

噪声免疫腔增强光外差分子光谱技术综述

马维光^{1,2*}, 周月婷^{1,2}, 赵刚^{1,2**}, 贾梦源^{1,2}, 刘建鑫^{1,2}, 郭松杰^{1,2},
董磊^{1,2}, 张雷^{1,2}, 尹王保^{1,2}, 肖连团^{1,2}, Axner Ove³, 贾锁堂^{1,2}

¹山西大学激光光谱研究所, 量子光学与光量子器件国家重点实验室, 山西 太原 030006;

²山西大学极端光学协同创新中心, 山西 太原 030006;

³Department of Physics, Umeå University, Umeå Sweden, SE-901 87

摘要 噪声免疫腔增强光外差分子光谱技术(NICE-OHMS)结合了频率调制光谱和腔增强吸收光谱两种技术,是目前探测灵敏度最高的激光吸收光谱技术。首先介绍 NICE-OHMS 技术的基本原理和实现过程,然后概括其发展现状,重点介绍各个课题组采用的激光源、腔的精细度等关键参数,及其对探测灵敏度的影响,最后提出限制 NICE-OHMS 技术探测灵敏度的主要因素及其解决方案。

关键词 光谱学; 频率调制; 腔增强; 痕量气体检测; 探测灵敏度

中图分类号 O439

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201845.0911007

Review on Noise Immune Cavity Enhanced Optical Heterodyne Molecular Spectroscopy

Ma Weiguang^{1,2*}, Zhou Yueting^{1,2}, Zhao Gang^{1,2**}, Jia Mengyuan^{1,2}, Liu Jianxin^{1,2},
Guo Songjie^{1,2}, Dong Lei^{1,2}, Zhang Lei^{1,2}, Yin Wangbao^{1,2},
Xiao Liantuan^{1,2}, Axner Ove³, Jia Suotang^{1,2}

¹State Key Laboratory of Quantum Optics & Quantum Optics Devices, Institute of Laser Spectroscopy,
Shanxi University, Taiyuan, Shanxi 030006, China;

²Collaborative Innovation Center of Extreme Optics, Shanxi University, Taiyuan, Shanxi 030006, China;

³Department of Physics, Umeå University, Umeå, SE-901 87, Sweden

Abstract Noise immune cavity enhanced optical heterodyne molecular spectroscopy (NICE-OHMS) can provide the highest detection sensitivity in the field of laser absorption spectroscopy by combining two techniques of frequency modulation spectroscopy and cavity enhanced absorption spectroscopy. The principle and implementation process of NICE-OHMS are introduced. Then, the historical development of NICE-OHMS is overviewed, which mainly focuses on the key parameters, such as the applied laser source and the cavity finesse used by each research group and their obtained detection sensitivity. Finally, the limitation factors of the detection sensitivity of NICE-OHMS are analyzed, and the related solutions are provided.

Key words spectroscopy; frequency modulation; cavity enhancement; trace gas detection; detection sensitivity

OCIS codes 300.6320; 300.6380

1 引 言

传统的痕量气体检测主要以电化学式、气相色谱式、接触燃烧式、热导式等技术为主,大多需要进

行采样分析,费时费力,响应速度慢,效率低,难以实时地反映现场信息。激光吸收光谱(LAS)技术具有高灵敏、高选择性、高分辨、快速响应、非入侵等优点,已被广泛应用于环境检测^[1]、工业过程控制^[2-3]、

收稿日期: 2018-04-03; 修回日期: 2018-05-31; 录用日期: 2018-06-14

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFA0304203)、国家自然科学基金(61675122, 11704236, 61475093, 61775125)、山西省回国留学人员科研资助项目(2017-016)

* E-mail: mwg@sxu.edu.cn; ** E-mail: zhaogang030006@126.com

国防安全^[4]、病理诊断^[5],以及基础科学研究^[6]等领域,对目标气态物质浓度进行实时在线原位测量。作为 LAS 的基本技术,直接吸收光谱(DAS)的基本原理基于 Beer-Lambert 定律,当一束激光通过被测气体,且激光频率与气体跃迁线共振时,气体会吸收部分激光,当吸收量很小时,DAS 可以直接反演出气体浓度,因此具有免定标的先天优势。1993 年,Werle 等^[7]对光电探测过程中的噪声进行了测量。在低频段吸收主要受激光过量噪声(即 $1/f$ 噪声)的影响,其幅度随探测频率的增加而降低,当达到某一高频频率时,系统只受量子噪声(即散粒噪声)的影响。由于 DAS 为直流探测方式,受 $1/f$ 噪声影响最大,在慢扫条件下,其最小可探测吸收率只能达到 10^{-3} ^[8]。为了提高探测灵敏度,通过调制激光波长(频率),将目标物质的吸收信息加载到高频段来进行探测,可以有效抑制探测噪声,由此发展出了波长调制光谱(WMS)和频率调制光谱(FMS)两种技术,调制频率分别在 kHz 和百 MHz 量级,因此 FMS 可以实现近散粒噪声极限的光谱测量,两者的探测灵敏度可分别达到 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ 和 $10^{-6} \sim 10^{-7}$ ^[9]。

在单程吸收率一定,且系统探测噪声优化的情况下,为了更进一步提高气态物质的探测灵敏度,还可以选择较强的吸收线;或在有限长度内增加激光与目标物质的相互作用路径。受测量环境条件的限制,一般不采用提高总气压的方式来提高探测灵敏度。对于原子光谱,其能级为电子能级;而对于分子光谱,其能级除了电子能级外,还包括振动能级和转动能级。电子能级的跃迁主要位于可见到紫外波段,具有较强的吸收强度,但这一波段的激光源具有很大局限性;分子振动能级一般位于红外波段,较强的基频跃迁位于中红外波段,较弱的泛频跃迁位于近红外波段,前者可采用波长可调谐量子级联激光源或中红外固体激光源来测量,成本比较昂贵,适合于基础研究,后者可采用波长可调谐半导体激光源或光纤激光源,这两类激光源成本相对较低,具有较大的应用前景。因此,目标吸收线的选择应视应用领域和研究目的而定。

为了增加激光与物质的相互作用路径,可以采用多光程池和法布里-珀罗(FP)腔吸收池,两种技术都利用了激光在两个高反镜之间的多次反射。多光程池技术中使用较大口径曲面反射镜(R , 20~50 mm),每次在镜面上的反射光斑都不重合,可将路径在有限空间内增加 20~100 倍,无需频率锁定即可实现激光的高效耦合,但其具有增长路径有限、易受干涉影响

等缺点。常用的多光程池包括 Herriot 池^[10]和 White 池^[11]。基于 FP 谐振腔的吸收光谱技术更加高效,当激光耦合进入腔后,反射点在镜面上重合,反射次数正比于腔的精细度 F ,而 F 与腔镜反射率 r 满足关系: $F = \pi r / \sqrt{1-r}$,因此当 r 大于 99.99%、反射次数大于 6000 次时,等效光程可以达到几十千米。同时,由于反射过程的光路重合,腔内会建立起强的光场,可以实现气体吸收的饱和。基于此,发展了腔增强吸收光谱(CEAS)技术^[12]、腔衰荡光谱(CRDS)技术^[13]、离轴积分腔输出光谱(OA-ICOS)技术^[14]等。其中: CEAS 技术主要受限于频率噪声引起的幅度噪声; CRDS 技术通过测量衰荡时间避免了强度噪声的影响,但其性能受激光与腔耦合效率不高和探测器非线性响应等因素影响较大; OA-ICOS 技术减小了对激光到光学腔空间匹配的要求,其缺点是进入腔内的激光功率会大幅衰弱。

20 世纪 90 年代,Ye 等^[15]发明了世界上最灵敏的光谱技术——噪声免疫腔增强光外差分子光谱(NICE-OHMS)技术。通过有效结合 FMS 和 CEAS 两种高灵敏光谱技术,不仅可实现长路径吸收,还具有较低的探测噪声。在首次实现时,通过采用精细度约 100000 的 FP 腔吸收池,对亚多普勒 C_2 HD 光谱进行测量,在 1 s 的积分时间内获得了 10^{-13} 的最小可探测吸收,是目前世界上探测灵敏度最高的 LAS^[16]。2008 年,瑞典 Umeå 大学的 Foltynowicz 等^[17]对之前的 NICE-OHMS 进展进行了综述,之后包括 Silander 等^[18]、Zhao 等^[19]、Siller 等^[20]、Centeno 等^[21]、Bell 等^[22]、Chen 等^[23]、Saraf 等^[24]又在提升 NICE-OHMS 技术探测灵敏度、频率标准,以及采用不同激光源对分子或离子探测等方面取得了较大进展,获得了许多有特色的研究成果。本文将系统介绍 NICE-OHMS 的实现原理和关键理论实验结果,并对 2008 年之后 NICE-OHMS 的主要技术进展进行综述,最后给出 NICE-OHMS 技术性能的限制因素及相对应的解决方法。

2 NICE-OHMS 实现原理

NICE-OHMS 的实现原理如图 1(a)所示^[25]。两个频率分别为 ν_{PDH} 和 ν_m 的正弦信号通过电光调制器对激光进行双频相位调制,调制后的激光通过透镜耦合进入光学腔,使用调制频率 ν_{PDH} 对 FP 腔吸收池的反射光场进行解调来获得用于 Pound-Drever-Hall (PDH)频率锁定技术的误差信号^[26],实现激光到 FP 腔吸收池腔模的频率锁定。通过对反射光场以双调

制频率的和或差 $\nu_m \pm \nu_{PDH}$ 进行解调, 获得用于 DeVoe-Brewer(DVB) 锁频技术的误差信号^[27], 实现 ν_m 到 FP 腔吸收池 FSR 的锁定。两步锁定后, 腔模和光场频率的关系如图 1(b) 所示, 频率调制激光中所有频率成分都与 FP 腔吸收池的腔模共振, 使得各激光成分可以高效通过 FP 腔吸收池, 实现 FMS 与

CEAS 两种技术的有效结合, 然后以调制频率 ν_m 解调腔吸收池的透射光场就可以获得 NICE-OHMS 信号。需要强调的一点是, 由于 PDH 频率锁定后残余的频率噪声对频率调制激光的载频和边带影响相同, 它们的拍频结果将不受该频率噪声的影响, 因此, NICE-OHMS 具有噪声免疫特性^[28]。

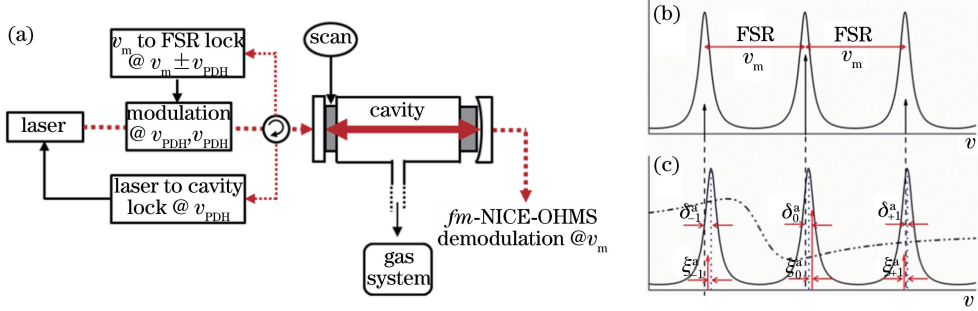


图 1 (a) NICE-OHMS 的实现原理; (b) 腔内无吸收介质时, NICE-OHMS 的频率成分与腔模的关系; (c) 腔内存在吸收介质时, NICE-OHMS 的频率成分与腔模的关系

Fig. 1 (a) Principle of NICE-OHMS; relationship of laser components and cavity modes when cavity is (b) empty or (c) filled with targeted gas

当 FP 腔吸收池内存在吸收气体时, 在能级跃迁线位置处, 气体的折射率会发生变化, 且折射率的实部和虚部分别对应气体对光场的色散和吸收。由于腔模频率与折射率成反比, 随着折射率实部的变化[图 1(c) 中的点虚线], 腔模中心频率会发生频移, 频移量可以表示为 δ_{-1}^a 、 δ_0^a 和 δ_{+1}^a , 由于 $\delta_{-1}^a \neq \delta_0^a \neq \delta_{+1}^a$, PDH 和 DVB 锁定不能使得所有的激光频率成分与相对应的腔模完全共振。定义此条件下激光与其对应腔模的实际频率间隔为 ξ_{-1}^a 、 ξ_0^a 和 ξ_{+1}^a , 则 PDH 以及 DVB 锁定的条件变为

$$J_0^2(\beta_1)\xi_0^a + J_1^2(\beta_1)(\xi_{-1}^a + \xi_{+1}^a) = 0, \quad (1)$$

$$\xi_{-1}^a - \xi_{+1}^a = 0, \quad (2)$$

式中 β_1 为 FMS 的调制系数, J_0 和 J_1 为贝塞尔函数的零阶和一阶系数。综合(1)式和(2)式, 以及腔模由于气体色散造成的频移, 可以计算出 $\xi_{\pm 1,0}^a$ ^[29]。由于激光与腔模的频率差 $\xi_0^a \neq \xi_{-1}^a \neq \xi_{+1}^a$, 当通过 FP 腔吸收池时, 腔模对各个频率成分产生的相位延迟不同, 从而产生 NICE-OHMS 色散信号, 而 NICE-OHMS 的吸收信号除了来自腔模对不同频率成分的衰减外, 还有腔内吸收造成的不同频率光场成分的幅度衰减。当气体吸收 $\alpha L \ll \pi/F$ 且调制系数 $\beta_1 \ll 1$ 时, NICE-OHMS 信号可以近似表示为

$$S^{\text{NICE-OHMS}}(\Delta\nu, \theta) = \eta_{fm} \frac{2F}{\pi} \frac{\alpha L}{2} P_0 J_0(\beta_1) J_1(\beta_1) \times [(\chi_{-1}^{\text{abs}} - \chi_{+1}^{\text{abs}}) \sin \theta + (\chi_{-1}^{\text{disp}} - 2\chi_0^{\text{disp}} + \chi_{+1}^{\text{disp}}) \cos \theta], \quad (3)$$

式中: $\Delta\nu$ 为激光载波频率相对于吸收线中心频率的失谐; η_{fm} 为仪器因子, 包含探测器的光-电压转化系数与放大增益等; P_0 为激光功率; θ 为 NICE-OHMS 信号解调相位; $\chi_{\pm 1,0}^{\text{abs}}$ 为面积归一化的吸收线型函数, $\chi_{\pm 1,0}^{\text{disp}}$ 为其对应的色散线型函数, 两者满足 Kramers-Kronig 关系^[30]。

基于掺饵光纤激光源(EDFL)的 NICE-OHMS 实验系统如图 2 所示。EDFL 输出的激光依次通过声光调制器(AOM)、电光调制器(EOM), 以及准直器(f-C), 出射到自由空间。空间光经过匹配透镜(MML)、二分之一玻片($\lambda/2$)、偏振分束棱镜(PBS), 以及四分之一玻片($\lambda/4$), 耦合进入光学腔。光学腔由一对反射率均为 99.86% 的平面镜和平凹镜组成, 长度为 39.4 cm, 对应的精细度为 2200, FSR 为 380 MHz。两个高反镜分别固定在一个压电陶瓷(PZT)上, 用于改变光学腔的长度。光学腔的反射光被 PBS 反射入光电探测器(PD1), 使用频率为 25 MHz 的参考信号对反射光进行解调, 获得 PDH 锁定的误差信号, 再通过 PDH 伺服系统反馈控制 EDFL 的压电陶瓷长度和 AOM 的输入射频频率, 实现带宽为 100 kHz 的 PDH 锁定。使用频率为 360 MHz 的参考信号对反射光进行解调获得 DVB 锁定的误差信号, 再通过 DVB 伺服系统反馈控制压控振荡器的输出频率, 实现 380 MHz 射频源到光学腔 FSR 的锁定。NICE-OHMS 信号是通过使用频率为 380 MHz 的参考信号对透射光进行解调获得的。

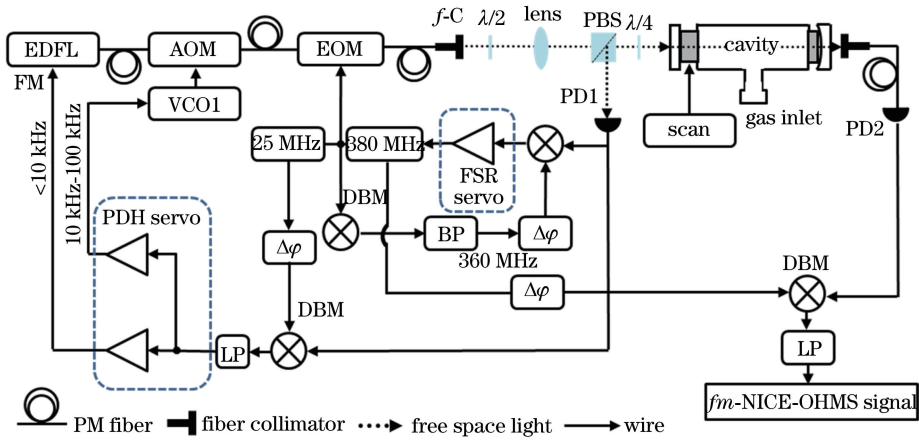


图 2 基于 EDFL 的 NICE-OHMS 实验装置

Fig. 2 Experimental setup of NICE-OHMS based on EDFL

当对 FP 腔吸收池上的压电陶瓷施加一个三角波电压信号后,腔长会实现扫描,在频率反馈控制下,激光的频率也会同时被扫描,从而获得完整的 NICE-OHMS 光谱。图 3(a)、(b)显示了测量的典型的 NICE-OHMS 吸收与色散信号,采用的 FP 腔吸收池精细度约为 2500,腔内充有 500×10^{-6} 的 C_2H_2 气体,气压控制在 30 mTorr (1 Torr = 133 Pa)。目标吸收线为 C_2H_2 在 $6534.36345 \text{ cm}^{-1}$ 处的 $P_9(e)$ 线,吸收线强度为 $1.211 \times 10^{-20} \text{ cm}^{-1}/(\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2})$ ^[31]。对于吸收信号,可以明显看到,在多普勒展宽(DB)背景上有 4 个窄的光谱结构,分别对应一个正向传输边带作为探测,反向传输的载频和另一边带作为抽运时的亚多普勒(sD)吸收信号;对于色散信号,除

了上述探测方式存在的 4 个亚多普勒色散信号外,更重要的是在零失谐处,存在一个幅度较大的正向载频作为探测,反向载频作为抽运时的亚多普勒色散信号[图 3(b)子图所示],其饱和度较高,这里饱和参量约为 5。这个强的亚多普勒色散信号通常被用来作为频率参考来实现激光频率的稳定。从图 3 还可以看出,多普勒展宽吸收信号的幅度小于色散信号,主要是由于压力展宽较小时,色散信号受饱和效应影响较弱,而吸收信号受影响较大。另外,该实验将主要反射面的间距都调整在标准具免疫距离(EID)上^[32],使得色散信号受干涉噪声影响较弱,因此做痕量气体检测时常选用 NICE-OHMS 的色散信号。

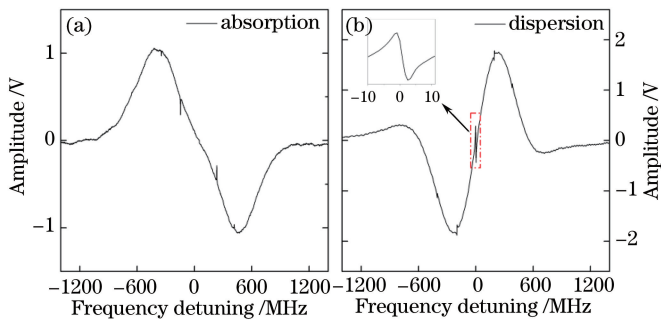


图 3 多普勒展宽 NICE-OHMS 的 (a)吸收和 (b)色散信号

Fig. 3 Doppler broadened (a) absorption and (b) dispersion NICE-OHMS signals

3 NICE-OHMS 发展现状

表 1 总结了目前从事 NICE-OHMS 技术研究课题组的主要工作及系统关键参数。1998 年, Ye 等^[16]为了获得高性能的热分子频率标准,基于精细度为 100000 的 FP 腔吸收池和频率固定的 Nd:YAG 激光器,对 C_2H_2 气体在 1064 nm 处 $v_2 + 3v_3$ 带 P(5) 的跃

迁线的亚多普勒光谱进行了测量,获得了 $1 \times 10^{-14} \text{ cm}^{-1}$ 的最优探测灵敏度,基于色散信号中心频率处的亚多普勒光谱实现了激光的频率稳定,相对频率稳定度达到 5×10^{-13} (1 s 的积分时间)。该研究采用分子光谱建立频率标准,主要是因为分子吸收线具有较弱的跃迁偶极矩,上能级寿命较长,可以获得较窄的亚多普勒饱和谱。另外,该团队还使用 Yb:YAG

和 Ti:sapphire 激光源^[28]对 C₂H₂ 和 CO₂ 的亚多普勒信号进行了测量,获得了相近的探测灵敏度。为了扩展 NICE-OHMS 在不同领域的应用,国际上多个课题组将不同种类的可调谐激光器应用于该技术中。Gianfrani 等^[12]、Ishibashi 等^[33]、Bell 等^[22]、Centeno 等^[21]使用外腔二极管激光器(ECDL)和量子点外腔二极管激光器(QD-ECDL),对 O₂、CH₄、H₂¹⁷O、HO₂、HCN、HD 等的多普勒光谱信号进行了检测,得到的最佳探测灵敏度为 $7 \times 10^{-12} \text{ cm}^{-1}$; Taubman 等^[34]、Porambo 等^[35]、Silander 等^[18]使用量子级联激光器(QCL)、差频激光源(DFG)、光学参量振荡激光源(OPO),测量了 N₂O、H₃⁺、CH₄ 等在中红外波段的多普勒展宽 NICE-OHMS 信号。2010 年, Axner 课题组首次将近红外分布式反馈(DFB)激光器应用于 NICE-OHMS^[36]。由于 DFB 激光器具有波段覆盖

广、成本低等优点,该工作大大提升了 NICE-OHMS 的应用性,但是由于 DFB 激光器的线宽宽、频率噪声大,只获得了 $2 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ 的探测灵敏度。而后, Curtis 等^[37]利用 DFB 激光器首次基于 NICE-OHMS 实现了大气压气体的光谱测量,虽然采用了精细度为 169000 的 FP 腔吸收池,但是受限于激光性能和锁定效果,探测灵敏度只达到 $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ 。2014 年, Perry 等^[38]提出了速度调制 NICE-OHMS 技术(NICE-OHVMS),实现了对 H₃⁺ 离子的高灵敏测量。2017 年,本课题组和 Ove Axner 小组合作,成功地将回音壁模式(WGM)半导体激光器应用于 NICE-OHMS 中^[39]。该激光器内部集成了控制器,具有频率噪声小、偏振态稳定、尺寸小等优点,探测灵敏度达到了 $6.6 \times 10^{-14} \text{ cm}^{-1}$,进一步提升了 NICE-OHMS 的应用性。

表 1 NICE-OHMS 发展中各个研究组采用的基本参数

Table 1 Some important parameters of NICE-OHMS performed by research groups so far

Reference	Laser	Finesse	Wavelength /nm	Targeted gas	Detection Sensitivity /cm ⁻¹	Detection mode
Ref. [40] 1996	Nd:YAG	9300	1064	C ₂ HD	1.8×10^{-12}	sD
Ref. [16] 1998	Nd:YAG	100000	1064	C ₂ HD	1.4×10^{-14}	sD
Ref.[28] 1999	Ti:sapphire	17000	790	C ₂ HD	1.4×10^{-14}	sD
Ref. [33] 1999	ECDL	300	1660	CH ₄	9.5×10^{-11}	sD
Ref. [12] 1999	ECDL	6000	763	O ₂	3.8×10^{-11}	DB
Ref.[41] 2002	Ti:sapphire	16400	818	C ₂ H ₂	6×10^{-12}	DB
Ref.[34] 2004	QCL	2415	8518	N ₂ O	9.7×10^{-11}	DB
Ref. [42] 2004	ECDL	11000	771	O ₂	7×10^{-12}	DB
Ref.[43] 2006	Ti:sapphire	20700	797	NO	2×10^{-10}	DB
Ref.[44] 2007	EDFL	4800	1531	C ₂ H ₂	8×10^{-11}	DB/sD
Ref.[22] 2009	ECDL	2600	1513	CH ₄	2×10^{-11}	DB
Ref.[36] 2010	DFB	460	1551	C ₂ H ₂	2×10^{-10}	DB
Ref. [20] 2010	Ti:sapphire	300	924	N ₂ ⁺	—	DB
Ref.[45] 2012	ECDL	4800	1510	HO ₂	1.8×10^{-9}	DB
Ref.[35] 2012	DFG	300	2800-4800	CH ₄	2×10^{-7}	DB
Ref. [38] 2014	OPO	150	3200-3900	HeH ⁺ , H ₃ ⁺ , HCO ⁺ CH ₅ ⁺	—	DB
Ref.[21] 2015	ECDL	1600	1529	CH ₄ , C ₂ H ₂ , HCN	4.6×10^{-8}	DB
Ref.[23] 2015	QD-ECDL	8970	1283	N ₂ O	6×10^{-9}	DB
Ref.[46] 2015	ECDL	18500	1400	HD	9.2×10^{-9}	sD
Ref.[18] 2015	EDFL	55000	1531	C ₂ H ₂	2.2×10^{-13}	DB
Ref.[47] 2016	OPO	130	3100	HNO+	1×10^{-9}	DB
Ref.[39] 2017	WGM	55000	1536	C ₂ H ₂ , CO ₂	6.6×10^{-14}	DB
Ref.[37] 2017	DFB	169000	1532	CH ₄	1×10^{-10}	DB
Ref.[48] 2017	EDFL	55000	1531	C ₂ H ₂	4.7×10^{-14}	DB
Ref.[19] 2018	EDFL	55000	1531	C ₂ H ₂	2.2×10^{-14}	DB

目前,基于 EDFL 的 NICE-OHMS 系统对于多普勒展宽信号探测灵敏度最高。EDFL 不仅具有窄

线宽、功率稳定的优点,而且由于使用 FC/APC 接口输出,可以与其他光纤器件集成,特别是光纤

EOM,极大限度地提升了 NICE-OHMS 系统的稳定性和实用性。2007 年, Axner 小组首次将 EDFL 应用于 NICE-OHMS 中^[44], 使用精细度为 4800 的 FP 腔吸收池, 只采用激光 PZT 作为频率反馈控制器件, 获得了 $8 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1}$ 的探测灵敏度。之后, 通过增加 AOM 扩展了 PDH 频率锁定的反馈控制带宽, 同时通过使用质子交换光纤 EOM, 抑制了相位调制过程的残余幅度调制 (RAM)^[49], 提出 EID 方法有效抑制了系统中的光学干涉效应^[32], 最终将探测灵敏度提升至 $1.8 \times 10^{-12} \text{ cm}^{-1}$ 。2015 年, 通过使用精细度为 55000 的 FP 腔吸收池获得了 $9 \times 10^{-14} \text{ cm}^{-1}$ 的探测灵敏度^[18]。2017 年, 本课题组和 Axner 课题组合作, 提出了差分 NICE-OHMS^[48] 和平衡探测 NICE-OHMS^[19] 两种方案, 有效地抑制了背景噪声, 提升了系统的长期稳定性, 最终将探测灵敏度提升至 $2.2 \times 10^{-14} \text{ cm}^{-1}$, 并通过分析不同光功率下 Allan-Werle 方差中的白噪声水平, 发现平衡探测 NICE-OHMS 方案可以实现多普勒展宽光谱的散粒噪声极限探测。图 4 所示为不同的 NICE-OHMS 系统在进行多普勒展宽光谱测量时探测灵敏度的发展, 不同的颜色对应不同类型的激光源, 黑色虚线为 Silander 预测的 NICE-OHMS 探测灵敏度随时间的变化, 可以看出, 探测灵敏度每年可以提升 1 倍 (称为 Isak's Law)^[50], 红色三角形代表的是基于 EDFL 的 NICE-OHMS 系统, 其性能相较于其他系统表现最佳。

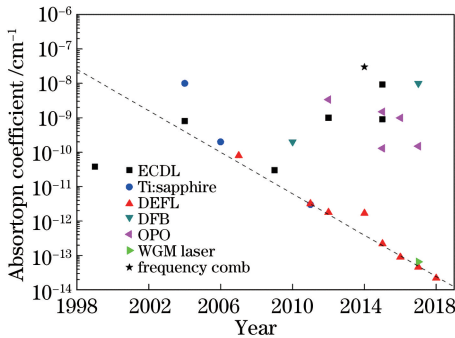


图 4 基于多普勒光谱测量 NICE-OHMS 系统的探测灵敏度
Fig. 4 Development of detection sensitivity based on Doppler broadened NICE-OHMS

4 NICE-OHMS 探测灵敏度的限制因素及处理方法

NICE-OHMS 系统的探测灵敏度主要受 3 个因素的限制。第一个因素为 FP 腔吸收池的精细度。由(3)式可见, NICE-OHMS 信号幅度与精细

度成正比, 图 5 中虚线所示为理论模拟的 FP 腔吸收池对透射式 NICE-OHMS 信号的幅度增益系数 T (即 $2F/\pi$)。然而公式中忽略了 FP 腔吸收池阻抗匹配度对信号的影响, 阻抗失配会导致部分入射光功率被反射, 使得透射端的光强减小^[48]。对于由两片相同参数的高反镜组成的光学腔, 阻抗匹配度与腔镜损耗 l 有关, 考虑阻抗匹配度后的 T 变为 $2F(1 - Fl/\pi)^2/\pi$ 。图 5 中的黑色实线为在固定腔镜损耗 (对于采用的 FP 腔腔镜, $l = 12.5 \times 10^{-6}$, 采用离子溅射镀膜方式) 条件下, 理论模拟的不同精细度所对应的 T 。从图 5 可知, 当精细度较低时 (小于 10000), $2F(1 - Fl/\pi)^2/\pi \approx 2F/\pi$, l 对信号的影响可以忽略; 随着精细度增加, 幅度增益系数 T 的斜率减小, 直到 $Fl/\pi = 1/3$ 时 ($F = 83000$), T 达到最大值, 之后 T 随着 F 的增大而减小。同时, 由于部分光功率入射到 FP 腔反射端的探测器, 因此在反射端也可以解调出 NICE-OHMS 信号, 此时 FP 腔吸收池对反射信号的增益系数 R 可以表示为 $2F^2 l (1 - Fl/\pi)/\pi$ 。图 5 中红线为模拟 R 的结果, 当 F 较低时, 可以忽略 R , 随着 F 增加, R 逐渐增大, 并且在 $Fl/\pi = 1/2$ ($F = 125000$) 时, T 等于 R 。当 $Fl/\pi = 2/3$ ($F = 166000$) 时, R 达到最大值。根据以上分析可知, 并不是精细度越大, 透射式 NICE-OHMS 信号越大, 其幅度依赖于腔镜损耗, 当精细度较高时, 反射式 NICE-OHMS 的幅度大于透射式信号。

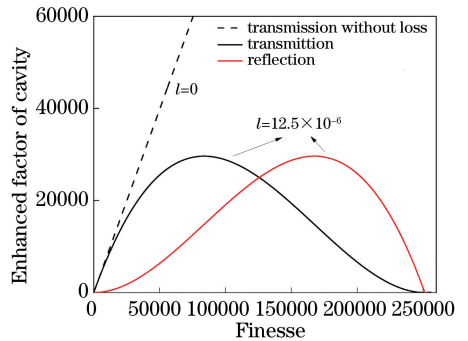


图 5 相同腔镜损耗、不同精细度对 NICE-OHMS 信号的影响
Fig. 5 Effects of same loss and different precision on NICE-OHMS signal

第二个限制因素是 PDH 锁定性能。虽然 NICE-OHMS 被称为噪声免疫, 但由于气体介质的吸收和背景信号的影响使激光频率成分偏离其对应的腔模中心, 从而损害噪声免疫特性, 因此锁定性能仍然在一定程度上影响系统的探测灵敏度。PDH 的锁定性能主要依赖于伺服反馈系统的低频增益和锁定带宽。通常, 为了增加低频增益, 会使用二阶积分设计的比例积分微分 (PID) 电路来反馈控制激光

器内部的电流(如DFB、ECDL、QCL等)或PZT(如ECDL、EDFL等),为了提升锁定带宽,会反馈给多个频率控制器。例如:基于ECDL的系统中会同时使用PZT和低频电流调制端来控制激光频率^[22];基于EDFL的系统中会同时使用内部PZT和外部AOM来进行频率控制^[51];基于DFB的系统中会同时使用内部电流和外部EOM进行频率控制^[37]。图6所示为在基于EDFL获得的CEAS和NICE-OHMS信号对比,图6(a)、(b)为只使用内部PZT进行反馈

控制的激光频率,受PZT响应的限制反馈带宽只有约1 kHz,图6(c)、(d)为增加外部AOM进行频率控制的效果,带宽可以达到100 kHz。另外由图6可知,NICE-OHMS信号的信噪比要远高于CEAS信号,证明了NICE-OHMS高灵敏的特性,同时宽频带的频率锁定可以校正更大频率范围的噪声,获得更好的锁定性能,PZT和AOM组合反馈控制方案要比单PZT方案的信噪比高约20倍。

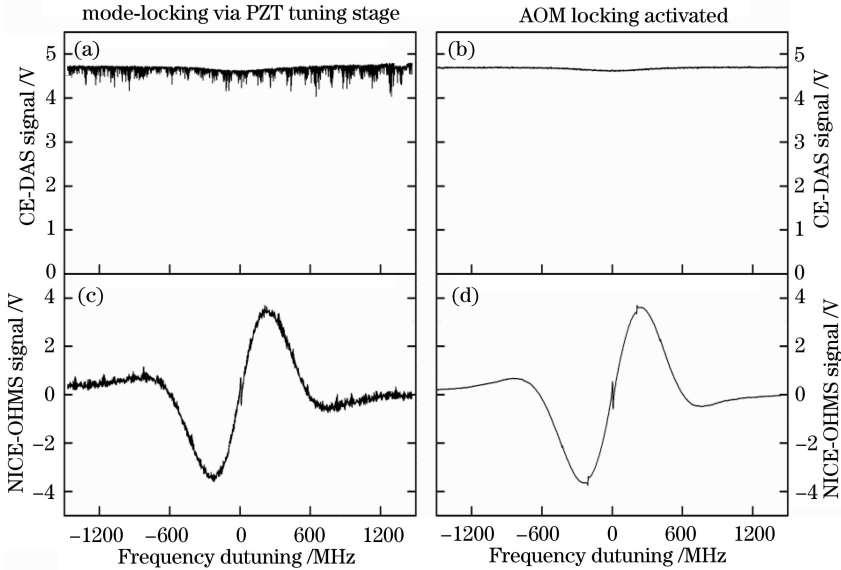


图6 反馈控制PZT时的(a) CEAS和(b) NICE-OHMS信号;

同时反馈控制PZT和AOM时的(c) CEAS和(d) NICE-OHMS信号

Fig. 6 (a) CEAS and (b) NICE-OHMS signals with frequency locking by controlling PZT; (c) CEAS and (d) NICE-OHMS signals with frequency locking by controlling combination of PZT and AOM

第三个限制因素是背景噪声。背景噪声被定义为当腔内不存在吸收介质时的NICE-OHMS信号。由于NICE-OHMS是基于频率调制解调来获得信号的,理想情况下两个调制边带幅度相等、相位相反,当不存在吸收介质时,NICE-OHMS信号应当为零。然而实际中,由于受到RAM和光学面干涉效应等影响,两个边带的平衡会被打破,从而产生一定幅度的背景噪声。该类背景噪声受温度、振动、声音等影响,使得系统噪声水平较高,且长期稳定性较差。RAM是由于激光的偏振方向与EOM的非寻常轴(电压调制方向)重合不严格,使得激光场会沿两个特征轴方向分解,当经过EOM后,两个方向的激光场会发生不同的相移,使得频率解调的色散信号出现一个较大的随温度变化的背景信号;干涉效应通常是由两个光学端面的反射引起,导致NICE-OHMS信号幅度存在一个依赖于激光频率的背景信号^[52-53]。

背景信号作为误差信号反馈给EOM的温度或低频相位调制端口,从而动态抑制RAM的影响;2)使用基于质子交换波导的光纤EOM代替传统的钛扩散光纤EOM,由于质子交换光纤EOM对寻常轴存在很大的消光比,因此只允许非寻常轴的光通过EOM晶体,从而不会造成RAM^[54];3)使用基于楔形晶体的空间EOM^[55]。为了抑制干涉效应,常用的方法包括:1)在光学表面镀增透膜以减小光的反射率;2)倾斜空间光学元件,以防止反射光的重合。2014年,Ehlers等^[32]提出了使用EID的概念,通过将光学反射面间距设置在EID距离后抑制NICE-OHMS系统的干涉效应,EID定义为FP腔吸收池长度的整数倍。

为了更进一步提升系统的探测灵敏度,针对阻抗失配的FP腔吸收池设计,2017年,本课题组与Axner课题组合作提出了差分式NICE-OHMS方案^[48],其原理如图7(a)所示。通过对透射式和反射

抑制RAM的方法主要有:1)以RAM造成的

式 NICE-OHMS 的信号进行分析,发现气体光谱信号在透射和反射端的解调相位设置相同时,背景信号在两端的相位恰好相反,因此可通过使用合适的权重将透射和反射信号相加来获得差分 NICE-OHMS 信号。该方法不仅可以增强光谱信号幅度,还可以有效地抑制背景噪声。基于该方案,将 NICE-OHMS 的多普勒展宽光谱探测灵敏度提升至 $4.7 \times 10^{-14} \text{ cm}^{-1}$ (150 s 的积分时间)。为了抑制产生于 PBS 前的干涉噪声,2018 年,本课题组又提

出了平衡探测式 NICE-OHMS^[19],光路结构如图 7 (b)所示,该方法利用 PBS 分离一部分光到参考探测器,从而获得参考 NICE-OHMS 信号,该信号反映了产生于 PBS 前的背景信号,利用一定的权重与透射信号相加可得平衡探测 NICE-OHMS 信号。基于该方案,获得了 $2.2 \times 10^{-14} \text{ cm}^{-1}$ (200 s 的积分时间)的探测灵敏度,并且通过分析不同激光功率下 Allan-Werle 方差中白噪声幅度,证明该系统已实现散粒噪声极限探测。

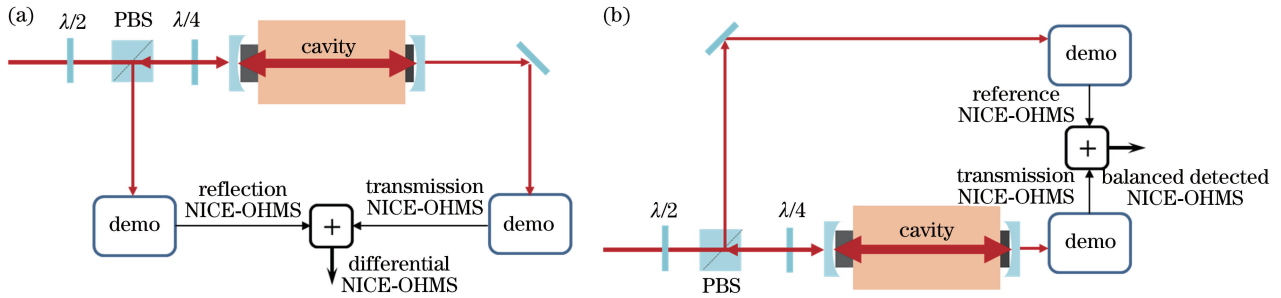


图 7 (a)差分和(b)平衡探测 NICE-OHMS 系统示意图

Fig. 7 Schematic of (a) differential and (b) balanced detected NICE-OHMS

5 结束语

NICE-OHMS 结合了 FMS 和 CEAS 两种技术,不仅可以实现增长吸收路径,还可以有效抑制探测过程的噪声,是目前灵敏度最高的激光吸收光谱技术。首先介绍了 NICE-OHMS 实现方式和信号产生的基本原理,基于测量的 NICE-OHMS 吸收和色散信号描述了饱和效应下的多普勒展宽线型特征;然后综述了 NICE-OHMS 的发展现状,尤其是给出了各个课题组实现的 NICE-OHMS 系统的主要参数,包括激光源类型、FP 腔吸收池精细度、波长、目标气体、探测方式和探测灵敏度等;接着提出了限制 NICE-OHMS 性能的 3 个主要因素,包括 FP 腔吸收池的精细度、PDH 锁定性能,以及由于干涉效应和 RAM 产生的背景信号;最后给出了针对以上限制因素的解决方案。

参 考 文 献

[1] Jimenez J L, Mcrae G J, Nelson D D, *et al.* Remote sensing of NO and NO₂ emissions from heavy-duty diesel trucks using tunable diode lasers [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34 (12): 2380-2387.

[2] Lewicki R, Doty J H, Curl R F, *et al.* Ultrasensitive detection of nitric oxide at 5.33 μm by using external cavity quantum cascade laser-based Faraday rotation

spectroscopy [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2009, 106(31): 12587-12592.

[3] Rieker G B, Jeffries J B, Hanson R K, *et al.* Diode laser-based detection of combustor instabilities with application to a scramjet engine [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2009, 32(1): 831-838.

[4] Meier D C, Benkstein K D, Hurst W S, *et al.* Fourier transform infrared absorption spectroscopy for quantitative analysis of gas mixtures at low temperatures for homeland security applications [J]. *Journal of Testing and Evaluation*, 2016, 45 (3): 922-932.

[5] Azhar M, Mandon J, Neerincx A H, *et al.* A widely tunable, near-infrared laser-based trace gas sensor for hydrogen cyanide (HCN) detection in exhaled breath [J]. *Applied Physics B*, 2017, 123: 268.

[6] Wang J, Sun Y R, Tao L G, *et al.* Molecular near-infrared transitions determined with sub-kHz accuracy [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2017, 147: 091103.

[7] Werle P, Mücke R, Slemr F. The limits of signal averaging in atmospheric trace-gas monitoring by tunable diode-laser absorption spectroscopy (TDLAS) [J]. *Applied Physics B*, 1993, 57 (2): 131-139.

[8] Nagali V, Chou S I, Baer D S, *et al.* Tunable diode-laser absorption measurements of methane at elevated temperatures [J]. *Applied Optics*, 1996, 35 (21):

- 4026-4032.
- [9] Bomse D S, Stanton A C, Silver J A. Frequency modulation and wavelength modulation spectroscopies: comparison of experimental methods using a lead-salt diode laser [J]. *Applied Optics*, 1992, 31(6): 718-731.
- [10] Herriott D R, Schulte H J. Folded optical delay lines [J]. *Applied Optics*, 1965, 4(8): 883-889.
- [11] White J U. Long optical paths of large aperture [J]. *Journal of the Optical Society of America*, 1942, 32(5): 285-288.
- [12] Gianfrani L, Fox R W, Hollberg L. Cavity-enhanced absorption spectroscopy of molecular oxygen [J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 1999, 16(12): 2247-2254.
- [13] O'Keefe A, Deacon D A G. Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources [J]. *Review of Scientific Instruments*, 1988, 59: 2544.
- [14] Kasyutich V L, Canosa-Mas C E, Pfrang C, *et al.* Off-axis continuous-wave cavity-enhanced absorption spectroscopy of narrow-band and broadband absorbers using red diode lasers [J]. *Applied Physics B*, 2002, 75(6/7): 755-761.
- [15] Ye J, Ma L S, Hall J L. Ultrastable optical frequency reference at 1.064 μm using a C_2HD molecular overtone transition [J]. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 1997, 46(2): 178-182.
- [16] Ye J, Ma L S, Hall J L. Ultrasensitive detections in atomic and molecular physics: demonstration in molecular overtone spectroscopy [J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 1998, 15(1): 6-15.
- [17] Foltynowicz A, Schmidt F M, Ma W, *et al.* Noise-immune cavity-enhanced optical heterodyne molecular spectroscopy: current status and future potential [J]. *Applied Physics B*, 2008, 92(3): 313-326.
- [18] Silander I, Hausmaninger T, Ma W G, *et al.* Doppler-broadened noise-immune cavity-enhanced optical heterodyne molecular spectrometry down to $4 \times 10^{-13} \text{ cm}^{-1} \text{ Hz}^{-1/2}$: implementation of a 50,000 finesse cavity [J]. *Optics Letters*, 2015, 40(9): 2004-2007.
- [19] Zhao G, Hausmaninger T, Ma W G, *et al.* Shot-noise-limited Doppler-broadened noise-immune cavity-enhanced optical heterodyne molecular spectrometry [J]. *Optics Letters*, 2018, 43(4): 715-718.
- [20] Siller B M, Mills A A, McCall B J. Cavity-enhanced velocity modulation spectroscopy [J]. *Optics Letters*, 2010, 35(8): 1266-1268.
- [21] Centeno R, Mandon J, Cristescu S M, *et al.* External cavity diode laser-based detection of trace gases with NICE-OHMS using current modulation [J]. *Optics Express*, 2015, 23(5): 6277-6282.
- [22] Bell C L, Hancock G, Peverall R, *et al.* Characterization of an external cavity diode laser based ring cavity NICE-OHMS system [J]. *Optics Express*, 2009, 17(12): 9834-9839.
- [23] Chen T L, Liu Y W. Noise-immune cavity-enhanced optical heterodyne molecular spectrometry on N_2O 1.283 μm transition based on a quantum-dot external-cavity diode laser [J]. *Optics Letters*, 2015, 40(18): 4352-4355.
- [24] Saraf S, Berceau P, Stochino A, *et al.* Molecular frequency reference at 156 μm using a $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ overtone transition with the noise-immune cavity-enhanced optical heterodyne molecular spectroscopy method [J]. *Optics Letters*, 2016, 41(10): 2189-2192.
- [25] Ma L S, Ye J, Dubé P, *et al.* A new modulation method for sensitive nonlinear spectroscopy—Applications to molecular overtones as visible frequency references [C] // *Laser Spectroscopy XII International Conference*. Singapore: World Scientific, 1995: 199-203.
- [26] Drever R W P, Hall J L, Kowalski F V, *et al.* Laser phase and frequency stabilization using an optical resonator [J]. *Applied Physics B*, 1983, 31(2): 97-105.
- [27] DeVoe R G, Brewer R G. Laser-frequency division and stabilization [J]. *Physical Review A*, 1984, 30(5): 2827-2829.
- [28] Ma L S, Ye J, Dubé P, *et al.* Ultrasensitive frequency-modulation spectroscopy enhanced by a high-finesse optical cavity: theory and application to overtone transitions of C_2H_2 and C_2HD [J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 1999, 16(12): 2255-2268.
- [29] Ma W G, Silander I, Hausmaninger T, *et al.* Doppler-broadened NICE-OHMS beyond the cavity-limited weak absorption condition: I. Theoretical description [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2016, 168: 217-244.
- [30] Axner O, Ma W G, Foltynowicz A. Sub-Doppler dispersion and noise-immune cavity-enhanced optical heterodyne molecular spectroscopy revised [J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2008, 25(7): 1166-1177.
- [31] Rothman L S, Gordon I E, Babikov Y, *et al.* The HITRAN2012 molecular spectroscopic database [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative*

- Transfer, 2013, 130: 4-50.
- [32] Ehlers P, Johansson A C, Silander I, *et al.* Use of etalon-immune distances to reduce the influence of background signals in frequency-modulation spectroscopy and noise-immune cavity-enhanced optical heterodyne molecular spectroscopy [J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2014, 31(12): 2938-2945.
- [33] Ishibashi C, Sasada H. Highly sensitive cavity-enhanced sub-Doppler spectroscopy of a molecular overtone band with a 1.66 μm tunable diode laser[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1999, 38(2A): 920-922.
- [34] Taubman M S, Myers T L, Cannon B D, *et al.* Stabilization, injection and control of quantum cascade lasers, and their application to chemical sensing in the infrared[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2004, 60(14): 3457-3468.
- [35] Porambo M W, Siller B M, Pearson J M, *et al.* Broadly tunable mid-infrared noise-immune cavity-enhanced optical heterodyne molecular spectrometer [J]. *Optics Letters*, 2012, 37(21): 4422-4424.
- [36] Foltynowicz A, Wang J Y, Ehlers P, *et al.* Distributed-feedback-laser-based NICE-OHMS in the pressure-broadened regime [J]. *Optics Express*, 2010, 18(18): 18580-18591.
- [37] Curtis E A, Barwood G P, Huang G, *et al.* Ultra-high-finesse NICE-OHMS spectroscopy at 1532 nm for calibrated online ammonia detection[J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2017, 34(5): 950-958.
- [38] Perry A J, Hodges J N, Markus C R, *et al.* High precision sub-Doppler infrared spectroscopy of the HeH^+ ion [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2014, 141(10): 101101.
- [39] Zhao G, Hausmaninger T, Ma W G, *et al.* Whispering-gallery-mode laser-based noise-immune cavity-enhanced optical heterodyne molecular spectrometry [J]. *Optics Letters*, 2017, 42(16): 3109-3112.
- [40] Ye J, Ma L S, Hall J L. Sub-Doppler optical frequency reference at 1064 μm by means of ultrasensitive cavity-enhanced frequency modulation spectroscopy of a C_2HD overtone transition [J]. *Optics Letters*, 1996, 21(13): 1000-1002.
- [41] Silva M L. Spectroscopic investigations of the X and \bar{A} state dynamics of $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$ [D]. Cambridge, MA: Massachusetts Institute of Technology, 2002.
- [42] van Leeuwen N J, Wilson A C. Measurement of pressure-broadened, ultraweak transitions with noise-immune cavity-enhanced optical heterodyne molecular spectroscopy [J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2004, 21(10): 1713-1721.
- [43] Bood J, McIlroy A, Osborn D L. Measurement of the sixth overtone band of nitric oxide, and its dipole moment function, using cavity-enhanced frequency modulation spectroscopy [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2006, 124(8): 084311.
- [44] Schmidt F M, Foltynowicz A, Ma W G, *et al.* Fiber-laser-based noise-immune cavity-enhanced optical heterodyne molecular spectrometry for Doppler-broadened detection of C_2H_2 in the parts per trillion range [J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2007, 24(6): 1392-1405.
- [45] Bell C L, van Helden J P H, Blaikie T P J, *et al.* Noise-immune cavity-enhanced optical heterodyne detection of HO_2 in the near-infrared range [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2012, 116(21): 5090-5099.
- [46] Dinesan H, Fasci E, D'Addio A, *et al.* Characterization of the frequency stability of an optical frequency standard at 1.39 μm based upon noise-immune cavity-enhanced optical heterodyne molecular spectroscopy [J]. *Optics Express*, 2015, 23(2): 1757-1766.
- [47] Talicska C N, Porambo M W, Perry A J, *et al.* Mid-infrared concentration-modulated noise-immune cavity-enhanced optical heterodyne molecular spectroscopy of a continuous supersonic expansion discharge source [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2016, 87(6): 063111.
- [48] Zhao G, Hausmaninger T, Ma W G, *et al.* Differential noise-immune cavity-enhanced optical heterodyne molecular spectroscopy for improvement of the detection sensitivity by reduction of drifts from background signals [J]. *Optics Express*, 2017, 25(23): 29454-29471.
- [49] Hausmaninger T, Silander I, Axner O. Narrowing of the linewidth of an optical parametric oscillator by an acousto-optic modulator for the realization of mid-IR noise-immune cavity-enhanced optical heterodyne molecular spectrometry down to $10^{-10} \text{ cm}^{-1} \text{ Hz}^{-1/2}$ [J]. *Optics Express*, 2015, 23(26): 33641-33655.
- [50] Silander I. Cavity enhanced optical sensing [D]. Västerbotten, Sweden: Umeå Universitet, 2015.
- [51] Ehlers P, Silander I, Axner O. Doppler broadened noise-immune cavity-enhanced optical heterodyne molecular spectrometry: optimum modulation and demodulation conditions, cavity length, and modulation order [J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2014, 31(9): 2051-2060.

- [52] Fu X F, Ma W G, Tan W, *et al.* Theoretical and experimental researches on the detection phase determination of frequency modulation spectroscopy based on the residual amplitude modulation[J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(5): 0530002.
付小芳, 马维光, 谭巍, 等. 基于残余幅度调制确定频率调制光谱探测相位的理论和实验研究[J]. *光学学报*, 2013, 33(5): 0530002.
- [53] Ma W G, Zhao G, Fu X F, *et al.* Stability Analysis of fiber electro-optic modulator based on PDH frequency locking technique [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2014, 41(1): 0115002.
- 马维光, 赵刚, 付小芳, 等. 基于光纤电光调制器的 PDH 频率锁定稳定性研究 [J]. *中国激光*, 2014, 41(1): 0115002.
- [54] Foltynowicz A, Silander I, Axner O. Reduction of background signals in fiber-based NICE-OHMS [J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2011, 28(11): 2797-2805.
- [55] Li Z, Ma W G, Yang W H, *et al.* Reduction of zero baseline drift of the Pound-Drever-Hall error signal with a wedged electro-optical crystal for squeezed state generation [J]. *Optics Letters*, 2016, 41(14): 3331-3334.