

文章编号: 0253-2239(2006)08-1260-5

高灵敏度离轴积分腔输出光谱技术*

赵卫雄 高晓明 张为俊 黄 腾

(中国科学院安徽光学精密机械研究所, 合肥 230031)

摘要: 利用离轴积分腔输出光谱技术,采用同时扫描激光和谐振腔腔长的方法,使用分布反馈布拉格二极管激光器探测了 $1.573\ \mu\text{m}$ 附近 CO_2 的吸收光谱,得到很好的信噪比和灵敏度,探测灵敏度达到 $4 \times 10^{-8}\ \text{cm}^{-1}$ (信噪比为 2, 1 s 积分时间)。用非线性最小二乘拟合吸收谱线方法对积分腔输出光谱已经不再适用,会造成自加宽系数变宽为实际自加宽系数的 2.39 倍左右,对空气加宽系数测量影响较小。为了得到正确的谱线线宽参量,应该对吸收系数进行拟合,该结论从理论和实验上得到了证明。

关键词: 光谱学; 积分腔输出光谱技术; 离轴入射; 朗伯-比尔定律; 谱线拟合; 吸收系数

中图分类号: O433.5⁺¹ 文献标识码: A

High-Sensitivity off-Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy

Zhao Weixiong Gao Xiaoming Zhang Weijun Huang Teng

(Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, the Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031)

Abstract: Using a distributed feed back (DFB) tunable diode laser as the injection light source, absorption spectrum around $1.573\ \mu\text{m}$ with high signal-to-noise ratio (SNR) and sensitivity is obtained by using off-axis integrated cavity output spectroscopy and scanning the laser and cavity simultaneously. The typical sensitivity is $4 \times 10^{-8}\ \text{cm}^{-1}$ (SNR = 2, 1s integrated time). It is not valid to fit the integrated cavity output spectrum with the nonlinear least square method, and it will make the self-broadening coefficient broadened as about 2.39 times of the real value. The air-broaden coefficient approaches to the real one. Absorption coefficient fit is necessary to obtain the correct parameters of spectral line width. Theoretical analysis and experiment demonstration prove the conclusion.

Key words: spectroscopy; integrated cavity output spectroscopy (ICOS); off-axis incidence; Lambert-Beer's law; line shape fitting; absorption coefficient

1 引 言

自从 1988 年 A. O'Keefe 和 D. A. G. Deacon^[1] 提出衰荡吸收光谱(CRDS)以来,衰荡吸收光谱已经被广泛地应用于大气痕量气体检测^[2]、自由基分子光谱^[3]、高灵敏分子光谱学研究^[4]等领域。衰荡吸收光谱是通过测量谐振腔的衰荡时间获得分子的吸收信息,其优点在于不受激光光强波动的影响,探测灵敏度可达到 $10^{-10}\ \text{cm}^{-1}$,文献[5,6]较详细地介绍了这项技术。1998 年 A. O'Keefe^[7] 又提出基于探测透过腔的光强的积分腔输出光谱(ICOS),光源采用脉冲染料激光,实验装置比衰荡吸收光谱要简单,

同样可以达到很高的灵敏度。R. Engeln 等^[8] 同年在谐振腔内实现了连续光源吸收光谱,他们称之为腔增强吸收光谱(CEAS)。随后, A. O'Keefe 等^[9] 在积分腔输出光谱基础上实现了连续积分腔输出光谱(CW-ICOS),详细比较了积分腔输出光谱与传统的法布里-珀罗(Fabry-Pérot, F-P)型光学谐振腔的关系。

从原理上讲,积分腔输出光谱和腔增强吸收光谱是一样的,都采用周期性破坏腔的共振,实现腔的频率平均透过^[10],探测透过腔的时间积分光强(time-integrated light intensity),更接近于传统的直接吸收光谱,由于法布里-珀罗腔的干涉效应及激

* 国家高技术发展计划激光技术领域(2005AA825100)资助课题。

作者简介: 赵卫雄(1982~),男,江苏南京人,中国科学院安徽光学精密机械研究所博士研究生,主要从事激光光谱学方面的研究。E-mail: wxzhao@aiofm.ac.cn

收稿日期: 2005-08-17; 收到修改稿日期: 2005-10-27

光波动的影响所引入的噪声,其探测灵敏度要比衰荡吸收光谱低一些,为 10^{-9} cm^{-1} 。2001年, J. B. Paul 等^[11]提出离轴入射方法,不同于传统的激光入射与光轴同轴的情形,离轴方法激光偏离光轴入射, Paul 等将其分别应用在衰荡吸收光谱和积分腔输出光谱上,验证了其可行性,探测灵敏度分别为 $1.5 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \text{ Hz}^{-1/2}$ 和 $1.8 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1} \text{ Hz}^{-1/2}$ 。离轴入射所需装置更简单,并且可以有效地避免法布里-珀罗腔本身存在的干涉的影响。目前离轴积分腔输出光谱由于对系统稳定性没有太高的要求以及操作简单而越来越受到广泛关注, D. S. Baer 等^[10]使用离轴积分腔输出光谱测量了空气中各种气体的混合比, G. S. Engel 等^[12]将其用于实时监测气候的变化。

本文利用离轴积分腔输出光谱技术,采用同时扫描激光和谐振腔腔长的方法,使用分布反馈布拉格二极管激光器,得到 $1.573 \mu\text{m}$ 附近 CO_2 的吸收光谱。同时还对 6357.3 cm^{-1} 处不同压力下的吸收进行了谱线参量分析,比较了积分腔输出光谱与传统直接吸收光谱在获得谱线加宽系数方面的不同之处。

2 实验原理

频率为 ν 的光通过样品池,其透射光强遵从朗伯-比尔(Lambert-Beer)吸收定律:

$$I = I_0 \exp[-\alpha(\nu)L] = I_0 \exp[-N\sigma(\nu)L], \quad (1)$$

其中 I_0 为无吸收时透过样品池的光强, I 为有吸收时透过的光强, N 为分子数密度, σ 为吸收截面, 吸收系数 $\alpha = \sigma N$, L 为有效光学长度。

积分腔输出光谱理论在文献[7,9,13]中已有详细讨论。本文只考虑朗伯-比尔吸收,忽略散射等引起的损耗。一束光强为 $I_{\text{in}}(\nu)$ 的光入射到腔内,透过腔的光强为

$$I = I_0 \frac{(1-R^2)\exp[-\alpha(\nu)d]}{1-R^2\exp[-2\alpha(\nu)d]}, \quad (2)$$

其中 d 为两透镜之间的距离,等于腔长, R 为透镜反射率,这里为方便讨论设两透镜反射率相同, $I_0 = I_{\text{in}}(\nu) \frac{(1-R)^2}{1-R^2}$ 为腔内无吸收介质时,透过空腔的光强。从(2)式得到吸收系数 α 为

$$\alpha(\nu) = \frac{1}{d} \left| \ln \left\{ \frac{1}{2R^2} \left[\sqrt{4R^2 + \frac{I_0^2}{I^2}(1-R^2)^2} - \frac{I_0}{I}(1-R^2) \right] \right\} \right|, \quad (3)$$

当 $R \rightarrow 1$, $\exp(\alpha d) \rightarrow 0$ 时,(3)式可简化为

$$\alpha(\nu) \approx \frac{1}{d} \left(\frac{I_0}{I} - 1 \right) (1-R), \quad (4)$$

文献[13]分析了(3)式不同近似表达式的近似程度,对于 $R = 0.995$ 的镜片,在 $I_0/I < 50$ 的情况下,(4)式是(3)式一个很好的近似,为利用(4)式处理数据提供一个依据。

3 实验装置及结果

实验装置如图1,实验中使用分布反馈布拉格二极管激光器作为入射光源,由激光器电源(ILX Lightwave LDC3724B Laser diode controller)控制,电源电流最小可改变 0.01 mA ,对应于 0.0002 cm^{-1} ,波数可调范围为 $6349.5 \sim 6361.5 \text{ cm}^{-1}$ 。使用的腔镜反射率 R 厂商提供为 0.996 ,腔长 $d = 44 \text{ cm}$ 。一个函数发生器用来提供压电陶瓷管(PZT)三角波信号,周期性驱动压电陶瓷,扫描频率在 100 Hz 左右;另一个函数发生器用来扫描激光,激光扫描范围在 $1 \sim 2 \text{ cm}^{-1}$,数据采集由自编的 Labwindows 程序完成。光通过光纤分束器分成 $98:2$ 两束,2%的光导

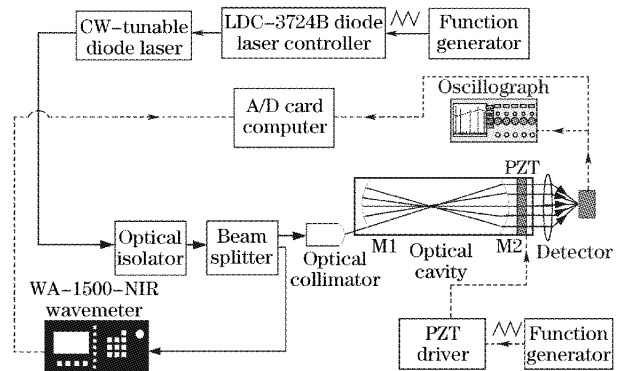


图1 离轴积分腔输出光谱实验装置图

Fig. 1 Schematic diagram of the off-axis ICOS experimental setup

入波长计,对激光波长进行定标,98%的光耦合到腔中,偏离光轴入射,调节激光入射方向,尽量多的激发高阶模,同时避免单个模的明显激发,示波器用来观测透过腔的信号,图2显示的是从示波器上得到的离轴入射透过腔的信号,图中信号从上到下依次是压电陶瓷驱动电压、激光扫描电压和透过腔的光强信号。从图2可以看出,当同时扫描激光和腔长时,在有吸收的地方,已经能够看出吸收信号。为了

避免由于压电陶瓷管的运动与腔轴不共线所造成的吸收谱线的锯齿效应以及进一步减小干涉效应,在腔上加部分外部振动,多次平均后即可得到平滑的基线和很好的信噪比。

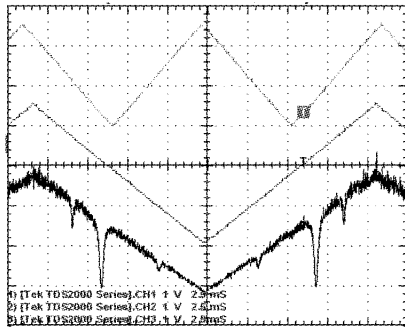


图 2 示波器显示透过腔的光强信号

Fig. 2 Laser intensity signal through the cavity displayed in the oscilloscopic

图 3 是 6000 Pa 纯 CO_2 6349.5~6361.5 cm^{-1} 范围内的吸收光谱,与 HITRAN04 数据库符合得很好,激光扫描频率为 48 Hz,扫描范围为 1 cm^{-1} ,数据采集时间为 1 min 左右(2000 次平均)。为确定激光电流扫描的可重复性,比较了不同平均次数的谱线位置,1000 次平均与单次扫描相比电流漂移小于 0.02 mA,对应波数漂移小于 0.0005 cm^{-1} ,说明激光可重复性较好。能够测量的最弱谱线为 1.4×10^{-26} cm/molecule,探测灵敏度为 4×10^{-8} cm^{-1} (信噪比为 2,1 s 积分时间),实验表明了离轴积分腔输出光谱具有优越性——有效抑制法布里-珀罗腔本身存在的干涉方面所具有的优越性。

由(2)式,可以看出积分腔输出光谱得到的吸收谱线不再是(1)式那样的单指数 $\exp(-N\sigma L)$ 形式,因此采用(1)式对积分腔输出光谱谱线进行拟合必

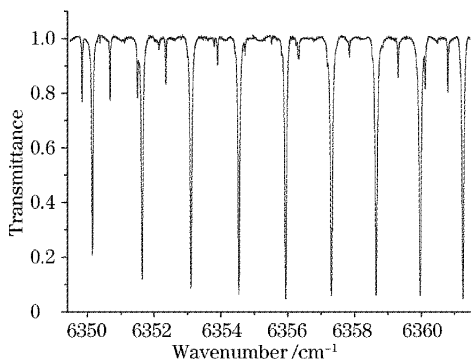


图 3 6000 Pa CO_2 在 6349.5~6361.5 cm^{-1} 范围的积分腔输出光谱

Fig. 3 ICOS from 6349.5~6361.5 cm^{-1} of 6000 Pa pure CO_2

然会引起偏差,偏差的大小与被测量物质的压力成正比,传统意义上的有效光程已经显得不太准确,真实的吸收光程并不等于用(1)式拟合得到的有效光程,精确的光谱参量必须通过拟合吸收系数得到。为了方便讨论,将用(1)式进行拟合的方法称为拟合吸收谱线的方法,利用(4)式进行拟合的方法称为吸收系数拟合。图 4(a)理论模拟分析了不同情况下直接拟合吸收谱线所造成的偏差,谱线参量由 HITRAN 数据库得到,腔的参量与实验条件相同,选取 6357.311 cm^{-1} 处的吸收, $\gamma_{\text{self}} = 1.055 \times 10^{-6}$ cm^{-1}/Pa , $\gamma_{\text{air}} = 0.762 \times 10^{-6}$ cm^{-1}/Pa ,积分腔输出光谱使用(2)式模拟得到,较高压力条件下使用洛仑兹线型拟合。由图 4(a)可以看出,对于不同压力纯 CO_2 ,线型拟合得到的半峰全宽偏差比较大,是真实值的 2.39 倍左右。混入空气后,拟合的相对偏差减小,随着混入空气的量的增加,相对偏差进一步减小, CO_2 浓度较高时,拟合的偏差较大。总的来说,不管是否混入空气,拟合的结果都要比数据库中的数据要大。图 4(b)为拟合吸收系数得到的结果,吸收系数由(4)式模拟得到,可以看出,拟合吸收系数得到的半峰全宽相对误差很小,参量与数据库吻合得非常好。图 4 中,纵坐标为相对偏差 $(\gamma_{\text{simulated}} - \gamma_{\text{HITRAN}}) / \gamma_{\text{HITRAN}}$,横坐标为总的压力。

为了实验验证上述结论,选取 6357.311 cm^{-1} 处的吸收谱线进行分析。首先考虑 CO_2 的自加宽系数,图 5(a)为不同压力下的 CO_2 的吸收光谱图,与传统的直接吸收光谱表示相同,为了能够很好地分辨,对谱线进行了一些平移。图 5(b)为吸收系数表示,纵坐标为 $\alpha / (1-R)$,由(4)式得到。对于 CO_2 自加宽系数的拟合采用伏格特线型拟合,拟合结果见图 6。吸收系数拟合得到的自加宽系数为 0.887×10^{-6} cm^{-1}/Pa ,与数据库参量一致,拟合吸收谱线得到的结果为 2.346×10^{-6} cm^{-1}/Pa ,为吸收系数拟合的 2.6 倍,结果与理论模拟相符。

其次,考虑混入空气后加宽系数的测量,图 7 为拟合结果,使用洛仑兹线型拟合,拟合吸收谱线得到的谱线线宽要比拟合吸收系数得到的谱线线宽大一些,其偏差相比于纯 CO_2 的要小得多。通过吸收谱线得到的空气加宽系数为 0.8297×10^{-6} cm^{-1}/Pa ,通过拟合吸收系数得到的结果为 0.8231×10^{-6} cm^{-1}/Pa 。A. O'Keefe 等^[9]在他们的工作中使用对吸收谱线直接拟合的方法,仍得到谱线半峰全宽为 0.23 cm^{-1} ,接近由于 HITRAN 数据库推得的 0.2 cm^{-1} ,原因是他们使用的是 1160 Pa 的水汽混

合空气在 1×10^5 Pa 情况下的结果,由于吸收物质 浓度较低,因此引入的偏差较小。

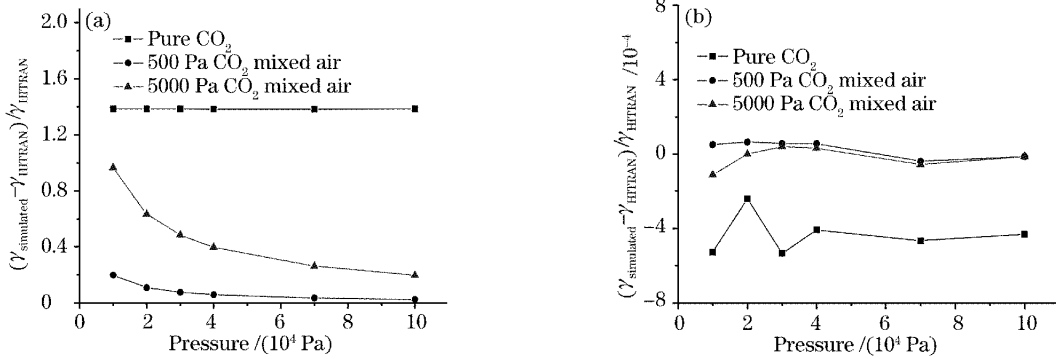


图 4 理论分析不同情况下直接拟合吸收谱线造成的偏差(a)和拟合吸收系数的相对偏差(b)

Fig. 4 Error of theoretical analysis caused by simulating the absorption line directly (a) and simulating the absorption coefficient (b) under different conditions

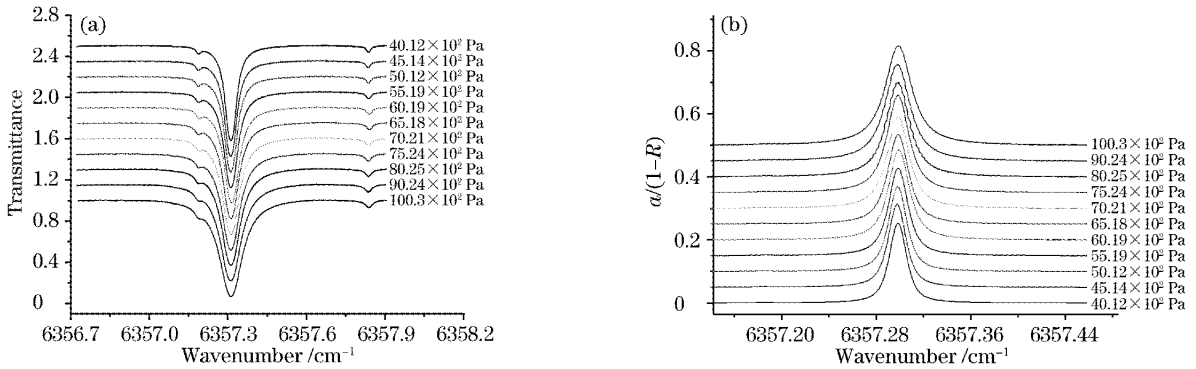


图 5 不同压力下 CO₂ 吸收光谱(a)及其吸收系数表示(b)

Fig. 5 Absorption spectra (a) and the absorption coefficient (b) of CO₂ under different pressures

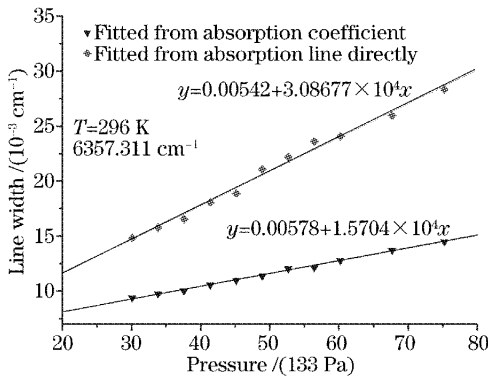


图 6 6357.311 cm⁻¹处谱线线宽随 CO₂ 压力变化曲线
Fig. 6 Variation of CO₂ line width at 6357.311 cm⁻¹ with pressure

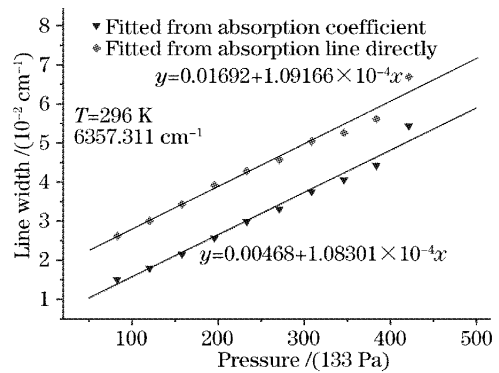


图 7 6000 Pa CO₂ 混入不同浓度空气后的谱线线宽变化情况
Fig. 7 Variation of CO₂ line width when air of different concentrations is mixed

4 结 论

目前国内除了本实验室外,还有大连理工大学^[14]和华东师范大学^[15,16]等单位从事腔增强吸收光谱研究,与传统的吸收光谱^[17~19]相比,其体积小,更加便携,灵敏度高,而与衰荡吸收光谱相比,积分腔输

出光谱实验装置更简单,有着很好的应用前景。本文利用离轴积分腔输出光谱技术测量了 6349.5~6361.5 cm⁻¹范围内的 CO₂ 的高分辨吸收光谱,其探测灵敏度达到 4×10^{-8} cm⁻¹(信噪比为 2,1 s 探测时间)。还分析了对于积分腔输出光谱技术测量

光谱参量时谱线线宽参量拟合中存在的问题,并在实验上得到了验证。

参 考 文 献

- 1 A. O'Keefe, D. A. G. Deacon. Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurement using pulsed laser sources[J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 1988, **59**(12): 2544~2551
- 2 B. L. Fawcett, A. M. Parkes, D. E. Shallcross *et al.*. Trace detection of methane using continuous wave cavity ring-down spectroscopy at 1.65 μm [J]. *Phys. Chem.*, 2002, **4**(24): 5960~5965
- 3 S. Cheskis, I. Derzy, V. A. Lozovsky *et al.*. Cavity ring-down spectroscopy of OH radicals in low pressure flame[J]. *Appl. Phys. B*, 1998, **66**(3): 377~381
- 4 P. Macko, D. Romanini, S. N. Mikhailenko *et al.*. High sensitivity CW-cavity ring down spectroscopy of water in the region of the 1.5 μm atmospheric window[J]. *J. Molecular Spectroscopy*, 2004, **227**(1): 90~108
- 5 G. Berden, R. Peeters, G. Meijer. Cavity ring-down spectroscopy; Experimental schemes and application[J]. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 2000, **19**(4): 565~607
- 6 J. J. Scherer, J. B. Paul, A. O'Keefe *et al.*. Cavity ring down laser absorption spectroscopy: History, development and application to pulsed molecular beams[J]. *Chem. Rev.*, 1997, **97**(1): 25~51
- 7 A. O'Keefe. Integrated cavity output analysis of ultra-weak absorption[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **293**(5~6): 331~336
- 8 R. Engeln, G. Berden, R. Peeters *et al.*. Cavity enhanced absorption and cavity enhanced magnetic rotation spectroscopy [J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 1998, **69**(11): 3763~3769
- 9 A. O'Keefe, J. J. Scherer, J. B. Paul. CW integrated cavity output spectroscopy[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **307**(5~6): 343~349
- 10 D. S. Baer, J. B. Paul, M. Gupta *et al.*. Sensitive absorption measurements in the near infrared region using off-axis integrated-cavity output spectroscopy[J]. *Appl. Phys. B*, 2002, **75**(2~3): 261~265
- 11 J. B. Paul, L. Lapson, J. G. Anderson. Ultra sensitive absorption spectroscopy with a high-finesse optical cavity and off-axis alignment[J]. *Appl. Opt.*, 2001, **40**(27): 4904~4910
- 12 G. S. Engel, E. J. Moyer, F. N. Keutsch *et al.*. Innovations in cavity enhanced laser absorption spectroscopy; using in situ measurements to probe the mechanisms driving climate change [R]. [http://esto.nasa.gov/conference/estc2003/papers/B1P11\(Engel\).pdf](http://esto.nasa.gov/conference/estc2003/papers/B1P11(Engel).pdf)
- 13 S. E. Fiedler, A. Hese, A. A. Ruth. Incoherent broad band cavity-enhanced absorption spectroscopy [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **371**(3~4): 284~294
- 14 Shaocheng Li, Qingxu Yu, Maarten van Herpen *et al.*. Cavity enhanced spectroscopy for N₂O detection at 2.86 μm using a continuous tunable color center laser [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2003, **1**(6): 361~363
- 15 Wu Shenghai, Yang Ming, Yang Xiaohua *et al.*. Magnetic rotation cavity enhanced spectroscopy[J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(2): 265~269 (in Chinese)
吴升海,杨 铭,杨晓华等. 磁旋转腔增强光谱技术[J]. *光学学报*, 2005, **25**(2): 265~269
- 16 Chen Yanping, Jiang Yanyi, Bi Zhiyi *et al.*. Modulation transfer spectroscopy of I₂ enhanced by an external optical cavity[J]. *Chin. J. Lasers*, 2005, **32**(5): 655~658 (in Chinese)
陈艳萍,蒋燕义,毕志毅等. 光学谐振腔增强碘分子调制转移光谱[J]. *中国激光*, 2005, **32**(5): 655~658
- 17 Gao Xiaoming, Huang wei, Li Ziyao *et al.*. Sensitive detection of CO₂ molecule using near infrared diode laser absorption spectroscopy[J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(5): 609~611 (in Chinese)
高晓明,黄 伟,李子尧等. CO₂ 分子的近红外二极管激光吸收光谱灵敏探测[J]. *光学学报*, 2003, **23**(5): 609~611
- 18 Wu Chengjiu, Wei Heli, Yuan Yiqian *et al.*. The high-resolution absorption spectra of atmosphere measured by laser long-path absorption spectroscopy[J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(2): 238~242 (in Chinese)
邬承就,魏合理,袁恽谦等. 激光长程吸收光谱法测量高分辨率大气吸收光谱[J]. *光学学报*, 2002, **22**(2): 238~242
- 19 Gu Huaimin, Alan Zhang. Multi-pass absorption FM spectroscopy[J]. *Acta Photonic Sinica*, 2003, **32**(8): 1013~1016 (in Chinese)
谷怀民,Alan Zhang. 多光程吸收的频率调制光谱[J]. *光子学报*, 2003, **32**(8): 1013~1016