Q(T) \exp[-hcE_i''/(kT_0)]} \times \frac{1 - \exp[-h\nu_{0,i}/(kT)]}{1 - \exp[-h\nu_{0,i}/(kT_0)]} \quad (1)$$

式中, T_0 为参考温度 (K), $S(T_0)$ 为利用 HITRAN 得到的参考温度 T_0 时的吸收谱线强度, Q 为总的分子配分函数, E_i'' 为低跃迁态的能量 (cm^{-1}), $\nu_{0,i}$ 为跃迁频率 (cm^{-1}), h 为普朗克常数, k 为玻尔兹曼常数, c 为光速,

作者简介: 徐远泽 (1985-), 男, 硕士研究生, 现主要从事激光器件、光电子器件的相关研究。

* 通讯联系人。E-mail: jianqguo@163.com

收稿日期: 2009-12-02; 收到修改稿日期: 2010-03-10

该式中第3项是玻尔兹曼分布,第4项为激励辐射。

总的分子配分函数 Q 与分子同位素种类有关,不同同位素分子的配分函数值是不同的,其值可以通过

Table 1 The total internal partition function look-up table for $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$

temperature T/K	296	297	298	299	300	301
$Q(T)$	107.1169	107.4785	107.8400	108.2016	108.5632	108.9249

表1中显示了296K至301K温度范围内的同位素为 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 的总的分子配分函数值,从表中看出当温度为小数时无法查询,故采取2次插值法进行细分,计算如下:

$$Q(T_i) = Q(T_1) \frac{(T - T_2)(T - T_3)}{(T_1 - T_2)(T_1 - T_3)} + Q(T_2) \times \frac{(T - T_1)(T - T_3)}{(T_2 - T_1)(T_2 - T_3)} + Q(T_3) \times \frac{(T - T_1)(T - T_2)}{(T_3 - T_1)(T_3 - T_2)} \quad (2)$$

式中,温度 T_i 位于温度 T_1 与 T_2 之间, $T_1 < T_2 < T_3$, $Q(T_1)$ 为温度为 T_1 时的分子配分函数, $Q(T_2)$ 为温度为 T_2 时的分子配分函数, $Q(T_3)$ 为温度为 T_3 时的分子配分函数, $Q(T_i)$ 为温度为 T_i 时所求的分子配分函数。

1.2 综合加宽线型函数

在一般情况下,CO气体总是存在气体压力和温度同时作用的谱线增宽,即碰撞引起的均匀加宽和多普勒非均匀加宽。这时的加宽线型函数不再是单纯的Lorenz线型或单纯的Gaussian线型^[5,6],而是由它们两者共同作用决定,即Voigt线型,表示为^[7,8]:

$$\tilde{f}_v(\nu, \nu_n) = \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{f}_c(\nu_0', \nu_n) \tilde{f}_L(\nu, \nu_0') d\nu_0' \quad (3)$$

式中, ν_0' 为1类原子中心频率(cm^{-1}), ν_n 为非均匀加宽中心频率(cm^{-1}), $\tilde{f}_c(\nu_0', \nu_n)$ 为多普勒加宽的线型函数, $\tilde{f}_L(\nu, \nu_0')$ 为碰撞Lorenz加宽的线型函数,它们的表达式如下:

$$f_c(\nu, \nu_0) = \frac{2}{\Delta\nu_c} \sqrt{\left(\frac{\ln 2}{\pi}\right)} \exp\left\{-\left[4\ln 2\left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_c}\right)^2\right]\right\},$$

$$\Delta\nu_c = 7.16 \times 10^{-7} \sqrt{T/M} \nu_0 \quad (4)$$

$$f_L(\nu, \nu_0) = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta\nu_L}{(\nu - \nu_0)^2 + \left(\frac{\Delta\nu_L}{2}\right)^2},$$

$$\Delta\nu_L = 2\gamma_{\text{air}}(296/T)^n p \quad (5)$$

式中, ν 为激光频率(cm^{-1}), ν_0 为中心吸收频率(cm^{-1}), M 为CO分子的摩尔质量($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$), γ_{air} 为空气的展宽系数, n 为碰撞增宽指数, p 为CO的压强。

在(3)式中,当 $\Delta\nu_L \ll \Delta\nu_c$ 时,即碰撞引起的均匀加宽远小于多普勒效应引起的非均匀加宽时,上述积分只有 $\nu_0' \approx \nu$ 附近很小范围内才有非零值,在此范围内可将函数 $\tilde{f}_c(\nu_0', \nu_n)$ 用常数 $\tilde{f}_c(\nu, \nu_0)$ 来代替,因

HITRAN分子光谱软件查询^[4],但HITRAN所提供的温度是不连续的,见表1。

此有:

$$\tilde{f}_v(\nu, \nu_n) = \tilde{f}_c(\nu, \nu_0) \times \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{f}_L(\nu, \nu_0') d\nu_0' = \tilde{f}_c(\nu, \nu_0) \quad (6)$$

即当 $\Delta\nu_L = \Delta\nu_c$ 时,Voigt线型近似等于Gaussian线型。

同样,当 $\Delta\nu_c \ll \Delta\nu_L$ 时,即多普勒效应引起的非均匀加宽远小于碰撞引起的均匀加宽时,谱线函数表示为:

$$\tilde{f}_v(\nu, \nu_n) = \tilde{f}_L(\nu, \nu_0) \quad (7)$$

即Voigt线型近似等于Lorenz线型。

由(6)式和(7)式可知,Lorenz线型和Gaussian线型只是Voigt线型的两种极端形式,这是符合物理模型的。对于Voigt线型函数,可以通过查表数值求解或者多项式拟合求解^[9]。

1.3 吸收系数

吸收系数的数学表达式为:

$$\alpha(\nu) = S(T) \tilde{f}_v(\nu, \nu_0) \quad (8)$$

式中, $S(T)$ 为分子吸收谱线强度, $\tilde{f}_v(\nu, \nu_0)$ 为吸收谱线的综合加宽线型函数(cm)。这里的吸收系数又叫单色吸收系数($\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$),它代表某频率点处的光谱吸收本领。在得到吸收系数后,便可运用差分吸收等方法计算CO浓度^[10]。

2 模拟分析

为了研究温度对吸收系数的影响,设气体压力为1个大气压,然后设定各表达式中参量的值见表2。

在这里,用波数来代替了频率。现已发现的CO有6种同位素分子,其中 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 占到98.654%,所以主要研究 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 。

Table 2 The value of each parameter for CO

parameter	meaning	value	units
T_0	reference temperature	296	K
$S(T_0)$	line intensity at T_0	2.179×10^{-23}	$\text{cm} \cdot \text{mol}^{-1}$
$Q(T_0)$	total internal partition at T_0	107.116880	
γ_{air}	air-broadened halfwidth	6.069667	$\text{cm}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}$
n	collision broadening index	0.5	
E_i''	lower state energy	107.6424	cm^{-1}
ν_0	wave number(absorption peak)	6369	cm^{-1}
M	molar mass of CO	28	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
C	speed of light	2.99792458×10^8	$\text{mg} \cdot \text{s}^{-1}$
h	Planck constant	6.626176×10^{34}	J · s
k	Boltzmann constant	1.380662×10^{-23}	J/K

2.1 温度对吸收谱线强度的影响

选取参考温度 $T_0 = 296\text{K}$, 根据(1)式可以算出各种温度下谱线强度的大小。图1显示了不同温度下, 相对谱线强度 $S(T)/S(296)$ 的大小。

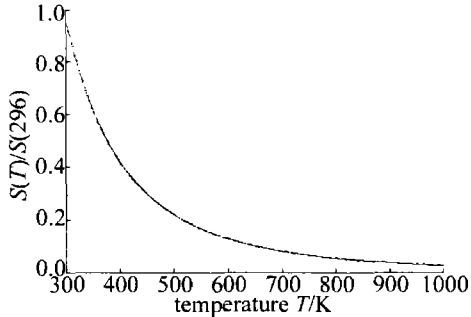


Fig. 1 The absorption line intensity with temperature T at transition wave number of 6369cm^{-1}

图1中, 随着温度的上升, 相对谱线强度是逐渐减小的, 由于 $S(296)$ 是常量, 所以, 相应吸收谱线强度 $S(T)$ 是逐渐降低的。

2.2 温度对综合加宽线型函数的影响

选取中心吸收谱线(吸收峰)为 6369cm^{-1} , 即 $1.57\mu\text{m}$ (满足光纤传输窗口), 气体压强为 101.33kPa 。

在图2中, 以波数为横坐标, 中心吸收谱线还是

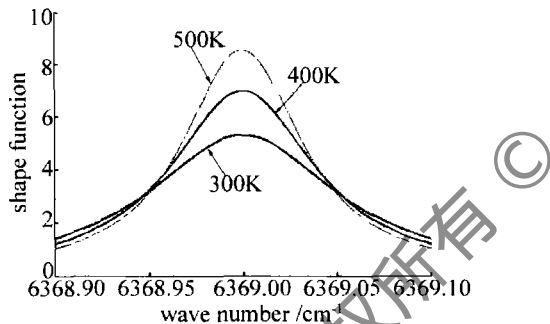


Fig. 2 The relationship between comprehensive widened line shape function and wave number at different temperatures

6369cm^{-1} , 可以看出, 温度升高, 综合加宽线型函数值的变化还与所选波数有关, 偏离中心吸收位置不同点随温度变化是不一样的, 但是中心吸收位置处的值是最大的。

图3反映的是不同温度下综合加宽线性函数的变

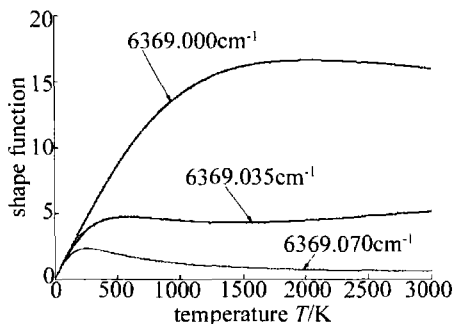


Fig. 3 Under different laser wave number, comprehensive widened line shape function of temperature change curve at absorption peak of 6369cm^{-1}

化, 随着温度的提高, 综合加宽线型函数会出现两种变化, 波数为 6369.070cm^{-1} 的综合加宽线型函数值是先增大然后减小最后又增大, 而波数为 6369cm^{-1} 和 6369.07cm^{-1} 的综合加宽线型函数值是先增大后减小。其中选取峰值位置即 6369cm^{-1} 处的综合加宽函数值是最大的。

2.3 温度对吸收系数的影响

在得到了吸收谱线强度和综合加宽线型函数随温度变化关系后, 利用(8)式就可以得出吸收系数值。图4显示相对吸收系数 $\alpha(\nu)/\alpha(\nu_0)$ 随温度变化关

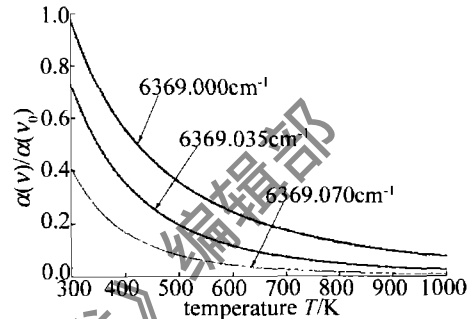


Fig. 4 Absorption coefficient with different laser wave number at absorption peak of 6369cm^{-1} as a function of temperature

系, $\alpha(\nu_0)$ 为温度 296K 时的峰值 ($\nu_0 = 6369.000\text{cm}^{-1}$) 吸收系数, 为一常量。在前面的分析中出现综合加宽函数随温度变化关系是不确定的, 所以再次选取中心吸收谱线(吸收峰)为 6369cm^{-1} 时, 3个波数(激光频率)下的吸收系数随温度变化曲线。

从图4可以看出, 随着温度的升高, 吸收系数是不断下降的, 并且在较低温度下的吸收系数较大。同时, 选取波数离中心吸收峰越近, 所对应的吸收系数越大。实际中, 正是要求激光器最好能对准中心吸收峰值, 才能取得较好的测量值。并且在吸收系数随着温度变化的关系中可看出, 吸收谱线强度比综合加宽线型函数更能影响吸收系数, 从数量级上也能看出这一点。

3 结论

运用吸收光谱理论, 分析了温度对 CO 吸收光谱线的变化规律。决定谱线吸收系数的因数有吸收谱线强度和综合加宽线型函数, 而吸收谱线强度对吸收系数的大小贡献最为明显。温度的变化引起吸收谱线强度和综合加宽线型函数的变化, 导致吸收系数的变化, 而在温度较低, 且接近峰值中心的位置吸收系数是最大的, 利于 CO 气体的测量和吸收。

参考文献

- [1] LIU W Q, CUI Zh C, DONG F Zh. Optical and spectroscopic techniques for environmental pollution monitoring [J]. Optoelectronic Technology & information, 2002, 15(5): 1-11 (in Chinese).

(下转第784页)

比以获得所需的压缩光脉冲。

3 结论

采用分步傅里叶方法对激光双脉冲在光子晶体光纤中的非线性传输特性进行了较系统的研究,提出了在正常色散区利用交叉相位调制效应压缩弱信号脉冲的新方法。研究了不同抽运功率、不同抽运脉冲啁啾参量以及不同脉宽比对信号脉冲压缩的影响。发现信号脉冲能够被压缩,而且光纤存在最佳压缩长度。对于较强功率的抽运脉冲,信号脉冲压缩所需的光纤长度较短;在抽运功率一定的条件下,选取正啁啾的抽运脉冲易于产生高压缩比的压缩信号脉冲;另外,不同的脉冲宽度对信号脉冲的压缩产生较大的影响,一般情况下,选取较窄的抽运脉冲易于获得较短的压缩信号脉冲。

参 考 文 献

- [1] AGRAWAL G P. Nonlinear fiber optics & applications of nonlinear fiber optics[M]. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2002:179(in Chinese).
- [2] RUSSELL P St J. Photonic crystal fibers[J]. Science, 2003, 299(5605): 358-362.
- [3] BIRKS T A, KNIGHT J C, RUSSELL P St J. Endlessly single-mode photonic crystal fiber[J]. Opt Lett, 1997, 22(13):961-963.
- [4] RANKA J K, WINDELER R S, STENTZ A J. Visible continuum generation in air silica microstructure optical fiber with anomalous dispersion at 800nm[J]. Opt Lett, 2000, 25(1):25-27.
- [5] REEVES W H, KNIGHT J C, RUSSELL P St J, et al. Demonstration of ultra-flattened dispersion in photonic crystal fibers[J]. Optics Express, 2002,10(14): 609-613.
- [6] BRODERICK N G R, MONRO T M, BENNET P J, et al. Nonlinearity in holey optical fibers: measurement and future opportunities[J]. Opt Lett, 1999, 24(20):1395-1397.
- [7] WASHBURN B R, RALPH S E, WINDELER R S. Ultra-short pulse propagation in air-silica microstructure fiber[J]. Optics Express, 2002,10(13):575-580.
- [8] LIU X, XU G, KONOX W H. Soliton self-frequency shift in a short tapered air-silica microstructure fiber[J]. Opt Lett, 2001, 26(6): 358-360.
- [9] GAETA A L. Nonlinear propagation and continuum generation in microstructured optical fibers[J]. Opt Lett, 2002, 27(11):924-926.
- [10] CHANG G Q, NORRIS T B, WINFUL H G. Optimization of supercontinuum generation in photonic crystal fibers for pulse compression[J]. Opt Lett, 2003, 28(7):546-548.
- [11] CHENG C F, WANG X F, LU B. Nonlinear propagation and supercontinuum generation of a femtosecond pulse in photonic crystal fibers[J]. Acta Physica Sinica, 2004, 53(6): 1826-1830 (in Chinese).
- [12] WANG R X, DOU C S, YUE X C. Numerical study on a femtosecond laser pulse in photonic crystal fiber[J]. Laser Technology, 2006, 30(5):555-557 (in Chinese).
- [13] SCHREIBER T, ANDERSEN T V, SCHIMPF D, et al. Supercontinuum generation by femtosecond single and dual wavelength pumping in photonic crystal fibers with two zero dispersion wavelengths[J]. Optics Express, 2005, 13(23):9556-9569.
- [14] CHENG C, WANG X, WANG Z, et al. Nonlinear copropagation of two optical pulses of different frequencies in photonic crystal fibers[J]. Appl Phys, 2005, B80(3):291-294.
- [15] CHENG C F, OU Y W, BIE Y G. A study of the phenomenon of pulse trapping in photonic crystal fibers[J]. Journal of Hubei University of Technology, 2009, 24(1):77-81 (in Chinese).
- [16] DONG L L, YANG X Y. Effect of high-order dispersion and nonlinear on compression pulse pair in PCF[J]. Laser & Infrared, 2008, 38(8):792-795 (in Chinese).
- [17] CAO W H, LIU S H. Enhanced soliton-effect pulse compression by cross-phase modulation in optical fibers[J]. Science in China, 2000, 43(6):595-605.
- [18] LUO A P, XU W C, CHEN W Ch, et al. Soliton pulse compression based on cross-phase modulation in anomalous dispersive optical fiber[J]. Chinese Journal of Lasers, 2001, 28(5):421-425 (in Chinese).
- [19] WANG X M, ZHANG Y J, XIA H, et al. Measurement of CO₂ concentration in flame based on tunable diode laser absorption spectroscopy[J]. Journal of Atmospheric and Environmental Optics, 2007, 2(4):290-295 (in Chinese).
- [20] LI N, WANG F, YAN J H, et al. The tunable diode laser absorption spectroscopy for gas concentration measurement[J]. Proceedings of the Chinese Society for Electrical Engineering, 2005, 25(15):121-126 (in Chinese).
- [21] ROTHMAN L S, JACQUEMART D, BARBE A, et al. The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database[J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2005, 96(2):139-204.
- [22] MA W G, YIN W B, HUANG T, et al. Analysis of gas absorption coefficient at various pressures[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2004, 24(2):135-137 (in Chinese).
- [23] GAO Z H. Mathematics method on lineshape function for laser material[J]. Laser Journal, 2000, 21(2):36-38 (in Chinese).
- [24] ZHOU B K, GAO Y Z, CHENG T R, et al. Principles of laser[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2004: 139-140 (in Chinese).
- [25] HE J, ZHANG Q. The calculation of the resonance escape factor of helium for lorentzian and voigt profiles[J]. Phys Lett, 2006, A359(4):256-260.
- [26] ZHANG G Q, YOU J H, HE J. Physical mechanism and half-width of spectrum widening[J]. Journal of Henan University of Science and Technology(Natural Science), 2008, 29(1): 84-87 (in Chinese).
- [27] TONG W H, JANG D, ZHOU D F, et al. Study on the chemical gas detecting system by CO₂ DIAL[J]. Laser Technololy, 2007, 31(5): 479-482 (in Chinese).

(上接第 780 页)