

文章编号: 1007-5461(2003)03-0292-05

采用扫描谐振腔进行腔内振铃红外吸收光谱研究

谷怀民, 邢 达

(华南师范大学信息光电子科技学院, 广州 510631)

摘 要 提出了一种新型的连续激光振铃吸收光谱方法, 采用由高反射率腔镜组成的谐振腔作气体吸收池, 通过压电晶体对谐振腔以 4 Hz 频率进行扫描调制, 对连续波激发光源在一定光谱范围内以 0.001 Hz 的低重复频率进行同步光谱扫描, 让振铃腔与激光频率形成共振. 通过探测腔模的透射峰光强, 获得光谱信息. 采用该技术在 0.5 mbar 的极低气压下, 探测到 CO_2 在 6537 cm^{-1} 和 6577 cm^{-1} 附近的弱吸收谱线 (10^{-27} - $10^{-26} \text{ cm}^{-1}/(\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})$), 其检测灵敏度远高于常规红外吸收光谱方法, 为气态原子、分子和离子的微量探测提供了高灵敏度的光谱分析方法.

关键词 连续波腔内振铃; 吸收光谱; 扫描谐振腔; CO_2 分子

中图分类号: O431.2 **文献标识码**: A

1 引 言

腔内振铃吸收光谱 (Cavity Ringdown Spectroscopy, CRDS) 是一种采用稳定光学谐振腔作吸收池的光谱测量方法, 可用于测量气态原子、分子、离子和团簇的光谱信息和进行气态样品的微量分析, 具有极高探测灵敏度^[1~6]. 相对于传统的吸收光谱技术而言, CRDS 的优点主要在于: 首先, 它对光源强度起伏不敏感. 第二, 可以获得比传统的吸收光谱方法高得多的探测灵敏度. 在大气光学、环境监控、遥感、高纯气体的微量分析、化学反应动力学研究等领域有重大的应用前景.

通常, 脉冲激光和连续激光 (CW) 都能用于振铃光谱研究, 但脉冲 CRDS 易受到因多模激励而造成的大量噪声的影响, 其光谱分辨率也受激光线宽的限制. 1996 年, 荷兰 Nijmegen 大学的 Richard^[7] 等首次测量了正弦调制的 CW 激光通过振铃腔后所产生的相移, 由相移推导出振铃腔和吸收体的损耗, 获得了 635 nm 附近 O_2 的跃迁光谱.

在 CW-CRDS 研究中, 通常考虑将激光直接锁定到振铃腔腔模, 达到最佳匹配, 但要在长时间内锁定激光和腔模, 难以保证其稳定性. 1997 年, Romanini 等^[8~10] 避开光学锁模问题, 让振铃腔的腔模作扫描, 扫过激光线宽, 当探测到在腔内已建立起足够的光振荡时, 通过声光或电光调制器使入射激光偏转, 记录振铃腔的振荡衰减过程, 得到光谱信息.

我们采用了一种新方法, 通过对振铃腔和激光频率同时以合适的频率加以调制扫描, 用探测到的腔模透射峰代替对腔的振铃时间的探测, 不需采用光开关控制, 实验装置变得更加简单易行, 探测灵敏度也显著提高.

2 理论分析

CRDS 利用一个由两块具有高反射率的腔镜组成的稳定谐振腔, 若腔内没有任何吸收体, 腔的损耗主

基金项目: 广东省自然科学基金团队项目资助课题 (015012)

E-mail: guhm@scnu.edu.cn

收稿日期: 2002-09-09; 修改日期: 2002-10-13

要是由于腔镜的透射和衍射, 若一个激光脉冲注入到该谐振腔中, 它将在腔内来回反射, 腔内光强将逐渐减弱。在一次近似下, 腔内光强是呈指数衰减的。当腔内有吸收体时, 腔的总损耗是腔镜的损耗与吸收体的吸收损耗之和, 若腔长为 L , 腔镜反射率为 R , 则经时间 t 后的总损耗为:

$$(1 - R)\frac{tc}{L} + \alpha(\lambda)L\frac{tc}{L} = [1 - R + \alpha(\lambda)L]\frac{tc}{L},$$

$\alpha(\lambda)$ 为腔内吸收介质的吸收系数。因此腔内光强随时间的变化关系为:

$$I(t) = I_0 \exp[-(1 - R + \alpha(\lambda)L)\frac{tc}{L}]. \quad (1)$$

由此可得腔内光强衰减的时间常数:

$$\tau(\nu) = \frac{L}{c(1 - R + \alpha(\nu)L)}. \quad (2)$$

因此, 根据腔内光强的时间演变特性或时间衰减常数可以导出吸收系数 $\alpha(\lambda)$ 。对于连续波激发光源, 吸收光谱信息可从振铃腔与激光频率形成共振的能量积累的时间参数或腔偏离共振频率后的能量衰减的时间参数中得到, 而腔内形成共振时可以达到的最大光强度直接与振铃腔的振铃时间成比例, 因此, 振铃腔的透射光强可以反映出腔内的吸收信息。对于主动稳定腔, 振铃腔就象是一个理想的 F-P 标准具, 稳态腔的中心模的透过率 T 为^[11]:

$$T(\nu) = \left[1 - \left(\frac{\alpha(\nu)L}{1 - R + \alpha(\nu)L}\right)\right]^2 A. \quad (3)$$

因此, 由振铃腔的透射光强变化, 可以导出腔内吸收体的吸收光谱。

3 实验方法

研究装置如图 1 所示, 激发光源采用可调谐的 Diode 激光 (TDL), 调谐范围: 1510~1580 nm, 可通

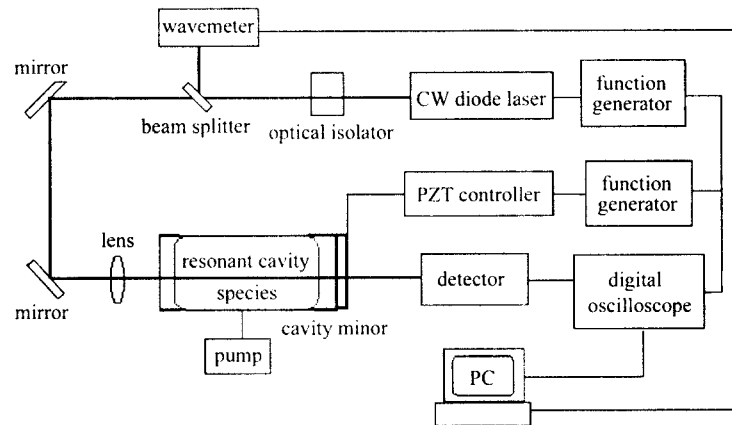


Fig.1 Experimental setup

过压电晶体 PZT 调谐末端镜对激光进行光谱扫描。高质量稳定光学谐振腔由两块平凹镜组成, 反射率 $R \sim 99.995\%$ (在 1530 nm 附近), 振铃腔长 60 cm, 待测气态吸收介质置于谐振腔内。通过压电晶体 PZT 驱动反射镜可对振铃谐振腔进行扫描调制。振铃谐振腔的透射光用 InGaAs 探测器接收, 探测信号同扫描驱动信号一起送入数字示波器进行选择处理, 再通过数据采集卡将信号采集到 PC 机上作进一步的分析。

实验时, 每次让激光频率在一个小范围内 ($\sim 1 \text{ cm}^{-1}$) 以 0.001 Hz 的频率作连续光谱扫描, 同时让振铃谐振腔的腔镜反复作周期性的连续扫描 (4 Hz), 使得振铃腔与 TDL 激光辐射达到共振匹配, 便于振铃

腔内光能量的建立和随后的衰减。振铃腔的腔镜通过采用 PZT 控制, 振铃腔具有很高的精度, 以致即使只有很微小的腔镜位移 (~ 1 nm), 也足以使得这种腔的状态发生变化, 偏离原已建立的共振状态。在振铃腔和激光频率连续扫描过程中, 当振铃腔模与激光频率达到共振匹配时, 在振铃腔内储存了很高的光能量, 因此, 此时腔的透射光很强。而根据方程 (3), 透射光强的大小直接与腔内的吸收特性相关, 能够反映腔内吸收体的吸收信息。但随着激光波长和腔的继续扫描, 腔又立即偏离了原已建立的共振状态, 而输入光又被具有高反射率的振铃腔镜有效地挡住, 因此, 在腔建立共振的过程中, 在腔内储存起来的光能量就会由于腔的透射和损耗而逐步衰减。随着振铃腔和激光频率的继续扫描, 又重新建立新的共振。如此反复, 就可从振铃腔的透射光强变化中得到腔内吸收介质的吸收光谱信息。采用这种方法避免了文献报道的 CW-CRDS 方法中需要采用的电光或声光开关元件^[8,12~15], 也不必相互锁定匹配振铃腔和激光波长, 不需采用特殊稳定的激光器, 整个系统更简单、更稳定可靠。

4 研究结果与分析

对于腔长为 60 cm 的振铃腔, 采用 $R \sim 99.995\%$ 的腔镜, 根据上述理论分析可得振铃腔的透射光强

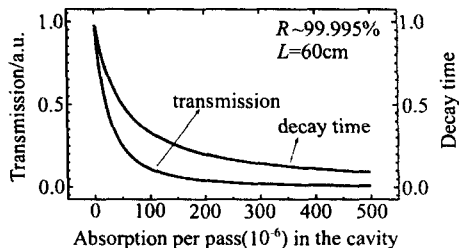


Fig.2 The transmission and ringdown decay time versus intra-cavity absorption per pass

和振铃时间随振铃腔的单程吸收率的变化关系 (图 2)。从图示结果可知, 腔的透射光强与振铃时间具有相同的变化趋势。

在振铃谐振腔内充入 CO_2 气体, 分别保持动态气压为 0.5 mbar, 2 mbar 和 4 mbar, 在一定光谱范围内对激光频率扫描, 扫描重复频率 0.001 Hz。同时让振铃腔以 4 Hz 重复频率作周期性快速调制。

当激光频率同腔的共振频率匹配时, 采集峰值透射光强, 得到不同气压下 CO_2 在 6537 cm^{-1} 附近的吸收光谱 (图 3)。

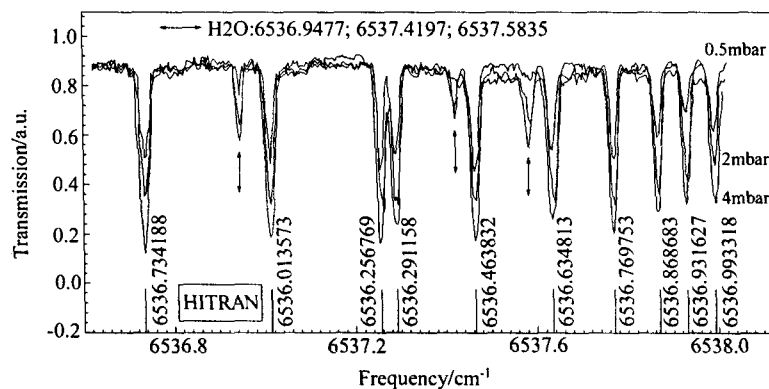


Fig.3 Absorption spectra of CO_2 at different pressure near 6537 cm^{-1}

图 3 结果表明, CO_2 压强越高, 吸收越强, 透射越弱。图中横坐标上用垂直短线标定的谱线位置, 对应于由 Air Force Phillips 实验室的 HITRAN96 光谱数据库预测的 CO_2 在该波段内的吸收谱线 (图中标示的光谱数据省略了小数点前的整数部分 6537), 谱线强度均在 $10^{-26} \text{ cm}^{-1}/(\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})$ 量级, 都是一些很弱的谱线。图中双箭头短线标出的对应于 H_2O 在 6536.9477 , 6537.4197 和 $6537.58352 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收谱线 (根据 HITRAN96 光谱数据标定), 谱线强度约在 $10^{-25} \text{ cm}^{-1}/(\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})$ 量级。图示表明研究结果同 HITRAN96 数据库的数据能够相当精确地吻合, 而且其探测灵敏度比常规吸收光谱方法高得多; 同时还可看出气态分子吸收谱线的碰撞展宽效应, 压强越高, 线宽越宽。

图 4 是将振铃腔内的 CO_2 压强提高到 60 mbar 时, 实验测量得到 CO_2 在 6576 到 6580 cm^{-1} 波段内的吸收谱, 图中横坐标上用双箭头垂直线标出的谱线对应于 HITRAN96 光谱数据库给出的 CO_2 在 6576.1191 cm^{-1} 和 6576.8198 cm^{-1} 处的吸收线 (谱线强度均为 $3.80 \times 10^{-27} \text{cm}^{-1}/(\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})$)。图中单箭头线段标出的谱线对应于 HITRAN96, 预测 H_2O 在该波段内的一些吸收线, 分别为 6577.06383 cm^{-1} ,

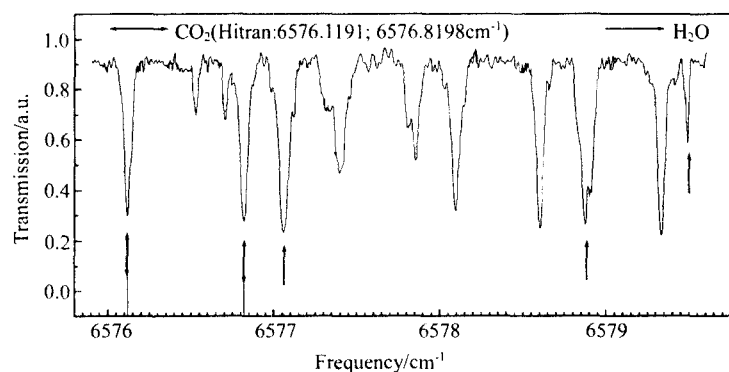


Fig.4 The weak absorption band of CO_2 near 6578 cm^{-1}

6578.87383 cm^{-1} 和 6579.49582 cm^{-1} 。而其它未标明的谱线则是 HITRAN96 未给出的新谱线, 这都是一些相当弱的谱线, 采用通常的吸收光谱方法很难检测得到, 这说明了 CRDS 的确具有比常规吸收光谱方法更高的检测灵敏度。

研究表明, 采用扫描谐振腔的 CW 腔内振铃吸收光谱技术不必采用电光或声光开关元件, 也不必相互锁定振铃腔和激光频率, 整个系统更简单。其探测灵敏度比常规吸收光谱方法高得多, 所得光谱信息准确、可靠, 可以作为测量气态分子吸收特性和进行气态样品微量分析检测的新型光谱测量方法, 具有相当广泛的应用前景。

参 考 文 献

- 1 Berden G, Peeters R, Meijer G. Cavity ring-down spectroscopy: experimental schemes and applications [J]. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 2000, 19(4): 565-607
- 2 Newman S M, Lane I C, Orr-Ewing AJ *et al.* Integrated absorption intensity and Einstein coefficients for the $\text{O}_2 a^1\Delta_g - X^3\Sigma_g^-(0,0)$ transition: a comparison of cavity ringdown and high resolution Fourier transform spectroscopy with a long-path absorption cell [J]. *J. Chem. Phys.*, 1999, 110(22): 10749-10757
- 3 Ball S M, Povey I M, Norton E G *et al.* Broadband cavity ringdown spectroscopy of the NO_3 radical [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2001, 342(1-2): 113-120
- 4 Hahn Jae Won, Yoo Yong Shim, Lee Jae Yong *et al.* Cavity ringdown spectroscopy with a continuous-wave Laser: calculation of coupling efficiency and a new spectrometer design [J]. *Appl. Opt-LP*, 1999, 38(9): 1859-1866
- 5 He Yabai, Orr Brian J. Optical heterodyne signal generation and detection in cavity ringdown spectroscopy based on a rapid swept cavity [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2001, 335(3-4): 215-220
- 6 He Yabai, Orr Brian J. Ringdown and cavity-enhanced absorption spectroscopy using a continuous-wave tunable diode laser and a rapidly swept optical cavity [J]. *Chem. Phys. Lett.* 2000, 319(1-2): 131-137
- 7 Richard E, von Gert H, Giel B *et al.* Phase shift cavity ring down absorption spectroscopy [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1996, 262 (1-2): 105-109
- 8 Romanini D, Kachanov A A, Sadeghi N *et al.* CW cavity ring down spectroscopy [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1997, 264(3-4): 316-322

- 9 Romanini D, Kachanov A A, Stoeckel F. Diode laser cavity ring down spectroscopy [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1997, 270(5-6): 538-545
- 10 Romanini D, Kachanov A A, Stoeckel F. Cavity ringdown spectroscopy: broad band absolute absorption measurements [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1997, 270(5-6): 546-550
- 11 O'Keefe Anthony, Scherer James J, Paul Joshua B. CW integrated cavity output spectroscopy [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1999, 307(5-6): 343-349
- 12 He Y, Hippler M, Quack M. High-resolution cavity ring-down absorption spectroscopy of nitrous oxide and chloroform using a near-infrared cw diode laser [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1998, 289 (5-6): 527-534
- 13 Levenson M D, Paldus B A, Spence T G *et al.* Optical heterodyne detection in cavity ring-down spectroscopy [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1998, 290(4-6): 335-340
- 14 Levenson M D, Paldus B A, Spence T G *et al.* Frequency-switched heterodyne cavity ringdown spectroscopy [J]. *Opt. Lett.*, 2000, 25(12): 920-922
- 15 Ye J, Hall J L. Cavity ringdown heterodyne spectroscopy: high sensitivity with microwatt light power [J]. *Phys. Rev. A*, 2000, 61(6): 061802

High Sensitivity Continuous-wave Cavity Ring-Down Infrared Spectroscopy Based on a Rapidly Swept Cavity

Gu Huaimin, Xing Da

(Institute of Laser Life Science, South China Normal University, Guangzhou 510631 China)

Abstract A novel advanced approach to continuous-wave cavity ring-down spectroscopy (CW-CRDS) based on a rapidly swept cavity is described, in which an optical cavity with super-high reflectivity cavity mirrors is used as a gaseous species pool of absorption spectra. The cavity is swept by PZT at 4 Hz repetition rate to shift the frequency of optical radiation stored in the cavity. A continuous-wave tunable diode laser frequency is synchronously scanned over a small range ($\sim 1 \text{ cm}^{-1}$) at a low repetition rate. The transmitted cavity mode peaks are recorded. Absorption spectrum data is extracted from the envelope of the transmitted cavity mode peaks. High sensitivity absorption spectra of low CO_2 content of 0.5 mbar near 6537 cm^{-1} and the weak absorption band ($\sim 10^{-27} \text{ cm}^{-1}/(\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})$) near 6577 cm^{-1} were recorded using the novel scheme. The detection sensitivity is much higher than that of traditional absorption spectroscopy technique. It provides a novel, high-sensitivity, effective method for absorption spectrum measurements and microanalysis of gaseous species.

Key words CW cavity ring-down; absorption spectroscopy; swept cavity; CO_2 molecule

谷怀民 (1966 -), 男, 华南师范大学副教授, 博士后, 主要从事激光光谱、激光技术及激光生命科学研究。