

文章编号: 0253-2239(2007)11-2087-4

腔衰荡光谱技术测量 O₂ 禁戒跃迁绝对吸收截面*

王春梅¹ 李 炯¹ 龚天林² 陈扬骥¹ 杨晓华¹

(¹ 华东师范大学物理系光谱学与波谱学教育部重点实验室, 上海 200062)
(² 南通大学理学院, 南通 226007)

摘要: 腔衰荡光谱技术(CRDS)不仅具有较高的测量灵敏度,还可对样品的绝对吸收进行测量。采用连续激光腔衰荡光谱技术,通过测量 O₂ 分子三重禁戒跃迁 $b^1 \sum_g^+ - X^3 \sum_g^-$ (3, 0) 带^RQ(5) 谱线(波数 17266.090 cm⁻¹)处,极限真空及不同气压下的衰荡时间,利用逼近法得到空腔寿命为 2.9174 ms,由此拟合获得其绝对吸收截面为 $1.4998(\pm 0.0967) \times 10^{-26}$ cm²,与先前的文献估计值一致。由空腔寿命获得的谐振腔高反镜的反射比为 99.989 (±0.001)%,较通常的测量方法更为精确,该实验条件下的等效吸收程长比几何程长增大了约 9090 倍。

关键词: 光谱学; 腔衰荡光谱技术; 吸收截面; 禁戒跃迁; O₂

中图分类号: O561 文献标识码: A

Determination of the Absolute Absorption Cross Section of Oxygen Forbidden Transition by Cavity Ring down Spectroscopy

Wang Chunmei¹ Li Jiong¹ Gong Tianlin² Chen Yangqi¹ Yang Xiaohua¹

(¹ Key Laboratory of Optical and Magnetic Resonance Spectroscopy, Department of Physics, East China Normal University, Shanghai 200062)
(² School of Science, Nantong University, Nantong 226007)

Abstract: Cavity ring down spectroscopy (CRDS) not only has high sensitivity, but also can measure the absolute absorption of the sample gas. The decay time of the oxygen molecule at 17266.090 cm⁻¹ is recorded at system's limiting vacuum and other different pressure of oxygen filled in the cavity. Therefore, the lifetime of the empty cavity is obtained to be 2.9174 ms by approaching method, and the absolute absorption cross section of ^RQ(5) ro-vibrational line of the (3, 0) band in the triple forbidden transition $b^1 \sum_g^+ - X^3 \sum_g^-$ of O₂ is determined to be $1.4998(\pm 0.0967) \times 10^{-26}$ cm², which is in good agreement with previous estimation, by employing continuous wave CRDS. Additionally, the reflectance of the two identical cavity mirrors, obtained by the approached empty cavity lifetime, is determined to be 99.989 (±0.001)%, which is more accurate than usual method, and the equivalent absorption length is prolonged by a factor of about 9090 in our experimental condition.

Key words: spectroscopy; cavity ring down spectroscopy; absorption cross section; forbidden transition; O₂

1 引 言

光谱技术是化学及物理研究中判别物质组成与物质类别的主要手段。吸收光谱技术是光谱技术中最常见的形式,以其简单的实验原理、简易的实验装置及便捷的实验方法,被广泛应用于科学研究及生

产实践的各个领域之中。目前,部分已经测量精准的吸收光谱,如碘、汞、氙的光谱等,已成为实验中定标绝对频率的参考。

高灵敏的光谱技术一直是光谱技术本身和相关应用的追求目标。吸收光谱信号强度与输入光强成

* 国家自然科学基金(10434060,10574045)和国家科技部重大研究计划项目子课题(2006CB921604)资助课题。

作者简介: 王春梅(1982—),女,山东烟台人,硕士研究生,主要从事原子分子物理方面的研究。

导师简介: 杨晓华(1970—),男,江苏如皋人,副教授,主要从事分子光谱及应用方面的研究。

E-mail: xhyang@phy.ecnu.edu.cn

收稿日期: 2007-03-26; 收到修改稿日期: 2007-05-22

正比,因此制约其灵敏度的主要因素是光源本身的幅度涨落($1/f$)噪声。为提高光谱测量灵敏度,一般采用相关测量技术(如各种调制光谱技术^[1,2])来抑制噪声或者通过增加吸收程长(如长光程吸收池^[3]和腔增强光谱技术^[4,5])来增强信号。腔衰荡光谱技术(Cavity ring down spectroscopy, CRDS)^[6]与通常的吸收光谱技术不同,它不直接测量吸收,而是测量通过吸收后的衰减时间,因此对光源的幅度涨落噪声不敏感,具有很高的测量灵敏度。不仅如此,通过对衰减时间的绝对测量,还可以测量物质的绝对吸收。另一方面,由于腔镜反射比极高,腔衰荡光谱技术具有较长的等效吸收程长(通常为几何程长的上万甚至几十万倍)。此外,腔衰荡光谱技术还具有装置简单、操作容易、适应范围广、易于定量测量等优势,已被应用于探测微观分子及原子体系,例如分子泛频光谱^[7]、化学反应监测^[8]、团簇吸收光谱^[9]等,以及宏观的大气监测,展示了极其广泛的应用前景。

O_2 分子 $b^1 \sum_g^+ - X^3 \sum_g^-$ 带系为三重禁戒跃迁,跃迁吸收相当微弱,而其(3, 0)带的吸收比(0, 0)带还要弱 4 个数量级^[10]。本文采用连续激光腔衰荡光谱技术,测量了 O_2 分子 $b^1 \sum_g^+ - X^3 \sum_g^-$ (3, 0)带 $RQ(5)$ 谱线($17266.090 \text{ cm}^{-1}$)的绝对吸收截面。

2 实验原理

腔衰荡光谱技术的提出源于对高反射镜反射比的测量^[11]。当反射镜的反射比很高(例如, $R > 0.999$)时,采用一般的方法难以精确测量。将高反射比的镜子组成一个共焦法布里-珀罗(F-P)光学腔,如图 1 所示, M_1 、 M_2 为两个相同的高反镜。当与该光学腔谐振的激光耦合到腔中并被关断后,腔内的激光在两个腔镜之间来回反射而形成振荡,每次循环,光强都会因为腔镜透射、衍射、样品的吸收而减弱, M_2 后的探测器可探测到透射光强随时间的变化。若腔内保持真空,同时实验条件允许忽略衍射损失(通常衍射损耗很小),则透射光强度随时间的衰减只与腔

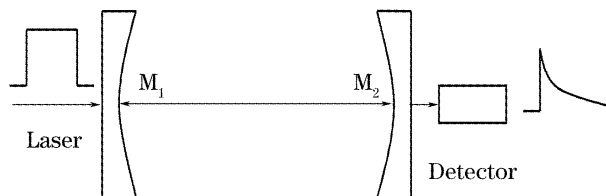


图 1 光腔衰荡光谱原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of cavity ring down spectroscopy

镜的反射比有关。这样,就可以通过腔的衰减时间的测量来获得腔镜的反射比。反射比越高,衰减时间越长,则反射比的测量精度越高。若该腔内充有气体吸收样品,就会引起衰减时间的变化。因此,通过测量衰减时间,可以测量样品的绝对吸收。

设两腔镜的反射比均为 R ,腔内充满吸收系数为 α 的气体介质。若谐振腔腔长为 L ,入射光强为 I_0 ,则透射光强随时间指数衰减的形式为

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

其中,衰减寿命

$$\tau = \frac{2L/c}{\ln(1/R^2) + 2\alpha L}, \quad (2)$$

c 为真空中的光速。通常用于光腔衰荡实验的腔镜反射比 $R > 0.999$,上式可近似为

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

令空腔的寿命为

$$\tau_0 = \frac{L/c}{1-R}, \quad (4)$$

则通过测量样品充入前后腔的寿命,则可以实现对样品吸收系数的绝对测量

$$\alpha = \frac{1}{c} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right). \quad (5)$$

利用 $\alpha = n\sigma$ 以及 $p = nkT$,其中, n 为气体浓度, σ 为样品吸收截面, k 为玻尔兹曼常量, p 为气体压强, T 为温度。则

$$\sigma = \frac{kT}{p} \cdot \frac{1}{c} \left[\frac{1}{\tau(p)} - \frac{1}{\tau_0} \right]. \quad (6)$$

于是,通过对不同气压下腔衰减时间的绝对测量,即可获得物质的绝对吸收截面。

3 实 验

实验系统搭建于室温 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 的恒温环境。实验装置图如图 2 所示。采用全固化半导体激光器(Coherent® Verdi™ 5)抽运的连续可调谐染料激光器(Coherent® 599-21)作为光源。采用 Rd6G 作为激光增益介质时,其调谐范围为 $560 \sim 600 \text{ nm}$ 。激光配套控制箱,可使其无跳模扫描范围最大到 30 GHz 。激光的束腰位置在激光输出镜附近,出射光斑直径约 2 mm ,光束的发散角较大。射频发生器产生信号频率为 225 MHz ,经频率为 4 kHz 的方波进行调制后驱动声光调制器(AOM),声光调制器的 +1 级光即作为实验的开关光。为保证声光调制器的衍射效率,要求入射激光束的直径小于 0.4 mm 。于是取两个照相机镜头,构成准直光学系统,对高斯光束进行收束准直。

其中靠近光源的照相机镜头焦距取为 2 cm, 另一个焦距取为 0.3 cm。照相机镜头本身由透镜组构成, 对光束的整形效果甚佳, 同时照相机镜头内自带的可变光阑(光圈), 可辅助光路调节和光束整形。

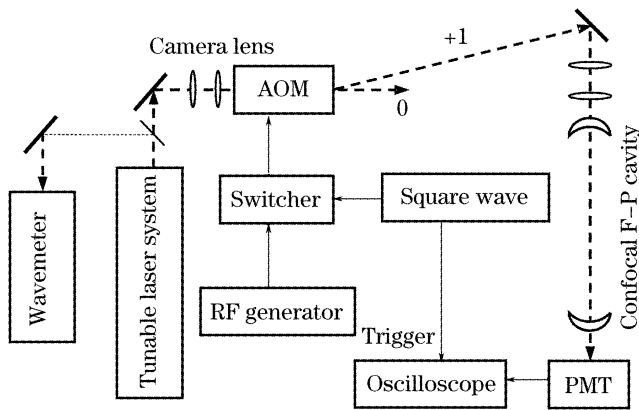


图 2 实验装置图

Fig. 2 Schematic of the experimental apparatus

用于腔衰荡光谱技术的腔镜的反射比应尽量大, 这样腔镜本身的损耗小, 才能够探测到更微弱的腔内样品吸收, 光谱仪的测量灵敏度才更高。此外, 要求反射镜本身对光的透过损耗要小, 才具有较大的输出光信号。我们采用两等同的超低损耗高反射比凹面镜 (Newport[®], Ultra-Low Loss SuperMirrors[™], 10CV00SR. 30F), 腔镜曲率半径 $R=(1.0\pm 0.03)$ m, 工作波段 583~663 nm, 标称反射比为 99.996%, 将它们共轴共焦放置, 构成自由光谱程为 75 MHz 的光学法布里-珀罗腔。腔镜反射比提高, 腔后泄漏光强减弱, 不利于光探测系统信噪比的提高。因此, 要提高激光与谐振光腔的耦合效率, 就需要使激光横模与谐振腔的模式尽量匹配。实验用套孔法测量了染料激光的横模特性, 采用两焦距为 $f_1=10$ cm 和 $f_2=4.5$ cm 的凸透镜, 运用 ABCD 系数计算变换高斯光束, 使得它们的横模匹配较好, 明显提高了耦合效率。不仅如此, 横模匹配还改善了腔后出射光的光斑质量。

腔后的透射光采用光电倍增管 (PMT) 进行探测, 光电倍增管负载电阻为 50 Ω , 此时探测器的时间响应为 ns 量级, 可以忽略其时间常数。光电倍增管的输出采用数字存储示波器进行数据采集保存, 示波器采用前述方波信号进行同步触发。实验时, 首先采用分子涡轮泵和机械泵组成的复合泵对光学腔内抽真空, 极限真空为 4.40×10^{-4} Pa。然后充入高纯氧 (99.995%), 测量 17266.090 cm^{-1} 处 O₂ 分子 $b^1 \sum_g^+ - X^3 \sum_g^-(3, 0)$ 带^{RQ(5)} 谱线的吸收截面, 腔内气压视其大小分别采用高真空电离计

(<1 Pa)、低真空热偶计 (0.1~100 Pa) 和电阻气压计 ($10^2\sim 10^5$ Pa) 进行测量。由于腔未与激光相互锁定, 实验时利用激光器控制系统对激光频率进行数赫兹的周期性调制, 激光频率变化范围 200 MHz (大于光腔自由光谱程), 以保证激光可以与光腔共振。O₂ 分子该转动谱线的线宽视气压而定, 但均大于 1 GHz, 因此激光频率在该小范围内变化, 对吸收截面的测量影响较小。

4 结果与讨论

图 3 是在不同气体压强条件下单次存取数据获得的衰减时间曲线。实验结果表明, 单次存储的衰减时间并非理想的平滑 e 指数衰减曲线, 而存在较大的噪声。这一方面源于耦合进入谐振腔的光与腔内原有的光产生的拍频, 使之产生拍频调制, 另一方面源于震动及其他电路噪声。为了提高信噪比, 在每个气压下, 取 50 个组数据进行累加, 获得较平滑的衰荡时间曲线, 拟合衰减时间 τ , 可以使信噪比提高 $\sqrt{50}$ 倍。

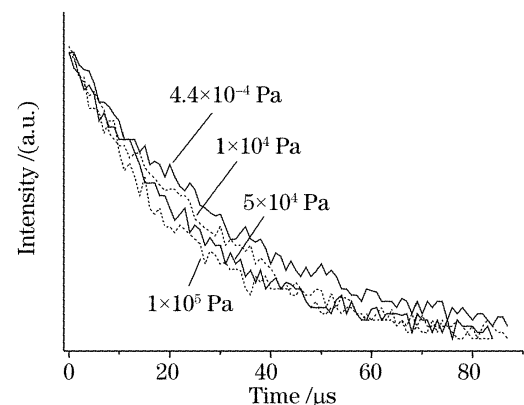


图 3 不同压强条件下的腔衰荡时间曲线

Fig. 3 Cavity decay time curves under different gas pressure

关于空腔寿命 τ_0 , 首先用极限真空下的衰减时间代入, 可以拟合出新的 τ_0 , 然后再用新的 τ_0 代入, 又会获得更接近真实值的空腔寿命, 如此反复, 利用逼近法, 最后获得空腔寿命 $\tau_0=2.9174$ ms, 再代入 (5) 式求各点的吸收系数。图 4 是吸收系数 α 随气体浓度 n 的变化关系, 图 4 中散点为实验值, 直线为线性拟合结果。

由 $\alpha=n\sigma$ 可知, 图 4 中线性拟合的斜率即为腔内样品的绝对吸收截面 $\sigma=1.4998(\pm 0.0967)\times 10^{-26}\text{ cm}^2$ 。文献[10]采用腔内吸收光谱技术进行 $b^1 \sum_g^+ - X^3 \sum_g^-(3, 0)$ 带吸收谱的相对测量, 不能获得谱线的绝对强度。为估算整个 (3, 0) 带的吸收截面, 着重研究了其中四条独立性好且跃迁强度

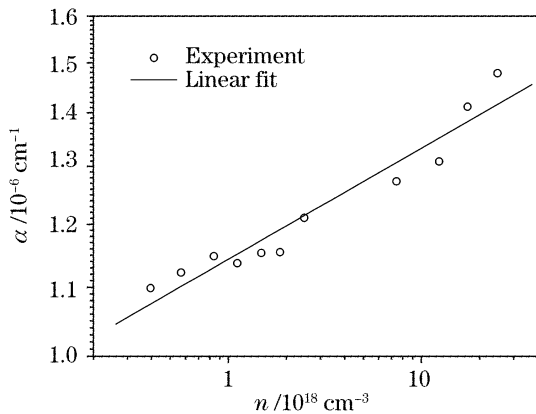


图 4 吸收系数 α 与气体浓度 n 之间的关系

Fig. 4 Relationship between α and n

较大的谱线 ${}^RQ(5)$ 、 ${}^RQ(9)$ 、 ${}^RQ(7)$ 和 ${}^PQ(7)$ ，获得的估计值 $1.8 \times 10^{-26} \text{ cm}^2$ ，同时给出估计误差为 30%，实际为四条谱线位置处吸收截面的平均值。本文直接测量 ${}^RQ(5)$ 谱线处的绝对吸收截面，结果在数量级上与文献估计值一致，而准确度与精度均高于文献结果，线性拟合误差主要来自于每个压强点上衰荡时间的测量误差。

拟合直线在 α 轴上的截距

$$\alpha_0 = 1.1311(\pm 0.0981) \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1},$$

表示空腔的固有损耗，即腔镜自身的损耗，与腔镜反射比有关。在空腔条件下，由(4)式和(5)式得

$$R = 1 - \alpha_0 L, \quad (7)$$

得到腔镜的反射比 $R = 99.989(\pm 0.001)\%$ 。这是由多个实验值拟合，再将拟合线延伸至气体浓度为零的理想情况下获得的结果，比利用极限真空条件下测量的单个数据推导出的结果更为精确。腔镜反射比的测量值小于标称值 99.996%，是由于实际工作波段 579.16 nm 略超出反射镜的标识工作范围。由理论推导可知^[12]，腔衰荡光谱技术信号强度与 $(1-R)$ 成反比，即腔衰荡光谱技术对普通光谱信号具有增强作用，其增强倍率为 $1/(1-R)$ 倍，因此，本实验的增强倍率约为 9090 倍，等效吸收程长为 9.09 km。该系统可以应用于大气污染物的监测，例如，NO 分子在 215 nm 时的吸收截面^[6]为 $\sigma = 3 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ ，可见当大气中 NO 的相对浓度大于 10^{-14} 时，即可用该系统监测到。

5 结 论

利用腔衰荡光谱技术，实现了对 O_2 分子三重禁戒跃迁绝对吸收截面的测量。实验测得 O_2 分子 $b^1 \sum_g^+ - X^3 \sum_g^- (3,0)$ 带 ${}^RQ(5)$ 谱线($17266.090 \text{ cm}^{-1}$)的绝对吸收截面为 $\sigma = 1.4998(\pm 0.0967) \times$

10^{-26} cm^2 ，与先前文献的估计值一致。同时，获得腔衰荡光谱技术谐振腔高反镜的反射比 $R = 99.989(\pm 0.001)\%$ ，等效吸收程长为 9.09 km。可见，在灵敏度方面，连续光腔衰荡光谱技术很大程度地弥补了以往吸收光谱的缺陷，更适用于微弱吸收的绝对测量，可以用于大气污染物检测。

参 考 文 献

- 1 Chen Yangqin, Yang Xiaohua. *Technology for Laser Spectroscopy Measurement* [M]. Shanghai: East China Normal University Press, 2006. 55~80 (in Chinese)
陈扬毅, 杨晓华. 激光光谱测量技术[M]. 上海: 华东师范大学出版社, 2006. 55~80
- 2 Gao Hui, Liu Hongping, Duan Chuanxi *et al.*. A novel differential concentration modulation spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2001, **21**(4): 417~421 (in Chinese)
高 晖, 刘红平, 段佳喜 等. 差分浓度调制激光光谱技术[J]. 光学学报, 2001, **21**(4): 417~421
- 3 Chen Hongbing, Gao Junyi, Ding Qiang *et al.*. High resolution absorption spectroscopy of water vapor at 917 ~ 945 nm: measurements of line strengths and air broadening coefficients [J]. *Acta Optica Sinica*, 1996, **16**(11): 1619 ~ 1625 (in Chinese)
陈红兵, 高军毅, 丁 强 等. 917~945 nm 水汽吸收线强度和空气加宽系数测量[J]. 光学学报, 1996, **16**(11): 1619~1625
- 4 A. O'Keefe, J. J. Scherer, J. B. Paul. cw integrated cavity output spectroscopy[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **307**(5~6): 343~349
- 5 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
- 6 A. O'Keefe, D. A. G. Deacon. Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources[J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 1988, **59**(12): 2544~2551
- 7 D. Romanini, K. K. Lehmann. Ring-down cavity absorption spectroscopy of the very weak HCN overtone bands with six, seven, and eight stretching quanta[J]. *J. Chem. Phys.*, 1993, **99**(9): 6287~6301
- 8 Xu Yong, Sheng Xinzhi, Sun Julong *et al.*. An experimental research of real-time measurement of O_2 concentration in COIL with CRDS technique[J]. *Chin. J. Chem. Phys.*, 1998, **11**(6): 561~565 (in Chinese)
徐 勇, 盛新志, 孙巨龙 等. CRDS 技术实时检测 COIL 中 O_2 浓度的实验研究[J]. 化学物理学报, 1998, **11**(6): 561~565
- 9 A. O'Keefe, J. J. Scherer, A. L. Cooksy *et al.*. Cavity ring down dye laser spectroscopy of jet-cooled metal clusters: Cu_2 and Cu_3 [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1990, **172**(3~4): 214~218
- 10 L. Biennier, A. Campargue. High resolution spectrum of the (3-0) band of the $b^1 \sum_g^+ - X^3 \sum_g^-$ red atmospheric system of oxygen[J]. *J. Mol. Spectrosc.*, 1998, **188**(2): 248~250
- 11 D. Z. Anderson, J. C. Frisch, C. S. Masser. Mirror reflectometer based on optical cavity decay time[J]. *Appl. Opt.*, 1984, **23**(8): 1238~1245
- 12 Cao Lin, Wang Chunmei, Yang Xiaohua *et al.*. Theoretical investigation of optical heterodyne cavity ring down spectroscopy[J]. *Acta Physica Sinica*, 2006, **55**(12): 6354~6359 (in Chinese)
曹 琳, 王春梅, 杨晓华 等. 光外差腔衰荡光谱理论研究[J]. 物理学报, 2006, **55**(12): 6354~6359