

# 用高灵敏度激光腔内吸收光谱方法研究 分子高振动态的高分辨光谱

王效刚 胡水明 程继新 杨生福 朱清时

(中国科学技术大学化学物理系 合肥 230026)

**提要** 描述了激光腔内吸收光谱的工作原理并通过建立的光谱仪对这种方法的可靠性作了探讨。实验表明光谱仪的探测灵敏度极限可达  $10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ 。用该光谱仪测量和分析了 HDO 分子的 (500) 带高分辨振转光谱, 拟合得到了振转参数。

**关键词** 激光腔内吸收光谱, 连续染料激光, 环形腔, 高振动态的振转光谱

## 1 引言

自从激光腔内吸收激光光谱 (ICLAS) 技术被发现以来<sup>[1~3]</sup>, 已被广泛应用于探测气体、液体、火焰以及等离子体中的原子和分子的极弱的吸收<sup>[4~6]</sup>, 其中的一个主要应用是研究分子高振动态的高分辨光谱<sup>[7]</sup>。它的最主要的特征是具有极高的灵敏度, 可以检测出少量分子的微弱的光谱吸收, 同时又可以对样品的吸收系数进行直接测量。它的原理是, 当腔内吸收物质的吸收线宽远大于多模激光场的单个模宽而又远小于激光场所有模式的总宽时, 激光场输出的光谱将是一个以光场的宽带增益曲线为基线的吸收谱, 并且吸收满足 Beer-Lambert 定律。由于吸收池被置于腔内, 使得其等效的吸收长度可轻易达到数十乃至数百公里长, 这就使此实验方法具有极高的灵敏度, 可以探测到分子极弱的高泛频跃迁。

本文将简单给出 ICLAS 的工作原理并描述实验装置以及对 ICLAS 强度测量的实验验证。实验表明, 这套 ICLAS 光谱仪的探测灵敏度极限达到了  $10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ 。最后将给出用这套装置测得的 HDO 分子 (500) 带高分辨振转光谱、光谱跃迁的归属以及拟合的振转参数。

## 2 工作原理

ICLAS 的工作原理是, 把吸收样品放入一个连续多模的宽带激光腔内时, 由于与频率有关的样品的吸收, 使得一些模式的损耗增大, 模式的强度降低, 从而得到了以宽带激光的发射光谱为基线的吸收线。通过解关于光子数和增益介质上能级布居数的速率方程组, 可以得到在激光开始起振后  $t_s$  时刻的多次平均的光强表达式<sup>[8]</sup>

\* 国家自然科学基金和攀登计划资助项目。

收稿日期: 1996-09-27; 收到修改稿日期: 1997-01-28

$$I(\sigma, t_q) = \frac{I_t}{\Delta\sigma_0} \left( \frac{\Gamma t_q}{\pi} \right)^{1/2} \exp \left[ - \left( \frac{\sigma - \sigma_0}{\Delta\sigma_0} \right)^2 \Gamma t_q \right] \exp[-a(\sigma)ct_q] \quad (1)$$

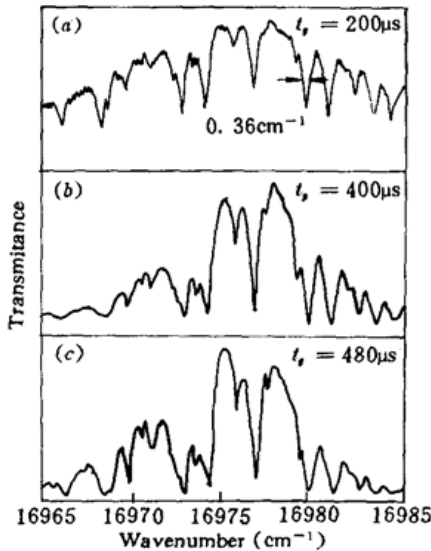


图 1 室温下,使用 R6G 染料,用机械斩波器代替 AOM<sub>1</sub>,在 16977 cm<sup>-1</sup> 附近测得的不同 t<sub>q</sub> 时间下大气中水蒸气的高分辨吸收光谱。可以看到,基线的宽度和高度及吸收深度与 t<sub>q</sub> 的关系符合(1)式。图(b)和(c)中的某些强水线已经吸收饱和

Fig. 1 The high-resolution absorption spectra of the atmospheric water vapor around 16977 cm<sup>-1</sup> with different t<sub>q</sub>. It is obtained at room temperature by replacing AOM<sub>1</sub> with a mechanical chopper and using Rhodamine 6G dye. The variation of baseline width and height, and the absorption depth with respect to t<sub>q</sub> agrees with Exp. (1). Some strong water lines in (b) and (c) are saturated

式中  $\Gamma = 1/T$ ,  $T$  为腔内光子的寿命,  $\sigma$  为频率,  $\sigma_0$  为激光增益中心的频率,  $\Delta\sigma_0$  为激光发射光谱的带宽,  $c$  为光速,  $a(\sigma)$  为样品的吸收系数,  $I_t = \int_0^\infty I(\sigma, t_q) d\sigma$  为没有样品吸收时的总积分强度, 即  $I(\sigma, t_q)$  的表达式中的最后一项需去掉。式中第一个指数函数给出了 Gauss 形的激光发射曲线, 其高度正比于  $\sqrt{t_q}$ , 宽度反比于  $\sqrt{t_q}$ , 染料激光发射谱的宽度在几百微秒时一般为 20 cm<sup>-1</sup> 左右, 可以作为一个较宽的基线(见图 1), 而第二个指数函数是一个满足 Beer-Lambert 定律的吸收项, 由于激光两次通过吸收池, 所以等效吸收长度  $L_{eff} = 2ct_q d/D$ , 其中  $d$  和  $D$  分别为吸收池长和总腔长,  $L_{eff}$  随  $t_q$  线性增加, 直到其上限时间, 也就是说, 若  $t_q = 1$  ms 和  $2d/D = 1/3$ , 那么等效吸收长度将达到 100 km。这也就是为什么 ICLAS 有很高的探测灵敏度的原因。

### 3 实验装置

图 2 给出了 ICLAS 装置的构型, 其中, FM<sub>1</sub> 和 FM<sub>2</sub> 是球面镜, HR<sub>1</sub>, HR<sub>2</sub> 和 HR<sub>3</sub> 是高反射平面镜, OC 是输出镜, P<sub>1</sub> ~ P<sub>4</sub> 是调谐用的一组棱镜, FR 是法拉第旋光体(菱形, 厚 1 cm), 置于一个环型永久磁铁的中间, 并与激光成 Brewster 角。激光两次通过吸收池以增加吸收长度。整套装置被置于一个气垫平台上以隔除振动。连续染料激光由一台 Coherent 公司产的 Innova70-5 型 Ar<sup>+</sup> 激光器进行泵浦, Ar<sup>+</sup> 激光是水平偏振, 最大输出功率为 5 W。t<sub>q</sub> 时间由两个声光调制器(AOM)的配合来控制, 染料激光器的输出光进入光栅光谱仪, 由一块 1024 像素的光二极管阵列(CCD)记录并将数据送入在线的微机。

激光腔内的任意两个平行面, 或者由于两个不平行表面的散射光(由灰尘或划伤产生)的轴向分量的干涉形成的偶然标准具, 会产生一种“标准具效应”<sup>[9]</sup>, 叠加到增益曲线上, 当自由光谱范围

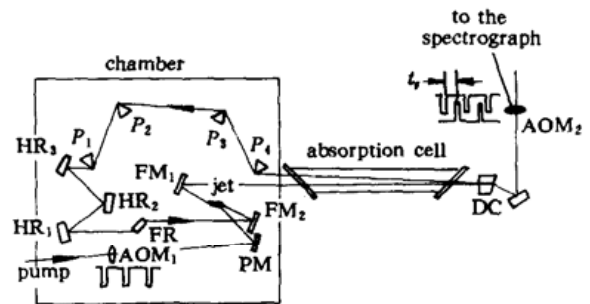


图 2 单向环形染料 ICLAS 实验装置图  
Fig. 2 The schematic diagram of the spectrometer for intracavity laser absorption spectroscopy (ICLAS)

(FSR)与吸收峰宽接近时,会掩盖吸收峰。为避免前者,所有的高反镜的反射膜基底有一定的倾角;输出镜用 1 cm 厚且背后切成 Brewster 角的柱型镜;吸收池(57 cm 长)两端是呈 Brewster 角放置的厚约 1 cm 的玻璃窗片(K9 光学玻璃),窗片的两面有约  $0.5^\circ$  的倾角。以上凡是成 Brewster 角的光学件,均至少有 1 cm 厚,是为了使前后表面反射的光束不重合,以避免“标准具效应”。

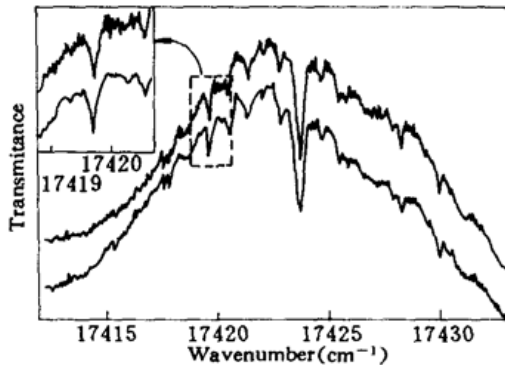


图 3 用 RGG 染料和积分谱方法 ( $t_i = 500 \mu\text{s}$ )记录的  $\text{C}_2\text{H}_2$  ( $100 \times 133.3 \text{ Pa}$ )光谱,图中的上下两个谱分别是轻敲输出镜前后记录的

Fig. 3 The spectra of  $\text{C}_2\text{H}_2$  ( $100 \times 133.3 \text{ Pa}$ ) recorded by using Rhodamine 6G dye and the approach of integrated spectrum ( $t_i = 500 \mu\text{s}$ ). The upper and lower traces are obtained with and without knocking slightly the output coupler, respectively. From the enlarged diagram, the  $0.07 \text{ cm}^{-1}$  period of parasitic etalon fringes is clearly demonstrated

实验中,仍然可以看到由“标准具效应”造成的光谱有比较严重的“抖动”现象,通过轻轻敲击输出镜,可以很好地抑制这种效应<sup>[9]</sup>。图 3 给出了采取这种措施前后所得到的光谱,可看出有很明显的效果。由于“标准具效应”产生的“抖动”周期约为  $0.07 \text{ cm}^{-1}$ ,相当于标准具厚度为 7 cm,所以可以判断这种抖动是输出镜和吸收池的右窗片组成的偶然标准具产生的。

染料激光腔是单向环形腔结构,早期的 ICLAS 实验一般采用驻波腔,环形腔和驻波腔相比,腔内噪声降低,而且  $t_i$  的上限也要高至少一个量级,因此灵敏度有很大改善<sup>[10]</sup>。为实现光的单向,采用了以下方案:法拉第旋光体使光的偏振面旋转一个角度  $\theta$ ,旋转的方向与光的方向无关, $\theta$  与磁场强度成正比,而磁场强度可通过平移环型磁铁改变;同时让  $\text{HR}_1$  略高于其它镜子所在的平面,从而补偿一个方向的光的偏振面旋转<sup>[11]</sup>,实现单向激光。一般的商品化激光器都采用一片旋光晶体来补偿法拉第偏转,但是由于

“标准具效应”而不能用在装置上。环形腔的总光学长度大约为 3 m,这使得多模激光的模间隔只约为 100 MHz ( $0.003 \text{ cm}^{-1}$ ),激光的中心频率和光谱范围是由染料的增益和各个镜面的反射率等因素决定的,光谱宽度一般为  $20 \text{ cm}^{-1}$ ,而一个完整的振动带大约有  $200 \text{ cm}^{-1}$  宽,所以我们通过在一组 4 个色散棱镜中间移动挡光物(如圆柱)来调谐,把得到的光谱连接起来,从而得到一个完整的光谱。

$t_i$  由两个 AOM 控制。AOM<sub>1</sub> 对泵浦光进行斩波,从而控制对染料的开始激发时间,AOM<sub>2</sub> 则在开始激发后的  $t_i$  时刻在一个很短的时间间隔内 ( $\ll t_i$ ) 把输出光偏折送入光栅光谱仪。靠一个波形发生器产生两个延迟 ( $t_i$ ) 可调的脉冲来控制这两个 AOM(见图 2)。由于未找到一个合适的高效率的 AOM,我们实际用一个机械斩波器来代替 AOM<sub>1</sub>,用它自身的输出脉冲触发波形发生器,靠波形发生器在给定的  $t_i$  时间后再输出另一个短的方波去控制 AOM<sub>2</sub>,以起到控制  $t_i$  时间的作用。但由此带来的坏处是由于机械斩波器斩波时会有一较长的上升时间,将可能导致波形发生器显示的  $t_i$  时间值与真实值之间有一个系统的偏离,在下面的实验中再讨论到这个问题。当实验中并不关心谱线的确切强度,而主要关心谱线的位置时,为提高探测效率,缩短测量时间,撤去 AOM<sub>2</sub>,只用机械斩波器进行斩波,这样得到的光谱相当于是斩波的半

周期中对  $t_g$  时间的一个积分谱, 积分谱的强度  $I_{in}(\sigma, t_g) = \int_0^{t_g} I_0(\sigma, t) dt$ , 它对光谱线的线型和强度会产生一定的畸变, 简单的积分表明, 当吸收线的强度不很大,  $t_g$  时间不很长时, 用它所得到的  $L_{eff}$  和  $t_g$  仍然近似满足线性关系(见图 5)。

ICLAS 的分辨率由光栅光谱仪的分辨率所决定。我们所用的光栅光谱仪是一种可多次通过的构型(实验中设为两次), 内有一块 75 l/mm, 以 64° 闪耀角工作在干涉级 40 附近的反射光栅, 分辨本领为 600000, 相当于波长为 600 nm 时, 分辨率为 0.028  $\text{cm}^{-1}$ 。它不能分辨多模染料激光的相邻模(约 0.003  $\text{cm}^{-1}$ ), 但在这个波段, 这一分辨率已经小于一般分子的 Doppler 线宽。在光谱仪的焦平面上, 用一个长 13 mm, 共 1024 个线性光二极管列来探测光谱, 为了去掉随机噪声, 光谱被重复探测数千次并平均后记录到微机上。

由于光腔暴露在大气中, 所以在记录光谱时可能会把大气的吸收谱也叠加在其中, 在 590 nm 附近, 主要是大气中水蒸气的贡献, 这使我们可以很方便地利用水的标准谱数据来进行定标。但在一些波段, 这些吸收线很可能很强而掩盖掉吸收池中样品的吸收, 这时我们向有机玻璃腔(见图 2)中吹干燥的氮气, 数分钟后, 大气吸收的谱线强度将明显下降。在有些波段, 这些大气吸收线又可能过于稀疏而难以用来精确定标, 这时我们在输出镜后(腔外)放一个碘蒸气池, 利用碘分子的吸收线来帮助定标。

#### 4 ICLAS 光谱仪性能的实验验证

由于谱线的展宽, 实际测到的吸收线强度应由(1)式变为

$$I(\sigma, t_g) = I_0(\sigma, t_g) \exp[-2a(\sigma)ct_g/d/D] \otimes f_{app} \quad (2)$$

其中 
$$I_0(\sigma, t_g) = \frac{I_t}{\Delta\sigma_0} \left( \frac{\Gamma t_g}{\pi} \right)^{1/2} \exp\left[ - \left( \frac{\sigma - \sigma_0}{\Delta\sigma_0} \right)^2 \Gamma t_g \right] \quad (3)$$

$$a(\sigma) = kN\phi(\sigma) \quad (4)$$

$\otimes$  表示卷积,  $f_{app}$  为仪器展宽函数, 通过测量 He-Ne 激光的线型,  $f_{app}$  可以用 0.025  $\text{cm}^{-1}$  (FWHM, 下同) 的高斯线型描述;  $k$  为吸收强度(单位为  $\text{molecule}^{-1} \cdot \text{cm}$ ),  $N$  为分子数密度(室温下湿度为 55%,  $N = 3.1 \times 10^{17} \text{ molecule/cm}^3$ ),  $\phi(\sigma)$  为归一化的 Voigt 线型, 即由压力展宽、Doppler 展宽和寿命展宽综合决定的线型。

首先, 我们记录了不同的  $t_g$  时间下大气中水蒸气的一段高分辨吸收光谱, 如图 1。我们选取其中的一条水线(16981.26  $\text{cm}^{-1}$ ), 测量不同  $t_g$  时刻谱线中心的吸收峰高  $I(0, t_g)$  和基线高  $I_0(0, t_g)$ , 画出  $\ln(I_0/I)$  与  $t_g$  的关系图(图 4), 发现其呈很好的线性关系。从图 1(a) 看到(图 1(b) 和图 1(c) 的该水线已饱和)实验测得的线宽为 0.36  $\text{cm}^{-1}$  (主要由大气的压力展宽造成, 因为 Doppler 展宽仅为 0.047  $\text{cm}^{-1}$ ) 远大于仪器展宽, 所以可以忽略仪器展宽, 由(2)式得到

$$\ln[I_0(0, t_g)/I(0, t_g)] = 2kN\phi(0)cd/Dt_g \quad (5)$$

所以由图 4 直线的斜率, 从水的标准谱<sup>[12]</sup>中得到的该水线强度  $k = 1.82 \times 10^{-24} \text{ molecule}^{-1} \cdot \text{cm}$  及其它实验参数, 可得到  $\phi(0) = 0.83 \text{ cm}$ 。

图 4 拟合出的直线交  $t_g$  时间轴于约  $t_g = 50 \mu\text{s}$  处, 这是由于机械斩波器的上升沿导致的, 因为我们把泵浦光的强度定在比使染料激光腔起振的阈值约高 1/10 的地方, 所以实际上  $t_g$  应该从这个上升沿的接近平台处开始计时才对, 故而导致实际的  $t_g$  时间要比波形发生器显示出来的短一些。

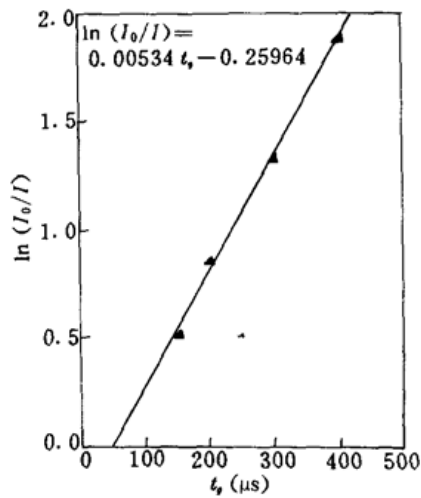


图 4 图 1 中的一条水线(16981.26 cm<sup>-1</sup>)的强度与  $t_s$  的关系

Fig. 4 Variation of  $\ln(I_0/I)$  versus  $t_s$  for a water line at 16981.26 cm<sup>-1</sup> with intensity  $k = 1.82 \times 10^{-24}$  molecule<sup>-1</sup> · cm. The fitted slope is 0.00534 (21)/ $\mu$ s

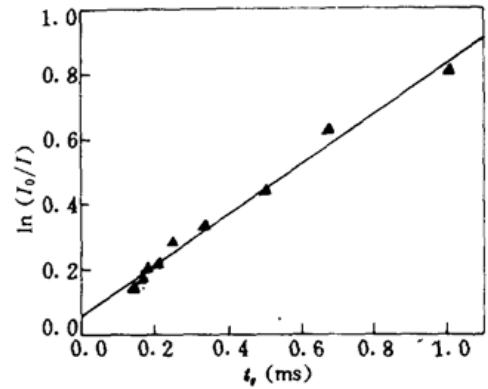


图 5 用 R6G 染料和积分谱方法测量的一条水线(17017.64 cm<sup>-1</sup>)的吸收深度与斩波半周期的关系

Fig. 5 Variation of  $\ln(I_0/I)$  versus half chopping period for a water line at 17017.64 cm<sup>-1</sup> recorded by using Rhodamine 6G dye and the approach of integrated spectrum. The data can still be fitted with a linear relation

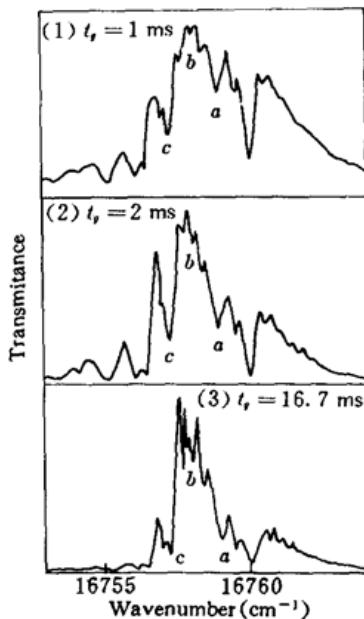


图 6 使用 R6G 染料和积分谱方法观测到的 16758 cm<sup>-1</sup> 附近大气中的水蒸气的吸收谱

Fig. 6 The spectra of atmospheric water lines around 16758 cm<sup>-1</sup> recorded by using Rhodamine 6G dye and the approach of integrated spectrum. The absorption coefficient of the weakest  $b$  line is approximately  $1 \times 10^{-9}$  cm<sup>-1</sup>. Divided by its signal-to-noise ratio the absorption coefficient yields the detection limit of the present setup reaching  $10^{-10}$  cm<sup>-1</sup> (See text for the details)

由于采用环形腔结构,  $t_s$  有较大的上限时间。图 5 是用积分谱的方法(以机械斩波器代替 AOM<sub>1</sub>, 撤除 AOM<sub>2</sub>)测量的大气中水蒸气的一条吸收线作的不同积分  $t_s$  时间下的  $\ln(I_0/I)$  对斩波半周期时间变化关系图。从中可看出, 直到斩波半周期时间超过 1 ms, 线性仍保持得较好。

最后, 通过实验定出了我们这台谱仪的极限灵敏度。图 6 是在 16758 cm<sup>-1</sup> 附近用积分谱方法观测到的大气中的水蒸气的吸收谱, 图 6 (1), (2) 和 (3) 对应的  $t_s$  时间分别为 1 ms, 2 ms 和 16.7 ms (可发现此时  $L_{eff}$  对  $t_s$  的线性关系已显然不再满足, 但是吸收仍是随  $t_s$  时间的增大而增强的), 由于积分谱改变了谱线形状, 谱线的吸收系数不能用图 4 的方法计算。但是由于水线的压力展宽和 Doppler 展宽在图 1 和图 6 的实验中变化很小, 所以 Voigt 线型的  $\phi(0) = 0.83$  cm。吸收系数可以通过 (5) 式得到。图 6 中  $a$  线的吸收强度为  $5.5 \times 10^{-26}$  molecule<sup>-1</sup> · cm<sup>[12]</sup>, 吸收系数  $\alpha = 1.4 \times 10^{-8}$  cm<sup>-1</sup>,  $a$  和  $c$  之间的水线在水的标准谱中<sup>[12]</sup> (用傅里叶变换光谱仪结合总吸

收长度 434 m 的多次反射吸收池测量)没有,说明我们的仪器的灵敏度更高,其中标号为 *b* 的水线的吸收要比 *a* 弱 10 倍以上,即其吸收系数  $\approx 1 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ ,图 6(3)中吸收线 *b* 的吸收深度约为 20%,而该谱的噪声水平约为 3%左右。因此,我们这台环形腔的 ICLAS 谱仪所能探测到的最弱的吸收极限可达  $10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ 。

## 5 HDO(500)高分辨振转光谱的测量

HDO 分子是人们进行选键化学尝试的第一个在实验中成功的例子<sup>[13]</sup>,引起了人们对这一分子的很大关注。人们曾用傅里叶变换光谱等方法得到过这个分子的基频和低泛频光谱<sup>[14]</sup>, Bykov 等人<sup>[14]</sup>用激光腔内光声光谱法作出了 HDO(500)带的高分辨振转光谱,简正振动量子数 ( $\nu_1, \nu_2, \nu_3$ ) 中,  $\nu_1$  是 OH 伸缩振动,  $\nu_2$  是弯曲振动,  $\nu_3$  是 OD 伸缩振动。为了全面考验我们这套谱仪的性能,重复记录了 HDO(500)的高分辨振转光谱。

用  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{D}_2\text{O}$  等量混合,在温水浴中充分反应形成  $\text{H}_2\text{O}:\text{D}_2\text{O}:\text{HDO}=1:1:2$  的混合液体,其在室温下的饱和蒸气作为样品,用其中  $\text{H}_2\text{O}$  的吸收线来校准,使用 R6G 染料在  $16920 \text{ cm}^{-1}$  附近,在取积分时间  $t_i$  为  $250 \mu\text{s}$  的条件下,观测到了 HDO(500)带的高分辨泛频振转光谱。利用基态并合差的方法(基态常数取自文献[13]),我们对得到的谱线作了归属,将观测到的 HDO 的 164 条谱线中的 149 条归属为 *a* 型带跃迁,另 15 条则属于一个弱得多的 *b* 型带,*b* 型带的跃迁要比 *a* 型带跃迁弱一个量级,这和 Bykov 等人的结果<sup>[14]</sup>是一致的。利用这些谱线我们得到了(500)态的 60 个转动能级,其中  $J$  最大到 11,  $K_a$  最大到 6。并用最小二乘法拟合得到的能级。拟合中使用 Watson 型振转哈密顿量<sup>[15]</sup>:

$$\begin{aligned}
 H = E + [A - 1/2(B + C)]J_z^2 + 1/2(B + C)J^2 - D_K J_z^4 - D_{JK} J_z^2 J^2 - D_J J^4 + \\
 1/2(B - C)(J_x^2 - J_y^2) - \delta_K \{J_z^2, (J_x^2 - J_y^2)\}_+ - 2\delta_J (J_x^2 - J_y^2) J^2 + H_K J_z^6 + H_{KJ} J_z^4 J^2 + \\
 H_{JK} J_z^2 J^4 + H_J J^6 + h_K \{J_z^2, (J_x^2 - J_y^2)\}_+ + h_{JK} \{J_z^2, (J_x^2 - J_y^2)\}_+ J^2 + 2h_J (J_x^2 - J_y^2) J^4 + \dots
 \end{aligned}
 \tag{6}$$

其中  $\{J_x, J_z\} = J_x J_z + J_z J_x$ 。拟合得到的振转参数列在表 1 中。

表 1 HDO 分子(500)带的振转参数 ( $\text{cm}^{-1}$ )

Table 1 The vibration-rotation parameters of HDO (500) band (in  $\text{cm}^{-1}$ )

$E_r$	16920.0109(41)	$D_J \times 10^4$	4.421(30)
$A$	18.5177(14)	$H_K \times 10^4$	0.251(21)
$B$	9.04426(39)	$d_i \times 10^3$	1.519(33)
$C$	6.01407(24)	$d_J \times 10^4$	1.445(16)
$D_K \times 10^3$	8.259(98)	$h_K \times 10^4$	0.236(26)
$D_{JK} \times 10^4$	0.89(21)	$a$	0.011

和 Bykov 等人<sup>[14]</sup>的测量相比较,二者的灵敏度相近( $< 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ ),但我们仍可以通过增加  $t_i$  时间的方法进一步提高(若过高,激光的带宽将会过窄而使用水线定标的方法变得很困难);Bykov 等人因使用的是单频激光扫描的方法,故而有较高的分辨率( $0.005 \text{ cm}^{-1}$ );从得到的振转参数看,我们得到的振转参数和[14]的结果基本符合。这些结果表明了我们这套光谱仪的工作是可靠的。

致谢 感谢法国傅里叶大学 A. A. Kachanov 博士对本工作的帮助。



## 参 考 文 献

- 1 L. A. Pakhomycheva, E. A. Sviridenkov, A. F. Suchkov *et al.*. Line structure of the generation spectra of lasers with inhomogeneous broadening of the amplification line. *JETP Lett.*, 1970, 12 : 43
- 2 N. C. Peterson, M. J. Kurylo, A. M. Bass *et al.*. Enhancement of absorption spectra by dye laser quenching. *J. Opt. Soc. Am.*, 1971, 61 : 746
- 3 T. W. Hänsch, A. L. Schawlow, P. E. Toschek. Ultrasensitive response of a cw dye laser to selective extinction. *IEEE J. Quant. Electr.*, 1972, QE-8 : 802
- 4 F. Stoeckel, M. D. Schuh, N. Goldstein *et al.*. Time resolved intracavity laser spectroscopy 266 nm photodissociation of acetaldehyde vapor to form HCO. *Chem. Phys.*, 1985, 95 : 135
- 5 S. J. Harris. Intracavity laser spectroscopy; an old field with new prospects for combustion diagnostics. *Appl. Opt.*, 1984, 23 : 1311
- 6 D. C. Miller, J. J. O. Brien, G. H. Atkinson. In situ detection of  $\text{BH}_2$  and atomic boron by intracavity laser spectroscopy in the plasma dissociation of gaseous  $\text{B}_2\text{H}_6$ . *J. Appl. Phys.*, 1989, 65(7) : 2645
- 7 A. Campargue, F. Stoeckel, M. Chenevier. High-sensitivity intracavity laser spectroscopy—applications to the study of overtone transitions in the visible range. *Spectrochim. Acta Rev.*, 1990, 13(1) : 69
- 8 V. R. Mironenko, V. I. Yudson. Quantum statistics of multimode lasing and noise in intracavity laser spectroscopy. *Sov. Phys. JETP.*, 1980, 52 : 594
- 9 P. Vujkovic Cvijin, W. K. Wells, D. A. Gilmore *et al.*. Finge pattern suppression in intracavity laser spectroscopy. *Appl. Opt.*, 1992, 31(27) : 5779
- 10 A. A. Kachanov, T. V. Plakhotnik Kachanov. Intracavity spectrometer with a ring travelling wave dye laser reduction of detection limit. *Opt. Commun.*, 1983, 47 : 257
- 11 F. Biraben. Efficacité des système unidirectionnels utilisables dans les lasers en anneau. *Opt. Commun.*, 1979, 29 (3) : 353
- 12 C. Camy-Peyret, J.-M. Flaud, J.-Y. Mandin *et al.*. The high-resolution spectrum of water vapor between 16500 and 25250  $\text{cm}^{-1}$ . *J. Mol. Spectrosc.*, 1985, 113 : 208
- 13 N. Papineau, C. Camy-Peyret, J.-M. Flaud *et al.*.  $2\nu_2$  and  $\nu_1$  bands of  $\text{HD}^{16}\text{O}$ . *J. Mol. Spectrosc.*, 1982, 92 : 451
- 14 A. D. Bykov, V. A. Kapitanov, O. V. Naumenko *et al.*. The laser spectroscopy of highly excited vibrational states of  $\text{HD}^{16}\text{O}$ . *J. Mol. Spectrosc.*, 1992, 153 : 197
- 15 J. K. Watson. Aspects of quartic and sextic centrifugal effects on rotational energy levels. in J. R. Durig Ed., *Vibrational Spectra and Structure*, Amsterdam:Elsevier, 1977, 6 : 1

## High-resolution Spectroscopy of Molecular Highly Excited Vibrational States by High-sensitive Intracavity Laser Absorption Spectrometer

Wang Xiaogang Hu Shuiming Cheng Jixin Yang Shengfu Zhu Qingshi  
(Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230036)

**Abstract** The present study describes the principle and performance of the intracavity laser absorption spectrometer. It was shown that the detection limit of this setup reaches  $10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ . The vibration-rotation spectrum of HDO (500) band was recorded by ICLAS and analysed, yielding a set of vibration-rotation parameters.

**Key words** ICLAS, cw dye laser, ring laser, vibration-rotation spectrum of highly excited vibrational states