

高灵敏度调谐式连续波腔衰荡光谱技术

谭中奇 龙兴武 黄 云

(国防科技大学, 湖南, 长沙 410073)

摘要 建立了一套以分布反馈式(DFB)激光器为光源的高灵敏度连续波腔衰荡光谱测量系统, 该系统利用 DFB 激光器的电流调谐特点使激光在衰荡腔内谐振, 利用其电流调制的特点实现入射光的关断, 进行衰荡测量。对标准具效应消除前后的系统进行了测试, 结果表明, 前后系统等噪声探测灵敏度分别为 $2.56 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ 和 $1.27 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ 。以衰荡腔的纵模间隔为扫描步长对 6591.43 cm^{-1} 处 N_2O 的氮气加宽线宽系数进行了测量, 测量结果分别为 0.0819 cm^{-1} 和 0.0808 cm^{-1} , 对测量结果与 HITRAN2004 数据库中参数间的差别进行了讨论。

关键词 激光光谱技术; 高灵敏度; 腔衰荡光谱; DFB 激光器; 波长调谐

中图分类号 O433.5 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20092903.0747

High Sensitivity CW-Cavity Ring Down Spectroscopy of Tuning Wavelength

Tan Zhongqi Long Xingwu Huang Yun

(National University of Defense Technology, ChangSha, Hunan 410073, China)

Abstract A high-sensitivity system of CW-cavity ring down spectroscopy is built with a distributed-feedback diode laser as light source. In which, the incident laser is in resonances with the mode of passive optical cavity via tuning the diode laser's wavelength, and the switching off of laser is carried via modulating the diode laser's current. The CW-CRDS system with and without etaloning effects is measured, and experiment shows that their noise-equivalent detection sensitivity is $2.56 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ and $1.27 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ respectively. The N_2 broadening halfwidth of N_2O molecule at 6591.43 cm^{-1} is measured with the longitudinal mode spacing of cavity as step of wavelength scanning, the measured half-width at half-maximum of line is 0.0819 cm^{-1} , and 0.0808 cm^{-1} , then the different between measurement value and HITRAN2004 database is discussed.

Key words laser spectroscopy; high sensitivity; cavity ring down spectroscopy; DFB laser; wavelength tuning

1 引 言

腔衰荡光谱技术作为继激光腔内吸收光谱技术、光声光谱技术等以外的另一项高精度、高灵敏度光谱测量技术, 备受关注。近 20 年来, 该技术由原来的脉冲腔衰荡技术到连续波腔衰荡技术^[1~3], 由脉冲腔输出积分光谱技术^[4]到连续波腔输出积分光谱技术^[5]及腔内增强吸收光谱技术^[6,7], 直到目前的离轴腔输出积分光谱技术^[8,9], 其测量灵敏度越来越高, 由最初的 10^{-6} cm^{-1} 到 10^{-10} cm^{-1} , 国内所获得的最高灵敏度^[10]为 $4.8 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ 。目前, 该

技术在大气污染监测、自由基分子光谱及气体分子光谱测量等领域得到了广泛应用。

由于其本身的特点, 最初产生的腔衰荡光谱技术仍具有不可替代的优势, 如它的测量结果不受入射光光强起伏的影响及测量结果无需复杂标定等。腔衰荡光谱技术根据激光光源类型可分为脉冲法和连续光波法^[11], 国内孙福革等曾对脉冲法腔衰荡技术进行过较为深入的研究^[12], 但对连续波腔衰荡光谱技术研究相对较少, 其研究目的主要是为了解决高反膜的反射率测量问题。蒋跃等人^[13]曾对

收稿日期: 2008-01-30; 收到修改稿日期: 2008-06-18

作者简介: 谭中奇(1978—), 男, 博士研究生, 主要从事光电检测方面的研究。E-mail: zhqitan@sina.com

导师简介: 龙兴武(1958—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事激光及光电子技术等方面的研究。

E-mail: xwlong110@sina.com

该技术进行过研究,但在快速光开关技术上遇到问题。本文用DFB激光器作为光源,利用其电流调制特点,避开了光开关问题,节省了系统成本。同时,利用半导体激光器电流调谐的特点,使系统不添加制动部件就能实现入射光与无源腔之间的频率匹配,进行衰荡测量,同时实现了对气体吸收谱的测量。本文以 6591.43 cm^{-1} 处 N_2O 分子的吸收谱线宽及 N_2O 气体浓度为测量对象,对系统进行了实验。

2 原理及实验系统

基于多光束干涉理论,国内外学者曾深入研究和分析了连续波腔衰荡光谱技术测量原理^[1,13],作者也曾基于能量守恒原理及无源腔 Q 值定义对此进行过分析和模拟^[14]。无源腔腔损耗 δ 与腔衰荡时间 τ ,单位长度空腔损耗 α_c 及单位长度腔内介质吸收损耗 α_s 的关系可表示为

$$\frac{\delta(\nu)}{L} = \frac{1}{\tau(\nu)c} = \alpha_c(\nu) + \alpha_s(\nu), \quad (1)$$

式中 ν 为入射光频率。空腔的损耗主要包括腔镜的透射损耗、散射吸收损耗 $\zeta(\nu)$ 及腔内光束衍射损耗 $\eta(\nu)$ 等,由于腔的横向尺寸通常远大于腔内基模尺寸,腔内光束的衍射损耗可忽略,因此通常 $\zeta \gg \eta$ 。

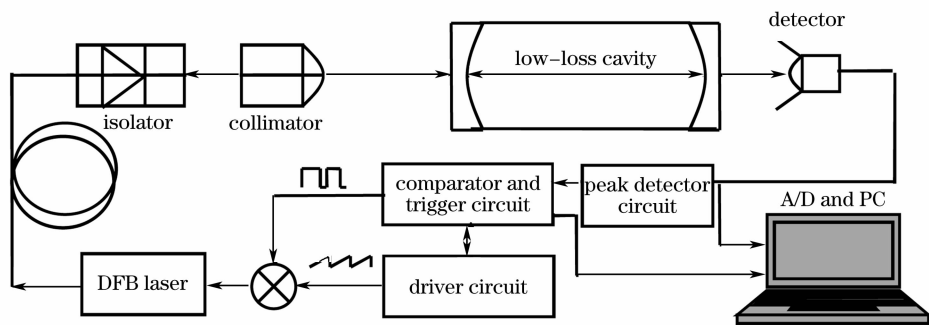


图1 实验系统示意图

Fig. 1 Schematic of experimental system

衰荡腔为直腔结构,腔体选用 $\Phi 25\text{ mm}$ 石英玻璃管,长 360 mm ,两腔镜为球面镜,厚度为 8 mm ,曲率半径为 10 m ,利用极低损耗离子溅射镀膜技术镀近红外高反膜,中心波长为 1548 nm ,经 Lambda-950 测量得到 $1517\text{ nm}\sim 6592\text{ cm}^{-1}$ 处腔镜的反射率大于 99.95% 。用十字成像法将两腔镜调节至理想状态,用钢封方式将其固定在腔体两端。DFB激光器带有一个FC/APC尾纤头,通过一个光纤准直器后,激光转换为自由场高斯光束,其高斯光腰位于准直器透镜上,半径为 0.75 mm 。

相对于腔内介质吸收系数 $\alpha_s(\nu)$ 而言,由于腔镜高反膜一般有数百纳米的工作范围,其损耗随入射激光波长的变化应当平缓得多。通过(1)式,对比腔内有无吸收介质情况下的腔损耗谱,即可求得腔内介质吸收谱线及吸收度。

连续波腔衰荡光谱测量系统如图1所示。系统选用通讯领域常用的DFB激光器(温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$,注入电流为 80 mA 时,中心波长为 6589.70 cm^{-1} ,功率约为 15 mW)作为光源,利用其电流调制特点来实现以往系统中声光或者电光开关的功能,节省了成本、减小了系统体积。DFB激光器的温控及电流驱动由专用模块WTC3343及LDD系列半导体激光器驱动模块来完成,其温控精度可优于 $0.01\text{ }^\circ\text{C}$,注入电流噪声少于 $40\text{ }\mu\text{A}$ 。DFB激光器工作温度及电流由控制芯片ADUC841来设置。电路中还有一个由AD783和AD8561组成的峰值探测电路,用于设置衰荡阈值。我们所制作的电路能在约 40 ns 的时间内完全关断激光器注入电流进行衰荡测量,腔出射光信号由近红外探测器PDA400转化为电信号后,其数字化过程由 12 bit 、 50 MHz 采样频率的高速数据采集卡来完成,计算机以单指数函数为目标函数拟合衰荡数据求得衰荡时间后,即可通过(1)求得腔损耗值。

此时,可以通过调节入射点位置及入射角使得外部入射光能在无源腔内形成稳定谐振。由于入射光是垂直入射在高反膜上,为消除强光反馈对激光器的影响,光路中增加了一个 30 dB 的光隔离器。根据模式耦合理论,可算得此时基模入射光与无源腔基模之间耦合系数约为 99% ,由于激光器谱线很窄,约 2.0 MHz ,而无源腔模式间频率间隔(35.6 MHz)远大于此值,因此激光只能在腔内单模激发,通过前面的峰值探测电路,就可以测得某个频率处无源腔基模的损耗值。

由于DFB激光器及被测无源腔的线宽都很窄，入射光在无源腔内谐振必须调节其中一个的位置，使两者重合。实验利用DFB激光器电流调谐的特点，在小范围内调制DFB激光器注入电流，使激光器频率围绕一个腔纵模来回扫描，实现两者之间的频率匹配(频率扫描范围不超过腔的纵模间隔)，这种方式最大的优点在于减少了系统的制动部分，从而提高了测量结果的稳定性。腔损耗谱测量时，同样利用了DFB激光器的电流调谐特点，以衰荡腔纵模间隔为步长进行光谱扫描，这为腔内介质吸收谱线宽度的拟合提供了一个标准参考，节省常规系统中的DFB调制系数精确测量过程。具体电路中DFB激光器的电流调谐主要通过ADUC841的一路12 bit DAC完成，气体吸收谱测量过程如下：DAC围绕中心值做小幅值三角波扫描，搜索到谐振点时，将其设为新的扫描中心值，同时减少扫描范围，测量该腔纵模处的腔损耗值后，以前次DAC扫描的最大值为后次扫描的最小值进行另一次幅值较大的三角波扫描，再次锁定新的谐振点后，测得的是与上次纵模相邻的新的纵模频率损耗值，如此重复，得出这个腔损耗谱曲线。

3 实验研究

当衰荡腔外部存在对高反膜构成弱反射的光学面时，连续波腔衰荡光谱技术会出现一种所谓的标准具效应，使得测得的腔损耗谱存在周期振荡的现象。本文主要就消除标准具效应前后系统对 N_2O 气体浓度及 N_2O 的氮气加宽系数的测量情况进行对比。为提高信噪比，腔损耗测量时拟合所用的衰荡数据为10次的衰荡信号的平均结果，拟合采用Levenberg-Marquardt算法^[15]，结果如图2(a)所示，通过对同点腔损耗值的100次重复测量结果分析，标准具效应消除前后的系统重复测量精度分别为 0.6494×10^{-6} 和 0.0775×10^{-6} ，如图2(b)所示。该结果与系统的调节状态有一定的关系。

参照HITRAN2004数据库^[16]，得知 N_2O 气体分子在 6591.437 cm^{-1} 处存在吸收强度为 $2.383 \times 10^{-23} \text{ cm}^{-1}/(\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})$ 的吸收谱线。通过调节DFB激光器的工作温度及注入电流，可将DFB激光器的中心频率调至吸收谱附近。实验中用Q8384型光谱仪测得，当DFB激光器工作温度设为 23°C ，注入电流在 $40 \sim 85 \text{ mA}$ 变化时，对应DFB激光器中心波长变化范围为 $6590.6 \sim 6591.5 \text{ cm}^{-1}$ ，由于

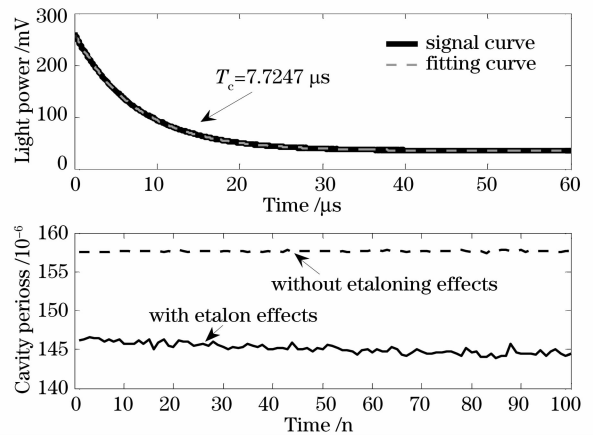


图2 腔损耗测量图。(a) 衰荡信号及其拟合；
(b) 标准具效应消除前后100次腔损耗重复测量结果
Fig. 2 Cavity loss measurement. (a) Ring down signal and its fitting; (b) Repeated measurement result of cavity loss with and without etaloning effects for 100 times

Q8384型光谱仪精度有限，对DFB温度及电流调谐系数只能进行较为粗略测量，其精确测量可借助 N_2O 气体分子在此波段的吸收谱线位置及系统扫描步长(腔纵模间隔)来确定，最后得到DFB激光器注入电流设在 $27.5 \sim 61.5 \text{ mA}$ 范围内变化时，对应的激光频率变化范围为 $6591.04 \sim 6591.72 \text{ cm}^{-1}$ 。配置 N_2O 与 N_2 体积比分别约为 140×10^{-6} ， 330×10^{-6} ， 410×10^{-6} 的混合气体为测量对象，对常态下(21°C ， 10^5 Pa) N_2O 的氮气加宽系数及 N_2O 浓度进行测量，每次浓度气体测量前，用高纯度氮气反复冲洗衰荡腔体，以消除上组气体对此次测量的影响，每组重复测量3次。消除标准具效应前后系统两次测得 N_2O 气体分子吸收谱如图3所示，对比图3(a)和图3(c)可看出，标准具效应的存在严重干扰了吸收谱线的测量。从系统的空腔损耗谱可得知，前后系统的等噪声探测灵敏度分别为 $2.56 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ 和 $1.27 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ 。

当气压较高时，气体吸收谱线加宽主要由碰撞展宽决定，此时谱线线型可以用洛仑兹函数表示，考虑到 6591.437 cm^{-1} 附近 N_2O 气体吸收谱线较宽且相邻谱线间距离较近，相互间影响不可忽略，同时由数据库也可知， N_2O 吸收峰附近的 6590.87 cm^{-1} 处还存在 H_2O 的弱吸收谱，因此根据标准具效应有无情况下的腔损耗谱线形，将数据拟合目标函数设为

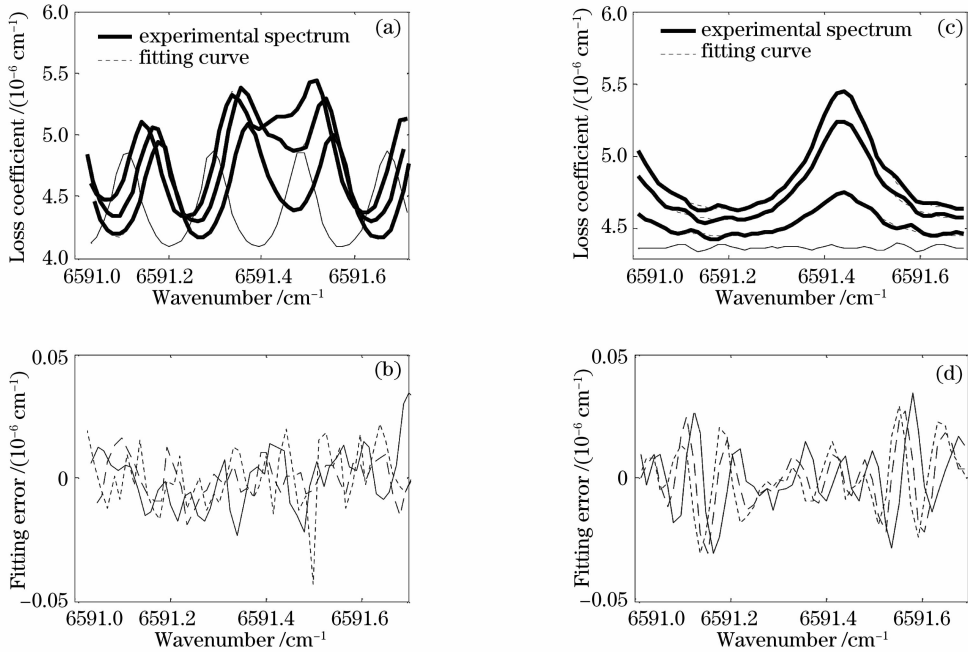


图3 标准具效应存在时测得的 N_2O 吸收谱(a) 及其拟合误差曲线 (b), (c) 标准具效应消除后测得的 N_2O 吸收谱及其拟合误差曲线(d)

Fig. 3 N_2O 's absorption spectra (a) and its fitting error curve (b) with etalon effects.

N_2O 's absorption spectra (c) and its fitting curves (d) without etalon effects

$$f(\nu) = \begin{cases} \sum_{i=1}^3 \frac{k_i \gamma_i}{[(\nu - \nu_i)^2 + \gamma_i^2]} + \frac{k_4 \gamma_4}{[(\nu - \nu_4)^2 + \gamma_4^2]} + \frac{k_5}{1 + \cos(k_6 \nu + k_7)} + k_8 \\ \sum_{i=1}^3 \frac{k_i \gamma_i}{[(\nu - \nu_i)^2 + \gamma_i^2]} + \frac{k_4 \gamma_4}{[(\nu - \nu_4)^2 + \gamma_4^2]} + k_5 \end{cases}, \quad (2)$$

其中上式用于拟合标准具效应存在时的吸收谱数据,前三项 N_2O 分子相邻三条谱线,第四项为 H_2O 吸收谱线,第五项为标准具效应,运用非线性 Levenberg-Marquardt 最小二乘拟合法对测量数据进行拟合,其中的谱线位置以 HITRAN2004 数据为参考,拟合结果如表 1 所示,得到 6591.437 cm^{-1} 处前后三组 9 次测量的 N_2O 谱线半峰全宽(HWHM)平均值为 0.0819 cm^{-1} ,标准偏差为 0.0013 cm^{-1} ,测得三组混合气体中 N_2O 体积

分数平均值分别为 140.9×10^{-6} , 334.31×10^{-6} , 412.0267×10^{-6} 。消除系统中的标准具效应后, N_2O 吸收谱线变得光滑,此时拟合函数变得简单,如(2)式中下式,对测量数据以同样的方法处理,得到前后三组 9 次测量的 N_2O 谱线半高线宽平均值为 0.0808 cm^{-1} ,标准偏差为 $9.3466 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$,三组混合气体中 N_2O 体积分数平均值分别为 142.83×10^{-6} , 341.70×10^{-6} , 414.06×10^{-6} 。

表 1 标准具效应消除前(A)后(B),不同浓度的 N_2O 吸收谱实验测量结果

Table 1 Experimental results of absorption spectra of different N_2O concentrations with (A) and without (B) etalon effects

Concentration	140×10^{-6}			330×10^{-6}			410×10^{-6}		
A: $\Delta \nu_{\text{half}} / \text{cm}^{-1}$	0.0803	0.0809	0.0847	0.0813	0.0832	0.0822	0.0814	0.0811	0.0817
A: $\rho / 10^{-6}$	140.24	141.42	141.04	333.36	336.93	332.64	413.18	408.10	414.80
B: $\Delta \nu_{\text{half}} / \text{cm}^{-1}$	0.0806	0.0804	0.0787	0.0810	0.0807	0.0810	0.0806	0.0813	0.0825
B: $\rho / 10^{-6}$	145.17	143.43	139.90	343.06	340.82	341.23	409.60	411.93	420.65

4 分析与讨论

从测量结果可以看出,标准具效应存在时,其

重复测量精度要低于消除此效应后系统的精度,原因是标准具效应来源于衰荡腔外的光学表面与腔镜

高反膜之间形成的 Fabry-Perot 腔, 外界环境的稍微振动就会引起腔长变化, 从而使得其反射光谱发生变化、测量结果偏移。另外, HITRAN2004 数据库中, 标准状态下 (23°C , 10^5 Pa) 6591.437 cm^{-1} 处 N_2O 吸收谱空气展宽半峰全宽为 0.0778 cm^{-1} , 自展半峰全宽为 0.1009 cm^{-1} , 考虑到测量环境温度及气压后, 可求得 21°C 时其吸收谱半峰全宽应为 0.0782 cm^{-1} 。该结果与测量结果存在 0.0037 cm^{-1} , 0.0026 cm^{-1} 的误差。产生这一偏差的原因有几方面: 第一, HITRAN 数据库主要来自于模拟计算, 结果可能与实际测量值存在一定偏差; 第二, 实验中测得为氮气加宽系数, 这与空气加宽系数存在一定区别; 第三, 被测气体的气压及温度测量存在一定偏差; 第四, 衰荡腔内水汽吸收谱线的影响; 第五, 调谐式连续波腔衰荡光谱系统最小以腔的纵模间隔为步长进行扫描, 这约束了系统的最小光谱分辨率, 使得单个吸收谱测量数据有限, 就本系统而言, 在 $6591.04\sim 6591.72\text{ cm}^{-1}$ 的光谱范围内扫描, 仅能测得 50 个数据进行拟合, 若要增加采样点数, 可以通过增加衰荡腔腔长, 增大激光器调谐范围等措施来实现。

5 结 论

以 DFB 激光器为光源, 利用其电流调谐和调制的特点建立了一套高灵敏度调谐式腔衰荡光谱测量系统。应用该系统对 N_2O 分子在 6591.43 cm^{-1} 附近常态下的氮气展宽系数进行了测量, 并就系统在消除标准具效应前后的测量结果与 HITRAN₂₀₀₄ 数据库所提供的结果进行了对比和分析。结果表明, 调谐式腔衰荡光谱系统可应用于高精度气态物质光谱测量及浓度检测等领域。

参 考 文 献

- 1 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
- 2 A. O'Keefe, D. A. G. Deacon. Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources[J]. *Re. Sci. Inst Rum.*, 1988, **59**(12): 2544~2551
- 3 D. Romanini, A. A. Kachanov, N. Sadeghi. CW cavity ring down spectroscopy[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1997, **264**: 316~322
- 4 A. O'Keefe. Integrated cavity output analysis of ultra-weak absorption[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **293**(5~6): 331~336
- 5 A. O'Keefe, J. J. Scherer, J. B. Paul. CW integrated cavity output spectroscopy[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **307**(5~6): 343~349
- 6 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
- 7 Pei Shixin, Gao Xiaoming, Cui Fenping *et al.*. The study of C_2O cavity enhanced absorption and highly sensitive absorption spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2005, **25**(12): 1908~1911
裴世鑫, 高晓明, 崔芬萍等. C_2O 的腔增强吸收与高灵敏吸收光谱研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2005, **25**(12): 1908~1911
- 8 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
- 9 Zhao Weixiong, Gao Xiaoming, Zhang Weijun *et al.*. High-sensitivity off-axis integrated cavity output spectroscopy[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(8): 1260~12614
赵卫雄, 高晓明, 张为俊等. 高灵敏度离轴积分腔输出光谱技术[J]. *光学学报*, 2006, **26**(8): 1260~1264
- 10 A. S. C. Cheung, Tongmei Ma, Hongbing Chen. High-resolution cavity enhanced absorption spectroscopy using an optical cavity with ultra-high reflectivity mirrors [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **353**: 275~280
- 11 G. Berden, R. Peeters, G. Meijer. Cavity ring-down spectroscopy: experimental schemes and applications[J]. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 2000, **19**(4): 565~607
- 12 Wang Chunmei, Li Jiong, Gong TianLin *et al.*. Determination of the absolute absorption Cross section of oxygen forbidden transition by cavity ring down spectroscopy[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(11): 2087~2090
王春梅, 李炯, 龚天林等. 腔衰荡光谱技术测量 O_2 禁戒跃迁绝对吸收截面[J]. *光学学报*, 2007, **27**(11): 2087~2090
- 13 Jiang Yue. A method for measuring ultra-low loss of an optical cavity[J]. *Chin. J. Lasers*, 1996, **23**(11): 986~990
蒋跃. 谐振腔极低损耗的测量研究[J]. *中国激光*, 1996, **23**(11): 986~990
- 14 Tan Zhongqi, Long Xingwu. Theoretical derivation and experimental research of continuous-wave cavity ring-down technology[J]. *Applied Laser*, 2006, **26**(6): 452~454
谭中奇, 龙兴武. 连续波腔衰荡技术原理推论及实验研究[J]. *应用激光*, 2006, **26**(16): 452~454
- 15 Zhang Zhiyong. Familiarity with MATLAB 6. 5 [M]. Beihang University Press, 2003. 177~189
张志涌. 精通 MATLAB 6. 5 版[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2003. 177~189
- 16 L. S. Rothman, *et al.*. HITRAN2004 database. <http://cfa2www.harvard.edu/hitran>