

CO₂ 的腔增强吸收与高灵敏吸收光谱研究

裴世鑫, 高晓明, 崔芬萍, 黄伟, 邵杰, 樊宏, 张为俊*

中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光谱学实验室, 安徽 合肥 230031

摘要 腔增强吸收光谱(CEAS)是在衰荡吸收光谱的基础上发展起来的一种新型的直接吸收光谱技术。文章报道了用中心输出波长为 1.573 μm 的窄线宽连续可调谐半导体激光器(DFB 封装)作光源,用两块高反射率平凹透镜(在 1.573 μm 附近,凹面反射率 $R \sim 99.4\%$,曲率半径 $r \sim 1$ m)组成对称共焦腔作吸收池的腔增强吸收光谱系统。采用扫描腔长的方法改变谐振腔的模式,当激光器的输出频率与谐振腔的某一腔模之间满足共振匹配关系时,激光被耦合到谐振腔内,用探测器接收透过谐振腔的光信号,同时用波长计精确测量激光器的输出波长。在 33.5 cm 长的吸收池内测量了吸收强度为 $1.816 \times 10^{-23} \text{ cm}^{-1} \cdot (\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})^{-1}$ 的二氧化碳分子的弱吸收谱线,探测灵敏度达到了 $6.78 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ 。实验结果表明,腔增强吸收光谱具有灵敏度高,装置简单,易于操作等优点。

主题词 光谱学;腔增强吸收光谱;衰荡吸收光谱;TDL;二氧化碳

中图分类号: O433.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2005)12-1908-04

引言

吸收光谱技术作为研究物质基本特性的一种方法,具有广泛的用途^[1,2],但早期的研究由于受光源单色性、功率密度及分辨率等方面的影响,应用受到了很大限制。直到20世纪60年代,随着激光技术的兴起和发展,尤其是大功率可调谐激光器的出现,为传统的吸收光谱技术注入了新的活力,为新型吸收光谱技术的出现和发展创造了有利条件。衰荡吸收光谱就是随着激光技术的发展而出现的一种新型的高灵敏吸收光谱技术^[3],它可以用来测量痕量物质的定量吸收^[4,5]。在衰荡吸收光谱的发展初期,人们普遍采用脉冲激光做光源,这是因为,脉冲激光的输出功率很高,即使激光与谐振腔的耦合效率很低,耦合到腔内的光子数也多,所以很容易应用到衰荡吸收光谱中。1997年,Romanini等人成功地实现了连续激光在衰荡吸收光谱中的应用^[6-8]。从此,衰荡吸收光谱出现了一个新的发展方向——连续波衰荡吸收光谱(CW-CRDS)。CW-CRDS的工作原理是当激光频率和光学谐振腔的某一腔模频率共振时,激光被耦合到谐振腔内,腔内光场强度迅速增高,当腔内光场强度达到某一预先设定的阈值时,立刻切断激光,测量激光在谐振腔内的衰荡时间,实验上有两种方法可以实现激光与谐振腔的耦合。一是锁定激光与谐振腔的方法,这种方法要求扫描激光时,总是保持激光与谐振腔的共振。Romanini等人^[6]采用锁定激光与谐振

腔的方法测量了乙炔分子在可见光区的吸收,获得了 10^{-9} cm^{-1} 的探测灵敏度。但是,这种方法需要复杂的锁模技术,操作起来非常困难,很少有人采用。另一种方法是采用非共焦稳定球面腔(使腔长 L 和腔镜的曲率半径 r 之间满足关系 $0 < L < r$ 或 $r < L < 2r$),用扫描腔长的方法改变谐振腔的模式,当激光器的输出频率与谐振腔的某一腔模共振时,激光被耦合到谐振腔内,并在腔内多次来回反射,通过测量激光透过谐振腔后的光信号强度(峰值强度或时间积分强度),可以得到腔内介质的吸收信息。1998年,Engeln等人^[9]用采集时间积分强度的方法测量了氧气分子 $b^1 \Sigma_g^+ (\nu = 2) \leftarrow X^3 \Sigma_g^- (\nu'' = 0)$ 的跃迁吸收,首次提出了腔增强吸收光谱的概念。Cheung等人^[10]用超高反射率($R > 0.99999$)镜片组成光学谐振腔,用采集峰值强度的方法测量了二氧化碳在低压下的腔增强吸收光谱,在60 cm长的谐振腔内获得了 $3.8 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ 探测灵敏度。

腔增强吸收光谱的出现在很大程度上弥补了传统吸收光谱的缺陷,具有实验装置简单,易于操作和高灵敏度的优点。

1 实验原理

腔增强吸收光谱中的吸收池是一个由两块高反射率平凹镜组成的非共焦对称稳定球面腔(腔长 L 和腔镜曲率半径 r 之间满足关系: $0 < L < r$ 或 $r < L < 2r$ 或)。对这样一个光学

收稿日期: 2004-09-16, 修订日期: 2005-01-30

基金项目: 国家高技术研究发展计划(2004AA825100)和安徽省自然科学基金(03045301)资助项目

作者简介: 裴世鑫, 1978年生, 南京信息工程大学物理系讲师 * 通讯联系人

谐振腔来说, 谐振腔的损耗主要包括腔镜的损耗(包括腔镜的透射损耗、衍射损耗, 散射损耗等), 以及腔内介质的吸收损耗和散射损耗。当激光耦合到谐振腔后, 因为腔镜的高反射性, 激光将在腔内来回反射, 反射次数依赖于谐振腔的精细度。一般来说, 激光透过谐振腔的强度随时间呈指数形式衰减^[11]

$$I_T(t) \propto \int_0^{\infty} I_0(\nu) e^{-t/\tau(\nu)} d\nu \quad (1)$$

(1)式中的 $\tau(\nu)$ 表示谐振腔的衰荡时间, 由(2)式给出

$$\tau(\nu) = \frac{d}{c[|\ln(R(\nu))| + \sum_i \sigma_i(\nu) \int_0^l N_i(x) dx]} \quad (2)$$

式中 c 表示光速, d 表示谐振腔的腔长, $|\ln(R(\nu))| + \sum_i \sigma_i(\nu) \int_0^l N_i(x) dx$ 表示谐振腔的损耗和腔内介质的损耗之和。为了讨论问题方便, 我们将除了介质的吸收损耗之外的其他损耗(介质的散射损耗和腔镜的透射、衍射及散射损耗)用一个有效损耗因子 $|\ln(R_{\text{eff}})|$ 来表示, 当扫描激光的频率很窄时, 散射损耗与腔镜的透射损耗相比可以忽略不计, 认为有效损耗都是由腔镜的透射损耗所引起, 所以将 $|\ln(R_{\text{eff}})|$ 简写成 $|\ln(R)|$ 。通常将吸收截面 $\sigma_i(\nu)$ 与分子数密度 $N_i(x)$ 的乘积用吸收系数 $k(\nu)$ 来表示。这样, (2)式可以化简为

$$\tau(\nu) = \frac{d}{c[|\ln R| + k(\nu)L]} \quad (3)$$

在腔增强吸收光谱中, 腔镜反射率都在 99% 以上, 即 $R > 0.99 \approx 1$, 所以 $|\ln(R)| \approx (1-R)$ 。这样, (3)式可以写成

$$\tau(\nu) = \frac{d}{c[(1-R) + k(\nu)L]} \quad (4)$$

从(4)式可以看出, 谐振腔的衰减时间 $\tau(\nu)$ 只与腔镜反射率 R , 腔长 d 及腔内介质的吸收系数 $k(\nu)$ 有关。在腔增强吸收光谱中, 认为腔内介质对激光的实际吸收路径是谐振腔的衰荡时间 $\tau(\nu)$ 与光速 c 的乘积, 即腔增强吸收光谱的有效吸收路径为

$$L_{\text{eq}} = \frac{d}{(1-R) + k(\nu)L} \quad (5)$$

假设腔内介质的单程吸收损耗远远小于腔镜损耗, 即 $k(\nu)L \ll 1-R$, 就可以将(5)式写成

$$L_{\text{eq}} = \frac{d}{1-R} \quad (6)$$

与传统的直接吸收光谱相比, 在相同长度的吸收池内, 腔增强吸收光谱的吸收路径被增强了 $1/(1-R)$ 倍。前面已经指出, 腔增强吸收光谱中 $1/(1-R)$ 的是一个很大的值, 这就是

说在腔增强吸收光谱中, 腔内介质能够获得很长的吸收路径, 所以增强吸收光谱具有很高的探测灵敏度。例如, 对于一个腔长为 0.335 m 的谐振腔来说, 如果腔镜反射率为 0.999 9, 那么腔内介质的实际吸收路径将会达到 3 350 m, 这么长的吸收路径, 即使是在大型的长程吸收池内也很难达到。

从式(1)和(2)可以看到, 透过谐振腔的光信号强度与腔内介质的吸收系数有关, 因此, 可以通过测量透过谐振腔后的光强得到腔内介质的吸收光谱。

2 实验装置

腔增强吸收光谱的实验装置如图 1 所示, 光源为一台 DFB 封装的可调谐近红外半导体激光器(NEL 公司生产), 激光器由 ILX lightwave 公司生产的 LDC-3724B 激光电源控制。当激光器的工作温度为 19.51 °C, 工作电流为 68.89 mA 时, 激光器的输出波长为 6 358.654 cm^{-1} 。实验中, 我们通过调节激光控制电源的输出电流来调谐激光器的输出波长。将激光器的输出光束用光纤分束器分成两束, 一束激光直接输入 WA-1500-NIR 型波长计, 精确测量激光器的工作波长, 另一束激光先通过一个光纤隔离器, 然后经光纤准直器聚焦后耦合到光学谐振腔。光学谐振腔由两块高反射率平凹透镜(M1, M2)组成, 在 1.573 μm 附近, 镜片反射率 $R \sim 9.94\%$, 将腔镜 M2 固定在压电陶瓷管(PZT)上, 用 DF1641 型信号发生器给压电陶瓷管提供周期性的扫描电压, 通过 PZT 的伸缩振动精细调节腔镜 M2 的位置, 当激光频率与谐振腔的某一腔模频率共振时, 激光被有效的耦合到谐振腔内, 并在腔内多次来回反射, 反射次数依赖于腔镜的反射率。透过谐振腔的光信号用探测器接收, 经放大后用数字示波器(TDS3014)显示并采集, 然后将示波器采集到的数据通过 RS232 接口传入计算机做进一步处理。测量不同波长下激光透过谐振腔的光信号强度, 做出激光波长与谐振腔的透射强度之间的关系曲线, 就可以得到腔内介质的吸收光谱。

3 实验结果与分析

谐振腔的调节在腔增强吸收光谱中具有至关重要的作用^[12, 13], 如果谐振腔的调节没有达到最佳状态, 就会存在激光对谐振腔的多模激发现象, 多模激发会使测量到的光谱基线很不稳定, 对探测灵敏度有很大影响。图 2 是谐振腔调节过程中激光对谐振腔激发的 3 种状态, 从(a)到(c)依次表示

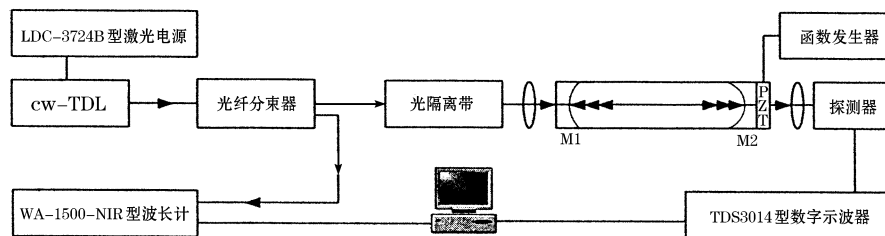


Fig. 1 Scheme of the CEAS experimental setup

谐振腔的精细度逐渐提高,从图中可以看到,对谐振腔的调节,就是要求入射激光只激发谐振腔的低阶模,最好是只激发谐振腔的 TEM_{00} 模。随着谐振腔调节精细度的提高,激光透过谐振腔的强度也逐渐增加,直至最后入射激光只激发谐振腔的基模时,激光透过谐振腔的强度达到最大。这时,激光透过谐振腔的两个相邻透射峰间的距离可以看做是谐振腔的一个自由光谱区(FSR),从图中得到 $FSR=0.25119$ s,透射峰的半高宽度 FWHM 为 0.48 ms。根据谐振腔的精细度与腔的自由光谱区和透射峰的半高宽度之间的关系^[14],我们得到谐振腔的精细度为 520。这和用激光技术中定义谐振腔精细度的公式 $F = \frac{\pi\sqrt{R}}{1-R}$ ($R \sim 0.994$) 所计算出的精细度 522 相当,这样我们认为谐振腔的调节达到了最佳状态。因此这种光谱方法可以用来测量镜片的绝对反射率。在我们的腔增强吸收光谱系统中,腔长为 33.5 cm,腔镜反射率 $R \sim 0.994$,根据(6)式,腔内介质的有效吸收路径为 55.83 m,如果能够找到反射率更高的镜片,有效吸收路径将会得到极大的提高。

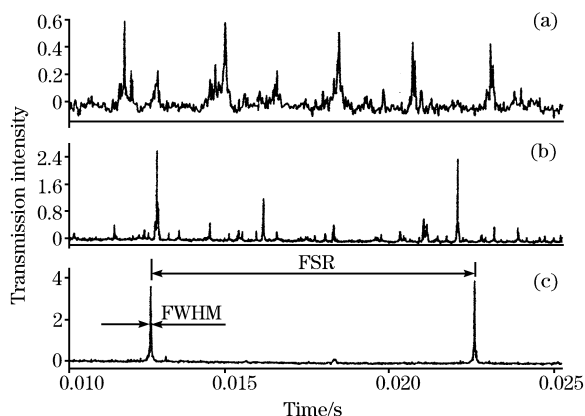


Fig. 2 The mode structure of a progressively aligned optical cavity (a)-(c) excited with a TDL

当谐振腔的调节达到最佳状态时,固定激光器的输出波长、周期性的扫描腔长,激光就可以周期性的透过谐振腔,这是因为扫描腔长时,当腔长的变化正好满足谐振腔的长度是半波长的整数倍这一关系时,激光就能够耦合到谐振腔内,我们在实验中观察到,在同一波长下扫描腔长时,谐振腔的透过谱线强度很稳定。根据(1)式,谐振腔的透射强度与腔内介质的吸收系数 $\alpha(\nu)$ 有关。当腔内介质没有吸收时,这种透射就强,反之,这种透射就弱,所以在一定的波长范围内调谐激光波长,就可以通过测量不同波长下谐振腔的透射强度得到腔内介质的吸收光谱。图 3 是谐振腔内二氧化碳压力为 1300 Pa 时,用扫描腔长法得到的二氧化碳分子在 6358.654 cm^{-1} 附近的腔增强吸收光谱,从图中可以看到,二氧化碳的压力为 1300 Pa 时,我们测得的腔增强吸收光谱具有很高的信噪比。

为了评估我们的腔增强吸收光谱系统的探测灵敏度,我们测量了 33.3 Pa 时二氧化碳分子的腔增强吸收光谱。图 4 是腔内二氧化碳的压力为 33.3 Pa 时的测量结果和拟合曲

线。从图中可以看到,测得的吸收光谱的信噪比大约为 4 左右。在 Hitran96 数据库中,这条谱线的位置为 6358.654 cm^{-1} ,吸收强度为 1.816×10^{-23} $cm^{-1} \cdot (\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-1})^{-1}$ 。我们用 Gaussian 线形将实验中采得的数据进行谱线拟合,拟合后的谱线宽度为 0.014 cm^{-1} ,这个线宽与 296 K 下,二氧化碳分子的多普勒线宽 0.012 cm^{-1} 很接近。根据实验得到的谱线宽度 0.014 cm^{-1} 和 Hitran 数据库中的谱线吸收强度,根据 $\sigma_D = \int_0^\infty \frac{S}{\gamma_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp\left[-\frac{(\nu - \nu_0) \ln 2}{\gamma_D^2}\right] d\nu$ 得出谱线的分子吸收截面为 1.5348×10^{-22} cm^2 ,我们将吸收光谱的信噪比为 2 时的浓度作为腔增强吸收光谱系统的检测灵敏度,那么,将该系统的检测极限表示成二氧化碳的分子数密度后应为 4.42×10^{15} cm^{-3} ,如果用吸收系数 $\alpha = \sigma N$ 来表示该套腔增强吸收光谱系统的探测灵敏度则应为 6.78×10^{-7} cm^{-1} 。在 33.5 cm 长的吸收池内获得这样的探测灵敏度,这是传统直接吸收光谱根本无法达到的。

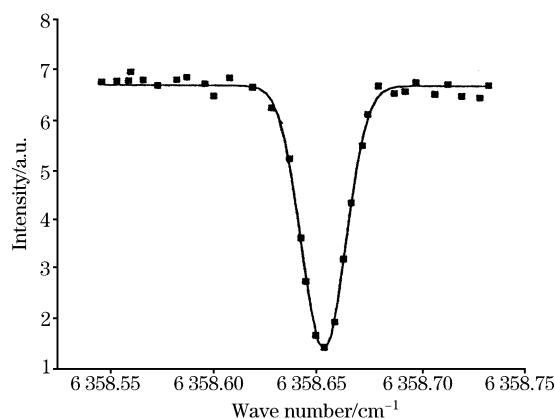


Fig. 3 CEAS of carbon dioxide at the pressure of 1300 Pa
•, Experimental data; —, Gaussian fitting curve

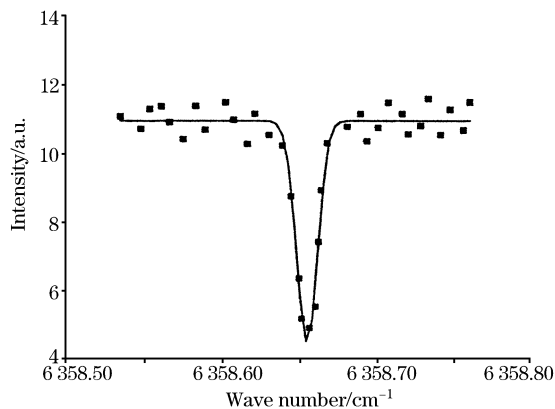


Fig. 4 CEAS of carbon dioxide at the pressure of 3.33 Pa
•, Experimental data; —, Gauss fit of Data1-A

4 总 结

实验结果表明,将窄线宽连续激光与高精密光学谐振腔相结合,采用扫描腔长的方法,能够进行高灵敏腔增强吸收

光谱探测。我们在实验中的探测灵敏度达到了 $6.78 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ 。该技术既有传统直接吸收光谱所具有的实验装置简单,操作方便等优点,又具有傅里叶变换光谱等新型复杂光谱技术所具有的高灵敏度的优点。这种光谱技术可以直接采

用通讯波段的近红外半导体激光器作光源,光源特别容易找到,整套系统称的上价廉物美,具有广泛的应用前景。

致谢:衷心感谢中国科学技术大学俞书勤教授在本文定稿过程中给予的热情指导!

参 考 文 献

- [1] WANG Le-xin, ZHAO Zhi-min, YAO Hong-bing, CHEN Yu-ming, SHI Lei, GAO Yong(王乐新, 赵志敏, 姚红兵, 陈玉明, 石磊, 邵勇). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(6): 980.
- [2] LIU Yang-qing, YUAN Rong, ZHAO Hui-hui, BAI Gong, YANG Hui-fang(刘养清, 苑戎, 赵慧辉, 白官, 杨慧芳). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(5): 779.
- [3] O'Keefe Anthony, Deacon D A G. Review of Scientific Instruments, 1988, 59: 2544.
- [4] ZHAO Hong-tai, LIU Xiao-jun, ZHAN Ming-sheng(赵宏太, 柳晓军, 詹明生). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21: 284.
- [5] NIE Jin-song, ZHANG Wei-jun, YANG Yong, et al(聂劲松, 张为俊, 杨颢, 等). Chinese Journal of Atomic and Molecular Physics(原子与分子物理学报), 2000, 17: 471.
- [6] Romanini D, Kachanov A A, Sadeghi N, et al. Chemical Physics Letters, 1997, 264(3-4): 316.
- [7] Romanini D, Kachanov A A, Stoeckel F. Chemical Physics Letters, 1997, 270: 538.
- [8] Romanini D, Kachanov A A, Stoeckel F. Chemical Physics Letters, 1997, 270: 546.
- [9] Engeln Richard, Berden Giel. Review of Scientific Instruments, 1998, 69: 3763.
- [10] Cheung A S C, Ma Tongmei, Chen Hongbing. Chemical Physics Letters, 2002, 353: 275.
- [11] Engeln Richard, Meijer Gerard. Review. Scientific Instruments, 1996. 67(8): 2708.
- [12] NIE Jin-song, ZHANG Wei-jun, YANG Yong, et al(聂劲松, 张为俊, 杨颢, 等). Chinese Journal of Quantum Electronics(量子电子学报), 2001, 18(3): 217.
- [13] LIU Jie, LI Jian, YU Quan-xun(刘杰, 李健, 于全训). Chinese Journal of Laser(中国激光), 1997, 24(7): 591.
- [14] LI Jian, ZHUO Zhuang, WU Ling-an(李健, 卓壮, 吴令安). Journal of Optoelectronics · Laser(光电子·激光), 1995, 6(6): 359.

The Study of CO₂ Cavity Enhanced Absorption and Highly Sensitive Absorption Spectroscopy

PEI Shi-xin, GAO Xiao-ming, CUI Fen-ping, HUANG Wei, SHAO Jie, FAN Hong, ZHANG Wei-jun*

The Environment Spectroscopy Laboratory, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

Abstract Cavity enhanced absorption spectroscopy (CEAS) is a new spectral technology that is based on the cavity ring down absorption spectroscopy. In the present paper, a DFB encapsulation narrow line width tunable diode laser (TDL) was used as the light source. At the center output, the TDL radiation wavelength was $1.573 \mu\text{m}$, and an optical cavity, which consisted of two high reflectivity mirrors (near $1.573 \mu\text{m}$, the mirror reflectivity was about 0.994%), was used as a sample cell. A wavemeter was used to record the accurate frequency of the laser radiation. In the experiment, the method of scanning the optical cavity to change the cavity mode was used, when the laser frequency was coincident with one of the cavity mode; the laser radiation was coupled into the optical cavity and the detector could receive the light signals that escaped the optical cavity. As a result, the absorption spectrum of carbon dioxide weak absorption at low pressure was obtained with an absorption intensity of $1.816 \times 10^{-23} \text{ cm}^{-1} \cdot (\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})^{-1}$ in a sample cell with a length of only 33.5 cm. An absorption sensitivity of about $3.62 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ has been achieved. The experiment result indicated that the cavity enhanced absorption spectroscopy has the advantage of high sensitivity, simple experimental setup, and easy operation.

Keywords Spectroscopy; CEAS; CRDS; TDL; CO₂

(Received Sep. 16, 2004; accepted Jan. 30, 2005)