第40卷，第11期
2020年11月

光谱学与光谱分析
Spectroscopy and Spectral Analysis

Vol. 40, No. 11, pp3390-3393
November, 2020

基于折叠近共心腔的拉曼光谱气体探测方法研究

刘庆省[1]，杨德旺[2]，郭金家[1*]，燕傲霜[1]，郑荣儿[1]

1. 中国海洋大学信息科学与工程学院，山东 青岛 266100
2. 齐鲁工业大学(山东省科学院)激光研究所，山东 青岛 266100

摘 要 拉曼光谱技术以多组分同时探测、无需样品预处理等优势被用于多个领域，但是较低的探测灵敏度制约了其更广泛的应用。为了提高拉曼光谱技术气体探测的灵敏度，文章报道了一种基于折叠近共心腔对气体拉曼信号进行增强的方法。该方法通过向多次反射腔中心引入一片高反射率平面镜将腔体从中心处进行折叠，使腔体中心处光束相互重叠以增加光线密度和光通量，进而提高系统的探测灵敏度。采用TracePro软件对不同模式下的多次反射腔进行光线追迹和通量分析(激光：300 mW@532 nm，镜面反射率：99%@532 nm)，结果表明光腔折叠方式能够显著提高反射腔中心处的光通量。折叠近共心腔在反射次数为68次的情况下，光腰中心处光通量可达22.35 W，约为近共心反射腔光通量的1.5倍左右。进一步搭建了多次反射腔对模拟结果进行验证，实验结果表明：折叠近共心腔对拉曼信号信噪比增强效果最好，约为49倍；近共心腔次之为36倍；是折叠共心腔为24倍；最后是共心腔为17倍。与未折叠的近共心腔相比，采用折叠近共心腔采集的气体拉曼信号信噪比提高了约1.4倍。根据该系统探测到的空气中的二氧化碳拉曼峰相对强度，以三倍于噪声强度的信号作为检出限标准，估算出该系统对于二氧化碳的检测限约为0.13 mg·L^{-1}(66 ppm)。

关键词 拉曼光谱技术；气体探测；探测灵敏度；折叠近共心腔

中图分类号：O433.1 **文献标识码**：A **DOI**：10.3964/j.issn.1000-0593(2020)11-3390-04

引 言

拉曼光谱技术可以探测到分子的振动和转动光谱，被普遍应用于化学成分分析[1]、海洋探测[2-3]以及生物医学[4]等领域。与其他探测方法相比，拉曼光谱技术传感器具有多组分同时探测、无需样品预处理等优势，但是较低的灵敏度制约了其更广泛的应用。为了提高拉曼光谱的探测灵敏度，研究人员发展了诸多的增强技术，例如表面增强拉曼技术、共振拉曼光谱技术、多次反射腔拉曼信号增强技术等。表面增强拉曼光谱技术对于拉曼信号具有非常明显的增强效果，但是其增强效果受基底影响较大，可重复性不高。另外，从目前的报道来看，表面拉曼光谱增强技术对有机分子增强效果较为明显，对于气体探测的表面增强拉曼光谱报道较少[5]；共振拉曼光谱技术通常需要采用波长可调谐激光器，用以对特定的信号进行增强。但对于二氧化碳、甲烷、氢气等气体探测，上述两种方法都不太有效，利用多次反射腔来提高拉曼光谱灵敏度是痕量气体检测的常用方法，并且已经取得了大量卓有成效的结果。

1974年Hill等首次将多次反射腔应用到提高拉曼光谱灵敏度中，实验中采用平凹腔，获得了93倍的增强效果[6]。1977年Hill和Mulac等提出了拉曼多通反射池，经过多次反射，焦点处激光的光强可实现近20倍的增强[7]。2001年，Taylor等利用了外部谐振腔的稳定性，结合CCD和激光头等部件，研制出了一种激光放大系统，该系统相对于以往的单程激光反馈，其拉曼散射光的强度增大了250倍[8]。2011年Utsav等对Herriott腔进行改进，脉冲激光在腔内反射次数约为100次，拉曼信号比单次通过增强了83倍，信噪比由9.3增加到153[9]。2015年杨德旺等人搭建了一套基于近共心腔的气体拉曼光谱系统，相对于常规拉曼系统有了将近70倍的增强效果，对于二氧化碳的探测灵敏度能够达到0.19 mg·L^{-1}(97 ppm)。2017年李斌等设计了一套基于共振共焦腔的拉曼散射光谱系统，相对于无共振腔，实现了17倍的放大，信噪比提高了2倍，空气中二氧化碳的3σ检测限达到

收稿日期：2019-09-26，**修订日期**：2020-01-16

基金项目：山东省重点研发计划项目(2019JZZY010417)，国家自然科学基金项目(61575181)资助

作者简介：刘庆省，1991年生，中国海洋大学信息科学与工程学院博士研究生 e-mail：liuqingsheng@stu.ouc.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail：opticsc@ouc.edu.cn

200 ppm 量级。

为了进一步提高拉曼光谱系统的探测灵敏度，本文新搭建了一套折叠近共心腔拉曼光谱增强系统，并对该系统进行了模拟和实验。

1　多次反射腔模拟

激光在多次反射腔内的反射模式对拉曼信号的增强效果有很大影响，本文通过 TracePro 软件模拟，分析了共心腔和近共心腔折叠前后信号收集处的光通量变化，并以此为依据对不同光腔模式的信号增强效果进行了评估。具体模拟结果如图 1 所示。模拟所采用的激光器功率为 300 mW，光束直径为 0.6 mm；光学器件为两片直径 25.4 mm、焦距 50 mm 的凹面反射镜和一片平面反射镜，三片反射镜在 532 nm 处反射率均设置为 99%。图 1(a)所示的共心腔中，两片正对的凹面反射镜间距为 200 mm。通过模拟，共心腔的反射次数为 18，光腰处的光辐射通量为 4.96 W。图 1(b)中所示的近共心腔可以通过将图 1(a)中的右侧反射镜逆时针旋转 0.013°获得仿真结果显示，该近共心腔的反射次数为 68，光腰处辐射通量为 14.85 W。折叠多次反射腔图 1(c)和(d)是在图 1(a)和(b)的基础上，通过向光腔中心位置引入一片倾角为 8°的平面反射镜并将左侧反射镜绕光腔中心位置顺时针旋转 168°获得。在该折叠反射模式下，共心腔光通量为 9.11 W，相比于非折叠模式信号增强倍数约为 1.8；近共心腔光通量为 22.35 W，相比折叠前可以达到约 1.5 倍的信号增强效果。

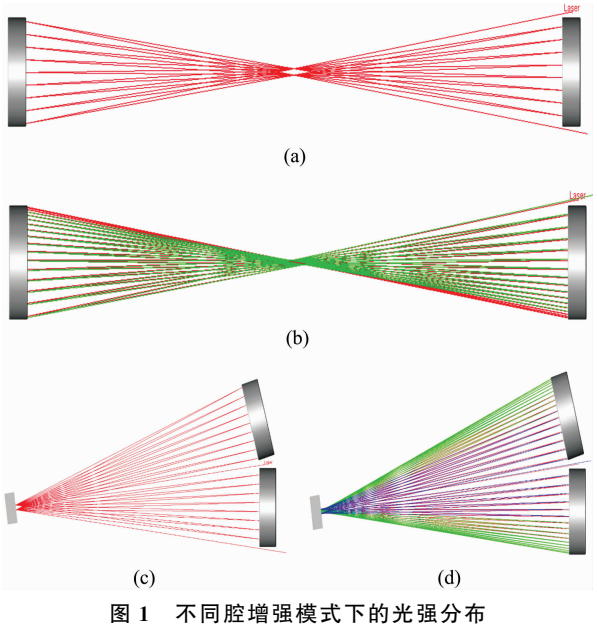

图 1　不同腔增强模式下的光强分布

(a)：共心腔；(b)：近共心腔；(c)：折叠共心腔；(d)：折叠近共心腔
颜色表示光线能量 100%≥红色≥66.6%，66.6%>绿色≥33.3%，33.3%>蓝色≥25%

Fig. 1　Light distribution of different reflection mode

(a)：Concentric cavity；(b)：Near concentric cavity；
(c)：Fold concentric cavity；(d)：Fold near concentric cavity
The different colors represent the different light energy 100%≥red≥66.6%，66.6%>green≥33.3%，33.3%>blue≥25%

通过软件模拟结果我们发现，近共心腔模式下激光的反射次数能够达到共心腔模式的 3.7 倍。在考虑到镜面的反射损耗之后，反射次数的增加依然能够使得近共心腔中心处的光通量达到了共心腔模式的 3 倍左右，探测效果明显好于共心腔模式。而折叠近共心腔虽然并不增加光腔中光线的反射次数，但是折叠后多次反射腔中心处的光线密度将会变大，相应的光通量也会有所增加，这样的光线分布对于拉曼信号的探测是非常有利的。

2　实验部分

本文搭建的基于折叠近共心腔气体拉曼光谱检测系统的装置如图 2 所示。实验中采用半导体激光泵浦 Nd：YAG 固体激光器的二倍频(532 nm，300 mW)作为激发光源。折叠近共心腔由两片直径 25.4 mm、焦距 50 mm、反射率>99.6%@532 nm 的凹面反射镜和一片反射率>99.5%@532 nm 的平面介质反射镜组成。通过调节两面反射镜与平面镜之间的角度，可以在光腔中形成不同的反射模式。光谱仪采用 PPO 公司生产的 A0011 光谱仪，光栅刻痕密度为 1 300 G·mm^{-1}，入射狭缝为 20 μm。探测器采用的是 Andor 公司的 iDus416 型科研级 CCD 相机。

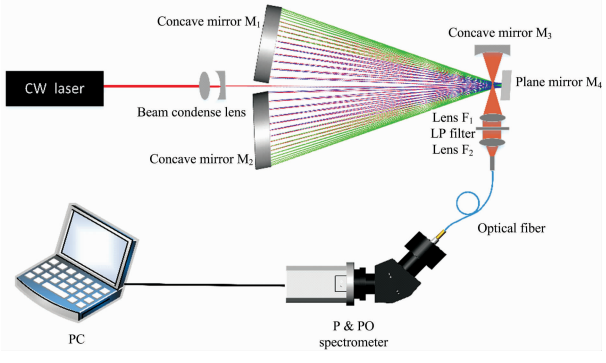

图 2　折叠近共心腔气体拉曼增强系统装置图

Fig. 2　Schematic diagram of the fold near concentric cavity enhanced Raman signal experimental setup

激光器发出的激光经缩束装置后进入由凹面反射镜 M_1、M_2 与平面镜 M_4 组成的折叠近共心腔，激光在腔内多次反射并汇聚在光腔中心处(平面镜镜面附近)。产生的拉曼信号经过双胶合透镜 F_1(f=35.0 mm Thorlabs AC254-035-A-ML)准直和透镜 F_2(f=35.0 mm Thorlabs AC254-035-A-ML)聚焦后耦合进入光纤，最终导入光谱仪进行分光探测。F_1 和 F_2 之间加入的 532nm 长通滤波片可以有效的滤除瑞利散射光，减小激发光对实验的影响。凹面反射镜 M_3 的加入可以进一步提高信号收集效率。

在实验中多种因素都可能对实验结果造成影响，例如反射腔镜片的镜面大小和焦距、收集透镜的焦距和孔径、信号收集角度以及激光在光腔中的入射位置等。在反射腔镜和收集透镜确定的情况下，为了准确比较不同光腔模式对信号的增强效果，实验中固定激光器位置以及反射镜 M_2 的位置，

通过调节凹面反射镜 M_1 和平面镜 M_4 来改变光腔反射模式。信号采用侧向收集方式，与激光束之间的夹角约为 90°

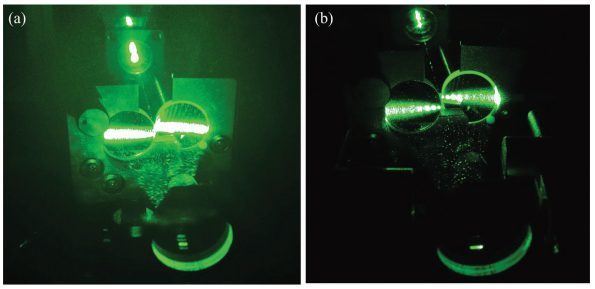

图 3 实验装置图片

(a)：折叠近共心腔；(b)：折叠共心腔

Fig. 3 Photograph of the experimental apparatus

(a)：Fold near concentric mode；(b)：Fold concentric mode

3 结果与讨论

为了探究不同的光腔模式在实际应用中的效果，以空气为样品对共心腔、近共心腔、折叠共心腔、折叠近共心腔以及不采用多次反射腔的单程模式分别进行实验。实验数据去除基线后的氮气(2 331 cm^{-1})和氧气(1 555 cm^{-1})信号如图 4 所示。从图上可以看出，折叠近共心腔模式对信号的增强效果最大，其次为近共心腔，接着是折叠共心腔，最后是共心腔。

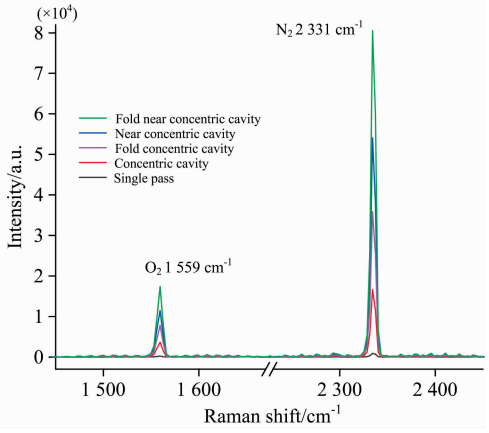

图 4 共心腔，近共心腔，折叠共心腔，折叠近共心腔与无多次反射情况下的对比测试结果

Fig. 4 Experimental results comparison between different working mode of concentric cavity, near concentric cavity, fold concentric cavity, fold near concentric cavity and single pass

选取光谱 2 900～3 000 cm^{-1} 范围内的 RMS 噪声水平作为光谱噪声标准，将去除基线后的氮气拉曼信号值作为信号强度，对不同光腔模式的信号强度、噪声水平和信噪比进行比较，结果如表 1 所示。

实验结果表明，相对于传统的单程激光拉曼探测方法，采用折叠近共心腔的氮气拉曼峰值强度有了近 89 倍的提高，信噪比提高了 49 倍。相比于未采取折叠方式的近共心腔，折叠后的近共心腔信噪比提高到了折叠前的 1.4 倍。考虑到收集效率等因素，实际实验结果和前文的模拟结果基本吻合。

表 1 不同模式下 N_2 峰信号强度与信噪比比较

Table 1 Signal intensity and SNR comparison between different mode for N_2

模式	信号强度 /(a. u.)	噪声 /(a. u.)	信噪比	增强倍数	信噪比增强
折叠近共心腔	80 080	2.19	36 566	89	49
近共心腔	53 770	2.03	26 487	59	36
折叠共心腔	35 621	2.00	17 810	39	24
共心腔	16 581	1.33	12 466	18	17
单程	904	1.22	740	1	1

检测限是反映探测系统探测能力的重要参数，为了评估折叠近共心腔的探测能力，本文利用空气作为测量气体对腔体的检测限进行了估算。从图 5 是不同反射腔模式下采集到的空气的拉曼信号，可以看出折叠近共心腔模式下二氧化碳的拉曼信号最强，信噪比约为 41。一般大气中二氧化碳浓度为 0.8 mg·L^{-1}(400 ppm)，实验室中二氧化碳浓度比大气中高得多。以实验室内二氧化碳含量为 1.8 mg·L^{-1}(916 ppm)进行估算，按照三倍于噪声强度的信号为检出限标准，折叠近共心腔拉曼系统对于二氧化碳的检测限为 0.13 mg·L^{-1}(66 ppm)。甲烷散射截面是二氧化碳的 6 倍，相同浓度下，其相应的散射强度也应为二氧化碳的 6 倍，由此可以推算出折叠近共心腔对于甲烷的检测限约为 0.007 9 mg·L^{-1}(11 ppm)。

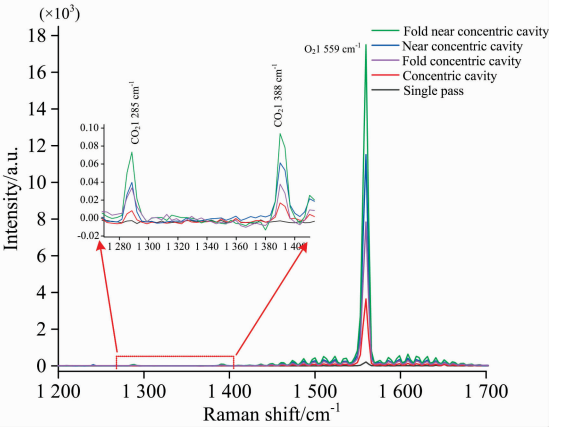

图 5 不同反射腔模式及单次散射情况下 O_2 和 CO_2 的拉曼光谱

Fig. 5 Raman spectra of O_2 and CO_2 based on the different cavity mode and single pass mode

4 结 论

为进一步提高气体拉曼光谱检测灵敏度，在近共心腔拉曼光谱气体测量方法的基础上提出了一种折叠近共心腔气体拉曼光谱测量方法，并通过软件模拟和实验测试的方式对方法的有效性进行了验证。TracePro 仿真结果表明，折叠后近共心腔中心处光通量有着 1.5 倍的增强。实际测试中折叠近

共心腔系统获得了 1.4 倍的信噪比提升，使系统对于二氧化碳的检测限降低到了 0.13 mg·L^{-1}(66 ppm)，对于甲烷的检测限降低到了 0.007 9 mg·L^{-1}(11 ppm)，有效提高了系统对于痕量气体的探测能力。

References

[1] McCreery R L. Raman Spectroscopy for Chemical Analysis. John Wiley & Sons, 2005. 225.
[2] Guo J, Ye W, Liu Q, et al. Applied Optics, 2019, 58(10): 2630.
[3] Zhang X, Du Z, Zheng R, et al. Deep Sea Research Part Ⅰ: Oceanographic Research Papers, 2017, 123: 1.
[4] Esmonde-White K A, Cuellar M, Uerpmann C, et al. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2016, 409(3): 637.
[5] Pang S, Yang T, He L. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2016, 85: 73.
[6] Hill R A, Hartley D L. Applied Optics, 1974, 13(1): 186.
[7] Hill R A, Mulac A J, Hackett C E. Applied Optics, 1977, 16(7): 2004.
[8] Taylor D J, Glugla M, Penzhorn R D. Review of Scientific Instruments, 2001, 72(4): 1970.
[9] Utsav K C, Joel A Silver, David C Hovde, et al. Applied Optics, 2011, 50(24): 4805.

Raman Spectroscopy for Gas Detection Using a Folded Near-Concentric Cavity

LIU Qing-sheng[1], YANG De-wang[2], GUO Jin-jia[1*], YAN Ao-shuang[1], ZHENG Rong-er[1]

1. College of Information Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China
2. Laser Research Institute, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Qingdao 266100, China

Abstract Raman spectroscopy is used in many fields with advantages of no sample pretreatment and simultaneous multiple species detection, while the disadvantage of low sensitivity limits its further a pplication. In order to improve the sensitivity of Raman gas detection, a method for enhancing the gas Raman signal based on a folded near-concentric cavity is reported in this paper. By inserting a high reflectivity plane mirror into the center of multiple reflectors, the cavity body is folded from the center, so that the beams in the center of the cavity overlap with each other to increase the light density and luminous flux, thereby improving the detection sensitivity of the system. Ray tracing and flux analysis are performed on the different cavity modes using TracePro software(laser: 300 mW@532 nm, reflectance: 99%@532 nm). The results show that the optical cavity folding method can significantly increase the optical flux at the center of the reflecting cavity. When the number of reflections in the folded near concentric cavity is 68 times, the luminous flux at the center of the waist is 22.35 W, which is about 1.5 times enhancement compared with the unfolded near-concentric reflecting cavity. In order to verify the simulation results, a gas detection Raman spectroscopy system with folded near-concentric cavity is set up. The experimental results show that the folded near-concentric cavity has the best enhancement, reaching 49 times; next is near concentric cavity about 36 times; the third is folding the concentric cavity, a pproximately 24 times; the last is the concentric cavity, just 17 times. The signal-to-noise ratio of the gas Raman signal collected by the folded near-concentric cavity is 1.4 times higher than that of the unfolded near-concentric cavity. According to the relative intensity of the carbon dioxide Raman peak in the air, we can calculate the limit of detection for CO_2 using 3-σ criterion standard with the value of 0.13 mg·L^{-1}(66 ppm).

Keywords Raman spectroscopy; Gas detection; Detection sensitivity; Folded near-concentric cavity

(Received Sep. 26, 2019; accepted Jan. 16, 2020)

* Corresponding author