

# 基于扫描激光的腔增强吸收光谱研究\*

裴世鑫 高晓明 崔芬萍 黄伟  
杨颢 邵杰 樊宏 张为俊

(中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光谱学实验室 合肥 230031)

**摘要** 介绍了一种建立在半导体激光扫描基础上的腔增强吸收光谱技术。简要介绍了从衰荡吸收光谱技术向腔增强吸收光谱的发展及腔增强吸收光谱的实验装置, 实验证明能够将 DFB 型半导体激光与高精密光学谐振腔相结合, 用简单的实验装置进行高灵敏、高分辨直接吸收光谱测量。实验中, 激光器的输出波长用一台波长计精确测量, 当激光器的输出频率与某一腔模的频率共振时, 激光被耦合到一个用两块高反射率平凹透镜(在  $1.572\mu\text{m}$  附近,  $R\sim 0.994$ ) 组成的  $34\text{cm}$  长的高精密光学谐振腔, 通过测量激光透过谐振腔后的光强, 得到了二氧化碳分子在  $6358.654\text{cm}^{-1}$  附近的吸收光谱, 探测灵敏度达到了  $1.2\times 10^{-5}\text{cm}^{-1}$ 。

**关键词** 光谱学; 腔增强吸收光谱; 衰荡吸收光谱; 可调谐半导体激光

**中图分类号** O433.5 **文献标识码** A

## 1 引言

1988年, Anthony O'Keefe 等人用腔内衰荡技术测量了氧气分子的  $b^1\Sigma_g^+ - X^3\Sigma_g^-$  吸收光谱<sup>[1]</sup>, 获得了很高的探测灵敏度, 首次提出了衰荡吸收光谱(CRDS)的概念。由于衰荡吸收光谱技术能够用简单的实验装置获得很高的探测灵敏度, 因此, 它一出现就引起了光谱工作者的普遍重视, 立即在化学领域和物理领域得到了广泛应用, 被认为是一种最有可能实现小分子测量的光谱技术。

在 Anthony O'Keefe 等人提出衰荡吸收光谱技术后的很长时间内, 衰荡吸收光谱都是采用脉冲激光做光源, 这主要是因为脉冲激光的能量较高, 即便激光与谐振腔的耦合效率很低, 探测器仍然能够接收到较强的信号。随着激光技术的发展, 出现了不同类型的大功率连续激光, 1997年, D. Romaniini 等人成功地将连续激光用到了衰荡吸收光谱技术中<sup>[2]</sup>, 从此, 衰荡吸收光谱开始向着连续波衰荡吸收光谱(cw-CRDS)的方向发展。

人们发现, 在 cw-CRDS 中, 如果用测量激光透过谐振腔后光信号强度<sup>[3]</sup>、旋光度<sup>[4]</sup>等光学参量

的方法来代替对衰荡时间的测量, 同样可以得到腔内介质的吸收信息。1998年, R. Engeln 等人采用可调谐外腔式半导体激光器做光源, 通过测量激光透过谐振腔后的时间积分强度, 得到了氧气分子在  $1.5\mu\text{m}$  附近的吸收光谱<sup>[3]</sup>, 首次提出了腔增强吸收光谱(CEAS)的概念。

腔增强吸收光谱简化了衰荡吸收光谱的实验装置, 这种新型的光谱技术通过测量激光透过谐振腔后的时间积分强度<sup>[3]</sup>或最大强度<sup>[5]</sup>与相应的激光波长之间的关系, 得到腔内介质的吸收光谱, 测量过程非常简单。本文介绍的工作是用 DFB 型半导体激光器做光源, 以二氧化碳为介质进行腔增强吸收光谱研究, 以掌握腔增强吸收光谱技术的各个环节, 为测量烟雾腔中的 OH 自由基的浓度作必要的准备工作。

## 2 实验原理

腔增强吸收光谱中的吸收池是一个由两块高反射率平凹透镜组成的非共焦稳定球面腔(腔长  $L$  和腔镜的曲率半径  $r$  之间满足关系:  $0 < L < r$  或  $r < L < 2r$ )。腔的损耗主要包括腔镜损耗(包括腔镜的

收稿日期 2004-08-14; 修改稿日期 2004-10-12

作者简介 裴世鑫(1975-), 男, 博士研究生。主要从事腔增强吸收光谱技术和大气光化学污染机理方面的研究工作。

E-mail: peishixin@aiofm.ac.cn

\*国家高技术研究发展计划(2004AA825100)、安徽省自然科学基金(03045301)支持课题

透射损耗、衍射损耗和散射损耗等)和腔内介质的吸收损耗。实验中,当激光频率与谐振腔的某一腔模频率共振时,激光被耦合到谐振腔内,因为腔镜的反射率很高,所以耦合到腔内的激光将会在谐振腔内多次来回反射,反射次数依赖于谐振腔的精细度。研究表明,透过谐振腔的光强随时间呈指数形式衰减<sup>[6]</sup>:

$$I_T(t) \propto \int_0^L I_0(\nu) e^{-t/\tau(\nu)} d\nu \quad (1)$$

其中,  $\tau(\nu)$  表示谐振腔的衰荡时间:

$$\tau(\nu) = \frac{L}{c \left[ |\ln(R(\nu))| + \sum_i \sigma_i(\nu) \int_0^L N_i(x) dx \right]} \quad (2)$$

其中,  $c$  表示光速,  $L$  表示腔长,  $|\ln(R(\nu))| + \sum_i \sigma_i(\nu) \int_0^L N_i(x) dx$  表示谐振腔的损耗和腔内介质的损耗之和。为方便起见,将除介质的吸收损耗之外的其它损耗(包括介质的散射损耗和腔镜的透射、衍射及散射损耗)用一个有效损耗因子  $|\ln(R_{eff})|$  来表示,如果激光波长在一个很小的范围内变化,那么散射损耗与腔镜的透射损耗相比可以忽略不计,认为有效损耗都是因为腔镜的透射损耗所引起,因此将  $|\ln(R_{eff})|$  简写成  $|\ln(R)|$ 。在光谱学中,吸收截面  $\sigma_i(\nu)$  与分子数密度  $N_i(x)$  的乘积用吸收系数  $k(\nu)$  来表示。这样,可以将(2)式化简为:

$$\tau(\nu) = \frac{L}{c \left[ |\ln R(\nu)| + k(\nu)L \right]} \quad (3)$$

因为腔增强吸收光谱中的腔镜反射率一般在 99% 以上,所以  $|\ln(R)| \approx (1 - R)$ 。这样,可以将式(3)写成:

$$\tau(\nu) = \frac{L}{c \left[ (1 - R) + k(\nu)L \right]} \quad (4)$$

从(4)式可以看出,谐振腔的衰荡时间  $\tau(\nu)$  只与腔镜反射率  $R$ , 腔长  $L$  及腔内介质的吸收系数  $k(\nu)$  有关。在腔增强吸收光谱中,腔内介质对光的实际吸收路径被认为是谐振腔的衰荡时间  $\tau(\nu)$  与光速  $c$  的乘积,所以腔增强吸收光谱的实际吸收路径可以表示成:

$$L_{eq} = \frac{L}{(1 - R) + k(\nu)L} \quad (5)$$

如果谐振腔内介质的单程吸收损耗远远小于腔的透射损耗,即  $k(\nu)L \leq 1 - R$ , 可以将(5)式写成:

$$L_{eq} = \frac{L}{1 - R} \quad (6)$$

与吸收池长度为  $L$  的传统吸收光谱相比,腔增强吸收光谱的吸收路径被增强了  $1/(1 - R)$  倍。前面指出,  $1/(1 - R)$  是一个很大的值,这就是说在腔增强吸收光谱中,腔内介质能够获得很长的吸收路径,所以增强吸收光谱具有很高的探测灵敏度,而且,腔镜反射率越高,介质的吸收路径就越长,探测灵敏度也就越高。从(1)、(2)两式可以看到,透过谐振腔的光信号强度包含腔内介质的吸收信息,因此,可以通过测量透过谐振腔后的光强得到腔内介质的吸收光谱。

### 3 实验

腔增强吸收光谱的实验装置在许多文献中都有介绍<sup>[3,5,7]</sup>, 各有异同。

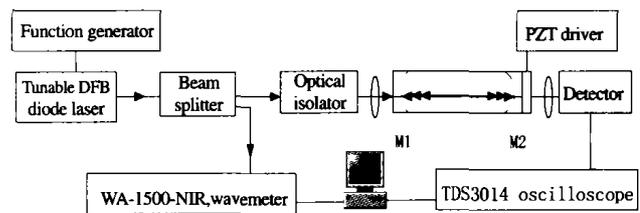


图 1 腔增强吸收光谱实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of cavity enhanced absorption spectroscopy experimental configuration

腔增强吸收光谱实验装置如图 1 所示,一台 DFB 封装的可调谐半导体激光器作光源,激光器由 LDC-3724B 型激光电源(美国 ILX lightwave 公司)控制,当激光器的工作温度为 19.41℃,中心注入电流为 70.36mA 时,激光器的输出波长为  $6358.65\text{cm}^{-1}$ 。将激光器的输出激光用光纤分束器(2:98)分成两束,较弱的一束直接输入波长计(德国 EXFO Burleigh 公司,WA-1500-NIR 型)测定激光波长,另一束先通过光纤隔离器,然后经光纤准直器聚焦后耦合到一个由两块高反射率平凹透镜

(M1, M2)组成的高精密光学谐振腔,腔镜的曲率半径 $r \sim 1m$ ,腔长34cm,在 $1.572\mu m$ 附近,腔镜反射率 $R \sim 99.4\%$ 。其中,腔镜M2固定在压电陶瓷管(PZT)上,通过DWY-3型压电陶瓷驱动电源改变压电陶瓷管的位移,依此来调节腔镜M2的位置。透过谐振腔的激光信号用InGaAs探测器(New Focus公司,2011型)接收,将探测器接收到的光信号经放大后用数字示波器(美国Tektronix公司,TDS3014型)显示并采集,然后通过RS232接口将示波器采集到的信号传入计算机做进一步处理。腔增强吸收光谱实验系统的设计避免了cw-CRDS系统中需要采用电光或声光控制元件<sup>[2, 8, 9]</sup>的麻烦,使实验装置更简单,操作更方便。

实验中,用GFG-8019型函数发生器扫描可调谐半导体激光器的工作电流,使激光器的输出波长在 $0.30cm^{-1}$ 的范围内以很低的频率(0.05Hz)变化。当激光器的输出频率与谐振腔的某一腔模之间满足共振耦合关系时,激光被耦合到谐振腔内,从激光透过谐振腔的光强与相应的激光波长之间的关系就可以得到腔内介质的吸收光谱。

## 4 结果与分析

表1是Hitran2004数据库所列出的二氧化碳分子在 $6358.5cm^{-1} \sim 6358.8cm^{-1}$ 范围内的谱线位置和吸收强度,对于弱吸收谱线来说,所采用的腔镜反射率不是很高,需要选择相对较强的谱线进行测量,因此将强度为 $1.727 \times 10^{-23} cm^{-1}/(molecule \cdot cm^{-2})$ 的谱线作为研究对象,这样,既可以保证腔增强吸收光谱系统能够测得二氧化碳分子在 $6358.654413cm^{-1}$ 处的吸收光谱,附近更弱的谱线又不至于对测量结果造成影响。

表1  $6358.5cm^{-1} \sim 6358.8cm^{-1}$ 范围内二氧化碳的吸收谱线  
Table 1 Absorption lines of carbon dioxide in the range of  $6358.5cm^{-1} \sim 6358.8cm^{-1}$

Line position /cm <sup>-1</sup>	Absorption strength (cm <sup>-1</sup> /molecule · cm <sup>-2</sup> )
6358.542214	$5.009 \times 10^{-26}$
6358.604426	$1.702 \times 10^{-25}$
6358.632718	$5.397 \times 10^{-27}$
6358.654413	$1.727 \times 10^{-23}$

图2所示是压电陶瓷的工作电压为20V,腔内

二氧化碳的压力为1300Pa,在 $0.3cm^{-1}$ 的波长范围内扫描激光时谐振腔的透射谱线。

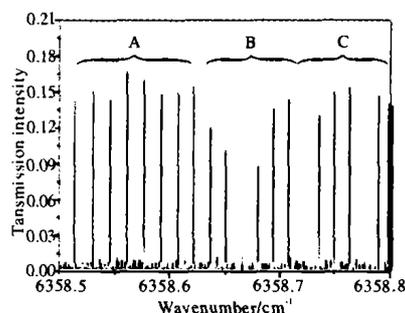


图2 扫描激光波长时的谐振腔透过  
Fig.2 Cavity transition of scanning laser

从图中可以看到,在离 $6358.65cm^{-1}$ 较远的位置,因为腔内介质没有吸收,激光透过谐振腔的谱线较强,如图中A区;而在 $6358.654cm^{-1}$ 的附近,由于腔内二氧化碳的吸收,激光透过谐振腔的强度相对较弱,如图2中B区。改变压电陶瓷的工作电压,记录不同腔长下激光透过谐振腔后的谱线,然后将不同腔长下激光透过谐振腔的谱线叠加,再用每条透射谱线的峰值点作图,就可以得到腔内介质的吸收光谱,如图3所示。

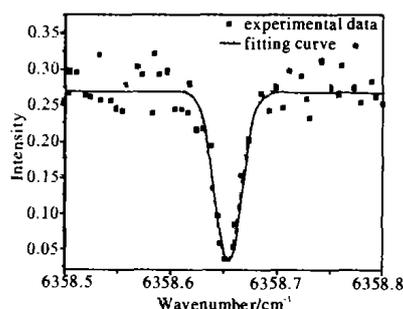


图3 1300Pa下扫描波长时CO<sub>2</sub>的腔增强吸收光谱  
Fig.3 CEA Spectrum of CO<sub>2</sub> under the pressure of 1300Pa as the laser was scanned

图3是CO<sub>2</sub>的压力为1300Pa时,用扫描激光波长法测得的二氧化碳分子在 $6358.65cm^{-1}$ 附近的腔增强吸收光谱,用Gaussian函数对测量结果进行拟合,得到的谱线宽度为 $0.0128cm^{-1}$ ,这和室温下CO<sub>2</sub>的多普勒线宽( $0.0121cm^{-1}$ )非常接近,这说明腔增强吸收光谱技术能够用于光谱吸收方面的研究。前面指出,这条谱线的吸收强度(S)为 $1.816 \times 10^{-23} cm^{-1}/(molecule \cdot cm^{-2})$ ,根据公式

$$\sigma_D = \int \frac{S}{\gamma_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp\left[-\frac{(v-v_0)\ln 2}{\gamma_D^2}\right] dv \quad (7)$$

得到该谱线的吸收截面为 $1.526 \times 10^{-22} cm^2$ 。

用图 3 中的吸收光谱来评估系统的探测灵敏度, 图中谱线的信噪比为 4 左右, 这是在腔内二氧化碳的压力为 1300Pa 的条件下测得的, 如果以光谱信噪比降为 1 时的压力作为该系统的探测灵敏度, 那么该系统可探测到二氧化碳的压力为 325Pa 时的吸收, 相应的分子数密度为  $7.9 \times 10^{16}$  molecular/cm<sup>3</sup>。因此, 系统的探测灵敏度可以达到  $1.2 \times 10^{-5}$  cm<sup>-1</sup>, 这样的灵敏度对于传统的直接吸收光谱技术来说, 在 34cm 长的吸收池内是无法达到的。而且, 腔增强吸收光谱技术的探测灵敏度随着腔镜反射率的提高而得到进一步的提高。

图 3 中的光谱基线很不稳定, 信噪比很差, 这是因为采用扫描激光波长的方法进行腔增强吸收光谱实验时, 可以认为扫描激光时, 腔长是保持不变的, 但实际上, 由于受外界条件的影响, 谐振腔总是存在着随机的机械不稳定性和热漂移现象, 这将直接影响到激光透过谐振腔的稳定性, 必然对测量结果造成一定影响, 从而使光谱基线变得不稳定, 最终影响到系统的探测灵敏度。为此, 设计了另一套实验系统, 在扫描激光波长的同时扫描谐振腔, 很好的解决了这种外界条件的干扰对测量所造成的影响。

## 5 结 论

从实验上证明, 能够用价廉, 易得的 DFB 型可调谐半导体激光器作光源, 用扫描激光的方法进行腔增强吸收光谱测量。这种新型的光谱技术不需要采用电光或声光开关元件, 使实验装置更加简

单; 实验结果表明, 腔增强吸收光谱技术既具有传统吸收光谱技术所有的实验装置简单的优点又具有新型光谱技术所具有的高灵敏度的优点, 在大气监测和环境检测等方面有广阔的应用前景。

## 参考文献

- [1] Anthony O'Keefe, David A G Deacon. Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources[J]. *Review of Scientific Instruments*, 1988, 59: 2544
- [2] D Romaniini, Kachanov A, Sadeghi N. CW cavity ring down spectroscopy[J]. *Chemical Physics Letters*, 1997, 264(3-4): 316-322
- [3] Richard Engeln, Giel Berden, Rudy Peeters, et al. Cavity enhanced absorption and cavity enhanced magnetic rotation spectroscopy. *Review of Scientific Instruments*, 1998, 69: 3763-3769
- [4] Richard Engeln, Giel Berden, Esther van den Berg, et al. Polarization dependent cavity ring down spectroscopy[J]. *Chem. Phys.*, 1997, 107(12): 4458-4467
- [5] A S C Cheung, Tongmei Ma, Hongbing Chen. High-resolution cavity enhanced absorption spectroscopy using an optical cavity with ultra-high reflectivity mirrors[J]. *Chemical Physics Letters*, 2002, 353: 275-280
- [6] Richard Engeln, Gerard Meijer. A Fourier transform cavity ring down spectrometer[J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 1996, 67 (8): 2708-2713
- [7] He YaBai, Orr Brian J. Ring down and cavity enhanced absorption spectroscopy using a continuous wave tunable diode laser and rapidly swept optical cavity[J]. *Chemical Physics Letters*, 2000, 319(1-2): 131-137
- [8] Anthony O'Keefe, James J Scherer, Joshua B Paul. CW Integrated cavity output spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 1999, 307: 343-349
- [9] He YaBai, Hippler M, Quack M. High-resolution cavity ring-down absorption spectroscopy of nitrous oxide and chloroform using a near-infrared cw diode laser[J]. *Chemical Physics Letters*, 1998, 289(5-6): 527-534

# Study of Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy Based on a Swept Diode Laser

PEI Shi-xin GAO Xiao-ming CUI Fen-ping HUANG Wei  
YANG Yong SHAO Jie FAN Hong ZHANG Wei-jun

(Laboratory of Environmental Spectroscopy, Anhui Institute of Optics & Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

**Abstract** In this article, cavity enhanced absorption spectroscopy based on a swept diode laser is introduced. A brief recommendation of the development of cavity ring down spectroscopy (CRDS) to cavity enhanced absorption spectroscopy (CEAS) and the experimental setup of CEAS is given. It is experimentally demonstrated that a narrow band continuous wave DFB diode laser can be used in combination with a high finesse stable cavity to perform sensitive, high resolution direct absorption spectroscopy in a simple experimental setup using ideas from the field of cavity ring down spectroscopy. Light from a scanning narrow band cw laser (DFB) is coupled into an optical cavity which consists of two high reflectivity mirrors ( $R \approx 99.4\%$ , near  $1.572 \mu\text{m}$ ) separated at a distance of 34cm via coincidences of the laser frequency with the frequency of the cavity mode. In a 34cm cell, the weak absorption of carbon dioxide near  $6358.654 \text{ cm}^{-1}$  was measured and the detection sensitivity of  $1.53 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$  has been achieved.

**Key words** spectroscopy; CEAS; CRDS; TDL