

连续波腔衰荡吸收光谱技术中的模式匹配研究

李哲^{1,2}, 张志荣^{1,3,4*}, 夏滑¹, 孙鹏帅¹, 余润馨^{1,2}, 王华东¹, 吴边¹¹中国科学院合肥物质科学研究院安徽光机所光子器件与材料安徽省重点实验室, 安徽 合肥 230031;²中国科学技术大学, 安徽 合肥 230026;³中国科学院合肥物质科学研究院安徽光机所中国科学院环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031;⁴国防科技大学先进激光技术安徽省实验室, 安徽 合肥 230037

摘要 对比了波长调制和腔长调制两种方式实现模式匹配的性能特点,通过测量空腔衰荡时间并进行 Allan 方差分析,得到两种调制方式的衰荡时间分别为 $(5.239 \pm 0.077) \mu\text{s}$ 和 $(5.252 \pm 0.058) \mu\text{s}$,该系统的吸收系数检测限为 10^{-10} 量级。对于甲烷气体浓度,通过步进式改变入射激光的波长,描绘了甲烷气体的吸收谱线,其检测限可达 10^{-9} 量级。利用波长调制和腔长调制方式得到环境中甲烷气体的浓度分别为 1.868×10^{-6} 和 1.870×10^{-6} 。实验结果表明,虽然波长调制和腔长调制均能实现模式匹配,完成痕量甲烷气体的测量,但是通过对比可知:腔长调制方式具有更高的测量精度和更低的浓度检测限;波长调制方式发挥了可调谐激光器的优势,结构相对简单,无需压电陶瓷等附加的机械结构。因此,在实际应用中可根据需求在测量性能和装置复杂度及成本之间进行取舍。

关键词 光谱学; 腔衰荡吸收光谱技术(CRDS); 模式匹配; 波长调制; 腔长调制; 衰荡时间

中图分类号 O433.5

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202249.0411001

1 引言

甲烷(CH_4)气体作为温室气体的一种,其温室效应要比二氧化碳(CO_2)高 25 倍^[1]。2018 年,美国能源部劳伦斯伯克利国家实验室的研究人员利用俄克拉何马州南大平原观测站 10 年来获得的对地球大气的综合观测数据,首次直接证明了甲烷导致的地球表面温室效应不断增强。研究人员称,21 世纪初大气中甲烷气体的浓度基本不变,温室效应也遵循同样的规律;但从 2007 年开始,甲烷浓度开始上升,同时温室效应也逐渐增强^[2]。因此,对大气环境中甲烷气体的浓度监测和时空变化规律的分析对人类认识自然、保护生态环境有着重大的意义^[3]。全球有许多大气监测站对甲烷同位素进行长期监测,为进一步了解大气甲烷源和汇的相对强度及其变化规律提供了有力的证据^[4]。腔衰荡光谱技术在

测量大气痕量气体浓度和同位素方面显著优于传统的吸收光谱检测技术,已被广泛用于气体吸收光谱的测量。

连续光腔衰荡光谱技术是在 Gotti 等^[5]的研究基础上发展起来并逐渐成熟,因具有较高的灵敏度和探测精度,成为检测镜片反射率^[6]和痕量气体等的关键技术。为了提高入射激光频率与腔模式的匹配效率,Gotti 等在一面腔镜上增加压电陶瓷对腔长进行周期性扫描,解决了之前实验中模式随机匹配的问题,使得模式匹配成为可控量。连续波激光器,如可调谐半导体(DFB)激光器作为光源,因其具有窄线宽的特点,即使在光腔腔长较长的情况下,也能保证腔内的基模振荡,同时增大了透射光强度,提高了衰荡信号的信噪比。而 DFB 激光器具有可调谐的特性,除了上述的腔长调制^[7]方式外,还可以通过调谐激光器的频率来实现模式匹配,即波长调制或

收稿日期: 2021-05-19; 修回日期: 2021-06-15; 录用日期: 2021-06-30

基金项目: 国家自然科学基金(11874364, 41877311, 42005107)、国家重点研发计划(2017YFC0805004)、安徽省重点研究与开发计划(201904c03020005)、安徽省科技重大专项(18030901054)

通信作者: *zhangzr@aiofm.ac.cn

频率调制方式^[8]。目前,这两种调制方式的腔衰荡系统已被广泛应用到大气环境^[9-11]、自然示踪^[12]、工业生产^[12-13]和医疗^[14]等重要领域。De 等^[15]基于外腔量子级联激光器(EC-QCL)研制出一种高分辨率的腔长调制腔衰荡系统,用于一氧化氮(NO)的超灵敏检测。Cui 等^[16]采用连续波分布反馈量子级联激光器作为发射光源,结合腔衰荡光谱技术与波长调制技术实现了 NO 浓度的测量,检测极限达到 450×10^{-9} 。Li 等^[17]研制了 226 nm 附近紫外区域用于检测呼吸气体中异戊二烯的腔衰荡光谱系统,实现了在线、近实时、高灵敏度分析。

上述两种调制方式都能使激光光束在光腔内形成稳定的谐振,实现激光与光腔的最佳模式匹配,实现透射光强度最大化。当透射光强度达到设定阈值时^[18],利用电光调制器或声光调制器迅速切断入射光,产生衰荡事件,并利用光电探测器测量衰荡信号的变化趋势。该技术不是直接测量光强的减少量,而是基于衰荡信号的变化趋势分析光信号的衰减时间。衰荡时间取决于腔镜反射率和腔内介质浓度,因此对输入光的强度波动不敏感。实际应用中,为了提高波长调制和腔长调制方式的模式匹配效率,需要根据光腔的自由光谱范围(FSR; L_{FSR}),合理选择调制方式,同时综合考虑波长调制的幅度以及腔长扫描的范围,分别对波长调谐范围、腔长扫描范围和光腔的 FSR 的关系进行实验分析,寻找适合本衰荡测量系统的最佳调制范围。

虽然上述两种匹配方式都被应用到实际测量研究中,但是前人的研究中并未对其进行比较和分析,仅仅是选择了其中一种匹配方式。为了对腔衰荡光谱的匹配方式有更深入的了解,本文根据环境大气中 CH_4 的测量需要,搭建了腔衰荡光谱测量系统。在此基础上,分别采用波长调制和腔长调制方式实现激光频率与谐振腔模式的匹配,并通过测量模式匹配下的空腔衰荡时间比较分析了两种调制方式的优缺点。最后,以环境中的 CH_4 气体为测量对象,通过扫描其在 1653.72 nm 处的吸收谱线的衰荡时间描绘吸收谱线,进一步验证了所提系统用于痕量气体浓度测量的可行性,为某些超低浓度气体及同位素气体的测量提供参考。

2 基本原理

光腔衰荡光谱技术的测量原理是基于直接吸收的 Lambert-Beer 定律^[19],入射光强为 I_0 的光束经过由一对高反镜组成的光腔,其反射率 $R > 99.99\%$,

光腔损耗小于 10^{-4} 。当极少量的光束进入光腔并在腔内往返多次,切断持续进入腔内的激光产生衰荡事件,测量切断激光之后腔内存在的光能量衰减时间 τ 。测量透射光强 $I(t)$ 随时间的衰减情况,当腔内没有吸收介质时,表达式为

$$I(t) = I_0 \exp(-t/\tau_0), \quad (1)$$

式中: τ_0 为无吸收介质时光强衰减到 $1/e$ 的时间; t 为时间变量。 τ_0 为时间常数,与反射率 R 和光腔长度 L 有关,表达式为

$$\tau_0 = \frac{L}{c(1-R)}, \quad (2)$$

式中: c 为光速。当光腔内存在一定吸收介质时,介质吸收损耗为 α ,衰荡时间可表示为

$$\tau = \frac{L}{c(1-R+\alpha L)}. \quad (3)$$

可以看出,腔内吸收介质含量越高,损耗 α 越大,衰荡时间 τ 越小。通过测量有、无吸收介质时的衰荡曲线得到衰荡时间,进而得到有吸收介质的吸收系数:

$$\alpha = \frac{1}{c} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right). \quad (4)$$

由此,进一步通过介质吸收系数得到吸收介质的浓度等信息。

利用吸收系数与衰荡时间的关系,通过微分运算得到吸收系数测量的探测极限为

$$\Delta\alpha_{\min} = \frac{\Delta\tau}{c\tau_0^2}, \quad (5)$$

式中: $\Delta\tau$ 为系统可分辨的最小衰荡时间。因此,提高系统的空腔衰荡时间和减小系统能够测量的最小衰荡时间都能有效地提高系统的探测极限。

3 实验装置及步骤

3.1 实验装置

实验搭建的连续腔衰荡光谱测量系统如图 1 所示,主要包括光路部分、电路控制部分和数据采集处理部分。光路部分包括激光器、匹配透镜、谐振腔、探测器等。电路控制部分包括信号放大、阈值比较、触发信号控制和声光调制器(AOM)驱动等模块。数据采集处理部分主要由计算机、波长计、采集卡等构成。DFB 激光器发出的光经 1:9 分束器分成两束,其中 10% 部分用于波长计测量波长,90% 部分用于系统测量实验。用于衰荡实验的光经光隔离器、AOM、光纤准直器进入由两面高反镜组成的谐振腔,光束在谐振腔内实现多次反射,从镜片出射

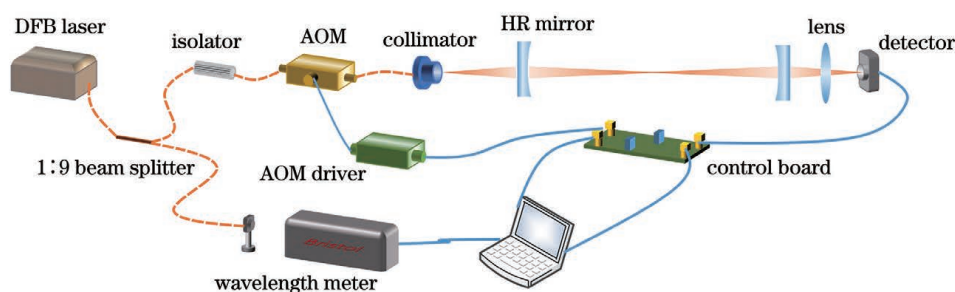


图 1 连续波腔衰荡实验装置示意图(橙色虚线:光纤连接;蓝色实线:电线连接)

Fig. 1 Schematic of continuous-wave cavity ring-down experiment (orange dotted line: optical fiber connection; blue solid line: wire connection)

的透射光先经透镜耦合至光电探测器,再经信号放大器和采集卡实现信号放大和采集。实际实验中,通过波长或腔长调制方式实现模式匹配,此时透射光强度达到极大值,通过阈值比较产生触发信号,触发信号同时触发 AOM 和采集卡,AOM 切断光源,同时采集卡采集光衰荡信号。最后由计算机对衰荡信号进行 e 指数拟合实现衰荡时间测量,同时读取波长计记录的激光波长。上述系统的具体参数说明如下:尾纤输出 DFB 激光器的中心输出波长为 1653.72 nm,输出功率为 10 mW,线宽约 3 MHz,具有连续可调谐的特性;隔离器的作用在于防止激光到达高反镜时过强的反射光损坏激光器;AOM 用于在达到阈值时切断连续光产生衰荡信号;准直器的作用是对发散光进行准直,实现激光器输出光与谐振腔的模式匹配,方便光束进入;构成谐振腔的两面高反镜型号相同,其曲率半径均为 1 m,反射率为 99.99%,设计衰荡腔的腔长为 0.5 m。

3.2 波长调制模式匹配

实验中使用的衰荡腔为两个凹面反射镜组成的直腔结构,满足一般稳定腔的谐振条件。根据多光束干涉原理,衰荡腔的透射谱为分立的谱线(即谐振腔的纵模),谱线的中心波长(频率)满足驻波条件($L = n\lambda / 2$),谱线的频率间隔为 FSR [$L_{\text{FSR}} =$

$c / (2L)$]。要获得光腔衰荡光谱,入射光的波长需要满足衰荡腔的驻波条件,即实现入射光与谐振腔纵模匹配。此时可通过调制波长,使波长与衰荡腔的一个纵模进行匹配,即通过波长调制实现模式匹配;也可通过改变腔长,调整谐振腔的纵模与入射光波长进行匹配,即通过腔长调制实现模式匹配。

计算得到的腔衰荡系统 FSR 为 300 MHz,远大于实验中使用的 DFB 激光器线宽(~ 3 MHz),如图 2(a)所示,因此激光器不会主动与衰荡腔发生共振。

为了在实验中实现共振,对该系统使用两种调制方式进行模式匹配,即波长调制和腔长调制。如图 2(a)所示,在波长调制腔衰荡光谱技术中,入射激光频率 ν_1 很大概率落在两个纵模 ν_q 和 ν_{q-1} 之间,要想让 ν_1 与 ν_q 实现匹配,可通过在入射光频率上加一个小幅度的三角波调制来实现激光频率的小范围调节。激光频率从 ν_1 变化到 ν'_1 的过程中即可与光腔中的模式 ν_q 匹配,使得每个扫描周期均能测到衰荡信号,从而提高了匹配效率。当用波长调制方式对多个频率($\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4, \nu_5$ 等)进行测量时,可在步进改变入射光频率的同时增加三角波调制,方案如图 2(b)所示,由此完成气体吸收光谱扫描。

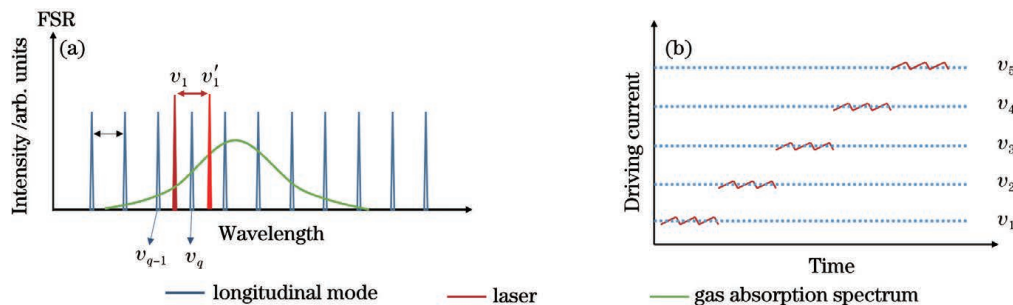


图 2 波长调制。(a)激光频率与腔模式匹配;(b)频率扫描示意图

Fig. 2 Wavelength modulation. (a) Matching between laser frequency and cavity modes; (b) schematic of frequency scanning

波长调制方式中由于光腔的腔长固定,系统不需要使用腔长调节装置,通过调谐激光波长即可实现激光与光腔之间的匹配,因此结构相对简单、成本较低。系统的光谱扫描分辨率由光腔的纵模间隔决定,使得系统的光谱扫描定标容易且准确。因此,保证光腔稳定、腔体不受外界振动的干扰,能够有效地提高波长调制方式的测量精度。

3.3 腔长调制模式匹配

在腔长调制腔衰荡光谱技术中,如图 3(a)所示,将压电陶瓷(PZT)与一面高反镜粘在一起,通过

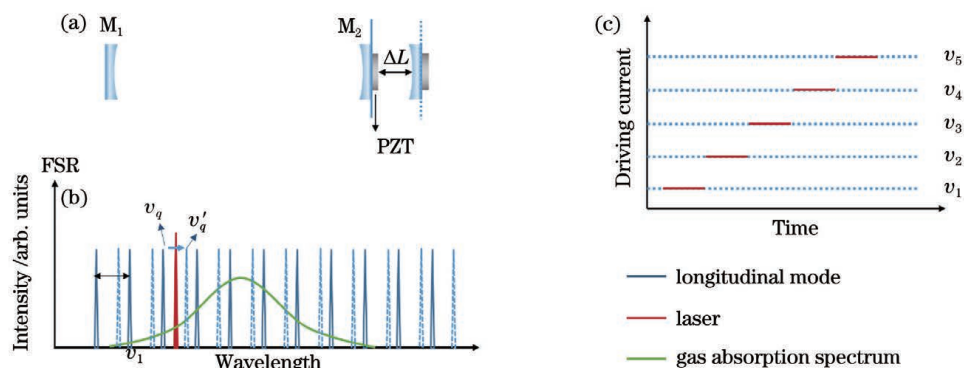


图 3 腔长调制示意图。(a)装置示意图;(b)腔模式与激光频率匹配;(c)频率扫描示意图

Fig. 3 Schematic of cavity-length modulation. (a) Schematic of device; (b) matching between cavity mode and laser frequency; (c) schematic of frequency scanning

由于引入了 PZT 的调节装置,腔长调制方式的系统成本增加了,但系统的光谱分辨率是由激光器电流的最小调谐量决定的。因此,在需要测量的系统中可以通过提高激光器的电流控制精度,或者选择更窄线宽的激光器,使系统的测量分辨率得到显著提高。

4 结果分析

4.1 波长调制的电压扫描幅度

在波长调制腔衰荡光谱系统中,DFB 激光器输出的连续光能够被快速扫描,在进行衰荡时间测量时保持腔长不变,扫描激光器中心频率随时间变化。在波长调制方案中,扫描幅度的大小直接关系到模式匹配的效率 and 准确率。在实际测量中光腔结构易受到外界因素的影响,导致激光频率与腔模式发生“误匹配”,即激光频率匹配到除基模外的其他高阶模式。根据频率间隔-波长-电压的对应关系(10^{-3} nm/3.66 mV),计算得到该测量系统中一个 FSR 对应的电压扫描范围为 10 mV。实验中,首先固定扫描频率为 70 Hz,根据一个 FSR 对应的电压值,设置 3 个有代表性的扫描范围进行比较,分

PZT 在轴向的周期性移动带动腔长产生变化,腔长的变化距离为 ΔL 。如图 3(b)所示,入射激光频率为 ν_1 ,为了使激光频率匹配腔模式 ν_q ,调节腔长使纵模频率 ν_q 向 ν_q' 移动,使其在变化过程中与入射光频率产生共振。根据干涉理论在光腔中形成驻波的条件,当腔长在空间距离上改变半波长时,即对应一个 FSR 的频率间隔。采用腔长调制方式测量某一气体吸收谱线时,只需要调制驱动激光器的直流量来改变测量频率的位置,即如图 3(c)所示的扫描情况,测量每个频率下的衰荡时间,得到吸收光谱。

别为 10 mV、15 mV 和 20 mV,实时测量 3 个扫描幅度下的衰荡时间变化,在参数固定的情况下分别采集上述 3 个扫描范围的 1000 次衰荡时间,实验结果如图 4 所示。同时,根据 FSR 的电压值,选定了不同 FSR 的扫描范围进行实验分析,测量结果如表 1 所示。通过测量不同扫描幅度下的衰荡时间,选择适合本实验系统的最佳扫描范围。

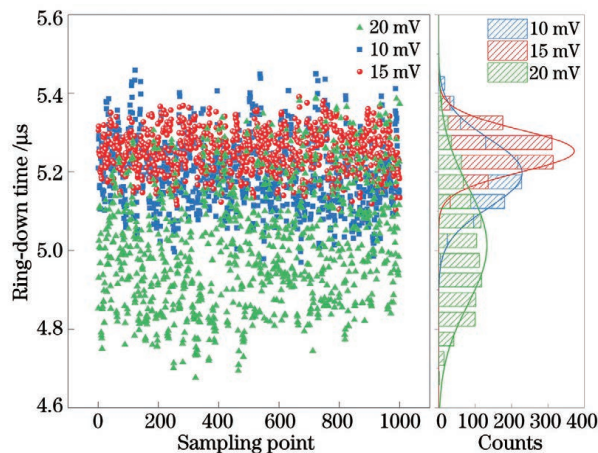


图 4 电压扫描幅度为 10, 15, 20 mV 时的空腔衰荡时间 τ_0

Fig. 4 Cavity ring-down time τ_0 with voltage scanning amplitude of 10, 15, 20 mV

表 1 不同扫描幅度下的衰荡时间(波长调制)

Table 1 Ring-down time with different scanning amplitudes (wavelength modulation)

Scanning amplitude /mV	Ring-down time $\tau_0/\mu\text{s}$	Standard deviation / μs
9	5.208	0.065
10	5.197	0.087
12	5.223	0.087
15	5.253	0.053
17	5.063	0.122
20	5.103	0.150

从图 4 可以看到,当电压扫描范围刚好等于一个 FSR 的宽度(10 mV)时, $\tau_0=5.197 \mu\text{s}$,测量标准差为 $0.087 \mu\text{s}$,这是因为光腔不稳定和激光频率漂移导致激光频率与模式匹配效率降低,测量得到的衰荡时间偏小,误差较大。将扫描范围设置为大于一个 FSR 但小于两个 FSR 的宽度(15 mV)时 $\tau_0=5.253 \mu\text{s}$,该测量值与理论值($5.4 \mu\text{s}$)更为接近,且测量标准差只有 $0.053 \mu\text{s}$,测量稳定性提高了。将扫描范围增大到 2 倍 FSR 的宽度(20 mV)时,“误匹配”增加,损耗增大,测量时间减小,平均后 $\tau_0=5.103 \mu\text{s}$,测量标准差高达 $0.150 \mu\text{s}$ 。因此在实验中,为了保证测量衰荡时间的相对准确,在波长调制方式测量中将扫描范围设置为 15 mV,既能保证较高的匹配效率,又能相对减少“误匹配”发生。

表 2 不同扫描幅度下的衰荡时间(腔长调制)

Table 2 Ring-down time with different scanning amplitudes (cavity-length modulation)

Scanning amplitude /V	30	40	50	60	80	90
Ring-down time $\tau_0/\mu\text{s}$	5.193	5.185	5.252	5.217	5.137	5.129
Standard deviation / μs	0.162	0.183	0.168	0.175	0.177	0.177

表 2 的测量结果显示,当 PZT 的调制幅度为一个 FSR 宽度(40 V)时,频率漂移会给测量带来“失配”现象,测量得到的平均空腔衰荡时间 τ_0 为 $5.185 \mu\text{s}$,标准差为 $0.183 \mu\text{s}$ 。将调制幅度设置到 50 V,即略大于一个 FSR 宽度时, $\tau_0=5.252 \mu\text{s}$,测量值更为准确,测量标准差也略小,为 $0.168 \mu\text{s}$ 。当调制电压增加到大于 2 个 FSR 宽度(90 V)时,匹配模式增多,腔内损耗增大,测量时间变小, $\tau_0=5.129 \mu\text{s}$,标准差为 $0.177 \mu\text{s}$ 。因此,根据上述实验测量结果,在实验中将 PZT 的电压扫描幅度设置为 50 V 可获得最优的测量结果。

4.2 腔长调制的 PZT 扫描幅度

在腔长调制腔衰荡系统中,当入射光频率不变时,PZT 外接高压三角波信号扫描腔长实现模式匹配。PZT 带动腔长移动的范围要与光腔的 FSR 宽度匹配,才能得到更高的匹配效率和更准确的测量结果。根据 PZT 电压(100 V)与移动进程($2.067 \mu\text{m}$)的关系,该测量系统的一个 FSR 范围对应 40 V 的 PZT 扫描电压。实验中,根据 PZT 高压驱动与进程的关系,以及光腔的 FSR,选择性地表示出 40, 50, 90 V 三种 PZT 调制电压下的衰荡时间,1000 次衰荡时间的测量结果如图 5 所示。共进行 6 组测量实验,对不同 FSR 的电压值进行衰荡时间的测量比较,结果如表 2 所示。

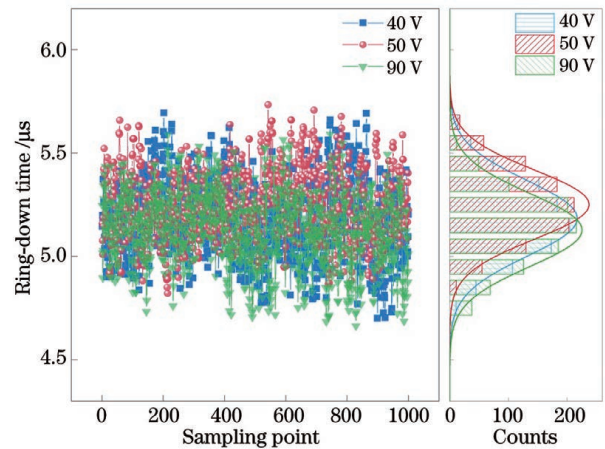


图 5 PZT 扫描电压幅度为 40, 50, 90 V 时的空腔衰荡时间 τ_0
Fig. 5 Cavity ring-down time τ_0 with cavity-length scanning voltage amplitude of 40, 50, 90 V

4.3 空腔衰荡时间比较

在实验中用两种调制方式长时间测量空腔衰荡时间 τ_0 来比较两种调制方式的适应性,连续测量 470 s 的结果如图 6(a) 所示。从图 6(a) 可以观察到,长时间测量空腔衰荡时间 τ_0 时,两种调制方式的测量结果均发生波动,测量结果呈正态分布。利用波长调制(WLM)方式测量的空腔时间 $\tau_{w0}=5.239 \mu\text{s}$,标准差 $\sigma_{w0}=0.077 \mu\text{s}$;而利用腔长调制(CLM)方式测量的空腔时间更长, $\tau_{c0}=5.252 \mu\text{s}$,标准差更小, $\sigma_{c0}=0.058 \mu\text{s}$ 。从图 6(a) 所示的统计分布也可以看出,腔长调制方式的统计结果分布窄,

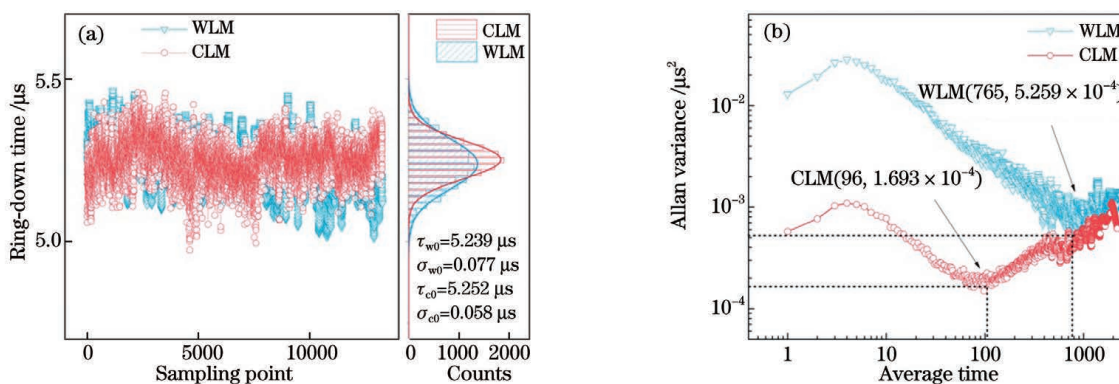


图 6 两种调制方式的空腔衰荡时间测量结果。(a)长时间测量得到的空腔衰荡时间及统计分布图;(b)Allan 方差分析结果
Fig. 6 Measurement results of cavity ring-down time using two modulation methods. (a) Long-term measurement results

of τ_0 and its statistical distributions; (b) Allan variance analysis results

具有更高的测量稳定性。

利用 Allan 方差分析该系统在两种调制方式下的最佳平均次数和吸收系数检测极限。观察图 6(b), Allan 方差曲线前段的上升是由系统中的低通滤波造成的,实验中为了保证探测器测量的响应速度,使用的探测器带宽为 150 MHz,由于光束经过两面高反镜后透射光强衰减到 μW 甚至 nW 量级,为了提高衰荡信号的信噪比,在探测器后增加了两级放大电路,放大电路的带宽小于探测器带宽,相当于增加了低通滤波。由 Allan 方差曲线的最低点可知,波长调制方式在平均次数为 765 时,吸收系数检测极

限为 $5.259 \times 10^{-4} \mu\text{s}^2$,对应的浓度检测限为 1.64×10^{-9} ;而腔长调制方式在平均次数为 96 次时达到最佳检测效果,吸收系数检测极限为 $1.693 \times 10^{-4} \mu\text{s}^2$,对应的浓度检测限为 0.53×10^{-9} 。若通过多次测量取平均,浓度的检测限还能进一步降低。表 3 所示为两种调制方式的 Allan 方差分析结果,发现该系统采用腔长调制方式的探测精密度高,对应的气体浓度探测极限更低。腔长调制系统需要增加 PZT、PZT 高压驱动等设备,导致系统成本增加,而波长调制方式的系统更为简单,在许多场合也能满足测量需求。

表 3 波长调制方式与腔长调制方式的 Allan 方差分析结果对比

Table 3 Comparison of Allan variance analysis results between wavelength modulation and cavity length modulation

Parameter	WLM	CLM	Parameter ratio of WLM and CLM
$\tau_0/\mu\text{s}$	5.239	5.252	0.997
Standard deviation $\sigma_0/\mu\text{s}$	0.077	0.058	1.328
Best average time	765	96	7.969
Limit of detection of absorption coefficient $\Delta\alpha_{\min}/\mu\text{s}^2$	5.259×10^{-4}	1.693×10^{-4}	3.106
Limit of detection of concentration	1.64×10^{-9}	0.53×10^{-9}	3.094

值得注意的是,在腔衰荡系统中,由于高精细度的光腔系统的衰荡时间除了受系统本身测量精度的影响,还容易受到外界环境如温度、压力、振动等因素的干扰。在腔长调制中,PZT 的抖动在一定程度上消除了外界振动带来的干扰,但频率的漂移依然会引入测量误差;而在波长调制中,测量结果除了对外界环境的干扰很敏感,测量精度主要由驱动板的电流控制精度决定。因此,在实际的测量过程中需要结合实际使用情况进行选择。

4.4 环境中甲烷浓度测量比较

为了定量测量气体的吸收,探测器捕捉光腔内有、无吸收时的透射信号,腔内吸收介质越多,获取信号衰减越快。直接采集有、无吸收时的衰荡曲线(图 7),并利用 e 指数拟合计算得到有、无吸收时光信号的衰荡时间 τ 和 τ_0 ,进一步求解吸收系数,通过吸收系数与吸收介质浓度之间的关系定量测量未知气体的浓度。

根据 HITRAN 数据库发布的数据, CH_4 在 1653.72 nm 附近有三条相近的吸收线,强度分别为

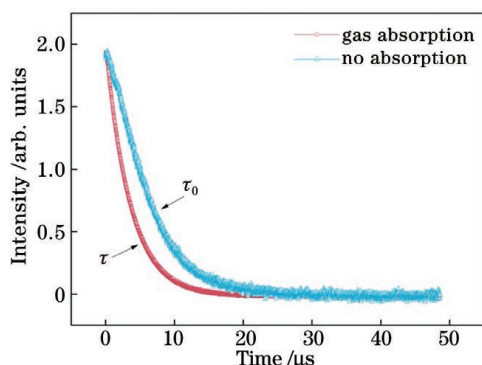


图 7 有、无吸收介质时的衰荡曲线

Fig. 7 Ring-down curves with or without absorbing medium

$1.455 \times 10^{-21} \text{ cm}^{-1}/(\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2})$, $9.277 \times 10^{-22} \text{ cm}^{-1}/(\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2})$, $7.877 \times 10^{-22} \text{ cm}^{-1}/(\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2})$ 。用两种调制方式描点测量其吸收谱线。采用软件控制激光器的直流电压,利用步进改变电流的方式改变波长。为保证测量结果的准确性,每个波长测量点

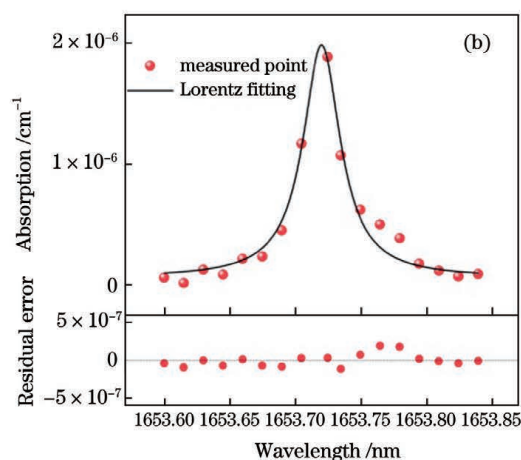
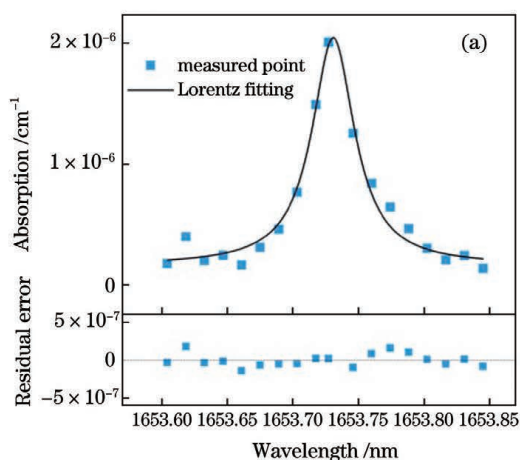


图 8 不同调制方式下甲烷吸收谱线的测量结果。(a)WLM;(b)CLM

Fig. 8 Measurement results of CH_4 absorption spectrum under different modulations. (a) WLM; (b) CLM

5 结 论

设计了一个腔衰荡吸收光谱测量系统,分别采用波长调制和腔长调制两种方式实现模式匹配,提高了匹配效率,完成了衰荡信号的周期性采集和衰荡时间的重复测量。根据光腔的 FSR,通过优化调制参数,能够提高实验测量结果的准确性。通过长时间测量空腔衰荡时间,比较了波长调制和腔长调制两种调制方式下衰荡时间的稳定性。结果表明,腔长调制方式的测量稳定性和测量精度略优于波长调制方式,而波长调制的优势在于其硬件结构相对简单,成本较低。最后,以环境中的 CH_4 气体为测量对象,获得大气本底浓度值,所得结果能够满足测

的衰荡时间由多次测量求平均得到。在得到测量点的衰荡时间后,再根据(4)式,通过不同波长的衰荡时间计算得到吸收系数,描绘出 CH_4 气体的吸收谱散点图,见图 8(a)、(b)。根据 CH_4 吸收谱的宽度,描点测量的波长范围为 $1653.60 \sim 1653.85 \text{ nm}$,每个测量点的波长步进为 0.014 nm 。

图 8(a)、(b)所示的吸收谱均在 1653.72 nm 处出现明显的 CH_4 气体吸收峰,与 HITRAN 数据库中吸收线对比位置一致。对两种调制方式得到的吸收谱线进行洛伦兹拟合,拟合系数分别为 0.966 (波长调制)和 0.967 (腔长调制),拟合残差分布在 -2×10^{-7} 至 2×10^{-7} 之间。在描点光谱右侧 1653.77 nm 附近同样出现一个 CH_4 气体的小吸收,影响了拟合效果。根据(4)式,在波长调制和腔长调制方式下计算得到生活环境(合肥科学岛常温常压采样环境)中 CH_4 气体的浓度分别为 1.868×10^{-6} 和 1.870×10^{-6} 。

量需求。因此,对腔匹配模式的分析可以为后续实现更高测量精度提供理论支撑,为实际应用中调制方式的选择提供参考。

参 考 文 献

- [1] Mchale L E, Martinez B, Miller T W, et al. Open-path cavity ring-down methane sensor for mobile monitoring of natural gas emissions[J]. Optics Express, 2019, 27(14): 20084-20097.
- [2] Tang J, Li B C, Wang J. High-precision measurements of nitrous oxide and methane in air with cavity ring-down spectroscopy at $7.6 \mu\text{m}$ [J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2019, 12(5): 2851-2861.

- [3] Maity A, Pal M, Banik G D, et al. Cavity ring-down spectroscopy using an EC-QCL operating at $7.5 \mu\text{m}$ for direct monitoring of methane isotopes in air [J]. *Laser Physics Letters*, 2017, 14(11): 115701.
- [4] Chen Y, Lehmann K K, Peng Y, et al. Hydrogen isotopic composition of arctic and atmospheric CH_4 determined by a portable near-infrared cavity ring-down spectrometer with a cryogenic pre-concentrator [J]. *Astrobiology*, 2016, 16(10): 787-797.
- [5] Gotti R, Prevedelli M, Kassi S, et al. Feed-forward coherent link from a comb to a diode laser: application to widely tunable cavity ring-down spectroscopy [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2018, 148(5): 054202.
- [6] Du X H, Xue Y, He X, et al. High reflectivity measurement based on coupled cavity ring-down technique [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(6): 0604006.
杜星湖, 薛颖, 何星, 等. 基于耦合光腔衰荡技术的高反射率测量 [J]. *中国激光*, 2020, 47(6): 0604006.
- [7] Li Z, Hu R, Xie P, et al. Development of a portable cavity ring down spectroscopy instrument for simultaneous, *in situ* measurement of NO_3 and N_2O_5 [J]. *Optics Express*, 2018, 26(10): A433-A449.
- [8] Zhao G, Tan W, Hou J, et al. Calibration-free wavelength-modulation spectroscopy based on a swiftly determined wavelength-modulation frequency response function of a DFB laser [J]. *Optics Express*, 2016, 24(2): 1723-1733.
- [9] Lin C, Hu R Z, Xie P H, et al. Simultaneous measurement of nitrogen dioxide and organic nitrate based on thermal dissociation cavity ring-down spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(12): 1201003.
林川, 胡仁志, 谢品华, 等. 基于热解腔衰荡光谱技术对二氧化氮和有机硝酸酯同步测量研究 [J]. *光学学报*, 2020, 40(12): 1201003.
- [10] Liu W Q, Wang X P, Ma G S, et al. Research of high sensitivity cavity ring-down spectroscopy technology and its application [J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(1): 0130003.
刘文清, 王兴平, 马国盛, 等. 高灵敏腔衰荡光谱技术及其应用研究 [J]. *光学学报*, 2021, 41(1): 0130003.
- [11] Mondelain D, Mikhailenko S N, Karlovets E V, et al. Comb-assisted cavity ring down spectroscopy of ^{17}O enriched water between 7443 and 7921 cm^{-1} [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2017, 203: 206-212.
- [12] Mo Z Q, Yu J, Wang J D, et al. Current-modulated cavity ring-down spectroscopy for mobile monitoring of natural gas leaks [J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2021, 39(12): 4020-4027.
- [13] Wang M, Zhang Y F, Chen J, et al. Measurement of soot particles by two-color laser-induced incandescence method combined with cavity ring-down spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019, 46(3): 0304002.
王孟, 张焰峰, 陈军, 等. 双色激光诱导炽光法结合光腔衰荡光谱技术测量碳烟颗粒的研究 [J]. *中国激光*, 2019, 46(3): 0304002.
- [14] Ai Y, Li J, Li Q, et al. Cavity ringdown spectroscopy of nitric oxide in the ultraviolet region for human breath test [J]. *Journal of Breath Research*, 2020, 14(3): 037101.
- [15] De A, Banik G D, Maity A, et al. Continuous wave external-cavity quantum cascade laser-based high-resolution cavity ring-down spectrometer for ultrasensitive trace gas detection [J]. *Optics Letters*, 2016, 41(9): 1949-1952.
- [16] Cui H B, Wang F, Huang Q X, et al. Sensitive detection of NO using a compact portable CW DFB-QCL-based WMS sensor [J]. *Applied Optics*, 2020, 59(30): 9491-9498.
- [17] Li Q Y, Li J, Wei X, et al. An exploratory study on online quantification of isoprene in human breath using cavity ringdown spectroscopy in the ultraviolet [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2020, 1131: 18-24.
- [18] Mo Z Q, Yu J, He J G, et al. Method for measurement range extension of cavity ring-down spectroscopy based on threshold modification [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(8): 0804001.
貂泽强, 余锦, 何建国, 等. 基于阈值调节的腔衰荡光谱检测量程扩展方法研究 [J]. *中国激光*, 2020, 47(8): 0804001.
- [19] Banik G D, Som S, Maity A, et al. An EC-QCL based N_2O sensor at $5.2 \mu\text{m}$ using cavity ring-down spectroscopy for environmental applications [J]. *Analytical Methods*, 2017, 9(15): 2315-2320.

Mode Matching in Continuous-Wave Cavity Ring-Down Absorption Spectroscopy

Li Zhe^{1,2}, Zhang Zhirong^{1,3,4*}, Xia Hua¹, Sun Pengshuai¹, Yu Runqing^{1,2},
Wang Huadong¹, Wu Bian¹

¹ Anhui Provincial Key Laboratory of Photonic Devices and Materials, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China;

² University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China;

³ Key Lab of Environmental Optics & Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China;

⁴ Advanced Laser Technology Laboratory of Anhui Province, National University of Defense Technology, Hefei, Anhui 230037, China

Abstract

Objective Continuous-wave cavity ring-down spectroscopy (CW-CRDS) is based on absorption spectroscopy, which can enhance the absorbance of trace gas through an ultralong optical path formed by high reflectivity mirrors to achieve high sensitivity and high precision measurement. The ring-down cavity comprises two high reflectivity mirrors with a distance of 50 cm (reflectivity is 99.99%, radius of curvature is 1 m) and high fineness. The free spectral range (FSR) is the interval between two adjacent modes, and the phase difference is an integral multiple of 2π . According to the characteristics of CW-CRDS, mode matching is crucial to achieve effective detection. The linewidth of a semiconductor laser (3 MHz) is much smaller than that of FSR (300 MHz), and the frequency of the incident light usually falls between two longitudinal modes, so the mode matching cannot occur actively. In this study, to improve the matching efficiency and avoid random matching between incident light and cavity mode, wavelength modulation and cavity length modulation were used to realize resonance between incident light frequency and cavity mode, respectively.

Methods In this experiment, the performance characteristics of wavelength modulation and cavity length modulation were introduced and compared. Ideally, there was a matching signal in one acquisition period, so the selection of scanning amplitude depended on the FSR. In wavelength modulated cavity ring-down spectroscopy (CRDS), it was easy to match the cavity mode by scanning the incident light frequency in a small range. According to the measurement results of multiple groups of scanning amplitude (Fig. 4, Table 1), 15 mV was selected as the best scanning range, so the cavity ring-down time (τ_0) was more accurate and the standard deviation was smaller. Similarly, in CRDS with cavity length modulation, the piezoelectric ceramics (PZT) changed the cavity length by high-voltage driving, so the longitudinal mode frequency changed and resonated with the incident light frequency and achieved mode matching. The choice of the driving voltage was related to FSR. By measuring the variation of cavity ring-down time (τ_0) under different driving voltages of PZT, the measured results were closer to the theoretical values when the driving voltage was 50 V (Fig. 5, Table 2).

Results and Discussions Owing to the instability of the optical cavity and the shift of laser frequency, the measurement time fluctuated in a certain range. Combined with the experimental results, better measurement results could be obtained when the scanning amplitudes of the two modulation modes were slightly larger than that of FSR. In the experiment, the cavity ring-down time (τ_0) was measured using two modulation methods for a long time (470 s) to compare their adaptability and stability (Fig. 6). The statistical distribution of ring-down time was normal, and the statistical distribution of cavity length modulation was narrower, with the standard deviation being $0.058 \mu\text{s}$, which had higher measurement stability. In addition, Allan variance analysis was used to analyze the best average times and detection limit of the absorption coefficient of the system under two modulation modes. According to the comparison results (Table 3), when the average time of cavity length modulation was 96, the measurement limit of absorption coefficient was $1.693 \times 10^{-4} \mu\text{s}^2$, which was slightly better than that of wavelength modulation. By measuring the ring-down time with (τ) or without (τ_0) absorption, the concentration of the absorption medium could be quantitatively measured (Fig. 7). According to the HITRAN database, the characteristic absorption line of

methane in the near-infrared band (1653.72 nm) was selected. The spectral line intensities were 1.455×10^{-21} , 9.277×10^{-22} , and $7.877 \times 10^{-22} \text{ cm}^{-1}/(\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2})$. The absorption lines of methane in Hefei Science Island were measured using two modulation methods. The current of the laser was controlled by software, and the wavelength was varied by changing the current stepwise. To ensure the accuracy of the measurement results, the ring-down time of each wavelength measurement point was obtained by averaging multiple measurements (Fig. 8). Finally, the Lorentz fitting of the tracepoint spectrum was performed, and the methane concentration under the two modulation modes was calculated to be 1.868×10^{-6} and 1.870×10^{-6} .

Conclusions The experimental results show that both wavelength modulation and cavity length modulation can complete the periodic acquisition of ring-down signal and repeated measurement of ring-down time. However, from the comparison, the cavity length modulation method had higher measurement accuracy and lower limit detection of concentration, while the wavelength modulation exploits a tunable laser, and its structure is relatively simple without additional mechanical structures such as PZT. Therefore, in practical application, the selection can be made between measurement performance, device complexity, and cost according to the demand.

Key words spectroscopy; cavity ring-down absorption spectroscopy; mode matching; wavelength modulation; cavity length modulation; ring-down time