

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G01N 21/39 (2006.01)

G01N 21/35 (2006.01)

H01S 5/34 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03813259.1

[45] 授权公告日 2009 年 11 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 100561196C

[22] 申请日 2003.4.8 [21] 申请号 03813259.1

[30] 优先权

[32] 2002.4.9 [33] GB [31] 0208100.8

[86] 国际申请 PCT/GB2003/001510 2003.4.8

[87] 国际公布 WO2003/087787 英 2003.10.23

[85] 进入国家阶段日期 2004.12.8

[73] 专利权人 卡斯卡德技术有限公司

地址 英国格拉斯哥

共同专利权人 埃尔万·诺曼德

[72] 发明人 埃尔万·诺曼德 奈杰尔·兰福德

杰弗里·达克斯伯里

[56] 参考文献

CN 1148173A 1997.4.23

DE 4331847A1 1994.4.7

US 4885469A 1989.12.5

JP 63182550A 1988.7.27

US 5636035A 1997.6.3

EP 0877454A1 1998.11.11

Near- and mid-infrared laser-optical sensors for gas analysis. Peter Werle, Franz Slemr, Karl Maurer, Robert Kormann, et al. Optics and Lasers in Engineering, Vol. 37 No. 2. 2002

审查员 刘婷婷

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 陈瑞丰

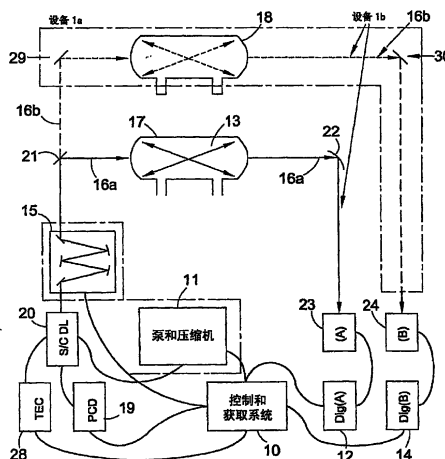
权利要求书 3 页 说明书 19 页 附图 11 页

[54] 发明名称

半导体二极管激光光谱仪设备及方法

[57] 摘要

一种使用半导体二极管激光光谱仪检测气体的方法和设备，所述方法包括：将采样气体引入非共振光学单元(17)内；向半导体二极管激光器(20)施加阶跃函数的电脉冲(19)，使激光器(20)输出连续的波长线性调频，用于注入(16a)到光学单元(17)内；将波长线性调频注入(16a)光学单元(17)内；使用由波长线性调频提供的波长变化作为波长扫描，以及检测器(23)检测从光学单元(17)发出的光，其中：选择线性调频的速率，以实际上防止在光学单元(17)内发生光干涉。



1. 一种使用半导体二极管激光光谱仪检测气体的方法，所述方法包括如下步骤：

将采样气体引入具有反射元件的非共振光学单元内；向半导体二极管激光器加以阶跃函数的电脉冲，使激光器输出连续的波长线性调频，用以注入到所述光学单元内；将波长线性调频注入光学单元内；使用由波长线性调频提供的波长变化作为波长扫描，并检测从光学单元发出的光，其中：所述方法还涉及使用线性调频速率，使在所述反射元件上的光点之间存在足够大的时间延迟，以防止在光学单元内发生光干涉的步骤。

2. 根据权利要求1所述的方法，其中：加到半导体二极管激光器上的脉冲的持续时间等于或小于1微秒。

3. 根据权利要求1或权利要求2所述的方法，其中：脉冲的持续时间小于施加驱动脉冲后光输出功率变为0所需的持续时间。

4. 根据前述权利要求1所述的方法，其中：还包括改变每单位时间波长变化速率的步骤。

5. 根据前述权利要求4所述的方法，其中：改变每单位时间波长的变化速率包括改变电流驱动脉冲或电压驱动脉冲的幅值。

6. 根据前述权利要求1所述的方法，其中：还包括调节波长扫描长度的步骤。

7. 根据前述权利要求6所述的方法，其中：调节波长扫描长度包括改变电流驱动脉冲或电压驱动脉冲的持续时间。

8. 根据前述权利要求1所述的方法，其中：还包括改变半导体二极管激光器的温度的步骤。

9. 根据前述权利要求1所述的方法，其中：半导体二极管激光器发出的辐射的波长范围为1-14微米。

10. 根据前述权利要求1所述的方法，其中：半导体二极管激光器是量子级联激光器。

11. 根据前述权利要求1所述的方法，其中：所述光学单元是 Herriot 单

元。

12. 根据前述权利要求 1 所述的方法, 其中: 所述采样气体吸收的辐射量是使用透过样品的辐射的幅值测量和参考脉冲的幅值测量确定的。

13. 一种半导体二极管激光光谱仪, 用于测量样本的吸收光谱, 所述光谱仪包括: 半导体二极管激光器; 非共振光学单元, 用于包含样本气体, 并且它的任一端具有反射元件; 电脉冲发生器, 适于向激光器施加实际上为阶跃函数的电脉冲, 使激光器能够向光学单元内引入连续的波长线性调频脉冲; 以及检测器, 用于检测来自光学单元的光输出, 并且适于使用波长线性调频的波长变化进行波长扫描, 其中: 所用的线性调频速率是使在所述反射元件上的光点之间存在足够大的时间延迟, 以防止在光学单元中发生光干涉。

14. 根据权利要求 13 所述的光谱仪, 其中: 电脉冲的持续时间等于或小于 1 微秒。

15. 根据权利要求 13 或权利要求 14 所述的光谱仪, 其中: 设置用于改变每单位时间线性调频的波长变化速率的装置。

16. 根据权利要求 15 所述的光谱仪, 其中: 操作用于改变波长变化速率的装置, 以改变驱动脉冲或电压驱动脉冲的幅值。

17. 根据权利要求 13 所述的光谱仪, 其中: 设置用于调节波长扫描的长度的装置。

18. 根据权利要求 17 所述的光谱仪, 其中: 操作用于调节波长扫描长度的装置, 以改变电脉冲的持续时间。

19. 根据权利要求 13 所述的光谱仪, 其中: 设置用于改变波长扫描的波长起点的装置。

20. 根据权利要求 19 所述的光谱仪, 其中: 操作用于改变波长的起点的装置, 以改变半导体二极管激光器的基本温度。

21. 根据权利要求 20 所述的光谱仪, 其中: 用于改变半导体二极管激光器的温度的装置包括电热加热器或电热致冷器, 或用于调节加到激光二极管电接点上的重复电流驱动脉冲或电压驱动脉冲的占空比或脉冲重复频率的装置, 或用于调节电流驱动脉冲或电压驱动脉冲的脉冲幅值的装置, 或用于调节加到激光二极管的电接点上的电流驱动脉冲或电压驱动脉冲的基

本直流电平的装置。

22. 根据权利要求 13 所述的光谱仪，其中：设置分束器或其它类似元件，将从激光器输出的辐射分裂为两个分量，第一个分量用于穿过样本，第二个分量不穿过所说的样本。

23. 根据权利要求 13 所述的光谱仪，其中：半导体二极管激光器发出的辐射的波长范围为 1-14 微米。

24. 根据权利要求 13 所述的光谱仪，其中：光学单元是 Herriot 元件。

25. 根据权利要求 13 所述的光谱仪，其中：线性调频的频率变化约为 60GHz。

26. 根据权利要求 13 所述的光谱仪，其中：所加脉冲的持续时间大于 150 毫微秒。

27. 根据权利要求 13 所述的光谱仪，其中：所加脉冲的持续时间大于 200 毫微秒。

28. 根据权利要求 13 所述的光谱仪，其中：所加脉冲的持续时间范围是 150-300 毫微秒。

29. 根据权利要求 13 所述的光谱仪，其中：所加脉冲的持续时间范围是 200-300 毫微秒。

30. 根据权利要求 13 所述的光谱仪，其中：所述半导体二极管激光器是量子级联激光器。

半导体二极管激光光谱仪设备及方法

技术领域

本发明涉及半导体二极管激光光谱仪设备，具体来说，涉及一种红外半导体二极管激光光谱仪，具有时间分辨的吸收特性，其中波数的刻度校准基于时间到波数/cm-1 的映射。

背景技术

红外吸收光谱仪用于探测和测量气体。由于这些激光器相当小，光谱轮廓分明，明亮且可调节，所以红外半导体二极管激光器广泛地用于提供能由测量物质吸收的光。与其它的激光器相比，这些激光器还有另外一些优点，其中的一些优点可以在光谱学专著中找到。

在远处以及严酷的环境中，微量气体检测的最有效和最精确的方法之一就是使用基于半导体二极管激光器的光谱仪。虽然气体检测已经进行了好几十年，但在许多环境中仍难以远距离地监视微量气体的组分。许多从前的仪器具有缓慢的响应时间，经常是庞大、不可靠而且昂贵的，并且一直需要维护。

为了利用已知的技术查找信息，气体的远距离检测通常发生在电磁光谱的近红外区和中间红外区，这里是大多数化学上的化合物的所谓化学指纹。所说的近红外和中红外，意指波长在 1—14 微米范围的辐射。这个光谱区包含了可强力穿透的窗口，即所谓的“大气窗口”，这些窗口拥有它们对于低密度的 CO₂ 和 H₂O 的强吸收线的透明度。这些大气窗口对于光谱测量很有利，因为强吸收微量分子的吸收线具有与 CO₂ 和 H₂O 的弱线相似的强度，但比 CO₂ 和 H₂O 的弱线的强度更大些。

近红外二极管激光器产生振动谐波波长范围的光，约为 1 微米到 3.0 微米。由于振动谐波的吸收系数比基带的吸收系数小得多，所以使用这种激光器的光谱仪的灵敏度仍会受到限制。于是，这样的气体检测设备的灵

敏度很少达到 10^{-9} 以下(sub-ppb)。

中红外二极管激光器产生基本转动-振动带的波长范围的光, 约为 3 微米到 14 微米。这些激光器还不像近红外区中的激光器那样在技术上进行了开发, 因此单模输出功率很低。基于中红外二极管的气体检测系统能够实现 sub-ppb 灵敏度。因此, 从整体上看, 开发这种光源有利于光谱学的应用。几个缺点都与常规的中红外二极管激光器(主要是铅盐激光器)有关系, 如低输出功率, 它们需要冷冻到 77K 或者甚至于更低的温度。这样, 它们就需要一个庞大昂贵的操作员来维持这个温度。

近来, 在使用量子级联(QC)激光器的中红外中, 已经实现了室温和高温的输出功率操作。与先前的激光器不同, 量子级联激光器是单极性半导体激光器, 可将它设计成能在中红外中的任何期望的波长进行发射。用量子级联激光器代替铅盐激光器, 有潜在可能改善中红外吸收光谱仪的检测灵敏度和光谱分辨率这两者。

至今已经开发的基于量子级联激光器的光谱仪使用了两种主要的处理方法。第一种处理方法使用连续波(CW)操作的量子级联激光器作为铅盐激光器的一个“引入式(drop-in)”替代物。第二种处理方法使用一种脉冲式量子级联激光器来模拟连续操作的激光器的使用。在由 Webster 等人进行的某些实验中(应用光学 LP 40,321(2001)), 第一种处理方法与一个 ALIAS II 光谱仪中的一个铅盐二极管激光器一道使用, 其中的铅盐激光器由一个量子级联激光器替代。使用 ER2 型飞机平台进行的试验测量表明, 量子级联激光器成功地替换了铅盐激光器, 并且受温度不稳定性影响的程度较小。然而, 对于连续波操作, 激光器需要在 77K 下工作。第二种方法最初由 Whittaker 等人描述(光学快讯 23, 219(1998))。在这种方法中, 极短的电流脉冲加到在室温附近操作的量子级联激光器上, 以提供窄的波长脉冲。在这个操作模式中, 光谱分辨率受到波长的向上线性调频(up-chirp)的限制。这样, 在这种类型的光谱仪中, 认为波长的向上线性调频对于系统的操作是有害的。

波长的向上线性调频(“有效发射线宽度”)是由驱动电流 / 电压脉冲的临时持续时间引起的。所谓的“有效发射线宽度”意指一个半导体二极管激光器通过向它的电接点施加电流 / 电压脉冲引起的发射的可观察到的

/ 可测量的光谱宽度(FWHM)。比如, 如果加到量子级联激光器上的脉的持续时间是 10 毫微秒数量级, 则有效发射线宽度在光谱域中可能为 700MHz 左右(0.024cm^{-1})(光学快讯 23, 219(1998))。

为了使用基于脉冲式量子级联激光器的光谱仪扫描样本, 可使用叠加在脉冲序列上的缓慢的直流斜坡电流在光谱区中调谐有效发射线宽度。这意味着, 最终的光谱调谐是注入到激光器中的直流斜坡电流的二次函数(光学快讯 23, 219(1998); 应用光学 39 6866(2000); 应用光学 41, 573(2002))。然而, 这种处理方法有一个问题, 即在数据处理阶段需要一个附加的步骤来校正这个二次效应。在有些情况下, 为了改进信号噪声比, (光学快讯 23, 219(1998)), 要将一个小的交流电流调制信号加到直流斜坡电流上, 以便使用所检测的光信号的相位灵敏的检测。虽然附加了这种调制可提高灵敏度, 但却需要在检测系统中使用解调, 因此也使系统更复杂。由此产生的另一个问题就是, 使用调制的本身就降低了扫描速率, 因为高速检测信号的解调降低了信号的音频频率。因此, 现有技术的这类设备只允许扫描速率为数十赫兹量级。由 Beyer 等人提出的一种系统使用了固有的波长线性调频的波长变化(2001 年 7 月 8-12 日在瑞典 Zermatt 的有关“可调谐二极管激光光谱仪”第三次国际会议)。然而, 所提出的设备只对化学指纹检测具有有限的用途。

在由 Webster 等人(应用光学 LP 40,321(2001))描述连续波操作的激光器(第一种方法)和由 Whittaker 等人(光学快讯 23, 219(1998))最初描述的短脉冲(第二种方法)这两种方法中, 对于具有较小吸收系数的气体而言, 实现透视信号可观察变化的最简单方法是使用长样品的长度。为此目的, 或者使用共振的光学单元, 或者使用非共振的光学单元。共振光学单元电路是复杂的, 并需要复杂的技术以尽量减小破坏激光器性能的从输入反光镜到这个元件的反散射信号的影响效果。非共振光学单元, 如所谓 Herriot 元件或像散 Herriot 元件, 由于它们提供长的路径长度, 同时又没有反散射信号的损失代价, 所以颇具吸引力。此外, 路径长度与元件内气体的浓度无关。与非共振光学单元相关的主要缺点是, 由于在元件周围传播的光束的部分叠加, 可能会发生“干涉条纹”。这将使系统的性能明显降低。

可以看出，使用半导体二极管激光器的现有光谱仪，特别是使用量子级联激光器的半导体二极管激光器光谱仪，是具有缺点的，这些缺点限制了它们在以脉冲方式操作的吸收光谱测量中的应用。具体来说，在基于现有技术的量子级联激光器的光谱仪中，光源必须按照脉冲方式工作进行驱动，才能实现室温操作，这种光谱仪的有效发射线宽度的分辨率是由加到它的电接点上的驱动电压 / 电流脉冲的瞬时持续时间决定的。

发明内容

本发明的目的在于克服上述至少一个缺点。

各独立权利要求中限定了本发明的各个方面。各从属权利要求中限定了某些优选的特征。

按照本发明的一个方面，提供一种使用半导体二极管激光光谱仪检测气体的无条纹方法。这涉及到将采样气体引入非共振光学单元内，并在光学单元内注入来自半导体激光器的光。这种光是通过对半导体二极管激光器加给一个或一系列基本上为阶跃函数的电脉冲，以使激光器输出一个或多个脉冲产生的，所述每个脉冲都具有连续的波长线性调频，用于注入到光学单元内。优选地，每个所加的脉冲的持续时间都大于 150 毫微秒，特别是要大于 200 毫微秒。优选地，每个所加脉冲的持续时间都有 150-300 毫微秒的范围，优选的是 200-300 毫微秒。这可能提供约 60GHz 的调谐范围。对于线性调频速率进行选择，使在非共振光学单元的反射元件上的各光点之间存在时间延迟，这个时间延迟要足够大，以便基本上能防止光干涉的发生，其中所说的光点确定注入的线性调频脉冲从元件壁上反射的位置。利用波长线性调频本身提供的波长变化，实现波长扫描。因此，不需要使用比如叠加在脉冲序列上的缓慢的直流斜坡电流在整个光谱区调谐有效发射线宽度。使用合适的检测器来检测来自光学单元的光输出。

优选地，每个检测的脉冲的持续时间都大于 150 毫微秒，特别是大于 200 毫微秒。优选地，每个被检测的脉冲的持续时间都有 150-300 毫微秒的范围，优选的是 200-300 毫微秒。

作为选择，如果不使用非共振腔，则气体采样可能是不受限制的，检测方法可使用开路配置，以防止光干涉的发生，可以避免出现干涉条纹效

应。这就意味着，可以明显地改善这种方法的灵敏度。

按照本发明的另一方面，提供一种半导体二极管激光光谱仪，用于测量样本的吸收光谱，所述光谱仪包括：半导体二极管激光器；非共振光学单元，用于包含样本气体，并且它的任一端具有反射元件；电脉冲发生器，适于向激光器施加实际上为阶跃函数的电脉冲，使激光器能够向光学单元内引入连续的波长线性调频脉冲；以及检测器，用于检测来自光学单元的光输出，并且适于使用波长线性调频的波长变化进行波长扫描，其中：所用的线性调频速率是使在所述反射元件上的光点之间存在足够大的时间延迟，以防止在光学单元中发生光干涉。

附图说明

以下借助实例并参照附图描述本发明的各个方面，其中：

图 1a-1f 表示对于量子级联激光器各种工作模式的发射相对于波数的计算机模拟曲线；

图 1g 表示对于量子级联激光器的特定工作模式的发射相对于时间的计算机模拟曲线；

图 1h 表示对于量子级联激光器的发射相对于时间的实验曲线，所述量子级联激光器正在工作，以产生线性调频脉冲；

图 2 是利用扫描型傅里叶变换光谱仪表征半导体激光器设备的示意图；

图 3a 表示在各种不同温度下波数相对于脉冲持续时间的曲线；

图 3b 表示在各种不同电流幅值下波数相对于脉冲持续时间的曲线；

图 4a 表示量子级联激光器的动态阻抗曲线；

图 4b 和 4c 表示在 -10°C 下量子级联激光器的耗散功率相对于电流的曲线；

图 5 是电压和电流随在 -10°C 温度下工作的量子级联激光器的电流变化曲线图；

图 6a 表示波数相对于温度的曲线；

图 6b 表示波数相对于占空比的曲线；

图 7 是一种用于检测气体的系统的方块图，所述系统包括量子级联激

光器和傅里叶变换光谱仪；

图 8 是使用图 7 的设备记录的 1,1 二氟乙烯(CF_2CH_2)的吸收光谱；

图 9 是另一种光谱仪的方块图；

图 10 表示使用图 9 光谱仪检测光脉冲方法的示意图，并与现有光谱仪所用方法进行对比；

图 11 是现有技术光谱仪的方块图，该光谱仪用于进行图 10 所示的比较测量；

图 12 表示 CF_2CH_2 的基准透射光谱，以及有 CF_2CH_2 的吸收的激光光

谱和没有 CF_2CH_2 的吸收的激光光谱,所述 CF_2CH_2 是使用图 9 的光谱仪获得的;

图 13 表示使用图 9 光谱仪记录的 CF_2CH_2 的吸收光谱(上部曲线),以及固态锗基准的基准条纹图形的记录值(下部曲线);

图 14 表示使用图 9 设备记录的两种不同分子的吸收光谱的比较(上部曲线: CF_2CH_2 ; 下部曲线: COF_2);

图 15 表示使用图 9 设备记录的大气气体采样的吸收光谱;

图 16 是图 9 光谱仪一种改型版本的方块图;

图 17 是实施本发明的另一种光谱仪的方块图;

图 18 是图 17 光谱仪的一种改型版本的方块图;

图 19a 表示一种络合分子的部分透视光谱的模拟曲线以及激光外形,这部分透视光谱在多纵向模式半导体激光器的部分光谱仪范围上;

图 19b 表示吸收后的光谱输出;

图 20 表示一种络合分子的部分透视光谱的模拟曲线,其中使用了光谱滤波器;

图 21 表示一种络合分子的部分透视光谱的模拟曲线,其中使用了光谱滤波器并利用了温度调谐。

具体实施方式

实施本发明的光谱仪最好使用通过脉冲式量子级联激光器和半导体激光器展示的波长的向上线性调频,以提供波长扫描。由激光器输出的每个脉冲输出借助于波长的向上线性调频提供波长变化,即波长扫描。这种波长的向上线性调频脉冲是通过所加的电流/电压驱动脉冲的整个持续时间发生的加热效应诱发的。对于这些量子级联激光器而言,波长的向上线性调频已经表现出它的连续性。具体地说,在电驱动脉冲形状的特定条件下(光学通信 197, 115(2001)),脉冲式量子级联激光器的光谱行为的特征在于以下的事实:波长的向上线性调频相对于时间几乎是线性的。进一步还可看出,在脉冲式工作中,量子级联激光器的光谱行为可以映射到向所述激光器的电接点施加电流/电压驱动脉冲的瞬时分辨率(definition)上。有鉴于此,有可能映射量子级联激光器的光输出瞬时行为,并且利用

一个光检测器将其表示在时间域内。

图 1a-1g 表示在将方波电流 / 电压信号加到单模和多模半导体二极管激光器的电接点上时, 对于单模和多模半导体二极管激光器的瞬时响应和光谱响应的计算机模拟曲线。为了进行这种描述, 术语“瞬时响应”意指检测系统在正比于电信号的一个范围上实现偏转所花费的时间, 所说的这个信号是以完美的阶跃函数形状加到检测系统的输入端上的。瞬时响应是使用表示上升时间和系统的带宽之间关系的通用方程计算出来的, 即瞬时响应 = 上升时间 = $0.35/\text{带宽}$ 。

图 1a 和 1b 表示对于在固定时刻随时间变化之光谱行为的计算机模拟结果, 因此在光谱域中没有观察到任何线性调频脉冲, 图中表示出来的发射线宽度是固有的发射线宽度。术语“固有发射线宽度”系指瞬时可观察到的 / 可测量到的发射光谱宽度(FWHM)。半导体二极管激光器的固有发射线宽度通常比有效发射线宽度小得多, 并且, 固有发射线宽度在脉冲式控制操作的情况下难以量化。

图 1c 和 1d 表示在加给轮廓清晰的矩形电流 / 电压驱动脉冲时所实现的计算机模拟结果, 所说的驱动脉冲有足够长的持续时间, 因此在朝向较长波长的方向可以观察到线性调频脉冲。如以前所述, 这个线性调频脉冲来源于通过驱动脉冲引发的加热效应。随着这个线性调频的进展产生的幅值衰减是由于热量增加时产生激光的作用的效率下降的缘故。在图 1e 和 1f 中能够更加清晰地看到波长线性调频的效果。在图 1g 中表示的是发射的瞬时行为的计算机模拟结果。由于线性调频脉冲的幅值衰减随时间而减小, 所以瞬时响应是在光谱域中的瞬时响应的镜像图像。图 1h 表示一个激光器的实验结果, 所说的激光器按照可产生线性调频脉冲的方式脉冲式操作。比较图 1g 和 1h 可以看出, 在理论曲线和模拟曲线之间存在关联性。

图 2 表示一种使用连续扫描红外傅里叶变换光谱仪表征半导体二极管激光器的光谱输出行为的设备。在图 3-6 中表示出使用这种设备的实验结果。

图 3a 是对于一系列基板温度的波长线性调频随所加的电流脉冲(固定幅值为 4.2A)的瞬时持续时间而变的曲线图。结果表明, 在所研究的温度范围, 调谐的速率对于温度不敏感。从这个曲线可以看出, 可凭经验确定

波数随时间的变化速率 β 。为了改变 β ，必须改变电流 / 电压脉冲的幅值，如在图 3b 中所示。由此可以看出，在所用的电流的范围内，不管所加的电流有多大， β 在本质上几乎是线性的。

β 与激光二极管内耗散的功率有关， β 的几乎线性的变化来源于如下的事实：量子级联激光器表现出如图 4a 所示的动态阻抗，这将导致在所用电流范围内的几乎线性的功率耗散，见图 4b。要说明的是， β 的数值是在输出没有表示出任何过渡行为的瞬时范围内确定的，见图 4c。 β 的限值在低端是通过实现可用的输出功率所必需的电流 / 电压幅值确定的， β 的限值在高端是通过可减小输出功率的电流 / 电压幅值确定的，见图 5。波数线性调频的起始波数受到量子级联激光器的基板温度和所加电流 / 电压脉冲的占空比这两者的影响，如图 6a 和 6b 所示。因此，通过改变基板温度和 / 或占空比，可以改变起始波数。

如可以体会到的，使用波长线性调频提供扫描样本的波长变化的气体光谱仪的效率取决于线性调频延伸的波长的实际范围。这个波长范围对应于 60GHz 的频率变化。图 7 表示用于测量量子级联激光器的有效线宽度的上限的设备。这种设备基于傅里叶变换光谱仪，这种光谱仪适于产生代表从量子级联激光器注入光的采样单元的输出的光谱。基于傅里叶变换的光谱仪是众所周知的，并且使用了迈克尔逊干涉仪。为了精确测量加到量子级联激光器上的电流，提供罗戈夫斯基线圈。图 8 示出使用图 7 设备进行的典型光谱测量，图 8 表示一种 1, 1 二氟乙烯 CH_2CF_2 的高分辨率吸收光谱。在这种情况下，光谱仪的分辨率是 0.0015cm^{-1} 。加到量子级联激光器的电驱动脉冲的持续时间是 200 毫微秒，脉冲重复频率是 20kHz，驱动电流是 4.8A。基板温度是 -1.5°C 。从图 8 可以得出结论，激光线宽度的上限是由仪器分辨率设定的这个值，即在这种情况下是 45MHz。还可以看出，在量子级联激光器的线性调频的波长扫描范围内，很容易地识别出 3 组 CH_2CF_2 线，即 (i)、(ii)、(iii)。这表明，脉冲式量子级联激光器的有效分辨率足够检测至少某些化学物品的化学指纹。

由于几乎线性的波数向下线性调频的可控特性和可预期特性，所以可利用所述几乎线性的波数向下线性调频来进行光谱测量。具体来说，波数线性调频的几乎线性随时间的变化允许构成高速的、准微秒的半导体二

极管激光吸收光谱仪。图 9 表示两个光谱仪设备 1a 和 1b，用于测量由一个物体(即气体样本)吸收的辐射。在强度下限，光谱仪通过测量在样本气体单元上入射的光的强度 I_0 和透过包含吸收物体在内的样本气体单元的光的强度 I_a 之比，确定物体的吸收系数。在强度下限，穿过气体的光的强度变化是由比尔-朗伯关系式描述的， $I_a = I_0 \exp(-\alpha L)$ ， α 是吸收系数， L 是光学路径长度。要注意的是， α 是波数的函数，并且在入射辐射的低强度处与强度无关。

图 9 的光谱仪使用的是闭合的非共振光学单元(受限的空气)配置，并且包括与激光器 20 的输入端连接的电流 / 电压驱动脉冲发生器 19。脉冲发生器 19 可以操作以提供大体上矩形的脉冲给激光器 20。在这种情况下，激光器 20 是单模半导体二极管量子级联激光器(QC 激光器)。激光器 20 容纳在佩尔捷温度控制包壳(未示出)内。佩尔捷元件由热电式控制器 28 控制。连接到激光器包壳的是一个压缩机和泵单元 11，压缩机和泵单元 11 用于冷却 / 加热流体并循环流入二极管激光器包壳 20 的中空外壳内的流体。这使激光器元件的操作温度范围比单使用佩尔捷元件操作的可能温度范围要宽些。

在从激光器 20 的输出端开始的光路上有一个光谱滤波器 15，例如小型光栅单色仪，在使用多纵向模式激光器的条件下可使用所说的光栅单色仪提供单模式激光输出。在从光谱滤波器开始的光路上分别是两个分束器 21、29。这些分束器例如可以是锗分束器，用于波长接近 10 微米的激光辐射。然而，应该认识到，还可以使用任何其它合适的分束器。定位第一分束器 21，以使入射到分束器 21 上的至少某些光可引向第一光采样单元 17，所说光采样单元包含要被检测或表征的样本，并且使其余的光透射到第二分束器 29。定位所说的第二分束器，以使入射到第二分束器上的至少某些光可引向第二光学单元 18，第二光学单元 18 是一个参考单元。光学单元 17 和 18 具有相同的特性。二者都是非共振光学单元。单元 17、18 可以是 Herriot 单元，或者是标准的 Herriot 单元，或者是像散的 Herriot 单元。

在图 9 的设备中，由量子级联激光器发出的辐射可以横穿过两个可能的的光路 16a, 16b，一个光路通过采样单元 17，另一个光路通过参考单元 18。

为了检测透过每个这样的单元的辐射，要在对应的输出端提供检测器 23、24。数字转换器 12、14 分别连接到每一个这样的检测器上，每个数字转换器又连接到一个控制和获取系统 10，系统 10 对光谱仪提供全面控制。除了数字转换器以外，控制系统 10 还要连接到电流 / 电压驱动脉冲发生器 19、光谱滤波器 15、压缩机和泵单元 11 中的每一个上。作为控制系统 10 的功能的一部分，控制系统 10 可以进行操作以设置加到激光器输入端的脉冲的幅值和持续时间，并且监视分别来自气体单元和参考单元 17、18 的最终检测输出。控制系统 10 还可以进行操作，以确定比例 I_a/I_o 。为此目的，例如可以使用比尔-朗伯定律，比尔-朗伯定律可写为 $I_a/I_o = \exp(-\alpha L)$ 。当然，正如普通技术人员可以体会到的，还可以使用其它的技术。

可使图 9 的设备适用于两种独立的模式：单束模式 (SBM) 或双束模式 (DBM)。在单束模式中，只使用采样单元 17，因此光只遵循光路 16a 运行。在这种情况下，可由反光镜代替分束器 21。对于单束模式，使用单个光学吸收单元 17 测量 I_a 和 I_o 这两者。为了确定 I_o ，要对单元 17 抽真空，并使一系列来自量子级联激光器 20 的线性调频脉冲通过这个单元 17。通过数字转换器 12 使来自抽空的单元 17 的输出数字化，并且通过控制和获取系统 10 对其进行存储。为了确定 I_o ，将正在研究的气体样本 13 充入单元 17，并且重复采样过程。对于双束方法 (DBM)，可以使用两个光路 16a 和 16b 同时进行 I_o 和 I_a 的测量。在这种情况下，可将采样气体放入采样单元 17 中，并且可对参考单元抽真空和密封。分别将从气体单元 17 和参考单元 18 输出的光束引向检测器 23 和 24。检测器 23 检测从气体单元 17 输出的经过吸收的光脉冲，检测器 24 检测从气体单元 18 输出的本底光脉冲。双束模式方案的优点是同时通过同时进行测量可使漂移的影响效果减至最小。

对于单束模式，幅值为 I_o 的本底光脉冲以及幅值为 I_a 的吸收光脉冲每一个都具有到检测系统的相同的运行距离。如果与光路 16a 和 16b 相关的光路长度完全相等 (对于双束模式也是这种情况)，则两个脉冲同时到达检测器 23、24。不管在哪种情况下，通过使用 I_o / I_a 都可直接检测到吸收。

对于图 9 光谱仪的两种模式，即 SBM 和 DBM，电流 / 电压驱动脉冲发生器 19 都要产生多个大体上矩形的脉冲，这些脉冲要加到激光器 20 的输入端。更加具体地说，发生器 19 提供有一个序列固定幅值、准微秒持续时间的矩形形状电流驱动脉冲。这引起一个快速的激光加热效应，并且因此以随时间变化的速率 β 引起所发射的半导体二极管激光辐射的一个连续的波长的向上线性调频。如以前讨论过的，由准微秒矩形形状的电脉冲引发的快速激光加热的结果是：对于每个从激光器 20 发出的脉冲，线性调频是连续的、几乎为线性的从短波长到长波长的光谱变化。这种情况定义为连续的光谱扫描或波长扫描。

如以上所述，图 9 的光谱仪使用了非共振光学单元。如以前讨论过的，在常规的光谱仪中使用非共振光学单元将导致“干涉条纹”，这将使系统性能明显下降。为了防止这种情况，使图 9 的线性调频激光光谱仪适用于可利用线性调频速率来控制光源，以使在非共振光学单元中叠加的光点的激光波长的差别足够大，从而可以防止干涉的发生。对于某些量子级联激光器，这可能通过动态地改变线性调频速率来实现。否则，必须对具有合适的线性调频速率的激光器进行选择。在实践中，这可能通过试凑法凭经验确定。所谓的光点意指单元的反射成分区，通常是光学单元的弯曲的镜面，当在这个腔中的光来回反弹的时候，腔中的光从这个弯曲的镜面上受到反射。这些光点分布在单元的端壁上。光点位置发生变化的原因在于：光以不同的角度注入到单元里，并且单元的镜面本身可能引起反射角的变化。通过保证叠加光点的激光波长有足够大的不同，就可以抑制残留条纹的效应。因此，图 9 的光谱仪是一个无条纹的气体检测系统，它的吸收灵敏度得以提高。作为一个特殊的例子，假定相邻的光点叠加，并且镜面相距 0.5m，以及激光器的线宽度是 30MHz，于是，超过 10MHz/ns 的线性调频速率足以防止出现干涉，因而可提供基本上无条纹的性能。

图 10 表示图 9 的光谱仪中所用数据采集电路的示意图。这个数据采集电路称为方法 1。为了进行比较，图 10 中还示出常规的量子级联激光器光谱仪的数据采样电路，这个数据采集电路称之为方法 2。图 11 表示用来实施方法 2 的现有技术光谱仪。为了进行精确的比较，使用等于 20kHz 的相同的脉冲重复频率 (PRF) 对于这两个系统进行计算机模拟。脉冲重复频

率是向半导体二极管激光器的电接点施加电流 / 电压脉冲的频率。选择 20kHz 值的理由是：它是能够操作图 11 的光谱仪的最大速率(见“应用光学” 41, 573(2002))。还假设图 9 的光谱仪使用持续时间为 256 毫微秒的电流 / 电压脉冲，以应用波长的向上线性调频，还假设图 11 的光谱仪使用持续时间为 5 毫微秒的电流 / 电压脉冲(见“应用光学” 41, 573(2002))。对于图 11 的光谱仪而言，有效发射线宽度约为 0.02cm^{-1} 。为了在这种情况下提供波长扫描，必须在从 992.3cm^{-1} 开始的一个 0.75cm^{-1} 的光谱范围内，按非线性方式连续地调谐所说的脉冲。而对于与图 11 的光谱仪所用的电流幅值类似的电流幅值，图 9 的光谱仪可能会有一个约为 $-5.9 \times 10^{-3}\text{cm}^{-1}/\text{ns}$ 的参数 β 。这可能会在 256 毫微秒(ns)的时间内产生 1.5cm^{-1} 的几乎线性的总的波长的向上线性调频。因此，每个线性调频脉冲本身就可提供一次完整的扫描。

从图 10 还可以看出，使用实施本发明的方法，即方法 1 可在每个单个的脉冲内记录整个光谱范围。如图 10 所示，这涉及到沿检测的脉冲的整个长度采样这个检测的脉冲，由此，就可以从单个脉冲获得一定范围的光谱元素。对比之下，在方法 2 中，在单个脉冲期间只可记录到单个光谱元素。因此，如果记录相同数目的操样点 n ，比如 $n=512$ ，这是按方法 2 可能达到的最大数目(见：“应用光学” 41, 573(2002))，于是在方法 1 中可实现的信号噪声比的理论改进应该是 \sqrt{n} ，这对于 512 个点大约为 22。方法 1 的优点是，它不会使脉冲在记录的扫描中遭受脉冲涨落(幅值和时间这两者)，因为只有一个光学脉冲是必要的。在方法 2 中，已经表明，这个系统遭遇到二极管激光器输出的不同脉冲的幅值涨落(见：“应用光学” 41, 573(2002))。

图 12 和 13 表示使用图 9 的光谱仪得到的试验结果。在图 12 和 13 所用的光谱仪设备中，使用单模分配式反馈激光器，其中没有光谱滤波器， I_o 和 I_a 是使用单束模式方法记录的。图 12 表示一个 1, 1 二氟乙烯(CF_2CH_2) 样本的测量结果。上部曲线中的 CF_2CH_2 光谱是使用图 7 的光谱仪得到的，但使其适用于用一个黑体源代替量子级联激光器。使用图 9 的光谱仪得到的下部两个曲线表示 I_o 和 I_a 这两者，其中 I_o 是用抽真空的单元得到的， I_a 是利用在这个单元内的 1, 1 二氟乙烯(CF_2CH_2) 样本得到的。使用平均值

为 4096 次扫描，以记录经过吸收的信号 I_a 。上部曲线表示的是 I_a 。下部曲线表示的也是 I_a ，但以固态锗基准代替采样气体单元 17。这个下部曲线表示的是基准条纹图形，这个图形表示从短波长到长波长的几乎线性的光谱变化。从图 12 的傅里叶变换和二极管激光光谱与利用图 8 的傅里叶变换光谱的图 13 的上部曲线的比较结果可以看出，在使用两种类型的光谱仪记录的二氟乙烯的化学指纹图形之间，存在着强烈的关联性。然而，使用图 7 的光谱仪记录的图 8 和 12 中的傅里叶变换光谱需要花费 4 个小时以上的时间才能获得，而获得图 12 和 13 中的二极管激光光谱所需的时间不足 2 分钟。

产生线性调频脉冲引发的扫描的波长范围要足够识别要记录的气体的化学指纹，见图 14。图 14 是使用图 9 的设备利用单束模式的方法记录的。图 14 的上部曲线用于 1,1 二氟乙烯(CH_2CF_2)，同一个图中的下部曲线用于羰基氟化物(COF_2)。图 14 表示在 200 毫微秒的时间窗口内，使用图 9 的光谱仪进行图形识别(化学指纹的识别)的容易性。为清楚起见，已使透视光谱偏斜。波数校准使用了锗(Ge)基准，条纹间距为 0.0483cm^{-1} ，使用图 7 所示的设备(其中没有黑体源)从高分辨率傅里叶变换光谱得到 1,1 二氟乙烯参考线。

在图 9 的光谱仪中，一个信号的带宽与持续时间的乘积不得小于某个最小值，这个最小值是利用“测不准关系”找到的。这个关系是由 Bracewell 详细描述(“傅里叶变换及其应用”，McGraw-Hill(1965))，已经证实，等效持续时间 Δt 和等效带宽 $\Delta \nu$ 的乘积必须大于或等于常数 C ，常数 C 是由脉冲形状确定的。对于矩形时间窗口， $\Delta t \Delta \nu \geq C = 0.886$ ；对于高斯分布时间窗口， $\Delta t \Delta \nu \geq C = 0.441$ 。在短脉冲光谱仪方法中，如果要缩短脉冲持续时间，则对于分辨率可能存在傅里叶变换限制，而如果要延长所说的持续时间，则波长的线性调频可能过大。对于用来实施本发明的时间分辨的检测系统的限制，可进行类似的分析，如以下所述。在时间窗口 τ 中，激光频率($\lambda \nu = c$ ； λ 是波长， ν 是频率， c 是波速)将实现线性调频，调频量为 $d\nu/dt \times \tau$ ，因而，如果要使用较小的时间窗口，则限制傅里叶变换的频率间隔 $\Delta \nu$ 将要增加，而限制线性调频的频率间隔将要减小。因此，最佳的孔径时间 τ 将由 $C/\tau = d\nu/dt \times \tau$ 确定。利用 $\Delta \nu$ 改写这个

方程, 则有 $\Delta v = dv/dt \times C / \Delta v$, 由此则有 $\Delta v = (C \times dv/dt)^{1/2}$ 。在 $C=1$ 的限定情况下, 线性调频的速率为 $-0.0066\text{cm}^{-1}/\text{ns}$, 或者 0.015cm^{-1} 。如果使用矩形形状窗口函数, 这个速率可能降到 0.014cm^{-1} , 如果高斯分布的时间窗口是合适的, 则这个速率可能降到 0.01cm^{-1} 。

图 15 表示使用图 9 的单束模式 (SBM) 方法对于大气中的气体的样本记录的吸收光谱。使用的扫描平均次数为 64000。曲线 (a) 表示对于单元压力为 50.5 托的结果。曲线 (b) 表示对于压力为 04.5 托的结果。曲线 (c) 表示对于填加了二氧化碳 (CO_2) 的样本的结果。在这种情况下, 压力为 103.2 托。与 H_2O 对应的吸收系数极低的线, 即图 15 的左边的峰, 在曲线 (b) 和 (c) 中具有几乎相同的吸收百分数。但是显然可以看出, 在曲线 (c) 中, 由于存在二氧化碳的缘故, 吸收百分数与曲线 (b) 相比有大幅值的增加。图 14 和 15 表明, 的确有可能实现不同类型的气体的同时测量, 并且有可能识别它们 (化合物识别)。

可以对图 9 的光谱仪进行各种改型。例如, 对于双束方法, 不使用抽真空的单独的参考单元, 而是让参考信号本身穿过采样单元 17。这表示在图 16 中的采样单元 1c。这里, 测量路径是 16a, 参考路径是 16b。为清楚起见, 在图 16 中分开表示路径 16a 和 16b, 但应该认识到, 它们二者都要穿过采样单元 17。如果信号路径 16a 的光路长度是 L_a , 参考路径 16b 的光路长度是 L_b , 则为了使参考路径 16b 的吸收最小, L_a 必须比 L_b 大得多 ($L_a \gg L_b$)。为此目的, 例如可使测量束多次穿过采样单元 17, 而参考束或者直接通过这个单元并只通过一次, 或者有限次数通过这个单元。

可以按以下所述的导出设备 1c 所需的修改的比尔-朗伯表达式: 对于信号路径, 则有 $I_a = I_0 \exp(-\alpha L_a)$, 对于参考路径, 则有 $I_b = I_0 \exp(-\alpha L_b)$ 。因此, $\ln(I_a/I_b) = -\alpha (L_a - L_b)$ 。在设备 1c 中, 对于两个脉冲之间的过渡时间差进行选择, 使其小于波长的向上线性调频的时间或者电流 / 电压驱动脉冲的持续时间。因此, 本底光脉冲到达检测器 24 的时间比信号脉冲到达检测器 23 的时间要早。记录数字转换器 12 和 14 的输出, 以使控制和获取电路 10 能求出这两个输出的比值, 从而可以提供先前详细描述过的 I_a/I_b 。图 16 的设备 1c 的光谱仪的优点是, 与第一实施例即图 9 的设备 1b 相比, 使用的光学元件较少, 如没有参考单元。这就减小了光谱仪设备的

总尺寸和重量。

图 16 的设备 1d 是对设备 1c 的改型。在这种情况下,只使用单个检测器。为此,不是将参考光束引向检测器 24,而是将参考光束引向检测器 23。吸收路径差与设备 1c 的吸收路径差相等,即 $\Delta L=(L_a-L_b)$ 。当一个脉冲序列入射在图 16 的分束器上的时候,分束器的作用就是将脉冲序列中的每个单个脉冲分裂为两个分量。遵循光路 16a 的脉冲序列中的任一项脉冲都具有遵循光路 16c 的一个伴随脉冲。这在考虑由单个检测器设备 1d 检测 I_a 和 I_b 的时候可产生重要的结果。为了计算 I_b 与 I_a 的比值,必须单独地分开记录与 I_b 和 I_a 对应的信号,然后按照在实施例 1b 的图 9 中对于操作的单束模式描述的方式处理这些信号。这就意味着,一直到对应于 I_b 的伴随脉冲已经通过数字转换器 12 数字化并已经由控制和获取系统 10 进行了存储,对应于 I_a 的伴随脉冲才能到达这个检测器。然而,在上一个 I_a 脉冲通过数字转换器 12 数字化并由控制和获取系统 10 存储之前,与 I_b 相关的下一个脉冲不能到达这个检测器。这样,在光路 16a 和光路 16c 之间的光路长度之差,因此也是过渡时间之差,就必须大于由脉冲瞬时持续时间确定的距离(光速 $\times t_p$),但必须小于由脉冲重复时间确定的距离(光速 $\times t_{rep}$)。

至此描述的所有的光谱仪都是闭合系统,其中的样本气体放在封闭的光学单元中。然而,大气微量气体的许多测量都必须使用开路的(气体不封闭的)设备进行,即光谱仪不包含气体单元。图 17 是用于实施本发明的一个开路的光谱仪设备的示意图。因为不使用包含样本气体的任何光学单元,所以这种设备是无干涉条纹的。可以使用例如如图 17 的设备 1c 中所示的这种光谱仪来监视引擎的排放羽烟(plume)40。与分束器 21 有关并且包括分束器 21 在内的光学部件的布置与前述实施例 1a、1b(图 9)和 1c、1d(图 16)完全一样。在滤波器 15 的对面并在光束 16a 的光路上,是一个直角的后向反射器 39,设置后向反射器 39 的目的是使正在考察的气体处在滤波器 15 和反射器 39 之间。向后引导从反射器 39 反射的光,使其通过所说的气体朝向检测系统前进。对比之下,参考光束 16b 沿垂直于光束 16a 的方向经过非常短的光路朝向另一个反射器,这个反射器将参考光束反射到检测系统。在这种情况下,这个检测系统与实施例 1b(图 9)和 1c(图

16) 的双束模式安排是相同的。

在使用图 17 的光谱仪当中，给激光器 20 加以电流脉冲流，激光器 20 发光，这个光都穿过滤器 15，由此产生合适的输出，即这个输出包括一系列脉冲，每个脉冲都有波长的向上线性调频。要被吸收的光脉冲 16a 穿过排放的羽烟 40 并由后向反射器 39 反射，通过排放的羽烟 40 返回到光谱仪 1e。以此方式，光束 16a 两次通过所说的气体。反射的脉冲 16a 随后聚焦到检测器 23 上。本底光脉冲 16b 聚焦到检测器 24 上，本底光脉冲运行的光路比信号脉冲 16a 的光路要短的多。因此，参考脉冲 16b 的过渡时间要比信号脉冲 16a 的过渡时间少，因此，当相对于初始触发脉冲进行两个时间测量的时候，本底光脉冲 16b 在信号脉冲 16a 到达检测器 23 之前到达检测器 24。由于数字转换器 12 和 14 中的每一个都可以相对于另一个进行延时，所以当记录每一个检测到的脉冲分量 16a、16b 时，要使加入检测系统中的控制和获取系统 10 能够求出脉冲分量 16a、16b 的比例以产生 I_a/I_o 。按照本发明，使用参照附图 10 描述的检测和扫描方法 1。

图 18 表示图 17 的光谱仪的一个改型版本，其中只使用单个检测器。这与图 16 所示的闭合路径设备类似。为了在检测器 23 中分开信号脉冲 16a 和本底光脉冲 16b 的到达时间，脉冲之间的过渡时间差必须大于波长的向上线性调频的时间或电流 / 电压驱动脉冲的持续时间。与实施例 1d 一样，由于数字转换器 12 在同一个通道上记录检测到的两个脉冲 16a 和 16b，所以这两个脉冲在数字转换器 12 内分开并得到处理，因而控制和获取系统 10 能够求出它们的比例以产生 I_a/I_o 。

至今，已经参照单模量子级联激光器(例如分配式反馈(DFB)量子级联激光器)描述了实施本发明的光谱仪。但这种激光器可以由纵向多模激光器代替。这种替换既有优点也有缺点。主要的优点是：它展宽了光谱仪的有效调谐范围。由于在检测应用中感兴趣的许多气体的吸收光谱是由多组吸收特征组成的，这些吸收特征由规则的间隔分开，所以发射线和吸收线之间的重合也是规则地发生的，但通常分开的间隔很宽(对于这种重合的更详细的讨论，参见“红外振动-转动光谱”，Geoffrey Duxbury, Wiley 2000 第 5 章和第 9 章)。这种情况表示在图 19a 和 19b 中。在图 19a 中，上部曲线是样本气体的吸收光谱。如应该认识到的，这个光谱是相当复杂的。

图 19a 的下部曲线表示线性调频的多模量子级联激光器的发射响应，用于检测样本气体。图 19b 表示检测的信号，从这里可以看出，在检测激光输入和样本特性之间有几处重合。

在图 9、16、17、和 18 中的任一项光谱仪中，如果没有光谱滤波器 15，则图 19b 的所有光谱都将叠加在一起。然而，使用了这样的光谱滤波器，既可以使这些光谱分开又可以识别产生这些光谱的波数 / cm^{-1} 区，如图 20 示意表示的那样。尽管如此，如果调谐由波数的向下线性调频提供的每一种模式，使它的间距大于纵向模式的间距，则还会发生光谱的部分重叠。此外，如果纵向多模激光器的光谱受到激光器的离轴模式的发生的影响，则所述的光谱滤波方法将变得难以实施。其原因在于，在离轴(横向)模式之间，波数 / cm^{-1} 的间距太靠近，这使设计合适并且有效的宽带光谱滤波器极其困难。

除加宽了光谱仪的有效调谐范围以外，使用多模激光器的另一个优点就是可能使用模式部分的组合以及各个模式的温度调谐，从而可以在可用的强度内的激光器的低和高波数模式(增益包络)的完整调谐。这种情况示意地表示在图 21 中。

实施本发明的光谱仪利用了固有的发射线宽度的几乎线性的波长向上线性调频，所说的线性调频是按准微秒时间标度发生的，因此它能够操作的扫描重复频率(PRF)可高达 1MHz。这个潜在可能的速度增益与现有技术相比改进了几个数量级，使实施本发明的本系统能充分利用多路复用能力，例如通过实现实时测量研究诸如快速化学反应(也即比如自由基或实时大气涨落)之类的过程。

实施本发明的时间分辨的光谱仪的分辨率不是由电流脉冲引发的激光器的有效线宽度确定的，而是由激光器的线性调频速率(即测不准关系)和检测系统的瞬时分辨率确定的。就检测系统的瞬时响应而论，这是因为在波长线性调频内可以记录光谱的像素的数目(一个像素对应于一个指定的时间间隔)受到这种响应的限制。这个线性调频的速率是由参数 β 控制的。影响波数分辨率的两个参数是激光器 20 的固有的线宽度的调谐速率 β 和检测系统的瞬时响应。由于波数线性调频的速率对于这种激光器的脉冲幅值(见图 3)来说是相对不敏感的，所以利用这里所用的激光器增加光

谱分辨率的唯一方法就是增加检测带宽(最高可达测不准原理的极限)。于是,提供宽带宽的检测系统(500MHz)可导致极高的光谱分辨率,如图 13 所示。

对于所述的设备可进行各种各样的改进而不偏离本发明的构思和范围。例如,应该理解,实施本发明的光谱仪设备完全可以使用甚至于比已经详细描述过的检测系统更快的检测系统和 / 或展示较慢的线性调频速率的半导体二极管激光器。在下一种变型中,可以改变激光器的基板温度。这可能通过改变所加的准微秒矩形形状的电脉冲的重复频率来实现。在一种可供选择的变型中,通过改变加到半导体二极管激光器的电接点上的准微秒持续时间的矩形形状的电驱动脉冲的基本直流电平,可以改变基板温度。此外,在详细描述过的实施方案中,已经描述过的光学分束装置是一个光学分束器,但是它们可以是二向色镜或者其它类似的设备。进一步还应该理解,在实施本发明的光谱仪设备中,可以实施几个半导体激光器,以便实现不同种类的同时测量。进而,以上所述的待测样本都是气体,但按另一种方式也可以是气溶胶。

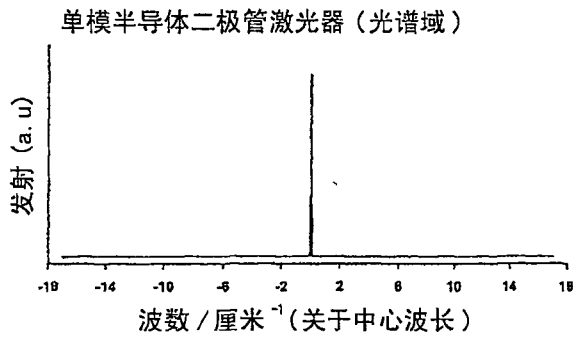


图 1a

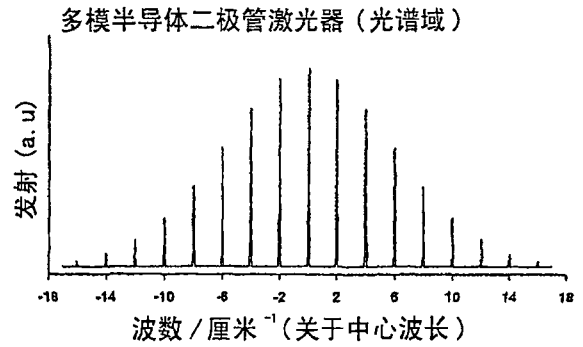


图 1b

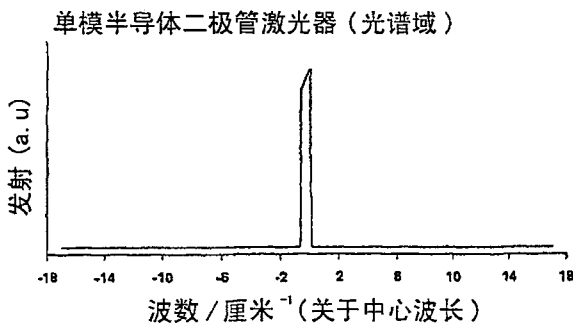


图 1c

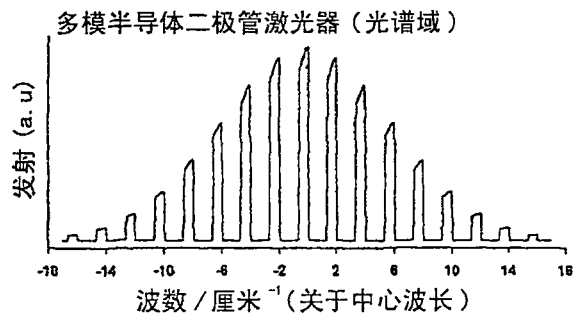


图 1d

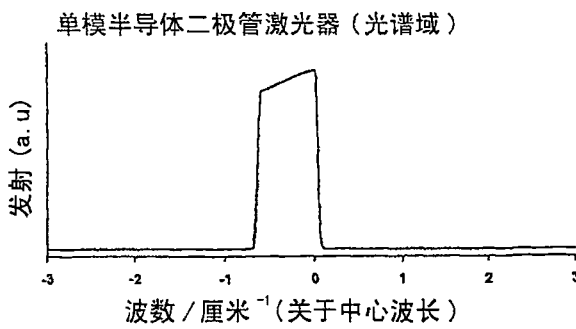


图 1e

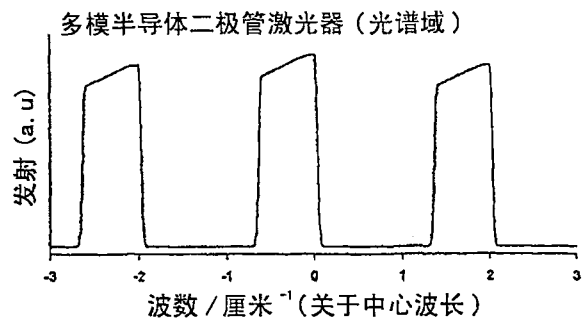


图 1f

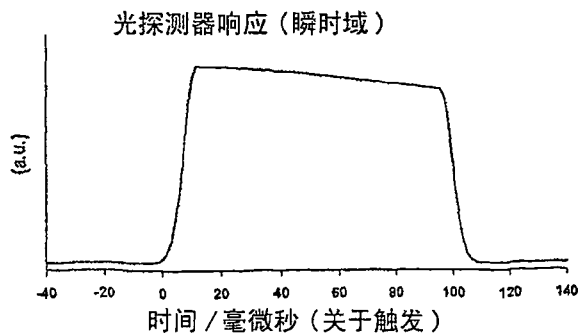


图 1g

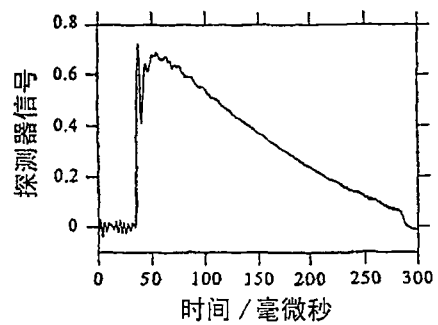


图 1h

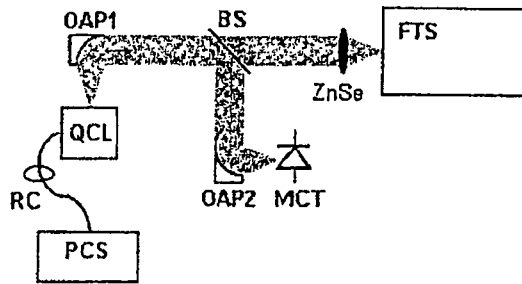


图 2

量子级联激光器波长线性调频—脉冲宽度

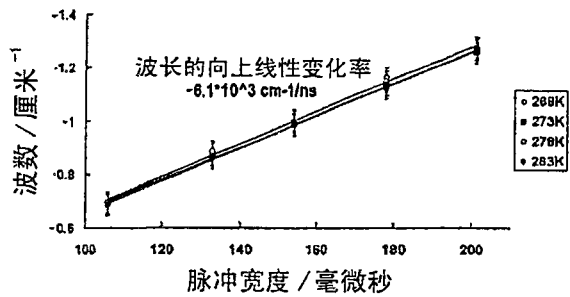


图 3a

波数线性调频—脉冲宽度和电流

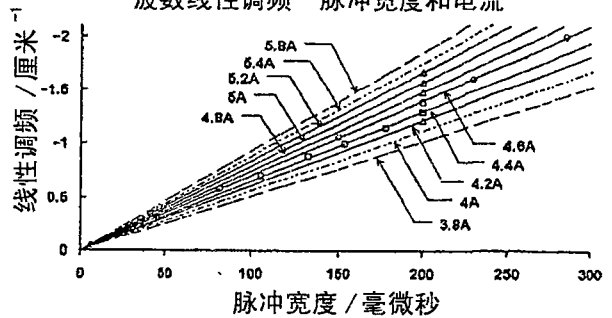


图 3b

量子级联激光器的电压—电流和动态阻抗

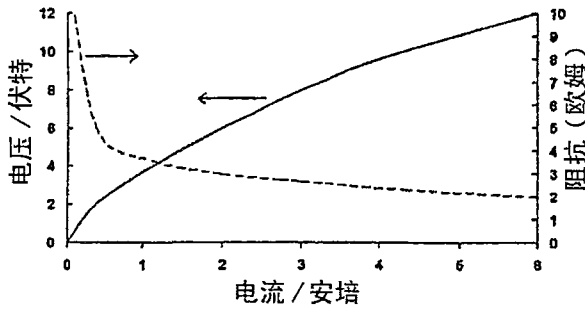


图 4a

T=-10℃时量子级联激光器的 β / 功率变化—电流

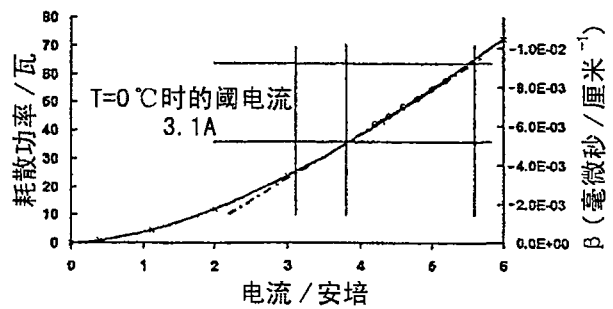


图 4b

1T=-10℃时量子级联激光器的 β / 功率变化—电流

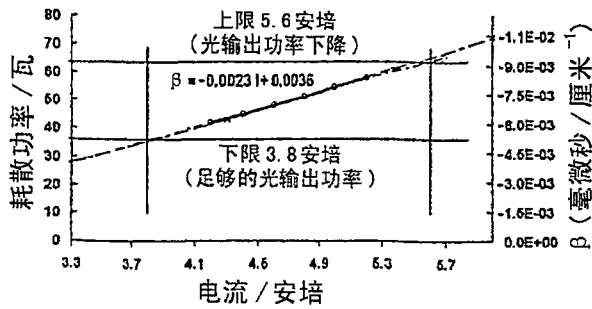


图 4c

T=-10℃时量子级联激光器的 V-I 和 L-I 曲线

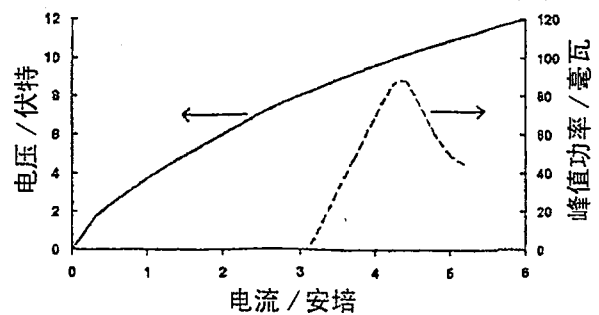


图 5

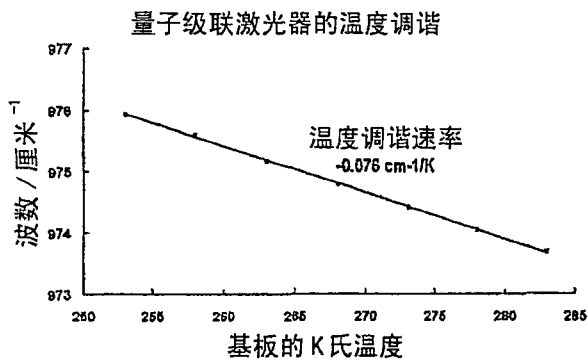


图 6a

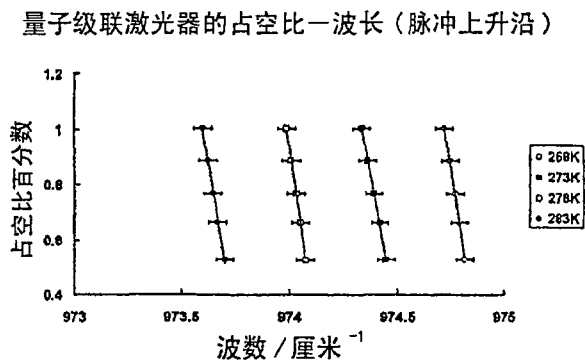


图 6b

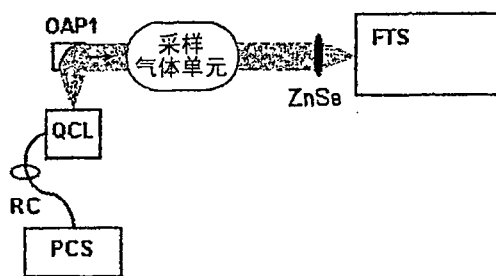


图 7

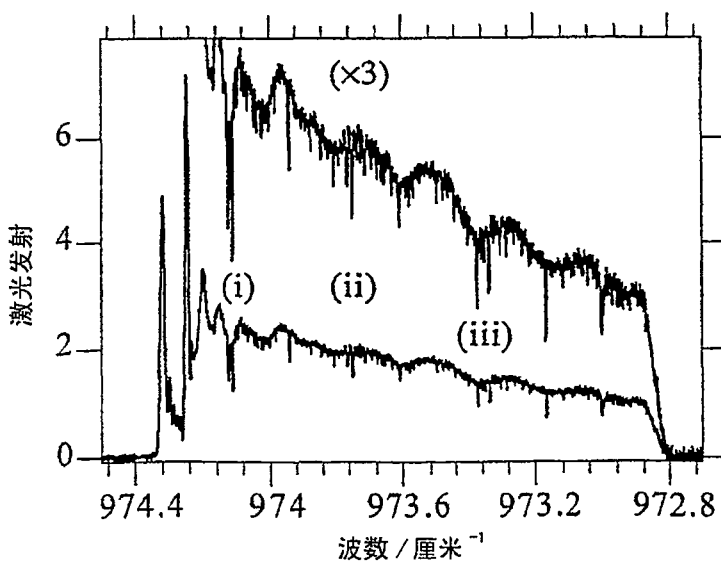


图 8

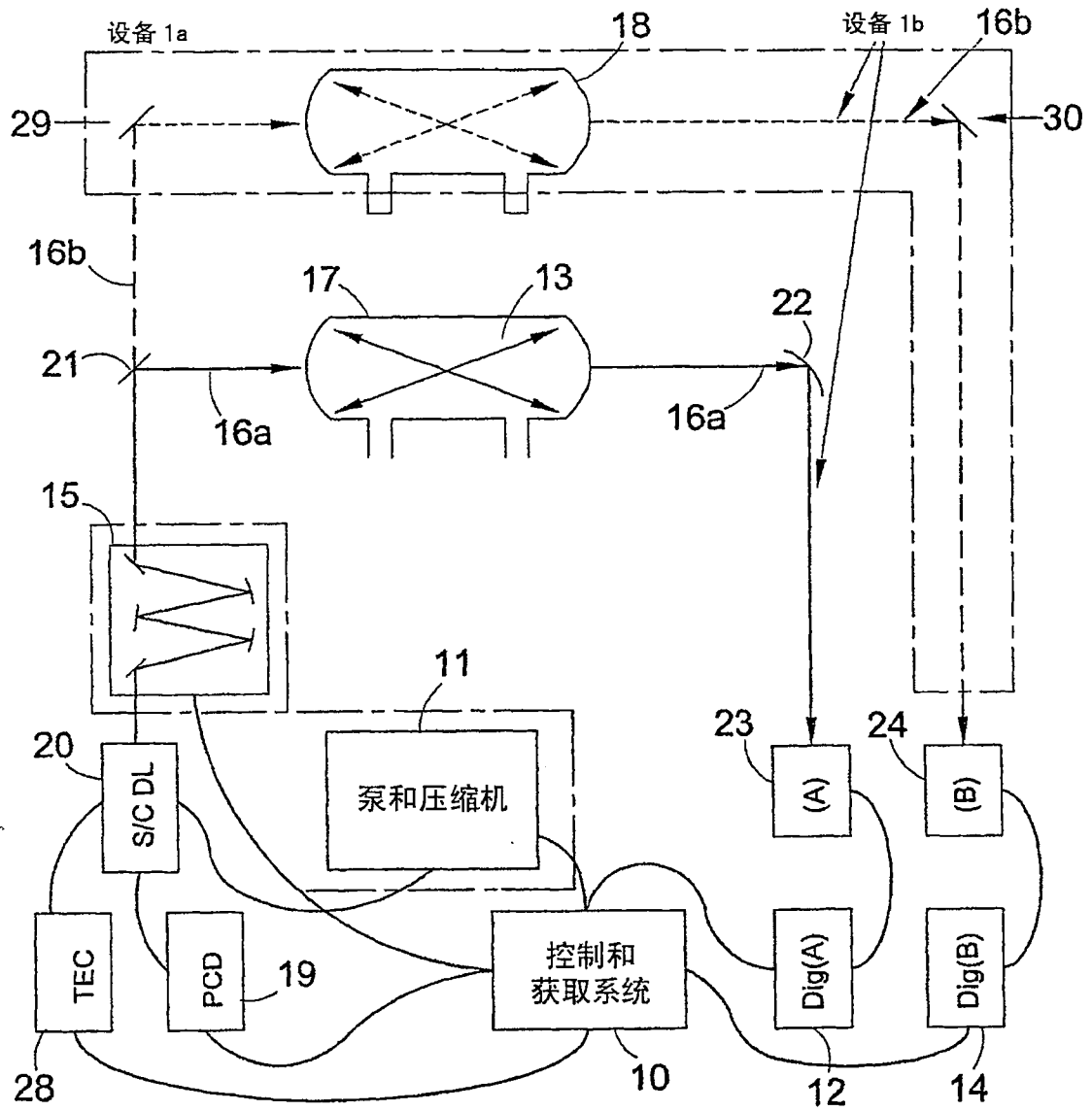
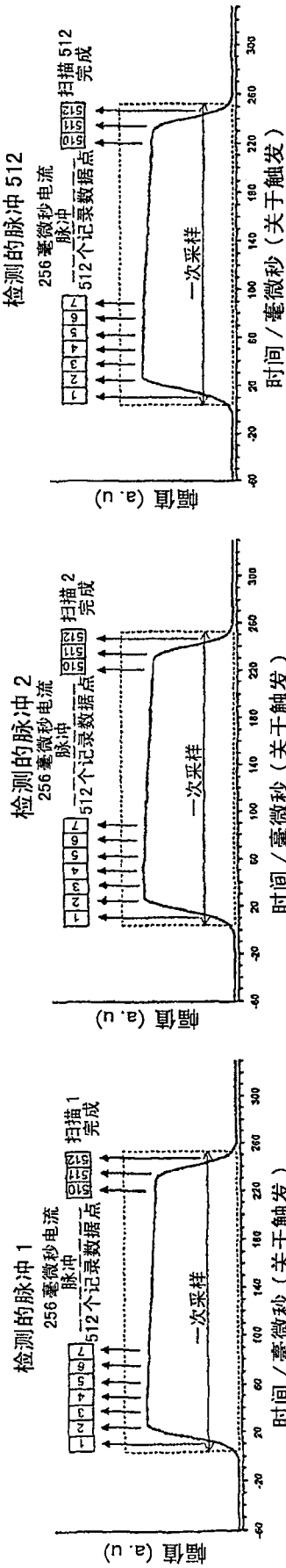
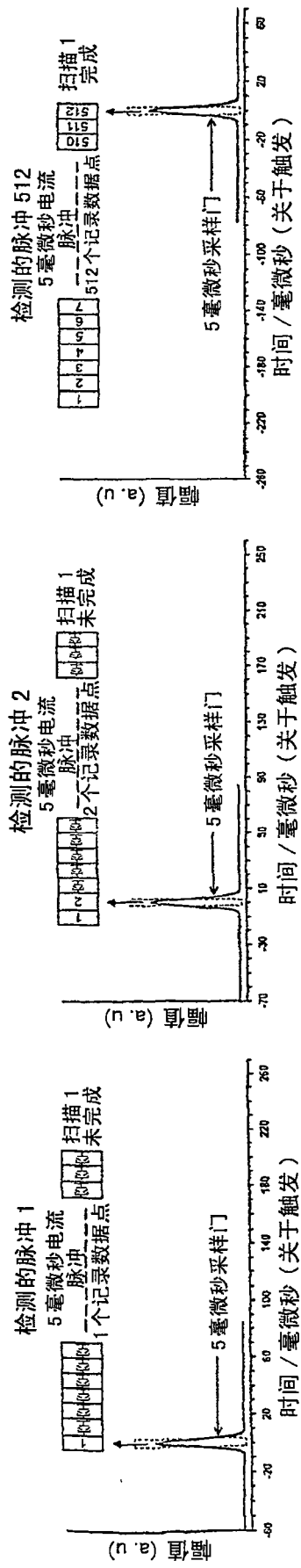


图 9

方法 1



方法 2



20kHz 脉冲重复频率的 39.1 毫秒持续时间

图 10

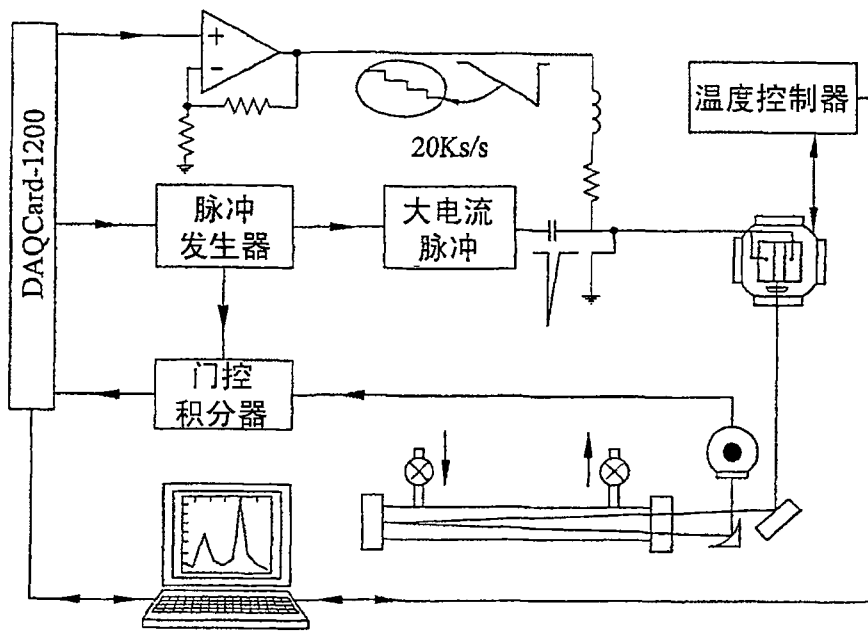


图 11

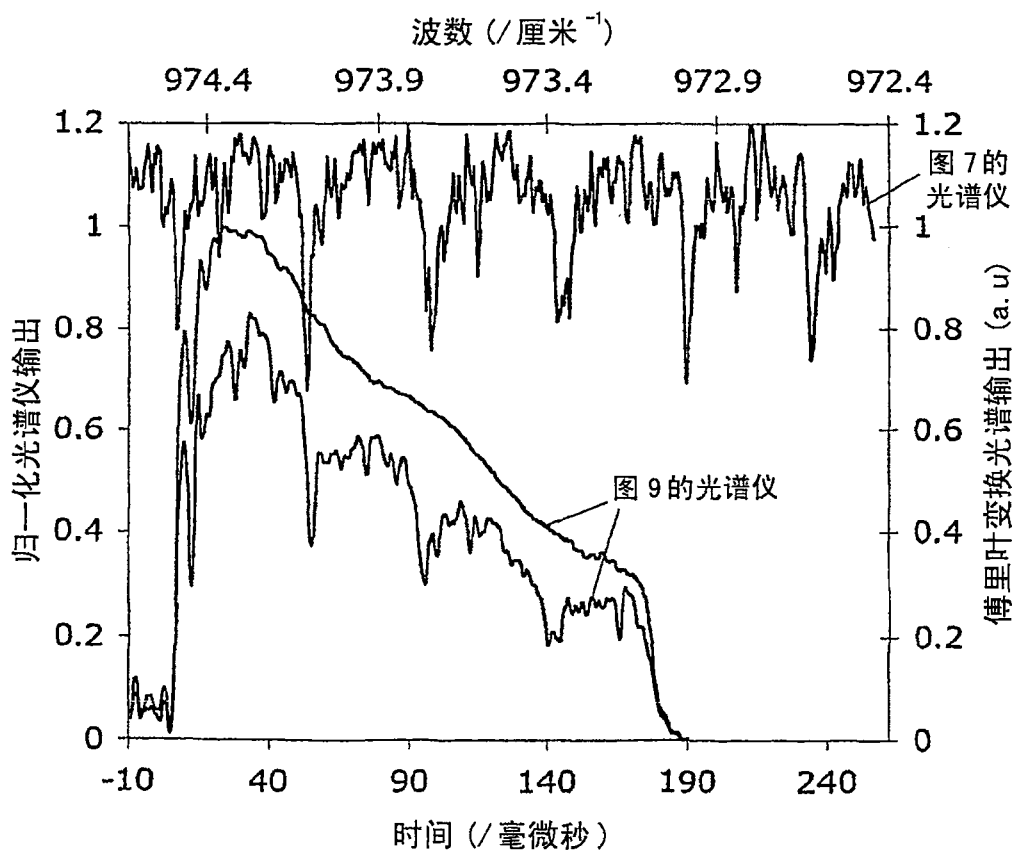


图 12

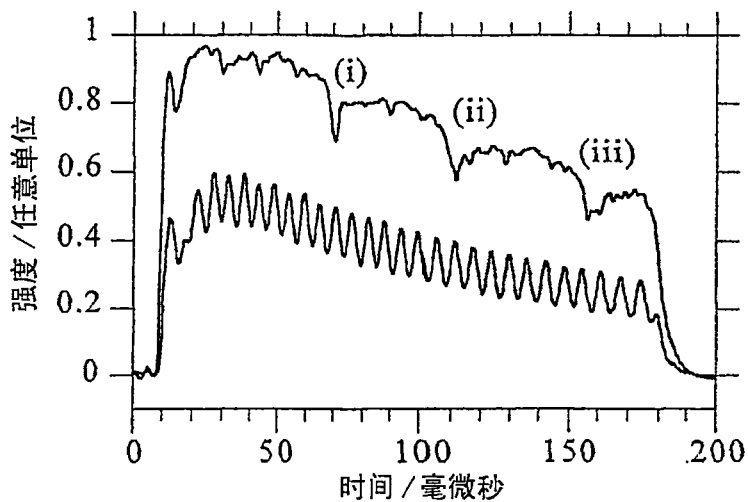


图 13

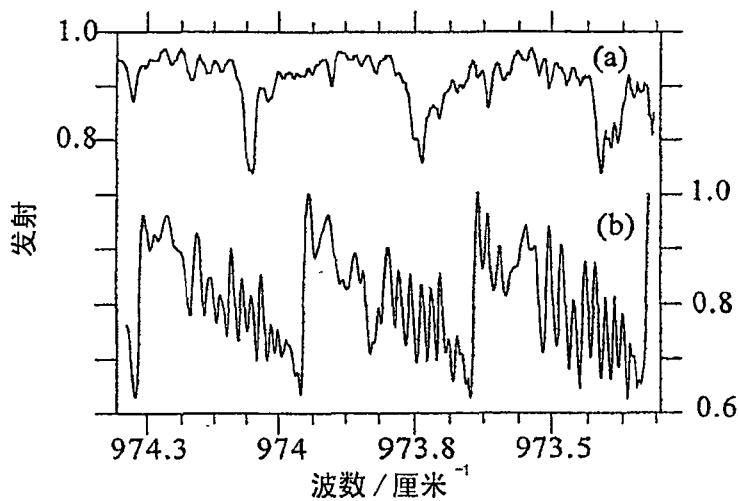


图 14

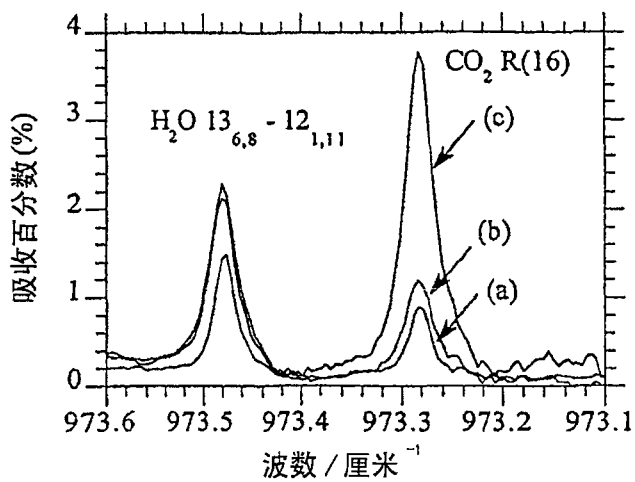


图 15

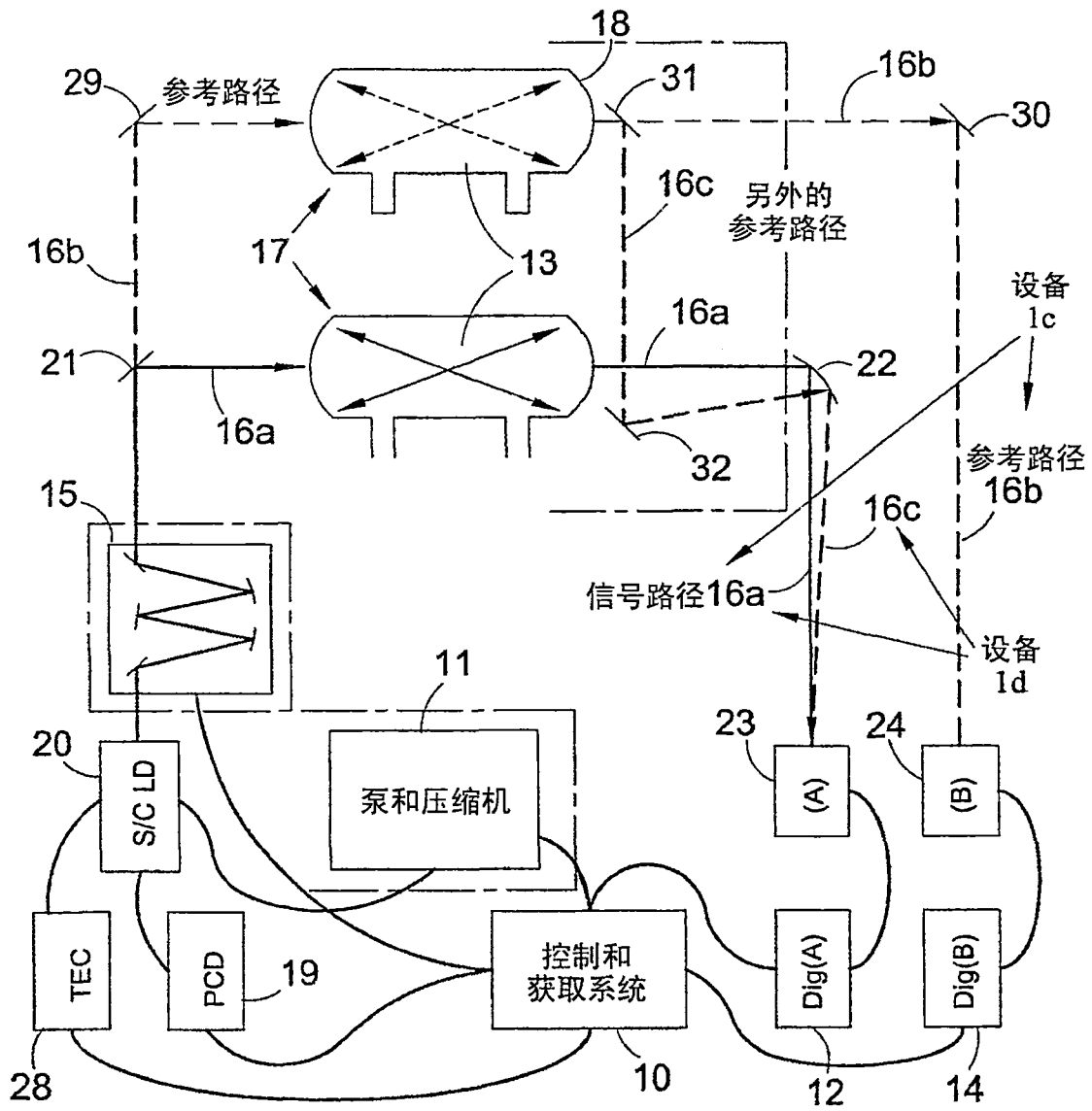


图 16

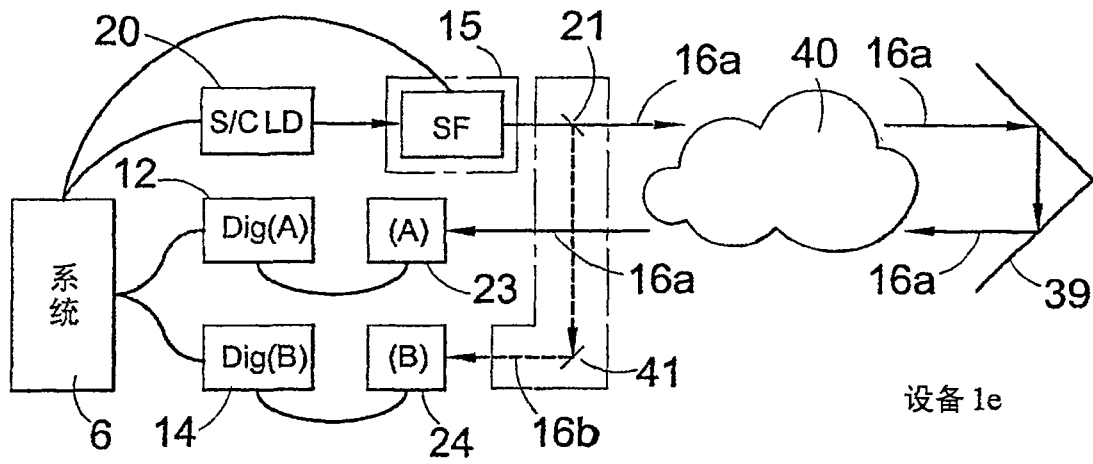


图 17

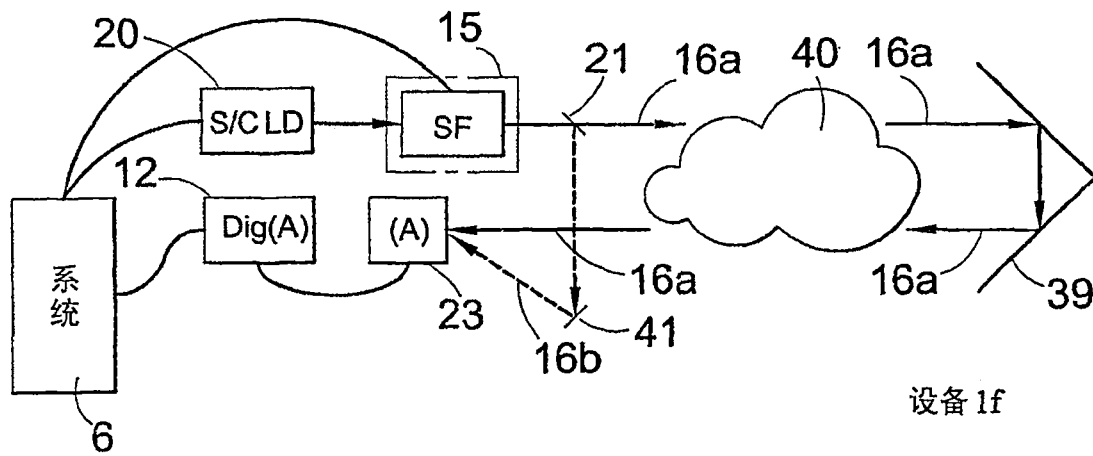


图 18

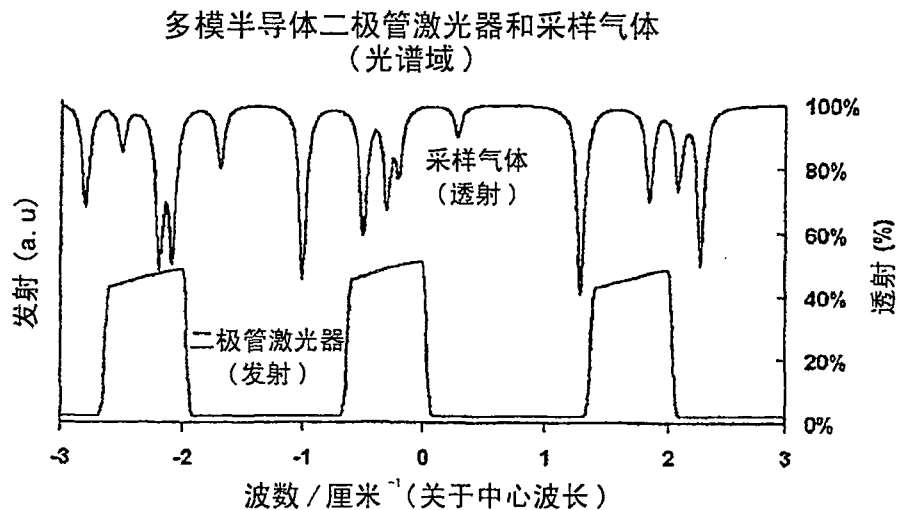


图 19a

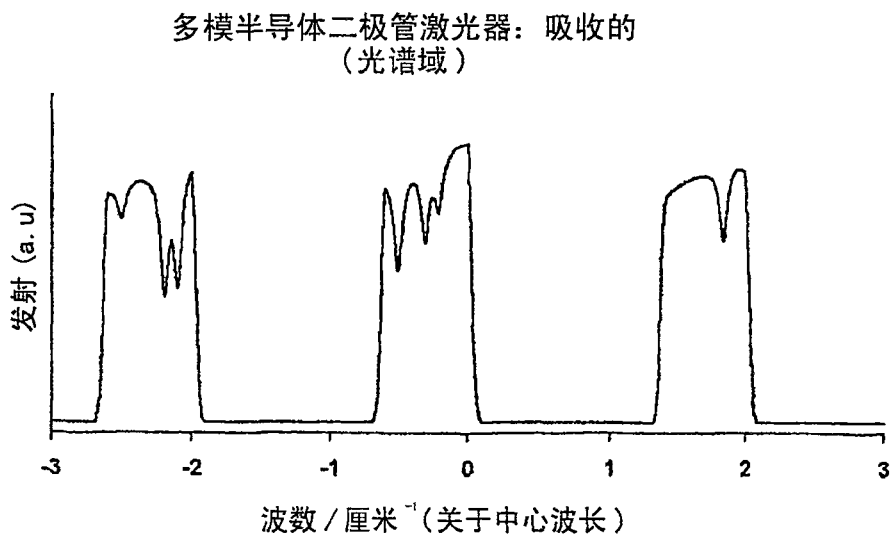


图 19b

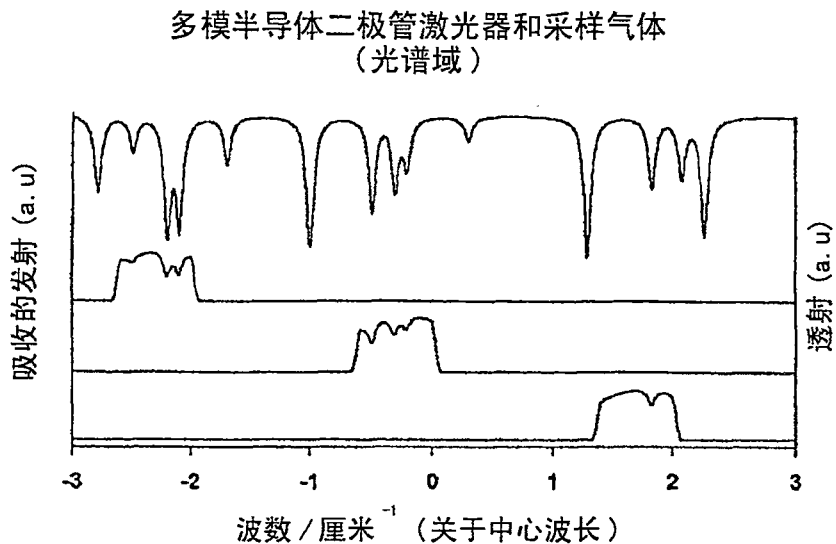


图 20

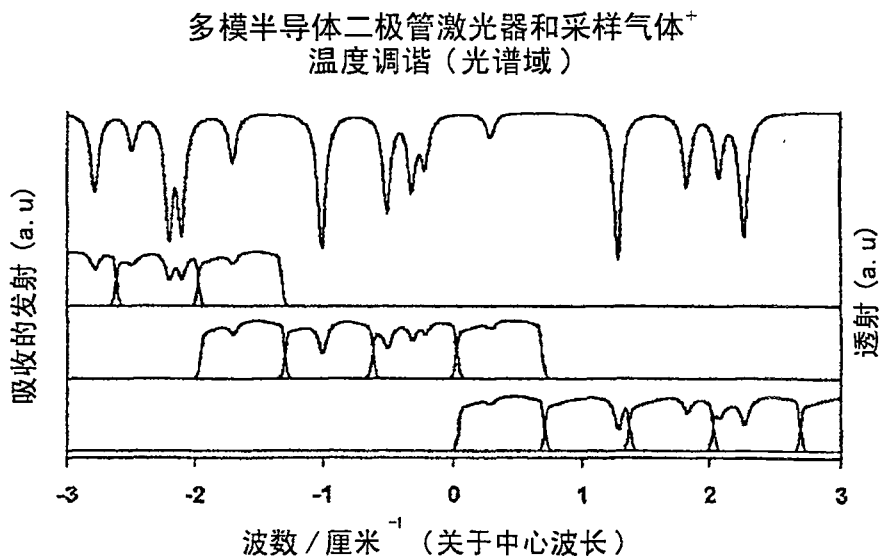


图 21