

用傅里叶变换光谱法记录激光腔内 吸收光谱的研究

林 海 王效刚 杨生福 胡水明 朱清时

(中国科学技术大学选键化学开放研究实验室 合肥 230026)

提要 介绍了初步建立起来的傅里叶变换激光腔内吸收光谱仪(FT-ICLAS)装置,讨论了这一探测分子光谱学的方法相对于传统的光栅光谱的激光腔内吸收光谱方法的优点。

关键词 激光腔内吸收光谱,傅里叶变换光谱,时间分辨谱

1 引 言

激光腔内吸收光谱(ICLAS)自从被发现以来^[1-3],被广泛应用于探测气体、液体和等离子体中原子与分子的极弱的吸收^[4-6]。由于样品吸收池置于激光腔内,使得其等效吸收长度很容易就达到数十甚至数百公里,从而使它具有极高的灵敏度。但由于通常使用光栅光谱仪作色散装置,因此它的谱分辨率不高。傅里叶变换光谱(FTS)是一种被广泛应用的高分辨光谱技术^[7,8],具有多频道和高通量的特点,测量快速、方便。近年来,时间分辨的傅里叶变换光谱方法也取得了进展。将激光腔内吸收光谱方法和傅里叶光谱方法联用,既能够利用激光腔内吸收光谱方法所具有的高灵敏度的优点,又可以发挥傅里叶变换光谱的多频道、高通量、高分辨率、高测量准确度的特点,是一种极有发展前途的探测分子光谱的方法。过去有这方面工作的报道^[9],但是分辨率不高(0.12 cm^{-1})。本文报道了将激光腔内吸收光谱仪和傅里叶吸收光谱仪联用的阶段性研究成果,还将讨论这种方法相对于一般的激光腔内吸收光谱方法的优点。

2 实验装置及结果

文献[10]介绍了本实验室的环形染料激光腔内吸收光谱仪,本文又建立起驻波钛宝石激光腔内吸收光谱仪。它们的工作原理是相同的,即把吸收样品放入一个宽带增益的激光腔内时,由于在某些频率上样品的吸收,使得这些频率的增益减少,激光强度降低,从而得到了以激光的宽带增益曲线为基线的吸收线。

激光腔内吸收光谱仪装置的钛宝石激光器由一台 Coherent 公司产的 Innova70-5 型 Ar^+ 激光器泵浦。钛宝石激光器的输出光如果不引至傅里叶变换光谱仪,则可引至光栅光谱仪,由一块 1024 像素的光二极管列(CCD)记录并将数据送入在线的微机。所用的光栅光谱仪内有一块每毫米 75 槽/刻线,以 64° 闪耀角工作在干涉级 40 附近的反射光栅,光被光栅反射两次,分

辨本领为 600 000, 相当于波数为 12 500 cm^{-1} 时, 分辨率为 0.02 cm^{-1} 。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。

用光栅光谱仪作为探测部分时, 从钛宝石激光器开始激发到输出光送入光谱仪探测部分的时间间隔 t_g 由两个声光调制器(AOM)控制。AOM₁ 对泵浦光进行斩波, 从而控制钛宝石激光的开始激发时间, AOM₂ 则在激发后的 t_g 时刻在一个很短的时间间隔内 ($\ll t_g$) 把输出光偏折送入光谱仪探测部分。靠一个信号发生器产生两个延迟相对可调的脉冲来控制这两个 AOM。若撤去 AOM₂, 得到的光谱则相当于一个由 AOM₁ 控制的钛宝石激光出光时间 t_g 内的积分谱, 它对光谱线的线型和强度会产生一定的畸变, 但不影响谱线位置^[10]。实验中由于 AOM₁ 的质量不高, Ar⁺ 激光被偏折后光束质量下降, 所以我们用机械斩波器(SRS 公司的 SR540)代替 AOM₁。

图 1 (a) 展示了用傅里叶变换光谱仪代替光栅光谱仪作为探测部分时这两套仪器联用的构型(用机械斩波器斩波)。虽然 AOM₂ 被撤去, 但是由于傅里叶变换光谱仪的采样保持器的开门时间 t_s 很短, 只有 1 μs , 远远小于 t_g (我们的实验中是几百微秒), 因此测到的光谱不是积分谱, 而是时间分辨谱。这时采样保持器起了 AOM₂ 的作用。实验中, 傅里叶变换光谱仪是 Bruker 公司生产的 IFS120HR 型, 其分辨能力优于 10^6 , 最高分辨率达到 0.0018 cm^{-1} , 波数绝对精度为 $5 \times 10^{-7} \text{cm}^{-1}$ 。钛宝石激光器的输出光经过一高反射平面镜 PM 的反射, 从光源室的外光源窗口进入 IFS120HR 的光路系统。由于钛宝石激光的发射谱线宽度只有 200 cm^{-1} 左右 (见图 2), 所以不需要用光学滤波片, 但是使用了电子学滤波器来抑制电子学噪音。实验中使用石英分束板和硅二极管探测器, 傅里叶变换时采用 Blackman-Harris 3-Term 切趾函数。动镜扫描调制频率设定与斩波器的斩波频率一致。图 1 (a) 中所示的示波器用于对这两个频率进行校准和监控。

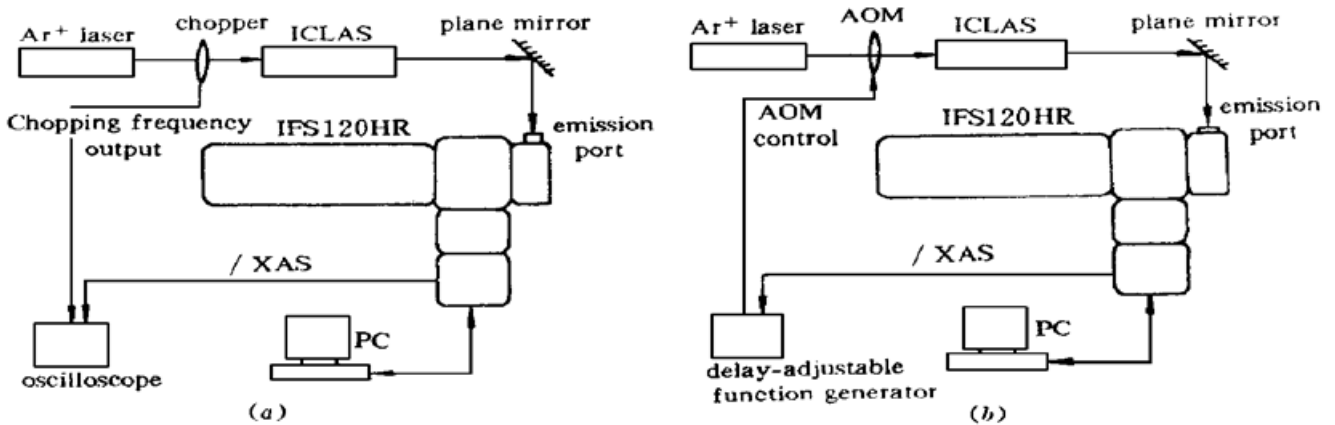


图 1 FT-ICLAS 实验装置图

(a) 用机械斩波器斩波; (b) 用 AOM 斩波

Fig. 1 Experimental setup of FT-ICLAS

(a) with a mechanical chopper; (b) with AOM

从理论上说, 使用傅里叶变换光谱仪作探测部分能达到的分辨率是仅由动镜扫描的距离决定的, 但是, 由于使用机械斩波器而带来的实际调节的困难, 使得目前还不能达到很高的分辨率(在“讨论”一节中说明)。实验中, 在未切趾分辨率为 0.05 cm^{-1} 条件下, 对室温下大气中的水蒸气在 12560 cm^{-1} 附近的谱带进行了记录。由于是用斩波器进行斩波, 所以各次扫描时

对应的 t_g 都不同, 导致各次扫描结果是对应于不同的 t_g 的时间分辨谱。然而, 每个谱的吸收线位置和相对强度都是不变的, 因此, 进行叠加将不会影响吸收线的峰位, 而同时又可以提高信噪比。这点在实验中得到了证实。同时, 为了便于比较, 也使用原来的光栅光谱仪进行了记录。

室温下大气中水蒸气的展宽主要是压力展宽, 在实验中测到 0.36 cm^{-1} 的展宽^[10], 远远大于其 Doppler 展宽(约 0.035 cm^{-1})。图 2 是 FT-ICLAS 记录的谱图全貌, 从图中可以看出钛宝石激光的发射谱线宽度为 200 cm^{-1} 左右。图 3 则是将 FT-ICLAS 记录的谱线 (A), 与用光栅光谱仪记录的结果 (B 和 C), 以及 R. A. Toth 用傅里叶变换光谱方法作的 H_2^{16}O 的吸收线结果^[11] (D), 放在一起进行比较。其中文献[11]的谱图的未切趾分辨率为 0.011 cm^{-1} , 峰位的精确度优于 0.005 cm^{-1} 。从图 3 可以看到三者的结果相互间符合得很好, 吸收线的位置和相对强度都给出了基本一致的结果。

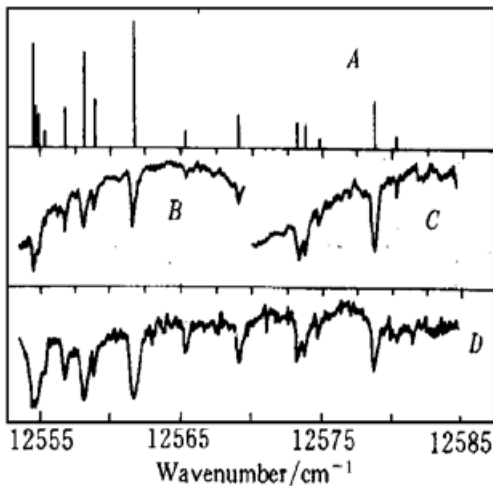


图 3 在室温条件下, 使用钛宝石激光, 用机械斩波器代替 AOM₁, 在 12560 cm^{-1} 附近测得的大气中水蒸气的吸收光谱 (B, C 和 D), 与标准 H_2^{16}O 吸收线谱图^[11] (A) 比较其中 B 和 C (均为 0.02 cm^{-1} 分辨率) 为用 ICLAS 配合光栅光谱仪装置测得, D (0.05 cm^{-1} 分辨率) 为用 FT-ICLAS 装置测得

Fig. 3 The comparison of the standard absorption spectrum of H_2^{16}O (A) with absorption spectra of the atmospheric water vapor around 12560 cm^{-1} (B, C and D) which were obtained at room temperature by replacing AOM₁ with mechanical chopper and a Ti:sapphire laser is used B and C (resolution= 0.02 cm^{-1}) were recorded by using ICLAS a with grating spectrometer, while D (resolution= 0.05 cm^{-1}) was recorded by using FT-ICLAS

统计结果表明, 本实验结果给出的峰位的标准方差为 0.04 cm^{-1} , 低于分辨率 0.05 cm^{-1} 。

3 讨 论

傅里叶变换激光腔内吸收光谱与通常的光栅光谱的激光腔内吸收光谱方法相比, 能够同时记录很宽的频谱范围。通常激光腔内吸收光谱仪的探测部分光栅光谱仪一次只能探测一小段频谱范围。例如, 我们用的光栅光谱仪只能一次记录 20 cm^{-1} 的范围, 要记录较大的范围时必须分成若干段, 逐段进行记录(如图 3 中的 B 和 C), 在我们的实验中, 钛宝石激光频谱基线约 200 cm^{-1} 宽, 若用光栅光谱仪需分 10 段区间进行测量, 而用傅里叶变换法一次就能完全记录, 探测效率大为提高。

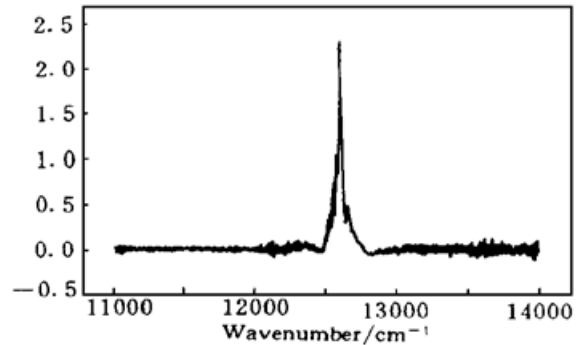


图 2 FT-ICLAS 记录的在室温条件下, 使用钛宝石激光, 用机械斩波器代替 AOM₁, 在 12560 cm^{-1} 附近测得的大气中水蒸气的吸收光谱

Fig. 2 The absorption spectrum of the atmospheric water vapor around 12560 cm^{-1} obtained at room temperature by replacing AOM₁ with a mechanical chopper and using a Ti:sapphire laser with FT-ICLAS

这种方法的另一个优点是定标容易。由于傅里叶变换光谱仪极高的精确度和一致性, 经过准确的傅里叶变换光谱仪可以直接给光谱定标, 而避免了用光栅光谱仪测量时逐段定标的麻烦。

这种方法还获得很高的分辨率。使用光栅光谱仪作为探测部分, 其分辨率的提高受到两个限制: 一是光栅的干涉级越高则光信号强度越弱, 40 级时已经很弱, 再提高干涉级则因信噪比太差而变得实际上不可能。二是 CCD 像素点的尺寸是有限制的, 不可能做得很小, 从而使分辨率不能提得很高。而用傅里叶变换光谱仪作探测部分, 就没有这些限制, 其分辨率由动镜的扫描距离决定, 可以达到很高, 比如 IFS120HR 动镜扫描最大光程差可接近 6 m, 相当于 0.0018 cm^{-1} 的分辨率, 远远高于光栅光谱仪的分辨能力。

如前所述, 目前这套装置受机械斩波器的限制, 还不能达到很高的分辨率, 限制在于机械斩波器的斩波频率与傅里叶变换光谱仪的动镜扫描调制频率不完全一致。虽然对两者进行了校准, 从理论上说能完全消除这个影响, 但由于实际调节上的困难, 机械斩波器的频率调节准确度不能达到很高, 所以, 它与傅里叶变换光谱仪的动镜扫描调制频率的频差仍然会导致出现“拍”的现象, 其拍频在 0.05 Hz 左右。这在图 1(a) 所示的监控示波器上可以看出来, 约 20 s 左右会出现一次。在作低、中分辨率谱测量时, 由于动镜扫描的路程短, 其所需时间就短, 小于拍的周期。因此这一现象不会造成大的问题, 只是相当于对干涉图又添加上了一个窗函数, 不会影响吸收线的位置, 而只是对线型有所影响。但是在作高分辨谱测量时, 扫描路程长, 所需时间大于拍的周期, 这一现象就相当于对干涉图有一个周期性的调制, 会造成峰位的移位, 其影响还需根据调制的具体情况加以仔细考虑。

提高分辨率, 充分利用 IFS120HR 傅里叶变换光谱仪的极高分辨能力, 是我们今后工作的目标。解决这个问题的关键在于此扫描调制频率与斩波频率的同步。为此, 下一步的方案是将 AOM 代替机械斩波器(如图 1(b) 所示), 将 IFS120HR 的模数转换器(ADC) 采样信号/XAS (该信号频率与动镜扫描调制频率一致) 作为可调延迟信号发生器的触发信号, 使其在一定的延迟后输出一个信号去激励 AOM。由于/XAS 信号是周期信号, 所以一定的延迟也可以看作是提前。这样对激光信号的斩波与动镜扫描调制以及 ADC 的采样都是严格同步的, 可以完全消除由于频率不一致带来的影响。从而使扫描时间很长, 可以作很高分辨率的谱, 充分发挥 IFS120HR 的高分辨能力。而且 t_g 是可以控制的, 每次扫描都对应同样的 t_g , 叠加的结果将给出线形和强度都没有畸变的吸收线。

致谢 周中平和王冬也参与了本项工作。作者还感谢法国 Grenoble 物理光谱实验室的 Alain Campargue 博士, 作者与他进行了有益的讨论。

参 考 文 献

- 1 L. A. Pakhomycheva, E. A. Sviridenkov, A. F. Suchkov *et al.*. Churilov line structure of the generation spectra of lasers with inhomogeneous broadening of the amplification line. *JEPT Lett.*, 1970, **12** (2): 43~ 45
- 2 N. C. Peterson, M. J. Kurylo, A. M. Brass *et al.*. Enhancement of absorption spectra by dye laser-quenching. *J. Opt. Soc. Am.*, 1971, **61**(6): 746~ 750
- 3 T. W. Hänsch, A. L. Schawlow, P. E. Toschek. Ultrasensitive response of a cw dye laser to selective extinction. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1972, **QE-8**(10): 802~ 804
- 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**(1): 135~ 144
- 5 S. J. Harris. Intracavity laser spectroscopy: an old field with new prospects for combustion diagnostics. *Appl. Opt.*, 1984, **23**(9): 1311~ 1318
- 6 D. C. Miller, J. J. O'Brien, G. H. Atkinson. *In situ* detection of BH₂ and atomic boron by intracavity laser spectroscopy in the plasma dissociation of gaseous B₂H₆. *J. Appl. Phys.*, 1989, **65**(7): 2645~ 2651
- 7 P. R. Griffiths, J. A. de Haseth. Fourier Transform Infrared Spectrometry. New York: A Wiley-Interscience Publication, 1986. 313
- 8 Wu Jinguang. Modern Fourier Transform Spectrometry and Application. Beijing: Science and Technology Press, 1994. 1 (in Chinese)
- 9 A. Del Olmo, C. Domingo, J. M. Orza *et al.*. FT intracavity laser spectroscopy: The B-X transition of Cl₂. *J. Mol. Spectrosc.*, 1991, **145**(2): 323~ 330
- 10 Wang Xiaogang, Hu Shuiming, Cheng Jixin *et al.*. High-resolution spectroscopy of molecular highly excited vibrational states by high-sensitive intracavity laser absorption spectrometer. *Chinese J. Lasers* (中国激光), 1997, **A24**(2): 1112~ 1118 (in Chinese)
- 11 R. A. Toth. Measurements of H₂¹⁶O line positions and strengths: 11610 to 12861 cm⁻¹. *J. Mol. Spectrosc.*, 1994, **166**(1): 176~ 183

Study of an Intracavity Laser Absorption Spectrometry Incorporated with the Fourier Transform Spectrometry

Lin Hai Wang Xiaogang Yang Shengfu Hu Shuiming Zhu Qingshi
(Open Laboratory of Bond Selective Chemistry Research, University of
Science and Technology of China, Hefei 230036)

Abstract This paper describes the experimental setup of a Fourier transform intracavity laser absorption spectrometer (FT-ICLAS). The advantages of the spectrometer over the traditional ICLAS grating spectrometer are also discussed.

Key words ICLAS, FTS, time resolved spectra